<u>Лекция 7</u>.
Полнота и ортонормированность собственных векторов смещений атомов в произвольном кристалле. Представление смещения любого атома по собственным векторам. Преобразование полной энергии колеблющихся атомов к представлению собственных колебаний.

$\left\{\vec{f}\right\} = \left\{\vec{f}_1\right\}......\left\{\vec{f}_d\right\} = N_1......N_d = N$ - полное число ячеек в объеме.

Таким образом, если число ячеек разное, то и наборы векторов $\vec{f}$ различны. При фиксированном $\vec{f}$ мы нашли $\omega_s^2\left(\vec{f}\right), s = 1,...,d,...,dg$; s – полное число степеней свободы одной ячейки. $\left\{\vec{f}\right\} = N \Rightarrow \left\{s\right\}\cdot\left\{\vec{f}\right\} = dg\cdot N$ - полное число степеней свободы всего кристалла. (В случае аморфной среды – это диктовалось разницей атомов; здесь же одинаковые атомы имеют различные смещения).

Смещение произвольного атома по n-той ячейке вдоль оси α :

$u^{\alpha}_{j\vec{n}}(t) = \sum_{sj\vec{f}} Q \frac{l^{\alpha}_{js}(\vec{f})}{\sqrt{M_j}} e^{i\vec{f}\vec{n} - i\omega_s(\vec{f})t}$ - комбинация всех разрешенных для этой системы колебаний.

$$\omega_s^2(\vec{f}) l^{\alpha}_{js}(\vec{f}) = \sum_{j_1} C^{\alpha\beta}_{jj_1}(\vec{f}) l^{\beta}_{j_1 s}(\vec{f}) \to \omega_s^2(\vec{f}) = \omega_s^2(-\vec{f}) \to$$

$$\begin{cases} \omega_s(\vec{f} \to 0) \simeq C_s(\vec{n}_f)\left|\vec{f}\right|, s = 1,\dots,d \\ \omega_{s_1}(\vec{f} \to 0) \simeq \omega_{s_1 0} + 0(f^2), s_1 = d+1,\dots,dg \end{cases}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{cases} \sum_j l^{\alpha}_{js}(\vec{f}) l^{*\alpha}_{js_1}(\vec{f}) = \delta_{ss_1} \\ \sum_s l^{\alpha}_{js}(\vec{f}) l^{*\beta}_{js_1}(\vec{f}) = \delta^{\alpha\beta}\delta_{ss_1} \end{cases}$$

$$\{s\} = dg$$

$$\{\vec{f}\} = N$$

$$\downarrow$$

$$u_{j\vec{n}}^{\alpha}(t)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{s,\vec{f}}\left\{Q_s\left(\vec{f}\right)\frac{l_{js}^{\alpha}\left(\vec{f}\right)}{\sqrt{M_j}}e^{i\vec{f}\vec{n}-i\omega_s\left(\vec{f}\right)t}+Q_s^*\left(\vec{f}\right)\frac{l_{js}^{*\alpha}\left(\vec{f}\right)}{\sqrt{M_j}}e^{i\vec{f}\vec{n}-i\omega_s\left(\vec{f}\right)t}\right\}$$

$$\nearrow \qquad\qquad\qquad\qquad \nwarrow$$

Пока Q не определено, выделение это гарантирует действительность

решения

множителя $1/\sqrt{N}$ всего лишь переопределяет его; выделяем этот множитель для

удобства.

Во втором слагаемом заменим $\vec{f}\to-\vec{f}$ (т.к. суммируем по всем $\vec{f}$, это можно сделать), получим : $Q_s^*\left(-\vec{f}\right)\dfrac{l_{js}^{*\alpha}\left(-\vec{f}\right)}{\sqrt{M_j}}e^{+i\vec{f}\vec{n}-i\omega_s\left(-\vec{f}\right)t}$; выносим общий множитель.

$$l_{js}^{*\alpha}\left(-\vec{f}\right)=l_{js}^{\alpha}\left(\vec{f}\right)$$

$$u_{j\vec{n}}^{\alpha}(t)=\frac{1}{\sqrt{NM_j}}\sum_{s,\vec{f}}l_{js}^{\alpha}\left(\vec{f}\right)e^{i\vec{f}\vec{n}}\left\{Q_s\left(\vec{f}\right)e^{-i\omega_s\left(\vec{f}\right)t}+Q_s^*\left(-\vec{f}\right)e^{+i\omega_s\left(\vec{f}\right)t}\right\}$$

$$\alpha=1,2,3.$$

$$\sum_{n_\alpha=0}^{(N_\alpha-1)}\left(e^{iF_\alpha a_\alpha}\right)^{n_\alpha}=\frac{1-\left(e^{iF_\alpha a_\alpha}\right)^{N_\alpha}}{1-e^{iF_\alpha a_\alpha}}=\frac{1-e^{i\frac{2\pi}{a_\alpha N_\alpha}P_\alpha a_\alpha N_\alpha}}{1-e^{i\frac{2\pi}{a_\alpha}a_\alpha\frac{P_\alpha}{N_\alpha}}}=\frac{1-e^{i2\pi P_\alpha}}{1-e^{i2\pi P_\alpha/N_\alpha}}$$

Обозначим : $F_\alpha=\dfrac{2\pi}{a_\alpha}\cdot\dfrac{P_\alpha}{N_\alpha}$

$$\downarrow$$

$$-\frac{N_\alpha}{2}<P_\alpha\le\frac{N_\alpha}{2}$$

$$\xi\equiv s,\vec{f};-\xi\equiv s,-\vec{f}$$

$$u^{\alpha}_{j\vec{n}}(t)=\frac{1}{\sqrt{NM_j}}\sum_{\xi} l^{\alpha}_{j\xi} e^{i\vec{f}\vec{n}}\left\{q_{\xi}+q^{*}_{-\xi}\right\},\quad \text{где } q_{\xi}\equiv Q_{\xi}e^{-i\omega_{\xi}t}\ ,\ q^{*}_{-\xi}\equiv Q^{*}_{-\xi}e^{i\omega_{\xi}t}.$$

Воспользуемся этим представлением ;

$$E=T+\vartriangle U=\sum_{j}\sum_{\vec{n}}\frac{M_j}{2}\dot{u}^{\alpha}_{j\vec{n}}(t)\dot{u}^{\alpha}_{j\vec{n}}(t)+\frac{1}{2}\sum_{\substack{jj_1\\ \vec{n}\vec{n}_1}} A^{\alpha\beta}_{jj_1}(\vec{n}-\vec{n}_1)u^{\alpha}_{j\vec{n}}u^{\beta}_{j_1\vec{n}_1}$$

, перейдем от сумм по атомам к сумме по состояниям (по ξ).

Кинетическая энергия :

$$T=\sum_{j}\sum_{\vec{n}}\frac{M_j}{2}\dot{u}^{\alpha}_{j\vec{n}}(t)\dot{u}^{\alpha}_{j\vec{n}}(t)=\sum_{j}\sum_{\vec{n}}\frac{\cancel{M_j}}{2}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{N\cancel{M_j}}}\sum_{\xi} l^{\alpha}_{j\xi}e^{i\vec{f}\vec{n}}\left(\dot{q}_{\xi}+\dot{q}_{-\xi}\right)}_{\dot{u}^{\alpha}_{j\vec{n}}}\underbrace{\frac{1}{\sqrt{N\cancel{M_j}}}\sum_{\xi_1} l^{\alpha}_{j\xi_1}e^{i\vec{f}\vec{n}}\left(\dot{q}_{\xi_1}\right.}_{\dot{u}^{\alpha}_{j\vec{n}}}$$

$$\sum_{n} e^{i\left(\vec{f}+\vec{f}_1\right)\vec{n}}\equiv\sum_{n} e^{i\vec{F}\vec{n}}=\sum_{n_1}\left(e^{iF_1n_1}\right)^{n_1}\sum_{n_2}\left(e^{iF_2n_2}\right)^{n_2}\sum_{n_3}\left(e^{iF_3n_3}\right)^{n_3},$$ т.к. решеточная сумма

$$\vec{n}=n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3;\vec{F}\vec{a}_{\alpha}=F_{\alpha}a_{\alpha}.$$

$\alpha = 1, 2, 3.$

$$\sum_{n_\alpha=0}^{(N_\alpha-1)} \left(e^{iF_\alpha a_\alpha}\right)^{n_\alpha} = \frac{1-\left(e^{iF_\alpha a_\alpha}\right)^{N_\alpha}}{1-e^{iF_\alpha a_\alpha}} = \frac{1-e^{i\frac{2\pi}{a_\alpha N_\alpha}P_\alpha a_\alpha N_\alpha}}{1-e^{i\frac{2\pi}{a_\alpha}a_\alpha\frac{P_\alpha}{N_\alpha}}} = \frac{1-e^{i2\pi P_\alpha}}{1-e^{i2\pi P_\alpha/N_\alpha}}$$

(сумма N_α членов геометрической прогрессии ; на $\forall$ оси укладывается конечное число ячеек N_α).

$$F_\alpha = \frac{2\pi}{a_\alpha}\cdot\frac{P_\alpha}{N_\alpha}$$

$\downarrow$ (Компонента квазиволнового вектора).

$$-\frac{N_\alpha}{2} < P_\alpha \le \frac{N_\alpha}{2}$$

При $p_\alpha \neq 0$ в знаменателе ноль быть не может ;

$$\sum_{n_\alpha=0}^{(N_\alpha-1)}\left(e^{iF_\alpha a_\alpha}\right)^{n_\alpha}=\begin{cases}0,\ p_\alpha\neq 0\\ \dfrac{\cancel{-i2\pi}}{\cancel{-i2\pi}}N_\alpha,\ p_\alpha=0\end{cases}=N_\alpha\delta_{p_\alpha,0}\qquad \alpha=1,2,3$$ (по правилу Лопиталя)

$$\sum_{\vec{n}}e^{i\vec{F}\vec{n}}=N_1\delta_{F_1,0}\cdot N_2\delta_{F_2,0}\cdot N_3\delta_{F_3,0}=N\delta_{\vec{F},0}$$

$F_\alpha=\dfrac{2\pi}{a_\alpha}\dfrac{p_\alpha}{N_\alpha}$, поэтому в δ - символах можно писать F_α.

$N_1N_2N_3=N$ - полное число ячеек.

Таким образом, $\sum_{\vec{n}}e^{i\left(\vec{f}+\vec{f}_1\right)\vec{n}}=N\delta_{\vec{f}_1,-\vec{f}}\ \left|\begin{array}{l}\vec{F}=\vec{f}+\vec{f}_1=0\\ \sim\ \vec{f}_1=-\vec{f}\end{array}\right.$, тогда N сокращается (в T).

$\delta_{\vec{f}_1,-\vec{f}}$ позволяет взять сумму по $\vec{f}$ $\left(\sum_{\xi}=\sum_{s_1 f_1}\right)$

$$T=\frac{1}{2}\sum_{\xi}\sum_{\vec{j}}\sum_{s_1} l^{\alpha}_{j\xi}\left(\dot{q}_{\xi}+\dot{q}^{*}_{-\xi}\right)\underbrace{l^{\alpha}_{js_1}\left(-\vec{f}\right)}_{l^{*}_{js_1}\left(\vec{f}\right)}\left(\dot{q}_{s_1,-\vec{f}}+\dot{q}^{*}_{s_1,\vec{f}}\right)=\frac{1}{2}\sum_{\xi}\left(\dot{q}_{\xi}+\dot{q}^{*}_{-\xi}\right)\left(\dot{q}_{-\xi}+\dot{q}^{*}_{\xi}\right)$$ (т.к.

$\sum_{j} l^{\alpha}_{j\xi} l^{*\alpha}_{js_1}\left(\vec{f}\right)=\delta_{ss_1}$ - условие ортонормированности и суммирование по s_1 теперь проводится легко) - таким образом, кинетическая энергия выражается в виде линейной комбинации всех возможных состояний $\left(\xi\right)$, и мера состояний есть q^2. Т.е. показывает долю, которую вносит функция, коэффициентом перед которой стоит это q в разложении по состояниям.

Вклад потенциальной энергии, связанный со смещением атомов :

$$\Delta U = \frac{1}{2}\sum_{\substack{jj_1\\ \vec{n}\vec{n}_1}} A_{jj_1}^{\alpha\beta}\left(\vec{n}-\vec{n}_1\right)u_{j\vec{n}}^{\alpha}u_{j_1\vec{n}_1}^{\beta} = -\frac{1}{2}\sum_{j\vec{n}} M_j \ddot{u}_{j\vec{n}}^{\alpha}u_{j\vec{n}}^{\alpha} = \{\text{сравнение с видом } T\text{, те же}$$

$$\text{выкладки}\}\ldots = -\frac{1}{2}\sum_{\xi}\left(\ddot{q}_{\xi} + \ddot{q}_{-\xi}^{*}\right)\left(q_{\xi} + q_{+\xi}^{*}\right) \quad \text{(т.к. } M\ddot{u}_{j\vec{n}}^{\alpha} = -\sum_{j_1\vec{n}_1} A_{jj_1}^{\alpha\beta}\left(\vec{n}-\vec{n}_1\right)u_{j_1\vec{n}_1}^{\beta}$$

$$\boxed{M\ddot{u}_{j\vec{n}}^{\alpha} = -\sum_{j_1\vec{n}_1} A_{jj_1}^{\alpha\beta}\left(\vec{n}-\vec{n}_1\right)u_{j_1\vec{n}_1}^{\beta}}$$ - уравнение движения).

Объединим полученные выражения ; тогда получим полную энергию.

$$q_{\pm\xi} = Q_{\pm\xi}e^{-i\omega_{\xi}t} \quad ; \quad q_{\pm\xi}^{*} = Q_{\pm\xi}^{*}e^{-i\omega_{\xi}t}$$

$$\dot{q}_{\pm\xi} = \left(-i\omega_{\xi}\right)q_{\pm\xi} \quad ; \quad \dot{q}_{\pm\xi}^{*} = i\omega_{\xi}q_{\pm\xi}^{*}$$

$$\ddot{q}_{\pm\xi} = -\omega_{\xi}^{2}q_{\pm\xi} \quad ; \quad \ddot{q}_{\pm\xi}^{*} = -\omega_{\xi}^{2}q_{\pm\xi}^{*}$$

$$E = T + \Delta U = \frac{1}{2}\sum_{\xi}\left\{\left(-i\omega_{\xi} q_{-\xi} + i\omega_{\xi} q^{*}_{-\xi}\right)\left(-i\omega_{\xi} q_{-\xi} + i\omega_{\xi} q^{*}_{+\xi}\right) - \left(-\omega_{\xi}^{2} q_{\xi} - \omega_{\xi}^{2} q^{*}_{-\xi}\right)\left(q_{-\xi} + q^{*}_{\xi}\right)\right\}$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\xi}\omega_{\xi}^{2}\left\{\left(q_{\xi} - q^{*}_{-\xi}\right)\left(-q_{-\xi} + q^{*}_{\xi}\right) + \left(q_{\xi} + q^{*}_{-\xi}\right)\left(q_{-\xi} + q^{*}_{\xi}\right)\right\} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\xi}\omega_{\xi}^{2}\left\{\cancel{-q_{\xi} q_{-\xi}} + q^{*}_{-\xi} q_{-\xi} + q_{\xi} q^{*}_{\xi} \cancel{- q^{*}_{-\xi} q^{*}_{\xi}} + \cancel{q_{\xi} q_{-\xi}} + q^{*}_{-\xi} q_{-\xi} + q_{\xi} q^{*}_{\xi} + \cancel{q^{*}_{-\xi} q^{*}_{\xi}}\right\} =$$

$$\sum_{\xi}\omega_{\xi}^{2}\left(q_{\xi} q^{*}_{\xi} + q^{*}_{-\xi} q_{-\xi}\right) = \sum_{\xi}\omega_{\xi}^{2}\left(q_{\xi} q^{*}_{\xi} + q^{*}_{\xi} q_{\xi}\right) = \sum_{\xi}\omega_{\xi}^{2}\left(Q_{\xi} Q^{*}_{\xi} + Q^{*}_{\xi} Q_{\xi}\right)$$

(Здесь в сумме по $\xi \to s, \vec{f}$ заменим $\vec{f}$ на $-\vec{f} \sim \vec{\xi} \to -\xi$). Экспоненты дают 1, т.к. отличаются знаком показателя.

Таким образом, полная энергия колеблющихся атомов есть совокупность энергий осцилляторов с собственными частотами колебаний, представленность которых определяется величиной Q^{2}. Мы получили выражение для энергии, не зависящее от законов коммутации операторов Q (в будущем мы введем необходимые законы). С классической точки зрения мы получили сугубо положительную величину.

Заменим $\left.\begin{aligned} Q_\xi &= \frac{1}{2}\left(x_\xi - \frac{p_\xi}{i\omega_\xi}\right) \\ Q_\xi^* &= \frac{1}{2}\left(x_\xi + \frac{p_\xi}{i\omega_\xi}\right) \end{aligned}\right\}$ $\left|Q_\xi\right|^2 = \frac{1}{4}\left(x_\xi^2 + \frac{p_\xi^2}{\omega_\xi^2}\right)$; x_ξ, p_ξ предположим вещественными.

Теперь запишем энергию через операторы x_ξ и p_ξ

$$E = \sum_\xi \omega_\xi^2 \cdot \cancel{2} \cdot \frac{1}{\cancel{4}_{\,2}}\left(x_\xi^2 + \frac{p_\xi^2}{\omega_\xi^2}\right) = \sum_\xi \left(\underbrace{\frac{p_\xi^2}{2\cdot 1} + \frac{1\cdot\omega_\xi^2}{2}x_\xi^2}_{\varepsilon_\xi}\right) = \sum_\xi \varepsilon_\xi$$

, (где ε_ξ - энергия классического гармонического осциллятора с массой 1). Таким образом, энергия произвольного кристалла представляет совокупность энергий независимых классических гармонических осцилляторов (общее свойство).

$$\{\xi\} = \{s\}\{\vec{f}\} = dg \cdot N$$

“Индивидуальность” кристалла заключается в наборе частот:

(где $C_{jj_1}^{\alpha\beta}\left(\vec{f}\right)$ содержит массы и силовые взаимодействия).

Число осцилляторов есть полное число степеней свободы.

$$\varepsilon_\xi = \frac{p_\xi^2}{2} + \frac{\omega_\xi^2}{2} x_\xi^2 \to \begin{cases} \dot{x}_\xi = p_\xi \\ \dot{p}_\xi = -\omega_\xi^2 x_\xi \end{cases} \to \ddot{x}_\xi = -\omega_\xi^2 x_\xi$$ (уравнение Гамильтона; χ, p - канонически – сопряженные переменные).