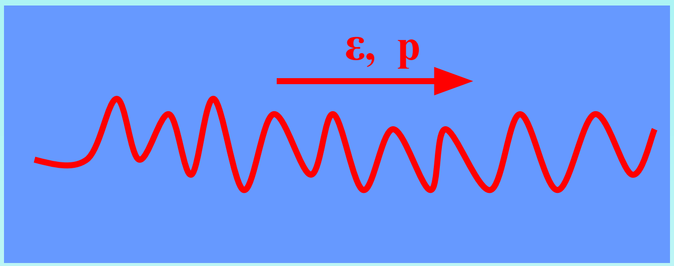
Элементарные возбуждения и энергетический спектр конденсированного тела

Новая концепция - переход от индивидуальных степеней свободы отдельных атомов, молекул, электронов, к коллективным степеням свободы – элементарным возбуждениям (квазичастицам)



$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$\varepsilon = \hbar\omega$$

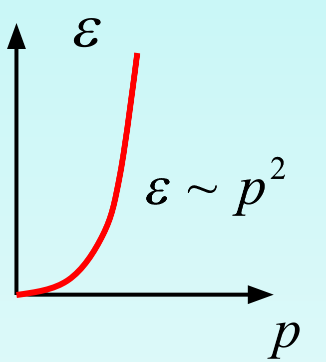
суммарная энергия конденсированного тела:

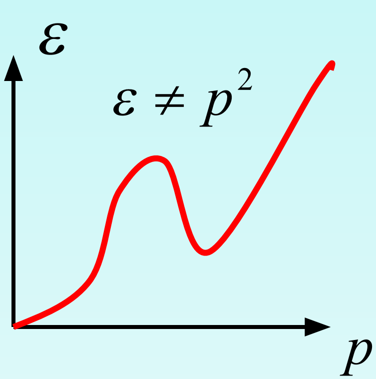
$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_{св} + \varepsilon_{кв}$$

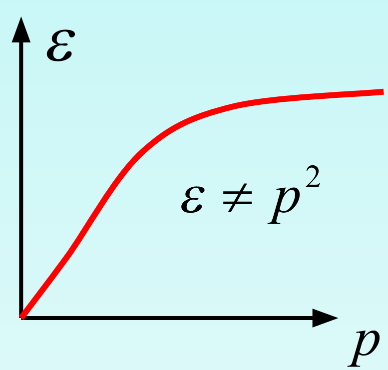
$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{p})$$

- энергетический спектр элементарных возбуждений (квазичастиц)

Виды энергетических спектров конденсированных тел







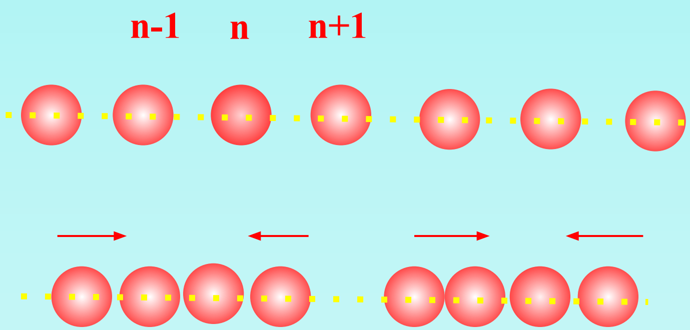
Колебания кристаллической решетки

Колебания в одномерной цепочке (один атом в ячейке)

$$M\ddot{u}_n = \sum_i F_{ni} \qquad F_{ni} = -\alpha(n,i)(u_n - u_i)$$

$$F_{n,\,n+1} = -\alpha(n, n+1)(u_n - u_{n+1})$$

$$F_{n-1,n} = -\alpha(n-1, n)(u_{n-1} - u_n)$$



$$M\ddot{u}_n = -\alpha(n, n+1)(u_n - u_{n+1}) - \alpha(n-1, n)(u_n - u_{n-1})$$

$$M\ddot{u}_n = -\alpha(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \quad \bigstar$$

$$\alpha(n, n+1) = \alpha(n-1, n) = \alpha$$

Вид продольных колебаний:

$$u_n = u_k \exp\{-i\omega(k)t + ikr_n\} = u_k \exp\{-i\omega(k)t + ikna\}$$

$$\omega^2(k) = \frac{\alpha}{M}\left(2 - e^{ika} - e^{-ika}\right)$$

$$\omega^2(k) = \frac{2\alpha}{M}[1-\cos(ka)] = \frac{4\alpha}{M}\sin^2(ka/2)$$ ★

$$\omega(k) = \omega_M |\sin(\pi a/\lambda)|$$

где $\omega_M = 2\sqrt{\alpha/M}$

При $ka \ll 1$ **(длинные волны) :** $\omega(k) = ka\omega_0 = c_s k$ ★★

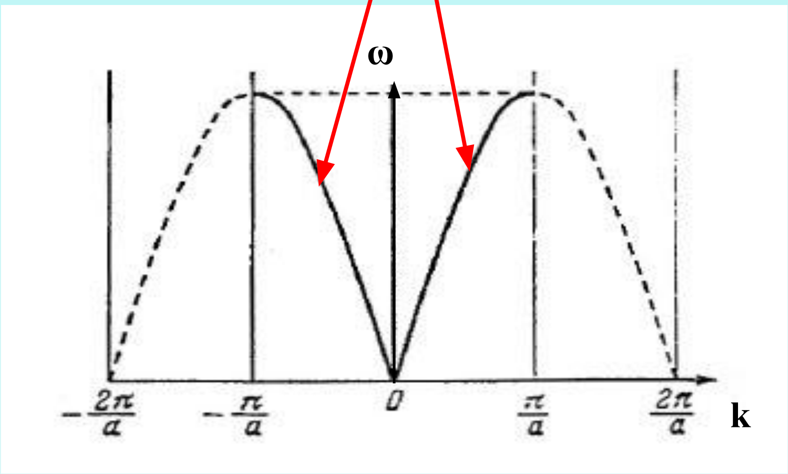
где $c_s = \omega_0 a$

это обычные звуковые волны в кристалле

Некоторые оценки :

а~10 $^{-8}$ см; $M \approx 2\cdot 10^{-24}$ *г*

акустическая ветвь



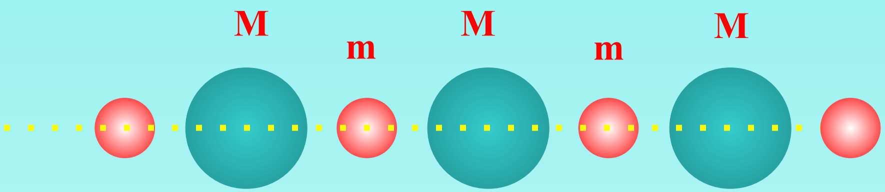
$$\alpha \approx 1{,}6\cdot 10^{-12}\ \text{эрг}/10^{-16}\ \text{см} \approx 1{,}6\cdot 10^{4}\ \text{эрг/см}^2$$

$$\omega_{max} \approx 2\sqrt{1{,}6\cdot 10^4/2\cdot 10^{-24}} \approx 6\cdot 10^{13}\ \text{сек}$$

$$f_{max} = \omega_{max}/2\pi \approx 10^{13}\ \text{Гц}$$

$$\lambda = c/f_{max} \approx 3\cdot 10^{10}/10^{13} = 30\ \text{мкм}$$

Колебания в одномерной цепочке (два атома в ячейке)



Исходные уравнения колебаний атомов:

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= -\alpha(u_n - u_{l-1}) - \alpha(u_n - u_l) \\ M\ddot{u}_l &= -\alpha(u_l - u_n) - \alpha(u_l - u_{n+1}) \end{aligned}\right\}$$

Решение уравнений колебаний атомов:

$$u_{n,l} = u^0_{n,l}\exp\{i(-\omega t + k r_{n,l})\}$$

$$\left.\begin{aligned} u^0_n &= (\omega^2 - 2\alpha/m) + \frac{2\alpha}{m}\cos(ka)u^0_l = 0 \\ u^0_l &= (\omega^2 - 2\alpha/M) + \frac{2\alpha}{M}\cos(ka)u^0_n = 0 \end{aligned}\right\}$$

$$(\omega^2 - 2\alpha/m)(\omega^2 - 2\alpha/M) - (4\alpha^2/mM)\cos^2(ka) = 0$$

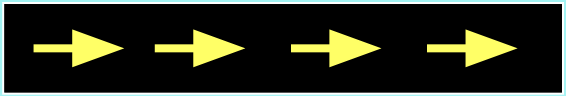
$$\omega^2_\pm = \frac{\alpha}{M_*} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{M_*^2} - \frac{4\alpha^2}{mM}\sin^2(ka)}$$

$$M_* = mM/(m+M)$$

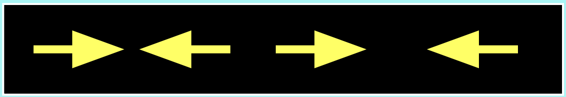
$\omega_- = \omega_-(k)$ синфазные колебания (в фазе) – акустическая ветвь

$\omega_+ = \omega_+(k)$ асинфазные колебания (в противофазе) – оптическая ветвь

Акустические и оптические моды



- акустическая ветвь



- оптическая ветвь

$$\omega_{\pm}^{2} = \frac{\alpha}{M_*} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{M_*^2} - \frac{4\alpha^2}{mM}\sin^2(ka)}$$

Если $ka \ll 1$

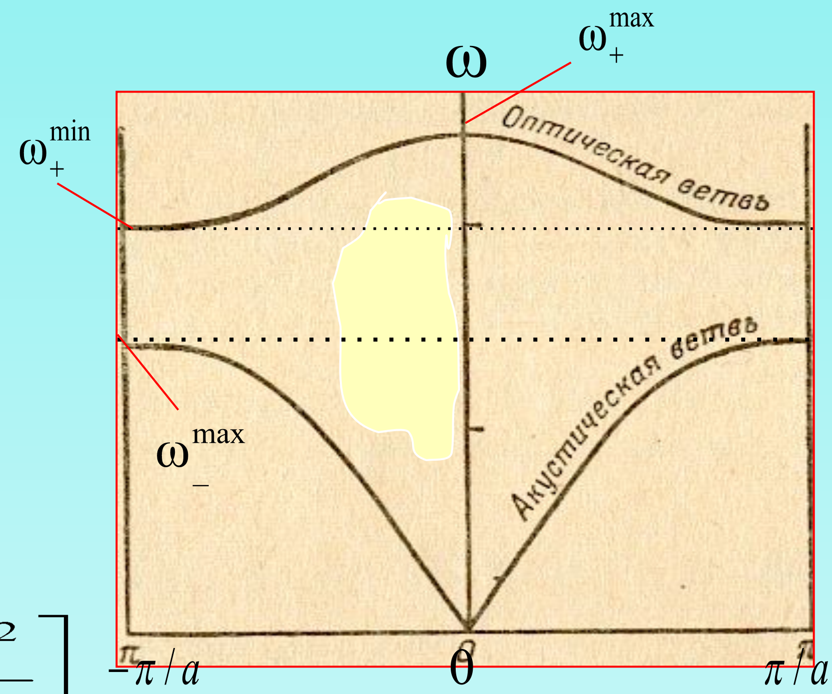
$$\omega_{+}^{2} \approx \frac{2\alpha}{M_*}\left[1 - \frac{M_*^2 (ka)^2}{mM}\right]$$

$$\omega_{-}^{2} \approx \frac{2\alpha}{(m+M)}(ka)^2$$

При $ka \approx \pm\pi/2$

$$\omega_{\pm}^{2}(\pm\pi/2) \approx \alpha\left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \pm \sqrt{\frac{1}{m^2} + \frac{1}{M^2}}\right]$$

$\omega_{+}^{min} \approx \sqrt{2\alpha/m} > \omega_{-}^{max} = 2\sqrt{\alpha/M}$ – максимум на акустической ветви



На границе $ka = \pm\pi/2$

$$(\partial\omega_+/\partial k) = (\partial\omega_-/\partial k) = 0$$

$$u_n/u_1 = \frac{2\alpha\cos(ka)}{2\alpha - m\omega^2}\exp(ika)$$

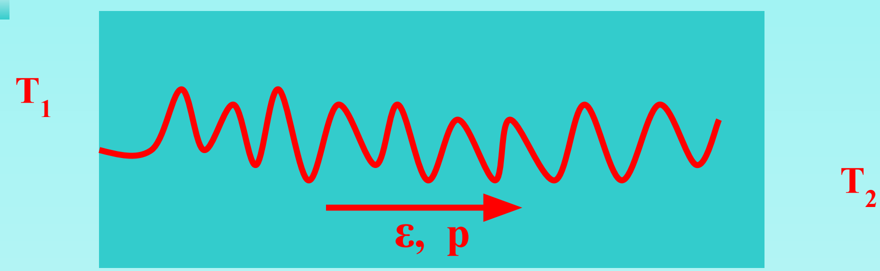
При $k \to 0$ $\omega_{+}^{max} \approx \sqrt{2\alpha/M_*}$

Фононы в конденсированном теле

Понятие фононов

$T_1 > T_2$

Тепловое возбуждение конденсированного тела



Элементарными возбуждениями
в кристаллических телах являются коллективные смещения атомов решетки из положений равновесия

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$\varepsilon = \hbar \omega$$

Переход от индивидуальных движений атомов к коллективным степеням свободы

!!!

Теорема:

В любой системе взаимодействующих атомов элементарными возбуждениями (если система возбуждена достаточно слабо, например, находится при низких температурах) являются *коллективные смещения атомов из положений равновесия.*

Фононный газ

ФОНОНЫ (И.Е.Тамм, 1930г.) – низколежащие (по энергетическим уровням) коллективные возбуждения кристаллической решетки

В конденсированном теле при нулевой температуре фононы отсутствуют (положение атомов в узлах – основное состояние конденсированного тела - является вакуумом для фононов), а их появление связано с нагревом тела

С ростом температуры число фононов растет и их число в коллективном движении атомов является весьма большой (макроскопической) величиной. Таким образом, возникает картина большого числа фононов как носителей коллективного возбуждения конденсированного тела. Поскольку фононы могут возбуждаться поодиночке, а значит, имеют целый спин, то они являются бозе-частицами и подчиняются в ансамбле статистике Бозе-Эйнштейна. Следует также заметить, что введение фононов только тогда имеет смысл, если они между собой либо вообще не взаимодействуют, либо взаимодействуют слабо. Следовательно, сам ансамбль фононов можно рассматривать как газ. В этом случае общую энергию конденсированного тела можно рассматривать как сумму энергии основного состояния – энергия связи атомов в положении равновесия и энергия нулевых (квантовых) колебаний атомов (вакуум для фононов) и суммы энергий отдельных фононов:

$$E = E_0 + \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) = E_0 + \sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k})$$

В кристаллах может быть несколько типов фононов (например, акустические и оптические, причем при наличии в ячейке j атомов – 3j типов фононов

В состоянии термодинамического равновесия среднее число фононов $\bar{n}_{ik}$
ветви i с волновым вектором $\vec{k}$

$$\bar{n}_{ik} = \bar{n}_{ik}(\varepsilon_i(\vec{k})) = \left\{\exp\left[\varepsilon_i(\vec{k})/k_B T\right] - 1\right\}^{-1} = \left\{\exp\left[\hbar\omega_i(\vec{k})/k_B T\right] - 1\right\}^{-1}$$

С точки зрения квантовой (и классической) механики, нормальные колебания решетки ведут себя как набор независимых гармонических осцилляторов. Роль координаты осциллятора играет при этом амплитуда колебания, число фононов является уровнем энергии осциллятора

На каждое колебание приходится средняя энергия $\varepsilon_i(\vec{k})\bar{n}_{ik} = \hbar\omega_i(\vec{k})\bar{n}_{ik}$

При высоких температурах $k_B T >> \hbar\omega$ → **число фононов пропорционально температуре**

$$\bar{n}_{ik} \approx k_B T/\hbar\omega_{ik}$$

Если $k_B T << \hbar\omega$ → **среднее число фононов экспоненциально мало:**

$$\bar{n}_i(\vec{k}) \approx \exp(-\hbar\omega_{ik}/k_B T)$$

Статистика и плотность состояний фононов

Свободная энергия тела есть:

$$F = F_0 + k_B T \sum_{k}^{3Nj} \ln\{1 - \exp(-\varepsilon_k / k_B T)\}$$

$$\sum_{k}^{3Nj} f(\omega) = \int_0^{\infty} f(\omega)\, g(\omega)\, d\omega$$

$g(\omega)$ - **плотность состояний фононов** (число состояний фононов на интервал частот $d\omega$).

$$\sum_{\nu=1}^{3Nj} g_\nu(\omega) = 3Nj$$

$$F = F_0 + k_B T \sum_{\nu}^{3j} \int_0^{\infty} \ln\{1 - \exp(-\hbar\omega / k_B T)\}\, g_\nu(\omega)\, d\omega$$

Теплоемкость кристаллической решетки

$$c = -\frac{\partial E}{\partial T}$$

$$E = F - T(\partial F/\partial T)$$

$$E = F_0 + \sum_{\nu=1}^{3j}\int_0^{\infty} \hbar\omega \cdot \exp\left[-\hbar\omega / k_B T\right] \cdot g_\nu(\omega) \cdot \left\{1 - \exp\left(-\hbar\omega / k_B T\right)\right\}^{-1} d\omega$$

Нужно знать $g_\nu(\omega)$!!!

1). случай высоких температур $\hbar\omega_i(\vec{k}) \ll k_B T$

$E = 3jNk_B T$ $\longrightarrow$ $c = 3jNk_B = 3N_0 k_B$ — **закон Дюлонга-Пти**

2) случай низких температур

$$\hbar\omega_\nu(\vec{k}) \approx \hbar c_{s\nu}\vec{k} \qquad \nu = 1,2,3$$

$$g_\nu(\omega) = g_l(\omega) + g_t(\omega)$$

Число собственных колебаний в спектре с абсолютными значениями $\vec{k}$ в интервале $d\vec{k}$ Минимальный объем, приходящийся на одно значение $\vec{k}$ равен $(2\pi)^3/V$ (V – объем тела), следовательно, число мод $n(k)$ в интервале dk есть:

$$n(k)dk = (V/2\pi^3)\cdot 4\pi k^2 dk$$

Для акустических фононов $\omega_l = c_{sl}k,\ \omega_t = c_{st}k$, поэтому получаем

$$g_l(\omega)d\omega = V\omega^2 d\omega/(2\pi^2 c_l^3),\ g_t(\omega)d\omega = 2V\omega^2 d\omega/(2\pi^2 c_t^3)$$

(двойка в последней формуле отражает две поляризации поперечных акустических фононов). Отсюда получаем:

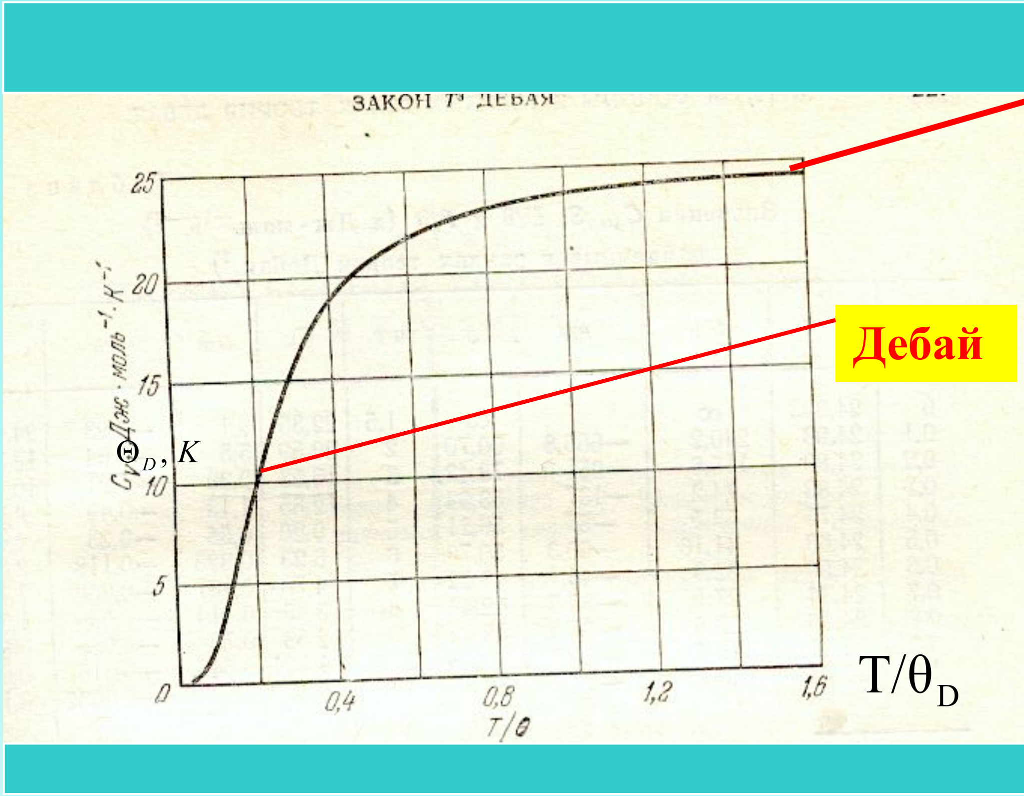
$$g(\omega) = g_l(\omega) + g_t(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3}\right)\omega^2 = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3}\omega^2 \qquad 3/\bar{c}^3 = (c_l^{-3} + c_t^{-3})$$

$$F = F_0 + \frac{3Vk_BT}{2\pi^2\bar{c}^3}\int_0^\infty \ln\left[1 - \exp(-\hbar\omega/k_BT)\right]\omega^2 d\omega$$

$$I = \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1}dx = \frac{\pi^4}{15} \qquad x = \hbar\omega/k_BT$$

$$F = F_0 - \frac{\pi^2 V(k_BT)^4}{30\hbar^3\bar{c}^3} \longrightarrow \alpha T = -\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{4\pi^2 Vk_B^4 T^3}{10(\hbar\bar{c})^3} = \quad {}^3$$

закон Дебая, 1912г.



$\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ **- температура Дебая**

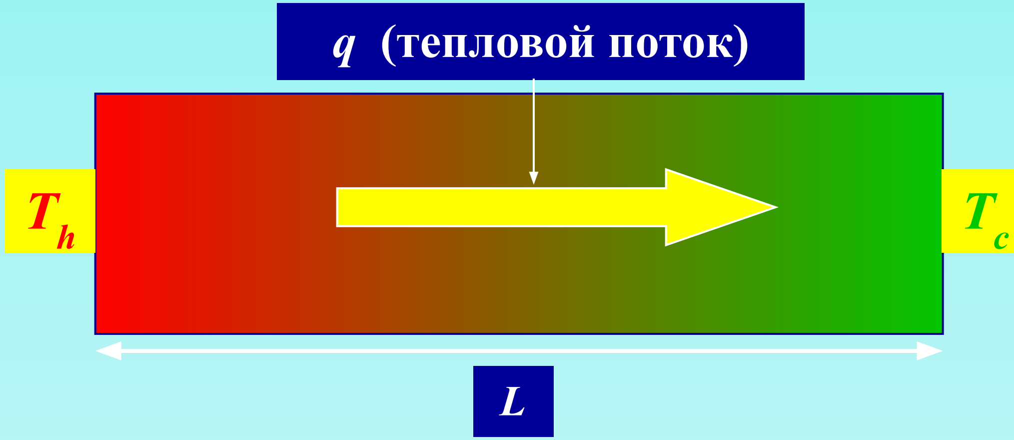
$\omega_{max} = \omega_D$ **- дебаевская частота**

Почти всех веществ температура Дебая существенно ниже температуры плавления. Вместе с тем, существуют кристаллы (в частности, Не под давлением), когда выполняется условие $\Theta_D >> T_m$ (T_m - температура плавления). В этом случае, очевидно, невозможно классическое описание поведения атомов конденсированного тела.

Вещество	**Pb**	**Na**	**Al**	**Li**	**Si**	**Be**	**B**
Θ_D, K	**88**	**150**	**394**	**400**	**625**	**1000**	**1250**

Фононная теплопроводность диэлектриков

Колебания кристалла – фононы (коллективные возбуждения - квазичастицы)

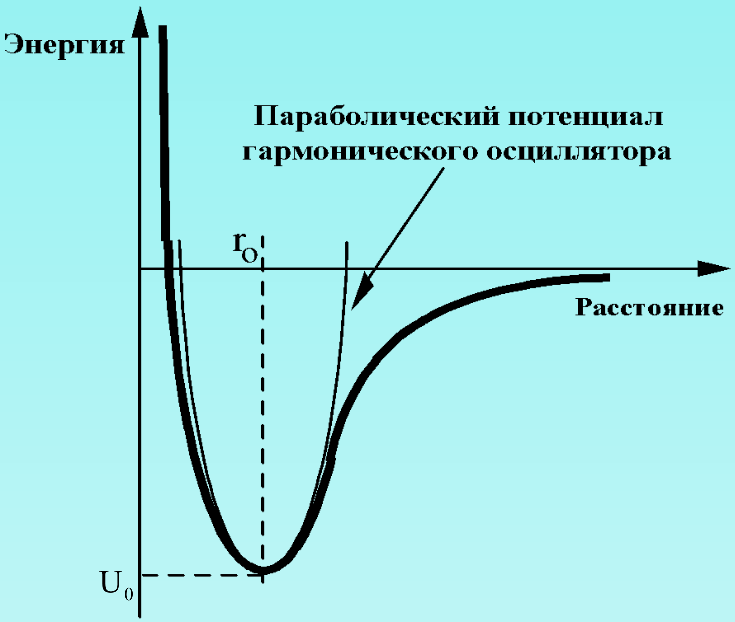


$$q = \lambda S \frac{T_h - T_c}{L} = \lambda S \frac{dT}{dx}$$ **- закон Фурье**

λ **- коэффициент теплопроводности**

Одномерное нестационарное уравнение теплопроводности в конденсированном теле – фононный механизм переноса тепла

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho c_{ph} \frac{\partial T}{\partial t}$$



Уравнения движения в приближении ближайших соседей:

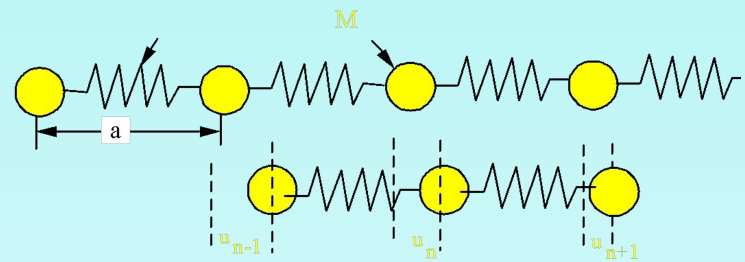
$$M\frac{d^2u_n}{dt^2}=\alpha\left(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n\right)$$

Решения уравнений движения:

$$u_n=u_o\exp\left(-i\omega t\right)\exp\left(inka\right)$$

$$\alpha$$

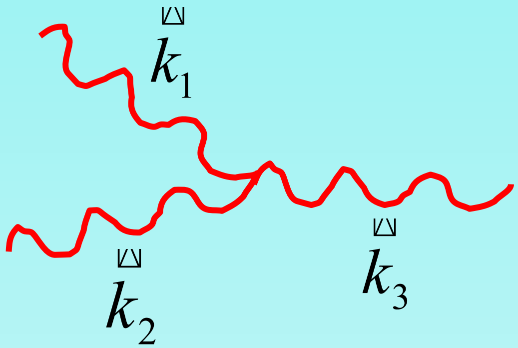
Гармоническое приближение – фононы не взаимодействуют !!!



$$\omega^2=(\alpha/m)\left[2-\exp\left(-ika\right)-\exp\left(ika\right)\right]=2(\alpha/m)\left(1-\cos ka\right)$$

$$\omega=\sqrt{\frac{2\alpha}{m}}\left(1-\cos ka\right)^{1/2}$$

Взаимодействие фононов



Взаимодействие фононов – эффект негармоничности колебаний конденсированного тела – нет параболической потенциальной ямы

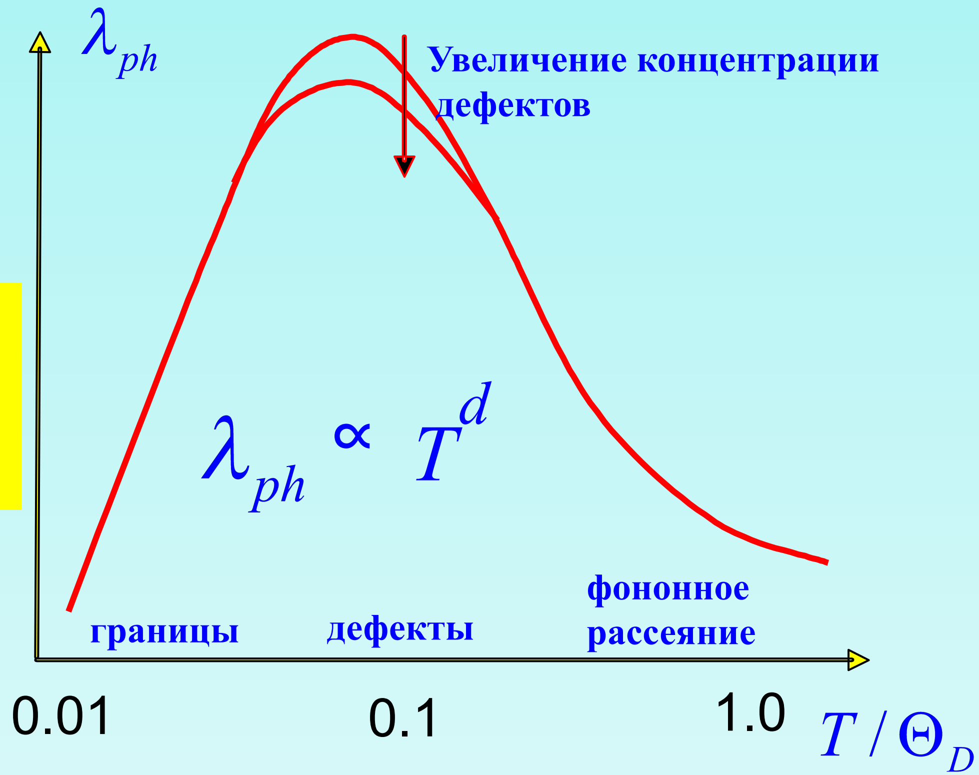
$$U(x) \approx U(x_0) + \frac{\partial U}{\partial x}(x - x_0) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}(x - x_0)^2 + \frac{1}{6}\frac{\partial^3 U}{\partial x^3}(x - x_0)^3 + \ldots$$

Негармоничность (ангармоничность)

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} c_{ph} c_s l_{ph} = \frac{1}{3} c_{ph} c_s^2 \tau_{ph}$$

Механизмы рассеяния фононов:

- **Рассеяние на границах образца;**
- **Рассеяние на дислокациях и дефектах;**
- **Фонон-фононное рассеяние**



Уравнение Больцмана для фононов

Функция распределения фононов: $f = f(\mathrm{r},\mathrm{p},t)$
- вероятность фононам иметь в момент времени t импульс $\vec{p}$ в точке $\vec{r}$

В термодинамическом равновесии : $f = f(\mathrm{r},\mathrm{p},t) = f_0$, т.е. для ферми-частиц – функция распределения Ферми-Дирака, для бозонов – Бозе-Эйнштейна

В условиях нарушения термодинамического равновесия:

$$\frac{\partial \mathrm{f}}{\partial \mathrm{t}} + \mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}}\mathrm{f} + \mathbf{F}\cdot\nabla_{\mathrm{p}}\mathrm{f} = \left(\frac{\partial \mathrm{f}}{\partial \mathrm{t}}\right)_{\mathrm{st}}$$

Приближение времени релаксации

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{st} = \frac{f_o - f}{\tau(p)}$$