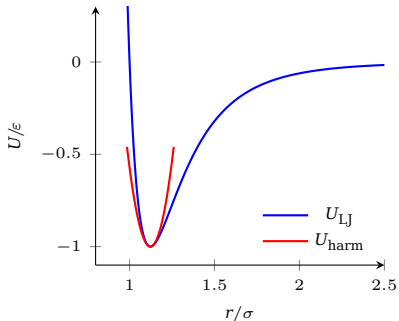


Межатомные потенциалы и их гармонические приближение

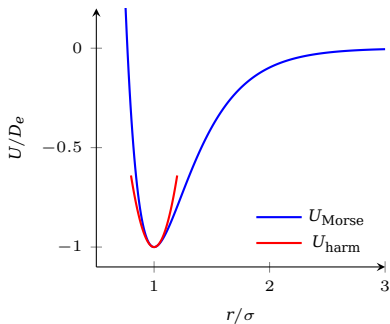
* Потенциал Леннард-Джонса

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



* Потенциал Морса

$$U_{\text{Morse}}(r) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(r-\sigma)} \right]^2 - D_e$$



★ Очевидно, корректность гармонического приближения определяется величиной смещения ядер $|\mathbf{u}|$.

★ При росте температуры проявляется *ангармоничность*, и гармоническое приближение перестает работать.

Квантование волнового вектора

★ Из условия Борна-фон Кармана

$$u_j = u_{j+N} \quad (17)$$

следует условие на допустимые значения q :

$$e^{iqNa} = 1 \Rightarrow q = \frac{2\pi n}{Na}, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (18)$$

★ Обратный вектор решётки:

$$b = \frac{2\pi}{a}. \quad (19)$$

Поскольку замена $q \rightarrow q + b$ не изменяет вид решения, достаточно рассматривать первую зону Бриллюэна:

$$q \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]. \quad (20)$$

✓ Шаг между соседними значениями q :

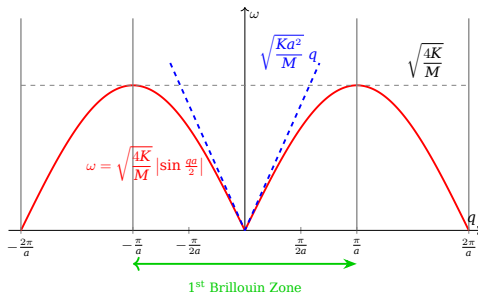
$$\Delta q = \frac{2\pi}{Na}.$$

Следовательно, в первой зоне Бриллюэна содержится ровно N допустимых значений q .

✓ При $N \rightarrow \infty$ спектр q становится практически непрерывным.

Дисперсионное соотношение

★ Связь между частотой ω и волновым вектором q , полученная в (16), называется **дисперсионным соотношением**.



Красная линия — точное дисперсионное соотношение для одномерной цепочки.
Синяя пунктирная линия — линейное приближение при $q \rightarrow 0$.

★ В пределе длинных волн ($q \rightarrow 0$):

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \approx \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} |q|. \quad (21)$$

Фазовая и групповая скорость

★ Фазовая скорость:

$$v_p = \frac{\omega}{q}. \quad (27)$$

Она характеризует скорость распространения фазы гармонической волны.

★ Групповая скорость:

$$v_g = \nabla_q \omega, \quad \text{в 1D: } v_g = \frac{d\omega}{dq}. \quad (28)$$

Она определяет скорость распространения волнового пакета.

★ В пределе длинных волн ($q \rightarrow 0$) дисперсия становится линейной, и

$$|v_p| = |v_g| = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}}. \quad (29)$$

Одномерная цепь с n ближайшими соседями

Пусть каждый атом взаимодействует не только с ближайшими соседями, но и с n соседними атомами по обе стороны. Тогда

$$M \frac{d^2 u_j(t)}{dt^2} = \sum_{l=1}^n K_l (u_{j+l} + u_{j-l} - 2u_j). \quad (30)$$

★ Ищем решение в виде плоской волны

$$u_j(t) = \frac{A_q}{\sqrt{M}} e^{i(qx_j - \omega t)}. \quad (31)$$

Подставляя (31) в уравнение движения, получаем

$$-M\omega^2 = \sum_{l=1}^n K_l (e^{ilaq} + e^{-ilaq} - 2). \quad (32)$$

С учётом равенства $e^{ilaq} + e^{-ilaq} = 2 \cos(laq)$, имеем

$$\omega^2(q) = \frac{1}{M} \sum_{l=1}^n 2K_l (1 - \cos(laq)). \quad (33)$$

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{l=1}^n 2K_l (1 - \cos(laq))}. \quad (34)$$

Содержание

1 Борн-Оппенгеймер

2 Гарм. приближение

3 Динамика решетки

Одномерная цепочка с одним атомом в ячейке

Одномерная цепочка с двумя атомами в ячейке

Динамика решетки в трёхмерных кристаллах

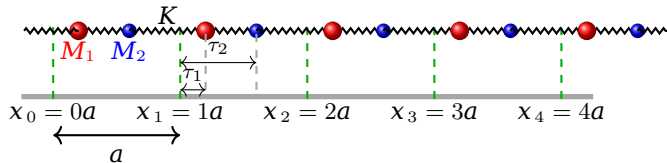
4 Плотность состояний

Одномерная цепочка с двумя атомами в ячейке

Рассмотрим одномерную цепь, состоящую из N одинаковых ячеек с периодом a . В каждой ячейке находятся два атома с массами M_1 и M_2 , соединённые пружинами жёсткости K .

★ Координата атома с внутренним индексом $s = 1, 2$ в ячейке j :

$$R_{js}(t) = x_j + \tau_s + u_{js}(t), \quad s = 1, 2. \quad (35)$$



★ Уравнения движения имеют вид:

$$M_1 \frac{d^2 u_{j1}}{dt^2} = K(u_{j2} - u_{j1}) + K(u_{(j-1)2} - u_{j1}), \quad (36)$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{j2}}{dt^2} = K(u_{j1} - u_{j2}) + K(u_{(j+1)1} - u_{j2}). \quad (37)$$

Плоская волна в двухатомной цепочке

★ Ищем решение в виде:

$$u_{j1}(t) = \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} e^{i(qx_j - \omega t)}, \quad (38)$$

$$u_{j2}(t) = \frac{B_q}{\sqrt{M_2}} e^{i(qx_j - \omega t)}. \quad (39)$$

★ Подставляя (38)–(39) в уравнение (36), получаем

$$-A_q \sqrt{M_1} \omega^2 e^{i(qx_j - \omega t)} = K e^{i(qx_j - \omega t)} \left[\frac{B_q}{\sqrt{M_2}} (1 + e^{-iqa}) - 2 \frac{A_q}{\sqrt{M_1}} \right].$$

$$\Rightarrow \frac{2K}{M_1} A_q - \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iqa}) B_q = \omega^2 A_q. \quad (40)$$

Динамическая матрица

★ Аналогично, из уравнения (37) получаем

$$\frac{2K}{M_2} B_q - \frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{iqa}) A_q = \omega^2 B_q. \quad (41)$$

★ Уравнения (40) и (41) можно записать в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} \frac{2K}{M_1} & -\frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iqa}) \\ -\frac{K}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{iqa}) & \frac{2K}{M_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_q \\ B_q \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} A_q \\ B_q \end{bmatrix}. \quad (42)$$

Это задача на собственные значения для матрицы 2×2 . Для каждого q существуют две собственные частоты и два собственных вектора.

Дисперсионное соотношение в двухатомной цепочке

$$\omega_{\pm}(q) = \sqrt{\frac{K}{M_1 M_2} \left[M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos(qa)} \right]}. \quad (43)$$

★ В центре зоны Бриллюэна ($q = 0$):

$$\omega_-(0) = 0, \quad (44)$$

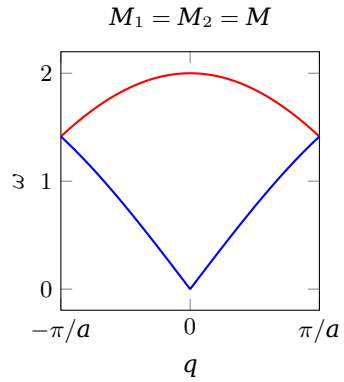
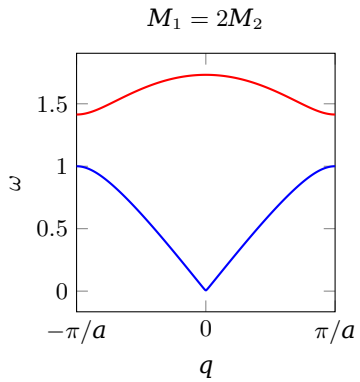
$$\omega_+(0) = \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}. \quad (45)$$

★ На границе зоны Бриллюэна ($q = \frac{\pi}{a}$), если $M_1 > M_2$:

$$\omega_-\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2K}{M_1}}, \quad (46)$$

$$\omega_+\left(\frac{\pi}{a}\right) = \sqrt{\frac{2K}{M_2}}. \quad (47)$$

Дисперсионное соотношение в двухатомной цепочке



Физический смысл двух ветвей

★ Отношение амплитуд двух атомов определяется как

$$R_{AB} = \frac{[A_q/\sqrt{M_1}]}{[B_q/\sqrt{M_2}]} = \frac{K(1 + e^{-iqa})}{2K - M_1\omega^2}, \quad (48)$$

$$R_{BA} = \frac{[B_q/\sqrt{M_2}]}{[A_q/\sqrt{M_1}]} = \frac{K(1 + e^{-iqa})}{2K - M_2\omega^2}. \quad (49)$$

Предположим, что $M_1 > M_2$.

☞ Для **акустической ветви** ω_- :

$$\omega_- \in \left[0, \sqrt{\frac{2K}{M_1}} \right].$$

☞ При $q = 0$: $R_{AB} = 1$, то есть оба атома колеблются **в фазе** с одинаковыми смещениями.

☞ При $q = \frac{\pi}{a}$: $R_{BA} = 0$, то есть атом B остаётся неподвижным.

Физический смысл оптической ветви

★ Для **оптической ветви** ω_+ :

$$\omega_+ \in \left[\sqrt{\frac{2K}{M_2}}, \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \right].$$

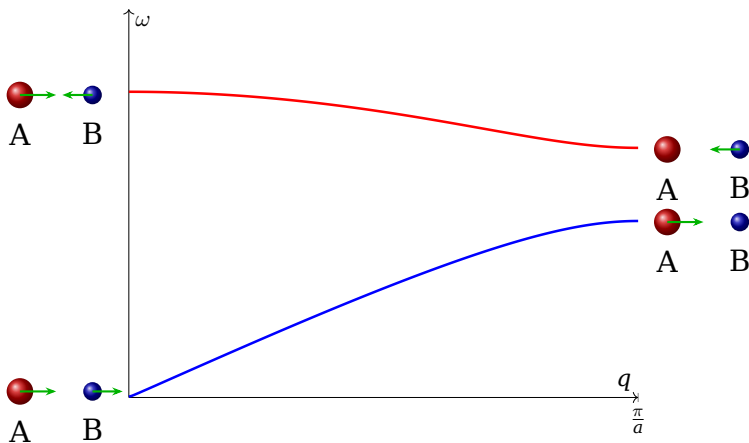
☞ При $q = 0$:

$$R_{BA} = \frac{2K}{2K - M_2 \omega_+^2} = -\frac{M_1}{M_2}. \quad (50)$$

Следовательно, два атома колеблются **в противофазе**, а их амплитуды обратно пропорциональны массам.

☞ При $q = \frac{\pi}{a}$: $R_{AB} = 0$, то есть атом А остаётся неподвижным.

Акустическая и оптическая ветви



Длинноволновый предел

★ Для акустической ветви при $q \rightarrow 0$ используем разложение

$$\cos(qa) \approx 1 - \frac{q^2 a^2}{2}.$$

Тогда из (43) получаем

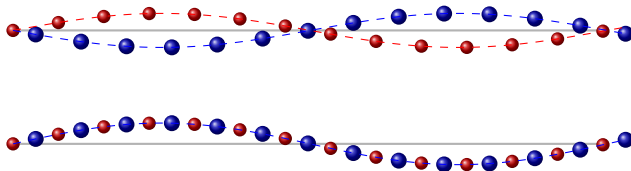
$$\omega_-^2(q) \approx \frac{Ka^2}{2(M_1 + M_2)} q^2. \quad (51)$$

$$\Rightarrow \omega_-(q) \approx \sqrt{\frac{Ka^2}{2(M_1 + M_2)}} |q|. \quad (52)$$

☞ В длинноволновом пределе акустическая ветвь имеет **линейное дисперсионное соотношение**, характерное для обычной упругой волны.

☞ В этом приближении кристалл можно рассматривать как непрерывную упругую среду.

Оптическая и акустическая ветви



★ В **оптической ветви** два атома внутри ячейки колеблются в *противофазе*. В ионных кристаллах это может приводить к возникновению дипольного момента и взаимодействию с электромагнитным полем.

★ В **акустической ветви** оба атома колеблются *в фазе*, и решётка ведёт себя как непрерывная упругая среда.

Главное различие: оптическая ветвь связана с *внутренними* колебаниями атомов в ячейке, а акустическая — с *согласованным* движением ячеек как целого.

Содержание

1 Борн-Оппенгеймер

2 Гарм. приближение

3 Динамика решетки

- Одномерная цепочка с одним атомом в ячейке
- Одномерная цепочка с двумя атомами в ячейке
- Динамика решетки в трёхмерных кристаллах

4 Плотность состояний

Координаты атомов в трёхмерном кристалле

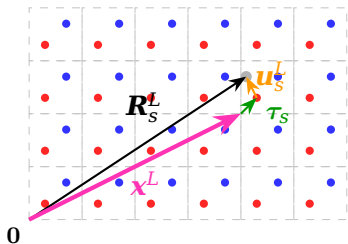
★ Положение атома s в ячейке L :

$$\mathbf{R}_s^L(t) = \mathbf{x}^L + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_s^L(t), \quad \begin{cases} L = 1, \dots, N_c, \\ s = 1, \dots, N_a. \end{cases}$$

$$R_{s\alpha}^L(t) = x_\alpha^L + \tau_{s\alpha} + u_{s\alpha}^L(t), \quad \alpha = x, y, z. \quad (53)$$

где N_c — число ячеек, N_a — число атомов в одной ячейке.

- $\mathbf{x}^L = \sum_{i=1}^3 L_i \mathbf{a}_i$ — положение ячейки L ;
- $\boldsymbol{\tau}_s$ — равновесное положение атома s внутри ячейки;
- $\mathbf{u}_s^L(t)$ — смещение атома от положения равновесия.



Гармоническое приближение и уравнение движения

★ В гармоническом приближении полная энергия имеет вид

$$E_{\text{harm}} = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{LJ} \sum_{st} \sum_{\alpha\beta} C_{s\alpha,t\beta}^{LJ} u_{s\alpha}^L u_{t\beta}^J, \quad (54)$$

где

$$C_{s\alpha,t\beta}^{LJ} = \left. \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_{s\alpha}^L \partial u_{t\beta}^J} \right|_{\mathbf{u}=0}.$$

★ Тогда уравнение движения для $u_{s\alpha}^L(t)$:

$$M_s \ddot{u}_{s\alpha}^L(t) = - \sum_{Jt\beta} C_{s\alpha,t\beta}^{LJ} u_{t\beta}^J(t). \quad (55)$$

* То есть движение каждого атома определяется всеми взаимодействиями с соседними атомами в других ячейках.

Плоская волна и динамическая матрица

★ Ищем решение в виде плоской волны:

$$u_{s\alpha}^L(t) = \frac{\chi_{s\alpha}(\mathbf{q})}{\sqrt{M_s}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}^L - i\omega t}. \quad (56)$$

★ Подставляя (56) в уравнение (55), получаем

$$\sum_{t\beta} D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q}) \chi_{t\beta}(\mathbf{q}) = \omega^2(\mathbf{q}) \chi_{s\alpha}(\mathbf{q}), \quad (57)$$

где

$$D_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q}) = \sum_J \frac{C_{s\alpha,t\beta}^{0J}}{\sqrt{M_s M_t}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}^J}. \quad (58)$$

* Это задача на собственные значения для матрицы размера $3N_a \times 3N_a$, называемой **динамической матрицей**.

СИЛОВЫЕ КОНСТАНТЫ

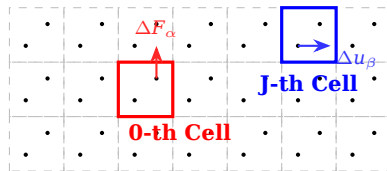
★ **Силловые константы** определяются как

$$C_{s\alpha,t\beta}^{0J} \equiv \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_{s\alpha}^0 \partial u_{t\beta}^J} = - \frac{\partial F_{s\alpha}^0}{\partial u_{t\beta}^J}. \quad (59)$$

★ На практике их часто вычисляют методом конечных разностей:

$$C_{s\alpha,t\beta}^{0J} \approx \frac{F_{s\alpha}^0(u_{t\beta}^J = 0) - F_{s\alpha}^0(u_{t\beta}^J = \Delta u)}{\Delta u}. \quad (60)$$

* Физически это величина, показывающая, как изменяется сила на одном атоме при малом смещении другого атома.

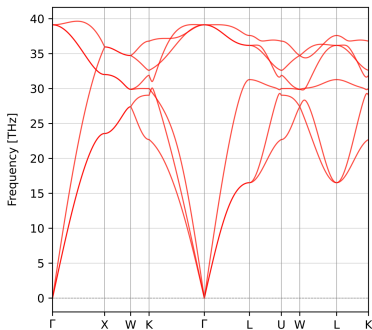
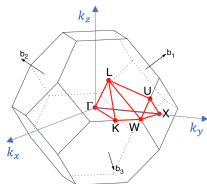


Дисперсионное соотношение кремния и алмаза

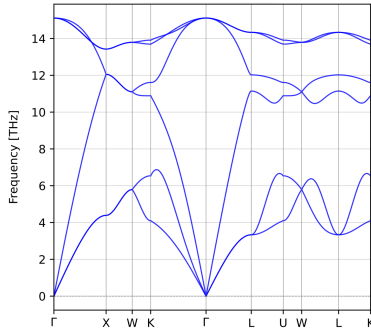
В элементарной ячейке алмаза и кремния содержатся 2 атома, поэтому для каждого \mathbf{q} существует

$$3 \times 2 = 6$$

ветвей колебаний: 3 акустические и 3 оптические.



алмаз



кремний

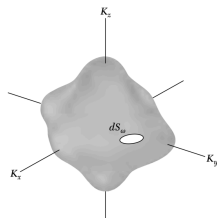
Поверхность постоянной частоты и DOS

★ Рассмотрим в \mathbf{q} -пространстве поверхность постоянной частоты

$$\omega_{\nu\mathbf{q}} = \omega.$$

★ Объём тонкого слоя между поверхностями ω и $\omega + d\omega$:

$$d^D q = dS dq_{\perp}, \quad (69)$$



где dS — элемент поверхности, а dq_{\perp} — расстояние между двумя соседними поверхностями по нормали.

Так как

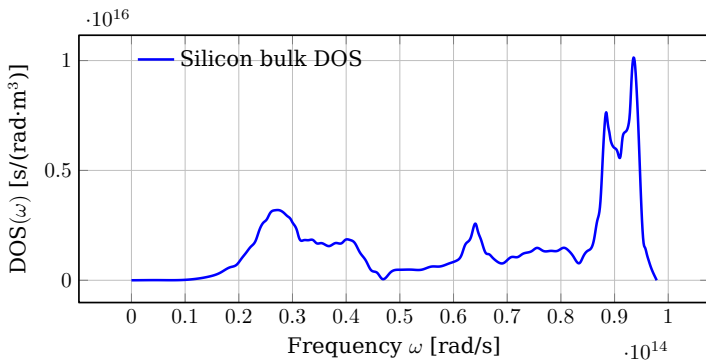
$$d\omega = |\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}}| dq_{\perp}, \quad (70)$$

то вклад в DOS определяется геометрией поверхности и величиной групповой скорости.

★ Итоговое выражение:

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^D} \sum_{\nu} \int_{\omega_{\nu\mathbf{q}}=\omega} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega_{\nu\mathbf{q}}|}. \quad (71)$$

Плотность состояний в реальном кристалле



★ Для численного интегрирования по зоне Бриллюэна применяются:

- метод специальных точек;
- метод тетраэдров;
- метод Гилата-Раубенхаймера.

Плотность состояний при линейной дисперсии

★ Для трёхмерного случая изоэнергетическая поверхность — сфера радиуса q :

$$g_{3D}(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi q^2}{v_g} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_g^3}. \quad (75)$$

Если учитывать три акустические ветви (LA, TA₁, TA₂), то

$$g_{3D}^{\text{ac}}(\omega) = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_g^3}. \quad (76)$$

☞ Таким образом, при линейной дисперсии:

$$g_{3D}(\omega) \sim \omega^2.$$

Плотность состояний при квадратичной дисперсии

★ Теперь предположим квадратичную дисперсию:

$$\omega = cq^2. \quad (77)$$

1D:

$$g_{1D}(\omega) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{c}{\omega}}. \quad (78)$$

2D:

$$g_{2D}(\omega) = \frac{1}{4\pi c}. \quad (79)$$

3D:

$$g_{3D}(\omega) = \frac{1}{4\pi^2 c} \sqrt{\frac{\omega}{c}}. \quad (80)$$

DOS в одномерной одноатомной цепочке

★ Для одномерной одноатомной цепочки

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = \omega_{\max} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (81)$$

где

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (82)$$

★ Тогда

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{\omega(q)=\omega} \frac{dq}{\left| \frac{d\omega}{dq} \right|}. \quad (83)$$

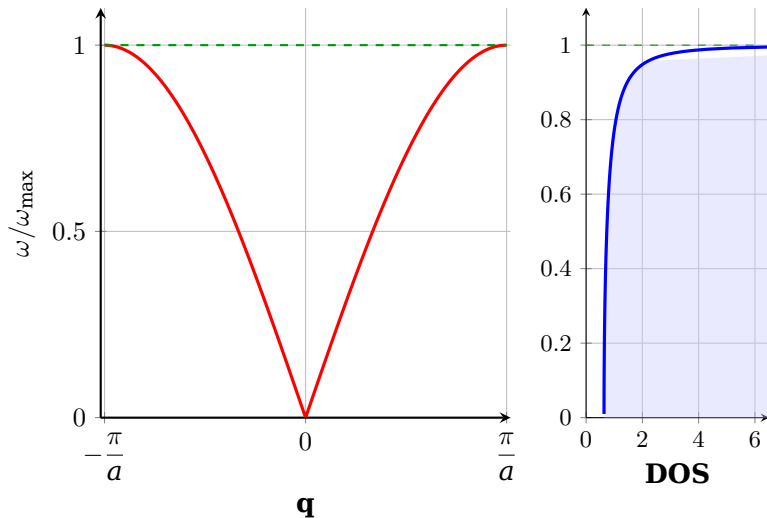
Так как

$$\left| \frac{d\omega}{dq} \right| = \frac{a}{2} \omega_{\max} \left| \cos \frac{qa}{2} \right|, \quad \omega_{\max} \left| \cos \frac{qa}{2} \right| = \sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2},$$

получаем

$$g(\omega) = \frac{2}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}. \quad (84)$$

DOS в одномерной одноатомной цепочке



При $\omega \rightarrow \omega_{\max}$ плотность состояний расходится, что соответствует особенности Ван Хова.