

И * Л

*Издательство
иностранной
литературы*

DYNAMICAL THEORY
OF CRYSTAL LATTICES

by

MAX BORN

*Tait Professor of Natural Philosophy
University of Edinburgh*

and

KUN HUANG

*Professor of Physics
University of Peking*

OXFORD
AT THE CLARENDON PRESS

1954

МАКС БОРН и ХУАН КУНЬ

ДИНАМИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
РЕШЕТОК

Перевод с английского

В. И. КОГАНА

Под редакцией

И. М. ЛИФШИЦА

✱

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1958

А Н Н О Т А Ц И Я

Книга М. Борна и Хуана Куны, посвященная теории кристаллических решеток, лежащей в основе современной физики твердого тела, содержит систематическое изложение методов математического описания кристаллических решеток и многочисленных применений теории к объяснению физических свойств кристаллов (упругие, тепловые, оптические, электрические и др.).

По глубине и полноте изложения книга является лучшей из имеющихся в настоящее время монографий по указанным вопросам.

Книга рассчитана на широкий круг физиков, химиков и инженеров, работающих в различных областях физики твердого тела (кристаллофизика, физика полупроводников, свойства диэлектриков и металлов и т. д.).

Редакция литературы по физике
Заведующий редакцией проф. А. А. СОКОЛОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Прошло более сорока лет с момента появления первой книги М. Борна, посвященной динамике кристаллической решетки¹⁾, и свыше двадцати лет после выхода обстоятельной монографии М. Борна и М. Гепперт-Майер на эту же тему²⁾.

Имя выдающегося физика-теоретика М. Борна хорошо известно каждому физику. Его наиболее фундаментальные работы принадлежат к двум обширным циклам: один из этих циклов охватывает проблемы квантовой механики, где с именем М. Борна связано, в частности, физическое истолкование волновой функции (за работы в области квантовой механики М. Борн был удостоен Нобелевской премии по физике за 1954 г.). Другой цикл работ относится к динамической теории кристаллических решеток. Эта теория была создана в результате ряда его собственных фундаментальных исследований, опубликованных в период 1912—1914 гг. Уже в этих работах содержались как основные физические принципы и результаты теории, так и ее математический аппарат. В течение всего последующего периода М. Борн публикует совместно со своими учениками новые работы в этой области, трактующие разнообразные проблемы физики кристаллов с точки зрения динамической теории решетки.

После появления квантовой механики вся теория была сформулирована заново. Это дало возможность найти новый подход к ряду проблем физики твердого тела. В частности, введение понятия фононов позволило сформулировать и решить многочисленные задачи, относящиеся к кинетическим явлениям в кристаллах.

Поток работ в области динамической теории кристаллов и связанных с ней проблем не уменьшился вплоть до последнего времени. За двадцать пять лет, прошедших со времени выхода книги М. Борна и М. Гепперт-Майер, было получено много важных результатов, и появление новой монографии основоположника теории очень своевременно и полезно.

Книга М. Борна и Хуана Куня состоит из двух частей; боль-

¹⁾ Born M., *Dynamik der Kristallgitter*, Berlin, 1915. (см. перевод: Борн М., *Динамика кристаллической решетки*, М., 1932).

²⁾ Born M., Göppert-Mayer M., *Handb. d. Phys.*, **24**, 708 (1933) (см. перевод: Борн М., Гепперт-Майер М., *Теория твердого тела*, М.—Л., 1938).

шинство вопросов, рассмотренных в первой части книги (в элементарном изложении), повторно изучается во второй части с более общих позиций. Для читателя, знакомого с элементарной теорией, основной интерес представляет вторая часть (хотя некоторые новые результаты содержатся и в первой части). Читатель, знакомящийся с предметом, впервые получит о нем достаточно полное представление из первой части, написанной проф. Хуаном Кунем в простой и ясной форме.

К сожалению, не все новые направления развития динамической теории нашли отражение в книге. Некоторые из этих направлений, как, например, теория кинетических явлений, представляют собой совершенно самостоятельную и весьма обширную проблему и сознательно исключены авторами из рассмотрения. В книгу, естественно, не включены также вопросы, связанные со статистико-термодинамической теорией упорядочения, как не имеющие непосредственного отношения к динамике решетки. Однако рассмотрение вопросов динамической теории неупорядоченных кристаллических решеток относится к кругу вопросов, составляющих основное содержание книги. Поскольку методы, развиваемые в книге, основаны на предположении об идеальной периодичности решетки и непригодны для изучения особенностей, связанных с неупорядоченным состоянием твердых растворов и неидеальностью кристаллов (наличием дефектов), то мы сочли целесообразным в некоторых местах дать примечания и ссылки на работы (преимущественно советские, оставшиеся неизвестными авторам книги, а также американские последних четырех лет), в которых рассмотрены указанные вопросы. Подобные ссылки приведены также и по некоторым другим проблемам, излагающимся в книге (в частности, продискутирован вопрос о возможности восстановления спектра частот по экспериментальным данным).

Значительное место занимают в книге вопросы более строгого обоснования некоторых методов и результатов, полученных ранее. Например, в связи с возражениями Рамана по поводу роли «условий цикличности» и непрерывности спектра колебаний в книге дается подробный анализ роли граничных условий и доказательство того более или менее очевидного факта, что при достаточно больших размерах кристалла условия на границе не влияют на плотность непрерывного спектра частот. Между тем, с граничными условиями связано появление особых поверхностных ветвей колебаний; по этому поводу нами даны соответствующие примечания.

В русском переводе некоторые обозначения в формулах были заменены принятыми в советской литературе (преимущественно обозначения векторных операций). Мы не сочли, однако, возможным изменить принятую авторами символику, употреблявшуюся М. Борном еще в прежних монографиях, несмотря на некоторую ее громоздкость.

И. М. Лифшиц.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга была начата во время войны, около четырнадцати лет назад. Моя первая книга о кристаллах вышла во время первой мировой войны под названием «*Dynamik der Kristallgitter*» [1]. Несколькими годами позже Зоммерфельд предложил мне написать статью на эту тему для «Математической энциклопедии». Статья эта появилась в пятом томе (стр. 527) под заголовком: «Атомная теория твердого состояния» и затем была опубликована в виде отдельной книги [2]. Это было за два года до открытия квантовой механики. Обзор состояния вопроса вплоть до 1933 г. был опубликован в виде статьи в «*Handbuch der Physik*» Марией Гепперт-Майер и мною. В этом же томе «*Handbuch der Physik*» имеется еще ряд других статей (Герцфельда, Кронига, Смекала, Гримма и Вольфа) по проблемам динамики решетки. За это время был опубликован ряд книг по теории кристаллов, в которых должным образом учитывается квантовая механика. Наиболее полной из них является книга Зейтца [3]; в других книгах, например, Мотта и Герни [4] рассматривается только ограниченный круг вопросов. Некоторые частные вопросы, как теория теплоемкости, инфракрасное поглощение и раман-эффект, представлены стандартными главами в общих руководствах. Со времени появления моей статьи в «Энциклопедии» опубликовано большое число отдельных исследований.

Создавшееся положение, казалось, требовало наиболее полного изложения проблемы. Однако последняя стала слишком обширной, чтобы можно было рассмотреть все ее аспекты. Работы моей собственной школы за последние несколько лет касались главным образом непроводящих материалов. Представлялось желательным дать описание методов и результатов, относящихся именно к этой области.

Мой план состоял в том, чтобы, исходя из наиболее общих принципов квантовой теории, вывести дедуктивным путем, насколько это возможно, строение и свойства кристаллов.

Я написал ряд параграфов, которые теперь образуют костяк гл. 4—7 настоящей книги. Но по окончании войны я был настолько занят другими делами, что не мог продолжать писать эту книгу. Она лежала в моем письменном столе несколько лет, пока не приехал с целью работать со мной во время каникул д-р Хуан Кунь, работавший в то время в Ливерпуле. Я дал ему эту рукопись, и он

заинтересовался предметом. Он написал несколько интересных статей по теории кристаллов, и я предложил ему закончить книгу.

Он принял это предложение и успешно справился со своей задачей. Однако книга получилась весьма отличной от того, чем она должна была быть по моим первоначальным планам. Д-ру Хуану, который убежден в том, что основная цель науки — приносить пользу обществу, пришлось не по вкусу мой план абстрактного, дедуктивного изложения. Поэтому он написал несколько вводных глав более элементарного характера, которые должны были быть легки для понимания и постепенно подводить к общей теории, изложенной во второй части книги. Он переработал также мой первоначальный текст, обобщив его в целом ряде отношений и добавив новые параграфы.

Таким образом, окончательный вид и редакция книги принадлежат в основном д-ру Хуану; я же обсуждал текст и иногда предлагал изменения. Ему пришлось уехать до полного завершения работы над книгой, и он прислал мне оставшиеся параграфы из Китая. Я выверил весь текст и добавил ряд страниц, примечаний и несколько приложений. Последние относятся главным образом к историческому аспекту теории. Хуан часто опирался на новейшие открытия, свидетелем которых он является, тогда как я — представитель старшего поколения — помню более давние работы. Я старался смягчить это. Но тому, кто заинтересуется первоисточниками, следует обратиться к моим прежним книгам.

Настоящая книга не является только компиляцией опубликованных результатов. Подход к термодинамике решеток был намечен мною и весьма подробно разработан Хуаном. Основным его вкладом в этот раздел является обобщение теории упругости решеток на случай конечных деформаций. Я думаю, что имеющиеся в книге формулы, выражающие температурную зависимость всех параметров, описывающих упругие, пьезоэлектрические и пьезоэлектрические свойства диэлектриков, никогда ранее не приводились. Эти формулы кажутся длинными и сложными, но в действительности они просты, если только дать себе труд в них разобраться. Мы не обсуждали их подробно и предоставили это сделать тем, кто желает применить их к рассмотрению частных случаев. Целиком принадлежат Хуану феноменологическое рассмотрение дисперсии в первой части и ее детальное атомистическое рассмотрение во второй части книги, а также квантовая теория ширины инфракрасных линий и многие другие более мелкие вопросы.

Представляется не лишним упомянуть некоторые разделы динамики кристаллов, не рассмотренные в настоящей книге. Это прежде всего теория металлов, которая является самостоятельной отраслью науки, изложенной в нескольких известных руководствах [5, 6].

Затем имеется широкая область, известная под названием «теории упорядоченности и неупорядоченности», включающая теории спла-

вов и ферромагнетизма. Здесь решетка рассматривается как жесткий остов, и задача состоит в нахождении статистического равновесного распределения частиц, или свойств частиц, по фиксированным точкам решетки. Этот вопрос не имеет отношения к динамике решетки как таковой и ему посвящено несколько обзоров в литературе последних лет [7—9], и специально по поводу ферромагнетизма [10].

Не включены в книгу также такие вопросы, как теория рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов кристаллическими решетками. Значительная часть обширной литературы по этим вопросам посвящена чисто геометрической проблеме определения структур решеток. Но имеются глубокие и важные исследования распространения лучей различного рода в кристаллических решетках, учитывающие связанные с этим динамические процессы. Все эти исследования являются развитием первоначальной работы Эвальда по динамике рассеяния рентгеновских лучей. Имеются сравнительно недавние обзоры по рассеянию рентгеновских лучей и электронов в двух книгах Макса фон Лауэ [11, 12], которые содержат также разделы, посвященные взаимодействию колебаний решетки и рассеиваемых частиц. Не включая в нашу книгу эти теории, мы испытывали сожаление, так как они дают наиболее яркие эмпирические доказательства рассмотренной здесь динамики колебаний решетки. Но наличие обстоятельных обзоров по этим вопросам [10—16] делало повторение их излишним.

Следует сказать несколько слов об обозначениях. Они в основном те же, что и в моей первой книге и последующих статьях, но приспособлены к принятым в английской печати. Нашей главной заботой была экономия букв. Экспериментаторы, занимающиеся кристаллическими структурами, используют для миллеровских индексов точек решетки три буквы: h, k, l . Какое расточительство! Если бы мы следовали их примеру, то каждую букву пришлось бы употреблять во многих различных смыслах. Даже при наибольшей осторожности мы не смогли все же избежать этого полностью. Но мы надеемся, что нам удалось избежать употребления одной и той же буквы в двух различных смыслах в каждой отдельной формуле. Мы выбрали буквы x, ξ для обозначения точек в действительном пространстве, а y, η — для обозначения точек в обратном пространстве. Связь между этими пространствами выражается в терминах аффинной геометрии, как это принято в общей теории относительности. Три координаты всегда нумеруются цифрами 1, 2, 3 и обозначаются строчными греческими буквами, используемыми в качестве индексов.

Причина того, что я один написал и подписал это предисловие, заключается не только в территориальной удаленности моего соавтора, но и в моем желании подчеркнуть, что эта книга никогда не была бы закончена без его преданных и плодотворных трудов. Он сообщил мне, что подготавливает издание книги на китайском языке.

Я должен поблагодарить моего бывшего сотрудника д-ра Бхатъя за помощь, оказанную мне при просмотре и проверке текста и чтении корректур. Д-р Зиман из Оксфорда и д-р Хутон из Эдинбурга помогли мне при окончательной правке и чтении корректуры.

Я весьма обязан сэру Эрнесту Оппенгеймеру и фирме «Индустриал Дистрибьюторз» за финансовую помощь, сделавшую возможным создание этой книги, а также издательству Кларендон Пресс в Оксфорде, которое любезно выполняло все мои просьбы при подготовке и печатании книги.

М. Борн.

ЛИТЕРАТУРА

1. Born M., *Dynamik der Kristallgitter*, Berlin, 1915 (см. перевод: Борн М., *Динамика кристаллической решетки*, М., 1932).
2. Born M., *Atomtheorie des festen Zustandes*, Berlin, 1923 (см. перевод в книге Борн М., Гейперт-Майер М., *Теория твердого тела*, М.-Л., 1938).
3. Seitz F., *A Modern Theory of Solids*, New York, 1940 (см. перевод: Зейтц Ф., *Современная теория твердого тела*, М.-Л., 1949).
4. Mott N. F., Gurney R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, 1940 (см. перевод: Мотт Н., Гурни Р., *Электронные процессы в ионных кристаллах*, ИЛ, 1950).
5. Mott N. F., Jones H., *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, 1936.
6. Wilson A. H., *The Theory of Metals*, Cambridge, 2nd ed., 1953 (см. перевод первого издания: Вильсон А., *Квантовая теория металлов*, М.—Л., 1941).
7. Nix F. C., Shockley W., *Rev. Mod. Phys.*, **10**, 1 (1938).
8. Wannier J. H., *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 50 (1945).
9. Taschick L. D., Jones H. M., *Phys. Rev.*, **91**, 1131 (1953).
10. Weiss P. R., *Phys. Rev.*, **74**, 1493 (1948).
11. Max von Laue, *Röntgenstrahleninterferenzen*, Leipzig, 1941.
12. Max von Laue, *Materiewellen und ihre Interferenzen*, Leipzig, 2 Aufl., 1949.
13. Lonsdale K., *Rep. Progr. Phys.*, **9**, 252 (1942).
14. Born M., *Rep. Progr. Phys.*, **9**, 294 (1942).
15. Bacon G. E., Lonsdale K., *Rep. Progr. Phys.*, **16**, 1 (1953).
16. Lowde R. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A221** (1954).

Часть 1

**ЭЛЕМЕНТАРНАЯ
ТЕОРИЯ**

АТОМНЫЕ СИЛЫ

§ 1. Теоретическое рассмотрение

Кристаллические твердые тела отличаются от веществ в других состояниях периодическим расположением атомов; такая структура называется кристаллической решеткой. Точное описание геометрии решетки будет дано в гл. 5, § 22. Регулярность, обнаруживаемая кристаллической решеткой, по существу, является регулярностью трехмерной сетки, подразделяющей пространство на тождественные параллелепипеды. Представим себе ряд тождественных атомов, расположенных в узлах такой сетки; в этом случае мы имеем так называемую *простую решетку* (или решетку Бравэ). Промежуточные параллелепипеды, в вершинах которых расположены атомы, называются *элементарными ячейками решетки*. Таким образом, в простой решетке на каждую элементарную ячейку приходится в точности по одному атому. Если же заменить атомы подобно ориентированными молекулами, то получится структура решетки общего типа. Ясно, что на каждую ячейку приходится в этом случае столько атомов, сколько их имеется в одной молекуле. Термин «молекула» описывает здесь геометрическое расположение атомов и не обязательно обозначает действительную молекулу (группа атомов в решетке образует действительную молекулу лишь в том случае, если эти атомы связаны друг с другом сильнее, чем с остальными атомами решетки).

В Приложении I наряду с другими обычными типами решеток описана общеизвестная структура решетки NaCl. Мы отмечаем, что, несмотря на видимую кубическую симметрию структуры молекулы NaCl, элементарные ячейки должны быть выбраны в виде ромбоэдров. Векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , показанные на фиг. 30 (стр. 444), называются *базисными векторами*; они являются ребрами элементарных ячеек. Местоположения ионов Na^+ , взятые сами по себе, образуют простую решетку. С другой стороны, структура NaCl представляет собой решетку общего типа, поскольку мы можем «спарить» каждый ион Na^+ с одним из шести соседних ионов Cl^- и условно назвать эту пару «молекулой» (конечно, в этом случае не существует *действительных* молекул, так как каждый ион в решетке одинаковым образом расположен относительно каждого из своих шести соседей).

По характеру атомных сил взаимодействия кристаллические твердые тела могут быть грубо подразделены на следующие четыре главных типа: 1) ионные кристаллы; 2) ван-дер-ваальсовы кристаллы; 3) валентные кристаллы; 4) металлы.

Между типами 1—2 и 3—4 имеется существенное различие, связанное с характером элементарных единиц, из которых построены кристаллы. В общем, можно охарактеризовать эти элементарные единицы как *насыщенные* в случае первых двух типов и как *ненасыщенные* в случае двух последних типов. Типичными примерами насыщенных «единиц» являются атом (или ион), у которого все электроны расположены в замкнутых оболочках (конфигурации инертных газов), или химически насыщенная молекула. С другой стороны, атом, который легко образует ковалентные связи, является ненасыщенной «единицей». Говоря более физическим языком, волновые функции электронов ненасыщенных «единиц» при их взаимном сведении подвержены очень сильным изменениям, тогда как волновые функции насыщенных «единиц» изменяются не столь значительно. Это различие проистекает из того факта, что в ненасыщенных «единицах» либо наименьшее электронное состояние является вырожденным, либо имеются уровни энергии, близкие к основному; оба случая обеспечивают возможность перестройки электронных оболочек под действием слабых возмущений. Рассмотрение кристаллов, построенных из насыщенных «единиц», проще, в этом случае можно приближенно вычислять энергию взаимодействия по квантовомеханической теории возмущений. Одно из важных следствий теории заключается в том, что взаимодействие может рассматриваться в существенных чертах как парное, так что полная энергия решетки является суммой энергий взаимодействия элементарных единиц решетки, взятых попарно (взаимодействие двух тел). Действительно, элементарные теории применимы главным образом к рассмотрению именно этих (ионных и ван-дер-ваальсовых) кристаллов.

Ионные кристаллы. Рассмотрим, например, галоиды щелочных металлов, которые из всех реальных кристаллов наиболее близки к теоретической модели ионных кристаллов, и представим себе процесс застройки их ионных решеток. Атомы щелочных металлов Na, K, Rb, Cs (атом Li не рассматривается вследствие усложнений, обусловленных его малыми размерами [1]) имеют один валентный электрон вне заполненных оболочек; у атомов галогенов F, Cl, Br, J не хватает как раз одного электрона для заполнения самой внешней оболочки. Образум из атомов свободные ионы, перенося избыточные валентные электроны с атомов щелочных металлов на атомы галогенов. Полученные свободные ионы имеют стабильные конфигурации инертных газов; так, последовательности ионов Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и F^- , Cl^- , Br^- , J^- имеют структуру атомов инертных газов Ne, Ar, Kr, Xe. Добавочная стабильность, приобретаемая электронной конфигурацией при образовании свободных ионов из атомов, недоста-

точна для компенсации увеличения электростатической энергии, связанного с отделением валентных электронов от ионов щелочных металлов. Это ясно из сравнения первых потенциалов ионизации атомов щелочных металлов с величинами сродства к электрону для атомов галогенов (табл. 1). Однако электростатическая энергия

Таблица 1

	Na	K	Rb	Cs
Потенциал ионизации, эв	5,12	4,32	4,16	3,87
	F	Cl	Br	J
Сродство к электрону*, эв	4,15	3,72	3,50	3,14

*См. табл. 11 и 12.

в значительной мере компенсируется при последующем «сведении» ионов для образования решетки. Представим себе, что ионы «сводятся» следующим образом. Вообразим, что первоначально ионы были упорядочены в соответствии с требуемой структурой решетки, но находились так далеко один от другого, что взаимодействие их было пренебрежимо мало. Затем ионы «однородно» сближаются, так что все время поддерживается одна и та же структура решетки. Мы можем грубо считать, что ион имеет радиус, за пределами которого электронная плотность пренебрежимо мала. Тогда до своего взаимопроникновения ионы взаимодействуют друг с другом как точечные заряды $\pm e$. Электростатическая энергия решетки, состоящей из точечных зарядов, в общем случае не может быть вычислена элементарным путем; трудность возникает вследствие медленного спада кулоновского взаимодействия с расстоянием (дальнодействующие силы), что делает невозможной процедуру прямого суммирования. Общий метод вычисления этой энергии, а также более простой метод, применимый к структурам с высокой степенью симметрии, изложены в Приложении II. Здесь достаточно указать, что энергия обратно пропорциональна линейным размерам решетки. Энергия, отнесенная к одной ячейке, может быть совершенно общим образом записана для любой ионной решетки в одном из следующих видов:

$$-(ze)^2 \frac{a'}{r} = -(ze)^2 \frac{a''}{d}, \quad (1.1)$$

где ze — наименьший ионный заряд в решетке; r и d — наименьшее расстояние между двумя ионами в решетке и постоянная решетки соответственно. Каждая из этих двух величин является характеристикой размеров решетки. Величина a' (или a''), являющаяся

безразмерным числом, называется *постоянной Маделунга*; она зависит только от структуры решетки и впервые была вычислена Маделунгом [2] для реальных кристаллических решеток. Таблица значений α' (и α'') для некоторых обычных типов решеток приведена в Приложении II. Для краткости мы будем называть приведенную выше энергию *энергией Маделунга*; это электростатическая энергия взаимодействия ионов в решетке, если их рассматривать как точечные заряды.

Энергия Маделунга убывает (алгебраически) с уменьшением постоянной решетки и, следовательно, «стремится» стянуть решетку. Таким образом, ее воздействие на решетку можно охарактеризовать как притягивающее. Это притяжение не встречает противодействия, пока не начнется взаимопроникновение соседних ионов, сопровождающееся появлением других сил. Рассмотрим эффект взаимного «перекрывания» ионов. Как мы уже объяснили, благодаря особой стабильности насыщенных элементарных «единиц» для вычисления энергии могут быть применены методы теории возмущений. В первом приближении энергия равна среднему значению гамильтониана, вычисленному с волновыми функциями свободных ионов (невозмущенные волновые функции). На этой основе Левдин [3] провел исчерпывающее рассмотрение различных свойств некоторых щелочно-галлоидных решеток¹⁾. Мы, однако, воспользуемся более грубым методом, основанным на статистическом методе Томаса—Ферми—Дирака и развитым Ленцом, Гомбашом и особенно Иенсеном [6—9]. При помощи этого более простого метода легче выявить различные факторы, дающие вклад в результирующую силу.

В статистическом методе вместо волновой функции фигурирует функция плотности электронов $\rho(\mathbf{x})$; если функция плотности известна, то может быть вычислена соответствующая энергия. Для двух «перекрывающихся» ионов Ленц и Иенсен просто образуют суперпозицию функций плотности свободных ионов; иными словами, ионы считаются недеформированными. Этот метод аналогичен первому приближению квантовомеханической теории возмущений, в котором не учитываются эффекты искажения волновых функций. В методе Томаса—Ферми—Дирака²⁾ рассматриваются следующие три члена, входящие в выражение энергии:

а) *Классическая кулоновская энергия* среднего распределения заряда — $e\rho(\mathbf{x})$ плюс заряды ядер.

б) *Нулевая кинетическая энергия* электронов, обусловленная принципом исключения, согласно которому объем h^3 в фазовом пространстве (h — постоянная Планка) может вмещать не более двух электронов, так что возрастание электронной плотности ρ

¹⁾ Аналогичные расчеты для NaCl впервые выполнил Р. Ландсхофф [4, 5]

²⁾ См. также работу [10], в которой содержится общее изложение вопроса и библиография.

связано с заполнением состояний с большими импульсами. Средняя кинетическая энергия оказывается пропорциональной $\rho^{1/3}$, а кинетическая энергия, отнесенная к единице объема, равна

$$\frac{3^{5/2} \hbar^2}{40 m} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{2/3} \rho^{5/3}, \quad (1.2)$$

где m — масса электрона.

в) *Обменная энергия*, являющаяся, по существу, поправкой к случаю «а». Вычисленная классически кулоновская энергия неточна в двух отношениях. Во-первых, представление электронов в виде непрерывных облаков означает также включение в случае «а» энергии взаимодействия заряженного электронного облака с самим собой. Во-вторых, правильная квантовомеханическая антисимметричная волновая функция учитывает тот факт, что два электрона с параллельными спинами избегают близких встреч, тогда как в случае «а» этот эффект не учтен. Указанные эффекты можно учесть, добавляя, согласно Дираку, обменный член

$$-\frac{3^{1/2} e^2}{4} \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (1.3)$$

на единицу объема, где e — заряд электрона.

(Гомбаш [7] внес дальнейшую поправку, приближенно учитывая то обстоятельство, что электроны с антипараллельными спинами также избегают близких встреч вследствие их кулоновского отталкивания. Этот корреляционный эффект грубо эквивалентен увеличению обменной энергии на некоторую долю. Для наших иллюстративных целей мы будем рассматривать метод Томаса—Ферми—Дирака без этого дальнейшего усовершенствования.)

Функция электронной плотности в статистическом методе определяется из условия минимальности соответствующей энергии. Иенсен [9] рассчитал функции плотности для свободных ионов всех щелочных металлов и галогенов. Используя эти функции плотности, легко можно вычислить значения полной энергии для щелочно-галлоидных решеток на основе учета слагаемых энергии «а», «б» и «в», пренебрегая искажениями волновых функций ионов. До перекрытия ионов энергии «б» и «в» остаются, очевидно, теми же, что и для свободных ионов, но кулоновская энергия «а» включает теперь дополнительно энергию кулоновского взаимодействия ионов. Последняя величина есть не что иное, как уже обсужденная нами энергия Маделунга. При перекрытии двух ионов мы должны рассмотреть следующие поправки:

1) Поправка к энергии Маделунга, обеспечивающая правильное представление кулоновской энергии «а». Этот член описывает притяжение до тех пор, пока ни одно ядро не проникло в другой ион, ибо электронное облако любого иона, проникшего в другой ион, будет сильнее притягиваться уже к «чужому» ядру.

2) Поправка к нулевой энергии. Пусть ϱ_1, ϱ_2 соответственно обозначают первоначальные плотности, отвечающие свободным ионам, в любой точке области перекрытия. Нулевая энергия, соответствующая суперпозированной плотности, равна

$$\frac{3^{5/3} h^2}{40 m} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{2/3} (\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3},$$

тогда как тот же самый заряд в свободных ионах первоначально имеет кинетическую энергию

$$\frac{3^{5/3} h^2}{40 m} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{2/3} (\varrho_1^{5/3} + \varrho_2^{5/3}).$$

Таким образом, поправочный член равен

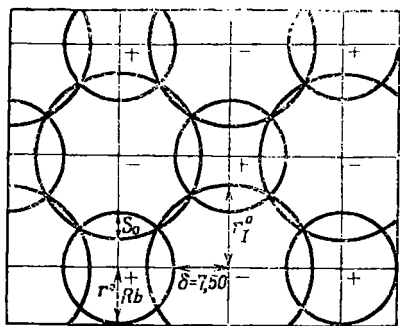
$$\frac{3^{5/3} h^2}{40 m} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{2/3} [(\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3} - \varrho_1^{5/3} - \varrho_2^{5/3}] \quad (1.4)$$

на единицу объема. Этот член положителен и возрастает с увеличением степени перекрытия, приводя, таким образом, к взаимному отталкиванию ионов.

3) Проводя то же рассмотрение, что и в предыдущем пункте, получаем следующую поправку к обменной энергии, обусловленную перекрытием :

$$-\frac{3^{4/3} e^2}{4} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/3} [(\varrho_1 + \varrho_2)^{4/3} - \varrho_1^{4/3} - \varrho_2^{4/3}] \quad (1.5)$$

на единицу объема. Это выражение отрицательно и убывает алгебраически с увеличением перекрытия. Соответствующая сила является, таким образом, притягивающей.



Ф и г. 1. Ионы в плоскостях кубической структуры RbJ [8].

На фиг. 1 показаны ионы в положениях, соответствующих нормальной постоянной решетки, в плоскости, нормальной к оси куба, для типичного ионного кристалла RbJ; на фигуре указаны радиусы, вычисленные Иенсеном для свободных ионов. Взаимно перекрываются только положительные и отрицательные ионы, являющиеся ближайшими соседями, а также отрицательные ионы, являющиеся вторыми по близости соседями. Кривые, представленные на фиг. 2, изображают взятые с обратным знаком производные (по постоянной решетки) различных слагаемых в выражении энергии как функции постоянной решетки: энергии Маделунга (VI); отдельно поправочных членов 1, 2 и 3 для

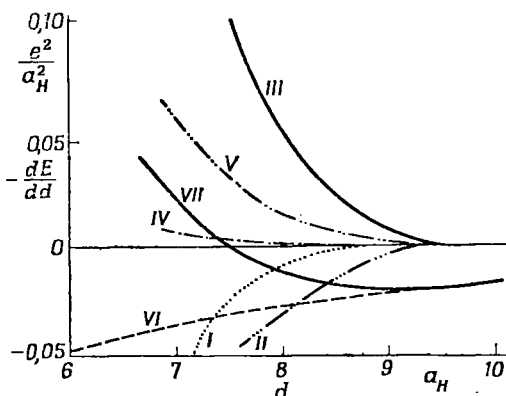
взаимодействия ближайших соседей (I, III, II); наконец, суммы поправок 1, 2 и 3 для взаимодействия отрицательных ионов, являющихся «вторыми соседями» (IV). Кривая VII является результирующей всех отдельных слагаемых.

Энергетическое слагаемое описывает притяжение, если соответствующая кривая фиг. 2 лежит ниже оси, и отталкивание — в противном случае. При больших значениях постоянной решетки играет роль только притяжение, описываемое энергией Маделунга. При

малых значениях постоянной решетки результирующая кривая поднимается над осью, показывая, тем самым, что здесь преобладает отталкивающая сила. Точка, в которой кривая пересекает ось, соответствует равновесию. Мы замечаем, что из различных слагаемых в энергии только кинетическая энергия (2) отвечает силе отталкивания. Таким образом, за характерные размеры решетки ответствен в конечном счете принцип Паули.

Все слагаемые энергии, за исключением энергии Маделунга, отвечают силам с очень коротким радиусом действия. Кривая V представляет сумму всех короткодействующих сил; мы видим, что эта сумма всегда означает отталкивание. Обычно эти силы рассматривают совместно в качестве единой силы, называемой различно: отталкивающая сила, обменная отталкивающая сила, сила Ван дер Ваальса второго рода, сила перекрытия. Мы будем применять последний термин, который нам кажется наиболее подходящим. Вследствие того, что сила перекрытия является короткодействующей, главный вклад в энергию сцепления (энергию, освобождающуюся при образовании решетки из свободных ионов) дает слагаемое Маделунга. Полная энергия сцепления численно равна площади, заключенной между результирующей кривой VII и осью; при этом доля, получающаяся за счет силы перекрытия (представленная площадью под кривой V), очевидно, мала вследствие ограниченной боковой протяженности кривой.

Хотя волномеханический метод расчета должен быть тесно связан с предшествующим рассмотрением, детальное сравнение отдельных слагаемых энергии с имеющимися данными не представ-



Фиг. 2. Отрицательные производные различных слагаемых в выражении энергии для RbJ [8]. a_H — водородный радиус.

ляется возможным. Дело в том, что принцип Паули требует «перестройки» волновых функций свободных ионов и тем самым затрудняет выделение отдельных физических факторов, подобное проделанному выше. Один из результатов применения волномеханического метода, особенно подчеркнутый Левдином, состоит в том, что часть энергии сцепления не может быть интерпретирована как возникающая в результате взаимодействия между парами частиц. Эта часть, согласно Левдину, может составлять долю порядка 10% полной энергии сцепления!

Кристаллы Ван дер Ваальса. Энергия Маделунга обращается в нуль для кристаллов, состоящих из электрически нейтральных молекул. Однако электрические взаимодействия не отсутствуют совершенно, если молекулы не являются сферически симметричными. Согласно электростатике, локализованное распределение заряда такого типа, как обнаруживаемое в молекуле, может быть описано в терминах его мультипольных моментов. Так, если обозначить через e_i элемент заряда в точке с радиус-вектором \mathbf{x}^i (отсчитанным от подходящего центра в молекуле, как начала координат), то можно определить *мультипольные моменты* соответственно как вектор и тензоры второго и более высоких рангов :

$$m_a = \sum_i e_i x_a^i \quad (\text{дипольные моменты}),$$

$$q_{\alpha\beta} = \sum_i e_i x_\alpha^i x_\beta^i \quad (\text{квадрупольные моменты}). \quad (1.6)$$

Рассмотрим две нейтральные молекулы 1 и 2 с моментами $m_a^1, q_{\alpha\beta}^1$ и $m_a^2, q_{\alpha\beta}^2$, определенными соответственно относительно своих центров, и пусть \mathbf{R} — вектор, соединяющий эти центры в направлении от молекулы 1 к молекуле 2. Кулоновская энергия взаимодействия этих двух молекул может быть выражена через моменты следующим образом :

$$\begin{aligned} & - \sum_{\alpha\beta} m_a^1 m_\beta^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial y_\alpha \partial y_\beta} \frac{1}{|\mathbf{y}|} \right]_{\mathbf{y}=\mathbf{R}} - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma} (m_a^1 q_{\beta\gamma}^2 - m_a^2 q_{\beta\gamma}^1) \left[\frac{\partial^3}{\partial y_\alpha \partial y_\beta \partial y_\gamma} \frac{1}{|\mathbf{y}|} \right]_{\mathbf{y}=\mathbf{R}} + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} q_{\alpha\beta}^1 q_{\gamma\lambda}^2 \left[\frac{\partial^4}{\partial y_\alpha \partial y_\beta \partial y_\gamma \partial y_\lambda} \frac{1}{|\mathbf{y}|} \right]_{\mathbf{y}=\mathbf{R}} - \dots \quad (1.7) \end{aligned}$$

Это выражение получено путем непосредственного разложения в ряд по координатам элементов заряда этих двух молекул. Сходимость написанного ряда, очевидно, зависит от отношения размеров молекул к расстоянию между ними $|\mathbf{R}|$. Различные члены ряда

могут быть охарактеризованы как энергии взаимодействия между различными мультиполями обеих молекул. Например, взаимодействия диполь-диполь, диполь-квадруполь, квадруполь-квадруполь отвечают членам ряда второго, третьего и четвертого порядка соответственно.

Для молекул с непрерывным распределением заряда суммирование (1.6) по элементам заряда превращается в интегрирование по плотности зарядов. Соответствующую энергию взаимодействия (1.7) будем называть статическим кулоновским взаимодействием; причина этого сейчас станет ясной.

Статические мультипольные взаимодействия, по-видимому, никогда не являются преобладающими силами сцепления в кристаллах, состоящих из нейтральных молекул. Как показал Лондон [11], за взаимное сцепление нейтральных насыщенных молекул обычно ответственна сила иной природы, известная как сила *Ван дер Ваальса*. Сила Ван дер Ваальса тесно связана с мультипольными взаимодействиями. Действительно, она получается, если рассмотреть мультипольные взаимодействия квантовомеханически. Так, выражение (1.7) должно рассматриваться как квантовомеханический оператор, в котором e_i и \mathbf{x}^i означают заряды и радиус-векторы электронов. Мы можем получить поправку первого порядка к энергии, образуя среднее значение от (1.7) по невозмущенной волновой функции системы. Последняя представляет собой просто произведение электронных волновых функций (ядра считаются фиксированными) невозмущенных молекул 1 и 2. Отсюда следует, что энергия первого порядка и есть как раз статическое кулоновское взаимодействие, описанное нами выше.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие получается при проведении процедуры теории возмущений до второго порядка. Рассмотрим взаимодействие диполь-диполь. Если обозначить электронные состояния невозмущенных молекул через i, j , а возбужденные состояния через i', j' соответственно, то энергия второго порядка выразится в виде

$$E^{(2)} = \sum_i' \sum_j' \frac{\left| \sum_{\alpha\beta} \langle i | m_{\alpha}^1 | i' \rangle \langle j | m_{\beta}^2 | j' \rangle \left[\frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha} \partial y_{\beta}} \frac{1}{|\mathbf{y}|} \right]_{\mathbf{y}=\mathbf{R}} \right|^2}{E_i + E_j - E_{i'} - E_{j'}}$$

1.8

где штрихи у сумм исключают из суммирования члены с $i' = i$ и $j' = j$. Через $E_i, E_j, E_{i'}, E_{j'}$ обозначены собственные значения энергии невозмущенных молекул, а через $\langle i | m_{\alpha}^1 | i' \rangle, \langle j | m_{\beta}^2 | j' \rangle$ — матричные элементы дипольных моментов между состояниями i, i' в молекуле 1 и между состояниями j, j' в молекуле 2. Энергия $E^{(2)}$ зависит в общем случае не только от расстояния между моле-

кулами, но и от ориентации молекул относительно соединяющего их вектора \mathbf{R} . Мы избежим этого усложнения, усредняя выражение (1.8) по различным ориентациям молекул. Имея в виду, что матричные элементы преобразуются при вращении молекул как компоненты векторов, непосредственно получаем среднее значение энергии второго порядка:

$$\overline{E^{(2)}} = - \frac{2B}{3R^6} (R = |\mathbf{R}|),$$

где

$$B = - \sum_{i'}' \sum_{j'}' \frac{(\sum_{\alpha} |\langle i | m_{\alpha}^1 | i' \rangle|^2) (\sum_{\beta} |\langle j | m_{\beta}^2 | j' \rangle|^2)}{E_i + E_j - E_{i'} - E_{j'}}. \quad (1.9)$$

Эта величина изменяется обратно пропорционально шестой степени расстояния R между молекулами. Кроме того, если молекулы находятся в своих основных состояниях, то все знаменатели в (1.9) отрицательны, так что и $\overline{E^{(2)}}$ отрицательно. Следовательно, соответствующая сила Ван дер Ваальса является силой притяжения.

Во всех случаях, кроме наиболее простых, выражение (1.9) слишком сложно для практических вычислений. Предлагались различные более или менее грубые приближения для постоянной B ; их относительную точность трудно оценить (см. по этому вопросу обзор Маргенау [12]). Мы изложим метод, принадлежащий Лондону [13], который связывает силы Ван дер Ваальса с поляризуемостью молекул.

Для получения приближения Лондона мы предположим, что возбужденные состояния i', j' , отвечающие большим матричным элементам [и, следовательно, дающие существенный вклад в сумму (1.9)], лежат в сравнительно узких энергетических интервалах. Тогда мы можем считать все знаменатели в (1.9) приблизительно одинаковыми для всех существенных членов и можем написать выражение для B :

$$B \approx \frac{[\sum_{i'}' (\sum_{\alpha} |\langle i | m_{\alpha}^1 | i' \rangle|^2)] [\sum_{j'}' (\sum_{\beta} |\langle j | m_{\beta}^2 | j' \rangle|^2)]}{A_1 + A_2}, \quad (1.10)$$

где A_1, A_2 — грубо, энергии возбуждения существенных групп состояний i', j' .

Это выражение тесно связано с электрической поляризуемостью молекул. Рассмотрим, например, молекулу 1, помещенную в постоянное электрическое поле \mathcal{E} . Рассматривая энергию взаимодействия

$$- \sum_{\alpha}^i e_i \mathbf{x}_{\alpha}^i \mathcal{E}_{\alpha} = - \sum_{\alpha}^i m_{\alpha}^1 \mathcal{E}_{\alpha}$$

как возмущение, получаем следующее выражение для возмущенной волновой функции молекулы в первом приближении :

$$\psi_i + \sum_{i'} \frac{-\left(\sum_a \langle i' | m_a^1 | i \rangle \varepsilon_a\right)}{E_i - E_{i'}} \psi_{i'}$$

где функции $\psi_i, \psi_{i'}$ — электронные волновые функции невозмущенной молекулы. Соответствующее среднее значение дипольного момента равно

$$\bar{m}_a = m_a^{(0)} + m_a^{(1)} = \langle i | m_a^1 | i \rangle - 2 \sum_{i'} \frac{\langle i | m_a^1 | i' \rangle \sum_{\beta} \langle i' | m_{\beta}^1 | i \rangle \varepsilon_{\beta}}{E_i - E_{i'}}$$

(здесь предполагается, что матричные элементы действительны). Первый и второй члены отвечают соответственно постоянному диполю $m^{(0)}$ невозмущенной молекулы и диполю $m^{(1)}$, индуцированному полем. Делая то же допущение, что и раньше при выводе формулы (1.10), можно записать компоненты индуцированного дипольного момента в виде

$$m_a^{(1)} = \frac{2 \sum_{i'} \sum_a \langle i | m_a^1 | i' \rangle \sum_{\beta} \langle i' | m_{\beta}^1 | i \rangle \varepsilon_{\beta}}{A_1}. \quad (1.11)$$

Во избежание «ориентационных» эффектов, рассмотрим компоненту индуцированного момента в направлении поля и усредним ее значение по различным ориентациям молекулы. В результате получаем

$$\frac{2}{3} \frac{\sum_{i'} \sum_a \langle i | m_a^1 | i' \rangle^2}{A_1} |\mathcal{E}| = \alpha_1 |\mathcal{E}|. \quad (1.12)$$

Коэффициент пропорциональности α_1 и есть поляризуемость. После исключения сумм матричных элементов в (1.10) с помощью поляризуемостей получаем потенциал Ван дер Ваальса в приближении Лондона :

$$\frac{C}{R^6}, \quad C = -\frac{2}{3} B = -\frac{3}{2} \left(\frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \right) \alpha_1 \alpha_2. \quad (1.13)$$

Матричные элементы дипольного момента ответственны за поглощение излучения, поэтому энергии A_1, A_2 должны выбираться в соответствии с наиболее сильными частотами поглощения молекул. Если эти частоты неизвестны, то в качестве энергий A_1, A_2 можно взять приближенно потенциалы ионизации соответствующих молекул. Значения C для некоторых одинаковых молекул, приведенные в табл. 2, вычислены Маргенау¹⁾ по приведенной выше формуле; среднее расхождение со значениями, полученными с помощью других приближений, составляет около 20%.

¹⁾ Ср. [13].

Таблица 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ
ВАН ДЕР ВААЛЬСА

Вещество	$C, \text{ эрг} \cdot \text{см}^6$	$C', \text{ эрг} \cdot \text{см}^6$	$C'', \text{ эрг} \cdot \text{см}^{10}$	$d, \text{ см}$
H	$6,1 \cdot 10^{-60}$	$32,6 \cdot 10^{-76}$	$83,1 \cdot 10^{-92}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
He	1,23	1,89	1,65	1,24
Ne	4,67	6,9	5,3	1,48
Ar	55,4	120	136	1,47
Kr	107	275	370	1,6
Xe	233	710	1120	1,74
H ₂	11,4	31	45	1,65
N ₂	57,2	120	130	1,45
O ₂	39,8	96	120	1,55
CO ₂	152	410	590	1,64
CH ₄	112	310	440	1,66
NH ₃	70	236	410	1,84
Cl ₂	321	1000	1630	1,76
HCl	111	320	480	1,69
HBr	185	600	1000	1,8
HJ	370	1360	2700	1,92

Аналогичное рассмотрение взаимодействий диполь-квадруполь и квадруполь-квадруполь дает выражения для добавочных потенциалов Ван дер Ваальса

$$-\frac{C'}{R^8}, \quad -\frac{C''}{R^{10}},$$

изменяющихся обратно пропорционально восьмой и десятой степеням расстояния соответственно. Оценки постоянных C', C'' , произведенные Маргенау [12], также приведены в табл. 2. Эти значения, вероятно, ненадежны; однако они дают представление о сравнительных порядках величин различных потенциалов Ван дер Ваальса.

В этой же таблице в последнем столбце приведены расстояния, на которых потенциал взаимодействия диполь-квадруполь сравнивается с потенциалом взаимодействия диполь-диполь. Исходя из этих данных, следует считать, что даже для ближайших соседних молекул потенциал взаимодействия диполь-квадруполь составляет лишь сравнительно малую долю потенциала взаимодействия диполь-диполь. Для более далеко отстоящих друг от друга молекул все члены в потенциале взаимодействия, кроме члена диполь-диполь, быстро становятся несущественными.

До сих пор мы рассматривали только пару молекул. Если мы аналогичным образом применим теорию возмущений к группе моле-

кул, то непосредственно получим¹⁾, что результат приближенно представляет собой сумму энергий взаимодействия молекул, взятых попарно. Иными словами, потенциалы Ван дер Ваальса приближенно аддитивны.

Инертные газы в твердом состоянии представляют собой идеальный пример кристаллов Ван дер Ваальса. Для этих нейтральных и сферически симметричных атомов статические кулоновские взаимодействия полностью отсутствуют, и единственной силой, действующей до взаимного перекрытия атомов, является сила притяжения, обусловленная потенциалом Ван дер Ваальса. Добавочные силы, возникающие вследствие перекрытия, в точности такие же, как и в случае ионных кристаллов; они складываются из членов вида «а», «б» и «в» (см. стр. 16) и по своей природе являются силами отталкивания. Характерной чертой кристаллов Ван дер Ваальса как класса кристаллов является то, что они состоят из нейтральных насыщенных молекул. Как уже упоминалось, такие молекулы связываются друг с другом главным образом силами Ван дер Ваальса. В табл. 3 энергии взаимодействия Ван дер Ваальса, вычисленные Лондоном для ряда простых молекулярных кристаллов, сравниваются с экспериментально определенными энергиями сцепления. Вычисления основаны на довольно грубых допущениях, и точные значения не важны; однако как порядок величины, так и правильные относительные величины энергии для различных веществ ясно показывают, что за сцепление в этих кристаллах действительно ответственны главным образом силы Ван дер Ваальса.

Таблица 3

ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ВАН ДЕР ВААЛЬСА

Вещество	Вычисленная энергия Ван дер Ваальса, ккал/моль	Экспериментальное значение энергии сцепления, ккал/моль
Ne	0,47	0,59
N ₂	1,64	1,86
O ₂	1,69	{ 1,89 2,06
Ar	2,08	2,03
CH ₄	2,42	2,70
NO	2,89	4,29

Вначале может показаться неожиданным, что для молекул с дипольными моментами не являются более существенными мульти-

¹⁾ См. [13]; по поводу оценки отклонения от правила аддитивности см. [14].

польные статические взаимодействия. Например, статическое взаимодействие диполь-диполь

$$- \sum_{\alpha\beta} m_{\alpha}^1 m_{\beta}^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha} \partial y_{\beta}} \frac{1}{|y|} \right)_{y=R}$$

изменяется в общем случае обратно пропорционально третьей степени расстояния; бóльший радиус этого взаимодействия должен, казалось бы, обусловить бóльший его вклад в энергию сцепления. Объяснением здесь служит сильная зависимость таких взаимодействий от направления. В отличие от взаимодействия Ван дер Ваальсова статическое взаимодействие обращается в нуль при усреднении по различным ориентациям молекул. Молекулы, помещенные в решетку, не могут быть все «благоприятно» ориентированы по отношению друг к другу.

Подведем итог. Для кристаллов, состоящих из насыщенных «элементарных единиц», энергию взаимодействия можно вычислять по теории возмущений. Для больших значений постоянной решетки первое приближение теории возмущений приводит просто к классическим кулоновским взаимодействиям, а второе приближение дает силы притяжения Ван дер Ваальса. Если «единицы» электрически заряжены, то преобладают первые из названных сил, сводящиеся главным образом к слагаемому Маделунга (ионные кристаллы); если же «единицы» электрически нейтральны, то преобладают последние (кристаллы Ван дер Ваальса). Когда атомы (ионы, молекулы) начинают «перекрываться», первое приближение теории возмущений приводит через принцип исключения к сильному отталкиванию (сила перекрытия); выражение для силы Ван дер Ваальса, появляющееся во втором приближении теории возмущений, основанном на разложении по мультиполям, менее удовлетворительно для таких близко расположенных атомов. Тем не менее из сравнения квадрупольно-дипольного и дипольно-дипольного потенциалов видно, что мультипольное разложение не нарушается полностью, так что потенциал взаимодействия диполь-диполь, вероятно, все же дает правильный порядок величины полного взаимодействия.

Относительно валентных кристаллов и металлов мы сделаем лишь такие замечания, которые имеют отношение к нашему рассмотрению.

В этих твердых телах электронные облака составляющих атомов подвергаются при взаимном сближении атомов столь радикальной перестройке, что электроны уже нельзя рассматривать как принадлежащие индивидуальным атомам, а взаимодействия атомов друг с другом даже приближенно не могут считаться парными. В валентных кристаллах электроны распределены между соседними атомами в качестве валентных связей. Число связей, которые может образовать атом, ограничено; таким образом, в то время как в ионных

кристаллах и кристаллах Ван дер Ваальса преобладают структуры решеток, обеспечивающие большое число «ближайших соседей», в валентных кристаллах максимальное число соседей равно числу валентных связей, которые может образовать атом. Кроме того, взаимодействия атома с его различными соседями взаимозависимы. Наиболее характерной чертой ковалентных связей является их зависимость от направления; атом имеет сильную тенденцию поддерживать своих соседей в определенных, друг относительно друга фиксированных направлениях. Однако у валентных кристаллов есть одна общая черта с ионными кристаллами и кристаллами Ван дер Ваальса, а именно для всех этих кристаллов решетка, рассматриваемая как целое, насыщена. Иначе говоря, первоначально ненасыщенные «элементарные единицы» валентных кристаллов, будучи «встроенными» в решетку, становятся насыщенными. Как мы увидим, этот факт позволяет рассматривать кристаллическую решетку, как обладающую эффективной потенциальной функцией для движения ядер. Существование такой потенциальной функции дает основу для общего математического метода рассмотрения кристаллических решеток, который будет изложен в части II. С формальной точки зрения валентные кристаллы отличаются от ионных кристаллов и кристаллов Ван дер Ваальса лишь большей сложностью явного выражения потенциальной функции; это различие ни в коей мере не затрагивает общей теории как таковой.

Металлы образуют столь отличный от других твердых тел класс, что мы не будем пытаться включить их в наше рассмотрение. Не только основная сила связи радикально отличается от сил в случае других твердых тел, но и многие свойства металлов, представляющие особый интерес, не имеют аналогов среди других типов твердых тел. Интересно противопоставить металлы валентным кристаллам в следующем отношении: оба типа кристаллов состоят из ненасыщенных «единиц», однако валентные кристаллы в целом насыщены, а металлическая решетка нет. Действительно, в металлах имеется практически непрерывная полоса электронных уровней энергии, примыкающих к основному состоянию. Все характерные свойства металлов являются прямым следствием ненасыщенной природы металлической решетки. Присутствие полосы электронных уровней исключает возможность рассмотрения ядерных движений с помощью потенциальной функции. Интересно отметить, что в теории металлической проводимости используются общепринятые обозначения колебаний решеток, получаемые с помощью эффективной потенциальной функции. В действительности, колебания решетки не образуют замкнутой системы, так как происходит непрерывный обмен энергией между электронными и ядерными движениями. Возможно, что объяснение явления сверхпроводимости кроется в тщательном пересмотре этой ситуации, что и предполагается в теории, выдвинутой недавно Фрелихом [15, 16].

§ 2. Радиусы ионов

В табл. 4 приведены вычисленные Иенсеном радиусы свободных ионов щелочных металлов и галогенов. Эти значения имеют смысл лишь постольку, поскольку они дают грубое представление о протяженности ионов, так как истинные волномеханические

Таблица 4

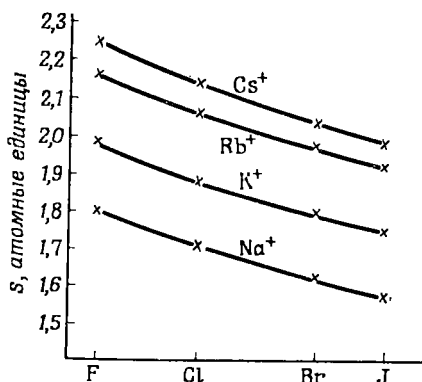
РАДИУСЫ СВОБОДНЫХ ИОНОВ И АДДИТИВНЫЕ РАДИУСЫ
(В АТОМНЫХ ЕДИНИЦАХ)

	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Свободные радиусы	2,85	3,25	3,65	3,85	5,10	5,35	5,50	5,65
Аддитивные радиусы	2,08	2,30	2,53	2,65	4,06	4,41	4,64	4,85

плотности не имеют однозначно определенных радиусов. Тем не менее, пользуясь значениями этих радиусов, Иенсен выразил расчетное равновесное расстояние между ближайшими соседними ионами в решетке через расстояние проникновения, определяемое равенством

$$s(A^+ B^-) = r_f(A^+) + r_f(B^-) - r_0(A^+ B^-), \quad (2.1)$$

где $r_f(A^+)$, $r_f(B^-)$ — радиусы рассматриваемых ионов щелочного металла и галогена соответственно, а $r_0(A^+ B^-)$ — расстояние



Ф и г. 3. Расстояния проникновения $s(A^+ B^-)$ для щелочно-галогидных соединений (по Иенсену).

между двумя ближайшими соседними ионами. Таким образом, $s(A^+ B^-)$ является мерой взаимного проникновения ближайшей пар ионов. Значения $s(A^+ B^-)$ для щелочно-галогидных соединений представлены графически на фиг. 3. При этом точки на каждой из кривых относятся к решеткам с одним и тем же щелочным ионом.

Из рассмотрения этих кривых можно вывести весьма интересное правило. Нетрудно заметить, что путем смещений по вертикали различные кривые могут быть практически совмещены. Представим себе, что такие смещения произведены, и через $\delta(A^+)$

обозначим смещение кривой, относящейся к щелочному иону A^+ . На объединенной кривой каждому галогенному иону соответствует одна-единственная точка; обозначим ординату этой точки для иона

B^- через $\delta(B^-)$. Из сказанного непосредственно следует, что расстояние проникновения может быть записано в виде

$$s(A^+ B^-) = \delta(A^+) + \delta(B^-). \quad (2.2)$$

Введем теперь вместо радиусов свободных ионов новые радиусы

$$r(A^+) = r_f(A^+) - \delta(A^+); \quad r(B^-) = r_f(B^-) - \delta(B^-). \quad (2.3)$$

Сопоставляя (2.1) и (2.2), найдем

$$r_0(A^+ B^-) = r(A^+) + r(B^-). \quad (2.4)$$

Таким образом, мы нашли для каждого иона такой радиус, что расстояния между ближайшими соседними ионами в щелочно-галогидных соединениях равны просто суммам радиусов рассматриваемых ионов. Легко заметить, однако, что вертикальные смещения — $\delta(A^+)$ не определены однозначно. Мы можем прибавить произвольную постоянную ко всем величинам $\delta(A^+)$, не нарушая справедливости вышеприведенного рассуждения; получающиеся при этом радиусы положительных ионов оказались бы увеличенными на постоянную, а все радиусы отрицательных ионов — уменьшенными на ту же постоянную. Под рубрикой «аддитивные радиусы» в табл. 4 дан возможный набор значений $r(A^+)$ и $r(B^-)$. Теоретические расстояния между ближайшими соседними ионами, вычисленные Иенсенем, сведены в табл. 5. Для сравнения там же приведены соответствующие суммы аддитивных радиусов из табл. 4. Эти два ряда значений почти (но не в точности) совпадают, так как и кривые на фиг. 3 могут быть совмещены лишь приближенно, а не точно.

Таблица 5

РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ БЛИЖАЙШИМИ СОСЕДЯМИ
И СУММЫ АДДИТИВНЫХ РАДИУСОВ
(в атомных единицах)

		Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	Расстояние между соседями	6,15	6,30	6,60	6,75
	$r(A^+) + r(B^-)$	6,14	6,36	6,59	6,71
Cl ⁻	Расстояние между соседями	6,50	6,70	6,95	7,10
	$r(A^+) + r(B^-)$	6,49	6,71	6,94	7,06
Br ⁻	Расстояние между соседями	6,75	6,95	7,20	7,35
	$r(A^+) + r(B^-)$	6,72	6,94	7,17	7,29
J	Расстояние между соседями	7,05	7,20	7,50	7,65
	$r(A^+) + r(B^-)$	6,93	7,15	7,38	7,50

Такие правила аддитивности, впервые открытые кристаллографами, приближенно справедливы для широкого класса кристаллических решеток и являются ценным подспорьем в кристаллографических анализах. Для каждого конкретного кристалла подходящие радиусы ионов могут быть определены из наблюдаемой постоянной решетки, если известно отношение радиусов. Принимая, что радиусы ионов характеризуют протяженность их электронных орбит, Вазастьерна [17] получил косвенным путем значения указанных отношений из значений молярной рефракции ионов, которая должна быть грубо пропорциональной объему иона. Таким способом он получил значения радиусов для ряда одновалентных и двухвалентных ионов. Приняв в качестве критерия правило аддитивности и произведя исчерпывающий анализ эмпирических постоянных решетки, Гольдшмидт [18, 19] позднее получил подходящие значения радиусов для большого числа ионов. Поскольку правило аддитивности, так же как и вышеприведенный анализ теоретических результатов Иенсена, определяет значения радиусов для каждой аддитивной системы (например, для щелочно-галоидного соединения) лишь с точностью до произвольной постоянной, Гольдшмидт при своем рассмотрении выбирает радиусы так, что их значения для ионов F^- и O^{--} согласуются со значениями, которые получил Вазастьерна. Такие аддитивные радиусы обычно называются радиусами Гольдшмидта. В табл. 6 приведены радиусы Гольдшмидта для некоторых ионов.

Таблица 6

РАДИУСЫ ИОНОВ (в Å)

	Гольдшмидт	Паулинг			Гольдшмидт	Паулинг	
		унивал.	кристал.			унивал.	кристал.
Li^+	0,78	0,60	0,60	Ti^{4+}	0,64	0,96	0,68
Be^{++}	0,34	0,44	0,31	Se^{--}	1,91	2,32	1,98
O^{--}	1,32	1,76	1,40	Br^-	1,96	1,95	1,95
F^-	1,33	1,36	1,36	Rb^+	1,49	1,48	1,48
Na^+	0,98	0,95	0,95	Sr^{++}	1,27	1,32	1,13
Mg^{++}	0,78	0,82	0,65	Y^{3+}	1,06	1,20	0,93
Al^{3+}	0,57	0,72	0,50	Zr^{4+}	0,87	1,09	0,80
Si^{4+}	0,39	0,65	0,41	Te^{--}	2,11	2,50	2,21
S^{--}	1,74	2,19	1,84	J^-	2,20	2,16	2,16
Cl^-	1,81	1,81	1,81	Cs^+	1,65	1,69	1,69
K^+	1,33	1,33	1,33	Ba^{++}	1,43	1,53	1,35
Ca^{++}	1,06	1,18	0,99	La^{3+}	1,22	1,39	1,15
Sc^{3+}	0,83	1,06	0,81	Ce^{4+}	1,02	1,27	1,01

Аналогичные значения радиусов получил Паулинг [1] полу-теоретическим методом. В отличие от вышеприведенного анализа

результатов Иенсена работа Паулинга, строго говоря, не показывает на теоретической основе справедливости правила аддитивности, скорее она показывает, что некоторые радиусы могут быть выведены теоретически правдоподобным путем и что применение к этим радиусам правила аддитивности действительно удовлетворительно воспроизводит экспериментальное значение постоянной решетки. Следуя Паулингу, рассмотрим ионы, принадлежащие к одному и тому же изозлектронному ряду (т. е. ионы с одинаковым числом электронов, как, например, . . . , N^{3-} , O^{2-} , F^{-} , Ne , Na^{+} , Mg^{++} , Al^{3+} , . . .). Если считать, что электроны в ионах движутся в кулоновских полях, отвечающих некоторым подходящим эффективным зарядам, то самые внешние электроны во всех этих ионах будут иметь одно и то же главное квантовое число. Кроме того, соответствующие эффективные заряды могут быть записаны как $Z - S$, где Z изменяется на единицу при переходе от некоторого иона к следующему в ряду, а постоянная экранирования S может быть приближенно определена различными способами. Грубо говоря, линейные «размеры» соответствующих волновых функций обратно пропорциональны эффективным зарядам $Z - S$ (это строго справедливо для сферически-симметричных волновых функций). Таким образом, Паулинг определяет последовательность радиусов, обратно пропорциональных $Z - S$, причем коэффициент пропорциональности выбирается так, что правило аддитивности воспроизводит эмпирическую постоянную решетки для щелочно-галогидных решеток, образованных из ионов данного ряда (например, NaF для неоноподобного ряда). Используя эмпирические значения постоянных решетки для NaF , KCl , $RbBr$, CsJ (при этом для последнего соединения принимается структура $NaCl$ с должным образом выбранным гипотетическим значением постоянной решетки), Паулинг определил таким способом последовательность радиусов ионов, имеющих структуры Ne , Ar , Kr , Xe . Он называет эти радиусы *унивалентными*. Поскольку равновесные постоянные решеток зависят от сил притяжения, обусловленных энергией Маделунга, равно как и от силы перекрытия, унивалентные радиусы не могут быть непосредственно сравнимы с радиусами Гольдшмидта вследствие непрерывного увеличения энергии Маделунга с возрастанием заряда иона при продвижении вдоль изозлектронного ряда. Паулинг интерпретирует унивалентные радиусы как радиусы, для которых *было бы* справедливо правило аддитивности, если бы структура решетки соответствовала типу $NaCl$, а энергия Маделунга имела бы значение, отвечающее унивалентным ионам.

Радиусы, сравнимые с радиусами Гольдшмидта (Паулинг называет их *кристаллическими радиусами*), могут быть выведены из унивалентных радиусов. Вначале можно представить себе воображаемую решетку, которая характеризуется унивалентной энергией Маделунга, а затем выяснить, как изменяется постоянная решетки

при возрастании энергии Маделунга до ее истинного значения. Это зависит, очевидно, от природы силы перекрытия. В следующем параграфе будет изложен метод, примененный Паулингом для пересчета унивалентных радиусов на кристаллические, и будут введены соответствующие выражения для силы перекрытия. Значения унивалентных и кристаллических радиусов Паулинга также сведены в табл. 6. Как видно из таблицы, кристаллические радиусы в общем согласуются со значениями Гольдшмидта.

В табл. 7 экспериментально определенные расстояния между ближайшими соседями в щелочно-галогидных соединениях сравниваются с суммами радиусов Паулинга для рассматриваемых ионов.

Таблица 7

НАБЛЮДЕННЫЕ РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ БЛИЖАЙШИМИ СОСЕДЯМИ*
И СУММЫ РАДИУСОВ ПАУЛИНГА (в Å)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
F ⁻	Сумма радиусов	1,96	2,31	2,69	2,84	3,05
	Наблюденные расстояния	2,01	2,31	2,67	2,82	3,01
Cl ⁻	Сумма радиусов	2,41	2,76	3,14	3,29	
	Наблюденные расстояния	2,57	2,81	3,14	3,29	
Br ⁻	Сумма радиусов	2,55	2,90	3,28	3,43	
	Наблюденные расстояния	2,75	2,98	3,29	3,43	
J ⁻	Сумма радиусов	2,76	3,11	3,49	3,64	
	Наблюденные расстояния	3,02	3,23	3,53	3,66	

*Эти значения не согласуются с теоретическими данными, приведенными в табл. 5. Это показывает, что, хотя результаты Иенсена воспроизводят правило аддитивности, абсолютные значения не являются точными (черта, обычная для приближенных теоретических рассмотрений). Сам Иенсен рассматривал правило аддитивности другим методом [20]; проведенный здесь анализ лучше согласуется с энергетическими расчетами.

§ 3. Эвристические выражения для энергий решеток

Главные взаимодействия в ионных решетках и решетках Ван дер Ваальса, а именно статическое кулоновское взаимодействие, взаимодействие Ван дер Ваальса и сила перекрытия, в основном являются силами, действующими между двумя телами. Если две частицы решетки обладают сферической симметрией, то их энергия взаимодействия является функцией $\varphi(r)$ расстояния между ними (центральная сила). Это справедливо для простых ионов, имеющих структуру инертных газов, и, вероятно, для радикалов, имеющих вращательные степени свободы (квантовомеханическое «нулевое» движение).

Понятие аддитивных парных взаимодействий является, разумеется, приближенным; как мы уже упоминали, квантовомеханические вычисления Левдина действительно указывают на то, что заметная часть энергии сцепления решетки не может быть выражена в терминах парных взаимодействий. Кроме того, в ионных кристаллах ион может быть поляризован результирующим электрическим полем, создаваемым другими ионами решетки. Влияние таких поляризаций на энергию решетки по своему характеру отличается от влияния парных взаимодействий. Рассмотрим случай трех частиц 1, 2, 3; энергия взаимодействия между частицами 1 и 2 непосредственно зависит от поляризаций, индуцированных частицей 3 в первых двух частицах. Однако во многих простых решетках эффекты поляризации в большой степени «подавляются» высокой симметрией структуры, хотя электрическое поле никогда не обращается в нуль во всем объеме иона; если ион достаточно симметрично расположен в решетке, то электрическое поле обращается в нуль в центре иона, и потому эффект поляризации мал [21]. Заметная поляризация возникает лишь при такой деформации решетки, когда разрушается ее симметрия; в дальнейшем мы обсудим явления такого характера.

Потенциал взаимодействия $\varphi(r)$ (предполагая его центральным) является суммой слагаемых, описывающих притяжение (энергии Маделунга и Ван дер Ваальса), и слагаемого, описывающего отталкивание (перекрывание волновых функций). Для последнего, как мы видели, теоретическое рассмотрение не дает простого выражения. В тех случаях, когда невозможно произвести теоретический расчет силы перекрывания, обычно прибегают к некоторым простым представлениям этой силы, предназначенным для эвристических целей. Исторически¹⁾ такие представления действительно предшествовали детальному теоретическому рассмотрению, подобному описанному в § 1. Это неудивительно, так как существование твердого состояния само по себе свидетельствует о наличии некоторых сил притяжения. С другой стороны, ясно, что должны действовать некоторые механизмы, ставящие предел упаковке атомов. В самых ранних попытках описания сил взаимодействия атомы изображались в виде твердых сфер, взаимно притягивающихся с силой, обратно пропорциональной некоторой степени расстояния. Это представление об атомах, однако, несовместимо с тем фактом, что все твердые тела более или менее сжимаемы. Таким образом, оно полезно лишь для грубого рассмотрения поведения газов и геометрических конфигураций атомов в молекулах и твердых телах.

¹⁾ Первые работы в этой области принадлежат Ми [22], Грюнайзену [23, 24], Борну и Ланде [25], Борну [26]. Изложение развития вопроса дано в т. V «Энциклопедии математики» в статье Борна (*Atomtheorie des festen Zustandes*), которая вышла также в виде отдельной книги [27].

В качестве более приемлемых форм представления энергии перекрытия часто используются следующие два выражения :

$$\frac{b}{r^n}, \quad (3.1a)$$

$$\lambda e^{-r/a}. \quad (3.1b)$$

Константы, входящие в эти выражения, должны быть определены с помощью эмпирических данных. Результаты квантовомеханических расчетов говорят в пользу экспоненциальной зависимости, тогда как обратная степенная зависимость обладает преимуществом большей простоты.

На основе выражения (3.1a) Леннард-Джонс изучал атомные силы, проводя широкие исследования поведения газов¹⁾. Воображаемый газ, состоящий из невзаимодействующих молекул, подчиняется уравнению состояния *идеального газа* :

$$p = \nu kT, \quad (3.2)$$

где ν — число молекул в единице объема ; k — постоянная Больцмана, равная $1,3806 \cdot 10^{-16}$ эрг/град.

Атомные силы могут быть исследованы по наблюдаемым отклонениям реальных газов от идеального. Уравнение состояния реального газа можно выразить в виде

$$p = \nu kT \{1 + \nu B'(T) + O(\nu^2) + \dots\}. \quad (3.3)$$

Второй член в скобках описывает наиболее существенное отклонение от (3.2). Методами статистической механики можно показать [28], что в пренебрежении квантовыми эффектами (это допустимо для достаточно высоких температур) функция температуры $B'(T)$ связана с энергией взаимодействия $\varphi(r)$ соотношением

$$B'(T) = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 (1 - e^{-\varphi(r)/kT}) dr. \quad (3.4)$$

Очевидно, что подынтегральное выражение обращается в нуль при $\varphi(r) = 0$. Таким образом, $B'(T)$, грубо говоря, — мера окружающего молекулу объема, в котором энергия молекулярного взаимодействия еще сравнима с kT . Функция $B'(T)$ очень просто связана со вторым вириальным коэффициентом, который обычно измеряется экспериментально.

¹⁾ См. гл. X работы [28], где можно найти ссылки на оригинальные работы.

Наиболее простыми для исследования являются инертные газы, для которых можно положить

$$\varphi(r) = -\frac{c}{r^6} + \frac{b}{r^n}, \quad (3.5)$$

где первый член выражает потенциал сил притяжения Ван дер Ваальса. Константы n, b, c должны иметь такие значения, чтобы функция $V'(T)$, вычисленная из (3.4), находилась в согласии с выведенной из наблюдаемых данных. Как показывает работа Леннард-Джонса, несмотря на то, что для данного n константы b и c могут быть определены с разумной степенью точности, сам показатель n может быть выбран в широких пределах. В табл. 8 приведено несколько возможных наборов значений n, b, c для Ne и Ar, определенных Бзкингом [29].

Таблица 8

СИЛЫ ПЕРЕКРЫТИЯ И СВОЙСТВА РЕШЕТОК Ne И Ar

n	b , эрг · см ⁿ	c , эрг · см ⁶	$10 r_0^3$, см	u , эв/атом	Энергия решетки, кал/моль	
Ne	9	$3,50 \cdot 10^{-82}$	$1,45 \cdot 10^{-59}$	3,15	0,0224	517
	10	$7,32 \cdot 10^{-90}$	$1,14 \cdot 10^{-58}$	3,09	0,0238	549
	12	$3,55 \cdot 10^{-105}$	$8,32 \cdot 10^{-58}$	2,99	0,0264	609
	14	$1,82 \cdot 10^{-120}$	$6,78 \cdot 10^{-58}$	2,92	0,0286	660
Экспер.	—	—	3,20	—	590	
Ar	9	$7,68 \cdot 10^{-81}$	$1,70 \cdot 10^{-58}$	3,88	0,075	1730
	10	$2,05 \cdot 10^{-88}$	$1,37 \cdot 10^{-58}$	3,82	0,0804	1854
	12	$1,62 \cdot 10^{-103}$	$1,03 \cdot 10^{-58}$	3,72	0,0886	2042
	14	$1,365 \cdot 10^{-118}$	$8,67 \cdot 10^{-59}$	3,58	0,121	2782
Экспер.	—	—	3,80	—	2030	

Все инертные газы, за исключением гелия, затвердевают при достаточно низких температурах [точки плавления: 24°K (Ne), 84°K (Ar), 117°K (Kr), 161°K (Xe)], приобретая гранецентрированную кубическую структуру (описание см. в Приложении I). Рассмотрим свойства этих кристаллов, используя силы, определенные из данных по газообразному состоянию. Можно ввести систематический способ нумерации частиц в простой решетке. Мы замечаем, что сама по себе структура решетки обеспечивает естественную систему координат (в общем случае косоугольную). Если выбрать в качестве начала координат произвольную точку решетки и использовать базисные векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ как единицы длины вдоль соответствующих осей, то соответственные координаты частиц решетки выразятся целыми числами $l(l^1, l^2, l^3)$. Те же числа могут быть использованы для нумерации элементарных ячеек, если сопоставить

частице решетки $\mathbf{l}(l^1, l^2, l^3)$ ячейку, находящуюся в ее положительном октанте. Мы будем называть $\mathbf{l}(l^1, l^2, l^3)$ индексами решетки, а ячейку $(0, 0, 0)$ — нулевой ячейкой. Поскольку все атомы в простой решетке эквивалентны, то энергия u решетки *на один атом* может быть получена из энергии взаимодействия атома $(0, 0, 0)$ со всеми остальными атомами. Так, если через $r(\mathbf{l})$ обозначить расстояние атома \mathbf{l} от начала координат, то

$$u = \frac{1}{2} \sum' \varphi(r(\mathbf{l})) = \frac{1}{2} \sum' \left\{ -\frac{c}{r(\mathbf{l})^6} + \frac{1}{2} \frac{b}{r(\mathbf{l})^n} \right\}, \quad (3.6)$$

где штрих у знака суммирования исключает член с $\mathbf{l} = 0$. Множитель $\frac{1}{2}$ учитывает тот факт, что в энергии взаимодействия $\varphi(r(\mathbf{l}))$ участвуют два атома с координатами $(0, 0, 0)$ и (l^1, l^2, l^3) . В сумме удобно выразить $r(\mathbf{l})$ в единицах расстояния r между ближайшими соседями. При этом имеем

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n}, \quad A = -\frac{c}{2} \sum' \left(\frac{r}{r(\mathbf{l})} \right)^6, \quad B = \frac{b}{2} \sum' \left(\frac{r}{r(\mathbf{l})} \right)^n. \quad (3.7)$$

Заметим, что $[r/r(\mathbf{l})]$, а следовательно, и входящие в A и B суммы являются безразмерными числами, которые полностью определяются структурой решетки и остаются постоянными при изменении размеров решетки с изменением r . Эффективные методы вычисления таких «решеточных» сумм описаны Леннард-Джонсом и Ингэмом [30], которые, в частности, вычислили суммы вида

$$\sum' \left(\frac{r}{r(\mathbf{l})} \right)^n$$

для значений n вплоть до тридцати для следующих типов решеток: простой кубической, кубической объемноцентрированной, кубической гранецентрированной, а также для решетки типа NaCl. В последнем случае суммы даются отдельно для взаимодействий между ионом Na^+ и всеми остальными ионами Na^+ и между ионом Na^+ и всеми ионами Cl^- . С помощью этих результатов, зная также b и c , можно непосредственно определить значения A и B .

В статическом равновесии энергия $u(r)$ должна иметь минимум, так что равновесное значение r равно

$$r_0 = \left\{ \frac{nB}{6A} \right\}^{1/(n-6)}. \quad (3.8)$$

Подставляя это значение в (3.7), получаем энергию решетки, приходящуюся на один атом

$$u(r_0) = -\frac{A}{r_0^6} \left\{ 1 - \frac{6}{n} \right\}. \quad (3.9)$$

Значения r_0 и энергий сцепления — $u(r_0)$ (в кал/моль) для различных комбинаций n, b, c , извлекаемых из газовых данных, также приведены в табл. 8.

Энергию сцепления — $u(r_0)$ нельзя непосредственно сравнивать с энергией сублимации при 0°K , так как, согласно квантовой механике, «нулевое» движение (нулевые колебания) сохраняется даже при температуре абсолютного нуля. Экспериментальные данные для энергии сцепления, приведенные в таблице, представляют собой суммы наблюдаемых энергий сублимации (экстраполированных к 0°K) и нулевых энергий. Мы видим, что путем соответствующего выбора показателя n можно обеспечить хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными результатами.

В кубической гранцентрированной решетке каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей. Если в выражении энергии перекрытия пренебречь всеми вкладками, кроме вносимого ближайшими соседями, то получаем

$$B = \frac{b}{2} \sum_l' \left(\frac{r_l}{r(1)} \right)^n \approx 6b.$$

Сравнивая этот результат с точными значениями (Приложение III), мы видим, что для $n = 8, 9, \dots, 14$ ближайшие соседи ответственны за 94, \dots 99,5% полной энергии перекрытия.

Поскольку для ионов газовые данные отсутствуют, в случае ионных кристаллов сила перекрытия должна быть определена только из данных по кристаллам. В простых бинарных солях ионы имеют одинаковые по величине и противоположные по знаку заряды $\pm ze$ (например, структуры NaCl, CsCl, ZnS, ZnO). Каждый ион окружен M ближайшими соседями (M — координационное число) противоположного знака. Энергия перекрытия положительных и отрицательных ионов может быть легко определена из экспериментальных данных, если пренебречь взаимным перекрытием всех частиц, кроме ближайших соседей. В этом приближении пользование экспоненциальной зависимостью (3.16) не более сложно, чем пользование обратной степенной зависимостью. Применяя экспоненциальную формулу, можно выразить энергию, приходящуюся на одну ячейку, в виде

$$u(r) = -\frac{A}{r} + B e^{-r/\rho}, \quad A = (ze)^2 a', \quad B = M \lambda_{+-}^{-1}, \quad (3.10)$$

где первый член — «притягивающая» энергия Маделунга, а ρ и λ_{+-} — константы в выражении потенциала перекрытия между обоими типами ионов. Как и ранее, r — расстояние между ближайшими соседями.

Вспоминая, что объем ячейки решетки v пропорционален третьей степени r , имеем

$$d \ln v = 3d \ln r \quad \text{или} \quad \frac{dv}{v} = \frac{3dr}{r}.$$

Для давления p и сжимаемости β легко находим

$$p = -\frac{du}{dv} = \frac{1}{3v} \left\{ -\frac{A}{r} + B \left(\frac{r}{\varrho} \right) e^{-r/\varrho} \right\}, \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{\beta} = -v \frac{dp}{dv} = \frac{1}{9v} \left\{ -\frac{A}{r} - B \left(\frac{r}{\varrho} \right) e^{-r/\varrho} + B \left(\frac{r}{\varrho} \right)^2 e^{-r/\varrho} \right\} + p. \quad (3.12)$$

Для статического равновесия $p = 0$ имеем

$$\frac{A}{r_0} = B \left(\frac{r_0}{\varrho} \right) e^{-r_0/\varrho}. \quad (3.13)$$

Полагая $r = r_0$ и $p = 0$ в (3.12) и исключая B с помощью (3.13), найдем

$$\frac{1}{\beta} = \frac{A}{9v_0 r_0} \left\{ -2 + \left(\frac{r_0}{\varrho} \right) \right\}. \quad (3.14)$$

Полагая $r = r_0$ в (3.10) и исключая B с помощью (3.13), получаем для энергии решетки

$$u(r_0) = -\frac{A}{r_0} \left\{ 1 - \left(\frac{\varrho}{r_0} \right) \right\}. \quad (3.15)$$

В табл. 9 приведены наблюдаемые расстояния между ближайшими соседями и сжимаемости для щелочно-галогидных соединений. Используя эти значения r_0 и β , можно определить ϱ из (3.14), а затем λ_{+-} и $-u(r_0)$ из (3.13) и (3.15). Вычисленные таким образом значения также приведены в таблице. Отметим, что весь этот расчет является приближенным, поскольку эмпирические значения r_0 и ϱ отвечают комнатной температуре и не относятся к решетке в состоянии статического равновесия.

Теоретическая энергия сцепления $-u(r_0)$ есть энергия, необходимая для того, чтобы разложить решетку, находящуюся в состоянии статического равновесия, на отдельные ионы. Эмпирические значения, приведенные в таблице для сравнения, получены методом, который мы изложим в конце настоящего параграфа. Таблица показывает, что между теоретическими и экспериментальными значениями существует хорошее согласие, причем теоретические значения оказываются заниженными в среднем на 4%.

Два члена в выражении (3.15) обусловлены соответственно энергией Маделунга и энергией перекрытия. В табл. 9 показано, что отношение ϱ/r_0 — порядка 1/10; поэтому значение энергии решетки

Таблица 9

ЭНЕРГИИ ПЕРЕКРЫТИЯ И ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ ШЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Веще- ство	r_{01} 10^{-8} см	l_1 10^{12} бар	r_e φ	φ_1 10^{-3} см	$\lambda + \frac{e}{10} \frac{r_{01}}{r_e}$ 10^{-12} эрг	$\lambda + \frac{e}{10} \frac{r_{01}}{r_e}$ 10^{-9} эрг	$-U(\kappa_0)$ э/ячейку	Энергия сцепления, ккал/моль				
								уравнение (3.15)	экспер.	ошибка	по Хэджинсу	ошибка
LiF	2,010	1,17	8,25	0,244	4,05	1,05	11,00	253,5	—	—	243,6	—
LiCl	2,572	3,41	7,75	0,332	3,36	0,782	8,518	196,3	201,5	—	200,2	— 1,3
LiBr	2,745	4,31	7,88	0,348	3,10	0,821	8,000	184,4	191,5	—	189,5	— 2,0
LiJ	3,000	6,01	8,02	0,374	2,79	0,849	7,337	169,1	180,0	—	176,1	— 3,9
NaF	2,310	2,11	8,03	0,288	3,62	1,11	9,541	219,9	—	—	215,4	—
NaCl	2,814	4,26	8,57	0,328	2,78	1,47	7,895	182,0	184,7	—	183,5	— 1,2
NaBr	2,981	5,08	8,95	0,333	2,52	1,94	7,494	172,7	175,9	—	175,5	— 0,4
NaJ	3,231	7,07	8,90	0,363	2,33	1,71	6,914	159,3	166,3	—	164,3	— 2,0
KF	2,665	3,30	8,82	0,302	2,85	1,94	8,371	193,0	—	—	192,5	—
KCl	3,639	5,63	9,71	0,324	2,20	3,63	7,190	165,7	167,8	—	167,9	— 0,1
KBr	3,293	6,70	9,85	0,334	2,07	3,93	6,869	158,3	161,2	—	161,3	— 0,1
KJ	3,526	8,54	10,10	0,349	1,89	4,60	6,429	148,2	152,8	—	152,4	— 0,4
RbF	2,815	4,1	8,85	0,318	2,70	1,88	7,929	182,8	—	—	183,0	—
RbCl	3,270	6,65	9,70	0,338	2,12	3,46	6,902	159,1	163,6	—	162,0	— 1,6
RbBr	3,427	7,94	9,77	0,350	2,00	3,51	6,592	151,9	158,0	—	156,1	— 1,9
RbJ	3,663	9,57	10,40	0,352	1,76	5,80	6,208	143,1	149,7	—	148,0	— 1,7
CsF	3,004	4,25	10,55	0,284	2,12	8,09	7,579	174,7	—	—	175,7	—
CsCl	3,559	5,95	11,17	0,319	1,28	9,03	6,490	149,6	157,8	—	153,1	— 4,7
CsBr	3,713	7,6	11,15	0,332	1,23	8,54	6,221	143,4	152,3	—	149,6	— 2,7
CsJ	3,95	8,57	11,65	0,340	1,11	12,67	5,868	135,2	145,4	—	142,5	— 3,2

определяется главным образом энергией Маделунга. Упомянутое выше согласие результатов подтверждает, таким образом, принципиальную правильность рассматриваемой теоретической модели для ионных решеток.

В основном те же результаты получаются при использовании обратной степенной зависимости для силы перекрытия. Тогда вместо (3.13)—(3.15) имеем

$$\frac{A}{r_0} = \frac{nB'}{r_0^n}, \quad (3.16)$$

$$\frac{1}{\beta} = \frac{A}{9v_0 r_0} (-1 + n), \quad (3.17)$$

$$u(r_0) = -\frac{A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad (3.18)$$

где $B' = Mb_{+-}$, b_{+-} , n — константы в выражении потенциала взаимодействия между двумя типами ионов. Сравнение формул (3.14) и (3.17) показывает, что $n = (r_0/\rho) - 1$; таким образом, энергия сцепления $-u(r_0)$, вычисленная по формуле (3.18), будет примерно на 10% меньше полученной ранее и, следовательно, несколько больше отклонится от результатов эксперимента.

Переход от унивалентных радиусов Паулинга к кристаллическим радиусам удобно осуществляется с помощью формулы (3.16), которую можно переписать в виде

$$r_0 = \left(\frac{nB'}{A}\right)^{1/(n-1)}.$$

При увеличении ионных зарядов от $\pm e$ до $\pm ze$ величина A умножается на z^2 . Следовательно, кристаллические радиусы могут быть получены путем умножения соответствующих унивалентных радиусов на $\{1/z\}^{2/(n-1)}$.

В вышеприведенном расчете энергии решетки мы не учитывали ни потенциалов Ван дер Ваальса, ни потенциалов перекрытия между частицами, не являющимися ближайшими соседями. Кроме того, приведенные в таблице экспериментальные значения энергии сцепления относятся к решетке при абсолютном нуле температур, а не к решетке в состоянии статического равновесия. Таким образом, для сравнения теоретической энергии сцепления с соответствующими экспериментальными данными нужно из каждого ее значения вычесть энергию нулевых колебаний.

Заметим, что энергия сцепления для ионных кристаллов в пределах от 100 до 1000 раз больше, чем для инертных газов в кристаллическом состоянии. В соответствии с этим нулевая энергия для ионных кристаллов сравнительно весьма незначительна. Порядок величины ее оценивается в 1 ккал/моль для щелочно-галогидных соединений [31]. Таким образом, учет энергии нулевых колебаний

увеличивает среднее расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями энергии сцепления на величину, немного меньшую 1%.

Проведя тщательный анализ оптических данных, Майер [32] оценил потенциалы Ван дер Ваальса взаимодействия ионов в щелочно-галогидных соединениях. Энергия (приходящаяся на одну ячейку), обусловленная взаимодействиями Ван дер Ваальса диполь-диполь и диполь-квадруполь, может быть записана соответственно как $-C/r^6$, $-D/r^8$, где, как и ранее, r — расстояние между ближайшими соседями. Оцененные Майером значения C и D сведены в табл. 10, где приведены также соответствующие вклады в энергию

Таблица 10

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАН ДЕР ВААЛЬСА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ РИШЕТКАХ

Вещество	Li F	LiCl	LiBr	LiJ	NaF	NaCl	NaBr	Na J	KF	KCl
$C, 10^{-80} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6 \dots$	18	113	183	363	46	180	271	482	167	452
$D, 10^{-78} \text{ эрг} \cdot \text{см}^8 \dots$	11	104	190	470	31	180	300	630	150	560
Энергия Ван дер Ваальса, ккал/моль.....	4,5	6,3	7,0	8,2	4,9	5,9	6,3	6,8	7,6	7,6
Поправка к энергии, ккал/моль [уравнение (3.19)] ...	0,7	1,0	1,1	1,3	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5
Вещество	KBr	KJ	RbF	RbCl	Rb Br	Rb J	Cs F	Cs Cl	Cs Br	Cs J
$C, 10^{-80} \text{ эрг} \cdot \text{см}^6 \dots$	605	924	228	691	898	1330	495	1530	2070	2970
$D, 10^{-78} \text{ эрг} \cdot \text{см}^8 \dots$	800	1420	290	960	1340	2240	600	2600	3600	5800
Энергия Ван дер Ваальса, ккал/моль.....	7,6	7,8	9,1	9,1	9,0	9,0	10,9	12,2	12,8	12,8
Поправка к энергии, ккал/моль [уравнение (3.19)] ...	1,6	1,6	1,6	1,8	1,8	2,0	2,5	3,0	3,2	3,4

сцепления решетки. Мы видим, что взаимодействия Ван дер Ваальса возрастают с увеличением размера ионов; вклад этих взаимодействий в энергию сцепления щелочно-галогидных решеток составляет от 4 до 10 ккал/моль. Эти вклады в энергию не следует, однако, непосредственно прибавлять к полученным ранее теоретическим оценкам энергий сцепления. Действительно, если мы включим члены $-C/r^6$, $-D/r^8$ в выражение энергии (3.10) и произведем те же выкладки, что и ранее, то увидим, что в окончательном выраже-

нии для энергии (3.15) появятся следующие дополнительные члены (с точностью до величин первого порядка относительно C и D):

$$\frac{\left[\left(\frac{r_0}{\rho}\right) - 6\right]^2 + 6}{\left(\frac{r_0}{\rho}\right)^2} \left(\frac{C}{r_0^3}\right) - \frac{\left[\left(\frac{r_0}{\rho}\right) - 8\right]^2 + 8}{\left(\frac{r_0}{\rho}\right)^2} \left(\frac{D}{r_0^3}\right). \quad (3.19)$$

Таким образом, изменения в оценках энергий сцепления оказываются гораздо меньшими, чем действительный вклад взаимодействий Ван дер Ваальса; так, для $r_0/\rho = 10$ множители в выражении (3.19) равны соответственно 0,22 и 0,12. Причина этого ясна: включение членов Ван дер Ваальса в формулу (3.10) вносит соответствующие изменения в наши оценки потенциалов перекрытия; увеличение же последних в большей степени компенсирует вклад взаимодействий Ван дер Ваальса до тех пор, пока r_0/ρ еще сравнимо с показателями степени потенциалов Ван дер Ваальса 6 и 8. Поправка (3.19) также приведена в табл. 10; ее значение изменяется в пределах от 1 до 3 ккал/моль.

Аналогичные обстоятельства играют преобладающую роль при рассмотрении потенциалов перекрытия частиц, не являющихся ближайшими соседями. Так, если мы включим в выражение энергии (3.10) член $B' \exp\{-\sqrt{2}(r/\rho)\}$ ($\sqrt{2}r$ — расстояние между вторыми по близости соседями в решетке NaCl), описывающий полный вклад в энергию, возникающий благодаря перекрытию вторых по близости соседей, то найдем, что в окончательном выражении энергии (3.15) появляется добавочный член (с точностью до первого порядка относительно поправки):

$$(3 - 2\sqrt{2})B' \exp\left\{\sqrt{2} \frac{r_0}{\rho}\right\} = 0,17 B' \exp\left\{\sqrt{2} \frac{r_0}{\rho}\right\}. \quad (3.20)$$

Впоследствии мы увидим, что полные энергии перекрытия вторых по близости соседей оказываются в большинстве случаев меньше 1/5 энергий перекрытия ближайших соседей. Эти последние энергии, как мы уже видели, составляют $\sim 1/10$ энергий сцепления. Следовательно, величина $B' \exp\{\sqrt{2}(r_0/\rho)\}$ составляет менее 2% от энергии сцепления, и поправка (3.20) уменьшит теоретические оценки энергий сцепления на величину, заведомо меньшую 1%.

Итак, для заданных r_0 и β оценка энергии сцепления, основанная на простом выражении (3.10), должна быть весьма точной. Дальнейшее усовершенствования, основанные на учете добавочных членов в энергии, могут заметно изменить оценки потенциалов перекрытия, но не изменят существенно оценку энергии сцепления. Это заключение справедливо до тех пор, пока быстрота изменения с r добавочных членов в выражении энергии сравнима с быстротой изменения потенциалов перекрытия. Существенного уменьшения с среднего расхождения между теоретическими и эксперименталь-

ными значениями энергии сцепления можно ожидать лишь за счет уточнения значений β и r_0 . Уменьшение β вызывает рост отношения r_0/ρ [ср. (3.14)] и тем самым косвенно увеличивает энергию сцепления [ср. (3.15)]; уменьшение значения r_0 увеличивает энергию сцепления аналогичным образом [ср. (3.15)]. Действительно, значения β и r_0 для решетки в состоянии статического равновесия отличаются от их значений для комнатной температуры именно в этих направлениях. Это обстоятельство будет подробнее обсуждено в следующем параграфе.

Для определения потенциалов перекрытия ионов одного сорта, которые никогда не бывают ближайшими соседями, очевидно, недостаточно знать только β и r_0 . Используя известные упругие постоянные для NaCl и KCl, Борн и Броди [33] частично определили взаимодействия между ионами одного сорта. Они получили неправдоподобный результат, что соответствующие потенциалы являются притягивающими. Это произошло, вероятно, вследствие малости взаимодействий между вторыми по близости соседями, и на их оценки сильно влияет любая неточность метода. Обычные методы рассмотрения потенциалов взаимного перекрытия ионов в общем случае зависят от систематического способа построения потенциалов, причем руководящим для метода построения является представление об ионных радиусах. Мы коротко изложим методы этого типа, которые развили Леннард-Джонс [34, 35]¹⁾, Паулинг и Борн, Майер и Хэггинс [1, 36, 31, 37].

Работа Леннард-Джонса имела целью установление связи между потенциалами перекрытия ионов и потенциалами перекрытия атомов инертных газов. Последние же потенциалы, как мы видели, могут быть выведены из наблюдаемых вторых вириальных коэффициентов этих газов.

Для лобового столкновения двух твердых сфер расстояние наибольшего сближения между их центрами равно сумме радиусов этих сфер. Для атомов, взаимодействие которых описывается отталкивающим потенциалом b/r^n , соответствующее расстояние является функцией энергии столкновения W (т. е. полной кинетической энергии в системе координат, движущейся вместе с центром инерции частиц), а именно $(b/W)^{1/n}$. Если атомы тождественны, то каждому из них можно приписать кинетический радиус $1/2 (b/W)^{1/n}$. Метод Леннард-Джонса основан на следующих допущениях:

1. Для каждого иона может быть определен кинетический радиус таким образом, чтобы при лобовом столкновении двух ионов расстояние их наибольшего сближения равнялось сумме соответствующих радиусов.

2. Кинетические радиусы изоэлектронных ионов пропорциональны размерам соответствующих электронных облаков, в качестве

¹⁾ См. также [28], гл. X и [1], стр. 355—363.

практической меры которых Леннард-Джонс воспользовался ионными радиусами, полученными Вазастьерна из величин молярной рефракции.

Рассмотрим случай иона i . Пусть отношение его радиуса по Вазастьерна к радиусу изоэлектронного ему атома инертного газа равно q_i ; из допущения 2 следует, что его кинетический радиус может быть записан как

$$\frac{q_i}{2} \left(\frac{b_i^0}{W} \right)^{1/n}, \quad (3.21)$$

где b_i^0 — константа b в выражении потенциала взаимного перекрытия атомов инертных газов (индекс i обозначает атом инертного газа в изоэлектронном ряду иона i), так что $\frac{1}{2}(b_i^0/W)^{1/n}$ — кинетический радиус атома инертного газа. На этой стадии Леннард-Джонс не фиксирует показатель степени n , а рассматривает b_i^0 как функцию n , которая может быть определена из газовых данных. Для потенциала взаимодействия $b_{ij}/r^{n_{ij}}$ между двумя ионами i и j показатель степени n_{ij} определяется путем интерполяции из показателей степени, характерных для соответствующих им изоэлектронных атомов инертных газов ($n = 11, 9, 10, 11$ для Ne, Ar, Kr, Xe). Константа b_{ij} определяется тогда из допущения 1:

$$\left(\frac{b_{ij}}{W} \right)^{1/n_{ij}} = \left\{ \frac{q_i}{2} \left(\frac{b_i^0}{W} \right)^{1/n_{ij}} + \frac{q_j}{2} \left(\frac{b_j^0}{W} \right)^{1/n_{ij}} \right\}$$

или

$$b_{ij}^{1/n_{ij}} = \frac{1}{2} \{ q_i (b_i^0)^{1/n_{ij}} + q_j (b_j^0)^{1/n_{ij}} \}, \quad (3.22)$$

где в качестве b_i^0 и b_j^0 следует взять значения, соответствующие показателю степени n_{ij} .

Хотя вышеизложенный метод и не свободен от произвола, но значения постоянных решетчатых энергий сцепления и коэффициентов сжимаемости для щелочно-галлоидных соединений и постоянные решетки бинарных солей двухвалентных ионов Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} с O^{--} , S^{--} , Se^{--} , Te^{--} , вычисленные Леннард-Джонсом, оказываются в удовлетворительном согласии с наблюдаемыми значениями. Полученные таким способом константы, входящие в выражения потенциалов взаимного перекрытия для большого числа ионов, протабулированы Леннард-Джонсом и Дентом [39]. Первоначальный анализ данных по инертным газам был произведен Леннард-Джонсом до того, как Лондон выдвинул теорию сил Ван дер Ваальса, и показатель степени для притягивающих потенциалов был принят равным 4. Это несколько влияет на потенциалы перекрытия для инертных газов, на которых основаны константы в выражениях сил взаимодействия между ионами. Впоследствии Фаулер [28] пересмотрел значения этих констант с помощью метода, разработанного ранее Леннард-Джонсом. Вместо того чтобы использовать значения, извлеченные из газовых данных, Фаулер принял

все показатели степени n_{ij} равными 9 и определил константы b_i^j для атомов инертных газов косвенным путем, используя экспериментальные значения расстояний между ближайшими соседями в решетках NaF, KCl, RbBr, CsJ. Таблица исправленных значений приведена в его книге по статистической механике.

Для щелочно-галогидных соединений Паулинг предложил следующее выражение потенциалов перекрытия :

$$\beta_{AB} B_0 \frac{(r_A + r_B)^{n-1}}{r^n} \quad (n = 9), \quad (3.23)$$

где, как и у Фаулера, принято одинаковое во всех случаях значение 9 для показателя степени. Множитель β_{AB} возникает из некоторых квантовомеханических расчетов и зависит только от зарядов взаимодействующих ионов; $\beta_{++} = 1,25$, $\beta_{+-} = 1,00$, $\beta_{--} = 0,75$ при следующем выборе радиусов и константы B_0 :

	Li+	Na+	K+	Rb+	Cs+	F-	Cl-	Br-	J-
$r, 10^{-8} \text{ см} \dots\dots$	0,607	0,958	1,331	1,484	1,656	1,341	1,806	1,951	2,168

$$B_0 = 0,02909 e^2$$

Паулинг показал, что вычисленные расстояния между ближайшими соседями для семнадцати щелочно-галогидных соединений со структурой NaCl практически точно согласуются с весьма точными экспериментальными значениями. Это особенно замечательно, если учесть, что отклонения литиевых солей от правила аддитивности доходят, по порядку величины, до 10%. Указанные отклонения обусловлены существенной ролью сил отталкивания между вторыми по близости соседями в этих солях, в которых радиусы галогенных ионов в 2—3,5 раза больше радиуса иона лития.

Пользуясь формулой (3.23), найдем, что приходящаяся на одну ячейку энергия перекрытия за счет ближайших соседей в решетке типа NaCl равна

$$\frac{6B_0(r_+ + r_-)^8}{r^9},$$

а энергия перекрытия за счет вторых по близости соседей равна

$$\frac{6B_0}{(\sqrt{2}r)^9} \{1,25(2r_+)^8 + 0,75(2r_-)^8\}.$$

Деля второе из этих выражений на первое, получаем отношение

$$R = \frac{\text{Энергия перекрытия «вторых соседей»}}{\text{Энергия перекрытия «первых соседей»}} = \\ = \frac{1}{2^{4,5}} \left\{ 1,25 \left(\frac{2\varphi}{1+\varphi} \right)^8 + 0,75 \left(\frac{2}{1+\varphi} \right)^8 \right\}, \quad (3.24)$$

которое зависит только от отношения радиусов $\varrho = r_+/r_-$. Эта зависимость характеризуется следующими значениями:

$\varrho = 0,3$	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
$R = 1,06$	0,58	0,33	0,20	0,10	0,09	0,14

Мы видим, таким образом, что для солей калия, рубидия и цезия энергия перекрытия за счет вторых по близости соседей составляет менее 20% энергии перекрытия за счет ближайших соседей. С другой стороны, в солях лития обе эти энергии сравнимы, а для крайнего случая LiJ они приблизительно одинаковы.

Наиболее полно разработанную попытку расчета свойств кристаллов, исходя из выбранных подходящим образом потенциалов взаимодействия, можно найти в ряде цитированных работ Борна, Майера, Гельмгольца и Хэггинса. Для потенциалов взаимного перекрытия ионов Борн и Майер предложили выражение

$$\beta_{AB} b e^{(r_A + r_B - r)/\varrho}, \quad (3.25)$$

где β_{AB} — тот же множитель, что и в (3.23). Зависимость этого выражения от радиусов диктуется правилом аддитивности. Рассмотрим, например, приближенное уравнение (3.13) (в нем пренебрегается всеми членами, кроме взаимного перекрытия ближайших соседей!), где константа B теперь должна быть заменена выражением $M\beta_{+-} b$ эксп $[(r_+ + r_-)/\varrho]$, т. е.

$$\frac{A}{r_0} = \left(\frac{r_0}{\varrho}\right) M\beta_{+-} b e^{(r_+ + r_- - r_0)/\varrho}$$

или, что эквивалентно,

$$r_+ + r_- - r_0 = \varrho \left\{ \ln \frac{A}{b\beta_{+-} M\varrho} - 2 \ln \left(\frac{r_0}{\varrho}\right) \right\}. \quad (3.26)$$

Правая часть этого равенства не очень заметно различна для разных щелочно-галлоидных решеток, поскольку, как видно из табл. 9, величина ϱ составляет всего около 1/10 значения r . При переходе от LiF к RbJ значение r_0 изменяется в 1,8 раза, а соответствующее изменение правой части (3.26) равно приблизительно 0,3 Å, что составляет около 1/10 от r_0 . Следовательно, b может быть выбрано, например таким, чтобы правая часть равенства (3.26) приблизительно равнялась нулю для всех случаев

$$r_+ + r_- \approx r_0;$$

формула (3.25) таким образом приближенно воспроизводит правило аддитивности. [Конкретный выбор b в действительности, как нетрудно видеть, не необходим. Влияние введения иного значения b в потенциал (3.25) может быть нейтрализовано постоянной, добавляемой ко всем радиусам положительных или ко всем радиусам отрицательных ионов, входящим в формулу.]

Константам в выражениях потенциалов можно было бы приписать значения, например такие, которые давали бы наилучшую «подгонку» значений r_0 и β для всех щелочно-галлоидных решеток в состоянии статического равновесия. Однако поскольку r_0 и β для статических решеток недоступны прямому наблюдению, Борн и Майер использовали другой метод, основанный на допущении, принадлежащем Гильдебранду [40]¹⁾, а именно, что при конечных температурах энергия решетки состоит из двух частей, из которых одна зависит только от объема решетки, а другая — только от температуры. Тогда из термодинамических соотношений следует, что первая и вторая производные энергии решетки $u(r)$ могут быть выражены через непосредственно наблюдаемые величины

$$\frac{du(r)}{dr} = \frac{3vT}{r\beta} \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (3.27)$$

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} = \frac{9v}{r^2 \beta} \left\{ 1 + \frac{T}{\beta} \left[\left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T \right] + \frac{2}{3} \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\}, \quad (3.28)$$

где расстояние r между ближайшими соседями, равно как и все величины в правых частях, может относиться к произвольной температуре. Заметим, что эти соотношения являются аналогами (для конечных температур) прежних уравнений (3.11), (3.12) ($p = 0$), определяющих производные $u(r)$ при статически равновесном значении r_0 ; уравнения (3.27) и (3.28) действительно сводятся к прежним уравнениям при $T = 0$. В качестве $u(r)$ вышеупомянутые авторы рассматривали энергию Маделунга, потенциалы взаимного перекрытия (3.25) ближайших и вторых по близости соседей, а также диполь-дипольный и диполь-квадрупольный потенциалы Ван дер Ваальса. Константы, входящие в потенциалы перекрытия, определяются так, чтобы получилось наиболее близкое совпадение с величинами (3.27) и (3.28) (взятыми при комнатной температуре) для всех щелочно-галлоидных решеток. Значения этих констант, определенные Хэггинсом, таковы:

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$r_+ = 0,570 \text{ \AA}$	0,940	1,235	1,370	1,510
F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	
$r_- = 1,050$	1,435	1,560	1,750	
$b = 10^{-12} \text{ эрг}, \quad \varphi = 0,3333 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$				(3.29)

Соответствующие вычисленные энергии сцепления также приведены в табл. 9. Мы видим, что согласие с экспериментальными значениями

¹⁾ Обсуждение точности метода см. в работе [41].

весьма удовлетворительное, тем более, что экспериментальные значения подвержены возможным ошибкам порядка нескольких *ккал/моль*.

Вернемся к обсуждению способа получения экспериментальных значений энергии сцепления. Энергия сцепления есть разность энергий совокупности рассоединенных ионов и кристаллической решетки при абсолютном нуле температур. Будем формально рассматривать рассоединенные ионы как ионные газы при абсолютном нуле температур. Мы найдем требуемую разность энергий, рассматривая последовательно ряд изменений состояний, который приводит от решетки при 0°K , в конечном счете, к ионным газам при 0°K . Проходя последовательно через эти изменения, удобнее рассматривать изменения не энергии E , а тепловой функции $H = E + PV$. Рассмотрим, таким образом, следующие изменения состояния и соответствующие им изменения H^1). (В последующем изложении скобки $[\]$, $(\)$ означают вещества в кристаллическом и газообразном состояниях соответственно при давлении в 1 *атм*. Символы, не заключенные в скобки, означают элементы в их естественном состоянии при указанной температуре.)

I. $[A^+B^-]_{0^\circ\text{K}} \rightarrow [A^+B^-]_{298^\circ\text{K}}$: нагревание решетки от 0 до 298°K (комнатная температура). Соответствующее значение ΔH получается интегрированием теплоемкости, которая может быть оценена во всех случаях.

II. $[A^+B^-]_{298^\circ\text{K}} \rightarrow [A]_{273^\circ\text{K}} + B_{298^\circ\text{K}}$: разделение кристалла на чистый металл и галоген в его естественном состоянии, которым в большинстве случаев является двухатомный газ. Здесь ΔH — теплота образования соли.

III. $[A]_{298^\circ\text{K}} \rightarrow (A)_{298^\circ\text{K}}$: возгонка (сублимация) металла. Теплота возгонки ΔH может быть выведена косвенным путем из давления паров расплавленного металла при высоких температурах, теплоты плавления и теплоемкостей конденсированных фаз вплоть до высоких температур.

IV. $B_{298^\circ\text{K}} \rightarrow (B)_{298^\circ\text{K}}$: превращение галогена из его естественного состояния в одноатомный газ. Соответствующее значение ΔH можно вывести из энергии диссоциации двухатомной молекулы.

V. $(A)_{298^\circ\text{K}} \rightarrow (A)_{0^\circ\text{K}}$ и $(B)_{273^\circ\text{K}} \rightarrow (B)_{0^\circ\text{K}}$. Считая газы приближенно идеальными, получаем $\Delta H = - (5/2) RT$ на 1 *моль*.

VI. $(A)_{0^\circ\text{K}} \rightarrow (A^+)_{0^\circ\text{K}} + e$: удаление валентных электронов из щелочных атомов. Соответствующее изменение энергии, отнесенное к одному атому, равно потенциалу ионизации.

¹⁾ Исторически этот метод был впервые предложен и применен Борном [42] и представлен графически Габером [43]; его часто называют циклом Борна—Габера.

Подробности см. в работах [44] и [45]. В этих двух работах рассматриваются ионные решетки и вводятся кулоновские силы (постоянная Маделунга).

VII. $e + (B)_{0^\circ\text{K}} \rightarrow (B^-)_{0^\circ\text{K}}$: электроны добавляются к атомам галогенов с образованием отрицательных ионов. Энергия на один атом равна $-E$, где E — сродство к электрону; последнее было определено для Cl, Br и J Майером и его сотрудниками [46—48].

Поскольку тепловая функция и энергия при 0°K совпадают, сумма всех ΔH в вышеперечисленных изменениях дает экспериментальную оценку энергии сцепления. Экспериментальные значения энергии сцепления для щелочно-галогидных соединений и использованные экспериментальные данные приведены в табл. 11.

Таблица 11

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ СЦЕПЛЕНИЯ
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Все значения энергии отнесены к 1 молю соли и даны в ккал.)

Вещество	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	Энергия сцепления = (I)+(II)+(III)+(IV)+(V)+(VI)+(VII)
LiF	1,4	145,2	38,3	31,8	-2,9	123,8	—	—
LiCl	2,0	97,4	38,3	28,8	-2,9	123,8	-85,8	201,6
LiBr	2,5	83,6	38,3	26,7	-2,9	123,8	-80,5	191,5
LiJ	2,8	64,9	38,3	25,5	-2,9	123,8	-72,4	180,0
NaF	1,9	136,1	26,0	31,8	-2,9	117,9	—	—
NaCl	2,4	98,3	26,0	28,8	-2,9	117,9	-85,8	184,7
NaBr	2,5	86,2	26,0	26,7	-2,9	117,9	-80,5	175,9
NaJ	2,8	69,4	26,0	25,5	-2,9	117,9	-72,4	166,3
KF	2,2	134,1	21,65	31,8	-2,9	99,5	—	—
KCl	2,5	104,1	21,65	28,8	-2,9	99,5	-85,8	167,8
KBr	2,7	94,0	21,65	26,7	-2,9	99,5	-80,5	161,2
KJ	2,8	78,6	21,65	25,5	-2,9	99,5	-72,4	152,8
RbF	2,5	133,1	19,92	31,8	-2,9	96,0	—	—
RbCl	2,8	104,8	19,92	28,8	-2,9	96,0	-85,8	163,6
RbBr	2,9	95,9	19,92	26,7	-2,9	96,0	-80,5	158,0
RbJ	3,0	80,6	19,92	25,5	-2,9	96,0	-72,4	149,7
CsF	2,7	131,8	19,11	31,8	-2,9	89,5	—	—
CsCl	2,8	106,3	19,11	28,8	-2,9	89,5	-85,8	157,8
CsBr	2,9	97,5	19,11	26,7	-2,9	89,5	-80,5	152,3
CsJ	3,0	83,6	19,11	25,5	-2,9	89,5	-72,4	145,4

Если сродство к электрону неизвестно, вышеприведенное рассмотрение может быть использовано для определения величин сродства к электрону, исходя из теоретических значений энергии

сцепления¹⁾. Поскольку различные соли одного и того же электроотрицательного элемента (галогена в случае щелочно-галогидных соединений) дают, таким образом, каждая свою отдельную оценку сродства к электрону, согласие между этими различными значениями служит контролем всего метода.

Рассмотрим случай фтора. Из данных табл. 9 и 11 можно сразу вывести следующие значения (в ккал) (табл. 12):

Таблица 12

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ ДЛЯ ФТОРА

Энергия сцепления (по Хэ-ггину)	243,6	215,4	192,5	183,0	175,7
Сумма от (I) до (VI) (табл. 11)	337,6	310,8	286,3	280,4	272,0
Сродство F к электрону	94,0	95,4	93,8	97,4	96,3
Среднее	95,4				

Шерман [45] определил таким способом сродство к электрону для кислорода, серы и селена (по отношению к образованию двухвалентных ионов!) из теоретических значений энергий сцепления соответствующих солей со щелочно-земельными элементами Mg, Ca, Sr, Ba. Используя эти значения и величины сродства к электрону для галогенов, он рассчитал энергии сцепления для большого числа соединений. Расхождения с экспериментальными значениями он рассматривал как меру степени отклонения ионной структуры от идеальной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., Cornell, 1948 (см. перевод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, М., 1947).
2. Madelung E., Phys. Zs., **19**, 524 (1918).
3. Löwden P., A Theoretical Investigation into some Properties of Ionic Crystals, Uppsala, 1948.
4. Landshoff R., Zs. f. Phys., **102**, 201 (1936).
5. Landshoff R., Phys. Rev., **52**, 246 (1937).
6. Lenz W., Zs. f. Phys., **77**, 713 (1932).
7. Gombás P., Zs. f. Phys., **121**, 523 (1943).
8. Jensen H., Zs. f. Phys., **77**, 722 (1932).
9. Jensen H., Zs. f. Phys., **101**, 141, 164 (1932).
10. Gombás P., Theorie und Lösungsmethod. des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Basel, 1950 (см. перевод: Гомбаш П., Проблема многих частиц в квантовой механике, ИЛ, 1952 и 1953).

¹⁾ Это было сделано в первых статьях М. Борна [26, 42], которые явились началом всех этих исследований и содержат первое определение сродства к электрону.

11. London F., *Zs. phys. Chem.*, **11**, 222 (1930).
12. Margenau H., *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939).
13. London F., *Zs. f. Phys.*, **63**, 245 (1930)
14. Kun Huang, *Avril Rhys*, *Chin. Journ. Phys.* (1951).
15. Fröhlich H., *Phys. Rev.*, **19**, 845 (1950).
16. Fröhlich H., *Proc. Roy. Soc.* **A215**, 291 (1952).
17. Wasastjerna J. A., *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.*, **38**, 1 (1923).
18. Goldschmidt V. M., *Skrifter det Norske Videnskaps Akad.*, No. 2 (1926).
19. Goldschmidt V. M., *Skrifter det Norske Videnskaps Akad.*, N 8 (1927).
20. Jensen H., Meyer-Gossler G., Rohde H., *Zs. f. Phys.*, **110**, 277 (1938).
21. Neugebauer T., Gombás P., *Zs. f. Phys.*, **89**, 480 (1934).
22. Mie G., *Ann. d. Phys.* (4), **11**, 657 (1903).
23. Grüneisen E., *Ann. d. Phys.*, **26**, 393 (1908).
24. Grüneisen E., *Ann. d. Phys.*, **39**, 257 (1912).
25. Born M., Landé A., *Verh. d. Deut. Phys. Ges.*, **20**, 210 (1918).
26. Born M., *Verh. d. Deut. Phys. Ges.*, **21**, 13 (1919).
27. Born M., *Atomtheorie des festen Zustandes*, Berlin, 1923 (см. перевод в книге: Борн М. и Гепперт-Майер М., Теория твердого тела, М. — Л., 1938).
28. Fowler R. H., *Statistical Mechanics*, 2nd ed., Cambridge, 1936.
29. Buckingham R. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A168**, 264 (1938).
30. Lennard-Jones J. E., Ingham A. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A107**, 636 (1925).
31. Huggins M. L., *Journ. Chem. Phys.*, **5**, 143 (1937).
32. Mayer J. E., *Journ. Chem. Phys.*, **1**, 270 (1933).
33. Born M., Brody E., *Zs. f. Phys.*, **11**, 327 (1922).
34. Lennard-Jones J. E., *Proc. Roy. Soc.* **A106**, 452 (1924).
35. Lennard-Jones J. E., *Proc. Roy. Soc.*, **109**, 584 (1925).
36. Born M., Mayer J. E., *Zs. f. Phys.*, **75**, 1 (1932).
37. Huggins M. L., Mayer J. E., *Journ. Chem. Phys.*, **1**, 643 (1933).
38. Huggins M. L., *Journ. Chem. Phys.*, **15**, 212 (1947).
39. Lennard-Jones J. E., Dent B. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A112**, 230 (1926).
40. Hildebrand J. H., *Zs. f. Phys.*, **67**, 127 (1931).
41. Huang K., *Phil. Mag.*, **42**, 202 (1951).
42. Born M., *Verh. d. Deut. Phys. Ges.*, **21**, 679 (1919).
43. Haber F., *Verh. d. Deut. Phys. Ges.*, **21**, 750 (1919).
44. Mayer J. E., Helmholtz W., *Zs. f. Phys.*, **75**, 19 (1912).
45. Sherman J., *Chem. Rev.*, **11**, 93 (1932).
46. McCallum K. J., Mayer J. E., *Journ. Chem. Phys.*, **11**, 56 (1943).
47. Doty P. M., Mayer J. E., *Journ. Chem. Phys.*, **12**, 323 (1944).
48. Sutton P. P., Mayer J. E., *Journ. Chem. Phys.*, **3**, 20 (1935).

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ

§ 4. Простое приближенное рассмотрение термодинамических свойств решетки

Хорошо известно, что в классической механике при возмущении системы частиц, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, система совершает некоторые колебания, такие, что каждая частица остается вблизи своего равновесного положения. Для описания колебательных движений можно ввести совокупность координат q_i , являющихся линейными функциями смещений частиц и изменяющихся независимо друг от друга, каждая как синусоидальная функция времени $A_i \sin(2\pi \nu_i t + \delta_i)$ (частота ν_i определяется природой действующих сил, а A_i, δ_i — произвольные постоянные). Такие координаты называются *нормальными координатами* системы, а описываемые ими соответствующие движения — *нормальными колебаниями*. Число их, очевидно, должно равняться числу степеней свободы системы, а именно должно быть втрое больше числа частиц. Во многих отношениях колебательная система полностью эквивалентна собранию независимых простых гармонических осцилляторов с соответствующими частотами ν_i . В частности, возможные квантовомеханические уровни энергии идентичны в обоих случаях. Согласно статистической механике, уровни энергии системы полностью определяют ее термодинамические функции. Так, свободная энергия Гельмгольца

$$F = E - TS \quad (E - \text{энергия}; S - \text{энтропия}) \quad (4.1)$$

в самом общем виде равна

$$F = -kT \ln Z. \quad (4.2)$$

Здесь Z — *статистическая сумма*, или *сумма состояний*¹⁾, которая представляет собой сумму множителей Больцмана, соответствующих всем возможным уровням энергии системы:

$$Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}, \quad (4.3)$$

где ϵ_i — собственные значения оператора энергии.

¹⁾ В оригинале «функция распределения». Мы пользуемся терминами, чаще употребляемыми в русской литературе. — *Прим. перев.*

Для собрания независимых осцилляторов можно получить величины свободной энергии, согласно (4.2) и (4.3), сначала для отдельных осцилляторов, а затем просуммировать их. Собственные значения энергии осциллятора с частотой ν_i равны

$$\frac{1}{2} h\nu_i, \quad \frac{3}{2} h\nu_i, \quad \frac{5}{2} h\nu_i, \quad \dots,$$

так что соответствующие статистическая сумма и свободная энергия равны

$$Z_i = e^{-\frac{1}{2}(h\nu_i/kT)} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-sh\nu_i/kT} = \frac{e^{-\frac{1}{2}(h\nu_i/kT)}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}, \quad (4.4)$$

$$F_i = \frac{1}{2} h\nu_i + kT \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}). \quad (4.5)$$

Для кристаллической решетки с частотами нормальных колебаний ν_i , $\sum_i F_i$ определяет ту часть ее свободной энергии, которая отвечает колебательным движениям. Полная свободная энергия включает, кроме того, энергию U статической решетки, в которой каждая ее частица занимает свое среднее положение; таким образом,

$$F = U + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + kT \sum_i \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}). \quad (4.6)$$

При деформации твердого тела происходят сдвиги средних положений частиц, вследствие чего изменяются частоты ν_i , равно как и статическая энергия U . Мы будем рассматривать здесь изотропное изменение объема V как единственный вид деформации; таким образом, в формуле (4.6) как ν_i , так и U следует рассматривать как функции V .

Из свободной энергии $F(V, T)$, как функции V и T , могут быть выведены с помощью термодинамических соотношений все термодинамические свойства, связанные с изменением объема и температуры. Так, энтропия равна

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (4.7)$$

так что энергия E имеет вид

$$E = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + kT \sum_i \frac{h\nu_i/kT}{e^{h\nu_i/kT} - 1}. \quad (4.8)$$

Теплоемкость при постоянном объеме получается дифференцированием энергии по температуре

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k \sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2}. \quad (4.9)$$

При $T = 0^\circ \text{К}$ последний член в (4.8) обращается в нуль, так что энергия сводится к сумме энергии U статической решетки и энергии нулевых колебаний $\frac{1}{2} \sum_i h \nu_i$, о которой упоминалось выше.

При высоких температурах, таких, что $kT \gg h \nu_i$, мы можем разложить члены сумм (4.8) и (4.9) в ряд по степеням $h\nu_i/kT$, в результате чего получаем

$$E \approx U + \frac{1}{2} \sum_i h\nu_i + 3kT \times (\text{Число частиц}), \quad (4.10)$$

$$C_V \approx 3k \times (\text{Число частиц}), \quad (4.11)$$

поскольку полное число нормальных координат втрое больше числа частиц. Эти соотношения выражают классический закон распределения энергии (энергия, приходящаяся на каждую колебательную степень свободы, равна kT) и вытекающий из него закон теплоемкости Дюлонга и Пти. Таким образом, эти законы справедливы только при достаточно высоких температурах, когда нормальные колебания находятся в столь высоких возбужденных состояниях, что квантовые эффекты становятся несущественными.

Уравнение состояния, связывающее параметры состояния p , V , T , следует из термодинамического соотношения

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (4.12)$$

Таким образом, подставляя в (4.12) выражение (4.6) для свободной энергии, получаем

$$p = - \frac{dU}{dV} - \sum_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right) h \frac{d\nu_i}{dV}. \quad (4.13)$$

Поскольку ν_i и U следует рассматривать как известные функции V , выражение (4.13) дает требуемое соотношение между p , V , T . Вместо производных от частот часто бывает удобно вводить безразмерные величины

$$\gamma_i = - \frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} = - \frac{V}{\nu_i} \frac{d \nu_i}{dV}. \quad (4.14)$$

Уравнение состояния, будучи выражено через эти величины, принимает вид

$$p + \frac{dU}{dV} = \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i \left\{ \frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right\}. \quad (4.15)$$

Действительные нормальные колебания в кристаллах по своему характеру очень сложны, но для целей построения термодинамических функций оказались удачными некоторые весьма грубые приближения.

Простейшее возможное приближение обычно называют *моделью Эйнштейна* [1]. В этой модели принимается, что все частоты колебаний ν_i одинаковы (строго говоря, это могло бы иметь место лишь в том случае, если бы частицы в простой решетке совершали колебания независимо одна от другой и притом каждая изотропно около своего среднего положения). Пусть N — число ячеек в 1 моле, а n — число частиц в каждой ячейке. Тогда энергия, приходящаяся на 1 моль, и молярная теплоемкость могут быть получены непосредственно из выражений (4.8) и (4.9), если положить в них все частоты ν_i равными ν_0 :

$$E = N \left\{ u(\nu) + 3nkT \left[\frac{1}{2} \xi + \frac{\xi}{e^\xi - 1} \right]_{\xi = (\Theta_E/T)} \right\}, \quad (4.16)$$

$$C_V = 3Nnk \left[\frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} \right]_{\xi = (\Theta_E/T)}; \quad (4.17)$$

здесь $u(\nu) = U/N$ — статическая энергия решетки, приходящаяся на одну ячейку, а

$$\Theta_E = \frac{h\nu_0}{k} \quad (4.18)$$

есть параметр, имеющий размерность температуры и называемый *эйнштейновской характеристической температурой*. В этой модели теплоемкость как функция температуры зависит только от одного параметра — от Θ_E . Заметим, что Nn , поделенное на число атомов в молекуле, есть число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$, одинаковое для всех веществ. Таким образом, если измерять температуру для каждого вещества в должным образом выбранных единицах ($\sim \Theta_E$), то теплоемкость, поделенная на число атомов в молекуле, является для всех веществ одной и той же функцией приведенной температуры. Согласие этой теории с опытом мы обсудим позднее, в связи с результатами более совершенной теории Дебая.

С физической точки зрения модель Эйнштейна представляется весьма нереалистичной для одноатомного вещества, в котором все атомы эквивалентны. Дело в том, что каждый атом удерживается в своем положении равновесия только благодаря своему взаимо-

действию с окружающими атомами и, следовательно, никоим образом не может колебаться независимо от них. Иначе обстоит дело в случае молекулярного кристалла. Для начала рассмотрим двухатомный газ, у которого частота колебаний атомов в молекуле равна ν_0 . Таким образом, в газовой фазе часть свободной энергии точно описывается моделью Эйнштейна. Кроме того, имеются, конечно, вклады в свободную энергию за счет поступательного и вращательного движения молекул. Когда молекулы сжаты в кристаллическую решетку, может случиться, как это имеет место у молекулярных кристаллов, что молекулы удерживаются вместе гораздо более слабыми силами, чем те, которые связывают атомы в молекуле. Атомы внутри каждой молекулы будут колебаться относительно друг друга с приблизительно той же частотой, как и раньше, что дает вклад эйнштейновского типа в свободную энергию. С другой стороны, свободные поступательное и вращательное движения молекул при образовании решетки исчезают и преобразуются в характеристические колебания решетки; соответствующие вклады в свободную энергию не могут быть правильно описаны с помощью модели Эйнштейна. Именно эти последние колебания более адекватно описываются в модели Дебая, к рассмотрению которой мы вскоре перейдем.

Предварительно рассмотрим более подробно наилучший способ описания колебательных частот для макроскопической системы. Для макроскопического образца число колебательных частот, разумеется, огромно. При этом оказываются существенными не столько отдельные частоты, сколько число частот, попадающих в тот или иной конкретный частотный интервал ($\nu, \nu + \Delta\nu$). Обозначим это число через $N(\nu) \Delta\nu$. Когда образцы столь велики, что число ячеек близ поверхности составляет лишь пренебрежимую долю полного их числа N , $N(\nu) \Delta\nu$ становится практически пропорциональным N . Более точно это означает, что предел

$$f(\nu) \Delta\nu = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(\nu) \Delta\nu}{N} \quad (4.19)$$

существует; функцию $f(\nu)$, определяемую этим пределом, будем называть *функцией распределения частот*. Непосредственно из рассмотрения соответствующих степеней свободы следует, что $f(\nu)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 3n. \quad (4.20)$$

Для 1 моля вещества имеем тогда $N(\nu) = Nf(\nu)$, где N , как и ранее, — число ячеек в 1 моле. Используя функцию распределения частот, можно выразить (4.8) и (4.9) через интегралы

$$E = N \left\{ u(\nu) + kT \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \left(\frac{h\nu}{kT} \right) f(\nu) d\nu \right\}, \quad (4.21)$$

$$C_V = Nk \int_0^{\infty} \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 f(\nu) d\nu. \quad (4.22)$$

[Во избежание усложнений за счет поверхностных эффектов при рассмотрении молярных величин не имеется в виду действительный образец в 1 моль. Вместо этого мы представляем себе очень большие образцы и делим соответствующие экстенсивные (объемные) величины — энергию, теплоемкость и т. д. — на число содержащихся в образце молей. Под молярными величинами понимаем тогда пределы этих нормированных значений для бесконечно больших образцов. Таким образом, интегральные формы (4.21) и (4.22) представляют собой точные выражения молярных величин E и C_V .]¹⁾

В модели Дебая [2] принимается, что

$$\begin{aligned} f(\nu) &= C\nu^2 & \text{для } \nu < \nu_m \\ &= 0 & \text{для } \nu > \nu_m, \end{aligned} \quad (4.23)$$

где ν_m (максимальная частота) — параметр, характерный для данного вещества. Мы вскоре перейдем к обсуждению физического смысла вышеприведенной функции распределения частот; вначале рассмотрим соответствующие выражения для энергии и теплоемкости. Коэффициент пропорциональности C в (4.23) не произволен; его значение непосредственно следует из условия нормировки для $f(\nu)$

$$C \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{C\nu_m^3}{3} = 3n, \quad \text{или} \quad C = \frac{9n}{\nu_m^3}. \quad (4.24)$$

Подставляя (4.23) и (4.24) в (4.21) и (4.22), получаем энергию, отне-

¹⁾ Определение функции распределения частот $f(\nu)$ может быть принципиально произведено по экспериментальным данным о температурной зависимости теплоемкости. Задача сводится к решению интегрального уравнения (4.22) для $f(\nu)$. Однако, как показывает подробный анализ [см. Ли ф ш и ц И. М., ЖЭТФ, 26, 551 (1954)], хотя формулы обращения могут быть записаны в замкнутой форме, решение является неустойчивым, т. е. малые неточности в значениях теплоемкости могут сильно видоизменить $f(\nu)$. Поэтому из экспериментальных данных можно извлечь лишь сведения о «сглаженной» плотности

$$f_a(\nu) = \frac{1}{2a} \int_{\nu-a}^{\nu+a} f(\nu) d\nu, \quad \text{причем необходимая экспериментальная точность тем}$$

выше, чем меньше интервал «сглаживания» (т. е. усреднения) a . — Прим. ред.

сенную к 1 молю, и молярную теплоемкость

$$E = N \left\{ u(v) + 9 nkT \left[\left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^\xi - 1} \right) \xi^3 d\xi \right] \right\}, \quad (4.25)$$

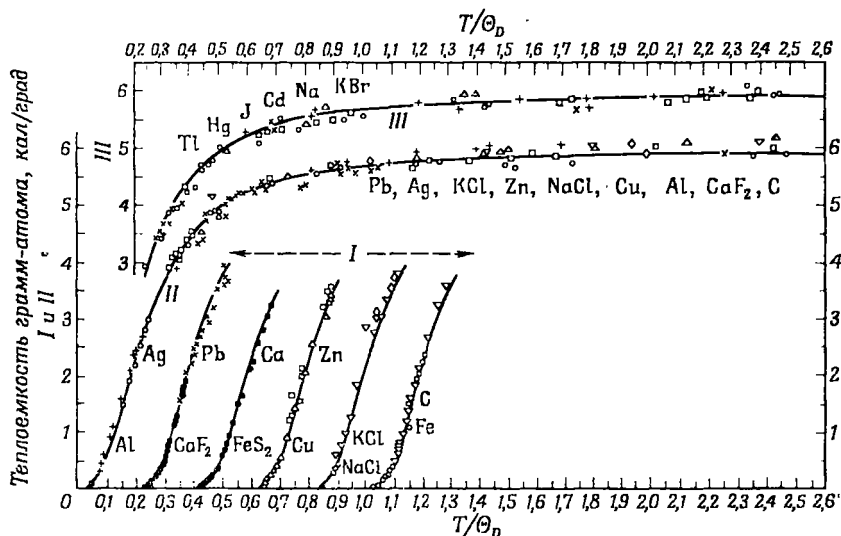
$$C_V = 9 N nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} \xi^4 d\xi, \quad (4.26)$$

где

$$\Theta_D = \frac{h \nu_m}{k}. \quad (4.27)$$

В этом случае характеристическим параметром является величина Θ_D , называемая обычно *дебаевской температурой*.

Согласно этой теории, имеется также универсальная кривая зависимости теплоемкости от температуры, получающаяся, если



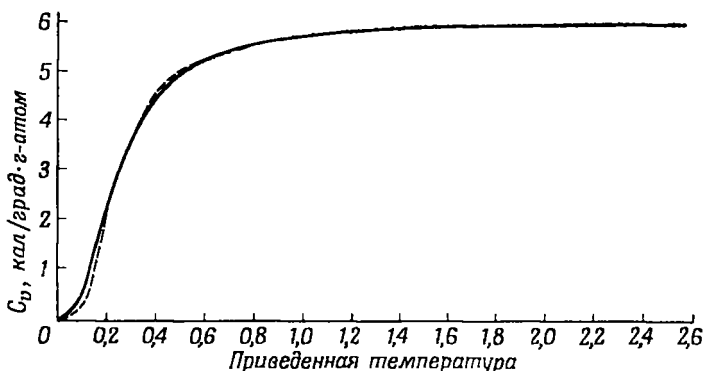
Ф и г. 4. Экспериментальные и дебаевские значения теплоемкости.

разделить теплоемкость каждого данного вещества на число атомов в молекуле и выразить температуру в подходящих единицах ($\sim \Theta_D$). На фиг. 4 показано, насколько хорошо экспериментальные значения укладываются на кривую Дебая с должным образом подобранными значениями Θ_D ; использованные значения Θ_D приведены в табл. 13.

Таблица 13
ДЕБАЕВСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Pb	Tl	Hg	J	Cd	Na	KBr	Ag	Ca
88	96	97	106	168	172	177	215	226
KCl	Zn	NaCl	Cu	Al	Fe	CaF	FeS	C
230	235	281	315	398	453	474	645	1860

Кривые I, II и III представляют собой идентичные кривые, сдвинутые друг относительно друга во избежание излишнего скопления экспериментальных точек. Согласие между кривой Дебая и экспериментальными точками оказывается, как видим, замечательно близким. На фиг. 5 сравниваются значения теплоемкости Эйнштейна и



Фиг. 5. Сравнение моделей Дебая (сплошная кривая) и Эйнштейна (пунктирная кривая).

Дебая, причем Θ_D выбрано равным $0,75 \Theta_E$. Обе кривые практически совпадают всюду, за исключением области очень низких температур, где кривая Эйнштейна резко падает до значений, которые оказываются слишком малы. Близкое совпадение кривых Дебая и Эйнштейна, несмотря на радикальное различие наборов частот, постулируемых в каждой из двух теорий, показывает, что тепловые свойства решетки нечувствительны к виду распределения частот, за исключением области очень низких температур. В этом состоит главная причина замечательного успеха этих простых теорий.

Если не знать атомного строения твердых тел, то они представляются упругим континуумом, который рассматривается в классической теории упругости. При таком рассмотрении кристаллической решетки действительно получается дебаевское распределение

частот. Хорошо известно, что все движения, происходящие в упругом континууме, могут быть разложены на упругие волны вида

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = A \mathbf{n} \sin(2\pi \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} - 2\pi \nu t + \delta), \quad (4.28)$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ — смещение среды в точке \mathbf{x} в момент t . Выражение (4.28) описывает плоскую волну с частотой ν , со смещениями, направленными вдоль единичного вектора \mathbf{n} (*вектор поляризации*), с волновой нормалью, параллельной \mathbf{y} , и волновым числом, равным $|\mathbf{y}|$; \mathbf{y} называется вектором волнового числа¹⁾; A и δ — обычные произвольные величины амплитуды и фазы, связанные с колебательным движением. Для любого заданного \mathbf{y} имеются три независимых рода упругих волн со взаимно перпендикулярными векторами поляризации \mathbf{n}_i ($i = 1, 2, 3$) и, в общем случае, различными частотами ν_i . Соответствующие фазовые скорости

$$c_i = \frac{\nu_i}{|\mathbf{y}|} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.29)$$

и векторы поляризации \mathbf{n}_i зависят от направления вектора \mathbf{y} , но не от его величины. Заметим, что благодаря присутствию произвольной фазы δ в выражении (4.28) аналогичная косинусоидальная волна не представляет собой дополнительного независимого рода колебаний; кроме того, фиксируя, как мы это делаем здесь, определенный знак члена, содержащего ν_i , можно рассматривать \mathbf{y} и $-\mathbf{y}$ как два отдельных колебания, соответствующие двум идентичным бегущим волнам, распространяющимся в противоположных направлениях.

Выражение (4.28) представляет собой решения уравнений движения теории упругости и не обязательно описывает нормальные колебания. Нормальные колебания для конкретного образца являются линейными комбинациями вышеприведенных решений (с той же частотой), удовлетворяющими граничным условиям на поверхности (например, закрепленной, свободной и т. д.). Однако, когда образец достаточно велик, распределение нормальных колебаний по частотам практически перестает зависеть²⁾ от формы образца или

¹⁾ Обычный волновой вектор равен $2\pi \mathbf{y}$. — *Прим. перев.*

²⁾ Кроме «объемных» волн существуют еще особые поверхностные колебания решетки [см. Ли ф ш и ц И. М., Розенцвейг Л. Н., ЖЭТФ, 18, 1012 (1948); Розенцвейг Л. Н., Ученые записки ХГУ, 2, 19 (1950); Ли ф ш и ц И. М., Розенцвейг Л. Н., Известия АН СССР, серия физич., 12, 667 (1948)].

В случае длинных акустических волн они представляют собой хорошо известные релеевские волны, быстро затухающие вглубь кристалла. Для сложных решеток существуют также поверхностные «оптические» волны.

Такие поверхностные волны приводят к дополнительным оптическим эффектам. Они изучены в цитированных выше работах. Изменение граничных условий радикально меняет характер поверхностных волн и может, в частности, повести к их исчезновению (это имеет место именно в случае «циклических» граничных условий). — *Прим. ред.*

от конкретных наложенных граничных условий¹⁾). Для нашей цели проще всего взять большой кубический образец объема V и наложить граничное условие, состоящее в том, что соответственные точки на противоположных гранях куба должны двигаться совершенно одинаковым образом. Большое преимущество этого способа состоит в том, что нам не приходится брать комбинаций решений вида (4.28); в качестве нормальных колебаний можно выбрать такие решения, которые имеют следующие волновые числа:

$$\mathbf{y} = \frac{1}{\sqrt{V}} (n_1, n_2, n_3) \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ — целые числа}). \quad (4.30)$$

В самом деле, такие решения, очевидно, удовлетворяют требуемому граничному условию. Заметим, в частности, что если представить эти разрешенные значения \mathbf{y} точками в пространстве вектора \mathbf{y} , то эти точки распределяются с однородной плотностью (размерность ее есть обратный объем в \mathbf{y} -пространстве!), равной V .

Вышеприведенное граничное условие, известное под названием *периодического граничного условия*, было впервые предложено Борном [4]. Мы можем интерпретировать это условие и иначе, как циклическое условие, что позволяет непосредственно обобщить его на случай решетки. Таким образом, вместо конечного образца представим себе бесконечно протяженную среду. Поскольку в этом случае нет границы для отражения бегущих волн, все решения (4.28) описывают разрешенные колебания среды. Очевидно, что эти колебания не могут быть пронумерованы, поскольку \mathbf{y} может принимать непрерывное множество значений. Условие (4.30) описывает, так сказать, процедуру взятия пробы. Вообразим, как и прежде, кубический объем V , но теперь он будет частью бесконечно протяженной среды. К этому объему мы отнесем те колебания, которые повторяют периодически по всей среде картину колебаний внутри куба. Поскольку геометрическая конфигурация всей среды в этих движениях полностью определяется конфигурацией в кубе, число таких колебаний, очевидно, должно воспроизводить число динамических степеней свободы в кубе. Кроме того, как легко доказать, если длину ребра куба увеличить в s раз и, следовательно, объем его — в s^3 раз, то число колебаний, относящихся к кубу в любом заданном интервале частот, возрастет в s^3 раз. Следовательно, увеличивая куб таким образом неограниченно, мы должны будем «охватить» все большее и большее число колебаний в среде, тогда как распределение частот остается тем же (постоянный множитель, как, например, s^3 , не влияет на это распределение). Таким образом, законность изложенной процедуры «взятия пробы» представляется правдоподобной, а вышеприведенное рассмотрение степеней свободы дает возмож-

¹⁾ См. также [3]. Изящное доказательство этого результата недавно было дано Р. Пайерсом (см. Приложение IV).

ность связать колебания с конечным объемом. Колебания, приписанные таким образом кубу V , очевидно, те же, что и ранее, т. е. колебания с волновыми числами (4.30).

В случае идеального изотропного твердого тела два колебания ($i = 1, 2$) для заданного \mathbf{y} являются поперечными ($\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2 \perp \mathbf{y}$) и имеют одинаковую частоту $\nu_1 = \nu_2 = \nu_t$; остающееся колебание ($i = 3$) — продольное ($\mathbf{n}_3 \parallel \mathbf{y}$) и имеет другую частоту ν_l . В силу изотропии, фазовые скорости

$$c_1 = c_2 = \frac{\nu_l}{|\mathbf{y}|} = c_t, \quad c_3 = \frac{\nu_t}{|\mathbf{y}|} = c_l \quad (4.31)$$

являются постоянными, не зависящими от направления и величины \mathbf{y} . Таким образом, поперечные колебания с частотами в интервале от ν до $\nu + \Delta \nu$ занимают сферическую оболочку в \mathbf{y} -пространстве, объем которой равен

$$4 \pi y^2 \Delta y = \frac{4 \pi r^2}{c_t^3} \Delta \nu.$$

Число разрешенных значений \mathbf{y} в этой оболочке получается умножением ее объема на плотность V изображающих точек

$$\frac{4 \pi V}{c_t^3} \nu^2 \Delta \nu.$$

Поскольку каждому значению \mathbf{y} отвечают два поперечных колебания, то число последних в интервале частот от ν до $\nu + \Delta \nu$ равно

$$\frac{8 \pi V}{c_t^3} \nu^2 \Delta \nu. \quad (4.32)$$

Точно таким же путем находим, что число продольных колебаний в том же интервале частот равно

$$\frac{4 \pi V}{c_l^3} \nu^2 \Delta \nu. \quad (4.33)$$

Когда мы будем рассматривать колебания применительно к действительным атомным решеткам, станет ясно, что волновое число $|\mathbf{y}|$ не может возрастать неограниченно; действительно, все различные нормальные колебания заключены в интервале значений $|\mathbf{y}|$ от нуля до $1/a$, где a — порядок величины линейных размеров ячейки решетки. Очевидно, что такой предел должен существовать, поскольку в противном случае число колебаний, определенное формулами (4.32) и (4.33), было бы бесконечным, а не равным числу степеней свободы атомов в объеме V . Одним из разумных способов учета этого обстоятельства является рассмотрение только колебаний (4.32) и (4.33), лежащих внутри сферы \mathbf{y} -пространства с центром в начале координат, причем радиус сферы определяется так, чтобы получалось правильное число степеней свободы. Заметим, что вследствие различия скоростей поперечных и продольных волн это

означает обрезание спектра частот поперечных и продольных колебаний (4.32) и (4.33) на двух различных максимальных частотах. Однако обычно избирается более прямой путь — обрезание спектров частот как продольных, так и поперечных колебаний на одной и той же частоте ν_m . Такая процедура, как видим, приводит непосредственно к применявшейся нами функции распределения частот (4.23). Этот последний метод кажется несколько произвольным; но поскольку различие обоих методов обрезания колебательных спектров касается только колебаний с очень малыми длинами волн, для которых рассмотрение на основе теории упругости в любом случае незаконно, использование того или другого метода не имеет особого значения.

Складывая (4.32) и (4.33) и сравнивая результат с $Nf(\nu)$, а также вводя величину объема, приходящегося на одну ячейку, $v = V/N$, получаем

$$f(\nu) = 4\pi v \left(\frac{2}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} \right) \nu^2. \quad (4.34)$$

Коэффициент пропорциональности, как мы видели, связан с обрезочной частотой ν_m соотношением (4.24); поэтому

$$4\pi v \left(\frac{2}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} \right) = \frac{9n}{\nu_m^3}, \quad (4.35)$$

что следует из условия нормировки. Максимальная частота, а следовательно, и дебаевская температура могут быть, таким образом, вычислены, исходя из скоростей упругих волн. Поскольку кристаллические твердые тела никогда не бывают изотропными, можно только грубо проверить вышеприведенное соотношение, заменяя $(2/c_1^3 + 1/c_2^3)$ следующим средним значением по всем направлениям распространения (ср. § 6):

$$\frac{1}{4\pi} \int \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} + \frac{1}{c_3^3} \right) d\omega, \quad (4.36)$$

где c_1, c_2, c_3 — фазовые скорости для заданного направления распространения. Рассчитанные таким способом для нескольких соединений дебаевские температуры сравниваются в табл. 14 с упомянутыми ранее значениями, определенными путем согласования измеренных значений теплоемкостей с кривой Дебая.

Таблица 14

СРАВНЕНИЕ ДЕБАЕВСКИХ ТЕМПЕРАТУР, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ИЗ УПРУГИХ И ТЕПЛОВЫХ ДАННЫХ

	KCl	NaCl	CaF	FeS
Из тепловых данных ...	230	281	474	645
Из упругих данных	227	305	510	696

После подробного рассмотрения колебаний решетки мы вернемся к более обстоятельному изучению теории Дебая.

Используя распределения частот Эйнштейна и Дебая, легко найдем соответствующие выражения для свободной энергии

$$F = N \left\{ u(v) + 3nkT \left[\frac{1}{2} \xi + \ln(1 - e^{-\xi}) \right]_{\xi = (\Theta_E/T)} \right\} \quad (\text{модель Эйнштейна}), \quad (4.37)$$

$$F = N \left\{ u(v) + 9nkT \left[\left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \left[\frac{1}{2} \xi + \ln(1 - e^{-\xi}) \right] \xi^2 d\xi \right] \right\} \quad (\text{модель Дебая}). \quad (4.38)$$

Мы замечаем, что в обоих выражениях колебательное слагаемое $F - Nu(v)$ является функцией $\xi(V, T)$ от V, T вида

$$\xi(V, T) = T \eta \left(\frac{T}{\Theta} \right), \quad (4.39)$$

где $\eta(T/\Theta)$ — функция одного аргумента T/Θ , причем Θ — функция одного лишь объема. Легко убедиться, что

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln T} \right)_T = - \frac{T \eta'}{\Theta} = - \left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln T} \right)_V. \quad (4.40)$$

Используя это соотношение, получаем

$$\left(\frac{\partial \xi(V, T)}{\partial V} \right)_T = - \frac{\gamma}{V} \left(\frac{\partial \xi(T, V)}{\partial \ln \Theta} \right)_T = \frac{\gamma T}{V} \left\{ - \frac{\partial \eta}{\partial \ln T} \right\}_V, \quad (4.41)$$

где введено обозначение

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta}{d \ln V}. \quad (4.42)$$

Выражая η через ξ в правой части (4.41), получаем следующее соотношение:

$$\eta = \frac{\xi}{T},$$

справедливое в общем случае для функции вида (4.39)

$$\left(\frac{\partial \xi(V, T)}{\partial V} \right)_T = \frac{\gamma}{V} \left[T \left(\frac{\partial \xi(V, T)}{\partial T} \right)_V - \xi(V, T) \right]. \quad (4.43)$$

Подставляя колебательную часть свободной энергии $F_{\text{кол.}} = F - Nu(v)$ в это соотношение, найдем

$$\left(\frac{\partial \{F - Nu(v)\}}{\partial V} \right)_T = \frac{\gamma}{V} \left\{ T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F + Nu(v) \right\}, \quad (4.44)$$

где под γ подразумеваются выражения

$$- \frac{d \ln \Theta_E}{d \ln V} \quad \text{и} \quad - \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}$$

соответственно для модели Эйнштейна и Дебая. Замечая, что, согласно (4.1) и (4.7),

$$T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F = -TS - F = -E,$$

приводим (4.44) к виду

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T + \frac{du(v)}{dv} = \frac{\gamma E_{\text{кол.}}}{V}, \quad (4.45)$$

где $E_{\text{кол.}} = E - Nu(v)$ — колебательная часть энергии. Наконец, заменяя величину $-(\partial F/\partial V)_T$ давлением p [см. (4.12)], получаем уравнение состояния Ми [4] и Грюнайзена [5]

$$p + \frac{du}{dv} = \gamma \frac{E_{\text{кол.}}}{V}. \quad (4.46)$$

Это уравнение справедливо, вероятно, в более широкой области, чем любое из рассмотренных выше специальных распределений частот. Общее уравнение состояния (4.15) приводится к этому виду, если принять все величины γ_i равными друг другу. Это на самом деле имеет место для действительных колебаний в простом линейном случае, рассматриваемом в следующем параграфе. Хотя допущение о равенстве всех γ_i не всегда справедливо, оно представляет собой все же весьма полезное приближение при рассмотрении тепловых свойств твердых тел.

Значение γ в уравнении (4.46) может, конечно, зависеть от объема, но, как показывает теоретическая оценка γ , исходя из атомных сил (на основе либо модели Эйнштейна, либо модели Дебая), эта зависимость оказывается слабой. Считая γ постоянной (так называемая константа Грюнайзена), Грюнайзен [5] провел обширные исследования, касающиеся различных выводов, которые можно извлечь из рассматриваемого уравнения состояния, и в большинстве случаев получил удовлетворительное экспериментальное подтверждение теоретических результатов. Следуя в общем методу Грюнайзена, мы выведем некоторые соотношения, описывающие термические изменения объема и сжимаемости. Эти результаты могут быть затем использованы для вычисления объема и сжимаемости решетки в состоянии статического равновесия.

Поскольку нас интересуют величины объема и сжимаемости при нормальных давлениях, которые оказывают пренебрежимо малое влияние на твердые тела, можно положить $p = 0$ в уравнении состояния (4.46); при этом получаем

$$\frac{du}{dv} = \frac{\gamma E_{\text{кол.}}}{V}. \quad (4.47)$$

Кроме (4.47), требуется еще одно соотношение для определения термического изменения сжимаемости. Это соотношение может

быть получено следующим образом: умножая (4.46) на V и дифференцируя полученное уравнение по V при постоянной температуре, найдем

$$p + V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + \frac{du}{dv} + v \frac{d^2 u}{dv^2} = \gamma \left(\frac{\partial E_{\text{кол.}}}{\partial V} \right)_T. \quad (4.48)$$

Поскольку $E_{\text{кол.}}$ является функцией вида $\xi(V, T)$ [см. (4.16), (4.25), (4.39)], можно воспользоваться общим соотношением (4.43), что дает

$$\left(\frac{\partial E_{\text{кол.}}}{\partial V} \right)_T = \frac{\gamma}{V} \left\{ T \left(\frac{\partial E_{\text{кол.}}}{\partial T} \right)_V - E_{\text{кол.}} \right\} = \frac{\gamma}{V} \{ TC_V - E_{\text{кол.}} \}. \quad (4.49)$$

Подставляя (4.47) в (4.48) и полагая $p = 0$ (атмосферное давление пренебрежимо мало), найдем требуемое соотношение (β —сжимаемость):

$$\frac{1}{\beta} = -v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{du}{dv} + v \frac{d^2 u}{dv^2} - \frac{\gamma^2}{V} (TC_V - E_{\text{кол.}}). \quad (4.50)$$

Значение обоих соотношений (4.47) и (4.50) для нашей цели становится яснее, если выразить статическую энергию $u(v)$ в более явном виде, как функцию объема, с помощью разложения в ряд Тэйлора по $v - v_0$, где v_0 — статически равновесное значение v , удовлетворяющее условию равновесия

$$\left(\frac{du}{dv} \right)_{v_0} = 0. \quad (4.51)$$

Для обычных температур $(v - v_0)/v_0$ мало ($< 1/30$ для щелочно-галогидных соединений); поэтому мы удержим только члены, линейные относительно $(v - v_0)/v_0$. Производя разложение в ряд и имея в виду (4.51), получаем следующие приближенные выражения для (4.47) и (4.50):

$$\frac{v - v_0}{v_0} = \frac{\gamma E_{\text{кол.}}}{V} \beta_0, \quad (4.52)$$

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta_0} = \left(\frac{1}{\beta_0} \right) \left\{ 2 + \frac{v_0 \left(\frac{d^3 u}{dv^3} \right)_0}{\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0} \right\} \left(\frac{v - v_0}{v_0} \right) - \frac{\gamma^2}{V} (TC_V - E_{\text{кол.}}), \quad (4.53)$$

где β_0 — сжимаемость решетки в состоянии статического равновесия

$$\frac{1}{\beta_0} = v_0 \left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0. \quad (4.54)$$

Исключая $(v - v_0)/v_0$ из (4.53) с помощью (4.52), имеем

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta_0} = \left\{ 2 + \frac{v_0 \left(\frac{d^3 u}{dv^3} \right)_0}{\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0} \right\} \frac{\gamma E_{\text{кол.}}}{V} - \frac{\gamma^3}{V} (TC_V - E_{\text{кол.}}). \quad (4.55)$$

Соотношения (4.52) и (4.55) могут быть непосредственно использованы для вычисления изменений объема и сжимаемости вследствие тепловых и нулевых колебаний, если известны величины в правых частях этих соотношений.

Величина γ легко может быть выражена через непосредственно измеримые величины. Продифференцируем уравнение состояния (4.46) по T при постоянном объеме. Поскольку

$$\left(\frac{\partial E_{\text{кол.}}}{\partial T} \right)_V = C_V,$$

имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma C_V}{V}. \quad (4.56)$$

Выражая $(\partial p / \partial T)_V$ в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T},$$

можно переписать (4.56) следующим образом :

$$\gamma = \left(\frac{V}{C_V} \right) \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}, \quad (4.57)$$

где $(1/V) (\partial V / \partial T)_p$ и $(-1/V) (\partial V / \partial p)_T$ — коэффициент теплового расширения и сжимаемость β соответственно. Значения γ для щелочно-галоидных соединений, полученные с помощью последнего соотношения, приведены в табл. 15 ; все они лежат вблизи 1,5.

Для вычисления $E_{\text{кол.}}$ требуется знание распределения частот. Майер и Гельмгольц [6] дали приближенные распределения для щелочно-галоидных соединений в некоторых случаях в виде чисто дебаевского распределения, в других — в виде суперпозиции эйнштейновского и дебаевского распределений. Мы воспользуемся их результатами при подсчете $E_{\text{кол.}}$ и $TC_V - E_{\text{кол.}}$ для проводимых ниже вычислений.

Остаются еще величины, зависящие от статической энергии u , а именно ее вторая и третья производные при v_0 . Используя для $u(v)$

Таблица 15

КОНСТАНТЫ ГРЮНАЙЗЕНА γ , РАССТОЯНИЯ МЕЖДУ БЛИЖАЙШИМИ СОСЕДЯМИ r_0 , СЖИМАЕМОСТИ β_0 (ДЛЯ РЕШЕТКИ В СОСТОЯНИИ СТАТИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ) И УТОЧНЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИЙ СЦЕПЛЕНИЯ ДЛЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

	γ	$10^{-8} r_0$, см	β_0 , 10^{11} бар $^{-1}$	Энергия сцепления, ккал/моль		
				расчит. (3.15)	эксперим.	разность, %
LiF	1,99	1,983	1,09	257	—	—
LiCl	1,54	2,538	3,16	200	201,5	- 1,5
NaF	1,57	2,283	1,97	223	—	—
NaCl	1,43	2,783	3,94	185	184,7	0,3
NaBr	1,55	2,946	4,63	176	175,9	0,1
NaJ	1,59	3,189	6,40	162	166,3	- 4,3
KF	1,48	2,637	3,06	196	—	—
KCl	1,34	3,108	5,20	168	167,8	- 0,2
KBr	1,43	3,258	6,10	161	161,2	- 0,2
KJ	1,58	3,484	7,62	150,8	152,8	- 2,0
RbF	1,28	2,788	3,82	185,2	—	—
RbCl	1,25	3,239	6,14	161,2	163,6	- 2,4
RbBr	1,27	3,394	7,30	154,1	158,0	- 3,9
RbJ	1,50	3,622	8,62	145,6	149,7	- 4,1
CsF	1,49	2,976	3,88	177,2	—	—
CsCl	1,97	3,520	5,18	152,4	157,8	- 5,4
CsBr	1,93	3,665	6,10	146,4	152,3	- 5,9
CsJ	2,00	3,900	7,30	138,3	145,4	- 7,1

приближенный вид (3.10), легко найдем с помощью условия равновесия (3.13)

$$\frac{v_0 \left(\frac{d^3 u}{dv^3} \right)_0}{\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0} = -2 - \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{\rho} \right) \frac{\left(\frac{r_0}{\rho} \right) - 3}{\left(\frac{r_0}{\rho} \right) - 2}.$$

Таким образом, можно выразить (4.55) через (r_0/ρ) в виде

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta_0} = -\frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{\rho} \right) \frac{\left(\frac{r_0}{\rho} \right) - 3}{\left(\frac{r_0}{\rho} \right) - 2} \frac{\gamma E_{\text{кол.}}}{V} - \frac{\gamma^2}{V} (TC_V - E_{\text{кол.}}). \quad (4.58)$$

Первое приближение для β_0 может быть непосредственно получено из значений β и v при комнатной температуре с помощью (4.58), если

Использовать в правой части приближенные значения (r_0/ρ) , приведенные в последнем столбце табл. 9 (см. стр. 39). Исходя из найденных таким образом значений β_0 и определенного из (4.52) значения v_0 , можно вычислить уточненные значения (r_0/ρ) , как в § 3, с помощью (3.14). Этот процесс последовательных приближений для определения (r_0/ρ) , β_0 и v_0 с помощью (4.58), (4.52) и (3.14) может продолжаться до тех пор, пока не перестанут происходить дальнейшие изменения этих величин; в действительности окончательные значения получаются уже во втором приближении. Значения β_0 и v_0 , полученные таким путем для щелочно-галоидных соединений, сведены в табл. 15. Уточненные значения энергий сцепления могут теперь быть вычислены из значений (r_0/ρ) и v_0 , как в предыдущем параграфе, с помощью (3.15); результаты для щелочно-галоидных соединений также приведены в табл. 15. Если мы сравним эти значения со значениями, вычисленными аналогичным образом в § 3 (см. табл. 9), где в качестве β_0 и v_0 использовались значения β и v при комнатной температуре, то увидим, что теперь согласие с эмпирическими данными оказывается во всех случаях значительно лучшим. Если еще учесть взаимодействия Ван дер Ваальса (см. табл. 10, стр. 41), то вычисленные значения в большинстве случаев согласуются с эмпирическими значениями в пределах вероятных ошибок эксперимента. Остается, однако, систематический рост соответствующего отклонения в сторону более тяжелых соединений. Можно предположить, что это является следствием либо недооценки взаимодействий Ван дер Ваальса, либо того, что для более сильно поляризуемых тяжелых ионов взаимодействия Ван дер Ваальса частично заменяются химическими силами более сложного характера.

Значения v_0 и β_0 при абсолютном нуле температур могут быть выведены аналогичным путем из (4.52) и (4.58), когда уже известны значения (r_0/ρ) . Полученные значения $\{v(293^\circ) - v(0^\circ)\}/v_0$, равно как значения $v(0^\circ)$ и $\beta(0^\circ)$ (в скобках указаны температуры), приведены в табл. 16. Для сравнения приведем также значения $\beta(0^\circ)$, полученные Слэтером [7] путем линейной экстраполяции от комнатной температуры, и значения $\{v(293^\circ) - v(0^\circ)\}/v_0$ — как полученные путем линейной экстраполяции, так и оцененные Гильдебрандом [8] по измерениям Генглейна [9] при низких температурах. Значения, полученные Гильдебрандом, практически можно рассматривать как эмпирические, поскольку экстраполяция от данных Генглейна охватывает лишь очень малое изменение v ; вычисленные значения оказываются в хорошем согласии со значениями Гильдебранда. Изменения в значениях β_0 и v_0 при оценке путем линейной экстраполяции преувеличены, поскольку температурные коэффициенты стремятся к нулю при приближении к абсолютному нулю температур; ошибки вычисленных значений оказываются действительно весьма значительными.

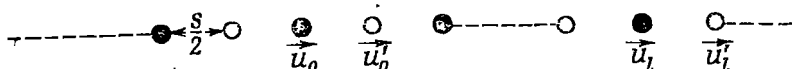
Таблица 16

СЖИМАЕМОСТИ И ОБЪЕМЫ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ ТЕМПЕРАТУР

	β (0°K), 10^{-22} см ² · дин ⁻¹		Объем ячейки v (0°K), 10^{-24} см ³ [Уравнение (4.52)]	$\frac{v(293^\circ\text{K}) - v(0^\circ\text{K})}{v(0^\circ\text{K})}$		
	уравнение (4.58)	линейная экстраполяция (по Слэтеру)		уравнение (4.52)	Гильдебранд— Генглейн	линейная экстраполяция $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{293^\circ\text{K}}$
LiF	1,11	1,4	16,01	0,014	—	0,027
LiCl	3,20	2,7	33,31	0,021	—	0,036
NaF	1,99	—	24,23	0,017	—	0,026
NaCl	3,98	3,3	43,60	0,022	0,024	0,032
NaBr	4,70	3,9	51,66	0,025	0,027	0,035
NaJ	6,45	—	65,38	0,031	0,030	0,040
KF	3,10	3,2	37,12	0,019	—	0,029
KCl	5,26	4,8	60,55	0,021	0,021	0,030
KBr	6,17	5,5	69,66	0,025	0,027	0,033
KJ	7,75	7,0	85,15	0,029	0,030	0,037
RbF	3,86	—	43,71	0,020	—	0,028
RbCl	6,21	—	68,38	0,022	—	0,029
RbBr	7,35	6,5	78,55	0,024	—	0,031
RbJ	8,70	7,6	95,46	0,029	—	0,035
CsF	3,94	—	53,07	0,021	—	0,028
CsCl	5,26	—	67,69	0,031	—	0,040
CsBr	6,17	—	76,22	0,033	—	0,041
CsJ	7,35	—	91,57	0,035	—	0,043

§ 5. Колебания двухатомной цепочки

В этом параграфе мы рассмотрим колебания решетки на основе простой модели, впервые предложенной Борном и Карманом [10]. Эта модель может быть рассчитана в явном виде и обладает многими чертами, типичными для колебаний решеток вообще. Модель представляет собой цепочку из частиц двух разных сортов, занимающих чередующиеся положения (фиг. 6). Предполагается, что силы



Фиг. 6. Линейная двухатомная цепочка.

действуют лишь между соседними частицами; соответствующий потенциал взаимодействия мы обозначим через φ . Ясно, что, когда

частицы разделены равными промежутками, каждая из них находится в равновесии; расстояние между соседними частицами при такой статической конфигурации мы обозначим через $s/2$, так что последовательные частицы одного и того же сорта разделены промежутками s .

Будем временно рассматривать цепочку как упругую струну. Натяжение этой струны, равное просто силе притяжения между соседними частицами, очевидно, выражается величиной

$$\varphi' \left(\frac{s}{2} \right).$$

Когда струна подвергается однородному растяжению, так что s становится равным $s + \delta s$, натяжение возрастает на величину

$$\frac{1}{2} \delta s \varphi'' \left(\frac{s}{2} \right). \quad (5.1)$$

Поскольку соответствующая упругая деформация (растяжение на единицу длины) равна

$$\frac{\delta s}{s}, \quad (5.2)$$

то модуль Юнга E струны получается делением (5.1) на (5.2). Таким образом, имеем

$$E = \frac{1}{2} s \varphi'' \left(\frac{s}{2} \right). \quad (5.3)$$

Цепочка образует, так сказать, линейную решетку с двумя частицами в каждой ячейке. Выбирая произвольную ячейку в качестве начала отсчета, можно перенумеровать различные ячейки с помощью целочисленного значка l . В последующем изложении мы ограничим движение частиц только перемещением вдоль длины цепочки. При рассмотрении колебаний решетки около какой-либо статической конфигурации с заданным промежутком s мы будем обозначать смещения обеих частиц ячейки l по отношению к конфигурации с равными промежутками через u_l и u'_l соответственно. С помощью потенциальной функции легко написать типичные уравнения движения частиц обоих сортов в виде

$$\left. \begin{aligned} m \ddot{u}_l &= \varphi' \left(u'_l - u_l + \frac{1}{2} s \right) - \varphi' \left(u_l - u'_{l-1} + \frac{1}{2} s \right) \\ m' \ddot{u}'_l &= \varphi' \left(u_{l+1} - u'_l + \frac{1}{2} s \right) - \varphi' \left(u'_l - u_l + \frac{1}{2} s \right) \end{aligned} \right\}, \quad (5.4)$$

где m, m' — массы частиц. Допуская, что смещения малы, можно разложить потенциальные функции в ряды Тэйлора по степеням

смещений и пренебречь членами второго и более высоких порядков. Таким образом, для малых колебаний (5.4) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{u}_i &= \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) \{ (u'_i - u_i) - (u_i - u'_{i-1}) \} \\ m'\ddot{u}'_i &= \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) \{ (u_{i+1} - u'_i) - (u'_i - u_i) \} \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

Формулы (5.5) представляют собой систему бесконечного числа уравнений. Поскольку эти уравнения линейны и однородны, можно использовать комплексные решения в их обычном понимании. Попробуем упростить эти уравнения с помощью следующей специальной подстановки:

$$\left. \begin{aligned} u_i &= u \\ u'_i &= u' \end{aligned} \right\} \times e^{2\pi i n i - i \omega t} \quad (5.6)$$

Нетрудно видеть, что эти решения описывают, по существу, бегущие волны, аналогичные упругим волнам, рассмотренным в предыдущем параграфе; ω — циклическая частота (частота ν , умноженная на 2π), а $|s/\eta|$ — длина волны. С помощью подстановки (5.6) уравнения (5.5) сводятся к следующей паре уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \left\{ m \omega^2 - 2 \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) \right\} u + \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) (1 + e^{-2\pi i \eta}) u' &= 0, \\ \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) (1 + e^{2\pi i \eta}) u + \left\{ m' \omega^2 - 2 \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) \right\} u' &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.7)$$

Эта система линейных однородных уравнений разрешима, только если

$$\begin{vmatrix} m \omega^2 - 2 \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) & \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) (1 + e^{-2\pi i \eta}) \\ \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) (1 + e^{2\pi i \eta}) & m' \omega^2 - 2 \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right) \end{vmatrix} = 0. \quad (5.8)$$

Таким образом, для любой заданной величины η имеются два допустимых значения частоты, определяемых решениями уравнения (5.8)

$$\omega^2 = \left\{ \begin{aligned} \frac{\varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right)}{mm'} \{ (m + m') - [(m + m')^2 - 4mm' \sin^2 \pi \eta]^{1/2} \} \\ \quad \text{(акустическая)} \\ \frac{\varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right)}{mm'} \{ (m + m') + [(m + m')^2 - 4mm' \sin^2 \pi \eta]^{1/2} \} \\ \quad \text{(оптическая)} \end{aligned} \right\}. \quad (5.9)$$

Подставляя поочередно эти значения ω^2 в (5.7), получаем соответствующие отношения амплитуд:

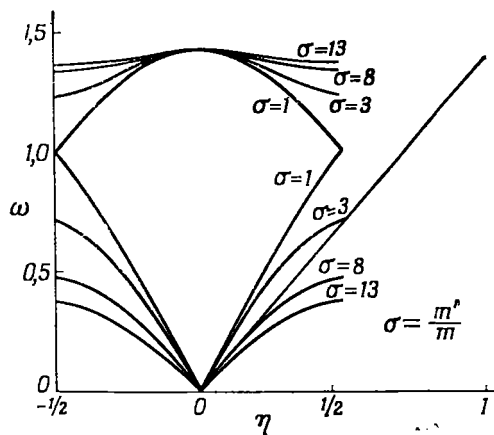
$$\frac{u}{u'} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{-m'(1 + e^{-2\pi i \eta})}{(m - m') - [(m + m')^2 - 4mm' \sin^2 \pi \eta]^{1/2}} \quad (\text{акустическая}) \\ \frac{-m'(1 + e^{-2\pi i \eta})}{(m - m') + [(m + m')^2 - 4mm' \sin^2 \pi \eta]^{1/2}} \quad (\text{оптическая}) \end{array} \right\}. \quad (5.10)$$

Как обычно, для получения фактических смещений можно взять вещественную часть комплексного решения. Это дает синусоидальную волну для смещения частиц каждого сорта. Две волны [ср. (5.6)], описывающие соответственно смещения частиц обоих типов, имеют одну и ту же длину волны и частоту. Более того, они имеют общий произвольный фазовый и амплитудный множитель, поскольку, как мы видели, уравнения движения фиксируют отношение комплексных амплитуд u, u' , а произвольным оставляют только общий (комплексный) множитель. Отметим, что благодаря наличию фазового и амплитудного множителя, которым можно распорядиться произвольно, мнимая часть комплексного решения не дает новых независимых колебаний. Далее мы будем пользоваться только положительными значениями частоты ω , так что решения для η и $-\eta$ отличаются одно от другого. Соответственно двум вышеприведенным различным комплексным решениям мы имеем, таким образом, два вещественных нормальных колебания для каждого заданного η .

Мы видим, что решения как для ω^2 , так и для u/u' являются периодическими функциями η с периодом единица. Поэтому все различные независимые решения получаются, если ограничить изменения η единичным интервалом, который может быть выбран следующим образом:

$$-\frac{1}{2} \leq \eta < \frac{1}{2}. \quad (5.11)$$

Действительно, следовало ожидать этого ограничения интервала значений η . Решение (5.6) эквивалентно утверждению об изменении фазы движения на $e^{2\pi i \eta}$ при переходе от некоторой ячейки к следующей. Таким образом, картина движения, определяемая решением (5.6), совершенно не искажается при изменении η на целое число. Следовательно, только ограничивая интервал допустимых значений η единицей, мы получаем *однозначное* соответствие между значением η и картиной волнового движения. Поскольку $|\eta/s|$ — волновое число, то ограничение (5.11) эквивалентно обрезанию волнового числа на значениях $(1/2s)$; волны с большими волновыми числами уже не соответствуют каким-либо новым независимым колебаниям. Это обстоятельство уже упоминалось при введении максимальной частоты в модель Дебая.



Фиг. 7. Частоты колебаний (в произвольных единицах).

На фиг. 7 найденные решения представлены кривыми зависимости частоты от η для нескольких значений отношения масс m'/m . В общем случае (т. е. при $m' \neq m$) частоты попадают на две разные ветви, соответствующие каждому из двух различных решений в (5.9) и (5.10). Нижняя и верхняя ветви обычно называются *акустической* и *оптической ветвями* (по причинам, изложенным ниже).

Акустическая ветвь характеризуется тем, что для нее $\omega \rightarrow 0$ при $\eta \rightarrow 0$.

Действительно, разлагая акустическое решение (5.9) в ряд Тэйлора по η , получаем

$$\omega^2 = \left(\frac{2\pi^2 \varphi'' \left(\frac{1}{2} s \right)}{m + m'} \right) \eta^2 + O(\eta^4) + \dots,$$

или

$$\omega \approx \left(\frac{\varphi'' \left(\frac{s}{2} \right)}{2(m + m')} \right)^{1/2} (2\pi\eta) \quad (\text{малые } \eta) \quad (5.12)$$

Таким образом, для малых η (т. е. больших длин волн) частота прямо пропорциональна волновому числу. Поскольку s/η есть длина волны, из (5.12) следует, что фазовая скорость v акустических колебаний при больших длинах волн стремится к значению

$$v = \frac{\omega}{2\pi} \left(\frac{s}{\eta} \right) = \left(\frac{\varphi'' \left(\frac{s}{2} \right)}{2(m + m')} \right)^{1/2} s. \quad (5.13)$$

Кроме того, из выражения (5.10) непосредственно следует, что при $\eta \rightarrow 0$ соответствующее отношение амплитуд $u/u' \approx 1$. Это означает, что для длинных акустических волн две частицы в одной и той же ячейке движутся практически в унисон, как одно жесткое целое.

Длинные волны акустической ветви действительно оказываются идентичными продольным упругим колебаниям, если рассматривать цепочку как упругую струну. Фазовая скорость таких упругих колебаний выражается через модуль Юнга E и линейную плотность ρ формулой

$$v = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2}.$$

Поскольку, очевидно, в этом случае $\rho = (m + m')/s$, то, используя выведенное ранее для модуля Юнга значение (5.3), приводим эту формулу к виду

$$v = \left(\frac{s^2 \varphi'' \left(\frac{s}{2} \right)}{2(m + m')} \right)^{1/2}, \quad (5.14)$$

совпадающему с (5.13).

С другой стороны, частоты оптических колебаний при $\eta \rightarrow 0$ стремятся к конечному значению [см. (5.9)]

$$\omega = \left\{ \frac{2(m + m') \varphi'' \left(\frac{s}{2} \right)}{mm'} \right\}^{1/2}. \quad (5.15)$$

Кроме того, из (5.10) следует, что соответствующее отношение амплитуд равно

$$\frac{u}{u'} = \frac{-m'}{m} \quad \text{или} \quad mu + m'u' = 0. \quad (5.16)$$

Таким образом, движения двух частиц в каждой ячейке противоположны друг другу, а центр инерции ячейки остается неподвижным.

Оптические колебания с большими длинами волн имеют особенно важное значение при рассмотрении взаимодействия кристаллов со светом. Вообще говоря, электромагнитная волна взаимодействует только с колебаниями решетки той же длины волны и подвергается сильному воздействию только в том случае, когда ее частота близка к частоте колебаний решетки. Частоты колебаний решетки обычно лежат в интервале от 0 до 10^{13} сек^{-1} ; следовательно, световые волны с такими же частотами имеют длину волны большую чем

$$c 10^{-13} = 0,003 \text{ см},$$

что, как видим, чрезвычайно велико по сравнению с постоянными кристаллических решеток ($\sim 10^{-8} \text{ см}$). Поэтому те колебания решеток, которые могут заметным образом взаимодействовать со светом, являются очень длинными волнами с практически исчезающе малыми η ($\sim 10^{-5}$). Интенсивность взаимодействия зависит от электрических колебаний, связанных с колебаниями решетки. В качестве аналога ионных кристаллов рассмотрим цепочку, в которой частицы обоих типов одинаково, но противоположно по знаку заряжены (цепочка в целом должна быть электрически нейтральной). В длинноволновых оптических колебаниях противоположные движения противоположно заряженных частиц приводят к появлению результирующего колеблющегося дипольного момента ячейки. Такой дипольный момент полностью отсутствует в длинных волнах акусти-

ческой ветви, где противоположные заряды движутся в унисон. Поэтому при рассмотрении оптических свойств кристаллов нас будут интересовать только длинные волны оптической ветви.

(Вышеприведенное рассмотрение является лишь схематическим. Дело в том, что при распространении электромагнитной волны вдоль цепочки электрическое поле перпендикулярно к цепочке, в то время как осциллирующие электрические моменты оптических колебаний параллельны цепочке. Тем не менее формальные черты нашего схематического рассмотрения сохраняются и в реальном трехмерном случае, который мы рассмотрим в § 8.)

Мы видели, что каждому значению η отвечают два нормальных колебания, принадлежащие к акустической и оптической ветвям соответственно. Для бесконечной цепочки η может принимать любые значения между $-\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}$; следовательно, в этом случае имеется бесконечное число независимых колебаний. Мы видели далее, что для рассмотрения термодинамических функций колебания должны быть нормированы на конечный объем кристалла. В данном случае требуемая нормировка может быть достигнута, если у конечной цепочки из L ячеек соединить оба конца так, чтобы образовалось кольцо. До тех пор пока L достаточно велико, чтобы можно было пренебречь кривизной кольца, уравнения движения (5.5) останутся совершенно неизменными, если мы отождествим L -ую ячейку с нулевой. Решения остаются теми же, что и раньше, но должны быть теперь подчинены дополнительному условию

$$u_L = u_0,$$

поскольку оба эти смещения теперь относятся к одной и той же частице. Из этого условия следует, что должно выполняться равенство

$$\eta L = \text{целое число.} \quad (5.17)$$

Сопоставляя это с (5.11), заключаем, что η ограничено значениями

$$\frac{h}{L}, \text{ где } h \text{ — целые числа в интервале } -\frac{1}{2}L \leq h < \frac{1}{2}L. \quad (5.18)$$

Таким образом, полное число колебаний равно $2L$, т. е. числу степеней свободы цепочки (напомним, что каждая частица в данном случае имеет только одну степень свободы, поскольку ее движение ограничено направлением вдоль цепочки).

Отметим, что в одномерном случае расположение ячеек в виде конечной кольцевой цепочки в точности эквивалентно использованию периодического граничного условия; это условие не так легко представить себе в трехмерном случае.

При однородном растяжении цепочки частоты колебаний изменяются, поскольку $\varphi''(\frac{1}{2}s)$ зависит от среднего промежутка $\frac{1}{2}s$.

Из формул (5.9) для частот легко находим

$$\gamma = \frac{d \ln \nu}{d \ln s} = \frac{1}{2} \frac{d \ln \omega^2}{d \ln s} = \frac{s}{4} \frac{\varphi'''}{\varphi''} \left(\frac{1}{2} s \right). \quad (5.19)$$

Эта величина не зависит от η и, следовательно, одинакова для *всех* нормальных колебаний. Таким образом, в этом простом случае строго справедливо уравнение Ми—Грюнайзена.

Мы видели, что упругие волны соответствуют только длинно-волновым акустическим колебаниям решетки. В модели Дебая колебания решетки полностью заменяются упругими волнами; тем самым, по существу, предполагается, что на (ω, η) -диаграмме типа, показанного на фиг. 7, все частоты колебаний попадают на касательные к акустической ветви, проходящие через начало координат. Эти касательные показаны на фиг. 7 для одного случая. Таким образом, модель Дебая лишь весьма грубо описывает акустические колебания решетки. Колебания оптической ветви учитываются лишь постольку, поскольку рассматривается число степеней свободы; максимальная частота в теории Дебая выбирается так, что касательные, представляющие упругие колебания, обрезаются в точках, дающих правильное полное число нормальных колебаний.

Заметим, что при большом различии масс частиц обоих типов (ср. фиг. 7) частоты оптической ветви заключены в сравнительно узком интервале. Эти колебания сводятся главным образом к движению легких частиц, тогда как тяжелые частицы остаются практически неподвижными. Поскольку в рассматриваемой модели легкие частицы влияют друг на друга только через посредство движений тяжелых частиц, движения различных легких частиц в этих нормальных колебаниях в большой степени независимы, и, таким образом, соответствующие колебательные частоты не очень заметно отличаются от частоты колебаний легкой частицы между двумя закрепленными соседними частицами. В этом случае колебания оптической ветви удовлетворительно описываются моделью Эйнштейна; модель же Дебая может быть использована дополнительно для учета колебаний акустической ветви.

§ 6. Спектр частот колебаний решетки и удельные теплоемкости

Несмотря на свою ценность в качестве широко примененного приближения, дебаевская теория упругого континуума недостаточна для полного объяснения хода теплоемкости и должна быть заменена атомистической теорией Борна и Кармана [10], опубликованной независимо и примерно в то же время. Это обстоятельство было впервые убедительно продемонстрировано в серии статей Блэкмана

[11—15], когда успех и простота теории континуума уже почти заслонили тот факт, что эта теория лишь приближенная.

Прежде всего следует ожидать, что любое расхождение между теорией Дебая и экспериментальными данными должно сильнее всего проявляться при сравнительно низких температурах. Дело в том, что теплоемкости при высоких температурах нечувствительны к характеру распределения частот. Например, мы убедились, что весьма различные между собой модели Эйнштейна и Дебая дают значения теплоемкости, не различающиеся сколько-нибудь существенно нигде, кроме области низких температур. С другой стороны, следует ожидать, что теория Дебая строго справедлива в предельном случае самых низких температур. При этих температурах преобладающий вклад в теплоемкость дают колебания с самыми низкими частотами. Это непосредственно видно из выражения (4.17) для модели Эйнштейна; формула эта показывает, что теплоемкость, обусловленная колебаниями с частотой ν , быстро спадает с понижением температуры как

$$\sim T^{-2} e^{-h\nu/kT}$$

при низких температурах, таких, что $kT \ll h\nu$. На примере линейной цепочки мы видели, что самые низкие частоты колебаний отвечают длинным акустическим волнам, которые идентичны упругим волнам, фигурирующим в модели Дебая. Это справедливо, как правило, и для любого трехмерного кристалла (см. § 26 и 27). Из сказанного следует, что теория Дебая должна правильно описывать теплоемкость в предельном случае самых низких температур. Блэкман, по существу, показал, что непосредственно над этим крайним пределом имеется область низких температур, в которой на основании теории решетки следует ожидать значительных отклонений теплоемкости от ее дебаевских значений, что и подтверждается некоторыми экспериментальными данными.

Если мы обратимся к выражению Дебая (4.26) для теплоемкости, то увидим, что при $T \ll \Theta_D$ интеграл очень близок к предельному значению

$$\int_0^{\infty} \frac{\xi^4 e^{\xi} d\xi}{(e^{\xi} - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15},$$

и мы, таким образом, имеем приближенно

$$C_V \approx \frac{12 N n k \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (T \ll \Theta_D). \quad (6.1)$$

Это известный закон T^3 , утверждающий, что при очень низких температурах теплоемкость изменяется как третья степень абсолютной температуры.

Из вышеприведенных рассуждений следует, что закон T^3 должен строго выполняться при достаточно низких температурах. Правда, выражение (4.26) было выведено в специальных предположениях упругой изотропии и единственной обрезавшей частоты $\nu_m = k \Theta_D / h$ для спектра колебаний кристалла; но можно легко показать, что выражение (6.1) для C_V при очень низких температурах не зависит ни от одного из этих предположений, если Θ_D выбрано в соответствии с (4.36) и условием нормировки (4.24). Рассмотрим *анизотропную* упругую среду. Тогда все три типа упругих волн для заданного вектора волнового числа \mathbf{y} (уже не являющихся либо поперечными, либо продольными) имеют, вообще говоря, различные фазовые скорости $c_i(\theta, \varphi)$ ($i = 1, 2, 3$), которые, кроме того, являются функциями направления \mathbf{y} , определяемого здесь полярными углами θ, φ . Рассмотрим вначале упругие волны некоторого конкретного типа i , направления распространения которых лежат внутри бесконечно малого телесного угла $\sin \theta d\theta d\varphi = d\omega$. Для куска кристалла, имеющего объем V , число частот в интервале $\nu, \nu + d\nu$ равно, очевидно, объему элемента \mathbf{y} -пространства, умноженному на V , т. е.

$$V y^2 d\mathbf{y} d\omega = V \frac{\nu^2 d\nu d\omega}{c_i^3(\theta, \varphi)}.$$

Если предположить, что спектр колебаний обрезан на некотором максимальном значении $|\mathbf{y}|_{\max}$ безотносительно к направлению распространения, то вклад в теплоемкость тех колебаний типа i , векторы распространения которых \mathbf{y} лежат внутри телесного угла $d\omega$, выражается величиной

$$(|\mathbf{y}|_{\max})^3 V k \times \left(\frac{T}{\Theta_i(\theta, \varphi)} \right)^3 d\omega \int_0^{\Theta_i(\theta, \varphi)/T} \frac{\xi^4 e^\xi d\xi}{(e^\xi - 1)^2}, \quad (6.2)$$

где мы положили для удобства

$$\xi = \frac{h\nu}{kT} \quad \text{и} \quad c_i(\theta, \varphi) \times |\mathbf{y}|_{\max} = \frac{k}{h} \Theta_i(\theta, \varphi).$$

При очень низких температурах $T \ll \Theta_i(\theta, \varphi)$ можно заменить, как и прежде, верхний предел интеграла в (6.2) на ∞ . Тогда (6.2) принимает вид

$$(|\mathbf{y}|_{\max})^3 V k \times \left(\frac{T}{\Theta_i(\theta, \varphi)} \right)^3 d\omega \times \frac{4\pi^4}{15}.$$

Суммируя по всем трем типам волн и имея в виду, что

$$(|\mathbf{y}|_{\max})^3 V = \frac{3}{4\pi} N n,$$

получаем для полной теплоемкости *моля* выражение

$$C_V = \frac{12 N n k \pi^4}{5} T^3 \times \frac{1}{\Theta^3},$$

где

$$\frac{1}{\Theta^3} = \left(\frac{k}{h}\right)^3 \frac{v}{n} \frac{1}{9} \int \sum_i \frac{1}{c_i^3(\theta, \varphi)} d\omega. \quad (6.3)$$

Легко убедиться, что Θ , определенное равенством (6.3), совпадает с Θ_D , если Θ_D определено равенствами (4.36) и (4.27), как это действительно было сделано при выводе (6.1).

Экспериментально установлено, что величина C_V/T^3 принимает грубо постоянное значение для большого числа веществ при понижении температуры до значений порядка 10—50° К. Поэтому соответствующие температуры интерпретировались как начало области низких температур, в которой строго выполняется закон T^3 . Блэкман [12] показал, однако, что это не так; экспериментально подтвержденные изменения теплоемкости, как T^3 , в действительности обманчивы и не соответствуют низкотемпературному пределу, который лежит гораздо ниже и обычно простирается не более чем на несколько градусов над абсолютным нулем температур¹⁾.

Выводы Блэкмана, основанные на полуколичественном рассмотрении, к настоящему времени подтверждены рядом расчетов, выполненных для реальных кристаллов. Следуя Блэкману, воспользуемся моделью линейной цепочки для схематического рассмотрения температурной зависимости теплоемкости и ее отклонения от получаемой в приближении упругого континуума; впоследствии мы воспроизведем некоторые результаты расчетов, выполненных для реальных кристаллов.

Обозначим акустические и оптические частоты линейной цепочки через ν_1, ν_2 ; пользуясь формулами (5.9), можно написать

$$\left. \begin{matrix} \nu_1 \\ \nu_2 \end{matrix} \right\} = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{(m + m') \varphi'' \left(\frac{s}{2}\right)}{m m'} \right]^{1/2} \left\{ 1 \mp \left[1 - \frac{4 \sin^2 \pi \eta}{\left(1 + \frac{m'}{m}\right) \left(1 + \frac{m}{m'}\right)} \right]^{1/2} \right\}^{1/2}. \quad (6.4)$$

¹⁾ Отклонение от закона T^3 имеет ярко выраженный характер в особых случаях анизотропных структур — так называемых слоистых решетках (типа графита), где силы взаимодействия в плоскости слоя велики по сравнению с силами взаимодействия между слоями [см. работы: Тарасов В. В., ДАН СССР, 46, 22 (1945); ЖФХ, 24, 111 (1950); Лифшиц И. М., ЖЭТФ, 22, 475 (1952); Ицкевич Е. С., Канторович В. М., ЖЭТФ, 32, 175 (1957)]. В этом случае существенную роль играют особые волны со специфическим законом дисперсии, аналогичные волнам изгиба в тонких пленках. Температурная зависимость теплоемкости в области низких температур разбивается при этом на несколько областей, границы которых определяются упругими модулями кристалла и коэффициентом «поперечной жесткости» слоя. — *Прим. ред.*

Акустические колебания в интервале частот $\nu, \nu + \Delta \nu$ соответствуют значениям η внутри следующих попарных интервалов :

$$\eta, \eta + \Delta \eta \quad \text{и} \quad -\eta, -(\eta + \Delta \eta),$$

где

$$\Delta \eta = \left(\frac{d \eta}{d \nu_1} \right)_{\nu_1 = \nu} \Delta \nu.$$

Таким образом, из (5.18) следует, что для конечной цепочки из L ячеек в вышеуказанном интервале частот имеется

$$2 L \Delta \eta = 2 L \left(\frac{d \eta}{d \nu_1} \right)_{\nu_1 = \nu} \Delta \nu$$

акустических колебаний ; множитель 2 учитывает «парность» интервалов значений η . Аналогично находим, что величина

$$2 L \left(\frac{d \eta}{d \nu_2} \right)_{\nu_2 = \nu} \Delta \nu$$

дает число оптических колебаний в том же интервале частот. Итак, теплоемкость цепочки дается выражением

$$C_V = 2 L k \int \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \left(\frac{h \nu}{k T} \right)^2 \left[\left(\frac{d \eta}{d \nu_1} \right)_{\nu_1 = \nu} + \left(\frac{d \eta}{d \nu_2} \right)_{\nu_2 = \nu} \right] d \nu. \quad (6.5)$$

Как акустические, так и оптические частоты заключены в определенных пределах ; в соответствии с этим мы будем подразумевать, что интегрирование обоих слагаемых в (6.5) распространено по соответствующим областям.

Если применить к рассматриваемому случаю дебаевское приближение, то соотношение между частотой и η выразится в виде [ср. (5.12)]

$$\nu_{\text{прибл.}} = \left(\frac{\varphi''}{2(m+m')} \right)^{1/2} \eta. \quad (6.6)$$

Число колебаний в интервале частот $\nu, \nu + \Delta \nu$, таким образом, равно

$$2 L \Delta \eta = 2 L \left(\frac{d \eta}{d \nu_{\text{прибл.}}} \right) \Delta \nu = 2 L \left(\frac{2(m+m')}{\varphi''} \right)^{1/2} \Delta \nu. \quad (6.7)$$

Максимальная частота ν_D определяется условием нормировки

$$\int_0^{\nu_D} 2 L \left(\frac{2(m+m')}{\varphi''} \right)^{1/2} d \nu = 2 L,$$

откуда

$$\nu_D = \left(\frac{\varphi''}{2(m+m')} \right)^{1/2}. \quad (6.8)$$

Таким образом, распределение частот может быть записано в виде

$$f(\nu) = 2 \left(\frac{2(m+m')}{\varphi''} \right)^{1/2} = \frac{2}{\nu_D}, \quad 0 < \nu < \nu_D \\ = 0, \quad \nu_D < \nu \quad (6.9)$$

Следовательно, теплоемкость в «приближении континуума» дается выражением

$$(C_V)_{\text{прибл.}} = \frac{2Lk}{\nu_D} \int_0^{\nu_D} \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 d\nu = \\ = 2Lk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi, \quad (6.10)$$

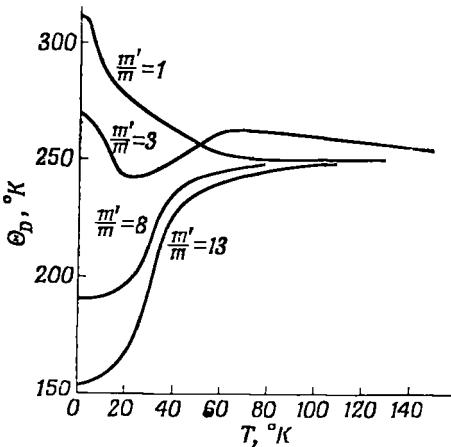
где

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k} = \frac{h}{k} \left[\frac{\varphi''}{2(m+m')} \right]^{1/2} \quad (6.11)$$

есть дебаевская температура.

Удобный способ нахождения отклонения приближенного выражения (6.10) от точного выражения (6.5) состоит в следующем.

Если просто приравнять (6.5) и (6.10), то из полученного соотношения можно вычислить значение Θ_D для любого данного T . Следует ожидать, что вычисленные таким путем значения Θ_D будут в точности совпадать с (6.11) только для очень малых T , так как только в этом предельном случае формула Дебая (6.10) является точной. Отклонение Θ_D от этого предельного значения может служить удобной мерой неточности приближенной формулы. Блэкман [11] вычислил таким способом Θ_D как функцию T для ряда случаев и представил результаты в графической форме; его кривые приведены на



Фиг. 8. Значение Θ_D для линейных двухатомных цепочек с различными отношениями масс атомов.

фиг. 8. Мы видим, что частоты ν_1 и ν_2 , а следовательно, и теплоемкость зависят только от следующих двух параметров: максимальной частоты [см. (6.4)]

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{2(m+m')\varphi''}{mm'} \right\}^{1/2},$$

и отношения масс m'/m .

Случаи, рассмотренные Блэкманом, соответствуют одному и тому же произвольно фиксированному значению ν_0 (а именно $h\nu_0/k = 200^\circ$) и различным значениям отношения масс m'/m , как указано на фигуре.

Если бы теория континуума представляла собой приближение, справедливое при всех температурах, то величина Θ_D изображалась бы на графике горизонтальной прямой, соответствующей значению (6.11). Что касается действительных кривых фиг. 8, то мы отметим, в частности, следующие их черты:

1) Величина Θ_D далеко не независима от температуры и обнаруживает явно выраженные изменения при низких температурах.

2) Хотя Θ_D и стремится к более или менее постоянному значению при высоких температурах, это значение сильно отличается от низкотемпературного предельного значения для $T = 0$, равного (6.11). Сказанное означает, что, хотя применение формулы Дебая с должным образом выбранным значением параметра Θ_D позволяет удовлетворительно описать ход теплоемкости при сравнительно высоких температурах, это не обязательно является подтверждением идеи о том, что колебания решетки могут быть подходящим образом заменены упругими волнами; применяемая в этом смысле формула Дебая по своему значению оказывается в значительной мере эвристической.

3) Легко увидеть из (6.10), что аналогом закона T^3 в рассматриваемом линейном случае является линейный закон $C_V \propto T$. Область применимости этого предельного закона должна изображаться на графике как область постоянства Θ_D , непосредственно примыкающая к $T = 0$. Представленные кривые показывают, что эта область чрезвычайно узка и едва различима в виде горизонтальной касательной при $T = 0$.

4) Кривая $(m'/m) = 3$ имеет минимум, где величина Θ_D стационарна. Если соответствующая температура достаточно низка по сравнению с Θ_D , так что верхний предел интеграла в формуле Дебая можно положить равным ∞ , то мы получаем в окрестности минимума «ложное» изменение по закону T^3 , совершенно не связанное с истинной областью T^3 вблизи $T = 0$. Оказывается, что минимум такого типа всегда возникает на кривых для реальных кристаллов; он, очевидно, связан с экспериментально подтвержденной областью T^3 .

Как мы увидим, все вышеупомянутые черты сохраняются и в реальных трехмерных случаях, но только в менее резко выраженном виде.

Общие черты колебаний решеток в трехмерном случае весьма сходны с линейным случаем. В гл. 5 будет показано, что уравнения движения могут быть составлены в весьма общем виде без каких-либо предположений о силах взаимодействия и, сверх того, могут

быть легко упрощены. Для нашей цели нам сейчас достаточно лишь привести результаты, которые там будут установлены.

Рассмотрим структуру решетки общего типа с n частицами в каждой ячейке. Мы будем различать отдельные частицы в одной и той же ячейке с помощью индекса $k = 1, 2, \dots, n$. Выбрав в качестве начала отсчета произвольную ячейку, можно перенумеровать различные ячейки тройным индексом решетки $l (l^1, l^2, l^3)$ точно так же, как и в случае простых решеток, рассмотренных в § 3. Таким образом, частица в решетке общего типа характеризуется индексами l и k .

Если представить полную потенциальную энергию Φ решетки как функцию смещений частиц решетки относительно их положений равновесия, то можно образовать ее производные по компонентам смещений частиц $u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ [последняя величина есть α -компонента вектора смещения частицы $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$; $\alpha = 1, 2, 3$]. Характер малых колебаний решетки определяется вторыми производными

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) \partial u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} \right)_0 = \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right). \quad (6.12)$$

Символ в правой части введен отчасти для простоты, а отчасти (и это более важно) потому, что он выражает тот факт, что вторая производная зависит только от относительного индекса ячеек $l-l'$, но не от каждого из индексов l и l' в отдельности (см. § 23).

Если обозначить радиус-вектор частицы $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ в равновесной конфигурации решетки через $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$, то комплексные решения уравнений движения будут иметь следующий вид:

$$\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \mathbf{u}^0(k) \exp [2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) - i\omega t], \quad (6.13)$$

где $\mathbf{u}^0(k)$ — постоянный вектор, зависящий только от k . Для заданного \mathbf{y} циклическая частота $\omega = 2\pi\nu$ определяется из следующего детерминантного уравнения:

$$\left| C_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0, \quad (6.14)$$

где $C_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ определено равенством

$$C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \exp \left\{ -2\pi i \mathbf{y} \cdot \left[\mathbf{x} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) - \mathbf{x} \left(\begin{matrix} 0 \\ k' \end{matrix} \right) \right] \right\}. \quad (6.15)$$

Здесь суммирование производится по всем целочисленным значениям l^1, l^2, l^3 ; $m_k, m_{k'}$ — массы частиц; $\delta_{kk'}, \delta_{\alpha\beta}$ в (6.14) — символы Кронекера, т. е.

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j. \end{cases} \quad (6.16)$$

Если расположить пару индексов (α, k) в последовательности $(1,1), (2,1), (3,1), (1,2), \dots, (1, n), (2, n), (3, n)$, то совокупность элементов $C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right)$ может быть представлена в виде квадратной матрицы

$$\begin{pmatrix} C_{11} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & C_{12} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & C_{13} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & \dots & C_{11} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 1n \end{matrix} \right) & C_{12} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 1n \end{matrix} \right) & C_{13} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 1n \end{matrix} \right) \\ C_{21} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & C_{22} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & C_{23} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{31} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ 11 \end{matrix} \right) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{31} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ n1 \end{matrix} \right) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & C_{33} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ nn \end{matrix} \right) \end{pmatrix}. \quad (6.14a)$$

Левая часть уравнения (6.14) представляет собой просто краткое обозначение характеристического (или векового) определителя вышеприведенной матрицы.

Уравнение (6.14) является уравнением степени $3n$ относительно ω^2 . Как и ранее, можно ограничиться рассмотрением положительных частот; таким образом, это уравнение дает $3n$ частот. Для каждой из этих частот мы имеем отдельное решение вида (6.13); обсуждение способа определения векторов поляризации $\mathbf{u}^0(k)$ пока не вызывается необходимостью. Построение вещественных решений такое же, как и в линейном случае, и при данном \mathbf{y} мы получаем ровно одну вещественную бегущую волну для каждой из $3n$ частот, определяемых уравнением (6.14).

Точно так же, как и в случае линейной цепочки, не все значения \mathbf{y} соответствуют взаимно независимым решениям. В этом легче всего убедиться следующим образом: положим

$$\mathbf{x} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(k);$$

здесь $\mathbf{x}(l)$ — вектор решетки

$$\mathbf{x}(l) = l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3, \quad (6.17)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — базисные векторы, образующие ребра ячеек. Поскольку $\mathbf{x}(k)$ не зависит от индекса l , (6.13) выражает последовательное изменение фазы движения от ячейки к ячейке, описываемое множителем

$$e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)}. \quad (6.18)$$

Заметим, что *обратные базисные векторы*, определяемые равенствами

$$\mathbf{b}^1 = \frac{[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{|\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]|}, \quad \mathbf{b}^2 = \frac{[\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}{|\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]|}, \quad \mathbf{b}^3 = \frac{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}{|\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]|}, \quad (6.19)$$

обладают тем свойством, что их скалярные произведения с базисными векторами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ равны либо единице, либо нулю, согласно следующему правилу :

$$\mathbf{b}^i \mathbf{a}_j = \delta_{ij}. \quad (6.20)$$

Определим *обратную решетку* в \mathbf{y} -пространстве, построенную на обратных базисных векторах ; так, вектор обратной решетки имеет вид

$$\mathbf{y}(h) = h_1 \mathbf{b}^1 + h_2 \mathbf{b}^2 + h_3 \mathbf{b}^3, \quad (6.21)$$

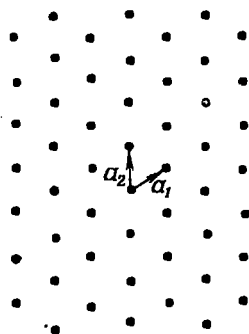
где $h(h_1, h_2, h_3)$ — целые числа. Непосредственно из (6.20) следует, что скалярное произведение вектора решетки и вектора обратной решетки равно целому числу

$$\mathbf{x}(l) \mathbf{y}(h) = l^1 h_1 + l^2 h_2 + l^3 h_3. \quad (6.22)$$

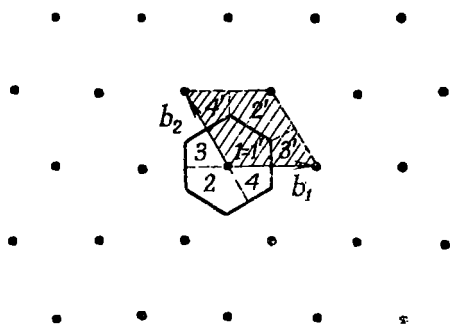
Следовательно, если прибавить к \mathbf{y} любой вектор обратной решетки $\mathbf{y}(h)$, то это не повлияет на фазовый множитель (6.18.) Таким образом, *все различные решения* (6.13) *будут учтены, если мы ограничим значения \mathbf{y} одной ячейкой обратной решетки в \mathbf{y} -пространстве*, ибо для любой точки вне этой ячейки существует точка внутри ячейки, связанная с ней вектором обратной решетки.

Не всегда, однако, необходимо выбирать для ограничения значений \mathbf{y} ячейку обратной решетки ; в действительности для практического рассмотрения часто оказывается удобнее выбрать эквивалентную область в \mathbf{y} -пространстве, имеющую тот же объем, что и обратная ячейка, но обладающую большей геометрической симметрией. Единственный критерий, который должен быть при этом удовлетворен, состоит в том, чтобы никакие две точки выбранной области не были связаны вектором обратной решетки. Это замечание мы проиллюстрируем на примере гексагональной сетки (фиг. 9). Наиболее простой выбор базисных векторов $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ не выявляет гексагональной симметрии. Аналогичным образом обратная решетка (фиг. 10) также представляет собой гексагональную сетку ; при этом гексагональная симметрия не выявляется ячейкой обратной

решетки (заштрихованной). Более симметричной областью является отмеченный на фиг. 10 шестиугольник с центром в узле решетки, ограниченный прямыми, которые делят пополам отрезки, соединяющие этот узел с его шестью соседями. Из фигуры непосредственно ясно, что эта область полностью эквивалентна обратной ячейке,



Ф и г. 9. Гексагональная сетка.



Ф и г. 10. Обратная решетка.

так как соответствующие части обратной ячейки и шестиугольной области, отмеченные одним и тем же числом со штрихом и без него, очевидно, связаны между собой векторами обратной решетки.

В § 4 мы видели, что для получения распределения частот можно пронормировать колебания на конечный объем V , налагая периодическое граничное условие. Это условие ограничивает изменение u определенными дискретными значениями, которые изображаются точками, равномерно распределенными в u -пространстве; плотность таких изображающих точек в u -пространстве строго постоянна и равна V . Заметим, что объем обратной ячейки равен

$$|b^1 [b^2 b^3]| = \frac{|[a_2 a_3] \cdot [[a_3 a_1] [a_1 a_2]]|}{|[a_1 [a_2 a_3]]|^3} = \frac{1}{|[a_1 [a_2 a_3]]|} = \frac{1}{v_a}, \quad (6.23)$$

так как $(a_1 [a_2 a_3])$ равно объему ячейки решетки. Умножая (6.23) на плотность изображающих точек V , получаем полное число значений u

$$V \times \frac{1}{v_a} = N,$$

где N — число ячеек решетки в объеме V . Поскольку для каждого u имеются $3n$ вещественных волн, полное число нормальных колебаний равно

$$3nN,$$

что в точности совпадает с полным числом степеней свободы частиц решетки, содержащихся в объеме V . Это обстоятельство подтверж-

дает не только то, что, ограничивая значения y обратной ячейкой, мы получаем все различные решения, но и то, что разные значения y в одной и той же ячейке действительно соответствуют различным решениям. Поэтому можно записать функцию распределения $f(\nu)$ следующим образом :

$$f(\nu) = \frac{V}{N} \lim_{\Delta\nu \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\nu} \sum_{j=1}^{3n} \int \int \int_{\nu \leq \nu_j(y_1, y_2, y_3) \leq \nu + \Delta\nu} dy_1 dy_2 dy_3, \quad (6.24)$$

где интегрирование производится по обратной ячейке. Выражение (6.24), очевидно, соответствует нормировке $f(\nu)$ в согласии с (4.20) :

$$\int f(\nu) d\nu = 3n. \quad (6.25)$$

Были предложены различные методы вычисления функции распределения частот $f(\nu)$ для кристаллов. Ниже мы кратко опишем эти методы и рассмотрим некоторые характерные черты полученных с их помощью функций $f(\nu)$.

Наиболее часто применяемый метод вычисления $f(\nu)$ принадлежит Блэкману [14]. Он состоит в выборе конечного числа равномерно распределенных точек в обратной ячейке в y -пространстве или, лучше, в выборе эквивалентной области с максимальной симметрией. Затем из уравнения (6.14) определяются $3n$ частот для каждого из этих значений y . Наконец, шкала частот делится на некоторое число подходящим образом выбранных конечных интервалов и подсчитывается число частот, попадающих в каждый из них. Если построить зависимость подсчитанного числа частот от частоты в соответствующем интервале, то получается ступенчатая кривая, которая может быть сглажена до непрерывной кривой. Вертикальная шкала подбирается затем так, чтобы получающаяся кривая изображала функцию распределения частот $f(\nu)$, удовлетворяющую условию нормировки (6.25). В случае структур, обладающих особой симметрией, уравнение (6.14) одинаково для групп симметрично расположенных точек в y -пространстве, так что достаточно решить это уравнение лишь для малой доли полного числа рассматриваемых значений y . Так, для кристаллической решетки с кубической симметрией типа NaCl достаточно решить уравнение (6.14) только для точек внутри объема, составляющего $1/48$ объема обратной ячейки. Тем не менее вычислительная работа, связанная с этими расчетами, остается еще весьма трудоемкой.

Блэкман рассчитал этим методом распределение частот для двумерной квадратной решетки и для простой одноатомной кубической решетки при том упрощающем предположении, что взаимодействие имеет место только между ближайшими и вторыми по близости соседними частицами. Кривая (Θ_D, T) , вычисленная с помощью этой функции распределения, аналогична кривой, полученной им для линейной цепочки.

Вышеописанный численный метод был несколько усовершенствован Хаустоном [16]. Всегда можно найти прямые, проходящие через начало координат обратного u -пространства, для которых уравнение частот (6.14) может быть решено точно. Таким образом, отнесенное к единице телесного угла распределение частот $F(\nu, \theta_s, \varphi_s)$ может быть легко получено для нескольких направлений (θ_s, φ_s) в обратном пространстве. Эти выражения могут быть разложены по сферическим функциям

$$F(\nu, \theta_s, \varphi_s) = \sum_i f_i(\nu) Y_i(\theta_s, \varphi_s), \quad (6.26)$$

где с помощью соответствующего выбора функций Y можно учесть симметрию решетки; число членов в правой части соответствует определенной степени приближения. Беря это число равным числу направлений (θ_s, φ_s) , для которых было решено уравнение частот, можно найти $f_i(\nu)$. Тогда полная функция распределения $f(\nu)$ равна

$$f(\nu) = \int \int F(\nu, \theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 4\pi f_0(\nu) Y_0.$$

Хаустон применил этот метод к нахождению распределения частот для одноатомной простой кубической решетки с теми же константами взаимодействия, что и выбранные Блэкманом. В противоположность функции Блэкмана, состоящей из конечных ступенек, кривая Хаустона для $f(\nu)$ имеет несколько резких пиков, в которых $f(\nu)$ обращается в бесконечность (ср. стр. 92). Однако площадь под этими пиками конечна. Кривая зависимости Θ_D от T , полученная с помощью этой функции распределения, имеет гораздо больший «провал», чем кривая Блэкмана.

В отличие от этих численных методов получения распределения частот, Монтролл [17, 18] предложил метод аппроксимации распределения частот аналитическими выражениями. Чтобы определить все $3nN$ циклических частот $\omega_j^2(\mathbf{y}_l)$, надо найти характеристические корни матрицы (6.14а) для N значений \mathbf{y} в ячейке обратной решетки. Обозначим эти значения \mathbf{y} через $\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_N$ и обозначим через $C(\mathbf{y})$ матрицу, получающуюся из матрицы (6.14а) делением каждой ее строки на $(2\pi)^2$. Тогда, если $\omega/2\pi = \nu$, то величины $\nu_j^2(\mathbf{y}_l)$ ($j = 1, 2, \dots, 3n; l = 1, 2, \dots, N$) являются, очевидно, характеристическими корнями диагональной матрицы с N строками и N столбцами:

$$C = \begin{pmatrix} C(\mathbf{y}_1) & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & C(\mathbf{y}_2) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & C(\mathbf{y}_N) \end{pmatrix}, \quad (6.27)$$

в которой каждый диагональный элемент $C(y_i)$ представляет собой определенную выше матрицу с $3n$ строками и $3n$ столбцами. Далее, из известной теоремы о матрицах следует, что сумма k -ых степеней всех характеристических корней матрицы C равна следу матрицы C^k (т. е. сумме диагональных элементов k -ой степени матрицы C), если условиться, что d -кратно вырожденный характеристический корень следует считать d раз. Отсюда, обозначая среднее значение k -ой степени характеристических корней $\nu_j^k(y_i)$ матрицы C через μ_{2k} , имеем

$$\mu_0 = \frac{1}{3nN} \text{Sp } C^0 = 1,$$

и

$$\begin{aligned} \mu_{2k} &= \frac{1}{3nN} \text{Sp } C^k = \frac{1}{3nN} \sum_{l=1}^N \text{Sp } \{C(y_l)\}^k = \\ &= \frac{1}{3nN} \sum_{j=1}^{3n} \sum_{l=1}^N [\nu_j^k(y_l)]^k \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \end{aligned} \quad (6.28)$$

так что, по определению, μ_{2k} есть как раз момент порядка $2k$ функции распределения. Предполагая последовательность $\{\nu_j(y_l)\}$ плотно распределенной, можно написать

$$\mu_{2k} = \frac{\int f(\nu) \nu^{2k} d\nu}{\int f(\nu) d\nu}. \quad (6.29)$$

Далее, поскольку частоты являются квадратными корнями из характеристических корней матрицы C , функция распределения $f(\nu)$ является четной функцией ν . Следовательно, если ν_m ($\nu_m > 0$) обозначает наивысшую частоту, то пределы интегрирования в (6.29) могут быть выбраны от $-\nu_m$ до $+\nu_m$, так что все моменты нечетного порядка μ_{2k+1} равны нулю. Следуя Монтроллю, выразим далее функцию распределения через моменты μ_{2k} . Пусть

$$f(\nu) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n \left(\frac{\nu}{\nu_m} \right), \quad (6.30)$$

где P_n — полиномы Лежандра от аргумента ν/ν_m , так что коэффициенты a_n равны

$$a_n = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 f(x\nu_m) P_n(x) dx. \quad (6.31)$$

Если теперь положить

$$u_k = \int_{-1}^1 f(x\nu_m) x^k dx, \quad (6.32)$$

то

$$\mu_k = \frac{\int_{-v_m}^{v_m} f(v) v^k dv}{\int_{-v_m}^{v_m} f(v) dv} = \frac{1}{6n} v_m^{k+1} U_k, \quad (6.33)$$

поскольку

$$\int_0^{v_m} f(v) dv = 3n.$$

С помощью этих соотношений, помня, что все нечетные моменты равны нулю и что нечетные полиномы Лежандра содержат только нечетные степени x , легко находим

$$a_1 = a_3 = a_5 = \dots = a_{2k+1} = 0, \\ a_0 = \frac{(6n)\mu_0}{2v_m}, \quad a_2 = \frac{(6n)5(3\mu_2 - \mu_0 v_m^2)}{4v_m^3}$$

и вообще

$$a_{2k} = 6n \frac{4k+1}{(2k)! 2^{k+1} v_m} \left\{ \frac{d^{2k}}{dz^{2k}} (z^2 - 1)^{2k} \right\}_{z^k = (\mu_k/v_m^k)}. \quad (6.34)$$

Таким образом, если известны величины μ , то функция распределения $f(v)$ может быть получена в виде ряда по полиномам Лежандра. Поскольку величины μ можно определить с помощью (6.27), не решая уравнения (6.14) для частот, этот метод определения $f(v)$ требует гораздо меньшего объема вычислений, чем численный метод. В этой связи заслуживает упоминания следующее: поскольку любая термодинамическая величина (как функция температуры) представляет собой, как правило, среднее по всем нормальным колебаниям, она может быть выражена¹⁾, как показал Монтролл, в виде ряда по моментам функции распределения, так что можно обойтись вообще без применения самой функции распределения. Поэтому такой метод может оказаться весьма полезным в тех случаях, когда указанные ряды быстро сходятся.

Монтролл [18] и Монтролл и Пизл [21] применили этот метод к нахождению распределения частот соответственно для одноатомных простых и объемноцентрированных кубических решеток при упрощающем предположении, что только ближайшие и вторые по близости соседние частицы взаимодействуют друг с другом. Матрицы $S(y)$ для таких решеток являются матрицами 3×3 , и явные выражения для моментов могут быть выведены без труда. Упомянутые авторы определили коэффициенты a_{2k} в разложении (6.30) вплоть

¹⁾ Такое разложение было впервые введено Тиррингом [19, 20].

до $k = 5$. Их результаты в общем согласуются с результатами Блэкмана [14, 15] и Файна [22], которые нашли функции распределения для обоих типов решеток численным методом.

Характерной чертой распределений частот для одноатомных кубических решеток является наличие у них двух максимумов: одного вблизи примерно $\nu_m/2$ и другого вблизи верхнего предела частот ν_m . Имея в виду этот результат, Брениг и Шрёдер [23] недавно предложили выбирать $f(\nu)$ с хорошим приближением в следующем виде:

$$f(\nu) = z_D(\nu) + \alpha_E \delta(\nu - \nu_E). \quad (6.35)$$

Здесь $\delta(\nu - \nu_E)$ — δ -функция Дирака; $z_D(\nu)$ — функция распределения Дебая; обрезающая частота ν_c , однако, теперь несколько меньше дебаевской обрезающей частоты ν_D . Выражение (6.35) содержит три неизвестных параметра — α_E , ν_E и ν_c . Приравнявая выражения для моментов μ_0 , μ_2 и μ_4 распределения (6.35) соответствующим выражениям для этих моментов, полученным из (6.28), можно однозначно определить ν_c , ν_E и α_E . Функция распределения типа (6.35), очевидно, более удобна для вычисления теплоемкостей и т. д., поскольку она представляет собой просто наложение «эйнштейновского» слагаемого на дебаевский спектр. Однако если в распределении частот появляется более чем два максимума, то приходится суперпонировать несколько эйнштейновских слагаемых с различными частотами ν_{E_1} , ν_{E_2} , Определение различных констант ν_c ; ν_{E_1} , α_{E_1} ; ν_{E_2} , α_{E_2} ; ... оказывается в этом случае более сложным.

Монтролл [24] произвел также весьма подробное аналитическое исследование распределения частот двумерной квадратной решетки, которое дало ему возможность получить для $f(\nu)$ замкнутые выражения, содержащие полные эллиптические интегралы для определенных значений констант взаимодействия. Значительный интерес представляет следующий теоретический результат, полученный в этом исследовании: оказывается, что $f(\nu)$ имеет в этом случае логарифмические особенности (в отличие от особенностей, полученных Хаустоном, которые возникают вследствие приближенности применяемых расчетных методов, — эти особенности являются истинными). Этот результат был получен более простым методом ван Хоувом [25] и обобщен им на трехмерный случай. Мы остановимся здесь вкратце на этой работе.

Рассмотрим функцию распределения $f_j(\nu)$ для j -ой ветви нормальных колебаний. Имеем

$$f(\nu) = \sum_{j=1}^{3n} f_j(\nu).$$

Тогда интеграл, соответствующий $f_j(\nu)$ в правой части (6.24), очевидно, представляет объем, заключенный между двумя соседними

поверхностями $\nu_j(y_1, y_2, y_3) = \nu$ и $\nu_j(y_1, y_2, y_3) = \nu + \Delta \nu$. Следовательно, если dS — элемент площади на поверхности $\nu_j(y_1, y_2, y_3) = \nu$, а Δn — элемент нормали к этой поверхности в точке dS , то $f_j(\nu)$ может быть записано как¹⁾

$$f_j(\nu) = \frac{V}{N} \lim_{\Delta \nu \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \nu} \iint_{\nu \leq \nu(y_1, y_2, y_3) \leq \nu + \Delta \nu} \Delta n dS = \frac{V}{N} \lim_{\Delta \nu \rightarrow 0} \iint \frac{\Delta n}{\Delta \nu} dS. \quad (6.36)$$

Далее, имеем

$$\Delta \nu = \text{grad } \nu(y_1, y_2, y_3) \Delta \mathbf{y} = \frac{\partial \nu}{\partial y_1} \Delta y_1 + \frac{\partial \nu}{\partial y_2} \Delta y_2 + \frac{\partial \nu}{\partial y_3} \Delta y_3 \quad (6.37)$$

и

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta n} = \frac{\partial \nu}{\partial y_1} \frac{\Delta y_1}{\Delta n} + \frac{\partial \nu}{\partial y_2} \frac{\Delta y_2}{\Delta n} + \frac{\partial \nu}{\partial y_3} \frac{\Delta y_3}{\Delta n}.$$

Но величины $\Delta y_1/\Delta n$, $\Delta y_2/\Delta n$, $\Delta y_3/\Delta n$ в пределе $\Delta \nu$ или $\Delta n \rightarrow 0$ представляют собой направляющие косинусы нормали к поверхности $\nu(y_1, y_2, y_3) = \nu$. Поскольку последние пропорциональны $\partial \nu/\partial y_1$, $\partial \nu/\partial y_2$ и $\partial \nu/\partial y_3$, имеем

$$\frac{dn}{d\nu} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\partial \nu}{\partial y_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial y_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial y_3}\right)^2}}. \quad (6.38)$$

Таким образом, (6.36) принимает вид

$$f_j(\nu) = \frac{V}{N} \iint \frac{dS}{\sqrt{\left(\frac{\partial \nu}{\partial y_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial y_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial y_3}\right)^2}}. \quad (6.39)$$

Для двумерного случая $f_j(\nu)$, очевидно, равно

$$f_j(\nu) = \frac{V}{N} \int \frac{ds}{\sqrt{\left(\frac{\partial \nu}{\partial y_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial \nu}{\partial y_2}\right)^2}}, \quad (6.40)$$

где ds — элемент дуги кривой $\nu(y_1, y_2) = \nu$.

Выяснение аналитических особенностей в распределении частот $f_j(\nu)$ для каждой отдельной ветви j теперь уже несложно. Эти особенности, очевидно, возникают в «критических» точках, в которых обращаются в нуль все производные $\partial \nu/\partial y_\alpha$. Можно допустить, что в этих точках детерминант

$$\left| \frac{\partial^2 \nu}{\partial y_\alpha \partial y_\beta} \right| \neq 0,$$

поскольку равенство его нулю могло бы иметь место только при некоторых специальных значениях динамических постоянных. Это

¹⁾ Для удобства индекс j при функции ν_j в последующих формулах будет опущен.

означает, что критические точки изолированы, и потому число их конечно. В окрестности любой критической точки ν_c имеется разложение ν в ряд, не содержащий линейных членов; если этот ряд оборвать на квадратичном члене, то производные $\partial \nu / \partial y_a$ будут линейны относительно y_a , и вычисление интеграла $f_j(\nu)$ можно произвести элементарными методами. При этом получается следующий результат: для двумерного кристалла имеется конечный разрыв непрерывности (скачок) на кривой $f_j(\nu)$ у каждого ее максимума (скачок вниз) и у каждого минимума (скачок вверх), а также логарифмический пик типа $-\lg |1 - (\nu/\nu_c)|$ в седловой точке [т. е. когда $\nu = \nu_c + a(y_2^2 - y_1^2)$]. Для трехмерной решетки функция $f_j(\nu)$ непрерывна в максимуме или минимуме, но направление касательной испытывает разрыв типа

$$f_j(\nu) \sim \begin{cases} (\nu_c - \nu)^{1/2} & \text{при } \nu < \nu_c \\ 0 & \text{при } \nu > \nu_c \end{cases}$$

в случае максимума и наоборот — в случае минимума. Поведение функции в седловых точках аналогично тому, которое имеет место в случае двумерной решетки.

Таким образом, рассмотренные особенности носят довольно «безобидный» характер и не нарушают справедливости численных расчетов. Далее, можно показать [25], что вследствие периодичности решетки для каждой ветви должен существовать целый ряд критических точек, хотя и их число различно для акустических и оптических ветвей¹⁾.

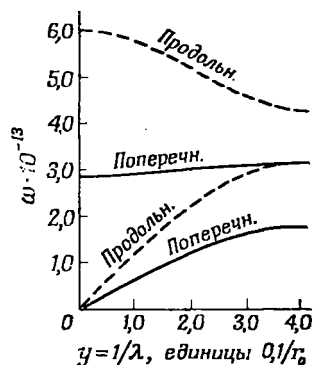
¹⁾ Развитые здесь методы существенно базируются на предположении об идеальной периодичности решетки. Важным случаем, где такое предположение не имеет места, являются неупорядоченные структуры (твердые растворы, смеси изотопов). В математическом отношении уравнение колебаний атомов решетки является в этом случае уравнением со случайными коэффициентами; распределение вероятностей определяется концентрациями компонент и состоянием раствора. Спектр частот подобных систем рассмотрен в следующих работах: Ли ф ш и ц И. М., ЖЭТФ, 12, 117 (1942); ЖЭТФ, 17, 1017 (1947); Успехи Матем. Наук, 7, 170 (1952); Ли ф ш и ц И. М., Степанова Г. И., ЖЭТФ, 30, 938 (1956); Dyson F. J., Phys. Rev., 92, 1331 (1953); Ли ф ш и ц И. М., Nuovo Cimento, 3, 716, Suppl. 4 (1956). Качественно его характер совпадает со спектром идеальных решеток; однако разделение на $3n$ ветвей (для n -атомной решетки) в общем случае не имеет места. Отдельные нормальные колебания уже не описываются плоскими волнами. По мере упорядочения твердого раствора спектр колебаний приближается к описанному в тексте и в предельном случае полностью упорядоченного раствора совпадает с ним.

При малых концентрациях вблизи атома примеси или дефекта решетки могут возникнуть локальные колебания (не распространяющиеся вдоль кристалла), частота которых не входит в область непрерывного спектра. Такие дефекты являются рассеивающими центрами для упругих волн, распространяющихся в кристалле. Картина рассеяния, однако, в этом случае крайне своеобразна в связи со сложной зависимостью частоты ω от волнового вектора y [см. Ли ф ш и ц И. М., ЖЭТФ, 18, 293 (1948); Koster G. F., Slater J. C. Phys. Rev., 95, 1167 (1954)]. — *Прим. ред.*

В противоположность описанным выше работам Блэкмана, Монтролля, Файна и др., в которых силы считаются короткодействующими, Лиддейн и Герцфельд [26] (NaCl), Келлерман [27, 28] (NaCl), Иона [29] (KCl) и Элен Смит [30] (алмаз) рассчитали распределения частот без предположения о короткодействии сил в кристаллах. Лиддейн и Герцфельд вычислили частоты только для сравнительно немногих изолированных значений y , из чего не может быть выведено распределение частот. Ниже мы приведем некоторые из результатов, которые получили Келлерман, Иона и Элен Смит; эти расчеты наиболее точны из всех имеющихся. Для расчета распределения частот эти авторы пользовались численным методом Блэкмана.

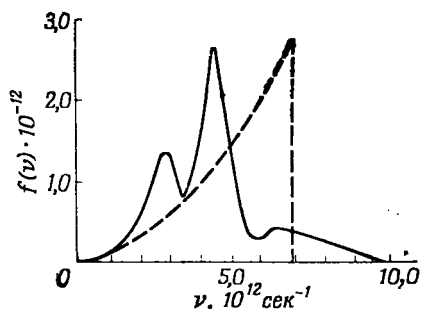
В своих вычислениях для NaCl Келлерман рассматривает только силу перекрытия между ближайшими соседями; что касается кулоновского взаимодействия, то ионы считаются эквивалентными точечным зарядам. Сила перекрытия определяется с помощью наблюдаемых значений постоянной решетки и коэффициента сжимаемости в основном так же, как в § 3. Поскольку при колебаниях решетки ионы смещаются из своих симметричных положений, эффект поляризации ионов, которым Келлерман пренебрегает в своих расчетах, может быть весьма значителен; в следующем параграфе мы получим некоторое представление о неточности, обусловленной этим. Силы взаимодействия точечных зарядов и силы перекрытия являются парными силами; чтобы использовать общие формулы, приведенные ранее в настоящем параграфе, мы должны только заменить Φ суммой таких взаимодействий между всеми парами ионов в решетке. После того как вычислены коэффициенты $C_{ab}(\frac{y}{kk'})$, определенные формулой (6.15), частоты могут быть найдены из уравнения (6.14). Главную трудность в этом расчете представляет очень медленная сходимость ряда (6.15) для случая кулоновского взаимодействия. В § 30 мы увидим, как такие ряды могут быть преобразованы в быстро сходящиеся выражения, удобные для практических вычислений.

Некоторые из результатов Келлермана представлены графически на фиг. 11—13. На фиг. 11 приведены частоты различных ветвей волн в решетке, распространяющихся в направлении любой из диагоналей куба. Поскольку на каждую ячейку приходится по две частицы, должно было бы быть всего шесть ветвей колебаний, соответствующих $3n$ решениям детерминантного уравнения (6.14). Однако благодаря симметрии



Фиг. 11.

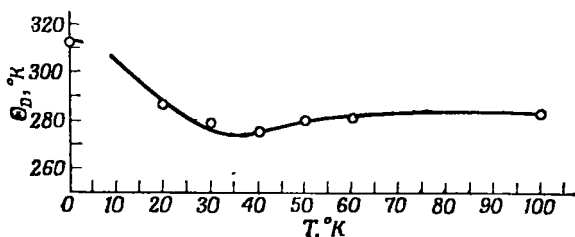
структуры NaCl все волны, распространяющиеся вдоль диагоналей куба, являются либо поперечными, либо продольными, причем все поперечные волны «двукратны» (в соответствии с двумя возможными независимыми направлениями их вектора поляризации). Акустические и оптические колебания легко различаются на графике, так как «акустические» кривые проходят через начало координат.



Ф и г. 12.

На фиг. 12 представлена функция распределения частот, полученная описанным выше способом, а также для сравнения дано распределение частот, соответствующее модели Дебая (пунктирная линия).

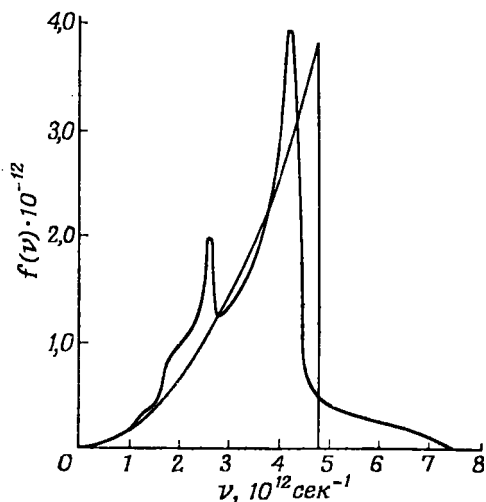
Вычисленные и экспериментальные значения дебаевской температуры Θ_D , приведенные на фиг. 13, получены тем же путем, что и в линейном случае, — приравниванием формулы Дебая (4.26) вычисленным и экспериментальным значениям теплоемкости для различных температур.



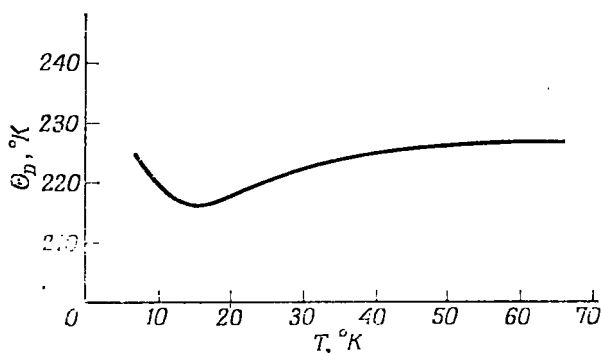
Ф и г. 13.

Расчеты, которые проделал Иона для KCl, в основном аналогичны. Он рассмотрел также силы перекрытия между вторыми по близости соседями; эти силы определяются с помощью инфракрасной дисперсионной частоты (см. § 8 и 9) вместе с данными по упругости. Поскольку массы ионов K^+ с Cl^- не сильно отличаются друг от друга, Иона в своих расчетах принял их одинаковыми. Функция распределения частот и вычисленная кривая (Θ_D, T) представлены на фиг. 14 и 15 соответственно. Мы замечаем, что дебаевское распределение (тонкая линия на фиг. 14) в данном случае гораздо ближе к распределению, рассчитанному по теории решетки. Дело в том, что, когда массы ионов одинаковы, решетка

представляет собой нечто вроде «одноатомного» твердого тела с одним атомом в каждой ячейке; оптические ветви колебаний плавно переходят в акустические, так что мы имеем как бы только три



Фиг. 14.

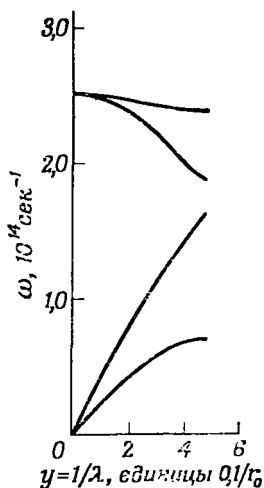


Фиг. 15.

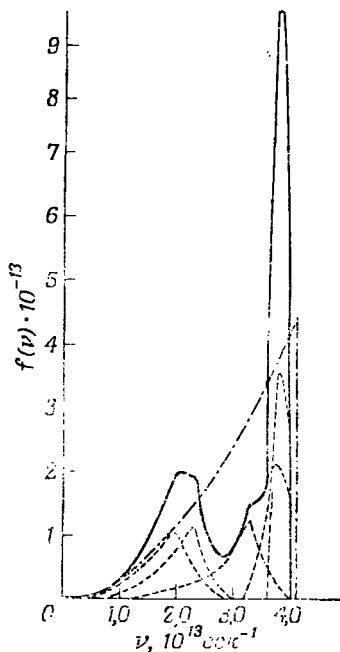
акустические ветви, верхние половины которых соответствуют оптическим колебаниям. Такого рода «квазиакустические» ветви, очевидно, более близко аппроксимируются моделью Дебая, чем это имеет место в более общем случае, когда оптические и акустические колебания образуют разделенные частотные полосы.

Ближайшие соседние частицы в решетке алмаза соединены валентными связями, для которых центральное взаимодействие не является адекватным приближением. Поэтому Элен Смит в своем рассмотрении решетки алмаза не делает никаких допущений отно-

сительно вторых производных функции Φ , соответствующих двум ближайшим соседям. Она показывает, что все такие производные, с учетом симметрии структуры алмаза, зависят только от двух независимых постоянных. Она нашла, что, по данным экспериментов, кроме взаимодействия между ближайшими соседями, следует рассматривать также и взаимодействие между вторыми по близости соседями, которое она считает центральным. Таким образом, всего имеются три независимых константы, входящие в



Фиг. 16.

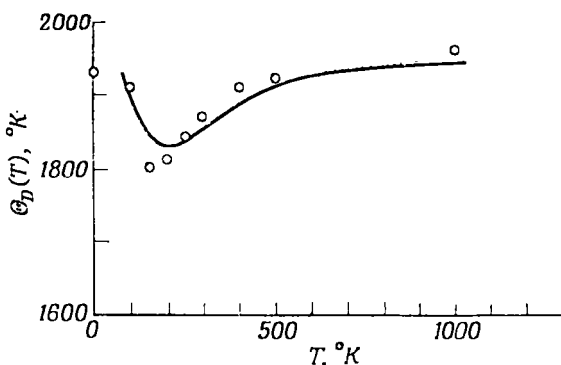


Фиг. 17.

выражение потенциала в ее рассмотрении; эти константы определяются с помощью рамановской частоты и постоянных упругости.

На фиг. 16 даны частоты волн, распространяющихся в направлении любой из диагоналей куба; как и в случае NaCl, колебания могут быть либо поперечными, либо продольными, причем первые из них являются «двукратными». Следует особо отметить одно из различий между кривыми фиг. 16 для алмаза и фиг. 11 для NaCl — у решетки алмаза все оптические ветви стремятся к одному и тому же пределу при $\lambda \rightarrow \infty$, тогда как у решетки NaCl поперечные и продольные колебания стремятся к различным пределам. Как мы увидим в следующем параграфе, это различие обусловлено тем, что благодаря ионному характеру решетки NaCl в ней имеется электрическое поле, связанное с продольными колебаниями и увеличивающее колебательные частоты. На фиг. 17 дана функция распре-

деления частот, а на фиг. 18 — вычисленная кривая и экспериментальные значения для дебаевской температуры Θ_D как функции температуры.



Ф и г. 18.

Мы видим, что во всех случаях на кривой (Θ_D, T) имеется предсказанный Блэкманом минимум, обуславливающий появление ложной области $C_V \propto T^3$. Вычисленные значения Θ_D на графиках указывают также на то, что истинная область T^3 очень узка и проявляется на этих графиках просто в виде горизонтального подхода кривой Θ_D к оси $T = 0$. Клузиус [31] произвел многочисленные измерения теплоемкости при низких температурах для семи щелочно-галлоидных соединений; он сообщает, что ни в одном из рассмотренных случаев он не смог достичь истинной области T^3 , хотя и получил некоторые указания на ее существование.

§ 7. Длинноволновые колебания решетки, принадлежащие к оптическим ветвям

Мы убедились, что длинноволновые акустические колебания решетки идентичны упругим волнам; последние, разумеется, получаются из макроскопических уравнений теории упругости. Равным образом и оптические колебания решетки с большими длинами волн могут быть рассмотрены на макроскопической основе [32, 33]. Такие оптические колебания существенны главным образом в ионных кристаллах благодаря большим электрическим моментам, связанным с движением ионов. Макроскопическая теория особенно проста для двухатомных кристаллов, обладающих оптической изотропией. К этой категории относится большинство обычно рассматриваемых простых ионных кристаллов (структуры NaCl, CsCl, ZnS). Ниже мы подробно рассмотрим этот случай.

Напомним, что в примере с линейной цепочкой в макроскопически малом отрезке при оптических колебаниях атомы одного типа перемещаются как целое относительно атомов другого типа в противоположность длинноволновым акустическим колебаниям, когда атомы в таком же отрезке движутся практически в унисон. Таким образом, для описания длинноволновых оптических колебаний необходим параметр, характеризующий смещение положительных ионов относительно отрицательных. Для упругого движения эффективная инертная масса единицы объема равна плотности. С другой стороны, для движения оптического типа соответствующая масса равна приведенной массе положительного и отрицательного ионов $\bar{M} = \{M_+ M_- / (M_+ + M_-)\}$, деленной на объем ячейки решетки. Оказывается, что наиболее удобным параметром для описания движения оптического типа является смещение положительных ионов по отношению к отрицательным, умноженное на квадратный корень из указанной эффективной массы единицы объема; обозначим этот параметр через w . Для рассматриваемых двухатомных ионных кристаллов макроскопическая теория полностью содержится в следующей паре уравнений [32, 33]:

$$\ddot{w} = b_{11} w + b_{12} E, \quad (7.1)$$

$$P = b_{21} w + b_{22} E, \quad (7.2)$$

где P и E — диэлектрическая поляризация и напряженность электрического поля, определяемые, как обычно, в теории Максвелла. Точная интерпретация отдельных членов в этих уравнениях станет ясной, когда мы выведем уравнения такого вида исходя из специальной микроскопической модели (см. § 9); здесь же мы можем рассматривать эти уравнения как чисто феноменологические.

В качестве макроскопических соотношений вышеприведенные уравнения являются строгими и, следовательно, применимыми всегда, когда условия практически однородны на протяжении областей, содержащих большое количество ячеек решетки. Линейность этих уравнений представляет собой допущение, аналогичное закону Гука в теории упругости, и в точности эквивалентна обычному приближению, применяемому при рассмотрении колебаний решетки, когда пренебрегают членами порядков выше второго в потенциальных функциях. То, что коэффициенты b_{11} , b_{12} , b_{21} , b_{22} являются скалярами, а не тензорами, следует из условия изотропии.

Коэффициенты в уравнениях (7.1) и (7.2) не все независимы; в Приложении V показано, что

$$b_{12} = b_{21}. \quad (7.3)$$

Учтя это общее соотношение, можно выразить коэффициенты b через экспериментально измеряемые величины. Из электромагнитной теории света известно, что квадрат показателя преломления равен

диэлектрической постоянной; явление дисперсии (зависимость показателя преломления монохроматической волны от ее частоты) непосредственно следует из факта зависимости диэлектрической постоянной от частоты. Для рассматриваемых кристаллов диэлектрическая постоянная для любой заданной частоты $\omega (= 2\pi\nu)$ может быть выведена непосредственно из уравнений (7.1) и (7.2) путем рассмотрения периодических решений:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{w} &= \mathbf{w}_0 \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 \end{aligned} \right\} \times e^{-i\omega t}.$$

Таким образом, из этих уравнений получаем

$$\begin{aligned} -\omega^2 \mathbf{w} &= b_{11} \mathbf{w} + b_{12} \mathbf{E}, \\ \mathbf{P} &= b_{21} \mathbf{w} + b_{22} \mathbf{E}. \end{aligned}$$

Исключая \mathbf{w} из этих уравнений, видим, что \mathbf{P} и \mathbf{E} связаны соотношением

$$\mathbf{P} = \left\{ b_{22} + \frac{b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} \right\} \mathbf{E}.$$

Сравнивая это соотношение с определением электрической индукции

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E},$$

получаем диэлектрическую постоянную

$$\varepsilon = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}. \quad (7.4)$$

Эту дисперсионную формулу наиболее удобно записать в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}. \quad (7.5)$$

Постоянные, входящие в эту формулу, представляют собой непосредственно измеряемые величины:

1) ω_0 — инфракрасная дисперсионная частота (циклическая) есть та частота, при которой показатель преломления и диэлектрическая постоянная обращаются в бесконечность. Как мы увидим в § 10, на практике она измеряется как частота поглощения в тонкой пленке кристалла.

2) ε_0 — статическая диэлектрическая постоянная — значение диэлектрической постоянной, измеренное либо в статическом поле, либо в переменном поле с частотой, весьма малой по сравнению с ω_0 .

3) ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая постоянная — значение диэлектрической постоянной, полученное из показателя прело-

мления электромагнитных волн с частотами, настолько большими по сравнению с ω_0 , что последним членом в формуле (7.5) можно пренебречь.

В одном из следующих параграфов мы рассмотрим дисперсию с экспериментальной точки зрения. Здесь же необходимо лишь отметить, что ϵ_∞ — постоянная только для частот, малых по сравнению с частотами электронных движений в кристалле; в дальнейшем мы всегда будем считать последнее условие выполненным. Тем самым применимость вышеприведенной дисперсионной формулы ограничивается инфракрасной областью. Однако поскольку частоты электронного движения обычно в несколько сот раз больше инфракрасной дисперсионной частоты ω_0 , это ограничение практически не создает трудностей при определении постоянного значения для ϵ_∞ .

Используя общее соотношение (7.3) и сравнивая (7.4) с (7.5), можно следующим образом выразить коэффициенты через доступные измерению постоянные ω_0 , ϵ_0 , ϵ_∞ :

$$b_{11} = -\omega_0^2, \quad (7.6)$$

$$b_{12} = b_{21} = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_0, \quad (7.7)$$

$$b_{22} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi}. \quad (7.8)$$

Эмпирические значения ω_0 , ϵ_0 , ϵ_∞ для ряда обычных кристаллов сведены в табл. 17, где для удобства сопоставления наряду со значениями ω_0 приведены также значения обычной частоты $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ и соответствующей длины волны в вакууме $\lambda_0 = c/\nu_0$.

Длинноволновые оптические колебания могут быть получены непосредственно из рассмотрения уравнений (7.1) и (7.2) совместно с уравнением электростатики

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0, \quad (7.9)$$

где вектор электрического поля \mathbf{E} — безвихревой. Интерпретация сравнительного смысла уравнений (7.1), (7.2) и (7.9) проста: уравнение (7.9) может быть интерпретировано как уравнение Пуассона для электрического поля, обусловленного плотностью заряда $-\operatorname{div} \mathbf{P}$. Последняя вызывается диэлектрической поляризацией, величина которой дается уравнением (7.2). Уравнение (7.1) — уравнение движения: с точностью до постоянного множителя $(M/v_a)^{1/2}$ первый член в правой части представляет собой локальную упругую возвращающую силу, в то время как второй член выражает эффект кулоновского взаимодействия с остальными зарядами. Использование метода электростатики эквивалентно допущению кулоновского взаимодействия между зарядами в решетке. В действительности, конечно, кулоновское взаимодействие является запаздывающим; эффект запаздывания будет рассмотрен в следующем параграфе.

Таблица 17

СТАТИЧЕСКИЕ И ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ И ДИСПЕРСИОННЫЕ ЧАСТОТЫ*

Вещество	Структура	$\omega_0, 10^{13}/сек$	$\nu_0, 10^{12}/сек$	λ_0, μ	ϵ_0	ϵ_∞
LiF	NaCl	5,78	9,20	32,6	9,27	1,92
NaF	NaCl	4,64	7,40	40,6	6,0	1,74
NaCl	NaCl	3,09	4,92	61,1	5,62	2,25
NaBr	NaCl	2,52	4,01	74,7	5,99	2,62
NaJ	NaCl	2,20	3,50	85,5	6,60	2,91
KCl	NaCl	2,67	4,25	70,7	4,68	2,13
KBr	NaCl	2,13	3,39	88,3	4,78	2,33
KJ	NaCl	1,85	2,94	102,0	4,94	2,69
RbCl	NaCl	2,22	3,54	84,8	5	2,19
RbBr	NaCl	1,65	2,64	114,0	5	2,33
RbJ	NaCl	1,45	2,31	129,5	5	2,63
CsCl	CsCl	1,85	2,95	102	7,20	2,60
CsBr	CsCl	1,41	2,25	134	6,51	2,78
TlCl	CsCl	1,61	2,58	117	31,9	5,10
TlBr	CsCl	(1,16)	(1,85)	(162)	29,8	5,10
CuCl	ZnS	3,56	5,67	53	10	3,57
CuBr	ZnS	3,31	5,27	57	8	4,08
AgCl	NaCl	(1,94)	(3,09)	(97)	12,3	4,04
AgBr	NaCl	(1,44)	(2,29)	(131)	13,1	4,62
MgO	NaCl	10,9	17,3	17,3	9,8	2,95
CaO	NaCl	6,88	10,9	27,4	11,8	3,28
SrO	NaCl	4,01	6,35	47	13,3	3,31
ZnS	ZnS	5,71	9,1	33	8,3	5,07

*Значения ϵ_0 и ϵ_∞ взяты у Хойендаля [34]; ω_0 — из данных, собранных Сигети [35]; значения в скобках выведены косвенным путем из частот остаточного излучения (см. § 10)

Подставляя **P** из (7.2) в (7.9), найдем

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{-4\pi b_{31}}{1 + 4\pi b_{22}} \operatorname{div} \mathbf{w}. \quad (7.10)$$

Решение для **E** можно легко получить следующим образом: разложим вектор **w** на его соленоидальную и потенциальную части:

$$\mathbf{w} = \mathbf{w}_l + \mathbf{w}_i,$$

где

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{w}_i &= 0 && (\text{условие соленоидальности}), \\ \operatorname{rot} \mathbf{w}_l &= 0 && (\text{условие отсутствия вихрей}). \end{aligned} \right\} \quad (7.11)$$

Таким образом, (7.10) может быть записано в виде

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \operatorname{div} \mathbf{w}_l. \quad (7.1)$$

Очевидным решением для \mathbf{E} является

$$\mathbf{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \mathbf{w}_l. \quad (7.13)$$

Это решение действительно является единственным, так как вектор \mathbf{E} должен быть безвихревым. Подставляя это выражение в уравнение движения (7.1) и представляя \mathbf{w} в виде суммы \mathbf{w}_l и \mathbf{w}_t , найдем

$$\ddot{\mathbf{w}}_l + \ddot{\mathbf{w}}_t = \left\{ b_{11} - \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \right\} \mathbf{w}_l + b_{11} \mathbf{w}_t.$$

Поскольку разложение векторной функции на ее соленоидальную и потенциальную части единственно, то можно приравнять отдельно соленоидальные и потенциальные части обеих сторон последнего уравнения

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{w}}_t &= b_{11} \mathbf{w}_t = -\omega_0^2 \mathbf{w}_t, \\ \ddot{\mathbf{w}}_l &= \left\{ b_{11} - \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \right\} \mathbf{w}_l = -\left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \right) \omega_0^2 \mathbf{w}_l, \end{aligned}$$

где коэффициенты b выражены через ω_0 , ε_0 и ε_∞ с помощью (7.6)—(7.8). Соответствующие общие решения этих уравнений могут быть, очевидно, записаны в виде

$$\mathbf{w}_t = \mathbf{w}_t(\mathbf{x}) e^{i\omega_l t} + \text{Компл.-сопр.}, \quad (7.14)$$

$$\mathbf{w}_l = \mathbf{w}_l(\mathbf{x}) e^{i\omega_l t} + \text{Компл.-сопр.}, \quad (7.15)$$

где

$$\omega_t = \omega_0, \quad (7.16)$$

$$\omega_l = \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \right)^{1/2} \omega_0, \quad (7.17)$$

и $\mathbf{w}_t(\mathbf{x})$, $\mathbf{w}_l(\mathbf{x})$ — произвольные функции пространственных координат, удовлетворяющие условиям

$$\operatorname{div} \mathbf{w}_t(\mathbf{x}) = 0, \quad (7.18)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{w}_l(\mathbf{x}) = 0. \quad (7.19)$$

Заметим, что поперечные и продольные плоские волны являются частными случаями решений $\mathbf{w}_t(\mathbf{x})$ и $\mathbf{w}_l(\mathbf{x})$, удовлетворяющими соответственно условиям (7.18) и (7.19); более того, любая функция $\mathbf{w}_t(\mathbf{x})$ и $\mathbf{w}_l(\mathbf{x})$, удовлетворяющая условиям (7.18) и (7.19), может быть представлена в виде линейной суперпозиции таких плоских волн с различными волновыми числами и направлениями распростра-

нения. Таким образом, в макроскопической теории в качестве независимых нормальных колебаний можно взять поперечные и продольные плоские волны с различными волновыми числами и направлениями распространения: все поперечные волны колеблются с инфракрасной дисперсионной частотой ω_0 , а все продольные волны колеблются с более высокой частотой ω_l , которая дается формулой (7.17). Причина различия частот поперечных и продольных волн очевидна: в поперечной волне электрическое поле \mathbf{E} всюду равно нулю [см. (7.13)], и частота колебаний определяется одной лишь локальной упругой возвращающей силой, представленной первым членом правой части уравнения (7.1); в продольной же волне имеется электрическое поле [равное (7.13)], которое дает добавочную возвращающую силу, представленную вторым членом правой части (7.1). В неионном кристалле, таком, как алмаз, коэффициент b_{12} обращается в нуль, и движение определяется одной лишь упругой возвращающей силой, так что в макроскопической теории все колебания имеют одну и ту же частоту. Поскольку макроскопическая теория строго применима только для длин волн, больших по сравнению с постоянной решетки, полученные выше решения описывают действительные колебания решетки в предельном случае длинных волн. Различие в длинноволновых пределах оптических колебаний между неполярной решеткой алмаза и ионной решеткой NaCl уже отмечалось в связи с результатами, полученными Элен Смит и Келлерманом. На различие частот продольных и поперечных волн в ионных кристаллах впервые указали Лиддейн и Герцфельд [26] и Фрелих и Мотт [36]; точное значение отношения частот $(\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}$ было выведено прежде всего Лиддейном, Саксом и Теллером [37]. Метод, которому мы следуем здесь при систематическом изложении макроскопической теории для движения оптического типа, принадлежит Хуану Куно [32, 33].

Проверка точности результатов Келлермана получается путем вычисления ω_l и ω_t для NaCl с помощью значений ω_0 , ϵ_0 , ϵ_∞ , приведенных в табл. 17:

$$\begin{aligned} \omega_t &= 3,09 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}, & \omega_l &= 4,87 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1} \text{ (строго),} \\ \omega_t &= 2,86 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}, & \omega_l &= 6,02 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1} \text{ (по Келлерману).} \end{aligned}$$

Наиболее очевидной причиной неточности расчетов Келлермана является полное пренебрежение поляризацией ионов, которые рассматривались им как точечные заряды. Между тем, например, второй член в правой части уравнения (7.2) целиком обусловлен эффектом поляризации ионов. В самом деле, ясно, что если бы сами ионы не были поляризуемы, то взаимное относительное смещение ионов полностью фиксировало бы значение диэлектрической поляризации \mathbf{P} и, следовательно, отсутствовал бы второй член в правой части уравнения (7.2).

В многочисленных практически интересных задачах необходимо рассматривать движение зарядов в ионных кристаллах. Такие задачи становятся практически неразрешимыми, если рассматривать движение ионов строго. Поэтому для полукваколичественных целей полезно рассматривать движение решетки приближенно, на основе макроскопической теории. Конкретное рассмотрение таких частных задач выходит за рамки настоящей книги. Поэтому мы ограничимся выводом некоторых общих формул, на основе которых могут быть затем рассмотрены частные задачи. Ниже мы рассмотрим сначала формулы, пригодные для классических расчетов; квантовомеханический случай будет рассмотрен в следующем параграфе.

Будем описывать распределение зарядов в любой момент времени t с помощью функции плотности зарядов $\rho(\mathbf{x}, t)$. При наличии зарядов прежнее уравнение (7.9), справедливое для случая отсутствия зарядов, должно быть заменено уравнением

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 4\pi \rho. \quad (7.20)$$

При выводе свободных колебаний решетки мы можем применить тот же метод, что и ранее. Если с помощью (7.2) исключить \mathbf{P} из (7.20) и представить $\mathbf{w}(\mathbf{x})$ в виде суммы его соленоидальной и потенциальной частей, то мы получим

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{4\pi}{1 + 4\pi b_{22}} \left\{ -b_{21} \operatorname{div} \mathbf{w}_l + \rho(\mathbf{x}, t) \right\}. \quad (7.21)$$

Мы можем рассматривать (7.21) как уравнение Пуассона, определяющее электрическое поле. Если мы сравним его с уравнением (7.12) для случая отсутствия зарядов, то увидим, что решение уравнения (7.21) должно быть равно сумме решения (7.13) для случая отсутствия зарядов и умноженного на $1/(1 + 4\pi b_{22})$ кулоновского поля, которое возникло бы в вакууме от плотности зарядов $\rho(\mathbf{x}, t)$. Следовательно, если ввести поле в вакууме, обусловленное плотностью зарядов $\rho(\mathbf{x}, t)$

$$\mathbf{E}_{\text{вак.}}(\mathbf{x}, t) = -\operatorname{grad} \int \frac{\rho(\mathbf{x}', t)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}', \quad (7.22)$$

то решение уравнения (7.21) может быть записано в виде

$$\mathbf{E} = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \mathbf{w}_l + \frac{\mathbf{E}_{\text{вак.}}}{1 + 4\pi b_{22}} = -\omega_l \left[4\pi \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} \mathbf{w}_l + \frac{1}{\epsilon_\infty} \mathbf{E}_{\text{вак.}} \quad (7.23)$$

Подставляя это поле в уравнение движения (7.1) и разделяя соленоидальную и потенциальную части, получаем следующие уравнения (заметим, что $\mathbf{E}_{\text{вак.}}$ — безвихревой вектор):

$$\ddot{\mathbf{w}}_l = b_{11} \mathbf{w}_l = -\omega_0^2 \mathbf{w}_l, \quad (7.24)$$

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{w}}_l = \left\{ b_{11} - \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \right\} \mathbf{w}_l + \frac{b_{12} \mathbf{E}_{\text{вак.}}}{1 + 4\pi b_{22}} = -\omega_l^2 \mathbf{w}_l + \\ + \omega_l \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} \mathbf{E}_{\text{вак.}}. \end{aligned} \quad (7.25)$$

Уравнения (7.24) и (7.25) являются классическими уравнениями движения решетки при наличии свободных зарядов. Для любой конкретной задачи соответствующие уравнения движения зарядов могут быть легко написаны с помощью выражения (7.23) для электрического поля.

Заметим, что на соленоидальные движения решетки не влияет наличие свободных зарядов. Действительно, с одной стороны, в уравнение (7.24) не входят ни \mathbf{w}_l , ни $\varphi(\mathbf{x}, t)$, а с другой стороны, поскольку электрическое поле (7.23) не зависит от \mathbf{w}_l , последнее не входит в уравнения движения зарядов. Уравнения (7.23) и (7.25) представляют собой основные уравнения для классического рассмотрения движения зарядов в решетке. Уравнение же (7.24) описывает просто свободные поперечные колебания, не связанные ни с продольными колебаниями, ни с зарядами.

В качестве простого примера можно без труда оценить с помощью уравнения (7.25) энергию, отдаваемую заряженной частицей решетке, если приближенно рассматривать частицу, как движущуюся с постоянной скоростью¹⁾.

§ 8. Инфракрасная дисперсия и влияние запаздывания на колебания решетки [40, 33]

Электростатический метод, примененный в предыдущем параграфе, эквивалентен описанию электрического взаимодействия между ионами с помощью кулоновских сил. Поскольку в действительности силы между ионами не действуют мгновенно, а распространяются с конечной скоростью света, то этот метод является лишь приближенным. При строгом рассмотрении следует отменить наложенное на \mathbf{E} условие отсутствия вихрей и ввести наряду с (7.9) остальные уравнения Максвелла:

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad (8.1)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}, \quad (8.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}} + 4\pi \mathbf{P}). \quad (8.3)$$

¹⁾ Ср. работу [38], где использовано менее точное уравнение, чем (7.25); см., однако, [39].

Применяя эти уравнения теории электромагнетизма, мы не только учитываем запаздывание сил взаимодействия. Рассмотрим случай, когда движение решетки полностью «зажато» посредством удержания ионов в фиксированной конфигурации $\mathbf{w} \equiv 0$. В этом случае уравнение движения ионов (7.1) отпадает, а уравнение (7.2) сводится к виду

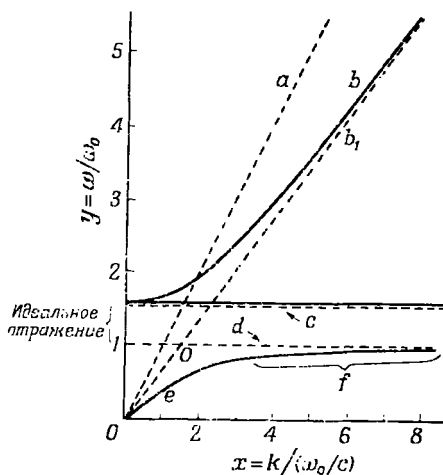
$$\mathbf{P} = b_{22} \mathbf{E} = \frac{(\epsilon_{\infty} - 1)}{4\pi} \mathbf{E}, \quad (8.4)$$

что можно записать иначе :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \epsilon_{\infty} \mathbf{E}. \quad (8.5)$$

Это соотношение показывает, что решетка функционирует просто как нормальная преломляющая среда с показателем преломления,

отвечающим ϵ_{∞} . Поэтому в рассматриваемом случае уравнения решетки в совокупности с уравнениями электромагнетизма описывают поперечные световые волны с постоянной фазовой скоростью $c/\sqrt{\epsilon_{\infty}}$. На фиг. 19 эти световые волны и колебания решетки, рассмотренные в предыдущем параграфе, представлены пунктирной линией на одном и том же графике (ω, k) . Обе эти группы решений представляют собой некоторые приближенные решения совместной системы уравнений (7.1), (7.2) (уравнения решетки) и (7.9), (8.1)—(8.3) (электромагнитные уравнения). В одном случае мы по существу считаем ионы бесконечно тяжелыми и получаем при этом волны излучения (световые волны) без движения решетки. В другом



Фиг. 19. Оптические волны и колебания решетки.

a — свет в вакууме; *b* — оптические волны (попер.) с дисперсией; *b*₁ — оптические волны без дисперсии; *c* — прод. колебание решетки (обычное приближение); *d* — попер. колебание решетки (обычное приближение); *e* — оптические волны (попер.); *f* — истинные колебания решетки.

случае мы пренебрегаем эффектом запаздывания и получаем рассмотренные в предыдущем параграфе колебания решетки, не содержащие энергии излучения. Эти две группы диаметрально противоположных решений вместе взятые как бы раскрывают основу всей картины, описываемой этими шестью уравнениями.

В строгом рассмотрении вышеприведенные приближенные решения взаимно переплетаются. Как мы увидим, поперечные колебания

решетки (без учета запаздывания) смешиваются с радиационными (световыми) волнами, и вместе образуют наблюдаемые оптические волны (инфракрасная дисперсия). Из числа последних волны с частотами, непосредственно примыкающими снизу к дисперсионной частоте ω_0 , фактически представляют собой главным образом механические колебания решетки, и лишь небольшая доля их энергии является радиационной. Если пренебречь небольшой примесью радиационной энергии, то эти волны сводятся к поперечным колебаниям решетки, рассмотренным в предыдущем параграфе. Эти нормальные колебания играют, таким образом, двойственную роль; будучи как оптическими волнами, так и колебаниями решетки; для рассмотрения этих колебаний электростатическое приближение является достаточным. Они являются, как мы покажем, в основном поперечными колебаниями с фазовыми скоростями, малыми по сравнению с $c/\sqrt{\epsilon_\infty}$. Для тех поперечных колебаний решетки, относительно которых в § 7 было выяснено, что они имеют фазовые скорости большие, чем $c/\sqrt{\epsilon_\infty}$ (т. е. длину $\gtrsim 10^{-2}$ см), электростатический метод непригоден. Действительно, примесь радиационной энергии у этих колебаний настолько велика, что их едва ли можно рассматривать, как колебания решетки.

Мы увидим также, что в строгой теории получаются те же самые продольные колебания, что и в предыдущем параграфе. Иными словами, запаздывание кулоновской силы не оказывает влияния на продольные колебания решетки.

Перейдем теперь к рассмотрению математической стороны вопроса. Если искать решение системы уравнений (7.1), (7.2), (7.9), (8.1)—(8.3) в очевидной форме

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{w} &= \mathbf{w}_0 \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 \end{aligned} \right\} \times e^{i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)}$$

и подставить это решение в указанную систему, то она сведется к следующей:

$$-\omega^2 \mathbf{w} = b_{11} \mathbf{w} + b_{12} \mathbf{E}, \quad (8.6)$$

$$\mathbf{P} = b_{21} \mathbf{w} + b_{22} \mathbf{E}, \quad (8.7)$$

$$\mathbf{k}(\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0, \quad (8.8)$$

$$\mathbf{k} \mathbf{H} = 0, \quad (8.9)$$

$$[\mathbf{k} \mathbf{E}] = \frac{\omega}{c} \mathbf{H}, \quad (8.10)$$

$$[\mathbf{k} \mathbf{H}] = -\frac{\omega}{c} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}). \quad (8.11)$$

Чтобы прийти к отмеченным выше физическим выводам, важно стремиться к отысканию полных решений этой системы.

Прежде всего, мы замечаем, что, в противоположность электростатическому рассмотрению, электрическое поле ни в коем случае не может быть тождественно равно нулю. Действительно, если бы \mathbf{E} было равно нулю, то, как следует из (8.10), нулю было бы равно и магнитное поле \mathbf{H} . Согласно (8.11), \mathbf{P} также обратилось бы в нуль. То же, на основании (8.7) и того обстоятельства, что $\mathbf{E} = \mathbf{P} = 0$ относилось бы и к \mathbf{w} . Таким образом, \mathbf{E} приводит только к тривиальному случаю $\mathbf{E} = \mathbf{H} = \mathbf{P} = \mathbf{w} = 0$.

Запишем теперь уравнение (8.6) в виде

$$\mathbf{w} = \frac{b_{12} \mathbf{E}}{-b_{11} - \omega^2}. \quad (8.12)$$

С учетом этого соотношения (8.7) приводится к

$$\mathbf{P} = \left\{ \frac{b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} + b_{22} \right\} \mathbf{E}. \quad (8.13)$$

С помощью (8.13) можно переписать (8.8) в виде

$$(\mathbf{kE}) \left\{ 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} \right\} = 0. \quad (8.14)$$

Это уравнение допускает две альтернативные возможности :

Случай А.

$$1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} = 0, \quad (8.15)$$

что означает также [ср. 8.13)]

$$\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = 0; \quad (8.16)$$

или

Случай Б.

$$\mathbf{kE} = 0.$$

Но поскольку \mathbf{E} не равно нулю, то в этом случае мы должны иметь

$$\mathbf{E} \perp \mathbf{k}. \quad (8.17)$$

Рассмотрение обоих указанных выше альтернативных типов решения в их связи с остальными уравнениями (8.9)—(8.11) должно быть проведено отдельно.

Рассмотрим вначале случай А. Благодаря соотношению (8.16) уравнение (8.11) сводится к виду

$$[\mathbf{kH}] = 0. \quad (8.18)$$

Это эквивалентно требованию, чтобы \mathbf{H} было либо равно нулю, либо параллельно \mathbf{k} . С другой стороны, уравнение (8.9) требует, чтобы \mathbf{H} было либо равно нулю, либо перпендикулярно \mathbf{k} . Отсюда следует, что

$$\mathbf{H} = 0. \quad (8.19)$$

Теперь остается рассмотреть только уравнение (8.10), которое в данном случае принимает вид

$$[\mathbf{k} \mathbf{E}] = 0. \quad (8.20)$$

Поскольку \mathbf{E} не равно нулю, оно должно быть параллельно \mathbf{k} .

За исключением параллельности вектору \mathbf{k} , \mathbf{E} в остальном произвольно. Если \mathbf{E} выбрано, то \mathbf{w} и \mathbf{P} определяются с помощью (8.12) и (8.13). Итак, решения, относящиеся к случаю A , могут быть подытожены следующим образом: все векторы являются продольными, т. е.

$$\mathbf{w} \parallel \mathbf{P} \parallel \mathbf{E} \parallel \mathbf{k},$$

а частоты определяются решением уравнения (8.15)

$$\omega^2 = -b_{11} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \right) \omega_0^2 \quad (= \omega_l^2!),$$

которое, заметим, не зависит от \mathbf{k} . Мы видим, что эти решения идентичны продольным колебаниям решетки (безвихревым решениям), полученным в предыдущем параграфе электростатическим методом. Таким образом, запаздывание не оказывает влияния на продольные колебания решеток.

Рассмотрим далее случай B . Поскольку в этом случае \mathbf{E} перпендикулярно \mathbf{k} , из (8.10) следует, что \mathbf{k} , \mathbf{E} , \mathbf{H} образуют правовинтовую систему ортогональных векторов (в указанном порядке), а их скалярные величины удовлетворяют соотношению

$$k E = \frac{\omega}{c} H. \quad (8.21)$$

Уравнение (8.9) теперь удовлетворяется автоматически. Единственным уравнением, еще подлежащим рассмотрению, является (8.11), которое сводится к скалярному уравнению

$$k H = \frac{\omega}{c} (E + 4\pi P). \quad (8.22)$$

После исключения H и P с помощью (8.21) и (8.13) это уравнение принимает вид

$$\left(\frac{k^2 c^2}{\omega^2} \right) E = \left(1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} \right) E.$$

Поскольку E не равно нулю, имеем

$$\frac{k^2 c^2}{\omega^2} = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - \omega^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\omega_0^2 - \omega^2} \omega_0^2. \quad (8.23)$$

За исключением перпендикулярности вектору \mathbf{k} , в остальном \mathbf{E} произвольно. Таким образом, для каждого \mathbf{k} имеются два независимых решения, отвечающих двум возможным независимым способам выбора \mathbf{E} (например, любые два взаимно перпендикулярных вектора, оба перпендикулярные \mathbf{k}); соответствующие значения \mathbf{w} и \mathbf{P} определяются по формулам (8.12) и (8.13). Подведем итог: все решения в случае B поперечны, т. е. векторы

$$\mathbf{k}, (\mathbf{w} \parallel \mathbf{P} \parallel \mathbf{E}), \mathbf{H}$$

взаимно перпендикулярны. Частоты, определяемые решениями уравнения (8.23), являются в этом случае функциями k . Для заданного волнового числа k уравнение (8.23) имеет два решения, каждое из которых, как отмечалось выше, двукратно вырождено (т. е. ему отвечают два независимых нормальных колебания).

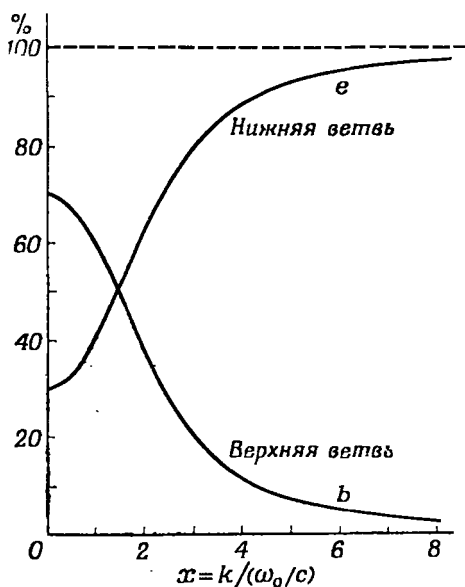
На фиг. 19 все решения представлены сплошными кривыми на графике (ω, k) .

Вспомогательная, что показатель преломления равен отношению скорости света в вакууме c к фазовой скорости оптической волны, мы убеждаемся, что уравнение (8.23) идентично дисперсионной формуле для оптических волн, которую мы уже упоминали в предыдущем параграфе. Найденные нами решения являются полными, из этого следует, что все поперечные нормальные колебания суть оптические волны.

Вообще, когда две колебательные системы связаны, нормальные колебания связанной системы представляют собой смесь первоначальных колебаний обеих систем. Если частоты исходных систем близки друг к другу, то их взаимное возмущающее действие велико, и в связанных нормальных колебаниях сравнимую роль играют обе системы. Если исходные системы имеют одинаковые частоты, то их взаимодействие описывается как резонансное. С другой стороны, если исходные частоты сильно различаются между собой, то взаимное возмущающее действие мало, и связанные нормальные колебания в основном близки к исходным колебаниям одной из систем с малой примесью другой, или наоборот. На фиг. 19 поперечные решения (сплошные кривые) описывают связанные нормальные колебания, представляющие собой смесь приближенных поперечных решений (пунктирные линии) с одним и тем же волновым числом \mathbf{k} . Точка пересечения, обозначенная через O , соответствует резонансу обеих групп приближенных решений. Эффект резонанса сходит на нет при перемещении вправо, где верхняя и нижняя ветви сплошных кривых приближаются к пунктирным линиям. Физическая интер-

претация этого ясна : справа от точки резонанса частота верхней ветви делается настолько большой, что ионы не могут принимать заметного участия в колебаниях благодаря своей большой инерции ; поэтому приближенные решения, соответствующие фиксированным ионам, обеспечивают хорошее приближение. Нижняя ветвь описывает здесь в основном колебания решетки с фазовыми скоростями, малыми по сравнению с $c/\sqrt{\epsilon_\infty}$; сравнительно с этим, скорость распространения силы взаимодействия настолько велика, что эффект запаздывания становится незаметным. Поэтому хорошей аппроксимацией этих нормальных колебаний являются колебания решетки, рассчитанные с незапаздывающими силами.

Используя выражение для плотности энергии, которое мы сейчас выведем, можно вычислить относительные доли энергии излучения и механической энергии колебаний решетки в поперечных нормальных колебаниях. На фиг. 20 приведена доля механической энергии колебаний решетки для обеих ветвей поперечных нормальных колебаний. Отметим, в частности, что справа от точки резонанса нижняя ветвь оптических волн приближается практически к чисто



Фиг. 20. Процент механической энергии в поперечных нормальных колебаниях.

механическим колебаниям решетки, а верхняя ветвь, напротив, стремится к значениям, отвечающим чисто радиационной энергии; и то, и другое согласуется с вышеизложенной интерпретацией. Для волн, близких к точке резонанса или левее ее [$k \leq (\omega_0 \sqrt{\epsilon_\infty}/c) \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$], не существует нормальных колебаний, подобных чисто механическим поперечным колебаниям решетки, получаемым электростатическим методом ; в этой области (длины волн $\gtrsim 10^{-2} \text{ см}$) энергия всех нормальных колебаний оказывается смесью радиационной и механической энергии в сравнимых долях.

Существенно механическая природа поперечных нормальных колебаний непосредственно ниже дисперсионной частоты ω_0 имеет большое значение при рассмотрении свойств их, как оптических волн. Энергия механических колебаний сохраняется только в том

приближении, в котором пренебрегают членами третьего и более высоких порядков в выражении потенциальной энергии [линейность уравнения решетки (7.1)]. В действительности каждое механическое нормальное колебание связано с другими через члены высших порядков, и потому здесь имеется малая утечка энергии механических колебаний. В оптических волнах вблизи ω_0 плотность механической энергии настолько велика по отношению к потоку лучистой энергии, что уже малая потеря энергии механическими колебаниями поглощает весьма большую часть этого потока энергии, результатом чего является сильное затухание волн. Экспериментальная сторона этого явления будет обсуждена в § 10.

Перейдем теперь к выводу выражения для плотности энергии. Прделаем этот вывод для более общего случая, когда имеются свободные заряды; результат можно будет затем использовать для построения гамильтониана зарядов, движущихся в решетке. Обозначим заряды через e_i ($i=1, 2, \dots, n$), а их радиус-векторы — через \mathbf{x}_i . При наличии зарядов электромагнитные уравнения (7.9), (8.1)—(8.3) принимают вид

$$\operatorname{div}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 4\pi \sum_i e_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i), \quad (8.24)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad (8.25)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}, \quad (8.26)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}} + 4\pi \dot{\mathbf{P}} + 4\pi \sum_i e_i \dot{\mathbf{x}}_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)), \quad (8.27)$$

где $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ — трехмерная дельта-функция Дирака. Уравнение (8.24) эквивалентно уравнению (7.20); дельта-функция дает плотность заряда, отвечающую сконцентрированному в одной точке единичному заряду. Аналогично выражение $e_i \dot{\mathbf{x}}_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)$ в (8.27) эквивалентно более обычному выражению $\rho \mathbf{v}$.

Используя (8.26) и (8.27), мы можем записать

$$\begin{aligned} \frac{c}{4\pi} \operatorname{div} [\mathbf{E} \mathbf{H}] &= \frac{c}{4\pi} (\mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{E} - \mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H}) = \\ &= -\left\{ \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \dot{\mathbf{H}} + \mathbf{E} \dot{\mathbf{E}}) + \mathbf{E} \dot{\mathbf{P}} + \sum_i e_i \dot{\mathbf{x}}_i \mathbf{E} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Интегрируя обе части этого равенства по произвольному объему, получаем

$$\begin{aligned} \int_S \left\{ \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \mathbf{H}] \right\} d\mathbf{s} = \\ = - \int_V \left\{ \frac{1}{4\pi} (\mathbf{H} \dot{\mathbf{H}} + \mathbf{E} \dot{\mathbf{E}}) + (\mathbf{E} \dot{\mathbf{P}}) + \sum_i e_i \dot{\mathbf{x}}_i \mathbf{E} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) \right\} d\tau, \end{aligned} \quad (8.29)$$

где объемный интеграл в левой части преобразован в интеграл по ограничивающей поверхности с помощью теоремы Грина. Мы видим, что $(c/4\pi)[\mathbf{E}\mathbf{H}]$ — вектор Пойнтинга (вектор плотности потока электромагнитной энергии); таким образом, левая часть уравнения (8.29) выражает скорость вытекания электромагнитной энергии из объема. [Из уравнений решетки (7.1) и (7.2) ясно, что в макроскопической теории отдельные элементы объема связаны друг с другом только своим электрическим взаимодействием; следовательно, левая часть уравнения (8.29) выражает также и скорость вытекания полной энергии из объема.]

Последний член в правой части уравнения (8.29) может быть записан в виде

$$-\sum_i e_i \dot{\mathbf{x}}_i \mathbf{E}(\mathbf{x}_i), \quad (8.30)$$

где суммирование распространено по всем зарядам, находящимся в рассматриваемом объеме. Используя уравнения движения зарядов

$$m_i \ddot{\mathbf{x}}_i = e_i \mathbf{E}(\mathbf{x}_i), \quad (8.31)$$

найдем

$$-\frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 \right\} = -m_i \dot{\mathbf{x}}_i \ddot{\mathbf{x}}_i = -e_i \dot{\mathbf{x}}_i \mathbf{E}(\mathbf{x}_i). \quad (8.32)$$

Таким образом, последний член в (8.29) равен скорости убывания кинетической энергии зарядов, находящихся в объеме. Тогда из закона сохранения энергии и из (8.29) следует, что выражение

$$\frac{1}{4\pi} (\mathbf{H}\dot{\mathbf{H}} + \mathbf{E}\dot{\mathbf{E}}) + \dot{\mathbf{E}}\mathbf{P} \quad (8.33)$$

должно равняться скорости изменения плотности энергии (включающей как кинетическую энергию частиц решетки, так и полную электромагнитную и потенциальную энергии системы). Если обозначить плотность энергии через U , то dU/dt должно равняться (8.33). Этому условию удовлетворяет выражение

$$U = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{w}}^2 - \frac{1}{2} b_{11} \mathbf{w}^2 - b_{12} \mathbf{w} \mathbf{E} - \frac{1}{2} b_{22} \mathbf{E}^2 + \mathbf{E}\mathbf{P} + \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2). \quad (8.34)$$

В самом деле, дифференцируя (8.34) по времени, имеем

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = \dot{\mathbf{w}}\ddot{\mathbf{w}} - b_{11} \mathbf{w}\dot{\mathbf{w}} - b_{12} \dot{\mathbf{w}}\mathbf{E} - b_{12} \mathbf{w}\dot{\mathbf{E}} - b_{22} \mathbf{E}\dot{\mathbf{E}} + \\ + \dot{\mathbf{E}}\mathbf{P} + \mathbf{E}\dot{\mathbf{P}} + \frac{1}{4\pi} (\mathbf{E}\dot{\mathbf{E}} + \mathbf{H}\dot{\mathbf{H}}). \end{aligned} \quad (8.35)$$

Последние три члена равны выражению (8.33). Остальные члены могут быть записаны следующим образом:

$$\dot{\mathbf{w}}(\dot{\mathbf{w}} - b_{11} \mathbf{w} - b_{12} \mathbf{E}) + \dot{\mathbf{E}}(\mathbf{P} - b_{12} \mathbf{w} - b_{22} \mathbf{E}).$$

Это выражение равно нулю в силу (7.1)—(7.3). Следовательно, с точностью до произвольной постоянной (что эквивалентно произвольному выбору нуля для отсчета потенциальной энергии) (8.34) представляет собой требуемое выражение для плотности энергии. Если исключить \mathbf{P} с помощью (7.2) и выразить коэффициенты b через ω_0 , ϵ_0 и ϵ_∞ , то выражение для плотности энергии принимает очень простой вид

$$U = \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{w}}^2 + \omega_0^2 \mathbf{w}^2) + \frac{1}{8\pi} (\epsilon_\infty \mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2). \quad (8.36)$$

Для поперечного нормального колебания второй член выражает лучистую энергию, а первый член — механическую энергию колебаний решетки. Кривые на фиг. 20 вычислены путем подстановки поперечных решений в соответствующие выражения¹⁾.

Гамильтониан системы получится, если проинтегрировать U по пространству и прибавить сумму кинетических энергий зарядов

$$H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \int \left\{ \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{w}}^2 + \omega_0^2 \mathbf{w}^2) + \frac{1}{8\pi} (\epsilon_\infty \mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) \right\} d\tau. \quad (8.37)$$

Этот гамильтониан включает также энергию электромагнитного излучения. В тех задачах, в которых эффекты излучения пренебрежимо малы, можно использовать электростатическое приближение. Тогда \mathbf{H} можно положить равным нулю и исключить электрическое поле \mathbf{E} с помощью (7.23). Если мы, далее, положим $\mathbf{w} = \mathbf{w}_l + \mathbf{w}_r$, то найдем, что гамильтониан можно записать в виде

$$H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \int \left\{ \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{w}}_l^2 + \omega_0^2 \mathbf{w}_l^2) + \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{w}}_r^2 + \omega_0^2 \mathbf{w}_r^2) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \epsilon_\infty \omega_l^2 \mathbf{w}_l^2 - \omega_l \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \mathbf{w}_l \mathbf{E}_{\text{вак.}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{8\pi \epsilon_\infty} \mathbf{E}_{\text{вак.}}^2 \right\} d\tau, \quad (8.38)$$

где использовано то обстоятельство, что интеграл от скалярного произведения соленоидального вектора (например, \mathbf{w}_l или $\dot{\mathbf{w}}_l$) и безвихревого вектора (например, \mathbf{w}_r , $\dot{\mathbf{w}}_r$ или $\mathbf{E}_{\text{вак.}}$) тождественно равен нулю.

Последний член в (8.38) может быть преобразован следующим образом. Как мы помним, $\mathbf{E}_{\text{вак.}}$ представляет собой электрическое поле, которое создавалось бы зарядами, если бы они были в вакууме. В электростатике хорошо известно, что интеграл

$$\int \frac{\mathbf{E}_{\text{вак.}}^2}{8\pi} d\tau$$

¹⁾ Подробности см. в работе [33].

с точностью до электростатических собственных энергий отдельных зарядов равен энергии кулоновского взаимодействия между зарядами

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}.$$

Поэтому если мы в гамильтониане опустим электростатические собственные энергии зарядов, то последний член в (8.38) может быть заменен величиной энергии кулоновского взаимодействия, деленной на ϵ_∞ . Далее, поскольку $\omega_0^2 = \epsilon_\infty \omega_l^2 / \epsilon_0$ [см. (7.17)], то два члена в (8.38), содержащие \mathbf{w}_l^2 , можно объединить, причем получается просто $\frac{1}{2} \omega_l^2 \mathbf{w}_l^2$. Таким образом, гамильтониан (в электростатическом приближении) может быть записан в виде

$$H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \frac{1}{2 \epsilon_\infty} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + \\ + \int \left\{ \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{w}}_l^2 + \omega_0^2 \mathbf{w}_l^2) + \frac{1}{2} (\dot{\mathbf{w}}_l^2 + \omega_l^2 \mathbf{w}_l^2) \right\} d\tau - \\ - \omega_l \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \int \mathbf{w}_l \mathbf{E}_{\text{вак.}} d\tau. \quad (8.39)$$

Мы видели ранее, что если частицы решетки закреплены при $\mathbf{w} \equiv 0$, то решетка ведет себя как нормальный диэлектрик с диэлектрической постоянной ϵ_∞ ; первые два члена выражения (8.39) представляют собой гамильтониан зарядов в такой среде. Третий член представляет собой гамильтониан решетки в отсутствие свободных зарядов. Четвертый член описывает взаимодействие между системой зарядов и движениями решетки. Заметим еще раз, что только безвихревое движение решетки связано с наличными зарядами; это справедливо, однако, только в электростатическом приближении.

Для квантовомеханических приложений необходимо описывать движение решетки с помощью нормальных координат. Поскольку поперечные колебания не взаимодействуют с зарядами и, следовательно, не представляют интереса в рассматриваемой связи, мы будем ниже игнорировать \mathbf{w}_l . Рассмотрим конечный объем V , содержащий $L \times L \times L = N$ ячеек решетки, причем наложим соответствующее периодическое граничное условие. Тогда нормальные координаты могут быть введены следующим образом (по поводу общих методов см. § 38). Представим \mathbf{w}_l в виде ряда Фурье:

$$\mathbf{w}_l = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{y}} \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} Q(\mathbf{y}) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}}. \quad (8.40)$$

При этом в силу условия периодичности \mathbf{y} ограничено значениями

$$\mathbf{y} = \frac{1}{L} (h_1 \mathbf{b}^1 + h_2 \mathbf{b}^2 + h_3 \mathbf{b}^3), \quad (8.41)$$

где h_1, h_2, h_3 — целые числа в интервале

$$0 \leq |h_i| < \frac{L}{2} \quad (i = 1, 2, 3). \quad (8.42)$$

То, что вектором поляризации в (8.40) является $\mathbf{y}/|\mathbf{y}|$, следует непосредственно из безвихревого характера \mathbf{w}_i . Чтобы \mathbf{w}_i было вещественно, должно выполняться равенство

$$Q(\mathbf{y}) = -Q^*(-\mathbf{y}). \quad (8.43)$$

Подставляя (8.40) в гамильтониан (8.39) и выполняя интегрирование по объему V , получаем (опуская \mathbf{w}_i)

$$\begin{aligned} H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \frac{1}{2 \epsilon_\infty} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \left\{ \dot{Q}(\mathbf{y}) \dot{Q}^*(\mathbf{y}) + \right. \\ \left. + \omega_i^2 Q(\mathbf{y}) Q^*(\mathbf{y}) \right\} - \frac{\omega_i}{\sqrt{V}} \left[\frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} \times \\ \times \sum_{\mathbf{y}} Q(\mathbf{y}) \int \left\{ \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \mathbf{E}_{\text{вак.}} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}} \right\} d\tau. \quad (8.44) \end{aligned}$$

Введем вещественные нормальные координаты $q_1(\mathbf{y}), q_2(\mathbf{y})$, полагая

$$Q(\mathbf{y}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{q_1(\mathbf{y}) + i q_2(\mathbf{y})\} = -Q^*(-\mathbf{y}) \quad (8.45)$$

[в случае $\mathbf{y} = 0$, $Q(0)$ само является нормальной координатой; для простоты мы в дальнейшем не будем выписывать в явном виде члены, содержащие $Q(0)$]. При этом \mathbf{y} может быть теперь ограничено значениями, лежащими по одну сторону от произвольной плоскости, проходящей через начало координат \mathbf{y} -пространства, так что из пары значений \mathbf{y} , $-\mathbf{y}$ принимается в расчет только одно. Выраженный через нормальные координаты гамильтониан принимает вид

$$\begin{aligned} H = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \frac{1}{2 \epsilon_\infty} \sum_{i \neq j} \frac{e_i e_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_{\lambda=1,2} \{ \dot{q}_\lambda^2(\mathbf{y}) + \omega_i^2 q_\lambda^2(\mathbf{y}) \} + \\ + \frac{\omega_i}{\sqrt{V}} \left[\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right]^{1/2} \times \\ \times \left\{ \sum_{\mathbf{y}} q_1(\mathbf{y}) \int \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \mathbf{E}_{\text{вак.}} \cos 2\pi \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \right) d\tau + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{y}} q_2(\mathbf{y}) \int \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \mathbf{E}_{\text{вак.}} \sin 2\pi \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \right) d\tau \right\}. \quad (8.46) \end{aligned}$$

В таком виде гамильтониан может быть непосредственно использован для квантовомеханических расчетов.

§ 9. Атомная теория длинноволновых оптических колебаний и инфракрасной дисперсии

Рассмотрев длинноволновые оптические колебания и инфракрасную дисперсию на феноменологической основе с помощью уравнений (7.1) и (7.2), можно построить атомную теорию этих явлений просто путем вывода этих уравнений из общей атомной теории.

Для настоящей цели мы должны учесть то обстоятельство, которое мы до сих пор игнорировали (см. § 1 и 3), что ионы поляризуемы в электрических полях. Как уже было объяснено в § 3, этим эффектом можно пренебречь, когда ионы занимают симметричные положения, как во многих простых кристаллах, находящихся в состоянии равновесия (или подверженных одним лишь упругим деформациям). Это, однако, уже недопустимо в тех случаях, когда либо имеется макроскопическое электрическое поле, либо ионы смещаются из своих симметричных положений (ибо в последнем случае, как мы увидим, они могут испытывать действие поля даже при отсутствии макроскопического поля). Это и есть в точности те обстоятельства, которые уже намечены в феноменологических уравнениях. Поляризация ионов может быть описана следующим образом. Когда ион подвергается воздействию электрического поля E , его электронное облако деформируется и приобретает электрический дипольный момент μ . Если поле не слишком велико, то индуцированный дипольный момент пропорционален полю

$$\mu = \alpha E, \quad (9,1)$$

где α — атомная поляризуемость иона, являющаяся постоянной величиной, пока поле не изменяется заметно в течение периода электронного движения в ионе.

Для вывода феноменологических уравнений мы должны найти для заданных w и E силы, действующие на ионы, и дипольный момент на единицу объема. Этот дипольный момент обусловлен частично смещениями ионных зарядов, а частично индуцированными электрическими моментами ионов. Когда ионный заряд Ze смещается на u , то результирующий эффект таков, как если бы в несмещенное местоположение иона был введен для компенсации первоначального заряда заряд $-Ze$, а в смещенном положении возник новый заряд Ze . Таким образом, смещение эквивалентно добавлению диполя с моментом $Ze u$. С другой стороны, индуцированный электрический момент иона зависит от поля, действующего на ион. Практически это поле никогда не бывает вполне однородным, как это подразумевалось в формуле (9.1); в последующем рассмотрении мы всегда будем брать значение поля в центре иона. Это поле, действующее на ион, мы будем называть *эффективным полем*.

Важно понять, что эффективное поле отличается от макроскопического электрического поля. Последнее является не просто полным полем, включающим также и поле рассматриваемого иона; это — полное поле, усредненное по пространству, занимаемому ячейкой решетки. С другой стороны, эффективное поле, действующее на ион, представляет собой полное поле за вычетом поля, создаваемого самим ионом, причем, как уже было сказано, значение поля берется в центре иона. Нашей первой задачей является вычисление значения эффективного поля.

Расхождение между величинами эффективного поля, действующего на ион, и макроскопического поля в то же окрестности, очевидно, возникает только за счет вкладов, вносимых в эти поля веществом, находящимся в ближайшем соседстве с ионом. Дело в том, что, во-первых, более удаленные источники зарядов, естественно, не имеют отношения к исключению поля, создаваемого самим ионом; во-вторых, поля, создаваемые такими удаленными источниками, не изменяются заметно в окрестности с размерами ячейки решетки, пока источники расположены на расстояниях, больших по сравнению с постоянной решетки a . Поэтому не приходится различать среднее значение поля и значение его в некоторой заданной точке. В соответствии со сказанным, опишем около рассматриваемого иона сферу радиуса R , большого по сравнению с a , и перейдем к вычислению разности между эффективным и макроскопическим полями, обусловленной веществом, содержащимся внутри сферы.

Для удобства выберем в качестве промежуточного значения такое, чтобы оно было велико по сравнению с a , и в то же время, чтобы макроскопические величины \mathbf{w} , \mathbf{E} , \mathbf{P} не изменялись заметно на протяжении размеров сферы. Это возможно потому, что постоянная решетки a должна при макроскопическом рассмотрении считаться бесконечно малой. Пользуясь макроскопическими терминами, можно сказать, что вещество внутри сферы представляет собой однородно поляризованную сферу. Из электростатики хорошо известно, что однородная поляризация \mathbf{P} эквивалентна поверхностному распределению заряда с плотностью, всюду равной компоненте \mathbf{P} вдоль внешней нормали к поверхности. Зная поверхностный заряд, легко вычислить макроскопическое поле в центре сферы. Из соображений симметрии очевидно, что результирующее поле должно быть параллельно \mathbf{P} ; таким образом, рассматривая вклады отдельных элементов поверхности, можно учитывать только компоненту поля в этом направлении. Если ввести полярные углы θ , φ с полярной осью в направлении \mathbf{P} , то вклад в поле за счет элемента поверхности $R^2 \sin \theta d\theta d\varphi$, очевидно, равен

$$\left(\frac{\mathbf{P} \cos \theta R^2 \sin \theta d\theta d\varphi}{R^2} \right) (-\cos \theta) = -\mathbf{P} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (9.2)$$

Интегрирование по всей сферической поверхности непосредственно

дает макроскопическое поле, создаваемое веществом, содержащимся в сфере ; это поле равно, таким образом,

$$-\frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (9.3)$$

Далее, мы должны рассмотреть с микроскопической точки зрения эффективное поле, действующее на центральный ион со стороны всех остальных ионов сферы. Нас интересует, разумеется, только поле, возникающее от смещений ионов и от их индуцированных моментов (первоначальное поле, создаваемое несмещенными и неполяризованными ионами, для рассматриваемых структур с высокой симметрией равно нулю) ; таким образом, можно представить себе на месте каждого иона диполь с моментом, равным сумме моментов «диполя смещения» Z_{ei} и индуцированного диполя μ . В силу предположенной однородности условий на протяжении сферической области все диполи, расположенные в местах как положительных, так и отрицательных ионов, тождественны между собой. В отличие от макроскопического поля, зависящего только от макроскопической поляризации, эффективное поле будет зависеть от детального геометрического расположения диполей. Здесь мы касаемся только таких решеток, в которых каждый ион находится в окружении, обладающем симметрией тетраэдра (смысл последней мы сейчас объясним). Для таких решеток, как мы увидим, эффективное поле, обусловленное находящимися внутри сферы диполями, тождественно обращается в нуль.

Тетраэдральная симметрия относительно некоторого иона означает, что существует такая декартова система координат XYZ с началом в данном ионе, что если имеется местоположение иона с координатами (a, b, c) , то должны быть идентичные местоположения ионов (т. е. местоположения, занятые ионами того же сорта) в точках $(-a, -b, c)$, $(a, -b, -c)$, $(-a, b, -c)$ и еще в восьми точках, координаты которых получаются из вышеприведенных циклических перестановок a, b, c . [Эти точки получаются из (a, b, c) с помощью тетраэдральной группы операций относительно начала координат, представляющих собой вращения на угол π вокруг осей X, Y, Z и вращения в ту или другую сторону на угол $2\pi/3$ вокруг диагоналей куба $\pm X = \pm Y = \pm Z$. Тетраэдральная симметрия структуры означает, что геометрическое расположение остается полностью неизменным, если структура подвергается строго тетраэдральным операциям. Одновременное существование группы из двенадцати перечисленных выше точек, очевидно, следует непосредственно из этого определения.] Диполь \mathbf{p} , находящийся в точке $\mathbf{x}_1(a, b, c)$, создает в начале координат поле, равное

$$-\frac{\mathbf{p}}{|\mathbf{x}_1|^3} + \frac{3\mathbf{p}\mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_1|^5} \cdot \mathbf{x}_1.$$

Обозначим через \mathbf{x}_i ($i = 2, 3, \dots, 12$) остальные одиннадцать точек пространства, занятые тождественными диполями; вклад в эффективное поле, обусловленный группой из двенадцати тождественных диполей, может быть, таким образом, записан в виде

$$- \sum_{i=1}^{12} \frac{p}{|\mathbf{x}_i|^3} + 3 \sum_{i=1}^{12} \frac{p \mathbf{x}_i}{|\mathbf{x}_i|^5} \mathbf{x}_i.$$

Заметим, что все двенадцать точек находятся на одинаковом расстоянии $(a^2 + b^2 + c^2)^{1/2}$ от начала координат. Поэтому если подставить в явном виде значения координат этих точек, то мы получим

$$\begin{aligned} & -12 \frac{p}{(a^2 + b^2 + c^2)^{3/2}} + \frac{3}{(a^2 + b^2 + c^2)^{5/2}} \times \\ & \times \left[\begin{aligned} & a(ap_1 + bp_2 + cp_3) - a(-ap_1 - bp_2 + cp_3) + \\ & \quad + a(ap_1 - bp_2 - cp_3) - a(-ap_1 + bp_2 - cp_3) + \\ & \quad + \text{Цикл. перест. } a, b, c \\ & b(ap_1 + bp_2 + cp_3) - b(-ap_1 - bp_2 + cp_3) - \\ & \quad - b(ap_1 - bp_2 - cp_3) + b(-ap_1 + bp_2 - cp_3) + \\ & \quad + \text{Цикл. перест. } a, b, c \\ & c(ap_1 + bp_2 + cp_3) + c(-ap_1 - bp_2 + cp_3) - \\ & \quad - c(ap_1 - bp_2 - cp_3) - c(-ap_1 + bp_2 - cp_3) + \\ & \quad + \text{Цикл. перест. } a, b, c \end{aligned} \right] = \\ & = -12 \frac{p}{(a^2 + b^2 + c^2)^{3/2}} + \frac{3}{(a^2 + b^2 + c^2)^{5/2}} \begin{bmatrix} 4a^2 p_1 + \text{Цикл. перест.} \\ 4b^2 p_2 + \text{Цикл. перест.} \\ 4c^2 p_3 + \text{Цикл. перест.} \end{bmatrix} = \\ & = - \frac{12 p}{(a^2 + b^2 + c^2)^{3/2}} + \frac{12(a^2 + b^2 + c^2)}{(a^2 + b^2 + c^2)^{5/2}} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = 0, \end{aligned}$$

где три компоненты второго члена представлены в виде столбца. Таким образом, эффективное поле, создаваемое ионами, находящимися внутри сферы, равно нулю.

Поскольку различие между эффективным и макроскопическим полями обусловлено исключительно вкладами в поле от вещества, содержащегося внутри сферы, можно написать

$$\mathbf{E}_{\text{эфф.}} - \mathbf{E} = 0 - \left(-\frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right),$$

или

$$\mathbf{E}_{\text{эфф.}} = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (9.4)$$

Заметим, что это соотношение одинаково для местоположений как положительного, так и отрицательного ионов.

Эффективное поле для более сложных и менее симметричных структур не может быть вычислено столь же просто. В гл. 5 будет дано выражение для общего случая в виде быстро сходящегося ряда. В Приложении VI вышеприведенное соотношение выводится другим способом — из общего выражения путем наложения специального условия тетраэдральной симметрии.

После того, как эффективное поле найдено, остальная часть задачи принципиально проста. Обозначим через \mathbf{u}_+ , $\pm Ze$ и α_+ смещения, заряды и атомные поляризуемости положительных и отрицательных ионов соответственно. Тогда эффективные дипольные моменты ионов обоих типов будут равны

$$Ze \mathbf{u}_+ + \alpha_+ \mathbf{E}_{\text{эфф.}}, \quad (9.5)$$

$$-Ze \mathbf{u}_- + \alpha_- \mathbf{E}_{\text{эфф.}}. \quad (9.6)$$

Поскольку на единицу объема приходится $1/v_a$ пар ионов, макроскопическая поляризация \mathbf{P} получается умножением суммы (9.5) и (9.6) на $1/v_a$:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v_a} [Ze(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + (\alpha_+ + \alpha_-) \mathbf{E}_{\text{эфф.}}]. \quad (9.7)$$

Исключая эффективное поле $\mathbf{E}_{\text{эфф.}}$ с помощью соотношения (9.4), найдем

$$\mathbf{P} = \frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a}} \left\{ Ze \left(\frac{\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-}{v_a} \right) + \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right) \mathbf{E} \right\}. \quad (9.8)$$

Разность $(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)$, представляющая собой смещение положительных ионов относительно отрицательных, связана с параметром \mathbf{w} , которым мы пользовались в двух предыдущих параграфах, соотношением

$$\mathbf{w} = \left(\frac{\bar{M}}{v_a} \right)^{1/2} (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) \quad \left(\bar{M} = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-} \right). \quad (9.9)$$

Выражая $(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)$ в формуле (9.8) через \mathbf{w} , получаем уравнение, которое можно строго сравнивать с (7.2). Сопоставление этих двух

уравнений непосредственно приводит к следующим значениям коэффициентов b_{21} , b_{22} в феноменологическом уравнении

$$b_{21} = \frac{Ze \left(\frac{1}{Mv_a} \right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a_+ + a_-}{v_a} \right)}, \quad b_{22} = \frac{\left(\frac{a_+ + a_-}{v_a} \right)}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a_+ + a_-}{v_a} \right)}. \quad (9.10)$$

Когда положительные и отрицательные ионы смещаются относительно друг друга, то вследствие наличия потенциала их взаимного перекрытия возникает действующая на ионы сила, которая для малых смещений может считаться прямо пропорциональной их относительному смещению ($\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$). Таким образом, примем

$$-k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) \quad \text{и} \quad k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) \quad (9.11)$$

в качестве соответствующих сил, действующих на положительный и отрицательный ионы. Заметим, что коэффициент k является просто скаляром; это следует из условия симметрии, согласно которому каждый ион находится в окружении, обладающем тетраэдральной симметрией. (Вообще говоря, коэффициент пропорциональности может быть тензором второго ранга, но единственными тензорами этого типа, совместимыми с условием тетраэдральной симметрии, необходимо являются тензоры изотропные, иными словами, эквивалентные скаляру. Доказательство этого приведено в Приложении VI.) То, что силы, действующие на ионы обоих типов, равны и противоположны [см. (9.11)], непосредственно следует из третьего закона Ньютона. В дальнейшем мы выразим k в явном виде через силы взаимного перекрытия соседних ионов, рассмотренные в § 3.

Учитывая, кроме сил перекрытия, силы, действующие на ионы со стороны эффективного электрического поля $\mathbf{E}_{\text{эфф.}}$, можно записать уравнения движения для ионов обоих типов в виде

$$M_+ \ddot{\mathbf{u}}_+ = -k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Ze \mathbf{E}_{\text{эфф.}}, \quad (9.12)$$

$$M_- \ddot{\mathbf{u}}_- = k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) - Ze \mathbf{E}_{\text{эфф.}}. \quad (9.13)$$

Умножая эти уравнения соответственно на M_- и M_+ , вычитая второе из первого и деля результат на $(M_+ + M_-)$, найдем

$$\bar{M}(\ddot{\mathbf{u}}_+ - \ddot{\mathbf{u}}_-) = -k(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + Ze \mathbf{E}_{\text{эфф.}} \quad (9.14)$$

Исключая $E_{\text{эфф.}}$ из этого уравнения и из (9.4) и выражая \mathbf{P} через $(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)$ и \mathbf{E} , согласно (9.8), получаем

$$\overline{M}(\ddot{\mathbf{u}}_+ - \ddot{\mathbf{u}}_-) = \left[-k + \frac{\frac{4\pi}{3} \frac{(Ze)^2}{v_a}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)} \right] (\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + \left[\frac{Ze}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)} \right] \mathbf{E}. \quad (9.15)$$

Если, кроме того, выразить относительное смещение $(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-)$ через параметр \mathbf{w} , согласно (9.9), то (9.15) принимает вид

$$\ddot{\mathbf{w}} = \left[\frac{k}{M} + \frac{\frac{4\pi}{3} \frac{(Ze)^2}{Mv_a}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)} \right] \mathbf{w} + \left[\frac{\frac{Ze}{(Mv_a)^{1/2}}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)} \right] \mathbf{E}. \quad (9.16)$$

Это уравнение является не чем иным, как феноменологическим уравнением (7.1), выведенным из атомной теории. Сопоставление этих уравнений дает для феноменологических коэффициентов b_{11} , b_{12} следующие значения :

$$b_{11} = -\frac{k}{M} + \frac{\frac{4\pi}{3} \frac{(Ze)^2}{Mv_a}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)}, \quad (9.17)$$

$$b_{12} = \frac{\frac{Ze}{(Mv_a)^{1/2}}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)}. \quad (9.18)$$

В частности, сравнивая (9.18) и (9.10), замечаем, что общее соотношение $b_{12} = b_{21}$ выполняется.

Теперь последовательно сравним значения коэффициентов b_{22} , b_{11} , b_{12} , полученные из микроскопической теории, с их наблюдаемыми значениями, равными (7.6)—(7.8).

Коэффициент b_{22} отличается от остальных тем, что он свойственен не только ионным кристаллам. В самом деле, мы помним, что если движения ионов «зажаты», то решетка ведет себя как нормальный диэлектрик, причем соответствующая диэлектрическая постоянная ϵ_∞ связана с b_{22} соотношением (7.8)

$$\epsilon_\infty = 1 + 4\pi b_{22}.$$

Микроскопическое выражение для b_{22} действительно приводит к выражению диэлектрической постоянной ϵ_∞ , типичному для всех

веществ, состоящих из поляризуемых атомов. Так, с помощью (9.10) находим

$$\epsilon_{\infty} = 1 + \frac{4\pi \left(\frac{a_+ + a_-}{v_a} \right)}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a_+ + a_-}{v_a} \right)}. \quad (9.19)$$

Полученное соотношение может быть переписано в виде

$$\frac{4\pi}{3} (a_+ + a_-) = \left(\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \right) v_a. \quad (9.20)$$

Формулы этого типа были получены уже давно [41] Клаузиусом—Мозотти в электростатике, а также Лоренцом и Лорентцом в электромагнитной теории. Если допустить, что атомные поляризуемости не изменяются при сжатии вещества, то величина $(\epsilon_{\infty} - 1)/(\epsilon_{\infty} + 2)$ оказывается обратно пропорциональной v_a , т. е. прямо пропорциональной плотности. Другим весьма интересным обстоятельством является аддитивность поляризуемостей, выражаемая равенством (9.20). Обычно принято умножать обе части этого равенства на число Авогадро N . Величины $4\pi Na_{\pm}/3$ называются *атомными рефракциями* соответствующих частиц, а $V(\epsilon_{\infty} - 1)/(\epsilon_{\infty} + 2)$ ($V = Nv_a$ — молярный объем) — *молярной рефракцией* соединения. Формула (9.20) представляет собой частный случай общего результата [41, 42], состоящего в том, что молярная рефракция сложного вещества равна сумме атомных рефракций его компонент. Разумеется, этот результат имеет смысл только в том случае, если атомные поляризуемости одних и тех же частиц остаются практически неизменными в различных соединениях и смесях, так что их атомным рефракциям можно приписать единственные значения; закон аддитивности рефракций действительно хорошо выполняется для многих химических соединений, а также смесей. Для щелочно-галогидных кристаллов Шоуки [43] определил значения атомных поляризуемостей щелочных и галогидных ионов так, чтобы среднеквадратичное отклонение значений ϵ_{∞} , вычисленных с помощью (9.19), от наблюдаемых значений было минимальным. В табл. 18 полученные им значения

Таблица 18

АТОМНЫЕ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ И ГАЛОГИДНЫХ ИОНОВ
(в единицах 10^{-24} см³)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
В кристаллах (по Шоуки) . .	0,045	0,28	1,13	1,79	2,85	0,86	2,92	4,12	6,41
Свободные ионы (по Паулингу)	0,03	0,18	0,83	1,40	2,42	1,04	3,66	4,77	7,10

сопоставлены со значениями для свободных ионов, оцененными Паулингом.

Из этой таблицы видно, что положительные ионы в кристаллических решетках становятся более поляризуемыми, а отрицательные — менее поляризуемыми.

Значения ϵ_{∞} , вычисленные из полученных Шокли атомных поляризуемостей, сопоставляются с эмпирическими значениями в табл. 19. Согласие оказывается чрезвычайно хорошим¹⁾.

Таблица 19
ВЫЧИСЛЕННЫЕ И НАБЛЮДЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ*
ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ ϵ_{∞}
ДЛЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻	вычисл.	1,93	1,72	1,85	1,99	2,21
	наблюд. ...	1,92	1,74	1,85	1,93	—
Cl ⁻	вычисл.	2,72	2,30	2,13	2,18	2,59
	наблюд. ...	2,75	2,25	2,13	2,19	2,60
Br ⁻	вычисл.	3,20	2,62	2,34	2,34	2,76
	наблюд. ...	3,16	2,62	2,33	2,33	2,78
J ⁻	вычисл.	4,00	3,13	2,69	2,62	3,08
	наблюд. ...	3,80	2,91	2,69	2,63	3,03

*Эмпирические данные взяты из работы [34].

Впоследствии, когда мы приступим к исследованию коэффициента b_{12} (или b_{21}), мы придем к выводу, что второй член в (9.17) должен быть видоизменен. Действительно, мы установим, что ионный заряд Ze , входящий во все коэффициенты, должен быть заменен некоторым эффективным зарядом, который *априори* неизвестен. Поэтому мы пока будем рассматривать значение одного лишь первого члена (9.17), исключая второй член путем комбинации (7.7) с выражением (9.18) для b_{12}

$$\omega_0^2 \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{4\pi} \right) = b_{12}^2 = \frac{Z^2 e^2 / \bar{M} v_a}{\left[1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right) \right]^2}.$$

С помощью этого соотношения выражение (9.17) для b_{11} может быть записано в виде

$$b_{11} = -\frac{k}{M} + \frac{4\pi}{3} \omega_0^2 \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{4\pi} \right) \left[1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right) \right].$$

¹⁾ Фаянс и Иоос [44] пришли к выводу, что закон аддитивности не выполняется для щелочно-галогидных кристаллов; однако их аргументация является ошибочной.

Исключая атомные поляризуемости с помощью (9.20), получаем выражение для b_{11}

$$b_{11} = -\frac{k}{M} + \omega_0^2 \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty + 2} \right).$$

Используя равенство (7.6), согласно которому $b_{11} = -\omega_0^2$, можно привести последнее соотношение к виду, определяющему k :

$$\frac{k}{M} = \omega_0^2 \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right). \quad (9.21)$$

Установим теперь явную зависимость между k и потенциалами взаимного перекрытия ионов. При смещении всех положительных ионов относительно отрицательных расстояние между вторыми по близости соседями (которые, как нетрудно заметить, везде являются ионами одного и того же сорта) не меняется. Поэтому если пренебречь потенциалами взаимного перекрытия третьих по близости и более далеких соседей, то для смещения этого типа мы должны рассматривать силы взаимного перекрытия одних только ближайших соседей. Таким образом, в этом приближении можно сосредоточиться на рассмотрении одного единственного положительного иона, который можно считать расположенным в начале координат и окруженным своими ближайшими соседями $\mathbf{x}(i)$ ($i = 1, 2, \dots, M$, где M , как и в § 3, — координационное число), когда решетка находится в состоянии равновесия. Тогда значение k может быть найдено из того условия, что если положительный ион испытывает малое смещение \mathbf{x} при фиксированном положении его соседей, то сила, действующая на положительный ион, в этом приближении равна

$$-k\mathbf{x}. \quad (9.22)$$

Если обозначить потенциал взаимного перекрытия положительного и отрицательного ионов через φ , то потенциал положительного иона в любом положении \mathbf{x} , обусловленный соседними ионами, запишется в виде

$$\sum_{i=1}^M \varphi(|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}|).$$

Таким образом, α -компонента силы, действующей на рассматриваемый ион, равна

$$-\sum_{i=1}^M \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \varphi(|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}|). \quad (9.23)$$

При малых \mathbf{x} это выражение может быть разложено в ряд по \mathbf{x} , причем членами второго и более высоких порядков можно

пренебречь; следовательно, компонента силы (9.23) принимает вид

$$-\sum_{i=1}^M \sum_{\beta=1}^3 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \varphi(|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}_j|) \right\}_{\mathbf{x}=0} x_\beta,$$

что может быть записано также в виде

$$-\sum_{i=1}^M \sum_{\beta=1}^3 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(i)} \varphi(|\mathbf{x}_i|) \right\} x_\beta \quad \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} = -\frac{\partial}{\partial x_\alpha(i)} \right). \quad (9.24)$$

Из теоремы, уже упомянутой в связи с тетраэдральной симметрией, следует, что величина

$$\sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(i)} \varphi(|\mathbf{x}_i|)$$

должна быть изотропным тензором, т. е. должна равняться нулю при $\alpha \neq \beta$ и иметь одно и то же значение при $\alpha = \beta = 1, 2, 3$. Действительно, сопоставляя (9.24) с (9.22), мы видим, что диагональные элементы этого тензора должны равняться k ; таким образом, можно написать

$$\sum_{i=1}^M \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha(i) \partial x_\beta(i)} \varphi(|\mathbf{x}(i)|) = k \delta_{\alpha\beta}.$$

Полагая $\alpha = \beta$ и суммируя по α , получаем

$$\sum_{i=1}^M \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2(i)} \varphi(|\mathbf{x}(i)|) = 3k.$$

Здесь $\sum_{\alpha=1}^3 (\partial^2 / \partial x_\alpha^2(i))$ — оператор Лапласа в координатах $\mathbf{x}(i)$; поскольку $\varphi(|\mathbf{x}(i)|)$ — функция только радиальной величины $|\mathbf{x}(i)|$, то, записав лапласианы в полярных координатах, непосредственно приводим последнее соотношение к следующему простому виду:

$$\sum_{i=1}^M \left\{ \varphi''(|\mathbf{x}(i)|) + \frac{2}{|\mathbf{x}(i)|} \varphi'(|\mathbf{x}(i)|) \right\} = 3k.$$

Поскольку все отрицательные ионы находятся на одинаковом расстоянии от начала координат, то $|\mathbf{x}(i)| = r_0$, где r_0 — расстояние между ближайшими соседями, все члены суммы равны между собой, и мы имеем

$$k = \frac{M}{3} \left\{ \varphi''(r_0) + \frac{2}{r_0} \varphi'(r_0) \right\}. \quad (9.25)$$

В § 3 мы видели, что если рассматривать потенциалы взаимного перекрытия одних только ближайших соседей, то их можно определить из условия равновесия и наблюдаемого коэффициента сжимаемости.

Однако вместо вычисления k из определенных таким образом потенциалов [для последующего сравнения с (9.21)] можно применить эквивалентный и более прямой способ, выразив k непосредственно через коэффициент сжимаемости с помощью (9.25). Чтобы показать возможность этого, перепишем некоторые из формул § 3, заменяя входящий в них потенциал перекрытия через φ , как мы это сделали здесь. Так, выражение (3.10) для энергии, приходящейся на одну ячейку, перепишется в виде

$$u(r) = -\frac{A}{r} + M\varphi(r), \quad (9.26)$$

где, как мы помним, первый член представляет собой энергию Маделунга. Условие равновесия принимает теперь вид

$$0 = \left(\frac{du}{dr}\right)_0 = \frac{A}{r_0^2} + M\varphi'(r_0). \quad (9.27)$$

Далее, имея в виду, что $dv/v = 3dr/r$, получаем для сжимаемости β формулу

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} &= v_a \left(\frac{d^2u}{dv^2}\right)_0 = \left\{ \frac{r_0}{3} \frac{d}{dr} \left(\frac{r}{3v} \frac{du}{dr} \right) \right\}_0 = \frac{r_0^3}{9v_a} \left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_0 \\ &= \frac{r_0^3}{9v_a} \left\{ -\frac{2A}{r_0^3} + M\varphi''(r_0) \right\}, \quad (9.28) \end{aligned}$$

где мы использовали условие равновесия $(du/dr)_0 = 0$; полученное соотношение, очевидно, соответствует соотношению (3.14) в § 3.

Исключая из (9.28) слагаемое Маделунга с помощью (9.27), найдем

$$\frac{1}{\beta} = \frac{Mr_0^3}{9v_a} \left\{ \varphi''(r_0) + \frac{2\varphi'(r_0)}{r_0} \right\}.$$

Сравнивая это соотношение с (9.25), получаем следующую простую связь между постоянной k и сжимаемостью β :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{Mr_0^2}{3v_a} k. \quad (9.29)$$

Нашей задачей является проверка справедливости формулы (9.21). Имея в виду (9.29), можно сделать это, подтвердив справедливость соотношения

$$\frac{1}{\beta} = \frac{M\bar{M}r_0^2}{3v_a} \left(\frac{\epsilon_0 + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \omega_0^2, \quad (9.30)$$

которое получается путем исключения k из (9.21) и (9.29). Соотношение это содержит только величины, доступные измерению,

и связывает в основном сжимаемость с дисперсионной частотой¹⁾. Чтобы показать, в какой мере оно выполняется в реальных случаях, в табл. 20 приведены отношения значений β , вычисленных из (9.30),

Таблица 20*

СЖИМАЕМОСТЬ, ВЫЧИСЛЕННАЯ ИЗ ДИСПЕРСИОННОЙ ЧАСТОТЫ, И МНОЖИТЕЛЬ ИСКАЖЕНИЯ s

	$\beta_{\text{выч.}}/\beta_{\text{набл.}}$	s		$\beta_{\text{выч.}}/\beta_{\text{набл.}}$	s
LiF	1,0	0,87	RbJ	0,66	0,89
NaF	0,83	0,93	CsCl	0,87	0,84
NaCl	0,99	0,74	CsBr	0,87	0,79
NaBr	1,13	0,69	TlCl	0,51	1,08
NaJ	1,05	0,71	CuCl	0,85	1,10
KCl	0,96	0,80	CuBr	0,72	1,00
KBr	0,95	0,76	MgO	0,47	0,88
KJ	0,99	0,69	CaO	—	0,88
RbCl	0,89	0,84	SrO	—	0,58
RbBr	0,83	0,82	ZnS	0,98	0,48

* Данные взяты из работы [54].

к наблюдаемым значениям β для ряда кристаллов. Отношения эти очень близки к единице практически для всех более легких щелочно-галогидных соединений. Большие расхождения в других случаях являются, вероятно, следствием целого ряда причин. Заметим, в частности, что в проведенном рассмотрении мы совершенно не учитывали сил Ван дер Ваальса, а при выводе соотношения (9.29) и сил перекрытия между вторыми по близости соседями. За расхождения в ряде случаев, как, например, в нижней части таблицы, должны быть ответственны также некоторые истинные отклонения от идеальной ионной структуры. Однако трудно установить преобладающую причину ошибки в каждом отдельном случае.

¹⁾ Исторически первая связь между инфракрасной частотой ω_0 и сжимаемостью β была введена из простых соображений размерности независимо друг от друга Маделунгом [46, 47] и Эйнштейном [48, 49] в виде $\lambda_0 = C \beta M^{1/2} \rho^{-1} \omega_0^2$, где $\lambda_0 = c/\omega_0$ — длина волны, соответствующая ω_0 ; M — некоторая средняя масса иона; ρ — плотность; C — постоянная, не зависящая от материала. Делингер [50] получил дисперсионную формулу для инфракрасного света в случае специальной решетки, а Борн [4, 51, 52] включил ее в общую теорию решетки и установил связь с сжимаемостью. В полученной таким образом формуле $1/\beta = C M \rho^2 \omega_0^2 / v_a$ был определен порядок величины постоянной C , но не делалось попытки определить ее численное значение. Определение C явилось предметом современных исследований. Выражение, аналогичное (9.30), вывел Хойендал [34]; сама формула (9.30) получена Сигети [53].

Чтобы обсудить микроскопическое выражение (9.18) для b_{12} , образуем отношение непосредственно наблюдаемого значения b_{12} , определенного формулой (7.7), к (9.18) :

$$s = \omega_0 \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \left[1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right) \right] \frac{(\overline{M}v_a)^{1/2}}{Ze}.$$

С помощью (9.20) можно исключить атомные поляризуемости и записать отношение s в виде

$$s = \omega_0 \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{3}{\varepsilon_\infty + 2} \right) \frac{(\overline{M}v_a)^{1/2}}{Ze}. \quad (9.31)$$

Значения s для ряда кристаллов, вычисленные по формуле (9.31), приведены в табл. 20. Их отклонения от единицы довольно сильно выражены у более легких щелочно-галогидных соединений, которые наиболее близки к идеальной ионной модели. Одну из причин этих отклонений — взаимные искажения соседних ионов благодаря их перекрытию — особенно подчеркивает Сигети [53]. В пользу этого объяснения расхождения говорит то обстоятельство, что оно, как мы убедимся ниже, не затрагивает соотношений (9.19) или (9.30), которые, как мы видели, довольно хорошо выполняются. Кроме того, и *априори* ясно, что некоторое искажение такого рода должно сопутствовать перекрытию ионов, которое ответственно за силы перекрытия. Поэтому мы должны исследовать, каким образом такие искажения видоизменяют микроскопические выражения для коэффициентов b и как они связаны с отклонением s от единицы.

Поскольку искажения представляют собой просто перераспределения зарядов, наиболее важный эффект может быть описан с помощью дипольного момента, связанного с таким перераспределением. Мы будем рассматривать только искажения, происходящие между ближайшими соседями. Обозначим через $m(r)$ дипольный момент взаимного искажения положительного и отрицательного ионов; $m(r)$ является функцией расстояния между ними r , а знак его выбирается так, что m считается положительным, если момент направлен от отрицательного иона к положительному. Точно так же, как мы это делали для «сил перекрытия» (стр. 128), можно снова рассмотреть положительный ион в начале координат, окруженный своими соседями в точках $\mathbf{x}(i)$. Когда положительный ион находится в произвольно смещенном положении \mathbf{x} , полный дипольный момент искажения, создаваемый этим ионом и его окружением, может быть, очевидно, записан в виде

$$\sum_{i=1}^M m(|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}|) \left[- \left(\frac{\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}}{|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}|} \right) \right]; \quad (9.32)$$

здесь векторы $-\{(\mathbf{x}(i) - \mathbf{x})/|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}|\}$ суть единичные векторы,

указывающие направления отдельных диполей, которые, согласно принятому нами правилу знаков, направлены внутрь, в сторону положительного иона, находящегося в точке \mathbf{x} . Можно свести нашу задачу непосредственно к тому же рассмотрению, что и в случае сил перекрытия, если ввести интегральную функцию ψ от $-m(r)$, положив

$$\psi'(r) = -m(r). \quad (9.33)$$

Легко убедиться в том, что α -компонента дипольного момента искажения (9.32) может быть выражена через функцию ψ следующим образом:

$$-\sum_{i=1}^M \frac{\partial}{\partial x_a} \psi(|\mathbf{x}(i) - \mathbf{x}|). \quad (9.34)$$

Это выражение идентично выражению (9.23) для полной силы перекрытия, действующей на ион с точностью до замены φ на ψ . Поэтому можно записать момент искажения по аналогии с (9.22) в виде

$$-q \mathbf{x}, \quad (9.35)$$

где q определяется формулой

$$q = \frac{M}{3} \left\{ \psi''(r_0) + \frac{2\psi'(r_0)}{r_0} \right\} = -\frac{M}{3} \left\{ m'(r_0) + \frac{2m(r_0)}{r_0} \right\}, \quad (9.36)$$

представляющей собой просто переписанную формулу (9.25), в которой φ заменено на ψ . Таким образом, q определяется как моментом взаимного искажения соседних ионов $m(r_0)$, существующим уже в состоянии равновесия, так и его производной по межионному расстоянию.

При выводе уравнения для диэлектрической поляризации \mathbf{P} мы должны теперь рассмотреть вклад в эту величину, обусловленный диполями искажения. Для относительного смещения ($\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$) полный дипольный момент искажения, «огибающий» положительный ион, согласно (9.35), равен

$$-q(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-). \quad (9.37)$$

Поскольку составляющие диполи в действительности «распределены» между ионом и его соседями, (9.37) непосредственно дает дипольный момент искажения, приходящийся на одну ячейку. Учитывая этот вклад в поляризацию, мы должны, таким образом, заменить (9.7) на

$$\mathbf{P} = \frac{1}{v_a} \{ (Ze - q)(\mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-) + (\alpha_+ + \alpha_-) \mathbf{E}_{\text{эфф.}} \}. \quad (9.38)$$

Заметим, что единственным отличием от прежнего уравнения является замена Ze на $Ze - q$; остальная часть прежнего рассмотрения остается совершенно неизменной. Таким образом, результирующее

влияние искажения на уравнение для \mathbf{P} состоит в том, что в выражении (9.10) для b_{21} Ze заменяется эффективным зарядом $Ze - q$.

Что касается вывода уравнения движения (9.16), то заметим, что силы, действующие на ионы со стороны поля $\mathbf{E}_{\text{эфф.}}$, не равны более произведениям соответствующих ионных зарядов на напряженность поля. Истинные силы могут быть получены путем применения принципа виртуальной работы. При смещении положительного иона на величину \mathbf{x} в присутствии поля $\mathbf{E}_{\text{эфф.}}$ виртуальная работа, связанная с полем, равна

$$- \mathbf{E}_{\text{эфф.}} (Ze - q) \mathbf{x}.$$

Соответствующая сила, таким образом, равна

$$(Ze - q) \mathbf{E}_{\text{эфф.}}$$

При смещении отрицательного иона применимы те же рассуждения, что и использованные при нахождении момента искажения для положительного иона; единственное отличие связано с правилом знаков для $m(r)$. Таким образом, момент искажения по величине тот же, что и в случае положительного иона, но противоположен по знаку, т. е. равен qx . Из аналогичного применения принципа виртуальной работы следует, что сила, с которой поле $\mathbf{E}_{\text{эфф.}}$ действует на отрицательный ион, равна

$$\mathbf{E}_{\text{эфф.}} (-Ze + q).$$

Снова мы видим, что эффект искажения эквивалентен замене Ze эффективным зарядом $Ze - q$. За исключением этого изменения, детали вывода уравнения (9.16) остаются совершенно неизменными. Таким образом, результирующее влияние, оказываемое на коэффициенты b_{11} и b_{12} , состоит только в замене Ze на $Ze - q$.

Предположим теперь, что только этот эффект ответствен за отклонение отношения s от единицы. При этом предположении, если заменить Ze на $Ze - q$ в (9.18), эта формула должна в точности совпасть с (7.7), т. е. должно быть (см. стр. 127)

$$\frac{(Ze - q)/(\bar{M}v_a)^{1/2}}{1 - \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{v_a} \right)} = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \omega_0.$$

Исключая с помощью (9.20) атомные поляризуемости и сопоставляя получающуюся формулу с (9.31), найдем

$$q = Ze(1 - s). \quad (9.39)$$

Используя (9.36), получаем между $s - 1$ и моментом искажения $m(r)$ следующее соотношение:

$$(s - 1)Ze = \frac{M}{3} \left\{ m'(r_0) + \frac{2m(r_0)}{r_0} \right\}. \quad (9.40)$$

Важно отметить, что $m(r)$ относится только к деформации, возникающей за счет перекрытия; деформации, возникающие за счет кулоновских взаимодействий, в вышеприведенной модели учитываются атомной поляризацией. Таким образом, при достаточно больших r , отвечающих отделенным друг от друга ионам, $m(r)$ обращается в нуль. Отсюда имеем

$$\int_{r_0}^{\infty} m'(r) dr = m(r) \Big|_{r_0}^{\infty} = -m(r_0). \quad (9.41)$$

Поскольку нет причин предполагать, что $m'(r)$ изменяет знак в интервале от r_0 до ∞ , из (9.41) следует, что в (9.40) два члена в скобках противоположны по знаку. Однако разумно допустить, что искажение должно меняться, грубо говоря, так же, как силы перекрытия, например, как $e^{-r/\rho}$, где ρ — порядка одной десятой от r_0 . В этом случае в (9.40) преобладает член $m'(r_0)$ и, следовательно, он имеет тот же знак, что и $s - 1$ [$m(r_0)$ имеет противоположный знак]. Далее, из табл. 20 видно, что для всех щелочно-галогидных соединений $s - 1$ отрицательно; поэтому $m(r_0)$ положительно, а $m'(r_0)$ отрицательно. Таким образом, из принятого выше правила знаков $m(r)$ следует такая интерпретация: в равновесной конфигурации электронное облако отрицательного иона «оттеснено» сильнее, чем облако положительного иона, в результате чего получается диполь, направленный в сторону положительного иона [положительное $m(r_0)$]. Отрицательный знак $m'(r_0)$ означает просто, что величина этого диполя возрастает с уменьшением r , т. е. с увеличением перекрытия. Это и понятно, так как электронное облако отрицательного иона удерживается очень слабо по сравнению с облаком положительного иона, так что первое легче вытесняется из области перекрытия, чем последнее. Если, однако, имеется некоторая примесь валентной связи, то такого рода простая картина уже неприменима; этим можно объяснить довольно нерегулярный ход значений s для кристаллов, приведенных в последних строках табл. 20.

В вышеприведенной модели в связи с поляризацией ионов были сделаны два приближения: во-первых, $E_{\text{эфф.}}$ по существу, использовалось как электрическое поле, однородное на протяжении размеров иона; во-вторых, кулоновское поле, создаваемое поляризованным ионом, принималось за поле соответствующего точечного диполя. Оба приближения неудовлетворительно описывают взаимное электрическое воздействие близко расположенных ионов. Поэтому вместо того, чтобы рассматривать искажение вследствие взаимного перекрытия ионов, некоторые авторы [34, 55, 56] сделали попытку видоизменить рассмотренный метод путем введения добавочного множителя в слагаемое $4\pi \mathbf{P}/3$, входящее в выражение эффективного поля. Однако даже *априори* это представляется нера-

зумным. Дело в том, что, поскольку дипольное приближение нарушается вследствие электрического взаимодействия между близко расположенными ионами, нет оснований предполагать, что истинный эффект все еще должен оставаться пропорциональным величине, получаемой в дипольном приближении. И действительно, вводимому поправочному множителю приходится приписывать весьма различные значения в зависимости от того, который из трех коэффициентов b_{11} , b_{12} или b_{22} подлежит «подгонке». Разумное выполнение равенств (9.19) и (9.30), по-видимому, указывает на то, что рассмотренная здесь модель не очень далека от истины.

§ 10. Экспериментальный аспект инфракрасной дисперсии на ионных кристаллах

Подбирая зависимость, описывающую измеренные значения показателя преломления в интервале длин волн λ от 1800 Å до 22μ ($1\mu = 10^4 \text{ Å} = 10^{-4} \text{ см}$), Фукс и Вольф [57] построили следующую эмпирическую дисперсионную формулу для кристаллов NaCl и KCl:

$$n^2 = \varepsilon = 1 + \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \quad (10.1)$$

где константы равны ($\lambda_i = c/\nu_i$) для NaCl:

$$C_1 = 3,90 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_1 = 347 \text{ Å},$$

$$C_2 = 7,68 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_2 = 1085 \text{ Å},$$

$$C_3 = 0,972 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_3 = 1584 \text{ Å},$$

$$C_4 = 8,37 \cdot 10^{25}, \quad \lambda_4 = 61,67 \mu;$$

для KCl:

$$C_1 = 5,066 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_1 = 529,1 \text{ Å},$$

$$C_2 = 6,044 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_2 = 1082,8 \text{ Å},$$

$$C_3 = 0,7883 \cdot 10^{30}, \quad \lambda_3 = 1621,4 \text{ Å},$$

$$C_4 = 4,765 \cdot 10^{25}, \quad \lambda_4 = 70,23 \mu.$$

В формуле (10.1) ν_1, ν_2, ν_3 — частоты поглощения, связанные с возбуждением электронов; их значения очень велики по сравнению с частотами инфракрасного излучения. Поэтому соответствующие члены в этой формуле не изменяются заметно с частотой ν в инфракрасной области и могут быть заменены для наших целей своими предельными значениями для $\nu = 0$. Тогда эта формула сводится точно к виду выведенной формулы инфракрасной дисперсии (7.5).

Имея в виду, что теперь $2\pi\nu_4 = \omega_0$, легко находим с помощью вышеприведенных констант следующие значения для ϵ_0 , ϵ_∞ и ω_0 :

$$\epsilon_0 = 5,81, \quad \epsilon_\infty = 2,33, \quad \omega_0 = 3,05 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1} \text{ (NaCl)},$$

$$\epsilon_0 = 4,78, \quad \epsilon_\infty = 2,18, \quad \omega_0 = 2,68 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1} \text{ (KCl)}.$$

Эти значения подлежат сравнению с непосредственно измеренными значениями, приведенными в табл. 17 (стр. 103). Учитывая, что константы в формуле Фукса и Вольфа определены на основе данных, относящихся к области частот, значительно превышающих дисперсионную частоту ω_0 , согласие с непосредственно измеренными значениями следует признать действительно очень хорошим.

Наиболее известным явлением, связанным с инфракрасной дисперсией на ионных кристаллах, является избирательное отражение излучений с частотами, близкими к дисперсионной частоте. Это обстоятельство лежит в основе важного метода «остаточных лучей» (Reststrahlen), разработанного Рубенсом¹⁾ для получения практически однородных инфракрасных излучений; при этом первоначально неоднородный луч повторно отражается от кристаллических пластинок, так что в остаточном луче остается только узкий интервал наиболее сильно отражаемых частот.

Для луча, падающего перпендикулярно к поверхности оптически изотропной среды, отраженная доля интенсивности R (отражательная способность) определяется хорошо известной формулой [42]:

$$R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2, \quad (10.2)$$

где n — показатель преломления (ниже мы увидим, вещественный он или комплексный), а вертикальные скобки обозначают абсолютную величину. Теперь на основании дисперсионной формулы (7.5) выясним, как должно изменяться R с частотой. Согласно (7.5), при возрастании ω от нуля до дисперсионной частоты ω_0 показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon}$ возрастает от значения $\sqrt{\epsilon_0}$ до бесконечности. Таким образом, из (10.2) следует, что отражение должно стать идеальным ($R = 1$), когда достигается значение ω_0 . Как только ω превзойдет ω_0 , величина ϵ делает скачок от $+\infty$ до $-\infty$ и сохраняет отрицательное значение при дальнейшем возрастании ω от ω_0 до значения ω , удовлетворяющего уравнению

$$0 = \epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}. \quad (10.3)$$

В этом интервале показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon}$ является чисто

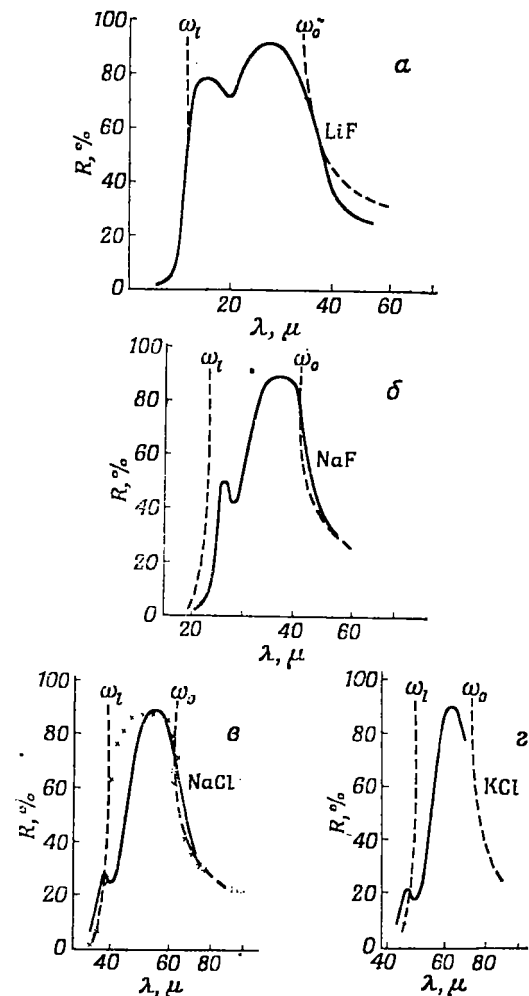
¹⁾ Литературу см. в работе [58].

мнимым, и, как следует из (10.2), здесь должно иметь место полное отражение. Заметим, что решение уравнения (10.3) представля-

ет собой в точности частоту продольных колебаний решетки $\omega_l = \omega_0(\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}$. Таким образом, согласно дисперсионной формуле (7.5), между частотами ω_0 и ω_l расположена полоса полного отражения. При частотах, превышающих ω_l , R снова убывает и в конце концов стремится к предельному значению $(\sqrt{\epsilon_\infty} - 1)^2/(\sqrt{\epsilon_\infty} + 1)^2$.

Таким образом, дисперсионная формула (7.5) дает естественное объяснение наблюдаемого избирательного отражения вблизи дисперсионной частоты. Однако количественные предсказания этой формулы ни в коем случае не являются правильными; например, наблюдаемое отражение ни при какой частоте не является действительно идеальным.

На фиг. 21 коэффициенты отражения (в %) для LiF, NaF, NaCl и KCl, вычисленные по дисперсионной формуле (пунктирные линии) с использованием констант табл. 17, сравниваются с экспериментальными кривыми (сплошные линии) (полученными Черни [59] и Гольсом [60]).



Фиг. 21. Избирательное отражение ионными кристаллами.

Пунктирные линии — теоретические кривые, основанные на формуле (7.5); сплошные линии — экспериментальные кривые; крестики в случае NaCl изображают значения, вычисленные по дисперсионной формуле с затуханием (10.6).

Во всех приведенных случаях область, внутри которой наблюдаемое отражение велико, хорошо согласуется с положением теоретической полосы идеального отражения; однако в пределах

этой области согласие между теорией и экспериментом отсутствует.

Это расхождение не ограничивается одной только отражательной способностью. Соответствующий эффект даже еще сильнее выражен в опытах по пропусканию. Дело в том, что частоты, лежащие в пределах теоретической полосы отражения, остающейся от падающего луча после сильного отражения, как оказывается, сильно поглощаются кристаллом, в то время как дисперсионная формула (7.5) не предусматривает такого поглощения. Во всех случаях, когда мы имеем *вещественную* диэлектрическую постоянную, как в (7.5), диэлектрическая поляризация \mathbf{P} находится в фазе с полем. Работа, совершаемая электромагнитным полем над средой, равна $(\mathbf{E}\dot{\mathbf{P}})/4\pi$ на единицу объема за единицу времени. Для синусоидального изменения со временем легко убедиться, что $\dot{\mathbf{P}}$ сдвинуто по фазе на $\pi/2$ относительно \mathbf{P} , а также, следовательно, и относительно \mathbf{E} . Интегрирование величины $\mathbf{E}\dot{\mathbf{P}}$ по времени непосредственно приводит к выводу, что результирующая потеря энергии электромагнитным полем за период равна нулю!

Таким образом, мы должны сделать вывод, что, хотя формула (7.5) справедлива для частот, удаленных от ω_0 (как показывают, например, результаты Фукса и Вольфа), она перестает выполняться вблизи ω_0 . Причина этого уже была указана в § 8: феноменологические уравнения (7.1) и (7.2), из которых выведена дисперсионная формула, являются приближенными в том отношении, что в них сделано пренебрежение всеми членами, кроме линейных. В обычных условиях это приближение совершенно законно; однако вблизи ω_0 оптические эксперименты, так сказать, необычайно чувствительны к небольшой неточности, обусловленной этим приближением. Линейность уравнений (7.1) и (7.2) ответственна за тот результат, что различные волны в решетке взаимно независимы. В действительности же они связаны друг с другом малыми членами высших порядков, которыми мы пренебрегли. Благодаря этой связи энергия каждой отдельной волны в решетке медленно «диффундирует» в многочисленные другие колебания решетки и в конце концов проявляется в виде тепла. Особая важность этого малого эффекта для оптических волн с частотами, близкими к ω_0 , связана, как мы видели в § 8, с тем обстоятельством, что плотность энергии в таких волнах сосредоточена преимущественно на частицах решетки (в виде механической энергии колебаний), а не в электромагнитном поле. Поэтому энергия частиц решетки непропорционально велика по отношению к потоку электромагнитной энергии. В стационарном состоянии потеря энергии колебаниями решетки должна восполняться потоком электромагнитной энергии. При рассматриваемых условиях сравнительно малая потеря энергии колебаниями решетки, обусловленная слабой связью, резко уменьшает электромагнитную энергию.

Это означает, разумеется, сильное поглощение оптической волны средой.

Детальное рассмотрение дисперсии вблизи дисперсионной частоты очень сложно, потому что при этом приходится рассматривать совокупность всех колебаний решетки, ответственных за диссипацию энергии. Мы вернемся к этой проблеме в последней главе.

Для целей анализа эмпирических данных вблизи ω_0 оказывается удобным использовать дисперсионную формулу, которая учитывает диссипацию энергии *ad hoc*. Именно, мы вводим в уравнение движения (7.1) простой демпфирующий член

$$\ddot{\mathbf{w}} = b_{11} \mathbf{w} - \gamma \dot{\mathbf{w}} + b_{12} \mathbf{E}, \quad (10.4)$$

где γ — положительная постоянная, имеющая размерность частоты; добавочный член выражает силу, направленную всегда противоположно движению. Для комплексных периодических решений типа рассмотренных в § 7 и 8 уравнение (10.4) сводится к виду

$$-\omega^2 \mathbf{w} = (b_{11} + i\omega\gamma) \mathbf{w} + b_{12} \mathbf{E}. \quad (10.5)$$

Таким образом, добавление демпфирующего члена эквивалентно замене b_{11} на $b_{11} + i\omega\gamma$. Следовательно, теперь дисперсионная формула (7.4) принимает вид

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{-b_{11} - i\omega\gamma - \omega^2} = \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 - i \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\gamma}{\omega_0}}; \end{aligned} \quad (10.6)$$

для плоских оптических волн мы имеем теперь вместо (8.23) равенство величины $k^2 c^2 / \omega^2$ вышеприведенному выражению.

Для плоской волны, бегущей в направлении оси x , фазовый множитель имеет вид

$$e^{i(kx - \omega t)} = e^{i\omega(kx/\omega - t)} = e^{i\omega[\sqrt{\varepsilon} \bar{c} x/\omega - t]}. \quad (10.7)$$

Точно так же, как и для непоглощающих сред (у которых диэлектрическая постоянная вещественна), определим $\sqrt{\varepsilon}$ как показатель преломления, который мы обозначим через \bar{n} :

$$\bar{n} = n(1 + i\kappa) = \sqrt{\varepsilon}. \quad (10.8)$$

Число \bar{n} теперь комплексно, причем его вещественная и мнимая части равны n и $n\kappa$ соответственно. [В литературе показатель преломления иногда пишется в виде $n(1 - i\kappa)$; эти различные способы выбора зависят от принятого условия, касающегося ε , т. е. от того, будет ли ε братья с множителем $\exp(-i\omega t)$ (как в данном изложении) или с множителем $\exp(i\omega t)$. Смысл n и κ , однако, остается тем же самым при любом из этих двух условий.]

Возводя в квадрат (10.8) и сравнивая результат с дисперсионной формулой (10.6), найдем

$$n^2(1 - \kappa^2) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left(\frac{\gamma}{\omega_0} \right)^2}, \quad (10.9)$$

$$2n^2\kappa = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \left(\frac{\gamma}{\omega_0} \right) \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left(\frac{\gamma}{\omega_0} \right)^2}. \quad (10.10)$$

Определение (10.8) еще не фиксирует знака \bar{n} ; таким образом, одновременная перемена знаков у n и $n\kappa$ не влияет на (10.9) и (10.10). Однако из (10.10) видно, что n и $n\kappa$ должны иметь один и тот же знак (ибо $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$); обычно уславливаются выбирать знак \bar{n} такой, чтобы как n , так и κ были положительны.

Написав, далее, $\sqrt{\epsilon}$ в (10.7) в виде $n(1 + i\kappa)$, имеем

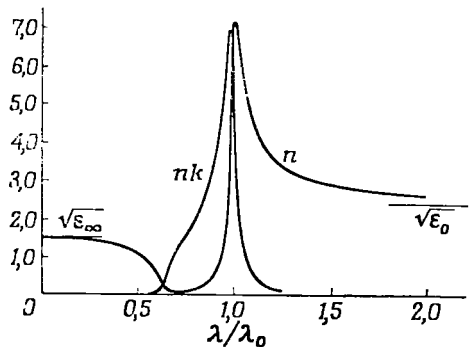
$$e^{i\omega(px/c - t)} e^{-(n\kappa\omega/c)x}.$$

С учетом принятого выше условия знаков первый множитель описывает волну, бегущую в направлении оси x , причем ее фазовая скорость равна c/n . Второй множитель описывает экспоненциальное убывание амплитуды в направлении распространения. Относительное уменьшение этого множителя на длине dx , очевидно, равно

$$2\pi\kappa n \left(\frac{dx}{\frac{2\pi c}{\omega}} \right).$$

Поскольку $2\pi c/\omega$ — длина волны в вакууме, $2\pi n\kappa$ определяет, следовательно, относительное уменьшение амплитуды на одной длине волны в вакууме. Величины n и κ известны под названием *оптических постоянных поглощающей среды*.

На фиг. 22 представлен типичный ход оптических постоянных. Кривые рассчитаны с помощью численных значений $\epsilon_0, \epsilon_\infty, \gamma/\omega_0$ для кристалла NaCl; значение 0,045 для (γ/ω_0) было выбрано с тем, чтобы воспроизвести возможно более точно экспериментальную кривую для отражательной способности.



Фиг. 22. Оптические постоянные для NaCl $\gamma/\omega_0 = 0,045$.

Заменяя в (10.2) показатель преломления на $\bar{n} = n(1 + i\kappa)$, находим, что отражательная способность выражается через оптические постоянные

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2 \kappa^2}{(n+1)^2 + n^2 \kappa^2}. \quad (10.11)$$

Крестиками на фиг. 21, в отмечены значения, вычисленные по этой формуле для NaCl с использованием значения $\gamma/\omega_0 = 0,045$. Как видно, общее согласие с экспериментальной кривой вполне удовлетворительно; но теоретические значения оказываются завышенными в области, непосредственно примыкающей к главному максимуму с коротковолновой стороны, и не воспроизводят вторичного максимума, который весьма четко выражен на всех экспериментальных кривых фиг. 21.

Из фиг. 21 видно, что частота ω_m , при которой имеет место максимальное отражение, не совпадает с дисперсионной частотой ω_0 (равной длинноволновому краю теоретической полосы отражения). Используя оптические постоянные, основанные на дисперсионной формуле (10.6), Хейвлок [61] показал, что если γ/ω_0 мало, то отношение ω_m/ω_0 приближенно не зависит от постоянной затухания γ и определяется формулой

$$\frac{\omega_m}{\omega_0} = \left(1 + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{6\epsilon_\infty - 4}\right)^{1/2} = \frac{\lambda_0}{\lambda_m} \quad \left(\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}, \lambda_m = \frac{2\pi c}{\omega_m}\right). \quad (10.12)$$

При идеальных условиях измеренная частота остаточных лучей должна была бы равняться ω_m . Измеренные длины волн остаточных лучей для ряда кристаллов приведены в табл. 21, в столбце λ_m . В следующем столбце даны соответствующие значения λ_0 , вычисленные с помощью формулы Хейвлока, и значения $\epsilon_0, \epsilon_\infty$, взятые из

Таблица 21
ОПРЕДЕЛЕНИЕ λ_0 ИЗ ОСТАТОЧНЫХ ЛУЧЕЙ

	λ_m, μ	λ_0, μ [из (10.12)]	λ_0, μ (измеренное, см. табл. 17)
NaCl	52	60	61,1
KCl	63,4	72	70,7
KBr	82,6	92	88,3
KJ	74,0	103	102
RbCl	74,0	85	84,8
TlCl	91,5	129	117
TlBr	117	162	—
ZnS	30,9	33	33
AgCl	81,5	97	—
AgBr	112,7	131	—

*Данные взяты из работы [58], стр. 306.

табл. 17. Согласие с непосредственно измеренными значениями λ_0 , приведенными в последнем столбце, в целом вполне удовлетворительное. Единственное большое отклонение наблюдается в случае TlCl, где отношение обоих значений λ_0 значительно отклоняется от единицы; можно предполагать, что формула Хейблока здесь уже не является хорошим приближением.

Помимо усложнения, связанного с пересчетом частоты остаточных лучей на дисперсионную частоту, частота остаточных лучей может временами заметно отличаться от частоты ω_m , отвечающей максимальной отражательной способности. Было установлено, что благодаря довольно упрощенному характеру максимума отражения (см. фиг. 21) как спектральное распределение в падающем луче, так и поглощение влагой могли изменить среднюю частоту остаточных лучей. Более желательным является способ определения дисперсионной частоты исходя из опытов по пропусканию. Однако такие опыты провести труднее, поскольку сильное поглощение вблизи ω_0 требует использования очень тонких образцов кристалла. Используя полученные испарением пленки толщиной порядка от 0,1 до 1,0 μ , Барнес и Черни [62] впервые успешно провели точные опыты по пропусканию во всей области поглощения для кристаллов NaCl и KCl. Как мы увидим, для достаточно тонких образцов результаты таких экспериментов непосредственно дают значение ω_0 .

Чтобы получить выражение для коэффициента пропускания, рассмотрим линейно поляризованный свет заданной частоты ω , падающий нормально на пластинку толщины d . Если x — направление падения, то скалярная величина электрического поля (та ее часть, которая входит в член с $e^{-i\omega t}$) может быть записана в следующем виде :

$$\left. \begin{aligned} \text{Область перед пластинкой : } & (Ae^{i\omega x} c + Be^{-i\omega x} c) e^{-i\omega t} \\ \text{Область внутри пластинки : } & (Ce^{i\omega \bar{n}x/c} + De^{-i\omega \bar{n}x} c) e^{-i\omega t} \\ \text{Область за пластинкой : } & Ee^{i\omega(x'c-t)} \end{aligned} \right\} \quad (10.13)$$

Часть волны распространяется в отрицательном направлении оси x как в области падения лучей, так и внутри пластинки благодаря отражению света на обеих границах, тогда как в области за пластинкой имеется только волна, выходящая в положительном направлении оси x . Соответствующие магнитные поля приведены в (10.14) [ср. (8.21), где k теперь должно быть заменено на $(\omega/c) \times$ показатель преломления, т. е. на ω/c вне пластинки и на $\omega \bar{n}/c$ внутри нее) :

$$\left. \begin{aligned} \text{Область перед пластинкой : } & (Ae^{i\omega x} c + Be^{-i\omega x} c) e^{-i\omega t} \\ \text{Область внутри пластинки : } & \bar{n} (Ce^{i\omega \bar{n}x/c} + De^{-i\omega \bar{n}x/c}) e^{-i\omega t} \\ \text{Область за пластинкой : } & Ee^{i\omega[(x'c)-t]} \end{aligned} \right\} \quad (10.14)$$

Требование непрерывности электрического и магнитного полей при переходе через границы дает четыре линейных однородных уравнения для коэффициентов A, B, C, D, E . Решая эти уравнения, легко найдем

$$\frac{E}{A} = \frac{4\bar{n}}{(1 + \bar{n})^2 e^{-i\omega\bar{n}d/c} - (1 - \bar{n})^2 e^{i\omega\bar{n}d/c}}. \quad (10.15)$$

Для очень тонких пластинок, таких, что $2\pi d \ll \lambda = 2\pi c/\omega$, можно разложить в ряд экспоненциальные функции в знаменателе

$$\frac{E}{A} = \frac{1}{1 - (i\omega d/2c)(1 + \bar{n}^2) + \dots}. \quad (10.16)$$

Интенсивность излучения пропорциональна квадрату напряженности электрического (или магнитного) поля; таким образом, коэффициент пропускания, определяемый как отношение интенсивностей выходящего и падающего излучения, равен

$$D = \left| \frac{E}{A} \right|^2 = \frac{1}{1 + (i\omega d/2c)(\bar{n}^{*2} - \bar{n}^2) + \dots}. \quad (10.17)$$

Следовательно, для очень тонких пластинок минимальное пропускание имеет место при той частоте, для которой величина

$$i\omega(\bar{n}^{*2} - \bar{n}^2) = i\omega(\epsilon^* - \epsilon)$$

максимальна. Если подставить сюда значение ϵ из (10.6), то условие максимума принимает вид

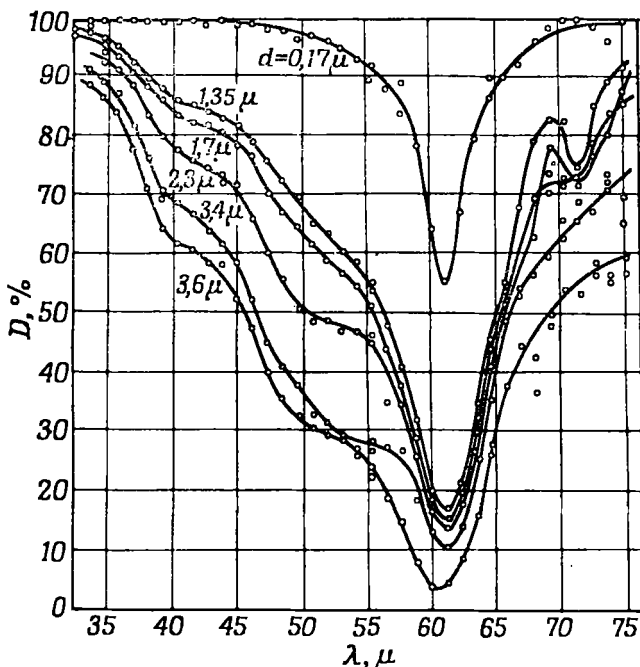
$$0 = \frac{d}{d\omega} \frac{\omega^2}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2} = \frac{2\omega(\omega_0^2 + \omega^2)(\omega_0^2 - \omega^2)}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2]^2}. \quad (10.18)$$

Решением этого уравнения, очевидно, является $\omega = \omega_0$; это показывает, что при $d \rightarrow 0$ минимум пропускания получается в точности при дисперсионной частоте. Для пленок толщиной порядка $0,1 - 1,0 \mu$ экспериментально установлено, что минимум пропускания уже не смещается заметно при изменении толщины и, следовательно, непосредственно дает значение ω_0 .

На фиг. 23 представлены кривые пропускания для NaCl, полученные Барнесом и Черни [62] на пленках различной толщины. Значения ω_0 , приведенные в табл. 17, были получены в экспериментах по пропусканию Барнесом [63] и Пароди [64—66].

Из фиг. 21 и 23 видно, что как пропускание, так и отражение обнаруживают вблизи от ω_0 вторичные изменения, которые не содержатся в дисперсионной формуле (10.6). Некоторые из этих изменений на кривых пропускания, однако, только кажущиеся; показано, что они являются следствием интерференционных эффектов в соот-

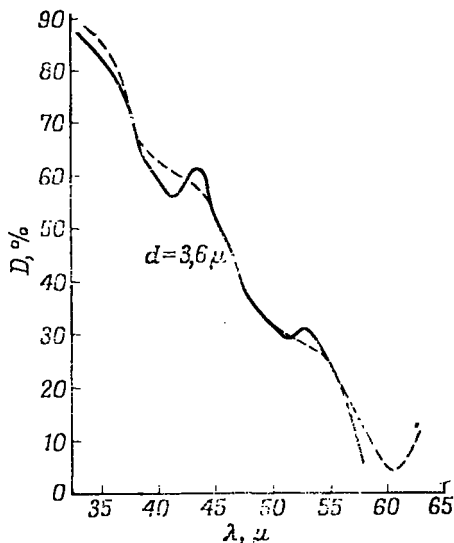
ветствии с (10.17), если учесть конечность толщины d . Это относится, например, к сильным изменениям в длинноволновой части кривых; однако нерегулярности в коротковолновой части соответствуют подлинным вторичным изменениям оптических постоянных.



Ф и г. 23. Кривые пропускания для NaCl для пленок различной толщины [62].

Как показано на фиг. 24, эти вторичные изменения проявляются в виде истинных минимумов пропускания после того, как внесена поправка на эффект конечности ширины щели, применявшейся в этих опытах. Аналогичная вторичная структура кривых дисперсии наблюдалась у всех щелочно-галогенидных соединений в измерениях Барнеса [63] и у многих окислов в измерениях Пароди [64—66] и Тольксдорфа [67]. Из числа многих окислов особенно тщательным исследованиям подвергался MgO в работах Стронга [68, 69], Фока [70], Барнеса, Браттэйна и Зейтца [71] и Уилмота [72]. Их измерения показывают существование сильно выраженного вторичного минимума пропускания со стороны длинных волн ($\sim 24 \mu$) от главного минимума ($\sim 17,3 \mu$). Более слабо выраженные, но все же несомненные максимумы оптической постоянной n в области длин волн, больших, чем λ_0 , наблюдали также Картрайт

и Черни [73] в NaCl и KCl. Барнес и его сотрудники [71] сообщают, далее, что при большей степени разрешения выявляется большее число (почти 40) мелких максимумов на кривых пропускания для MgO; однако их результаты, по-видимому, не подтверждаются другими исследователями.



Фиг. 24. Пунктирная кривая — как на фиг. 23; сплошная кривая — после поправки на интерференцию.

Кроме вышеописанных характерных отклонений от дисперсионной формулы (10.6), Черни [59] и Менцель [74] наблюдали также, что в некотором удалении от λ_0 в сторону коротких волн значение n_x начинает падать гораздо быстрее, чем этого следует ожидать согласно дисперсионной формуле (10.6).

Поскольку (10.6) является лишь формулой *ad hoc*, предназначенной для самого простого описания поглощения энергии, эти отклонения в деталях едва ли могут считаться неожиданными. Напротив, когда мы рассмотрим теорию дисперсии более правильно, путем учета связи между нормальными колебаниями решетки, то увидим, что

действительно следует ожидать наличия вторичной структуры у оптических постоянных вблизи дисперсионной частоты. Однако вследствие необходимости очень большой вычислительной работы до сих пор не имеется удовлетворительных теоретических результатов, которые позволили бы произвести количественное сравнение с экспериментом.

Для более сложных кристаллов основными отличиями являются существование целого ряда дисперсионных частот, а также некоторая зависимость дисперсии от поляризации вследствие анизотропии кристаллов. В химических соединениях некоторые из частиц ячейки могут образовывать химические радикалы типа CO_3^{--} , SO_3^{--} и т. д.; такие частицы сильнее связаны друг с другом, чем с решеткой. Поэтому некоторые ветви колебаний решетки сводятся по существу к внутренним колебаниям в самих радикалах. Линии поглощения, соответствующие таким колебаниям, часто сохраняются даже в растворах. С другой стороны, колебания «решеточного» типа обусловлены относительным движением радикалов и ионов металлов; соответствующие линии поглощения исчезают при разру-

шении структуры решетки. Благодаря большим силам связи внутри химических радикалов соответствующие линии поглощения лежат в области более коротких волн, чем линии поглощения, отвечающие колебаниям решетки; их можно легко отличить по их характеристическим частотам, на которые слабо влияет связь с решеткой.

Таблица 22

ВНУТРЕННИЕ КОЛЕБАНИЯ РАДИКАЛА CO_3^{--} *

$\text{NaCl} \cdot \text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$		6,82 μ	11,46 μ	14,14 μ
MgCO_3	} Одноосные	6,69	11,25	13,78
CaCO_3		6,56	11,38	14,16
MnCO_3		6,76	11,38	14,04
FeCO_3		6,77	11,53	13,54
ZnCO_3		6,78	11,44	13,92
$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$		6,90	11,45	14,70
CaCO_3		6,64	11,54	14,40
SrCO_3	} Двухосные	6,78	11,62	14,28
BaCO_3		6,85	11,61	14,48
PbCO_3		7,06	12,00	14,92 н 15,2
Na_2CO_3		7,00	12,48	14,65

*См. табл. 54 в работе [58].

В табл. 22 приведены три максимума отражения, описывающие главным образом внутренние колебания радикала CO_3^{--} в различных кристаллах. Изменение положения каждого из этих максимумов при переходе от кристалла к кристаллу, как видно, сравнительно мало.

ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A., Ann. d. Phys., [4], 22, 180 (1907).
2. Debye P., Ann. d. Phys., [4], 39, 789 (1912).
3. Ledermann W., Proc. Roy. Soc., A182, 362 (1944).
4. Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, 2 Aufl., Berlin, 1923 (см. перевод в книге: Борн М., Гепперт-Майер М., Теория твердого тела, М.—Л., 1938).
5. Grüneisen E., Handb. d. Phys., 19, 22 (1926).
6. Mayer J. E., Helmholtz L., Zs. f. Phys., 75, 19 (1932).
7. Slater J. C., Phys. Rev., 23, 488 (1924).
8. Hildebrand J. H., Zs. f. Phys., 67, 127 (1931).
9. Henglein F. A., Zs. f. Elektrochem., 31, 424 (1925).
10. Born M., von Kármán Th., Phys. Zs., 13, 297 (1912).
11. Blackman M., Proc. Roy. Soc., A148, 365, 384 (1935).
12. Blackman M., Proc. Roy. Soc., A149, 117 (1935).
13. Blackman M., Phil. Trans. Roy. Soc., A236, 103 (1936).
14. Blackman M., Proc. Roy. Soc., A159, 416 (1937).

15. Blackman M., Proc. Camb. Phil. Soc., 33, 94 (1937).
16. Houston W. V., Rev. Mod. Phys., 20, 161 (1948).
17. Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 10, 218 (1942).
18. Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 11, 481 (1943).
19. Thirring H., Phys. Zs., 14, 867 (1913).
20. Thirring H., Phys. Zs., 15, 127, 180 (1914).
21. Montroll E. W., Peasle D. C., Journ. Chem. Phys., 12, 98 (1944).
22. Fine P. C., Phys. Rev., 55, 355 (1939).
23. Brenig W., Schröder M., Zs. f. Phys., 132, 312 (1952).
24. Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 15, 575 (1947).
25. van Hove L., Phys. Rev., 89, 1189 (1953).
26. Lyddane R. H., Herzfeld K. F., Phys. Rev., 54, 846 (1938).
27. Kellermann E. W., Phil. Trans. Roy. Soc., 238, 513 (1940).
28. Kellermann E. W., Proc. Roy. Soc., A178, 17 (1941).
29. Iona M., Jr., Phys. Rev., 60, 822 (1941).
30. Smith H. M. J., Phil. Trans. Roy. Soc., 241, 105 (1948).
31. Clusius K., Zs. f. Naturforschung, 1, 79 (1946).
32. Huang K., ERA Report L/T 239 (1950).
33. Huang K., Proc. Roy. Soc., A208, 352 (1951).
34. Højendahl K., Det Kong. Danske Vidensk. Selskab., Mat.-fys. Medd., 16, No. 2 (1938).
35. Szigeti B., Trans. Farad. Soc., 45, 155 (1949).
36. Fröhlich H., Mott N. F., Proc. Roy. Soc., A171, 496 (1939).
37. Lyddane R. H., Sachs R. G., Teller E., Phys. Rev., 59, 673 (1941).
38. Fröhlich H., Pelzer H., ERA Report L/T 184 (1948).
39. Fröhlich H., Pelzer H., ERA Report L/T 221 (1948).
40. Huang K., Nature, 167, 779 (1951).
41. Lorentz H. A., Theory of Electrons, Berlin, 1909.
42. Born M., Optik, Berlin, 1933 (см. перевод 1-го издания: Борн М., Оптика, Харьков—Киев, 1937).
43. Shockley W., Phys. Rev., 70, 105 (A) (1946).
44. Fajans K., Joos G., Zs. f. Phys., 23, 1 (1924).
45. Madelung E., Gött. Nachr., 48 (1910).
46. Madelung E., Phys. Zs., 11, 898 (1910).
47. Sutherland W., Phil. Mag. (6), 20, 657 (1910).
48. Einstein A., Ann. d. Phys. (4), 34, 170, 590 (1911).
49. Einstein A., Ann. d. Phys. (4), 35, 679 (1911).
50. Dehlinger W., Phys. Zs., 15, 276 (1914).
51. Born M., Berl. Ber., 604 (1918).
52. Born M., Phys. Zs., 19, 539 (1918).
53. Szigeti B., Proc. Roy. Soc., A204, 52 (1950).
54. Szigeti B., Proc. Roy. Soc., A204, 51 (1950).
55. Heckmann G., Zs. f. Kristal., 61, 254 (1925).
56. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, 1940. (см. перевод: Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
57. Fuchs O., Wolf K. L., Zs. f. Phys., 46, 506 (1928).
58. Schaeffer C., Matossi F., Das Ultrarote Spektrum, Berlin, 1930.
59. Czerny M., Zs. f. Phys., 65, 600 (1930).
60. Hohls H. W., Ann. d. Phys., 29, 433 (1937).
61. Havelock T. H., Proc. Roy. Soc., A105, 488 (1924).
62. Barnes R. B., Czerny M., Zs. f. Phys., 72, 447 (1931).
63. Barnes R. B., Zs. f. Phys., 75, 723 (1932).
64. Parodi M., Compt. Rend., 204, 1111, 1636 (1937).
65. Parodi M., Compt. Rend., 205, 906, 1224 (1937).
66. Parodi M., Compt. Rend., 206, 1717 (1938).

-
67. Tolksdorf S., Zs. f. Phys. Chem., **132**, 161 (1928).
 68. Strong J., Phys. Rev., **37**, 72 (1931).
 69. Strong J., Phys. Rev., **38**, 1565 (1931).
 70. Fock J., Zs. f. Phys., **90**, 44 (1934).
 71. Barnes R. B., Brattain R., Seitz F., Phys. Rev., **48**, 582 (1935).
 72. Wilmot J. C., Proc. Phys. Soc., **63**, 389 (1950).
 73. Cartwright C. H., Czerny M., Zs. f. Phys., **90**, 7, 457 (1934).
 74. Mentzel A., Zs. f. Phys., **88**, 178 (1934).

УПРУГОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ

§ 11. Однородная деформация и упругие постоянные

Если решетка деформируется так, что получающаяся структура остается идеальной решеткой, то такая деформация называется *однородной*.

Однородная деформация может быть произведена следующим образом. Вначале мы подвергаем координаты всех частиц решетки линейному однородному преобразованию, т. е. частица, находившаяся первоначально в положении \mathbf{x} , смещается в положение \mathbf{x}' , где

$$x'_\alpha = x_\alpha + \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_\beta \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3); \quad (11.1)$$

здесь $u_{\alpha\beta}$ — постоянные, которые мы будем называть параметрами деформации. Мы записали линейное преобразование в вышеприведенной форме так, что второй член представляет смещение частицы из \mathbf{x} в \mathbf{x}' . Если решетка сложная и содержит в каждой ячейке n частиц, нумеруемых значком

$$k = 1, 2, \dots, n$$

то мы можем далее сместить все частицы каждого типа на один и тот же вектор $\mathbf{u}(k)$. Таким образом, частица $\binom{l}{k}$ (k -ая частица в l -ой ячейке) испытывает полное смещение

$$u_\alpha \binom{l}{k} = u_\alpha(k) + \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_\beta \binom{l}{k}, \quad (11.2)$$

где $\mathbf{x} \binom{l}{k}$ — начальный радиус-вектор частицы $\binom{l}{k}$. Очевидно, вектор $\mathbf{x} \binom{l}{k}$ может быть разложен следующим образом:

$$\mathbf{x} \binom{l}{k} = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(k), \quad (11.3)$$

где $\mathbf{x}(l)$ — вектор простой решетки Бравэ

$$\mathbf{x}(l) = l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3, \quad (11.4)$$

а $\mathbf{x}(k)$ — радиус-вектор k -ой частицы в нулевой ячейке ($l = 0$). Разложение (11.3) будет нам полезно в дальнейшем.

Таким образом, общая однородная деформация сложной решетки характеризуется n векторами $\mathbf{u}(k)$ и тензором $u_{\alpha\beta}$. Нас интересует тот случай, когда векторы $\mathbf{u}(k)$ малы по сравнению с межатомными расстояниями, а компоненты (безразмерного) тензора $u_{\alpha\beta}$ малы по сравнению с единицей. В этом случае, как мы сейчас увидим, плотность энергии может быть выражена в виде ряда Тэйлора, в котором члены второго порядка полностью определяют упругие свойства решетки.

Допустим, что частицы решетки взаимодействуют друг с другом центральными силами (общий случай будет рассмотрен в части II). Математически проще рассматривать потенциальную энергию взаимодействия двух частиц как функцию квадрата расстояния между ними; потенциальная функция, рассматриваемая таким образом, будет обозначаться нами через $\psi(r^2)$, в то время как обозначение $\varphi(r)$ будет сохранено для потенциальной энергии как функции расстояния r . Рассмотрим такое смещение двух частиц, при котором радиус-вектор одной относительно другой изменяется от \mathbf{x} до $\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}$; изменение квадрата расстояния между ними равно

$$|\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}|^2 - |\mathbf{x}|^2 = 2 \sum_{\alpha} x_{\alpha} \Delta x_{\alpha} + \sum_{\alpha} (\Delta x_{\alpha})^2.$$

Для $\Delta \mathbf{x} \ll \mathbf{x}$ соответствующее изменение потенциальной энергии может быть выражено в виде ряда Тэйлора по возрастающим степеням компонент вектора $\Delta \mathbf{x}$

$$\psi'(|\mathbf{x}|^2) \left[2 \sum_{\alpha} x_{\alpha} \Delta x_{\alpha} + \sum_{\alpha} (\Delta x_{\alpha})^2 \right] + 2\psi''(|\mathbf{x}|^2) \left[\sum_{\alpha} x_{\alpha} \Delta x_{\alpha} \right]^2. \quad (11.5)$$

Для настоящего рассмотрения членами третьего и более высоких порядков можно пренебречь.

Поскольку при однородной деформации структура решетки остается идеальной, все ячейки решетки взаимно эквивалентны. В соответствии с этим может быть непосредственно вычислено изменение энергии, приходящееся на одну ячейку. Будем рассматривать изменение потенциальной энергии взаимодействия между частицей $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ и всеми остальными частицами решетки, а затем просуммируем $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ по нулевой ячейке. Таким образом, при изменении относительного радиус-вектора частиц $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ от

$$\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$$

до

$$\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix} + \mathbf{u} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{u} \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix},$$

соответствующее изменение энергии на одну ячейку, как легко

убедиться с помощью (11.5), равно

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \left\{ \psi'_{kk'} \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \right|^2 \right) \left[2 \sum_a \left(x_a \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - x_a \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \right) \times \right. \right. \\ & \quad \times \left(u_a \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - u_a \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) + \sum_a \left(u_a \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \right) - u_a \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \right)^2 \right] + \\ & \quad + 2 \psi''_{kk'} \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \right|^2 \right) \left[\sum_a \left(x_a \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \right) - x_a \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \right) \times \right. \\ & \quad \left. \left. \times \left(u_a \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \right) - u_a \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \right) \right]^2 \right\}, \quad (11.6) \end{aligned}$$

где $\psi_{kk'}$ — потенциальная функция взаимодействия между частицами типов k и k' . При суммировании по $\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)$ мы не обязательно должны явно исключать случай $\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) = \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ (который, очевидно, не имеет смысла), если будем подразумевать, что функции ψ обращаются в нуль при нулевом значении аргумента. Множитель $1/2$ учитывает тот факт, что энергию взаимодействия частиц $\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)$ и $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ следует рассматривать как «распределенную» между ними обеими.

Для однородной деформации получаем из (11.2)

$$u_a \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - u_a \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) = u_a(k') - u_a(k) + \sum_{\beta} u_{a\beta} x_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right), \quad (11.7)$$

где для простоты введено обозначение

$$\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) = \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right). \quad (11.8)$$

Подставляя (11.7) в (11.6) и выполняя умножение в соответствующих членах, найдем, что плотность энергии u , обусловленная деформацией, может быть записана в виде

$$\begin{aligned} u = & \frac{1}{v_a} \left\{ -2 \sum_{ka} \left(u_a(k) + \sum_{\beta} u_{\beta}(k) u_{\beta a} \right) \sum_{l'k'} [\psi' x_a]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} + \right. \\ & + \sum_{a\beta} \left(u_{a\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} u_{\gamma a} u_{\gamma\beta} \right) \sum_{l'k'k} [\psi' x_a x_{\beta}]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} + \\ & + \sum_{ka} \sum_{k'\beta} u_a(k) u_{\beta}(k') \left(\delta_{kk'} \delta_{a\beta} \sum_{l'k''} [\psi']_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'' \end{smallmatrix} \right)} - \delta_{a\beta} \sum_{l'} [\psi']_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} + \right. \\ & + 2 \delta_{kk'} \sum_{l'k''} [\psi'' x_a x_{\beta}]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'' \end{smallmatrix} \right)} - 2 \sum_{l'} [\psi'' x_a x_{\beta}]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} - \\ & - 4 \sum_{ka} \sum_{\beta\gamma} u_a(k) u_{\beta\gamma} \sum_{l'k'} [\psi'' x_a x_{\beta} x_{\gamma}]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} + \\ & \left. + \sum_{a\beta\gamma} u_{a\gamma} u_{\beta\lambda} \sum_{l'k'k} [\psi'' x_a x_{\gamma} x_{\beta} x_{\lambda}]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)} \right\}, \quad (11.9) \end{aligned}$$

где энергия, приходящаяся на одну ячейку, умножена на $1/v_a$ для получения плотности энергии. Аргументы функций, заключенных в квадратные скобки, указаны в каждом случае внизу справа; кроме того, под ψ подразумевается $\psi_{kk'}$, если указанным аргументом является относительный радиус-вектор частиц типов k и k' , как, например, $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)$.

На первый взгляд не вполне очевидно, что (11.9) следует из подстановки (11.7) в (11.6); наш опыт показывает, что подробная проверка этого результата представляет собой полезное упражнение. В этой связи следует отметить определенный характер симметрии следующих сумм:

$$\begin{aligned}
 \text{а) } & \sum_{l'} [\psi']_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} & \text{— симметрична,} \\
 \text{б) } & \sum_{l'} [\psi' x_a]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} & \text{— антисимметрична,} \\
 \text{в) } & \sum_{l'} [\psi' x_a x_\beta]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} & \text{— симметрична,} \\
 \text{г) } & \sum_{l'} [\psi'' x_a x_\beta]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} & \text{— симметрична,} \\
 \text{д) } & \sum_{l'} [\psi'' x_a x_\beta x_\gamma]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} & \text{— антисимметрична,} \\
 \text{е) } & \sum_{l'} [\psi'' x_a x_\gamma x_\beta x_\alpha]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} & \text{— симметрична.}
 \end{aligned} \tag{11.10}$$

Возьмем в качестве примера сумму «б», которую можно записать в явном виде

$$\sum_{l'} [\psi' x_a]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} = \sum_{l'} \psi' (|\mathbf{x}(l') + \mathbf{x}(k') - \mathbf{x}(k)|^2) \times \\
 \times \{x_a(l') + x_a(k') - x_a(k)\}, \tag{11.11}$$

где мы разбили вектор $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right) = \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ в соответствии с (11.3). Мы можем, очевидно, заменить $\mathbf{x}(l')$ под знаком суммы в правой части на $-\mathbf{x}(l')$, так как когда l' пробегает все целочисленные значения, то $-\mathbf{x}(l')$, точно так же как и $\mathbf{x}(l')$, пробегает все точки простой решетки Бравэ. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned}
 \sum_{l'} [\psi' x_a]_{\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k'k \end{smallmatrix} \right)} &= \sum_{l'} \psi' (|\mathbf{x}(l') + \mathbf{x}(k') - \mathbf{x}(k)|^2) \times \\
 &\times \{-x_a(l') + x_a(k') - x_a(k)\} = \\
 &= - \sum_{l'} \psi' (|\mathbf{x}(l') + \mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')|^2) \{x_a(l') + x_a(k) - x_a(k')\}. \tag{11.12}
 \end{aligned}$$

За исключением отрицательного знака, правая часть этой суммы такая же, как и в (11.11), но k и k' взаимно переставлены; из этого следует, что сумма «б» антисимметрична относительно k и k' . Те же

рассуждения можно применить ко всем суммам в (11.10). Результат очевиден: та или иная сумма симметрична или антисимметрична относительно k и k' в зависимости от того, четное или нечетное число множителей x входит в эту сумму. В (11.10) указан характер симметрии этих сумм; он учтен при написании (11.9).

Если первоначально решетка находится в состоянии равновесия, то соответствующая плотность энергии минимальна; поэтому члены в (11.9), линейные в $u(k)$ и $u_{\alpha\beta}$, должны обращаться в нуль. Следовательно, должно быть

$$\sum_{k'} [\psi' x_{\alpha}]_{x(k'k)} = 0, \quad (11.13)$$

$$\sum_{k'k} [\psi' x_{\alpha} x_{\beta}]_{x(k'k)} = 0. \quad (11.14)$$

Эти равенства представляют собой условия равновесия для решетки, на которую не действуют внешние силы. Из антисимметричности (11.10) «б» в k и k' следует, что если мы просуммируем левую часть (11.13) по всем значениям k , то результат тождественно обратится в нуль. Это показывает, что из n уравнений (11.13) для каждого данного α только $(n-1)$ взаимно независимы, так что (11.13) дает в итоге $3(n-1)$ независимых уравнений. Для заданных формы и размеров ячейки решетки эти уравнения определяют *относительные* положения всех n частиц в ячейке. Ввиду симметрии в α и β , (11.14) дает шесть независимых уравнений, которых как раз достаточно для определения формы и размеров ячейки; действительно, ячейка определяется шестью параметрами, в качестве которых можно выбрать, например, длины трех ее ребер и три угла между ними.

Учитывая условия равновесия, можно записать плотность энергии в виде

$$u = \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} \sum_{k'\beta} \{kk'\}_{\alpha\beta} u_{\alpha}(k) u_{\beta}(k') + \sum_{k\alpha} \sum_{\beta\gamma} \{k, \beta\gamma\}_{\alpha} u_{\alpha}(k) u_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} \{\alpha\gamma\beta\lambda\} u_{\alpha\gamma} u_{\beta\lambda}, \quad (11.15)$$

где коэффициенты для краткости выражены в виде скобок, определенных следующим образом:

$$\{kk'\}_{\alpha\beta} = \frac{2}{v_a} \left\{ \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \sum_{l'k'} [\psi']_{x(l'k')} - \delta_{\alpha\beta} \sum_{l'} [\psi']_{x(l'k')} + \right. \\ \left. + 2 \delta_{kk'} \sum_{l'k'} [\psi'' x_{\alpha} x_{\beta}]_{x(l'k')} - 2 \sum_{l'} [\psi'' x_{\alpha} x_{\beta}]_{x(l'k')} \right\}, \quad (11.16)$$

$$\{k, \beta\gamma\}_{\alpha} = -\frac{4}{v_a} \sum_{l'k'} [\psi'' x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma}]_{x(l'k')}, \quad (11.17)$$

$$\{\alpha\gamma\beta\lambda\} = \frac{2}{v_a} \sum_{l'k'k} [\psi'' x_{\alpha} x_{\beta} x_{\gamma} x_{\lambda}]_{x(l'k')}. \quad (11.18)$$

Эти скобки удовлетворяют некоторым очевидным соотношениям симметрии и тождествам. Первый и третий члены в правой части (11.16), очевидно, симметричны в k и k' . Та же симметрия имеет место для второго и четвертого членов; это непосредственно следует из характера симметрии соответствующих сумм в (11.10). Поскольку каждый член в (11.16), очевидно, также симметричен в декартовых индексах α и β , мы имеем двойную симметрию в k, k' и α, β :

$$\left\{ \begin{matrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} k' & k \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ \beta & \alpha \end{matrix} \right\}. \quad (11.19)$$

Если мы просуммируем (11.16) по всем значениям k' , то найдем, что взаимно погашаются первый и второй члены в правой части, а также третий и четвертый члены. Таким образом, имеем тождества

$$\sum_{k'} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right\} \equiv 0. \quad (11.20)$$

Соотношения симметрии (11.19) сокращают максимальное число независимых коэффициентов этого типа до $3n(n+1)$. Формула (11.20) дает $6n$ независимых тождеств, которые дополнительно сокращают это число до $3n(n-1)$.

Из определения (11.17) очевидно, что

$$\left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha, \beta \gamma \end{matrix} \right\} \text{ полностью симметрично по всем декартовым индексам.} \quad (11.21)$$

Кроме того, из антисимметричности суммы (11.10) «д» непосредственно следует, что

$$\sum_k \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha, \beta \gamma \end{matrix} \right\} = \frac{-4}{v_a} \sum_{kk'} \sum_l [\psi'' x_\alpha x_\beta x_\gamma]_{k(k'k)} \equiv 0. \quad (11.22)$$

Число независимых коэффициентов, совместимых с (11.21), равно $10n$; это число сокращается до $10(n-1)$ за счет десяти независимых тождественных соотношений (11.22).

Из определения (11.18) непосредственно следует, что

$$\{ \alpha \gamma \beta \lambda \} \text{ полностью симметрично по всем четырем декартовым индексам.} \quad (11.23)$$

Это требование оставляет взаимно независимыми только пятнадцать коэффициентов этого типа.

Из симметрии всех коэффициентов в (11.15) относительно декартовых индексов α, β, \dots очевидно, что плотность энергии зависит только от симметризованных параметров

$$u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}.$$

Следуя Фойгту [1], можно, таким образом, ввести вместо $u_{\alpha\beta}$

$$\left. \begin{aligned} s_\rho &= u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}, & \beta &\neq \alpha \\ &= u_{\alpha\beta}, & \beta &= \alpha \end{aligned} \right\}, \quad (11.24)$$

где индексы $\varrho = 1, 2, \dots, 6$ связаны с тензорными индексами α, β следующим образом:

$$\begin{array}{cccccc} \varrho & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ (\alpha, \beta) & 11 & 22 & 33 & 23(32) & 31(13) & 12(21) \end{array} \quad (11.25)$$

Плотность энергии (11.15) можно выразить через величины s_ϱ в виде

$$u = \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} \sum_{k'\beta} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right\} u_\alpha(k) u_\beta(k') + \sum_{k\alpha} \sum_{\varrho} \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha, \varrho \end{matrix} \right\} u_\alpha(k) s_\varrho + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\varrho\sigma} \left\{ \varrho \sigma \right\} s_\varrho s_\sigma, \quad (11.26)$$

где скобки те же, что и ранее, не считая прямой замены тензорных индексов индексами Фойгта в соответствии с (11.25).

Как мы помним, компоненты s_ϱ описывают тип деформации, выраженный формулой (11.1). Они совпадают с упругими деформациями, фигурирующими в классической теории упругости, и определяют с точностью до членов первого порядка (см. ниже) размеры и форму макроскопического образца, равно как и ячейки решетки.

Из тождеств (11.20) и (11.22) следует, что на плотность энергии (11.26) никак не влияет добавление произвольного вектора ко всем векторам $\mathbf{u}(k)$. Это показывает, что плотность энергии зависит только от разностей векторов $\mathbf{u}(k)$; эти разности выражают относительные сдвиги между различными «компонентными»¹⁾ решетками Бравэ. Такие сдвиги являются микроскопическими по величине и не влияют на макроскопические размеры образца. Можно, таким образом, описывать деформации, отвечающие $\mathbf{u}(k)$ и s_ϱ , соответственно как *внутренние* и *внешние* деформации; последние, как мы видели, идентичны упругим деформациям.

В выражении для плотности энергии внутренние и внешние деформации связаны друг с другом через члены, содержащие их произведения. Таким образом, если тело упруго деформируется, то при этом, вообще говоря, возникает некоторая внутренняя деформация; внутренняя деформация такова, что плотность энергии становится минимальной при заданных компонентах упругой деформации s_ϱ . Таким образом, векторы $\mathbf{u}(k)$ определяются условием стационарности значения плотности энергии

$$0 = \frac{\partial u}{\partial u_\alpha(k)} = \sum_{k'\beta} \left\{ \begin{matrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{matrix} \right\} u_\beta(k') + \sum_{\varrho} \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha, \varrho \end{matrix} \right\} s_\varrho. \quad (11.27)$$

Благодаря тождествам (11.20) и (11.22) суммирование правой части этого уравнения по всем значениям k тождественно дает нуль, так

¹⁾ То есть отвечающими каждому из типов частиц. — Прим. перев.

что $3(n-1)$ уравнений вида (11.27) взаимно независимы. В соответствии с этим их решения произвольны в том смысле, что ко всем векторам $\mathbf{u}(k)$ можно прибавить произвольный вектор без какого-либо изменения уравнений. Иными словами, эти уравнения определяют только разности между различными векторами $\mathbf{u}(k)$.

Внутренние деформации могут быть исключены из выражения (11.26) для плотности энергии с помощью уравнений (11.27). Напомним, что плотность энергии зависит только от разностей между различными $\mathbf{u}(k)$, а уравнения (11.27) определяют только эти разности. Поэтому можно, без ограничения общности, положить, $\mathbf{u}(1) = 0$ как в (11.26), так и в (11.27) и исключить $\mathbf{u}(k)$ ($k = 2, 3, \dots, n$) из (11.26) с помощью $3(n-1)$ независимых уравнений (11.27), соответствующих $k = 2, 3, \dots, n$. После исключения внутренних деформаций плотность энергии становится квадратичным выражением относительно s_ρ , которое можно записать в виде

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} c_{\rho\sigma} s_\rho s_\sigma \quad (c_{\rho\sigma} = c_{\sigma\rho}). \quad (11.28)$$

Этот результат уже доступен строгому сравнению с энергией деформации, фигурирующей в классической теории упругости. Упругие напряжения S_ρ определяются производными плотности энергии по упругим деформациям

$$S_\rho = \frac{\partial u}{\partial s_\rho} = \sum_{\sigma} c_{\rho\sigma} s_\sigma. \quad (11.29)$$

Эта формула выражает общий закон Гука, состоящий в том, что упругие напряжения являются линейными функциями упругих деформаций; $c_{\rho\sigma}$ — упругие постоянные.

Если случается так, что упругие деформации не вызывают внутренних деформаций, то плотность энергии (11.26) непосредственно сводится к

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} \{\rho\sigma\} s_\rho s_\sigma \quad (\{\rho\sigma\} \rightarrow \{\alpha\beta\gamma\lambda\}, \rho \rightarrow \alpha, \beta; \sigma \rightarrow \gamma, \lambda).$$

Таким образом, в этом частном случае упругие постоянные непосредственно даются скобками, определенными в (11.18):

$$c_{\rho\sigma} = c_{\sigma\rho} = \{\rho\sigma\} \quad (\{\rho\sigma\} \rightarrow \{\alpha\beta\gamma\lambda\}, \rho \rightarrow \alpha, \beta; \sigma \rightarrow \gamma, \lambda). \quad (11.30)$$

Мы видели, что максимальное число независимых скобок этого типа равно пятнадцати. Легко проверить, что в этом случае полная симметрия $\{\alpha\gamma\beta\lambda\}$ по четырем тензорным индексам приводит к следующим соотношениям между упругими постоянными (11.30):

$$\left. \begin{aligned} c_{23} &= c_{44}, & c_{31} &= c_{55}, & c_{12} &= c_{66} \\ c_{14} &= c_{56}, & c_{25} &= c_{64}, & c_{36} &= c_{45} \end{aligned} \right\}. \quad (11.31)$$

Эти соотношения носят название *соотношений Коши*. Поскольку $c_{\sigma\sigma} = c_{\sigma\sigma}$, в общем случае имеется 21 независимая упругая постоянная; если же справедливы соотношения Коши, то максимальное число независимых упругих постоянных сокращается до 15.

Точка P решетки называется центром симметрии, если все частицы решетки можно сгруппировать в тождественные пары таким образом, что партнеры в каждой паре являются зеркальными отражениями друг друга относительно точки P (другими словами, если решетка инвариантна по отношению к операции инверсии относительно точки P). Если решетка такова, что каждая ее частица находится в центре симметрии, то упругие деформации не вызывают внутренних деформаций. Рассмотрим коэффициенты $\left\{ \begin{smallmatrix} k \\ \alpha \end{smallmatrix}, \beta \gamma \right\}$, определенные в (11.17). Поскольку частица $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ является центром симметрии, то точки решетки могут быть сгруппированы в пары, занятые тождественными частицами, радиус-векторы которых $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)$ относительно $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ равны и противоположны друг другу. Благодаря тому, что компоненты вектора $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)$ входят нечетное число раз под знак суммы (11.17), вклады партнеров каждой пары в точности взаимно погашаются, так что коэффициенты $\left\{ \begin{smallmatrix} k \\ \alpha \end{smallmatrix}, \beta \gamma \right\}$ тождественно обращаются в нуль. Таким образом, из (11.27) следует, что внутреннюю деформацию можно положить равной нулю. Этот результат легко понять из физических соображений. Вполне очевидно, что частица, находящаяся в центре симметрии, не может испытывать результирующей силы со стороны совокупности остальных частиц. Более того, легко проверить, что центр симметрии остается таковым, если решетка подвергается внешней деформации [ср. (11.1)]. Это означает, что для решетки вышеописанного типа чисто внешняя деформация автоматически оставляет все частицы решетки в равновесии; поэтому внутренние деформации не возникают.

Следовательно, соотношения Коши будут выполняться, если структура решетки такова, что каждая ее частица находится в центре симметрии, и если силы взаимодействия между частицами являются центральными.

Вышеприведенное рассмотрение упругих свойств решетки нельзя применить к ионным кристаллам, так как в этом случае коэффициенты $\left\{ \begin{smallmatrix} k \ k' \\ \alpha \ \beta \end{smallmatrix} \right\}$ оказываются существенно неопределенными. Так, в соответствии с тем, что взаимодействие между ионами является кулоновским, имеем

$$\psi'_{kk'}(r^2) = \frac{d}{dr^2} \left(\frac{e_k e_{k'}}{r} \right) = -\frac{1}{2} \frac{e_k e_{k'}}{r^3} ;$$

Таким образом, второй член в (11.16) равен

$$-\frac{2}{v_a} \delta_{\alpha\beta} \sum_{l'} [\psi']_{\mathbf{x}(l'k)} = \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{v_a} \sum_{l'} \frac{e_k e_{k'}}{|\mathbf{x}(l') + \mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')|^3}.$$

Для больших l' можно пренебречь разностью $\mathbf{x}(k') - \mathbf{x}(k)$ по сравнению с $\mathbf{x}(l')$ и заменить суммирование интегрированием:

$$\int d l' = \frac{1}{v_a} \int d \mathbf{x}(l').$$

Отсюда для той части предыдущей суммы, которая получается за счет $|\mathbf{x}(l')| > R \gg$ постоянной решетки, имеем приближенно выражение

$$\delta_{\alpha\beta} \frac{e_k e_{k'}}{v_a^2} \int_R^\infty \frac{d \mathbf{x}}{|\mathbf{x}|^3} = \delta_{\alpha\beta} \frac{4\pi e_k e_{k'}}{v_a^2} \ln |\mathbf{x}| \Big|_R^\infty,$$

которое расходится. Аналогично находим, что четвертый член в (11.16) также расходится в этом случае для $\alpha = \beta$ и имеет знак, противоположный знаку только что рассмотренного члена. Таким образом, значения коэффициентов $\left\{ \begin{smallmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{smallmatrix} \right\}$ совершенно неопределенны.

Эту аномалию можно пояснить в физических терминах следующим образом: $\left\{ \begin{smallmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{smallmatrix} \right\}$ выражает α -компоненту силы, действующей на ионы сорта k (в единице объема), которая вызывается единичным смещением всех ионов k' в направлении β . В терминах теории Максвелла смещение k' -ионов вызывает однородную диэлектрическую поляризацию. Если рассматриваемый образец имеет конечные размеры, то эта поляризация создает поверхностный заряд; последний же создает макроскопическое электрическое поле, действующее на k -ионы. Электрическое поле, а следовательно, и обусловленные им силы существенно зависят от формы образца. В вышеприведенном рассмотрении мы молчаливо предполагали, что решетка обладает бесконечной протяженностью; иными словами, мы формально рассматриваем предельный случай бесконечно большого образца. Поскольку силы зависят от формы образца, они не имеют однозначного предельного значения для бесконечно большого и произвольного образца.

Однако в том частном случае, когда не вызываются внутренние деформации, вышеупомянутая трудность уже не возникает, и рассмотренная выше теория применима. Как мы видели, это имеет место при такой структуре решетки, когда каждая ее частица расположена в центре симметрии.

Очевидно, что во всех щелочно-галоидных решетках как щелочные, так и галоидные ионы расположены в центрах симметрии.

Таким образом, вышеизложенное рассмотрение применимо, и соотношения Коши будут выполнены, если силы взаимодействия между ионами являются центральными. Благодаря кубической симметрии щелочно-галогидных кристаллов отличные от нуля упругие постоянные связаны друг с другом следующим образом :

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= c_{22} = c_{33} \\ c_{12} &= c_{23} = c_{31} \\ c_{44} &= c_{55} = c_{66} \end{aligned} \right\} \quad (11.32)$$

Следовательно, соотношения Коши сводятся к единственному соотношению

$$c_{12} = c_{44}.$$

Экспериментальные значения c_{12} и c_{44} имеются для LiF, NaCl, KCl и KBr; они приведены в табл. 23 наряду с отношением c_{44}/c_{12} .

Таблица 23

ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СООТНОШЕНИЯ КОШИ*

	$c_{12} \cdot 10^{11}$, дин/см ²	$c_{44} \cdot 10^{11}$, дин/см ²	c_{44}/c_{12}
LiF	4,04	5,54	1,37
NaCl	1,23 (1,17)	1,26 (1,34)	1,03 (1,14)
KCl	0,60 (0,60)	0,63 (0,67)	1,05 (1,12)
KBr	0,54	0,508	0,94

*Приведенные значения относятся к комнатной температуре. По поводу LiF, NaCl, KBr см. работу [2]; по поводу KCl см. работу [3]. Значения в скобках представляют собой значения, экстраполированные к абсолютному нулю температур [3].

Мы видим, что отклонения величины c_{44}/c_{12} от единицы достаточно малы, за исключением случая LiF. Как упоминалось в § 1, Левдин, используя первое приближение волномеханической теории возмущений, нашел, что часть энергии сцепления решетки не может быть приписана парным взаимодействиям; при упругих деформациях эта часть обуславливает отклонения от соотношений Коши. Теоретически рассчитанные Левдином значения отношения c_{44}/c_{12} , хотя и обнаруживают правильный знак отклонения от единицы, однако в действительности сильнее отличаются от экспериментальных значений, чем эти последние от единицы.

Вернемся еще раз к общему выражению (11.9) для плотности энергии. В общем случае оно относится к первоначально деформированной решетке. Соответствующие напряжения в начальной кон-

фигурации получаются непосредственно дифференцированием (11,9):

$$S_a(k) = - \left(\frac{\partial u}{\partial u_a(k)} \right)_0 = \frac{2}{v_a} \sum_{l'k'} [\psi' x_a]_{x(l'k)}, \quad (11.33)$$

$$S_\rho = \left(\frac{\partial u}{\partial s_\rho} \right)_0 = \frac{1}{v_a} \sum_{l'kk'} [\psi' x_a x_\beta]_{x(l'k')} \quad (\rho \rightarrow \alpha, \beta). \quad (11.34)$$

Величина $S_a(k)$ выражает внешние силы, которые должны быть приложены к k -ионам (в единице объема) для удержания решетки в этой деформированной конфигурации, в то время как S_ρ выражает компоненты упругих напряжений в решетке. Мы видим, что приведенные ранее условия равновесия свободного кристалла (11.13) и (11.14) эквивалентны требованию, чтобы на ионы не действовали никакие внешние силы, а упругие напряжения были равны нулю.

Общая однородная деформация, как мы видели, описывается $3n + 9$ параметрами, т. е. тремя компонентами каждого из n векторов $\mathbf{u}(k)$ ($k = 1, 2, \dots, n$) и девятью параметрами деформации $u_{\alpha\beta}$. Однородная деформация, очевидно, включает, в качестве частных случаев, переносы и вращения решетки, как целого. Эти движения, характерные для твердых тел и соответствующие шести степеням свободы, очевидно, не влияют на плотность энергии. Поэтому должна существовать возможность такого выбора этих $3n + 9$ параметров, чтобы только $3n + 3$ из них выражали истинные деформации решетки; плотность энергии будет тогда функцией только этих последних параметров. И действительно, как мы видели выше, плотность энергии (11.26) зависит только от разностей $\mathbf{u}(k) - \mathbf{u}(1)$ ($k = 2, 3, \dots, n$) и от шести упругих деформаций s_ρ , т. е. в целом, как и должно быть, как раз от $3(n + 1)$ параметров.

Величины s_ρ и $\mathbf{u}(k) - \mathbf{u}(1)$ ($k = 2, 3, \dots, n$) являются, однако, адекватными параметрами деформации только в первом приближении. Благодаря условиям равновесия деформации появляются в (11.26) только в членах второго порядка. Поскольку мы пренебрегли членами третьего и более высоких порядков, мы, следовательно, имели дело с этими величинами лишь в первом приближении. Если вернуться к более общему выражению (11.9) для плотности энергии, то становится очевидным, что эти параметры не полностью описывают состояние деформации в общем случае. Дело в том, что (11.9) уже не зависит от одних лишь симметризованных параметров $u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}$ ($= s_\rho$).

Вид первых двух членов формулы (11.9) подсказывает, что мы должны ввести в общем случае в качестве параметров деформации векторы $\bar{\mathbf{u}}(k)$ и симметричный тензор $\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\beta\alpha}$, определенные следующим образом:

$$\bar{u}_a(k) = u_a(k) + \sum_\beta u_\beta(k) u_{\beta a}, \quad (11.35)$$

$$\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\beta\alpha} = \frac{1}{2} \left\{ u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha} + \sum_\gamma u_{\gamma\alpha} u_{\gamma\beta} \right\}. \quad (11.36)$$

Легко проверить, что при добавлении одних только членов третьего порядка можно записать (11.9) в виде

$$\begin{aligned}
 u = & \sum_{ka} \bar{u}_a(k) \left\{ -\frac{2}{v_a} \sum_{l'k'} [\psi' x_a]_{x(l'k')} \right\} + \sum_{\alpha\beta} \bar{u}_{\alpha\beta} \left\{ \frac{1}{v_a} \sum_{l'k'k} [\psi' x_\alpha x_\beta]_{x(l'k'k)} \right\} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ka} \sum_{k'\beta} \left\{ \frac{k k'}{\alpha \beta} \right\} \bar{u}_a(k) \bar{u}_\beta(k') + \sum_{ka} \sum_{\beta\gamma} \left\{ \frac{k}{\alpha}, \beta \gamma \right\} \bar{u}_a(k) \bar{u}_{\beta\gamma} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\lambda} \{ \alpha \gamma \beta \lambda \} \bar{u}_{\alpha\gamma} \bar{u}_{\beta\lambda}. \quad (11.37)
 \end{aligned}$$

Учитывая антисимметричность (11.10) «б» и тождества (11.20) и (11.22), можно показать, как и ранее, что добавление одного и того же вектора ко всем векторам $\bar{\mathbf{u}}(k)$ не влияет на плотность энергии и поэтому ее можно рассматривать как функцию $n-1$ векторов $\bar{\mathbf{u}}(k) - \bar{\mathbf{u}}(1)$ ($k = 2, 3, \dots, n$). Таким образом, в этом общем случае величины $\bar{\mathbf{u}}(k) - \bar{\mathbf{u}}(1)$ вместе с $\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\beta\alpha}$ составляют $3(n+1)$ параметров деформации.

Справедливость вышеприведенного рассмотрения, разумеется, все еще ограничена тем обстоятельством, что мы пренебрегли членами высших порядков в выражении для плотности энергии. Например, введенные выше параметры деформации могут оказаться справедливыми лишь с точностью до членов второго порядка (включительно). Однако в § 36 мы увидим, что эти параметры деформации действительно являются адекватными параметрами в общем случае. Заметим, что параметры $\mathbf{u}(k)$ и S_p являются просто первыми приближениями к параметрам $\bar{\mathbf{u}}(k)$ и $\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\beta\alpha}$.

§ 12. Механическая устойчивость простых решеток

Условия равновесия (11.13) и (11.14) выражают только требование стационарности значения плотности энергии при равновесии. Чтобы решетка была устойчивой, плотность энергии (11.15) должна быть положительно определенной квадратичной формой, так чтобы энергия возрастала при любой малой деформации. Используя результаты предыдущего параграфа, мы изложим некоторые соображения об устойчивости нескольких простых типов решеток, принадлежащие Борну и его сотрудникам [4—8]¹⁾.

Рассмотрим сначала три кубических решетки Бравэ — простую кубическую, объемноцентрированную кубическую и гранецентрированную кубическую решетки. Все три решетки могут быть описаны на единой основе следующим образом. Пусть $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — три взаимно перпендикулярных вектора одной и той же длины a . Точки решетки во всех трех случаях могут быть выражены как

$$l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (12.1)$$

¹⁾ См. также другие статьи этой серии.

где l_1, l_2, l_3 — целые числа, подчиняющиеся следующим условиям для трех рассматриваемых случаев :

- 1) простая кубическая без ограничений ;
- 2) объемноцентрированная кубическая l_1, l_2, l_3 либо все четные, либо все нечетные ;
- 3) гранецентрированная кубическая $l_1 + l_2 + l_3$ четно.

Заметим, что векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ не являются базисными векторами для двух последних решеток.

Для простых решеток (11.1) описывает единственный тип одно-родной деформации ; поэтому в выражении для плотности энергии остается только последний член, который непосредственно равен энергии деформации :

$$\frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} c_{\rho\sigma} s_{\rho} s_{\sigma}.$$

Соответствующие упругие постоянные связаны соотношением (11.30) со «скобками», определенными в (11.18). Если расположить коэффициенты вышеприведенной квадратичной формы в виде матрицы

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix},$$

то, согласно хорошо известной теореме алгебры, эта квадратичная форма является положительно определенной, если положительны детерминанты всех отмеченных пунктиром матриц последовательных рангов (*главные миноры*).

В данном случае индексы частиц k, k' и т. д. могут быть опущены, и суммирование в (11.18) производится по всем точкам решетки, [см. (12.1)]. Так, если декартовы оси координат выбраны параллельно векторам $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, то находим

$$\{\alpha\beta\gamma\lambda\} = \frac{2a^4}{v_a} \sum_l l_{\alpha} l_{\beta} l_{\gamma} l_{\lambda} \psi'' (a^2 (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)), \quad (12.2)$$

где суммирование по $l(l_1, l_2, l_3)$ подчинено соответствующим ограничениям 1, 2 или 3 для трех рассматриваемых типов решетки. Величина (12.2) тождественно обращается в нуль, если один из индексов отличен от всех остальных. Рассмотрим случай, когда α отлично от β, γ, λ . Члены в (12.2), содержащие $l_{\alpha} = 0$, очевидно, равны нулю. Остальные члены всегда могут быть сгруппированы в пары с индек-

сами $l_\alpha, l_\beta, l_\gamma, l_\lambda$ и $-l_\alpha, l_\beta, l_\gamma, l_\lambda$, поскольку члены каждой такой пары будут одновременно либо оба дозволены, либо оба исключены во всех трех случаях 1, 2, 3 (см. стр. 163). Вклады от членов каждой пары, очевидно, взаимно погашаются, так что выражение (12.2) обращается в нуль. Следовательно, для отличных от нуля коэффициентов либо все четыре индекса одинаковы, либо они образуют две пары одинаковых индексов; иначе говоря, эти коэффициенты должны быть одного из двух следующих видов:

$$\left. \begin{aligned} \text{а) } \{ \alpha \alpha \beta \beta \} &= \frac{2a^4}{v_a} \sum_l l_\alpha^2 l_\beta^2 \psi''(a^2(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)) \quad \alpha \neq \beta \\ \text{б) } \{ \alpha \alpha \alpha \alpha \} &= \frac{2a^4}{v_a} \sum_l l_\alpha^4 \psi''(a^2(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)) \end{aligned} \right\} \quad (12.3)$$

Благодаря полной симметрии рассматриваемых структур по отношению к трем декартовым осям значения как «а», так и «б» не зависят от значения α или β .

Число независимых упругих постоянных для кубических решеток Бравэ то же, что и в случае щелочно-галлоидных соединений. Как уже упоминалось в связи со свойствами последних, из кубической симметрии следует, что имеются только три независимые упругие постоянные [ср. (11.32)], в качестве которых можно взять c_{11}, c_{12}, c_{44} . Соотношения Куши требуют, далее, чтобы выполнялось равенство $c_{12} = c_{44}$. Эти свойства могут быть непосредственно проверены для кубических решеток Бравэ с помощью полученного выше результата, состоящего в том, что суммы «а», «б» не зависят от декартовых индексов и что все остальные коэффициенты равны нулю. Для независимых упругих постоянных c_{11} и c_{12} имеем

$$c_{11} = \{1111\} = \frac{2a^4}{v_a} \sum_l l_1^4 \psi''(a^2(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)), \quad (12.4)$$

$$c_{12} = \{1122\} = \frac{2a^4}{v_a} \sum_l l_1^2 l_2^2 \psi''(a^2(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)). \quad (12.5)$$

Матрица коэффициентов квадратичной формы имеет вид

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{12} \end{bmatrix}.$$

Ее главные миноры равны

$$c_{12}, \quad c_{12}^2, \quad c_{12}^3, \quad c_{12}^3 c_{11}, \quad c_{12}^3 (c_{11}^2 - c_{12}^2), \quad c_{12}^3 (c_{11} - c_{12})^2 (c_{11} + 2c_{12}).$$

Чтобы они были положительны, должны выполняться только следующие два условия :

$$\left. \begin{aligned} c_{12} > 0, & \quad c_{11} - c_{12} > 0. \end{aligned} \right\} (12.6)$$

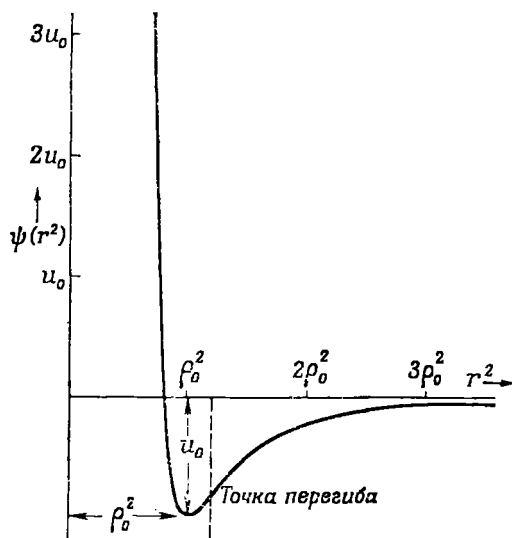
При суммировании в (12.4) и (12.5) сгруппируем точки простой кубической решетки в соответствии с их расстояниями от начала координат. Точки различных групп расположены в последовательных оболочках с радиусами r_1, r_2, r_3 и т. д. У объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток некоторые из этих оболочек полностью исключены. Легко проверить, что у объемноцентрированной кубической решетки отсутствуют первая, вторая, пятая, шестая и т. д. оболочки, а у гранецентрированной — первая, третья, пятая и т. д. оболочки. Ниже приведены значения $c_{11} - c_{12}$ и c_{12} , вычисленные с помощью (12.4) и (12.5) :

	$\frac{2v_a}{a^4}(c_{11} - c_{12})$	$\frac{2v_a}{a^4}c_{12}$	
Простая кубическая	$8\psi''(r_1^2) + 16\psi''(r_2^2) + \dots$	$0\psi''(r_1^2) + 16\psi''(r_2^2) + \dots$	}
Объемно- центриро- ванная кубическая	$0\psi''(r_3^2) + 128\psi''(r_4^2) + \dots$	$32\psi''(r_3^2) + 256\psi''(r_6^2) + \dots$	
Гранецентри- рованная кубическая	$16\psi''(r_2^2) + 128\psi''(r_4^2) + \dots$	$16\psi''(r_3^2) + 288\psi''(r_6^2) + \dots$	

Имея в виду, что самыми внутренними из имеющихся оболочек в простой, объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решетках являются соответственно первая, третья и вторая, мы немедленно обнаруживаем качественное различие между простой и объемноцентрированной решетками, с одной стороны, и гранецентрированной решеткой — с другой; у решеток двух первых типов самая внутренняя оболочка дает нулевой вклад в одну из двух величин $c_{11} - c_{12}$ и c_{12} . Следовательно, эти решетки будут неустойчивы, если величина ψ'' окажется отрицательной для всех оболочек, кроме самой внутренней. Последнее же является, действительно, наиболее вероятным.

Типичная кривая для потенциальной функции ψ изображена на фиг. 25. Потенциальная функция имеет минимум $-u_0$ при $r = r_0$; на этом расстоянии притягивающая и отталкивающая силы взаимно уравновешиваются. Расстояние между ближайшими соседями (равное радиусу самой внутренней из имеющихся оболочек) для решетки,

находящейся в равновесии, обычно очень близко к ϱ_0 , поскольку частицы решетки взаимодействуют, главным образом, со своими ближайшими соседями. Из фигуры видно, что снаружи от точки



Ф и г. 25. Типичная кривая потенциальной функции $\psi(r^2)$.

$r^2 = \varrho_0^2$ функция ψ вскоре проходит через точку перегиба, где ее вторая производная ψ'' изменяет свой знак с положительного на отрицательный. Поэтому если оболочка, следующая за самой внутренней, приходится на область r^2 , лежащую за точкой перегиба, то c_{12} в случае простой кубической решетки и ($c_{11} - c_{12}$) в случае объемноцентрированной кубической решетки будут отрицательны и, следовательно, решетки неустойчивы. Поскольку область между ϱ_0^2 и точкой перегиба очень узка, такие решетки, состоящие из частиц, взаимодействующих друг

с другом центральными силами, вероятнее всего неустойчивы. В том случае, когда область между ϱ_0^2 и точкой перегиба относительно широка, объемноцентрированная кубическая структура обладает гораздо большей вероятностью оказаться устойчивой, чем простая кубическая решетка. Дело в том, что отношение значений r^2 второй из имеющихся оболочек и самой внутренней оболочки равно

$$\frac{r_2^2}{r_1^2} = \frac{4}{3} \quad (12.8)$$

для объемноцентрированной кубической решетки и

$$\frac{r_2^2}{r_1^2} = 2 \quad (12.9)$$

для простой кубической решетки. Таким образом, промежуток между обеими оболочками в объемноцентрированной кубической решетке гораздо более узок.

Аналогичное исследование было проведено Борном [7, 8] для двух гексагональных решеток. Рассмотрим сперва гексагональную

решетку Бравэ, в которой частицы решетки образуют плоскости гексагональной сетки, а атомы в различных плоскостях расположены по вертикали непосредственно один над другим. Положения атомов в гексагональной плоскости обозначены маленькими кружками на фиг. 26. В качестве базисных векторов решетки могут быть выбраны

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0, 0),$$

$$\mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2} a, \frac{\sqrt{3}}{2} a, 0 \right),$$

$$\mathbf{a}_3 = (0, 0, \gamma a), \quad (12.10)$$

где декартовы компоненты указаны в скобках. Векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 порождают плоскость гексагональной сетки, а \mathbf{a}_3 смещает атомы в перпендикулярном направлении так, что расстояние между соседними плоскостями равно γa .

Для простой решетки остаются только условия равновесия (11.14). Суммирование в (11.14) в этом случае производится по следующим точкам решетки :

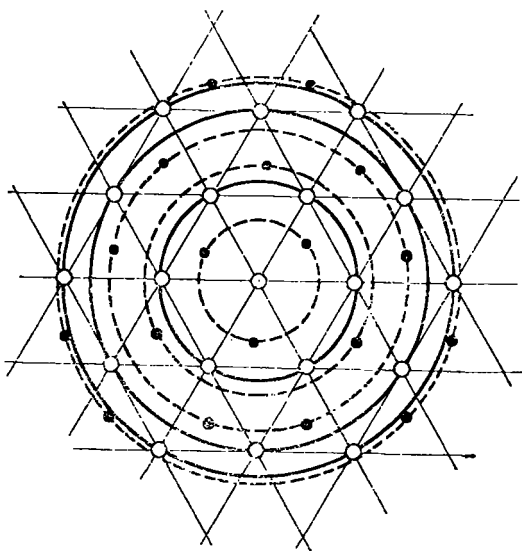
$$\mathbf{x}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 = \left(l_1 + \frac{1}{2} l_2, \frac{\sqrt{3}}{2} l_2, \gamma l_3 \right) a.$$

Из соображений симметрии легко убедиться, что для $\alpha \neq \beta$ (11.14) выполняется автоматически, а для $\alpha = \beta$ мы получаем только два независимых условия

$$\text{а) } \sum_l [\psi' x_1^2]_{\mathbf{x}(l)} = \sum_l [\psi' x_2^2]_{\mathbf{x}(l)} = 0, \quad (12.11)$$

$$\text{б) } \sum_l [\psi' x_3^2]_{\mathbf{x}(l)} = 0.$$

Как и ранее, сгруппируем точки решетки в последовательные обо-



Фиг. 26. Проекция положений атомов в двух гексагональных решетках.

лочки. Если γ не слишком далеко от единицы, то первые несколько оболочек имеют следующие значения квадрата радиуса :

$$a^2, \gamma^2 a^2, (1 + \gamma^2) a^2, 3 a^2, 4 a^2, (3 + \gamma^2) a^2, \dots$$

Если подсчитать вклады отдельных оболочек, то условия равновесия принимают вид

$$\begin{aligned} \text{а) } \psi'(a^2) + 2 \psi'((1 + \gamma^2) a^2) + 3 \psi'(3 a^2) + \dots &= 0, \\ \text{б) } \psi'(\gamma^2 a^2) + 12 \psi'((1 + \gamma^2) a^2) + \dots &= 0. \end{aligned} \quad (12.12)$$

При любом значении γ первый из выписанных членов имеет наименьший аргумент как в «а», так и в «б». Для случая короткодействующих сил достаточно удержать только этот член, в результате чего получаем приближенно

$$\psi'(a^2) = 0, \quad \psi'(\gamma^2 a^2) = 0.$$

Эти условия требуют, чтобы было $a = \rho_0$ и $\gamma = 1$, где ρ_0 , как мы помним, есть расстояние, при котором ψ имеет минимум. Условие $\gamma = 1$ означает, что атомы, расположенные по вертикали выше или ниже некоторого атома, находятся на таком же расстоянии от него, как и его соседи по гексагональной плоскости. Заметим, что это есть в точности такая конфигурация атомов, какой они обладали бы, если бы были твердыми сферами.

С помощью соотношений Коши (которые, очевидно, справедливы в этом случае) и соображений симметрии можно показать, что плотность энергии имеет следующий вид :

$$\begin{aligned} u = \frac{1}{2} \left\{ c_{11} (s_1^2 + s_2^2 + \frac{2}{3} s_1 s_2 + \frac{1}{3} s_3^2) + c_{33} s_3^2 + \right. \\ \left. + c_{44} (s_4^2 + s_5^2 + 2 s_1 s_3 + 2 s_2 s_3) \right\}. \end{aligned} \quad (12.13)$$

Ясно, что при отрицательном c_{44} решетка будет неустойчивой, поскольку в этом случае плотность энергии может быть уменьшена за счет деформации s_4 (или s_5). Если подсчитать вклады отдельных оболочек в величину $\{2233\}$ [ср. (11.18)], то получается

$$c_{44} = \{2233\} = \frac{a^4}{v_a} \{0 \psi''(\rho_0^2) + 6 \psi''(2 \rho_0^2) + \dots\}, \quad (12.14)$$

где подставлены значения $a = \rho_0$, $\gamma = 1$, $v_a = (\sqrt{3}/2) \rho_0^3$. Мы видим, что самая внутренняя оболочка, имеющая радиус ρ_0 , не дает вклада в c_{44} . Из тех же соображений, что и выше, следует, что c_{44} , по всей вероятности, отрицательно, и, следовательно, решетка неустойчива. Отношение квадрата радиуса второй из имеющихся оболочек к квадрату радиуса самой внутренней оболочки в этом случае равно 2.

Сравнивая это с (12.9), можно сделать вывод, что устойчивость гексагональной решетки Бравэ столь же маловероятна, как и устойчивость простой кубической решетки.

Прибавляя к каждому атому вышеописанной решетки аналогичный атом, находящийся на векторном расстоянии

$$\frac{1}{3} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \quad (12.15)$$

от первого, получаем составную решетку с двумя одинаковыми атомами в каждой ячейке. Используя обозначения предыдущего параграфа, можно снабдить первоначальные атомы решетки Бравэ и добавочные атомы индексами $k = 1$ и 2 соответственно. Атомы, обозначенные индексом 2 , образуют аналогичные гексагональные сетки, расположенные посредине между гексагональными плоскостями атомов, обозначенных индексом 1 . Их проекции отмечены крестиками на фиг. 26.

Вокруг любой точки решетки с $k = 1$ расположены оболочки из атомов типа 1 , причем квадраты их радиусов равны, как и прежде,

$$a^2, \gamma^2 a^2, (1 + \gamma^2) a^2, 3a^2 \text{ и т. д.}, \quad (12.16)$$

квадраты же радиусов добавочных оболочек из атомов типа 2 равны

$$\left(\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{4}\right) a^2, \left(\frac{4}{3} + \frac{\gamma^2}{4}\right) a^2, \left(\frac{7}{3} + \frac{\gamma^2}{4}\right) a^2 \text{ и т. д.} \quad (12.17)$$

Выражение (12.16) дает также квадраты радиусов оболочек из атомов типа 2 вокруг атома типа 2 , а выражение (12.17) дает соответствующие значения для оболочек из атомов типа 1 вокруг атома типа 2 .

Из симметрии рассматриваемой структуры непосредственно следует, что условия равновесия (11.13) и условия (11.14) для $a \neq \beta$ в этом случае выполняются тождественно. Для $a = \beta$ (11.14) дает два независимых условия

$$0 = \sum_{l'kk'} [\psi' x_3^2]_{\mathbf{x}(l'k')} = \frac{2a^2 \gamma^2}{v_a} \left\{ \frac{3}{2} \psi' \left(\frac{a^2}{3} + \frac{\gamma^2 a^2}{4} \right) + \frac{3}{2} \psi' \left(\frac{4a^2}{3} + \frac{\gamma^2 a^2}{4} \right) + \dots \right\}, \quad (12.18)$$

$$0 = \sum_{l'kk'} [\psi' x_1^2]_{\mathbf{x}(l'k')} = \sum_{l'kk'} [\psi' x_2^2]_{\mathbf{x}(l'k')} = \frac{2a^2}{v_a} \left\{ 3 \psi' (a^2) + \psi' \left(\frac{a^2}{3} + \frac{\gamma^2 a^2}{4} \right) + 4 \psi' \left(\frac{4a^2}{3} + \frac{\gamma^2 a^2}{4} \right) + \dots \right\}. \quad (12.19)$$

Для существенных в данном случае значений γ (см. ниже) первый из выписанных членов имеет наименьший аргумент в обоих вышепри-

веденных равенствах. Поэтому для случая короткодействующих сил мы удерживаем только этот член и получаем приближенно

$$\psi' \left(\frac{a^2}{3} + \frac{\gamma^2 a^2}{4} \right) = 0, \quad \psi'(a^2) = 0.$$

Эти условия требуют, чтобы было $a = \varrho_0$ и

$$\frac{1}{3} + \frac{\gamma^2}{4} = 1 \quad \text{или} \quad \gamma = \left(\frac{8}{3} \right)^{1/2} = 1,633.$$

Легко проверить, что это значение γ отвечает конфигурации, в которой на расстоянии ϱ_0 от каждого атома имеются по три атома в каждой из двух гексагональных плоскостей, расположенных непосредственно выше и ниже него. Таким образом, каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей на одинаковом расстоянии ϱ_0 : шесть в его собственной гексагональной плоскости и по три — в каждой из двух соседних плоскостей. Такая структура известна под названием гексагональной плотно упакованной структуры, поскольку она представляет собой расположение твердых сфер при максимально плотной их упаковке.

Благодаря симметрии рассматриваемой структуры большое число «скобок» (11.16), (11.17) и (11.18) тождественно обращается в нуль, а многие из остальных взаимно связаны. Оказывается, что плотность энергии (11.15) может быть выражена в следующем виде:

$$\begin{aligned} u = \frac{1}{2} \left\{ P \left(s_1^2 + s_2^2 + \frac{2}{3} s_1 s_2 + \frac{1}{3} s_3^2 \right) + Q s_3^2 + \right. \\ \left. + R \left(s_4^2 + s_5^2 + 2 s_1 s_3 + 2 s_2 s_3 \right) + 2 U \left(s_1 u_2 - s_2 u_2 + s_3 u_1 \right) + \right. \\ \left. + V \left(u_1^2 + u_2^2 \right) + W u_3^2 \right\}, \quad (12.20) \end{aligned}$$

где через \mathbf{u} обозначена разность $\mathbf{u}(2) - \mathbf{u}(1)$, описывающая внутреннюю деформацию, и

$$\begin{aligned} P &= \sqrt{2} \varrho_0 \{ 10 \psi''(\varrho_0^2) + 16 \psi''(2\varrho_0^2) + 81 \psi''(3\varrho_0^2) + \dots \}, \\ Q &= \frac{\sqrt{2}}{3} \varrho_0 \left\{ 32 \psi''(\varrho_0^2) + 32 \psi''(2\varrho_0^2) + \frac{512}{3} \psi''(3\varrho_0^2) + \dots \right\}, \\ R &= \frac{\sqrt{2}}{3} \varrho_0 \{ 8 \psi''(\varrho_0^2) + 32 \psi''(2\varrho_0^2) + 112 \psi''(3\varrho_0^2) + \dots \}, \\ U &= \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \{ -2 \psi''(\varrho_0^2) + 16 \psi''(2\varrho_0^2) - 40 \psi''(3\varrho_0^2) + \dots \}, \\ V &= \frac{\sqrt{2}}{\varrho_0} \left\{ 4 \psi''(\varrho_0^2) + 16 \psi''(2\varrho_0^2) + \frac{12}{\varrho_0} \psi'(\varrho_0^2) + \dots \right\}, \\ W &= \frac{\sqrt{2}}{\varrho_0} \left\{ 16 \psi''(\varrho_0^2) + 16 \psi''(2\varrho_0^2) + \frac{12}{\varrho_0} \psi'(\varrho_0^2) + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (12.21)$$

В этих выражениях подставлены значения для плотно упакованной структуры: $\gamma^2 = 8/3$, $a = \varrho_0$ и $v_a = \gamma \sqrt{3} a^3/2 = \sqrt{2} \varrho_0^3$.

Заметим, что деформации s_4, s_5, u_3 входят в (12.20) только квадратично. Для устойчивости соответствующие коэффициенты должны быть положительны, т. е. должно быть

$$R > 0, \quad W > 0.$$

Остальные члены распадаются на две группы

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{3} P s_6^2 + 2 U s_6 u_1 + V u_1^2 \right\}$$

и

$$\frac{1}{2} \left\{ P \left(s_1^2 + s_2^2 + \frac{2}{3} s_1 s_2 \right) + Q s_3^2 + R (2 s_1 s_3 + 2 s_2 s_3) + \right. \\ \left. + 2 U (s_1 u_2 - s_2 u_2) + V u_2^2 \right\}.$$

С точностью до постоянного множителя, соответствующие квадратичные коэффициенты имеют вид

$$\begin{pmatrix} 1/3 P & U \\ \dots & \dots \\ U & V \end{pmatrix}, \quad (12.22)$$

и

$$\begin{pmatrix} P & 1/3 P & R & U \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1/3 P & P & R & -U \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ R & R & Q & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U & -U & 0 & V \end{pmatrix}. \quad (12.23)$$

Главные миноры матриц (12.22) и (12.23) равны соответственно

$$\frac{1}{3} P, \quad \frac{1}{3} P V - U^2,$$

и

$$P, \quad \frac{8}{9} P^2, \quad \frac{4}{3} P \left(\frac{2}{3} P Q - R^2 \right), \quad 4 \left(\frac{2}{3} P Q - R^2 \right) \left(\frac{1}{3} P V - U^2 \right).$$

Рассматривая взаимодействия только между ближайшими соседями, мы имеем из (12.21)

$$\begin{aligned} P &= 10 \sqrt{2} \varrho_0 \psi''(\varrho_0^2), & Q &= \frac{32 \sqrt{2}}{3} \varrho_0 \psi''(\varrho_0^2), \\ R &= \frac{8 \sqrt{2}}{3} \varrho_0 \psi''(\varrho_0^2), & U &= -\frac{2 \sqrt{2}}{3} \psi''(\varrho_0^2), \\ V &= \frac{4 \sqrt{2}}{\varrho_0} \psi''(\varrho_0^2), & W &= \frac{16 \sqrt{2}}{\varrho_0} \psi''(\varrho_0^2), \end{aligned} \quad (12.24)$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{3}PV - U^2 = 24(\psi''(\varrho_0^2))^2, \quad \frac{2}{3}PQ - R^2 = 128(\psi''(\varrho_0^2))^2.$$

Все условия устойчивости в этом случае, очевидно, выполнены, поскольку $\psi''(\varrho_0^2) > 0$ (см. фиг. 25).

Рассматриваемая структура представляет простой случай, когда внутренние деформации вызываются упругими деформациями. Для определения внутренней деформации u мы имеем в данном случае соотношения

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial u}{\partial u_1} = Us_6 + Vu_1, \\ 0 &= \frac{\partial u}{\partial u_2} = U(s_1 - s_2) + Vu_2, \\ 0 &= \frac{\partial u}{\partial u_3} = Wu_3. \end{aligned} \quad (12.25)$$

Исключая внутренние деформации из выражения (12.20) для плотности энергии с помощью (12.25), получаем энергию деформации

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} \left\{ \left(P - \frac{U^2}{V} \right) (s_1^2 + s_2^2) + 2 \left(\frac{1}{3}P + \frac{U^2}{V} \right) s_1 s_2 + Qs_3^2 + 2Rs_1 s_3 + \right. \\ &\quad \left. + R(s_4^2 + s_5^2) + \left(\frac{P}{3} - \frac{U^2}{V} \right) s_6^2 + 2Rs_2 s_3 \right\}. \end{aligned} \quad (12.26)$$

Таким образом, отличные от нуля упругие постоянные равны

$$\begin{aligned} c_{11} = c_{22} &= P - \frac{U^2}{V}, \quad c_{12} = \frac{1}{3}P + \frac{U^2}{V}, \quad c_{33} = Q, \\ c_{13} = c_{23} = c_{44} = c_{55} &= R, \quad c_{66} = \frac{1}{3}P - \frac{U^2}{V} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \end{aligned} \quad (12.27)$$

Мы видим, что в этом случае выполняются все соотношения Коши (11.31), за исключением $c_{12} = c_{66}$. Чтобы выполнялось также и это последнее соотношение, должна, очевидно, обращаться в нуль постоянная U ; согласно (12.25), это имеет место лишь в том случае, если упругие деформации не вызывают внутренних деформаций.

Если рассматривать только взаимодействия между ближайшими соседями, то, как видно из (12.24), все постоянные P, Q, R, U, V, W , а следовательно, и все упругие постоянные пропорциональны $\psi''(\varrho_0^2)$. Подставляя (12.24) в выражения (12.27) для упругих постоянных, убеждаемся, что последние находятся в следующих отношениях друг к другу:

$$c_{33} : c_{11} : c_{12} : c_{13} = 32 : 29 : 11 : 8.$$

Единственным неметаллическим кристаллом с должной симметрией, для которого известен полный набор упругих постоянных, по-види-

тому, является берил $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Интересно отметить, что, несмотря на его весьма сложную структуру, наблюдаемые отношения между упругими постоянными

$$c_{33} : c_{11} : c_{12} : c_{13} = 28,6 : 32,6 : 11,6 : 8$$

достаточно близки к вышеприведенным расчетным значениям, а соотношение Коши $c_{13} = c_{44}$ выполняется с большой точностью, как и в рассмотренной выше теоретической модели.

Проведенное выше рассмотрение устойчивости носит в сущности качественный характер¹⁾. Так, ввиду короткодействия атомных сил было сделано допущение о преобладании сил взаимодействия между ближайшими соседями, означающее, что в равновесной конфигурации расстояние между ближайшими соседями практически равно ϱ_0 . Кроме того, было сделано предположение, что вторые по близости соседи расположены, по всей вероятности, за точкой перегиба потенциальной функции $\psi(r^2)$. Эти соображения количественно подтвердил Мизра [5] для кубических решеток Бравэ на основе использования потенциальной функции следующего вида :

$$\psi(r^2) = \varphi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n} \quad (m > n), \quad (12.28)$$

где первый и второй члены отвечают силам отталкивания и притяжения соответственно. Эта потенциальная функция имеет общий вид, уже представленный на фиг. 25. Удобно выразить постоянные A и B через минимум энергии $-u_0$ и равновесное расстояние ϱ_0 ; последние связаны с A и B следующими соотношениями :

$$-u_0 = \psi(\varrho_0^2) = \frac{A}{\varrho_0^m} - \frac{B}{\varrho_0^n}, \quad (12.29)$$

$$0 = \psi'(\varrho_0^2) = -\frac{m}{2} \frac{A}{\varrho_0^{m+2}} + \frac{n}{2} \frac{B}{\varrho_0^{n+2}}. \quad (12.30)$$

Исключая A и B из (12.28) с помощью (12.29) и (12.30), найдем

$$\psi(r^2) = u_0 \frac{mn}{m-n} \left\{ \frac{1}{m} \left(\frac{\varrho_0}{r} \right)^m - \frac{1}{n} \left(\frac{\varrho_0}{r} \right)^n \right\}. \quad (12.31)$$

Таким образом, $\psi'(r^2)$ и $\psi''(r^2)$ имеют вид

$$\psi'(r^2) = \frac{mn}{2(m-n)} \frac{u_0}{\varrho_0^2} \left\{ - \left(\frac{\varrho_0}{r} \right)^{m-2} + \left(\frac{\varrho_0}{r} \right)^{n-2} \right\}, \quad (12.32)$$

$$\psi''(r^2) = \frac{mn}{4(m-n)} \frac{u_0}{\varrho_0^4} \left\{ (m+2) \left(\frac{\varrho_0}{r} \right)^{m-4} - (n+2) \left(\frac{\varrho_0}{r} \right)^{n-4} \right\}. \quad (12.33)$$

¹⁾ Более тщательный расчет, учитывающий энергию Ферми для металлов, содержится в работе [9].

Подставляя (12.33) в выражения (12.4), (12.5) для упругих постоянных c_{11} и c_{12} кубических решеток Бравэ, получаем

$$c_{11} = \left(\frac{u_0}{2v_a} \right) \frac{mn}{m-n} \left\{ (m+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^m \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} - \right. \\ \left. - (n+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^n \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} \right\}, \quad (12.34)$$

$$c_{12} = \left(\frac{u_0}{2v_a} \right) \frac{mn}{m-n} \left\{ (m+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^m \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} - \right. \\ \left. - (n+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^n \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} \right\}. \quad (12.35)$$

Таким образом, условия устойчивости (12.6) принимают вид

$$(m+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^m \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} > (n+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^n \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}}, \quad (12.36)$$

$$(m+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^m \left\{ \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} \right\} > \\ > (n+2) \left(\frac{g_0}{a} \right)^n \left\{ \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} \right\}. \quad (12.37)$$

Параметр a , характеризующий размер ячейки решетки, определяется условиями равновесия. Благодаря кубической симметрии рассматриваемых решеток условия равновесия (11.14) выполняются тождественно для $\alpha \neq \beta$, а для $\alpha = \beta = 1, 2, 3$ сумма (11.14) имеет одно и то же значение. Таким образом, полагая $\alpha = \beta = 1$ и используя выражение (12.32) для $\psi'(r^2)$, получаем единственное условие равновесия

$$\left(\frac{u_0}{2v_a} \right) \frac{mn}{(m-n)} \left\{ - \left(\frac{g_0}{a} \right)^m \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+2)/2}} + \right. \\ \left. + \left(\frac{g_0}{a} \right)^n \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+2)/2}} \right\} = 0$$

или

$$\left(\frac{g_0}{a} \right)^m \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+2)/2}} = \left(\frac{g_0}{a} \right)^n \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+2)/2}}. \quad (12.38)$$

Деля условия устойчивости (12.36) и (12.37) на (12.38), находим

$$\frac{(m+2) \left\{ \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} \right\}}{\left\{ \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+2)/2}} \right\}} > \frac{(n+2) \left\{ \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} \right\}}{\left\{ \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+2)/2}} \right\}}, \quad (12.39)$$

$$\begin{aligned} & \frac{(m+2) \left\{ \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+4)/2}} \right\}}{\left\{ \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(m+2)/2}} \right\}} > \\ & > \frac{(n+2) \left\{ \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} - \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+4)/2}} \right\}}{\left\{ \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(n+2)/2}} \right\}}. \quad (12.40) \end{aligned}$$

Эти неравенства, как видим, содержат уже только показатели m, n из закона сил и не содержат значений u_0 и φ_0 .

В силу кубической симметрии решеток, имеем, очевидно, следующие соотношения (p — любое число) :

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{l_1^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}} &= \frac{1}{3} \sum_l \frac{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}} = \frac{1}{3} \sum_l \frac{1}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(p-2)/2}} \\ \text{и} \\ \sum_l \frac{l_1^2 l_2^2}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}} &= \frac{1}{6} \sum_l \frac{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^2 - l_1^4 - l_2^4 - l_3^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}} = \\ &= \frac{1}{6} \sum_l \frac{1}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{(p-4)/2}} - \frac{1}{2} \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}}. \end{aligned}$$

Следовательно, все «решеточные» суммы в (12.39) и (12.40) можно выразить через «решеточные» суммы вида

$$S_p^{(0)} = \sum_l \frac{1}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}}, \quad S_p^{(4)} = \sum_l \frac{l_1^4}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{p/2}}, \quad (12.41)$$

а именно можно записать (12.39) и (12.40) в виде

$$\left(\frac{m+2}{2} \right) \left(1 - 3 \frac{S_m^{(4)}}{S_m^{(0)}} \right) > \left(\frac{n+2}{2} \right) \left(1 - 3 \frac{S_n^{(4)}}{S_n^{(0)}} \right), \quad (12.42)$$

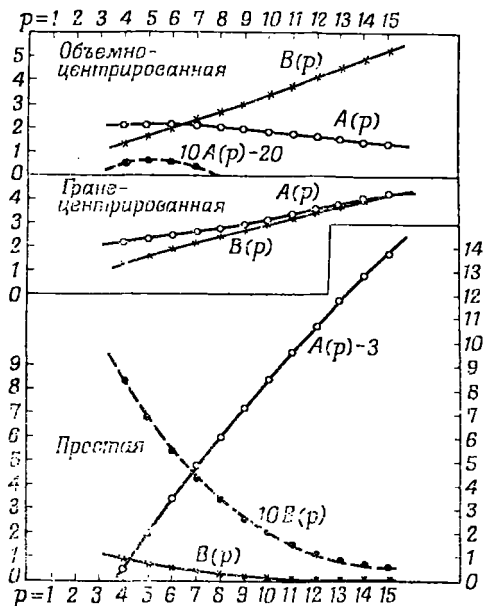
$$\left(\frac{m+2}{2} \right) \left(9 \frac{S_m^{(4)}}{S_m^{(0)}} - 1 \right) > \left(\frac{n+2}{2} \right) \left(9 \frac{S_n^{(4)}}{S_n^{(0)}} - 1 \right). \quad (12.43)$$

Значения обоих выражений

$$A(p) = \left(\frac{p+2}{2} \right) \left\{ 9 \frac{S_p^{(4)}}{S_p^{(0)}} - 1 \right\}, \quad B(p) = \left(\frac{p+2}{2} \right) \left\{ 1 - 3 \frac{S_p^{(4)}}{S_p^{(0)}} \right\} \quad (12.44)$$

вычислил Мизра для различных значений p и для всех трех кубических решеток Бравэ. Эти значения отложены в функции от p

на фиг. 27. Поскольку $m > n$, то условия устойчивости (12.42) и (12.43) эквивалентны требованию монотонного возрастания обеих кривых (12.44) с ростом p . Из кривых, приведенных на фиг. 27, видно, что гранецентрированная кубическая решетка всегда устойчива, а простая кубическая решетка всегда неустойчива. Одна из



Фиг. 27. Функции $A(p)$, $B(p)$ из (12.44).

кривых для объемноцентрированной кубической решетки спадает монотонно всюду, за исключением области очень малых p . Поскольку быстро изменяющаяся с расстоянием сила отталкивания в действительности соответствует показателю степени $m \sim 10$, устойчивость этой структуры для атомов с центральными силами взаимодействия крайне маловероятна.

Разумеется, та или иная структура может быть устойчивой по отношению к однородным деформациям и в то же время неустойчивой по отношению к другим типам малых деформаций. Наиболее удобно рассматривать совокупность всех малых деформаций в терминах нормаль-

ных координат. Если в результате решения уравнений движения выясняется, что частоты всех нормальных колебаний вещественны, то решетка устойчива по отношению ко всем малым деформациям; в противном случае решетка неустойчива, так как мнимая частота означает, что система, подвергнутая малому смещению, испытывает экспоненциальную «раскачку» с течением времени вместо того, чтобы совершать колебательное движение около равновесной конфигурации. Мы уже видели, что длинные акустические волны определяются в основном упругими свойствами решетки; поэтому устойчивость по отношению к однородным деформациям лишь подтверждает вещественность частот длинных волн в решетке.

В § 6 мы ссылались на следующий результат: частоты нормальных колебаний определяются уравнением (6.14)

$$\left| C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \right| = 0.$$

Чтобы решения этого уравнения ω^2 были положительны, должно выполняться следующее условие: все главные миноры матрицы $3n \times 3n$

$$\left[C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix} \right]$$

должны быть положительны. Если решетка устойчива по отношению ко всем малым деформациям, то это условие должно выполняться для всех значений волнового вектора y . Эта задача была рассмотрена Борном [4] для модели линейной цепочки тождественных частиц. Оказывается, что устойчивость для всех волн следует из устойчивости по отношению к однородным деформациям, если вторая производная потенциала взаимодействия положительна для любой пары ближайших соседей и отрицательна для любой пары всех более далеких соседей. Как мы видели, это последнее условие, вероятно, всегда выполняется в действительности. Трехмерную аналогию развила Пауэр [6], которая рассматривала конкретно гранецентрированную кубическую решетку. Она показала, что для такой решетки устойчивость по отношению к однородной деформации обеспечивает также и устойчивость по отношению ко всем деформациям, если учитываются взаимодействия только между ближайшими соседями.

§ 13. Относительная устойчивость и полиморфизм

Рассмотрение одной лишь механической устойчивости не решает вопроса о действительной структуре кристалла. Последняя определяется свободной энергией Гиббса (которую теперь называют свободной энтальпией)

$$U + pV - TS; \quad (13.1)$$

структура, являющаяся термодинамически наиболее устойчивой, обладает наименьшей свободной энергией.

Таким образом, при нулевом давлении и абсолютном нуле температуры твердое тело кристаллизуется в структуру, обладающую наименьшей энергией. Ввиду того что другие структуры зачастую имеют лишь немногим большие энергии, теоретическое рассмотрение сравнительной устойчивости различных структур часто оказывается в значительной мере неопределенным и не вполне успешным в конкретных частных случаях. Не пытаясь дать общий обзор¹⁾ состояния этого вопроса, мы разберем несколько простых примеров, иллюстрирующих некоторые факторы, существенные для определения структуры кристалла.

¹⁾ Более обстоятельный обзор см. в книге Паулинга [10].

Для структур с симметрией, достаточной для «подавления» эффектов поляризации, наиболее важными слагаемыми в энергии являются энергия Маделунга и энергия перекрытия. Поэтому Гунд [11] рассмотрел сравнительную устойчивость различных координатных решеток с учетом только этих энергетических слагаемых. В качестве примера рассмотрим сравнительную устойчивость трех структур ионных соединений типа X^+Y^- , а именно, структур CsCl, NaCl и ZnS (структуры цинковой обманки и цинкита ZnS по существу столь мало отличаются друг от друга, что различием между ними можно пренебречь при последующем рассмотрении). Мы изложим соображения Гунда в несколько упрощенном виде. Так, мы будем учитывать энергию взаимного перекрытия только ближайших соседей, причем для энергии перекрытия используем обратную степенную зависимость (3.1а). Энергия, приходящаяся на одну ячейку, может быть записана в виде

$$u = -\frac{\alpha (ze)^2}{r} + \frac{M \lambda_{+-}}{r^n}, \quad (13.2)$$

где постоянная Маделунга, обозначенная здесь через α , и координационное число M имеет следующие значения для рассматриваемых трех структур :

	CsCl	NaCl	ZnS*
α	1,7627	1,7476	1,6381
M	8	6	4

(13.3)

* Приводимые значения относятся к структуре цинковой обманки; для структуры цинкита $\alpha = 1,639$, $M=4$.

Имея в виду условие равновесия

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r_0} = 0, \quad (13.4)$$

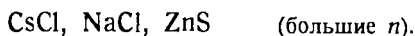
найдем

$$u(r_0) = -\left(\frac{\alpha^n}{M}\right)^{1/(n-1)} \left\{ \left(\frac{n-1}{n}\right) \left[\frac{(ze)^{2n}}{n \lambda_{+-}} \right]^{1/(n-1)} \right\}. \quad (13.5)$$

Поскольку второй множитель одинаков для всех структур, их относительная устойчивость зависит только от значения α^n/M , т. е. структура с наибольшим значением α^n/M наиболее устойчива. Для очень малых значений n относительная величина α^n/M определяется главным образом значением M , так что в этом предельном случае мы имеем в порядке убывания устойчивости последовательность

ZnS, NaCl, CsCl (малые n).

С другой стороны, для достаточно больших значений n преобладает влияние α и получается порядок, в точности обратный предыдущему :



Пусть α , M и α' , M' — постоянные двух различных структур. Рассмотрим число p , определяемое равенством

$$\frac{\alpha^p}{M} = \frac{\alpha'^p}{M'}. \quad (13.6)$$

Очевидно, что при $n > p$ более устойчива одна из рассматриваемых структур, а при $n < p$ — другая. Записав (13.6) в виде

$$p = \frac{\lg\left(\frac{M}{M'}\right)}{\lg\left(\frac{\alpha}{\alpha'}\right)},$$

можно непосредственно вычислить значение p для всех трех пар рассматриваемых структур ZnS—NaCl, ZnS—CsCl и NaCl—CsCl. Результаты таковы :

	ZnS—NaCl	ZnS—CsCl	NaCl—CsCl
p	6,3	9,5	33

С помощью этих значений и наших сведений об относительной устойчивости для предельных значений n можно получить

$$\begin{aligned} n < 6,3 & \quad \text{ZnS, NaCl, CsCl,} \\ 6,3 < n < 9,5 & \quad \text{NaCl, ZnS, CsCl,} \\ 9,5 < n < 33 & \quad \text{NaCl, CsCl, ZnS,} \\ 33 < n & \quad \text{CsCl, NaCl, ZnS.} \end{aligned} \quad (13.7)$$

Здесь три структуры в каждой строке приведены в порядке убывания устойчивости. Заметим, что, согласно этой простой теории, для значений n между 6,3 и 33 наиболее устойчивой является структура NaCl.

В табл. 24 действительные структуры ряда двухатомных солей охарактеризованы соответствующими координационными числами (8 для CsCl, 6 для NaCl, 4 для ZnS). Преобладание структуры NaCl, очевидно, связано с тем обстоятельством, что показатель n обычно близок к 10 (ср. § 3).

Таблица 24

СТРУКТУРЫ ДВУХАТОМНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

	F 1,36	Cl 1,81	Br 1,95	J 2,11		O 1,40	S 1,84	Se 1,98	Te 2,21
Li 0,60	6	6	6	6	Be 0,31	4 0,22	4 0,17	4 0,16	4 0,14
Na 0,95	6	6	6	6	Mg 0,65	6 0,47	6 0,36	6 0,33	4 0,30
K 1,33	6	6	6	6	Ca 0,99	6 0,71	6 0,54	6 0,50	6 0,45
Rb 1,49	6	6	6	6	Sr 1,13	6 0,81	6 0,62	6 0,57	6 0,51
Cs 1,69	6	8	8	8	Ba 1,35	6 0,97	6 0,73	6 0,68	6 0,61
Cu 0,96	—	4	4	4	Zn 0,74	4	4	4	4
Ag 1,26	6	6	6	4	Cd 0,97	6	4	4	4
					Hg 1,10	—	4	4	4
Tl —	—	8	8	8	Mn —	6	6(4)	6(4)	—
					Fe —	6	—	—	—
					Co —	6	—	—	—
					Ni —	6	—	—	—
					Pb —	—	6	6	6

Возле названий ионов даны кристаллические радиусы Паулинга, а для щелочноземельных соединений под координационными числами даны отношения радиусов r_-/r_+ .

Хотя вышеизложенная теория в общем подтверждается наблюдаемыми структурами, приведенными в табл. 24, она ни в коем случае не достаточна для объяснения кристаллических структур во всех конкретных случаях. Очевидно, что рассмотрение на вышеизложенной основе солей со структурой CsCl лишено смысла, поскольку требуемое значение n должно было бы быть больше 30. Равным образом, как мы сейчас увидим, на этой основе обычно не могут быть интерпретированы структуры типа ZnS, поскольку они отвечают малым значениям n .

Энергией взаимного перекрытия вторых по близости соседей уже нельзя более пренебрегать, когда отрицательные ионы велики по сравнению с положительными. Наиболее существенный эффект взаимодействия между вторыми по близости соседями можно грубо воспроизвести, если рассматривать ионы как твердые сферы. В этой грубой модели энергия равна просто слагаемому Маделунга

$$-\frac{\alpha (ze)^2}{r}$$

Радиусы ионов по существу перенимают функцию сил перекрытия в том отношении, что эти радиусы определяют значение расстояния

r между ближайшими соседями, а следовательно, и энергию. Чтобы увидеть, как влияют значения радиусов на энергию, вообразим, что, начиная с $r_+ = r_-$, r_+ постепенно уменьшается, в то время как r_- остается фиксированным (r_+ , r_- — радиусы положительного и отрицательного ионов соответственно). Для каждой конкретной структуры существует критическое отношение радиусов $\rho = r_+/r_-$, при котором отрицательные ионы, являющиеся вторыми по близости соседями, приходят в соприкосновение. Очевидно, что до того как будет достигнуто это критическое отношение, расстояние между ближайшими соседями будет равно $r = r_+ + r_-$, так что соответствующая энергия

$$- \frac{\alpha (ze)^2}{(r_+ + r_-)},$$

будет уменьшаться с уменьшением r_+ . Однако как только r_+ станет меньше значения ρr_- , характерный размер решетки станет постоянной величиной, которая определяется расстоянием $2r_-$ между вторыми по близости соседями. В соответствии с этим энергия будет сохранять постоянное значение

$$- \frac{\alpha (ze)^2}{r_- (1 + \rho)}.$$

Сравним теперь энергии трех рассмотренных выше структур. Значения критического отношения этих трех структур могут быть легко найдены и оказываются равными:

	CsCl	NaCl	ZnS
ρ	$\sqrt{3} - 1 = 0,732$	$\sqrt{2} - 1 = 0,414$	$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$

При $r_+ > (\sqrt{3} - 1)r_-$ вторые по близости соседи не соприкасаются друг с другом и расстояние между ближайшими соседями равно $(r_+ + r_-)$ для всех трех структур. Соответствующие значения энергии решетки пропорциональны, таким образом, постоянным Маделунга; отсюда имеем в порядке уменьшения устойчивости

CsCl, NaCl, ZnS.

При $r_+ < (\sqrt{3} - 1)r_-$ энергия структуры CsCl сохраняет постоянное значение

$$- \frac{1,7627 (ze)^2}{1,7321 r_-}, \quad (13.8)$$

в то время как энергии структур NaCl и ZnS, равные соответственно

$$-\frac{1,7476 (ze)^2}{r_+ + r_-} \quad (13.9)$$

и

$$-\frac{1,6381 (ze)^2}{r_+ + r_-}, \quad (13.10)$$

продолжают уменьшаться с уменьшением r_+ . Приравнивая (13.8) и (13.9), найдем

$$\frac{r}{r_-} = \frac{1,7321 \cdot 1,7476}{1,7627} - 1 = 0,717. \quad (13.11)$$

Для отношения радиусов меньшего, чем это значение, структура NaCl становится более устойчивой, чем структура CsCl. Аналогично, приравнивая (13.8) и (13.10), найдем, что для отношения радиусов, меньшего

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{1,6381 \cdot 1,7321}{1,7627} - 1 = 0,609, \quad (13.12)$$

структура ZnS также становится более устойчивой, чем структура CsCl. При $r_+ < (\sqrt{2} - 1)r_-$ энергия структуры NaCl перестает убывать, так что в конце концов наиболее устойчивой становится структура ZnS. Повторяя те же рассуждения, что и ранее, найдем, что структура ZnS становится более устойчивой, чем структура NaCl при отношении радиусов, меньшем

$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{1,6381 \cdot 1,4142}{1,7476} - 1 = 0,325. \quad (13.13)$$

Из (13.11)—(13.13) заключаем, что для различных значений отношения радиусов можно расположить рассматриваемые структуры в порядке убывания устойчивости

$$\begin{aligned} 0,717 < \frac{r_+}{r_-} & \quad \text{CsCl, NaCl, ZnS;} \\ 0,609 < \frac{r_+}{r_-} < 0,717 & \quad \text{NaCl, CsCl, ZnS;} \\ 0,325 < \frac{r_+}{r_-} < 0,609 & \quad \text{NaCl, ZnS, CsCl;} \\ \frac{r_-}{r_+} < 0,325 & \quad \text{ZnS, NaCl, CsCl.} \end{aligned} \quad (13.14)$$

В табл. 24 приведены кристаллические радиусы ионов Паулинга. Соответствующие значения отношения радиусов даны для соединений щелочно-земельных ионов. Строгая корреляция между появлением структуры типа ZnS и правилом (13.14) ясно показывает, что для этих соединений устойчивость структуры ZnS должна

быть в большой степени обусловлена сильным взаимным отталкиванием вторых по близости соседей.

Разумеется, и (13.7) и (13.14) охватывают только один специальный фактор, существенный при рассмотрении относительной устойчивости. Но даже рассматривая оба эти фактора совместно, мы не можем надеяться на объяснение наблюдаемой кристаллической структуры во всех конкретных случаях. Действительно, ни один из проведенных до настоящего времени теоретических расчетов не смог объяснить устойчивость структуры типа CsCl у трех цезиевых солей. В частности, Мэй [12, 13] провел такие расчеты для кристалла CsCl, используя выражение для энергии, данное Борном, Майером и Хэггинсом; напомним, что это выражение (см. § 3) включает дипольный и квадрупольный потенциалы Ван дер Ваальса, равно как и энергию взаимного перекрытия вторых по близости соседей. Однако Мэй получил все же для энергии структуры NaCl значение на 1% меньше, чем для структуры CsCl. При 718° К кристалл CsCl испытывает фазовый переход от структуры CsCl к структуре NaCl. Допустив, что разность энергий обеих структур приблизительно равна скрытой теплоте перехода, Мэй нашел, что потенциалы Ван дер Ваальса, оцененные Майером, должны быть увеличены по меньшей мере в 3,5 раза, чтобы правильно воспроизвести эту разность энергий. Поскольку нет оснований считать оценки Майера в столь сильной степени ошибочными, результаты Мэя показывают, что должны быть учтены дополнительные физические факторы прежде, чем мы сможем надеяться объяснить устойчивость структуры CsCl.

Цезиевые соли являются отнюдь не единственным примером того, как тщательные теоретические расчеты оказываются несостоятельными в объяснении наблюдаемой кристаллической структуры. Майер [14] рассчитал энергии решеток галоидных солей Ag и Tl как для наблюдаемой, так и для гипотетической структур. Оказалось, что в случаях AgJ, TlCl и TlBr вычисленное значение энергии меньше для гипотетической структуры. В случае AgJ вычисленные значения постоянной решетки и энергии сцепления находятся в столь явном несогласии с эмпирическими данными, что Майер рассматривает эти результаты, как ясное указание на частичное образование валентных связей. Такого рода возможности крайне затрудняют надежное теоретическое предсказание устойчивой структуры.

Структура, наиболее устойчивая при абсолютном нуле температуры и нулевом давлении, разумеется, не обязательно должна быть устойчивой при измененных значениях температуры и давления. Обширные исследования явлений при высоких давлениях, выполненные Бриджменом [15], действительно показали, что полиморфные переходы (фазовые переходы, связанные с изменением структуры) представляют собой обычное явление. Так, из 150 с лишним веществ, исследованных вплоть до 1931 г., такие переходы были

обнаружены приблизительно у 40 в интервале температур $20 \div 200^\circ \text{C}$ и при давлениях вплоть до $12\,000 \text{ кг/см}^2$ ($1,033 \text{ кг/см}^2 = 1 \text{ атм}$).

Рассмотрим возможность полиморфизма под высоким давлением при абсолютном нуле температур. Свободная энергия Гиббса (13.1) сводится при $T = 0^\circ \text{K}$ к величине (энтальпии)

$$U + pV. \quad (13.15)$$

Если существует полиморфный переход к другой структуре при давлении p , то обе структуры находятся в термодинамическом равновесии при этом давлении, и потому соответствующие значения свободной энергии должны быть равны друг другу

$$U + pV = U' + pV', \quad (13.16)$$

где U' , V' — энергия и объем второй структуры. Перепишем (13.16) в виде

$$p = \frac{U' - U}{V' - V}. \quad (13.17)$$

Правая часть (13.17) является, конечно, функцией давления. Однако в качестве первого приближения можно просто пренебречь зависимостью выражения в правой части от давления и использовать его значение, отвечающее нулевому давлению

$$p \approx \frac{U'_0 - U_0}{V'_0 - V_0}, \quad (13.18)$$

где индексом 0 отмечены значения при нулевом давлении. В дальнейшем мы увидим, что (13.18) представляет собой хотя и грубое, но полезное приближение.

Рассмотрим еще раз в качестве примера двухатомные соединения X^+Y^- и используем простое выражение (13.2) для энергии. Непосредственно из условия равновесия и выражения (13.2) следует, что расстояние между ближайшими соседями при нулевом давлении равно

$$r_0 = \left(\frac{n M \lambda_{+-}}{a (ze)^2} \right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad (13.19)$$

а энергия, приходящаяся на одну ячейку, может быть записана в виде

$$u(r_0) = - \frac{a (ze)^2}{r_0} \left(\frac{n-1}{n} \right). \quad (13.20)$$

Поскольку объем, приходящийся на одну ячейку, пропорционален третьей степени расстояния между ближайшими соседями, обозначим этот объем через s^3 и s'^3 соответственно для каждой из двух рассматриваемых структур. Таким образом, подставляя (13.19)

и (13.20) в (13.18), получаем следующее приближенное выражение для давления перехода :

$$p \approx \frac{\alpha (ze)^2}{s r_0} F_n, \quad (13.21)$$

где F_n определено равенством

$$F_n = \left(\frac{n-1}{n} \right) \left\{ \frac{1 - \left(\frac{a'}{a} \right)^{n \cdot (n-1)} \left(\frac{M'}{M} \right)^{1 \cdot (n-1)}}{1 - \frac{s'}{s} \left(\frac{M' \alpha}{M \alpha'} \right)^{3/(n-1)}} \right\},$$

причем величины со штрихом и без него относятся к модификациям кристалла соответственно при высоком и низком давлениях.

Как мы видели, из простого выражения (13.2) для энергии следует, что практически все ионные соединения X^+Y^- должны были бы иметь при $p = 0$ структуру NaCl. Поэтому результат (13.21), основанный на (13.2), применим в лучшем случае только к тем кристаллам, у которых действительная структура при $p = T = 0$ является структурой типа NaCl. В соответствии с этим рассмотрим возможные полиморфные переходы к структурам ZnS и CsCl. Значения F_n для таких переходов приведены в табл. 25 для нескольких значений показателя n . Из отрицательности значений F_n для перехода NaCl \rightarrow ZnS следует, что соответствующее давление перехода отрицательно. Иными словами, кристалл, обладающий при нулевом давлении структурой NaCl, будет совершать полиморфный переход в структуру ZnS только под действием растяжения. С другой стороны, положительные значения F_n для перехода NaCl \rightarrow CsCl показывают, что такие переходы будут происходить под давлением.

Используя значения n и r_0 , приведенные в табл. 9 (напомним, что $n = (r_0/\rho) - 1$, см. стр. 40), и соответствующие значения F_n , полученные интерполяцией из табл. 25, мы легко можем вычислить

Таблица 25

ЗНАЧЕНИЯ F_n
[см. (13.21)]

Переходы	s	s'	$n=7$	8	9	10	11
NaCl \rightarrow ZnS	2	$16/3\sqrt{3}$	-0,022	-0,043	-0,055	-0,064	-0,070
NaCl \rightarrow CsCl	2	$8/3\sqrt{3}$	0,28	0,20	0,16	0,13	0,11

с помощью (13.21) давления, отвечающие переходу типа NaCl — CsCl, для щелочно-галогидных соединений. Вычисленные таким образом давления перехода приведены в табл. 26.

Таблица 26

ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

(Давление в кг/см^2)

	Li	Na ⁺	K ⁻	Rb ⁺	Cs ⁺
F ⁻ (13.21)	310 000	200 000	88 000	68 000	35 000
Cl ⁻ (13.21)	140 000	74 000	36 000	31 000	—
Экспер.	—	20 000	20 000	5 500	—
По Джекобсу	—	—	74 000	39 000	—
Br ⁻ (13.21)	105 000	53 000	29 000	25 000	—
Экспер.	—	—	19 000	5 000	—
По Джекобсу	—	—	59 000	30 000	—
I ⁻ (13.21)	68 000	39 000	21 000	15 000	—
Экспер.	—	—	18 000	4 000	—
По Джекобсу	—	—	49 000	22 000	—

В интервале достигнутых до настоящего времени давлений (вплоть до $100\,000\ \text{кг/см}^2$) полиморфный переход был обнаружен только у шести¹⁾ щелочно-галогидных кристаллов. Эксперименты проводились в интервале температур ($20 \div 200$)°C. Оказалось, что давления, при которых происходят переходы, практически не зависят от температуры (для других кристаллов это обычно не имеет места). Таким образом, можно с достаточной уверенностью допустить, что значения давления перехода при абсолютном нуле температур не отличаются заметно от значений при комнатной температуре. Экспериментально измеренные значения давлений перехода также приведены в табл. 26. Мы видим, что между теоретическими и экспериментальными значениями нет количественного согласия. Из того факта, что соли CsCl, CsBr и CsI в действительности кристаллизуются при низких температурах в виде структуры CsCl (в то время как теория предсказывает структуру NaCl), мы можем заключить, что переход NaCl — CsCl в действительности происходит в этих солях при отрицательных давлениях. Иными словами, для этих солей теоретические значения давлений перехода являются завышенными (алгебраически). В табл. 26 показано, что это все еще имеет место для солей рубидия. Для солей калия теоретические и экспериментальные значения находятся в грубом согласии. В случае NaI переход не был экспериментально обнаружен вплоть до давления $100\,000\ \text{кг/см}^2$, так что можно быть почти уверенным в том, что ни одна из солей натрия и лития не испытывает перехода в этом интервале²⁾. Таким образом, теоретические давления

¹⁾ Судя по табл. 26, у семи. — *Прим. перев.*

²⁾ Кроме соли NaCl, судя по табл. 26. — *Прим. перев.*

перехода для этих солей являются заниженными. Эти факты свидетельствуют о систематической тенденции теоретических значений давления перехода к завышению для солей более тяжелых металлических элементов и к занижению для солей более легких металлических элементов.

Мы могли бы ожидать, что учет потенциалов Ван дер Ваальса исправит теоретические результаты в нужном направлении, поскольку, как видно из результатов Мэя, эти потенциалы больше благоприятствуют структуре CsCl, чем структуре NaCl. Так как потенциалы Ван дер Ваальса быстро возрастают при переходе от солей лития к солям цезия, они должны понижать давление перехода для солей более тяжелых металлических элементов по сравнению с солями более легких металлических элементов. Это предположение было подтверждено расчетами Джекобса [16], в которых использовано выражение энергии, данное Борном, Майером и Хэггинсом. Результаты Джекобса также приведены в табл. 26. Полученные им значения находятся не в лучшем согласии с наблюдаемыми значениями, однако они действительно выражают более заметное возрастание давления перехода при переходе от цезиевых солей к литиевым. В частности, он нашел, что в NaJ переход не должен происходить. Давления перехода для щелочно-галоидных кристаллов рассчитал также Левдин [17], который использовал в нескольких случаях прямые волномеханические методы, а в остальных случаях экспоненциальный потенциал перекрытия. Его результаты практически совпадают со значениями, вычисленными выше с помощью (13.21). Это близкое согласие является, очевидно, следствием того, что в обоих расчетах делается пренебрежение как энергией взаимного перекрытия вторых по близости соседей, так и потенциалами Ван дер Ваальса.

Легко убедиться в том, что приближение, содержащееся в (13.21), не является ответственным за расхождение между теоретическими и экспериментальными результатами. Второе приближение для давления перехода может быть получено, если учесть в первом приближении зависимость правой части (13.17) от давления. Так, разлагая

$$p = - \frac{du}{dv}$$

по степеням разности объемов $v - v_0$, получаем в первом приближении

$$p = - \left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0 (v - v_0)$$

или

$$v = v_0 - \frac{p}{\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0}. \quad (13.22)$$

Аналогично, разлагая энергию u , найдем

$$u = u_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0 (v - v_0)^2 = u_0 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0}, \quad (13.23)$$

где $v - v_0$ исключено с помощью (13.22). Дифференцируя (13.2), получаем

$$\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0 = \frac{r_n^2}{9 v_0^3} \left\{ -\frac{2 \alpha (ze)^2}{r_0^3} + \frac{M \lambda_+ - n(n+1)}{r_0^{n+2}} \right\}.$$

Исключая λ_+ с помощью (13.19) и сопоставляя результат с (13.20), найдем

$$\left(\frac{d^2 u}{dv^2} \right)_0 = -\frac{n u_0}{9 v_0^3}. \quad (13.24)$$

Подставляя (13.22) и (13.23) в (13.17), получаем

$$p = \frac{u'_0 - u_0 - \frac{4,5 p^2}{n} \left[\frac{v_0'^2}{u_0'} - \frac{v_0^2}{u_0} \right]}{v_0 - v_0' - \frac{9 p}{n} \left[\frac{v_0'^2}{u_0'} - \frac{v_0^2}{u_0} \right]}. \quad (13.25)$$

Если положить

$$\Delta u_0 = u'_0 - u_0, \quad \Delta v_0 = v'_0 - v_0,$$

то имеем приближенно

$$\frac{v_0'^2}{u_0'} - \frac{v_0^2}{u_0} = \frac{2 v_0 \Delta v_0}{u_0} - \frac{v_0^2 \Delta u_0}{u_0^2}.$$

Следовательно, (13.25) можно переписать в виде

$$p = \left(\frac{\Delta u_0}{-\Delta v_0} \right) \left\{ \frac{1 - \frac{4,5 p^2}{n} \left[\frac{2 v_0}{u_0} \left(\frac{\Delta v_0}{\Delta u_0} \right) - \frac{v_0^2}{u_0^2} \right]}{1 + \frac{9 p}{n} \left[\frac{2 v_0}{u_0} - \frac{v_0^2}{u_0^2} \left(\frac{\Delta u_0}{\Delta v_0} \right) \right]} \right\}. \quad (13.26)$$

Поскольку в принятых обозначениях первое приближение p^0 дается выражением

$$p^0 = \left(\frac{\Delta u_0}{-\Delta v_0} \right), \quad (13.27)$$

то мы видим, что второе приближение отличается от первого вторым множителем в (13.26). Заменяем в этом поправочном множителе величину p ее первым приближением $p^0 = -(\Delta u_0 / \Delta v_0)$; таким образом находим для поправочного множителя следующее приближенное выражение:

$$\left\{ \frac{1 + \frac{4,5}{n} \left[\frac{2 p_0 v_0}{u_0} + \left(\frac{p_0 v_0}{u_0} \right)^2 \right]}{1 + \frac{9}{n} \left[\frac{2 p_0 v_0}{u_0} + \left(\frac{p_0 v_0}{u_0} \right)^2 \right]} \right\} \approx 1 - \frac{4,5}{n} \left[\frac{2 p_0 v_0}{u_0} + \left(\frac{p_0 v_0}{u_0} \right)^2 \right].$$

Сопоставляя (13.20) и (13.21), найдем

$$\frac{p_0 v_0}{u_0} = - \frac{n F_n}{n-1}.$$

Следовательно, поправочный множитель может быть записан в виде

$$1 + \frac{9}{(n-1)} F_n - \frac{4,5 n}{(n-1)^2} F_n^2.$$

Из значений F_n , приведенных в табл. 25, видно, что первое приближение может содержать ошибку порядка 10—30%; эта неточность, конечно, недостаточно велика, чтобы объяснить расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями, приведенными в табл. 26.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voigt W., Lehrbuch der Kristallphysik, Berlin, 1910.
2. Huntington H. B., Phys. Rev., **72**, 321 (1947).
3. Durand M., Phys. Rev., **59**, 449 (1936).
4. Born M., Proc. Camb. Phil. Soc., **36**, 160 (1940).
5. Misra R. D., Proc. Camb. Phil. Soc., **36**, 173 (1940).
6. Power S. C., Proc. Camb. Phil. Soc., **38**, 62 (1942).
7. Born M., Proc. Camb. Phil. Soc., **38**, 82 (1942).
8. Born M., Proc. Camb. Phil. Soc., **40**, 262 (1944).
9. Nabarro F. R. N., Varley J. H. O., Proc. Camb. Phil. Soc., **48**, 316 (1952).
10. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., Cornell, 1948 (см. перевод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, М., 1947).
11. Hund F., Zs. f. Phys., **34**, 833 (1925).
12. May A., Phys. Rev., **52**, 339 (1937).
13. May A., Phys. Rev., **54**, 629 (1938).
14. Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., **1**, 327 (1933).
15. Bridgman P. W., The Physics of High Pressure, London, 1949 (см. перевод первого издания: Бриджмен П., Физика высоких давлений, М.—Л., 1931).
16. Jacobs R. B., Phys. Rev., **54**, 468 (1938).
17. Löwden Per-Olav, Univ. Uppsala Diss., Uppsala, 1948.

Часть II

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

§ 14. Квантовая механика молекулярных систем [1]

Рассмотрим систему из ядер и электронов. Величины, относящиеся к ядрам, будем обозначать прописными буквами (масса M , координаты X и импульсы P), а величины, относящиеся к электронам, — строчными буквами (m , x , p). Кинетическая энергия ядер представляет собой оператор

$$T_N = \sum \frac{1}{2M} P^2 = - \sum \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \right), \quad (14.1)$$

а кинетическая энергия электронов — оператор

$$T_E = \sum \frac{1}{2m} p^2 = - \sum \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right). \quad (14.2)$$

Обозначим полную кулоновскую энергию ядер и электронов через $U(x, X)$ и введем сокращение

$$T_E + U = H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}, X \right). \quad (14.3)$$

Заметим, что H_0 не содержит импульсов P ядер и может рассматриваться как гамильтониан электронов при закрепленных ядрах. Поскольку кинетическая энергия ядер вследствие большой величины их масс обычно мала, можно выбрать H_0 в качестве нулевого приближения к истинному гамильтониану системы

$$H = T_E + U + T_N = H_0 + T_N. \quad (14.4)$$

Соответствующие этому гамильтониану решения уравнения Шредингера могут быть найдены по теории возмущений, если рассматривать T_N как малую добавку к H_0 .

Очевидно, что параметр разложения должен представлять собой некоторую степень отношения масс m/M_0 , где в качестве M_0 может быть выбрана любая из масс ядер или их среднее. Было найдено, что правильным выбором является

$$\kappa = \left(\frac{m}{M_0} \right)^{1/4}. \quad (14.5)$$

Итак, положим

$$T_N = \kappa^4 H_1 \left(\frac{\partial}{\partial X} \right), \quad H_1 \left(\frac{\partial}{\partial X} \right) = - \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} \right). \quad (14.6)$$

Заметим, однако, что H_1 , как мы сейчас увидим, имеет другой порядок величины, чем H_0 .

Полный гамильтониан (14.4) имеет вид

$$H = H_0 + \kappa^4 H_1, \quad (14.7)$$

а уравнение Шредингера

$$(H - E) \psi(x, X) = 0. \quad (14.8)$$

Допустим, что уравнение Шредингера для электронного движения при произвольно фиксированных положениях ядер

$$(H_0 - E^0) \varphi(x, X) = 0 \quad (14.9)$$

решено. Как собственные значения, так и собственные функции зависят от координат ядер, как от параметров. Поэтому мы обозначим их через

$$E^0 = \Phi_n(X); \quad \varphi = \varphi_n(x, X), \quad (14.10)$$

где n — электронное квантовое число. Рассматривая функции (14.10), как известные для некоторой ядерной конфигурации X^0 и для всех соседних конфигураций, попытаемся решить точное уравнение (14.8) в предположении, что движение ядер ограничено малой окрестностью X^0 , так что $X - X^0$ может считаться малым. Мы выразим это предположение, написав

$$X - X^0 = \kappa u \quad (14.11)$$

и используя u в качестве ядерной координаты. Мы увидим, что метод возмущений может быть последовательно проведен только при должном выборе первоначальной конфигурации X^0 . Разлагая в ряд функции (14.10), получаем

$$\left. \begin{aligned} \Phi_n(X) &= \Phi_n(X^0 + \kappa u) = \Phi_n^{(0)} + \kappa \Phi_n^{(1)} + \kappa^2 \Phi_n^{(2)} + \dots \\ \varphi_n(x, X) &= \varphi_n(x, X^0 + \kappa u) = \varphi_n^{(0)} + \kappa \varphi_n^{(1)} + \kappa^2 \varphi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (14.12)$$

Заметим, что величины $\Phi_n^{(0)}$, $\varphi_n^{(0)}$ не зависят от u ; $\Phi_n^{(1)}$, $\varphi_n^{(1)}$ линейны в u ; $\Phi_n^{(2)}$, $\varphi_n^{(2)}$ квадратичны в u и т. д. Аналогично можно написать

$$H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}, X \right) = H_0 \left(x, \frac{\partial}{\partial x}, X^0 + \kappa u \right) = H_0^{(0)} + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 H_0^{(2)} + \dots, \quad (14.13)$$

где величины $H_0^{(i)}$ являются операторами по отношению к x и одно-родными функциями (степени, указываемой верхним значком) от u .

Подставляя (14.12) и (14.13) в (14.9) и приравнявая нулю коэффициенты при различных степенях κ , получаем следующий ряд уравнений:

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad & (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(0)} = 0, \\ \text{б)} \quad & (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(1)} = - (H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)}) \varphi_n^{(0)}, \\ \text{в)} \quad & (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(2)} = - (H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)}) \varphi_n^{(1)} - (H_0^{(2)} - \Phi_n^{(2)}) \varphi_n^{(0)}, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (14.14)$$

Поскольку

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}}, \quad (14.15)$$

из (14.1) следует, что оператор кинетической энергии ядер состоит только из одного члена порядка κ^2 :

$$T_N = \kappa^4 H_1 = \kappa^2 H_1^{(2)}; \quad H_1^{(2)} = - \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial u^2} \right). \quad (14.16)$$

Объединяя (14.16) с (14.13), получаем для точного гамильтониана системы разложение

$$H = H_0^{(0)} + \kappa H_0^{(1)} + \kappa^2 (H_0^{(2)} + H_1^{(2)}) + \kappa^3 H_0^{(3)} + \dots \quad (14.17)$$

Различные коэффициенты в разложении по κ можно считать одного и того же порядка величины, если волновая функция $\psi(x, u)$ существенно отлична от нуля только в области, обладающей, грубо, одинаковой протяженностью по u и x . Предположим, что это имеет место, и перейдем к решению точного волнового уравнения (14.18) обычным методом возмущений. Итак, напомним

$$\left. \begin{aligned} E &= \Phi_n^{(0)} + \kappa E_n^{(1)} + \kappa^2 E_n^{(2)} + \dots \\ \psi &= \varphi_n^{(0)} + \kappa \varphi_n^{(1)} + \kappa^2 \varphi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (14.18)$$

Подставляя (14.17) и (14.18) в волновое уравнение, получаем последовательность уравнений

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad & (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(0)} = 0, \\ \text{б)} \quad & (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(1)} = - (H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \varphi_n^{(0)}, \\ \text{в)} \quad & (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(2)} = - (H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \varphi_n^{(1)} - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \varphi_n^{(0)}, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (14.19)$$

Из (14.14) «а» следует, что $\varphi_n^{(0)}(x) = \varphi_n(x, X^0)$ является решением уравнения нулевого порядка (14.19) «а». Но мы, очевидно, можем умножить $\varphi_n^{(0)}$ на произвольную функцию от u . Отсюда имеем

$$\varphi_n^{(0)}(x, u) = \chi^{(0)}(u) \varphi_n^{(0)}(x), \quad (14.20)$$

где функция $\chi^0(u)$ пока совершенно произвольна; но, как мы увидим, она определится уравнениями более высоких порядков.

Рассмотрим, далее, уравнение первого порядка (14.19) «б». Оно представляет собой линейное неоднородное дифференциальное уравнение относительно x ; условием его разрешимости является требование взаимной ортогональности неоднородности (правой части уравнения) и решения $\varphi_n^{(0)}$ однородного уравнения. Таким образом, должно быть

$$\int \varphi_n^{(0)}(x) (H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \psi_n^{(0)}(x, u) dx = \\ = \chi^{(0)}(u) \int \varphi_n^{(0)}(x) (H_0^{(1)} - E_n^{(1)}) \varphi_n^{(0)}(x) dx = 0. \quad (14.21)$$

С другой стороны, умножая (14.14) «б» на $\varphi_n^{(0)}$ и интегрируя результат по x , найдем

$$- \int \varphi_n^{(0)} (H_0^{(1)} - \Phi_n^{(1)}) \varphi_n^{(0)} dx = \int \varphi_n^{(0)} (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(1)} dx = 0. \quad (14.22)$$

Сравнивая (14.21) с (14.22), получаем

$$\Phi_n^{(1)} = E_n^{(1)}. \quad (14.23)$$

Собственное значение E , а следовательно, и $E_n^{(0)}, E_n^{(1)}, \dots$ должны быть постоянными, не зависящими от u , в то время как $\Phi_n^{(1)}$ является линейной однородной функцией от u . Поэтому равенство (14.23) может выполняться только в том случае, если $\Phi_n^{(1)}$ тождественно равно нулю

$$\Phi_n^{(1)} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X^0} u_i \equiv 0.$$

Иными словами, X^0 должно представлять собой равновесную конфигурацию, для которой

$$\left(\frac{\partial \Phi_n(X)}{\partial X_i} \right)_{X^0} = 0. \quad (14.24)$$

При этом требуемом выборе X^0 имеем

$$E_n^{(1)} = 0. \quad (14.25)$$

Полагая $E_n^{(1)} = \Phi_n^{(1)} = 0$ в (14.19) «б» и (14.14) «б» и сравнивая затем эти уравнения, найдем, что $\chi^{(0)}(u) \varphi_n^{(1)}(x, u)$ является решением неоднородного уравнения (14.19) «б». К этому решению можно прибавить любое решение соответствующего однородного уравнения. Отсюда

$$\psi_n^{(1)} = \chi^{(0)}(u) \varphi_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \varphi_n^{(0)}(x), \quad (14.26)$$

где $\chi^{(1)}$ — произвольная функция u .

После подстановки (14.25) и (14.26) уравнение второго порядка (14.19) «в» принимает вид

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -H_0^{(1)}\chi^{(0)}\varphi_n^{(1)} - \\ - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}\varphi_n^{(0)} - H_0^{(1)}\chi^{(1)}\varphi_n^{(0)}. \quad (14.27)$$

Вычтем из этого уравнения $\chi^{(1)}$, умноженное на (14.14) «б», и $\chi^{(0)}$, умноженное на (14.14) «в». Помня, что $H_0^{(r)}$ не действует на u , можно записать получающееся уравнение в виде

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)})\{\psi_n^{(2)} - \chi^{(0)}\varphi_n^{(2)} - \chi^{(1)}\varphi_n^{(1)}\} = \\ = - (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}\varphi_n^{(0)}. \quad (14.28)$$

Условие разрешимости этого уравнения имеет вид

$$\int \varphi_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(0)} dx = 0,$$

или, поскольку $(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}$ не зависит от x ,

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)})\chi^{(0)}(u) = 0. \quad (14.29)$$

Если приближение оборвано на этом месте, то (14.29) является уравнением, определяющим движение ядер. Если это уравнение умножить на κ^2 , то $\kappa^2 H_1^{(2)}$ выражает кинетическую энергию ядер, $\kappa^2 \Phi_n^{(2)}(u)$ играет роль потенциальной функции для движения ядер, а $\kappa^2 E_n^{(2)}$ представляет собой соответствующее собственное значение энергии. Поскольку $\Phi_n^{(2)}(u)$ является однородной квадратичной функцией ядерных координат, решения этого уравнения описывают гармонические колебания ядер, которые мы рассмотрим в явном виде в следующем параграфе. Мы будем называть это приближение *гармоническим приближением*.

В гармоническом приближении волновая функция системы определяется только в нулевом порядке; эта волновая функция нулевого порядка равна произведению ядерной волновой функции $\chi^{(0)}(u)$ и электронной волновой функции $\varphi_n^{(0)}(x, X^0)$. Собственное значение энергии представляет собой сумму собственного значения $\Phi_n(X^0)$ для электронного движения (с ядрами в конфигурации X^0) и энергии колебаний ядер в эффективном потенциале $\Phi_n^{(2)}(u)$.

Однако многие важные свойства кристаллов прямо противоречат предположению о том, что ядра движутся в гармоническом потенциале. Для обсуждения этих свойств необходимо рассмотреть более высокие приближения. Гармоническое приближение дает нам очень простое описание движения системы, а именно: ядра движутся в соответствии с некоторой эффективной потенциальной функцией, а электроны движутся так, как если бы ядра оставались фиксированными в конфигурации X^0 , причем электроны влияют на ядра лишь постольку, поскольку эффективная потенциальная

функция (для ядер) зависит от электронного квантового числа n . При учете более высоких приближений нас особенно интересует вопрос о том, в какой мере при этом все же сохраняется простота гармонического приближения.

Математическое рассмотрение более высоких приближений приведено в Приложении VII, в котором показано, что член второго порядка в волновой функции имеет вид

$$\psi_n^{(2)}(x, u) = \chi^{(0)}(u) \varphi_n^{(2)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \varphi_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(2)}(u) \varphi_n^{(0)}(x). \quad (14.30)$$

Функции $\chi^{(1)}$ и $\chi^{(2)}$ удовлетворяют дифференциальным уравнениям

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(1)}(u) = -(\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(0)}(u), \quad (14.31)$$

$$(H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(2)}(u) = -(\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(1)}(u) - (\Phi_n^{(4)} + C - E_n^{(4)}) \chi^{(0)}(u), \quad (14.32)$$

где C — постоянная. Таким образом, если ограничить приближение членом второго порядка, то волновая функция имеет вид

$$\begin{aligned} \psi_n(x, u) &= \psi_n^{(0)} + \kappa \psi_n^{(1)} + \kappa^2 \psi_n^{(2)} = \\ &= \chi^{(0)}(u) \{ \varphi_n^{(0)}(x) + \kappa \varphi_n^{(1)}(x, u) + \kappa^2 \varphi_n^{(2)}(x, u) \} + \\ &+ \kappa \chi^{(1)}(u) \{ \varphi_n^{(0)}(x) + \kappa \varphi_n^{(1)}(x, u) \} + \kappa^2 \chi^{(2)}(u) \{ \varphi_n^{(0)}(x) \}. \end{aligned} \quad (14.33)$$

Добавляя члены более высоких порядков, можно записать эту волновую функцию с той же степенью точности в видоизмененной форме

$$\psi_n(x, u) = (\chi^{(0)}(u) + \kappa \chi^{(1)}(u) + \kappa^2 \chi^{(2)}(u)) \varphi_n(x, X). \quad (14.34)$$

Эта волновая функция может быть просто интерпретирована. Первый сомножитель описывает движение ядер, а второй показывает, что во время движения ядер электроны движутся так, как если бы ядра были закреплены в своих мгновенных положениях. Мы говорим, что электроны *адиабатически* следуют движению ядер. При адиабатическом движении электрон не совершает переходов из одного состояния в другие; напротив, само электронное состояние постепенно «деформируется» в результате смещений ядер. Если мы перейдем к еще более высоким приближениям, то электронное движение уже не будет адиабатическим; поэтому мы будем называть только что рассмотренное приближение *адиабатическим приближением*.

В адиабатическом приближении, так же как и в гармоническом приближении, существует эффективная потенциальная функция для движения ядер. Нетрудно видеть, что уравнения (14.29), (14.31)

и (14.32) идентичны уравнениям, которые получились бы в результате применения метода возмущений к системе с гамильтонианом

$$H_1^{(2)} \left(\frac{\partial}{\partial u} \right) + \Phi_n^{(2)}(u) + \varkappa \Phi_n^{(3)}(u) + \varkappa^2 [\Phi_n^{(4)}(u) + C]. \quad (14.35)$$

Если умножить (14.35) на \varkappa^2 , то первый член $\varkappa^2 H_1^{(2)}$ будет выражать кинетическую энергию ядер, тогда как сумма остальных членов

$$\varkappa^2 \Phi_n^{(2)}(u) + \varkappa^3 \Phi_n^{(3)}(u) + \varkappa^4 [\Phi_n^{(4)}(u) + C]$$

может быть интерпретирована как *эффективная потенциальная функция*. Отметим, что эта эффективная потенциальная функция содержит члены вплоть до четвертого порядка (включительно) относительно ядерных смещений. Мы увидим, что все важные свойства кристаллов могут быть по меньшей мере формально поняты в предположении, что ядра движутся в соответствии с такой потенциальной функцией.

В Приложении VII показано, что член третьего порядка в волновой функции имеет вид

$$\begin{aligned} \psi_n^{(3)}(x, u) = & \chi^{(0)}(u) \varphi_n^{(3)}(x, u) + \chi^{(1)}(u) \varphi_n^{(2)}(x, u) + \\ & + \chi^{(2)}(u) \varphi_n^{(1)}(x, u) + \chi^{(3)}(u) \varphi_n^{(0)}(x) + F(x, u), \end{aligned} \quad (14.36)$$

где $F(x, u)$ — сложная функция x и u , содержащая x не только через множитель типа $\varphi_n^{(r)}(x, u)$. Таким образом, как только мы продвинемся дальше члена второго порядка в волновой функции (или членов четвертого порядка в гамильтониане), простые черты гармонического и адиабатического приближений оказываются утраченными. Например, нельзя формально рассматривать динамику ядер на основе потенциальной функции, содержащей пятую или более высокие степени параметра \varkappa (см., однако, Приложение VIII).

Предыдущее рассмотрение должно быть уточнено для молекул нормальных размеров, поскольку они могут свободно вращаться в пространстве с частотой такого же или даже более высокого порядка, чем колебательные частоты. В числе ядерных координат всегда имеются шесть таких, которые описывают переносы и вращения и не могут *априори* считаться ограниченными окрестностью некоторых фиксированных значений. Три трансляционные координаты, конечно, тривиальны. Три вращательные координаты приводят к появлению в T_N членов порядка \varkappa^3 и \varkappa^4 , так что вместо (14.16) мы имеем

$$T_N = \varkappa^2 H_1^{(2)} + \varkappa^3 H_1^{(3)} + \varkappa^4 H_1^{(4)}.$$

Систематическое решение уравнений теории возмущений приводит тогда к волновому уравнению для вращательного движения молекулы и к описанию взаимодействия между вращением, колебанием и электронным движением.

Хорошо известно, однако, что энергетические термы ротационного спектра обратно пропорциональны моментам инерции. Эти термы становятся чрезвычайно малыми для больших молекул, а для макроскопических твердых тел ими можно полностью пренебречь. В действительности вращательные параметры утрачивают здесь свойства квантовых координат и становятся величинами, которые могут быть выбраны произвольно. Поэтому теория в том виде, в каком она развита выше, достаточна для рассмотрения твердых тел. Может, однако, случиться, что молекулы в кристалле настолько слабо связаны со своими соседями, что они могут вращаться внутри кристаллической структуры. Это, разумеется, совершенно отлично от вращения структуры как целого; если части структуры имеют в первом приближении возможность вращаться, то мы сталкиваемся с вырождением особого рода. Хотя это явление имеет существенное практическое значение и уже рассматривалось приближенными методами, не представляется удобным включить его в систематическую теорию. При последующем обсуждении этот частный случай рассматриваться не будет.

§ 15. Нормальные координаты

Рассмотрим движение ядер на основе гармонического приближения. Обозначим эффективную потенциальную функцию для ядер просто через Φ . Функция Φ относится, конечно, к конкретному электронному состоянию; однако нет необходимости обозначать это состояние явно. Мы будем различать отдельные ядра системы с помощью индекса $k = 1, 2, \dots, n$, где n — полное число ядер в системе. Прописные буквы для координат, импульсов и масс ядер будут применяться нами только в тех редких случаях, когда будет необходимо отличать их от величин, относящихся к электронам. Итак, обозначим массу ядра k через m_k , его прямоугольные координаты — через $x_\alpha(k)$ ($\alpha = 1, 2, 3$), а его смещение относительно $x_\alpha^0(k)$ (совокупность последних величин мы символически писали в предыдущем параграфе в виде X^0) — через $u_\alpha(k)$.

Введем обозначения

$$\Phi_\alpha(k) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha(k)} \right)_0, \quad \Phi_{\alpha\beta}(k, k') = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha(k) \partial x_\beta(k')} \right)_0, \quad (15.1)$$

где индекс 0 обозначает конфигурацию $x_\alpha^0(k)$. Условие (14.24) принимает вид

$$\Phi_\alpha(k) = 0. \quad (15.2)$$

Это условие определяет равновесную конфигурацию $x_\alpha^0(k)$. Эффективная потенциальная функция Φ ($\sim \kappa^2 \Phi_n^{(2)}$ в предыдущем параграфе) имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(k, k') u_\alpha(k) u_\beta(k'). \quad (15.3)$$

Часто бывает удобно пользоваться величиной

$$D_{\alpha\beta}(k, k') = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Phi_{\alpha\beta}(k, k') \quad (15.4)$$

вместо $\Phi_{\alpha\beta}(k, k')$ и приведенными смещениями

$$w_\alpha(k) = (m_k)^{1/2} u_\alpha(k) \quad (15.5)$$

вместо $u_\alpha(k)$. Если пара индексов (k, α) рассматривается как единый индекс, то выражение (15.4) определяет $3n \times 3n$ матрицу D , которую мы будем называть *динамической матрицей*. Кинетическая и потенциальная энергии для движения ядер могут быть, очевидно, записаны в виде

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_k \sum_\alpha P_\alpha^2(k), \quad (15.6)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}(k, k') w_\alpha(k) w_\beta(k'), \quad (15.7)$$

где

$$P_\alpha(k) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial w_\alpha(k)} \quad (15.8)$$

представляет собой импульс, канонически сопряженный к $w_\alpha(k)$. Заметим, что массы ядер не входят явно в вышеприведенные выражения; именно в целях достижения этой простоты и введены динамическая матрица и приведенные смещения.

Координаты $w_\alpha(k)$ динамически связаны между собой посредством членов в Φ , содержащих перекрестные произведения. Поэтому введем совокупность новых координат q_j ($j = 1, 2, \dots, 3n$) с помощью преобразования

$$q_j = \sum_k \sum_\alpha e_\alpha(k | j) w_\alpha(k). \quad (15.9)$$

Коэффициенты этого преобразования $e_\alpha(k | j)$ определяются следующим образом: рассмотрим систему $3n$ уравнений

$$\omega^2 e_\alpha(k) = \sum_{k'} \sum_\beta D_{\alpha\beta}(k, k') e_\beta(k'), \quad (15.10)$$

где $3n$ величин $e_\alpha(k)$ являются неизвестными, а ω^2 должно быть определено так, чтобы система уравнений была разрешима. Уравнения эти линейны и однородны; из известной теоремы алгебры следует, что для разрешимости системы таких уравнений должен быть равен нулю определитель, составленный из их коэффициентов [*секулярное уравнение* матрицы; ср (6.14)]:

$$|D_{\alpha\beta}(k, k') - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}| = 0. \quad (15.11)$$

Это — уравнение степени $3n$ относительно ω^2 . Обозначим его решения через ω_j^2 , где $j = 1, 2, \dots, 3n$. Для каждого из этих значений ω^2 (15.10) дает набор величин $e_a(k)$, который мы обозначим через $e_a(k | j)$; таким образом, ω_j^2 и соответствующие $e_a(k | j)$ удовлетворяют уравнениям

$$\omega_j^2 e_a(k | j) = \sum_{k'} \sum_{\beta} D_{a\beta}(k, k') e_{\beta}(k' | j). \quad (15.12)$$

Величины $e_a(k | j)$ определяются таким способом не однозначно. Например, умножение всех $e_a(k | j)$ на общий множитель не влияет на (15.12). С дополнительным произволом в определении $e_a(k | j)$ мы сталкиваемся, если некоторые из $\omega_j^2 (j = 1, 2, \dots, 3n)$ равны друг другу (*вырождение*). Можно, однако, показать, что набор $e_a(k | j)$, совместимый с (15.12), может быть всегда выбран так, чтобы

$$\sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} e_{\alpha}(k | j) e_{\alpha'}(k' | j) = \delta_{jj'}, \quad \sum_j e_{\alpha}(k | j) e_{\beta}(k' | j) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}. \quad (15.13)$$

Действительно, если вырождения нет, то уравнения (15.12) и (15.13) однозначно определяют $(3n)^2$ величин $e_a(k | j)$. Если же вырождение есть, то некоторый произвол в выборе $e_a(k | j)$ все еще остается. Но для нашей цели достаточно знать, что всегда существует набор величин $e_a(k | j)$, которые удовлетворяют одновременно уравнениям (15.12) и (15.13). Такой набор (независимо от того, является ли он единственно возможным или одним из многих возможных наборов) может быть использован для определения преобразования (15.9). Величины $e_a(k | j)$ определяют матрицу $3n \times 3n$ с индексами (k, a) и j , каждый из которых пробегает $3n$ значений. Равенства (15.13) означают просто, что эта матрица несингулярна и ортогональна. Умножая (15.9) на $e_{\beta}(k' | j)$ и суммируя по j с использованием (15.13), найдем обратное преобразование

$$w_{\beta}(k') = \sum_j e_{\beta}(k' | j) q_j. \quad (15.14)$$

Новые координаты q_j называются *нормальными координатами*.

Нормальные координаты динамически независимы друг от друга. Действительно, с помощью (15.9), (15.14), (15.13) и (15.12) находим, что кинетическая энергия (15.6) и потенциальная энергия (15.7), выраженные через нормальные координаты, принимают вид

$$T_N = \frac{1}{2} \sum_j P_j^2, \quad (15.15)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j^2, \quad (15.16)$$

где

$$P_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (15.17)$$

В этих выражениях отсутствуют перекрестные члены, содержащие произведения различных нормальных координат.

Волновое уравнение для движения ядер имеет теперь вид

$$(T_N + \Phi - \varepsilon) \chi = \left\{ \sum_j \frac{1}{2} (P_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) - \varepsilon \right\} \chi = 0. \quad (15.18)$$

Поскольку гамильтониан $T_N + \Phi$ представляет собой сумму членов, каждый из которых зависит только от одной координаты, в этом волновом уравнении обычным образом разделяются переменные. Полагая

$$\chi = \chi_1(q_1) \chi_2(q_2) \dots \chi_j(q_j) \dots \chi_{3n}(q_{3n}), \quad (15.19)$$

найдем, что (15.18) распадается на уравнения

$$\left\{ \frac{1}{2} (P_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) - \varepsilon_j \right\} \chi_j(q_j) = 0, \quad (15.20)$$

где ε связано с величинами ε_j соотношением

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^{3n} \varepsilon_j. \quad (15.21)$$

Уравнение (15.20) представляет собой обычное волновое уравнение для простого гармонического осциллятора с циклической частотой ω_j . Допустимое решение характеризуется целым квантовым числом ≥ 0 . Если обозначить квантовое число для q_j через v_j , то собственное значение ε_j может принимать значения

$$\varepsilon_j(v_j) = \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j, \quad v_j = 0, 1, 2, \dots$$

Соответствующие волновые функции обозначим через

$$\chi(v_j, q_j), \quad v_j = 0, 1, 2, \dots$$

Состояние всей системы характеризуется набором из $3n$ квантовых чисел $(v_1, v_2, \dots, v_{3n})$. Иногда такой набор из $3n$ величин будет для простоты символически обозначаться одной буквой. Итак, напомним

$$\varepsilon(v) \equiv \varepsilon(v_1, v_2, \dots, v_{3n}) = \varepsilon_1(v_1) + \varepsilon_2(v_2) + \varepsilon_3(v_3) + \dots + \varepsilon_{3n}(v_{3n}), \quad (15.22)$$

$$\chi(v, q) \equiv \chi(v_1, v_2, \dots; q_1, q_2, \dots) = \chi(v_1; q_1) \chi(v_2; q_2) \dots \chi(v_{3n}, q_{3n}).$$

Частота перехода (циклическая), связанная с переходом из состояния v в состояние v' , может быть определена как

$$\omega(v, v') = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon(v) - \varepsilon(v')) = \sum_{j=1}^{3n} (v_j - v'_j) \omega_j. \quad (15.23)$$

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПРОИЗВЕДЕНИЙ НОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ

$v'v'$	0	$-v_j$	v_j	$-2v_j$	$2v_j$	$-v_j - v_j$	$v_j + v_j$	$v_j - v_j$
$\langle v' q_j v \rangle$	0	$c_j (v_j + 1)^{1/2}$	$c_j v_j^{1/2}$	0	0	0	0	0
$\langle v' q_j q_j' v \rangle$	0	0	0	0	0	$c_j c_j' (v_j + 1)^{1/2} (v_j' + 1)^{1/2}$	$c_j c_j' v_j^{1/2} v_j'^{1/2}$	$c_j c_j' v_j^{1/2} (v_j + 1)^{1/2}$
$\langle v' q_j^2 v \rangle$	$c_j^2 (2v_j + 1)$	0	0	$c_j^2 (v_j + 1)^{1/2} (v_j + 2)^{1/2}$	$c_j^2 v_j^{1/2} (v_j - 1)^{1/2}$	0	0	0
$\langle v' q_j q_j' v \rangle$	0	$c_j c_j' (2v_j + 1)^{1/2} (v_j + 1)^{1/2}$	$c_j c_j' (2v_j' + 1)^{1/2} v_j'^{1/2}$	0	0	0	0	0
$\langle v' q_j^3 v \rangle$	0	$3c_j^3 (v_j + 1)^{3/2}$	$3c_j^3 v_j^{3/2}$	0	0	0	0	0
$\langle v' q_j^3 v \rangle$	$3c_j^3 (2v_j^2 + 2v_j + 1)$	0	0	$2c_j^3 (2v_j + 3) \times (v_j + 1)^{1/2} (v_j + 2)^{1/2}$	$2c_j^3 (2v_j - 1) v_j^{1/2} \times (v_j - 1)^{1/2}$	0	0	0

Чтобы просто описать переход, будем говорить, что осциллятор j совершает скачок на $0, \pm 1, \pm 2, \dots$, если $v'_j = v_j, v_j \pm 1, v_j \pm 2, \dots$. Матричные элементы q и p для одиночного осциллятора, совершающего переход из v в v' , даются формулами

$$\begin{aligned} \langle v' | q | v \rangle &= \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{1/2} \{ \delta_{v', v+1} (v')^{1/2} + \delta_{v', v-1} (v)^{1/2} \}, \\ \langle v' | p | v \rangle &= i \left(\frac{\hbar \omega}{2} \right)^{1/2} \{ \delta_{v', v+1} (v')^{1/2} - \delta_{v', v-1} (v)^{1/2} \} \end{aligned} \quad (15.24)$$

(используются вещественные волновые функции осциллятора). Таким образом, матричные элементы q и p отличны от нуля только для переходов, при которых осциллятор совершает скачок на единицу (либо вверх, либо вниз). С помощью (15.24) могут быть вычислены, по правилу умножения матриц, матричные элементы произвольного произведения нормальных координат (или импульсов). Нетрудно сообразить, например, что справедливо следующее общее правило: матричный элемент произведения вида $q_j^a \cdot q_j^b \cdot q_j^c \dots$ отличен от нуля лишь для таких переходов, при которых осциллятор j совершает скачок на $0, \pm 2, \dots, \pm a$ при четном a или на $\pm 1, \pm 3, \dots, \pm a$ при нечетном a , осциллятор j' совершает скачок на $0, \pm 2, \dots, \pm \beta$ при четном β или на $\pm 1, \pm 3, \dots, \pm \beta$ при нечетном β , и т. д.

В табл. 27 собраны матричные элементы для нескольких простых произведений нормальных координат. Переход, очевидно, может быть охарактеризован квантовым числом v исходного состояния и частотой перехода $\omega(v, v')$. В таблице матричные элементы приведены как функции v при заданных значениях $\omega(v, v')$. Для экономии места в таблице применяется сокращение

$$c_j = \left(\frac{\hbar}{2\omega_j} \right)^{1/2}. \quad (15.25)$$

§ 16. Статистическая механика систем осцилляторов

Физически наблюдаемые свойства молекулярных систем часто представляют собой средние значения по тепловому движению. Удобную исходную точку для рассмотрения таких свойств дает статистическая сумма

$$Z = \sum_l e^{-\varepsilon_l / kT} \quad (k - \text{постоянная Больцмана}). \quad (16.1)$$

Здесь l — квантовое число, отличающее друг от друга все стационарные состояния системы, а ε_l — собственное значение энергии в состоянии l . Свободная энергия связана с Z соотношением

$$F = -kT \ln Z, \quad (16.2)$$

из которого по хорошо известным термодинамическим формулам получаются энтропия S и энергия E

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T}, \quad (16.3)$$

$$E = F + TS = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\sum_l \varepsilon_l e^{-\varepsilon_l/kT}}{\sum_l e^{-\varepsilon_l/kT}}.$$

Последняя формула показывает, что вероятность нахождения системы в состоянии l определяется так называемым множителем Больцмана (нормированным)

$$W_l = \frac{e^{-\varepsilon_l/kT}}{\sum_l e^{-\varepsilon_l/kT}}. \quad (16.4)$$

Рассмотрим случай, когда ε_l зависит от некоторых макроскопических параметров f_a (например, компонент внешнего поля). Если система находится в состоянии l , то работа, необходимая для получения малого изменения δf_a , равна $(\partial \varepsilon_l / \partial f_a) \delta f_a$. Величину $\partial \varepsilon_l / \partial f_a$ можно охарактеризовать как обобщенную силу, сопряженную к параметру f_a . Она, конечно, может и не быть силой в обычном смысле. Так, если f_a — угол, то сопряженная сила представляет собой момент силы; если f_a — компонента электрического поля, то сопряженная сила представляет собой соответствующую компоненту электрического момента (см. § 18). Наблюдаемое значение силы F_a является средним по тепловому движению, вычисленным в соответствии с (16.4):

$$F_a = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial f_a} W_l = \left(\frac{\partial F}{\partial f_a} \right)_T. \quad (16.5)$$

Образуя статистическую сумму для молекулярной системы, можно пренебречь всеми электронными состояниями, кроме наимизшего, так как требуется температура по меньшей мере порядка 10^4 град для заметного возбуждения более высоких электронных состояний [т. е. чтобы соответствующая «тепловая» вероятность (16.4) была заметна по сравнению с единицей]. Таким образом, прибавляя энергию Φ^0 наимизшего электронного состояния (при ядрах в равновесной конфигурации X^0) к собственному значению энергии ядерного движения (15.22), найдем для ε_l выражение

$$\Phi^0 + \sum_j \hbar \omega_j \left(v_j + \frac{1}{2} \right). \quad (16.6)$$

В этой формуле совокупность колебательных квантовых чисел ядер $v(v_1, v_2, \dots, v_{3n})$ заменяет квантовое число l в (16.1); таким

образом, суммирование в (16.1) производится по всем $3n$ квантовым числам v_1, v_2, \dots, v_{3n} . Вводя сокращенное обозначение

$$\beta_j = \frac{\hbar \omega_j}{kT}, \quad (16.7)$$

легко найдем, что статистическая сумма распадается в этом случае на следующее произведение сомножителей:

$$Z = e^{-\Phi^0/kT} \prod_j e^{-1/2 \beta_j} z_j, \quad (16.8)$$

где z_j — статистическая сумма одиночного осциллятора без нулевой энергии $1/2 \hbar \omega_j$, получаемая из

$$z = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v} = \frac{1}{1 - e^{-\beta}} \quad (16.9)$$

подстановкой β_j вместо β . Подставляя (16.9) в (16.8), имеем

$$Z = e^{-\Phi^0/kT} \prod_j \frac{1}{2 \operatorname{sh} 1/2 \beta_j}. \quad (16.10)$$

Подставляя (16.10) в (16.2) и (16.3), получаем следующие выражения для термодинамических функций:

$$\begin{aligned} F &= \Phi^0 + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right) = \Phi^0 + kT \sum_j \left(\frac{1}{2} \beta_j + \ln(1 - e^{-\beta_j}) \right); \\ S &= k \sum_j \left(\frac{1}{2} \beta_j \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta_j - \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right) \right) = k \sum_j \left(\frac{\beta_j}{e^{\beta_j} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta_j}) \right); \\ E &= \Phi^0 + kT \sum_j \frac{1}{2} \beta_j \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta_j = \Phi^0 + kT \sum_j \left(\frac{1}{2} \beta_j + \frac{\beta_j}{e^{\beta_j} - 1} \right). \end{aligned} \quad (16.11)$$

Подобно статистической сумме «тепловая» вероятность также распадается на произведение сомножителей

$$W(v) = \prod_j w_j(v_j), \quad (16.12)$$

где, очевидно, w_j — «тепловая» вероятность для одиночного осциллятора, которую можно получить из

$$w(v) = \frac{e^{-\beta v}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v}} = e^{-\beta v} (1 - e^{-\beta}) = \frac{e^{-\beta v}}{2} \quad (16.13)$$

подстановкой v_j, β_j вместо v, β . Все физические свойства зависят от «тепловых» средних значений простых комбинаций матричных элементов функций амплитуд осцилляторов. Если разложить эти функции в степенные ряды, то их матричные элементы могут быть сведены к суммам матричных элементов, приведенных в табл. 27.

Как мы видели, матричный элемент может быть охарактеризован заданием начального состояния и частоты перехода; в данном случае нас интересует «тепловое» среднее по начальному состоянию при фиксированной частоте перехода. Равенство (16.12) показывает, что тепловые средние по различным осцилляторам не зависят одно от другого; следовательно, имея в виду значения, приведенные в табл. 27, нам необходимо вычислить только тепловые средние различных степеней квантового числа одиночного осциллятора, как, например,

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_{v=0}^{\infty} v e^{-\beta v}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v}} = -\frac{1}{z} \frac{dz}{d\beta} = \frac{1}{e^{\beta} - 1}, \quad (16.14)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum_{v=0}^{\infty} v^2 e^{-\beta v}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v}} = \frac{1}{z} \frac{d^2 z}{d\beta^2} = \frac{e^{\beta} + 1}{(e^{\beta} - 1)^2}. \quad (16.15)$$

С помощью (16.14), (16.15) и значений, приведенных в табл. 27, легко получить значения, приведенные в табл. 28, которая содержит

Таблица 28

«ТЕПЛОВЫЕ» СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ

Диагональные элементы		
$\{\langle v q_j^2 v \rangle\}_{\text{ср.}}$	\bar{q}_j^2	
$\{\langle v q_j^2 q_j^2 v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$\bar{q}_j^2 \bar{q}_j^2$	
$\{\langle v q_j^4 v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$3(\bar{q}_j^2)^2$	
$\{[\langle v q_j^2 v \rangle]^2\}_{\text{ср.}}$	$2(\bar{q}_j^2)^2 - c_j^4$	
Недиагональные элементы ($\omega_{vv'} \neq 0$)		
$\omega_{vv'} =$	ω_j	$-\omega_j$
$\{\langle v q_j v' \rangle \langle v' q_j v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$C_j e^{-\beta \omega_j}$	C_j
$\{\langle v q_j v' \rangle \langle v' q_j q_j^2 v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$C_j e^{-\beta \omega_j} \bar{q}_j^2$	$C_j \bar{q}_j^2$
$\{\langle v q_j v' \rangle \langle v' q_j^3 v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$3 C_j e^{-\beta \omega_j} \bar{q}_j^2$	$3 C_j \bar{q}_j^2$
$\omega_{vv'} =$	$2 \omega_j$	$-2 \omega_j$
$\{\langle v q_j^2 v' \rangle \langle v' q_j^2 v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$2 C_j^2 e^{-2\beta \omega_j}$	$2 C_j^2$
$\omega_{vv'} =$	$\omega_j + \omega_{j'}$	$-(\omega_j + \omega_{j'})$
$\{\langle v q_j q_{j'} v' \rangle \langle v' q_j q_{j'} v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$C_j C_{j'} e^{-(\beta \omega_j + \beta \omega_{j'})}$	$C_j C_{j'}$
	$-(\omega_j - \omega_{j'})$	$\omega_j - \omega_{j'}$
	$C_j C_{j'} e^{-\beta (\omega_j - \omega_{j'})}$	$C_j C_{j'} e^{-\beta (\omega_j - \omega_{j'})}$

отличные от нуля средние значения простых комбинаций матричных элементов, расположенные в соответствии с частотой перехода. В таблице использованы следующие сокращенные обозначения:

$$C_j = \frac{c_j^2}{1 - e^{-\beta_j}} = \frac{\hbar/2\omega_j}{1 - e^{-\hbar\omega_j/kT}}, \quad (16.16)$$

$$\bar{q}_j^2 = c_j^2 \left(\frac{e^{\beta_j} + 1}{e^{\beta_j} - 1} \right) = c_j^2 \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta_j = \frac{1}{\omega_j^2} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j + \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar\omega_j/kT} - 1} \right) = \frac{\bar{\epsilon}_j}{\omega_j^2}. \quad (16.17)$$

Последняя величина представляет собой средний квадрат амплитуды осциллятора со средней энергией $\bar{\epsilon}_j$.

§ 17. Статистическая механика молекулярной системы, находящейся под действием внешних сил

Рассмотрим теперь случай, когда уровни энергии являются функциями некоторых макроскопических параметров. При малых значениях параметров f_α обычно оказывается возможным представить гамильтониан в виде ряда по степеням

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots, \quad (17.1)$$

где

$$H_0 = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2),$$

$$H_1 = \sum_\alpha g^\alpha(q) f_\alpha,$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta}(q) f_\alpha f_\beta, \quad g^{\alpha\beta}(q) = g^{\beta\alpha}(q). \quad (17.2)$$

Величины q_j являются координатами, которые при заданных значениях параметров полностью определяют конфигурацию системы; величины p_j представляют собой сопряженные импульсы — $i\hbar(\partial/\partial q_j)$. При $f_\alpha = 0$, H и q_j сводятся соответственно к H_0 и соответствующим нормальным координатам.

Коэффициенты в H_1 , H_2 и т. д. являются функциями от q_j . Представим эти коэффициенты в виде рядов по степеням q_j

$$g^\alpha(q) = g_0^\alpha + \sum_j g_j^\alpha q_j + \frac{1}{2} \sum_{j'j''} g_{j'j''}^\alpha q_j q_{j'} + \dots \quad (g_{j'j''}^\alpha = g_{j''j'}^\alpha);$$

$$g^{\alpha\beta}(q) = g_0^{\alpha\beta} + \sum_j g_j^{\alpha\beta} q_j + \frac{1}{2} \sum_{j'j''} g_{j'j''}^{\alpha\beta} q_j q_{j'} + \dots \quad (g_{j'j''}^{\alpha\beta} = g_{j''j'}^{\alpha\beta}). \quad (17.3)$$

При последующем рассмотрении мы будем учитывать члены только вплоть до второго порядка относительно q_j .

Для получения статистической суммы и свободной энергии, как функций макроскопических параметров, необходимо найти соб-

ственные значения гамильтониана (17.1). Для выяснения зависимости сил F_a от значений f_a , или наоборот, а также характера изменения параметров f_a с температурой необходимо знать члены по меньшей мере вплоть до второго порядка относительно параметров f_a в выражении свободной энергии. При получении собственных значений гамильтониана (17.1) мы сохраним только члены вплоть до второго порядка относительно параметров f_a и пренебрежем членами более высоких порядков. Разобьем гамильтониан на две части. Первая часть содержит H_0 и члены в H_1, H_2 порядка ниже второго по q_j :

$$H^I = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) + \sum_a g_a^0 f_a + \sum_a \sum_j g_j^a f_a q_j + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_j g_j^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta q_j. \quad (17.4)$$

Вторая часть включает члены в H^I, H^{II} второго порядка относительно q_j :

$$H^{II} = \frac{1}{2} \sum_a \sum_{jj'} q_{jj'}^a f_a q_j q_{j'} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{jj'} g_{jj'}^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta q_j q_{j'}. \quad (17.5)$$

Все остальные члены в H являются членами третьего или более высоких порядков либо по параметрам f_a , либо по координатам q_j .

Таким образом, с желаемой степенью точности имеем

$$H = H^I + H^{II}, \quad (17.6)$$

где операторы H^I и H^{II} выражаются через степени q_j следующим образом:

$$H^I = a_0 + \sum_j a_j q_j + \frac{1}{2} \sum_j (p_j^2 + \omega_j^2 q_j^2), \\ H^{II} = \frac{1}{2} \sum_{jj'} a_{jj'} q_j q_{j'}, \quad (17.7)$$

причем коэффициенты a определяются формулами

$$a_0 = \Phi_0 + \sum_a g_a^0 f_a + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta, \\ a_j = \sum_a g_j^a f_a + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} g_j^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta, \\ a_{jj'} = \sum_a g_{jj'}^a f_a + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} g_{jj'}^{\alpha\beta} f_\alpha f_\beta. \quad (17.8)$$

Введем теперь вместо q_j переменные

$$q_j' = q_j + \frac{a_j}{\omega_j}. \quad (17.9)$$

Сопряженные импульсы, очевидно, не изменяются :

$$p'_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q'_j} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j} = p_j. \quad (17.10)$$

Оператор H^I переходит в

$$H^I = a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + \frac{1}{2} \sum_j (p_j'^2 + \omega_j^2 q_j'^2), \quad (17.11)$$

а H^{II} принимает вид

$$H^{II} = \frac{1}{2} \sum_{jj'} a_{jj'} \left(q'_j q'_{j'} - \frac{2a_j q'_j}{\omega_j^2} \right). \quad (17.12)$$

Заметим, что как a_j , так и $a_{jj'}$ начинаются с членов первого порядка относительно f_a , поэтому при написании H^{II} мы пренебрегли членами, содержащими произведение $a_{jj'}, a_j a_{j'}$.

Оператор H^I , взятый сам по себе, описывает систему осцилляторов с частотами ω_j в точности так, как в § 15, причем добавочная энергия Φ^0 из § 15 заменена теперь выражением

$$a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2}. \quad (17.13)$$

Таким образом, собственные значения оператора H^I равны

$$\varepsilon^{(0)}(v) = a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + \sum_j \hbar \omega_j \left(v_j + \frac{1}{2} \right), \quad (17.14)$$

а волновые функции имеют вид (15.22), но с переменными q'_j в качестве аргументов. Собственные значения полного гамильтониана могут быть получены методом возмущений, в котором H^I и H^{II} рассматриваются соответственно как невозмущенный гамильтониан и оператор возмущения. В соответствии с этим собственные значения могут быть написаны в виде

$$\varepsilon(v) = \varepsilon^{(0)}(v) + \varepsilon^{(1)}(v) + \varepsilon^{(2)}(v) + \dots, \quad (17.15)$$

где верхний значок указывает порядок приближения в методе возмущений. Поскольку возмущающий член H^{II} начинается с членов, линейных относительно параметров f_a , то слагаемые $\varepsilon^{(1)}(v)$, $\varepsilon^{(2)}(v)$ будут начинаться соответственно с членов первого и второго порядка по f_a . Слагаемыми $\varepsilon^{(3)}(v), \dots$, начинающимися с членов третьего и более высоких порядков относительно f_a , можно пренебречь. Подставляя $\varepsilon(v) = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)}$ в статистическую сумму (16.1) и производя разложение в ряд по $(\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)})/kT$, найдем с требуемой степенью точности

$$Z = \sum_{\nu} e^{-\varepsilon^{(\nu)}(v)/kT} \left\{ 1 - \frac{1}{kT} (\varepsilon^{(1)}(v) + \varepsilon^{(2)}(v)) + \frac{1}{2} \frac{[\varepsilon^{(1)}(v)]^2}{k^2 T^2} \right\} =$$

$$= Z_0 \left\{ 1 - \frac{1}{kT} [\langle \varepsilon^{(1)}(v) \rangle_{\text{ср.}} + \langle \varepsilon^{(2)}(v) \rangle_{\text{ср.}}] + \frac{1}{2(kT)^2} \langle [\varepsilon^{(1)}(v)]^2 \rangle_{\text{ср.}} \right\}, \quad (17.16)$$

где

$$Z_0 = \sum_{\nu} e^{-\varepsilon^{(\nu)}(v)/kT} = \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} \right] \right\} \left\{ \prod_j \frac{1}{2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j} \right\} \quad (17.17)$$

представляет собой ту же функцию распределения, что и в предыдущем параграфе, с точностью до замены Φ^0 выражением (17.13). Средние в (17.16) берутся по «тепловому» распределению (16.4). Подставляя (17.16) в (16.2) и производя разложение по $\langle \varepsilon^{(1)}(v) \rangle_{\text{ср.}}$ и $\langle \varepsilon^{(2)}(v) \rangle_{\text{ср.}}$, получаем свободную энергию

$$F = F_0 + \langle \varepsilon^{(1)}(v) \rangle_{\text{ср.}} + \langle \varepsilon^{(2)}(v) \rangle_{\text{ср.}} + \frac{1}{2kT} \{ \langle \varepsilon^{(1)}(v) \rangle_{\text{ср.}}^2 - \langle [\varepsilon^{(1)}(v)]^2 \rangle_{\text{ср.}} \}, \quad (17.18)$$

где

$$F_0 = -kT \ln Z_0 = a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right). \quad (17.19)$$

Явные выражения для $\varepsilon^{(1)}(v)$ и $\varepsilon^{(2)}(v)$ получаются путем прямого применения метода возмущений. Заметим, в частности, что вторым членом в (17.12) можно сразу пренебречь. Этот член, будучи второго порядка относительно f_a [ср. (17.8)], должен рассматриваться только при вычислении энергии возмущения первого порядка $\varepsilon^{(1)}(v)$. Однако вклад этого члена в $\varepsilon^{(1)}(v)$ обращается в нуль, поскольку диагональные матричные элементы q_j равны нулю. Легко найти, что

$$\varepsilon^{(1)}(v) = \frac{1}{2} \sum_j a_{jj} q_j^2(0), \quad (17.20)$$

$$\varepsilon^{(2)}(v) = \frac{1}{8\hbar} \sum_j \frac{(a_{jj})^2}{\omega_j} \{ [q^2(2\omega_j)]^2 - [q_j^2(-2\omega_j)]^2 \} +$$

$$+ \frac{1}{2\hbar} \sum_{j,j'} (a_{jj'})^2 \left\{ \frac{[q_j(\omega_j)]^2 [q_{j'}(\omega_{j'})]^2}{\omega_j + \omega_{j'}} + \frac{[q_j(\omega_j)]^2 [q_{j'}(-\omega_{j'})]^2}{\omega_j - \omega_{j'}} + \right.$$

$$\left. + \frac{[q_j(-\omega_j)]^2 [q_{j'}(\omega_{j'})]^2}{-\omega_j + \omega_{j'}} + \frac{[q_j(-\omega_j)]^2 [q_{j'}(-\omega_{j'})]^2}{-\omega_j - \omega_{j'}} \right\}, \quad (17.21)$$

где матричные элементы q_j и q_j^2 отмечены соответствующими частотами перехода [например, $q_j^2(0)$ означает диагональный элемент q], а квантовые числа начальных состояний v_1, v_2, \dots, v_{3n} для простоты опущены. Штрих над вторым знаком суммы в (17.21) исключает

случай $j = j'$. «Тепловые» средние величины $\varepsilon^{(1)}(v)$, $\varepsilon^{(2)}(v)$ и $[\varepsilon^{(1)}(v)]^2$ по квантовому числу v могут быть теперь написаны с помощью табл. 28; после некоторого упрощения находим

$$\langle \varepsilon^{(1)}(v) \rangle_{\text{ср.}} = \frac{1}{2} \sum_j a_{jj} \bar{q}_j^2, \quad (17.22)$$

$$\langle \varepsilon^{(2)}(v) \rangle_{\text{ср.}} = -\frac{1}{8} \sum_j a_{jj}^2 \left(\frac{\bar{q}_j^2}{\omega_j^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} a_{jj'}^2 \left\{ \frac{\bar{q}_j^2}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2} \right\} \quad (17.23)$$

и

$$\begin{aligned} \langle [\varepsilon^{(1)}(v)]^2 \rangle_{\text{ср.}} &= \frac{1}{4} \sum_{j \neq j'} a_{jj} a_{j'j'} \bar{q}_j^2 \bar{q}_{j'}^2 + \frac{1}{4} \sum_j a_{jj}^2 \left\{ 2(\bar{q}_j^2)^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2} \right\} = \\ &= \{ \langle \varepsilon^{(1)}(v) \rangle_{\text{ср.}} \}^2 + \frac{1}{4} \sum_j a_{jj}^2 \left\{ (\bar{q}_j^2)^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2} \right\}. \end{aligned} \quad (17.24)$$

Подставляя эти выражения и (17.8) в (17.18), найдем, что свободная энергия, расположенная по степеням макроскопических параметров, имеет вид

$$F = A^0 + \sum_{\alpha} A^{\alpha} f_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} f_{\alpha} f_{\beta}, \quad (17.25)$$

где коэффициенты являются следующими функциями температуры

$$A^0 = \Phi_0 + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right),$$

$$A^{\alpha} = g_0^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_j g_{jj}^{\alpha} \bar{q}_j^2,$$

$$\begin{aligned} A^{\alpha\beta} &= g_0^{\alpha\beta} - \sum_j \frac{g_j^{\alpha} g_j^{\beta}}{\omega_j^2} + \sum_j \left\{ \frac{1}{2} g_{jj}^{\alpha\beta} - \frac{1}{4\omega_j^2} g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta} + \sum_{j'} \frac{g_{jj'}^{\alpha} g_{jj'}^{\beta}}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2} \right\} \bar{q}_j^2 - \\ &\quad - \frac{1}{4kT} \sum_j g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta} \left[(\bar{q}_j^2)^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2} \right]. \end{aligned} \quad (17.26)$$

Напомним, что средние квадраты амплитуд \bar{q}_j^2 выражаются следующей функцией температуры:

$$\bar{q}_j^2 = \frac{\hbar}{2\omega_j} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_j}{2kT}.$$

Благодаря тому, что мы удерживаем в гамильтониане только члены вплоть до второго порядка по q_j , можно использовать иной метод для получения вышеприведенного результата. Как мы увидим, можно с помощью ортогонального преобразования, за которым следует преобразование переноса, получить новые координаты Q_j , такие, что выраженный через них гамильтониан (17.6) имеет вид

$$H = H^I + H^{II} = C + \frac{1}{2} \sum_j (P_j^2 + \Omega_j^2 Q_j^2), \quad (17.27)$$

где P_j — сопряженные импульсы $[-i\hbar(\partial/\partial Q_j)]$. Таким образом, эта система всегда может рассматриваться как система гармонических осцилляторов с частотами Ω_j , зависящими от макроскопических параметров f_a . Как только найдены постоянный член C и частоты Ω_j , свободная энергия может быть непосредственно написана с помощью (16.11)

$$F = C + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} B_j \right) \quad \left(B_j = \frac{\hbar \Omega_j}{kT} \right). \quad (17.28)$$

Складывая (17.11) и (17.12), получаем выражение для полного гамильтониана

$$H = H^I + H^{II} = a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} - \sum_{jj'} \frac{a_{jj'} a_j q_{j'}}{\omega^2} + \\ + \frac{1}{2} \sum_j (p_j'^2 + \omega_j^2 q_j'^2) + \frac{1}{2} \sum_{jj'} a_{jj'} q_j' q_{j'}'. \quad (17.29)$$

Попробуем привести члены второго порядка

$$\frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j'^2 + \frac{1}{2} \sum_{jj'} a_{jj'} q_j' q_{j'}', \quad (17.30)$$

к сумме квадратов

$$\frac{1}{2} \sum_j \Omega_j^2 Q_j'^2 \quad (17.31)$$

с помощью ортогонального преобразования

$$Q_j' = \sum_{j'} b_{j'j} q_{j'}'. \quad (17.32)$$

Эта задача в точности совпадает с рассмотренной в § 15. Следовательно, Ω_j^2 и $b_{j'j}$ должны удовлетворять секулярным уравнениям

$$\Omega_j^2 b_{j'j} = \sum_{j''} H_{j'j''} b_{j''j}, \quad (17.33)$$

где $H_{j'j''}$ — коэффициенты квадратичной формы (17.30)

$$H_{j'j''} = \omega_j^2 \delta_{j'j''} + a_{j'j''}. \quad (17.34)$$

Можно решить систему уравнений (17.33) методом возмущений. Результаты хорошо известны, например в квантовой механике, где Ω_j^2 обычно является собственным значением энергии. Заметим, что недиагональные элементы матрицы (17.34) начинаются с членов первого порядка по f_a , так что нам требуется собственное значение Ω_j^2 , вычисленное во втором приближении теории возмущений

$$\Omega_j^2 = \omega_j^2 + a_{jj} + \sum_{j''} \frac{(a_{jj''})^2}{\omega_j^2 - \omega_{j''}^2}. \quad (17.35)$$

Извлекая квадратный корень и разлагая в ряд, получаем с той же степенью точности

$$\Omega_j = \omega_j + \frac{a_{jj}}{2\omega_j} + \frac{1}{2\omega_j} \sum_j' \frac{(a_{jj'})^2}{\omega_j^2 - \omega_j'^2} - \frac{(a_{jj})^2}{8\omega_j^3}. \quad (17.36)$$

Вводя координаты Q'_j в (17.29), найдем с точностью до членов второго порядка по f_a включительно (заметим, что q'_j равно Q'_j в нулевом порядке по f_a)

$$H^I + H^{II} = a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} - \sum_{jj'} \frac{a_{jj'} a_j}{\omega_j^2} Q'_j + \frac{1}{2} \sum_j (P_j'^2 + \Omega_j^2 Q_j'^2). \quad (17.37)$$

Члены, линейные в Q'_j , могут быть исключены с помощью трансляционного преобразования от Q'_j к $Q_j = Q'_j - \sum_j' a_{jj'} a_j / (\omega_j \Omega_j)^2$, которое оставляет импульсы неизменными. Поскольку $a_{jj'} a_j$ начинается с членов второго порядка по f_a , при этом преобразовании (кроме того, что взаимно погашаются линейные члены) вводятся члены только четвертого порядка по f_a , которыми можно пренебречь. Таким образом, гамильтониан, выраженный через координаты Q_j , принимает вид

$$H = H^I + H^{II} = a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + \frac{1}{2} \sum_j (P_j^2 + \Omega_j^2 Q_j^2). \quad (17.38)$$

Полученное выражение имеет вид (17.27).

Из (17.36) видно, что разность $\Omega_j - \omega_j$ начинается с членов, линейных в f_a ; поэтому напомним

$$B_j = (B_j - \beta_j) + \beta_j$$

в (17.28) и разложим свободную энергию по степеням $(B_j - \beta_j)$ вплоть до членов второго порядка

$$\begin{aligned} F &= C + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right) + \frac{1}{2} kT \sum_j (B_j - \beta_j) \operatorname{cth} \frac{1}{2} \beta_j - \\ &- \frac{1}{8} kT \sum_j (B_j - \beta_j)^2 \operatorname{csch}^2 \frac{1}{2} \beta_j = \\ &= C + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right) + \sum_j \omega_j (\Omega_j - \omega_j) \bar{q}_j^2 - \\ &- \frac{1}{2kT} \sum_j \left[(\bar{q}_j^2)^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2} \right] \omega_j^2 (\Omega_j - \omega_j)^2, \end{aligned} \quad (17.39)$$

где использовано (16.17). Подставляя значения Ω_j и C из (17.36) и (17.38), имеем

$$\begin{aligned} F &= a_0 - \frac{1}{2} \sum_j \frac{a_j^2}{\omega_j^2} + kT \sum_j \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta_j \right) + \frac{1}{2} \sum_j a_{jj} \bar{q}_j^2 - \\ &- \frac{1}{8} \sum_j \frac{a_{jj}^2 \bar{q}_j^2}{\omega_j^2} + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \frac{a_{jj'}^2 \bar{q}_j^2}{\omega_j^2 - \omega_j'^2} - \frac{1}{8kT} \sum_j a_{jj}^2 \left[(\bar{q}_j^2)^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega_j^2} \right]. \end{aligned} \quad (17.40)$$

Легко убедиться, что после исключения коэффициентов a с помощью (17.8), равенство (17.40) становится идентичным выражению (17.25), полученному первым методом.

Напомним, что изложенный в § 4 метод Грюнайзена основан на той же идее, что и второй из вышеприведенных методов. В § 4 мы выбрали малое изменение объема кристалла в качестве единственного макроскопического параметра и убедились, что приближение Грюнайзена может быть получено, если допустить, что выражение

$$\frac{d \ln \nu_i}{d V}$$

имеет одно и то же значение для всех осцилляторов. Аналогом этого выражения в общем случае является

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_j}{\partial f_\alpha} \right)_0 = \frac{g_{j\alpha}^2}{2 \omega_j^2}, \quad (17.41)$$

где правая часть получена дифференцированием (17.36) с использованием (17.8).

Согласно (16.5), можно получить силы F_α путем дифференцирования выражения (17.25)

$$F_\alpha = A^\alpha + \sum_{\beta} A^{\alpha\beta} f_\beta. \quad (17.42)$$

Предположим, что параметры выбраны так, чтобы нулевые значения f_α отвечали статической равновесной конфигурации решетки. Таким образом, при рассмотрении изменений объема (как в § 4) параметром явится $V - V_0$, где V_0 — объем кристалла в состоянии статического равновесия. Выражение (17.42) будет описывать статический случай, если положить средний квадрат амплитуды колебаний $\overline{q_j^2}$ равным нулю в выражениях для A^α и $A^{\alpha\beta}$; таким образом, в этом случае A^α сводится к g_0^α [см. (17.26)]. Поскольку в этом случае система находится в равновесии (т. е. $F_\alpha = 0$) при нулевых значениях f_α , находим, полагая в (17.42) как F_α , так и f_α равными нулю, что $g_0^\alpha = 0$. Таким образом, при этом выборе параметров значения A^α сводятся к

$$A^\alpha = \frac{1}{2} \sum_j g_{j\alpha}^2 \overline{q_j^2} \quad (17.43)$$

[ср. (17.26)]. Величины A^α , как мы видим, возникают исключительно за счет нулевых и тепловых колебаний ядер. Из (17.42) видно, что величина $-A^\alpha$ оказывает такое же действие, как приложенная сила. Так, если на систему не действуют силы, то параметры имеют значения, определяемые равенством

$$-A^\alpha = \sum_{\beta} A^{\alpha\beta} f_\beta, \quad (17.44)$$

в точности так, как если бы к системе были приложены силы $(-A_\alpha)$. Можно назвать величины $-A^\alpha$ *колебательными силами*.

Рассмотрим случаи, в которых допустимо обобщить приближение Грюнайзена, приняв, что величина (17.41) имеет одно и то же значение для всех осцилляторов в системе, т. е. положив

$$g_{jj}^{\alpha} = \lambda^{\alpha} \omega_j^2. \quad (17.45)$$

Подставляя (17.45) в (17.43), найдем, что колебательные силы принимают вид

$$-A^{\alpha} = -\lambda^{\alpha} \sum_j \omega_j^2 \bar{q}_j^{\alpha} = -\lambda^{\alpha} \sum_j \bar{\varepsilon}_j \quad [\text{см. (16.17)}]. \quad (17.46)$$

В этом случае колебательные силы просто пропорциональны полной колебательной энергии. Зависящая от температуры часть $A^{\alpha\beta}$ [ср. (17.26)] обычно имеет характер малой поправки. Если пренебречь зависимостью $A^{\alpha\beta}$ от температуры, то из (17.44) и (17.46) следует, что при отсутствии внешних сил значения f_{α} пропорциональны полной колебательной энергии.

Если обозначить A^{α} как функцию абсолютной температуры через $A^{\alpha}(T)$, то величину $-A^{\alpha}(T) + A^{\alpha}(0)$ можно назвать *тепловой силой*. Аналогично значения f_{α} в отсутствие внешних сил являются определенными функциями температуры $f_{\alpha}(T)$. В случаях когда применимо приближение (17.45), тепловые силы пропорциональны тепловой энергии

$$\sum_j \left(\bar{\varepsilon}_j - \frac{1}{2} \hbar \omega_j \right). \quad (17.47)$$

Если можно пренебречь температурной зависимостью $A^{\alpha\beta}$, то мы имеем

$$-A^{\alpha}(T) + A^{\alpha}(0) = \sum_{\beta} A^{\alpha\beta} (f_{\beta}(T) - f_{\beta}(0)). \quad (17.48)$$

Таким образом, тепловые изменения параметров $f_{\beta}(T) - f_{\beta}(0)$ пропорциональны тепловой энергии.

Выражения для энтропии и энергии следуют непосредственно из выражения (17.25) для свободной энергии. Они могут быть записаны в виде следующих рядов по степеням макроскопических параметров:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S^0 + \sum_{\alpha} S^{\alpha} f_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} S^{\alpha\beta} f_{\alpha} f_{\beta} + \dots, \\ E = F + TS = E^0 + \sum_{\alpha} E^{\alpha} f_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} E^{\alpha\beta} f_{\alpha} f_{\beta} + \dots, \quad (17.49)$$

где S^0 и E^0 — выражения, приведенные в (16.11), а остальные коэффициенты легко получаются из (17.26) с помощью (16.17)

$$S^{\alpha} = -\frac{\partial A^{\alpha}}{\partial T} = -\frac{1}{2kT^2} \sum_j \frac{g_{jj}^{\alpha}}{\omega_j^2} \left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right], \\ E^{\alpha} = A^{\alpha} + TS^{\alpha} = g_0^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{g_{jj}^{\alpha}}{\omega_j^2} \left\{ \bar{\varepsilon}_j - \frac{\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right]}{kT} \right\}. \quad (17.50)$$

$$\left. \begin{aligned}
 S^{\alpha\beta} &= -\frac{\partial A^{\alpha\beta}}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \sum_j \frac{1}{\omega_j^3} \left(\frac{1}{2} g_{jj}^{\alpha\beta} + \sum_{j'} \frac{g_{jj'}^{\alpha} g_{jj'}^{\beta}}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2} \right) \times \\
 &\times \left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right] + \frac{1}{2k^2 T^3} \sum_j \frac{g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta}}{\omega_j^3} \bar{\varepsilon}_j \left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right], \\
 E^{\alpha\beta} &= A^{\alpha\beta} + T S^{\alpha\beta} = g_0^{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \sum_j \frac{g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta}}{\omega_j^3} + \\
 &+ \sum_j \frac{1}{\omega_j^2} \left(\frac{1}{2} g_{jj}^{\alpha\beta} - \frac{1}{4} \frac{g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta}}{\omega_j^2} + \sum_{j'} \frac{g_{jj'}^{\alpha} g_{jj'}^{\beta}}{\omega_j^2 - \omega_{j'}^2} \right) \times \\
 &\times \left\{ \bar{\varepsilon}_j - \frac{\left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right]}{kT} \right\} - \frac{1}{2kT} \sum_j \frac{g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta}}{\omega_j^3} \left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right] + \\
 &+ \frac{1}{2(kT)^2} \sum_j \frac{g_{jj}^{\alpha} g_{jj}^{\beta}}{\omega_j^3} \bar{\varepsilon}_j \left[\bar{\varepsilon}_j^2 - \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_j \right)^2 \right].
 \end{aligned} \right\} \quad (17.51)$$

§ 18. Статическая поляризуемость и поляризуемость в переменных полях

Рассмотрим сначала простую теорему. Пусть имеется гамильтониан $H(\xi)$, зависящий от параметра ξ . Теорема гласит, что

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \varepsilon_l(\xi) = \int \psi_l^*(\xi) \left(\frac{\partial H(\xi)}{\partial \xi} \right) \psi_l(\xi) d\tau, \quad (18.1)$$

где ε_l — собственное значение энергии рассматриваемой системы, а ψ_l — соответствующая волновая функция, причем обе эти величины, разумеется, являются функциями ξ . Интегрирование производится по всем координатам системы.

Вспомня, что

$$\varepsilon_l(\xi) = \int \psi_l^*(\xi) H(\xi) \psi_l(\xi) d\tau, \quad (18.2)$$

имеем

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \xi} \varepsilon_l(\xi) &= \lim_{\delta \xi \rightarrow 0} \frac{1}{\delta \xi} \left\{ \int \left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial \psi_l(\xi)}{\partial \xi} \delta \xi + \dots \right)^* \times \right. \\
 &\times \left(H(\xi) + \frac{\partial H(\xi)}{\partial \xi} \delta \xi + \dots \right) \times \\
 &\left. \times \left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial \psi_l(\xi)}{\partial \xi} \delta \xi + \dots \right) d\tau - \int \psi_l^*(\xi) H(\xi) \psi_l(\xi) d\tau \right\}. \quad (18.3)
 \end{aligned}$$

Можно пренебречь членами второго и более высоких порядков в первом интеграле и написать

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \varepsilon_l(\xi) = \lim_{\delta \xi \rightarrow 0} \frac{1}{\delta \xi} \left\{ \delta \xi \int \psi_l^*(\xi) \left(\frac{\partial H(\xi)}{\partial \xi} \right) \psi_l(\xi) d\tau + \right. \\ \left. + \left[\int \left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial \psi_l(\xi)}{\partial \xi} \delta \xi \right)^* H(\xi) \left(\psi_l(\xi) + \frac{\partial \psi_l(\xi)}{\partial \xi} \delta \xi \right) d\tau - \right. \right. \\ \left. \left. - \int \psi_l^*(\xi) H(\xi) \psi_l(\xi) d\tau \right] \right\}. \end{aligned} \quad (18.4)$$

Выражение в квадратных скобках представляет собой изменение математического ожидания гамильтониана $H(\xi)$ вследствие малой вариации $\delta \xi (\partial \psi_l / \partial \xi)$ волновой функции и потому обращается в нуль с точностью до первого порядка, согласно вариационному принципу. Следовательно, после перехода к пределу (18.4) непосредственно сводится к (18.1).

Рассмотрим теперь некоторую молекулярную систему и подвергнем ее действию однородного статического электрического поля \mathbf{E} . Соответствующие гамильтониан, собственные значения энергии и волновые функции содержат \mathbf{E} в качестве параметра; поэтому мы обозначим их через $H(\mathbf{E})$, $\varepsilon_l(\mathbf{E})$ и $\psi_l(\mathbf{E})$ соответственно. Таким образом, обозначения $H(0)$, $\varepsilon_l(0)$ и $\psi_l(0)$ относятся к молекулярной системе в отсутствие поля.

Гамильтониан $H(\mathbf{E})$ имеет вид

$$H(\mathbf{E}) = H(0) - \mathbf{M} \mathbf{E}, \quad (18.5)$$

где \mathbf{M} — оператор электрического дипольного момента системы, равного сумме произведений зарядов на их радиус-векторы, распространенной по всем частицам системы. Имея в виду (18.1), найдем, что в этом случае

$$\frac{\partial}{\partial E_\alpha} \varepsilon_l(\mathbf{E}) = - \int \psi_l^*(\mathbf{E}) \mathbf{M}_\alpha \psi_l(\mathbf{E}) d\tau. \quad (18.6)$$

Интеграл в правой части представляет собой среднее значение дипольного момента системы в состоянии l . Таким образом, из (18.6) видно, что электрический дипольный момент является «силой», сопряженной к параметру $-\mathbf{E}$ (см. § 16). В частности, из (16.5) следует, что если известна свободная энергия как функция приложенного поля \mathbf{E} , то наблюдаемый электрический момент может быть получен дифференцированием свободной энергии по $-\mathbf{E}$.

Рассматривая член взаимодействия $-\mathbf{M} \mathbf{E}$ как возмущение, можно сразу написать $\varepsilon_l(\mathbf{E})$ в виде ряда Тэйлора по степеням компонент \mathbf{E} с помощью хорошо известных результатов теории возмущений. Так, с точностью до членов второго порядка включительно имеем

$$\varepsilon_l(\mathbf{E}) = \varepsilon_l(0) - \sum_\alpha \langle l | \mathbf{M}_\alpha | l \rangle E_\alpha + \sum_{r \neq l} \sum_{\alpha\beta} \frac{\langle l | \mathbf{M}_\alpha | r \rangle \langle r | \mathbf{M}_\beta | l \rangle}{\varepsilon_l(0) - \varepsilon_r(0)} E_\alpha E_\beta, \quad (18.7)$$

где как собственные значения $\varepsilon_l(0)$, $\varepsilon_r(0)$, так и матричные элементы в правой части относятся к невозмущенной молекулярной системе.

Подставляя (18.7) в (18.6), найдем, что электрический момент дается выражением

$$\langle l | M_\alpha | l \rangle + \sum_\beta \left\{ \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq l} \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle + \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_{rl}} \right\} E_\beta, \quad (18.8)$$

где мы ввели частоту перехода невозмущенной системы

$$\omega_{rl} = \frac{1}{\hbar} [\varepsilon_r(0) - \varepsilon_l(0)] \quad (18.9)$$

вместо разности энергий $\varepsilon_r(0) - \varepsilon_l(0)$. Первый член в (18.8) не зависит от поля и выражает постоянный дипольный момент системы; второй член выражает момент, индуцированный приложенным полем. Коэффициент во втором члене (заключенный в фигурные скобки) представляет собой (α, β) -компоненту тензора, который мы будем называть *статической поляризуемостью*. Введем для этой величины следующее обозначение:

$$P_{\alpha\beta}^{ll}(0) = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq l} \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle + \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle}{\omega_{rl}}, \quad (18.10)$$

где l — состояние, к которому относится поляризуемость. Повторение индекса и аргумент 0 введены для приведения этой формулы в соответствие с теми результатами, которые мы получим для переменных полей. Используя (18.10), можно переписать (18.7) и (18.8) следующим образом:

$$\varepsilon_l(\mathbf{E}) = \varepsilon_l(0) - \sum_\alpha \langle l | M_\alpha | l \rangle E_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{ll}(0) E_\alpha E_\beta, \quad (18.11)$$

$$\int \psi_l^*(\mathbf{E}) M_\alpha \psi_l(\mathbf{E}) d\tau = \langle l | M_\alpha | l \rangle + \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{ll}(0) E_\beta. \quad (18.12)$$

Рассмотрим далее систему в периодическом электрическом поле

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^+ e^{i\omega t} \quad (\mathbf{E}^- = (\mathbf{E}^+)^*), \quad (18.13)$$

где $\mathbf{E}^- = (\mathbf{E}^+)^*$ — произвольный постоянный вектор, компоненты которого могут быть комплексными. Выражение (18.13) описывает эллиптическое колебание электрического вектора; так, если вектор $\mathbf{E}(t)$ представить графически, то его конец будет описывать эллиптическую орбиту с циклической частотой $|\omega|$ [заметим, что в (18.13) мы не конкретизируем, является ли ω величиной положительной или отрицательной]. Гамильтониан системы по-прежнему имеет вид

(18.5)¹⁾, но теперь электрическое поле является зависящей от времени функцией (18.13). Таким образом, мы должны рассмотреть временное уравнение Шредингера

$$\{H(0) - \mathbf{M} \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} - \mathbf{M} \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}\} \Psi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (18.14)$$

Будем рассматривать члены, содежащие электрическое поле, как возмущение и искать решения вида

$$\Psi_l = \psi_l(0) e^{-i\varepsilon_l(0)t/\hbar} + [\psi_l^- e^{-i\omega t} + \psi_l^+ e^{i\omega t}] e^{-i\varepsilon_l(0)t/\hbar}. \quad (18.15)$$

Первый член, очевидно, удовлетворяет невозмущенному уравнению

$$H(0) \psi_l(0) e^{-i\varepsilon_l(0)t/\hbar} = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi_l(0) e^{-i\varepsilon_l(0)t/\hbar}). \quad (18.16)$$

Сделаем предположение (подтверждаемое результатом), что остальные члены в (18.15) являются членами первого порядка относительно возмущения. Подставляя (18.15) в (18.14), пренебрегая членами второго порядка и используя (18.16), найдем

$$\begin{aligned} H(0) [\psi_l^- e^{-i\omega t} + \psi_l^+ e^{i\omega t}] - [\mathbf{M} \mathbf{E}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{M} \mathbf{E}^+ e^{i\omega t}] \psi_l(0) = \\ = (\varepsilon_l(0) + \hbar \omega) \psi_l^- e^{-i\omega t} + (\varepsilon_l(0) - \hbar \omega) \psi_l^+ e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (18.17)$$

Это уравнение эквивалентно следующей паре уравнений, не зависящих от t :

$$[H(0) - \varepsilon_l(0) \pm \hbar \omega] \psi_l^\pm = \mathbf{M} \mathbf{E}^\pm \psi_l(0), \quad (18.18)$$

где следует брать либо все верхние, либо все нижние знаки.

Поскольку невозмущенные волновые функции $\psi_i(0)$ образуют полный набор, можно выразить ψ_l^\pm следующим образом:

$$\psi_l^\pm = \sum_r a_r^\pm \psi_r(0). \quad (18.19)$$

В результате подстановки этих рядов в (18.18) получаются следующие уравнения:

$$\hbar \sum_r a_r^\pm [\omega_{rl} \pm \omega] \psi_r(0) = \mathbf{M} \mathbf{E}^\pm \psi_l(0), \quad (18.20)$$

где мы использовали то, что $H(0) \psi_r(0) = \varepsilon_r(0) \psi_r(0)$, и выразили $\varepsilon_r(0) - \varepsilon_l(0)$ через частоту перехода ω_{rl} , определенную в (18.9). Умножая (18.20) на $\psi_s^*(0)$ и интегрируя по координатам частиц с использованием соотношений ортогональности между различными

¹⁾ Переменное электрическое поле всегда связано с магнитным полем. Однако взаимодействие последнего с молекулярной системой мало ($\sim v/c$) и им можно пренебречь, не вызывая заметной ошибки.

волновыми функциями, найдем

$$a_s^\pm = \frac{1}{\hbar} \sum_a \frac{\langle s | M_a | l \rangle E_a^\pm}{\omega_{sl} \pm \omega}. \quad (18.21)$$

Таким образом, величины ψ_l^\pm линейны относительно амплитуд поля, что и оправдывает предположение о том, что они выражают члены первого порядка.

Волновые функции, определяемые выражением (18.15) вместе с (18.19) и (18.21), разумеется, справедливы только с точностью до членов первого порядка (включительно). Однако до тех пор, пока частота $\pm\omega$ приложенного поля не слишком близка ни к одной из частот перехода ω_{sl} , эти волновые функции достаточны для рассмотрения электрического момента, индуцированного полем. Электрический дипольный момент системы $\mathbf{m}(t)$ получается путем образования математического ожидания

$$\begin{aligned} \mathbf{m}(t) = \int \Psi_l^* \mathbf{M} \Psi_l d\tau = & \langle l | \mathbf{M} | l \rangle + e^{-i\omega t} \sum_r [\langle l | \mathbf{M} | r \rangle a_r^- + \\ & + \langle r | \mathbf{M} | l \rangle (a_r^+)^*] + e^{i\omega t} \sum_r [\langle r | \mathbf{M} | l \rangle (a_r^-)^* + \langle l | \mathbf{M} | r \rangle a_r^+], \end{aligned} \quad (18.22)$$

где мы использовали формулы (18.15) и (18.19) для волновой функции и пренебрегли всеми членами второго порядка. После подстановки значений коэффициентов a из (18.21) (18.22) может быть выражено следующим образом:

$$\begin{aligned} m_a(t) = \int \Psi_l^* M_a \Psi_l d\tau = \\ = \langle l | M_a | l \rangle + \sum_\beta \{ P_{a\beta}^{II}(-\omega) E_\beta^- e^{-i\omega t} + P_{a\beta}^{II}(\omega) E_\beta^+ e^{i\omega t} \}, \end{aligned} \quad (18.23)$$

где

$$P_{a\beta}^{II}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\langle l | M_a | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle}{\omega_{rl} + \omega} + \frac{\langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_a | l \rangle}{\omega_{rl} - \omega} \right\} \quad (18.24)$$

(заметим, что член с $r = l$ равен нулю; иногда бывает удобно исключить его явно из суммирования). Мы видим, что $P_{a\beta}^{II}(\omega)$ удовлетворяет соотношениям

$$\begin{aligned} P_{a\beta}^{II}(\omega) &= [P_{\alpha\beta}^{II}(-\omega)]^*, \\ P_{a\beta}^{II}(\omega) &= [P_{\beta a}^{II}(\omega)]^*. \end{aligned} \quad (18.25)$$

Первое из этих соотношений просто гарантирует вещественность электрического момента (18.23) [напомним, что $E^- = (E^+)^*$]. Второе соотношение показывает, что $P_{a\beta}^{II}(\omega)$ является (α, β) -компонентой эрмитова тензора, который мы назовем *поляризуемостью*. Если положить $\omega = 0$, то (18.24) сводится к (18.10); таким образом, статическая поляризуемость представляет частный случай поляризуе-

мости. Заметим, однако, что соотношение (18.6) не имеет аналога в общем случае, так как в зависящем от времени поле уже не могут быть определены собственные значения энергии.

Волновая функция первого приближения (18.15), а следовательно, и поляризуемость (18.24) становятся все менее и менее точными по мере того, как $\pm \omega$ приближается к одной из частот перехода. В частности, находим, что (18.24) не описывает поглощения энергии. В самом деле, рассмотрим работу, совершаемую полем $\mathbf{E}(t)$ за промежуток времени δt над дипольным моментом $\mathbf{m}(t)$:

$$\mathbf{E}(t) \left(\frac{d\mathbf{m}(t)}{dt} \right) \delta t. \quad (18.26)$$

Подставляя в эту формулу вместо $\mathbf{E}(t)$ и $\mathbf{m}(t)$ соответственно (18.13) и (18.23), получаем [постоянный момент в (18.23) можно, очевидно, не учитывать]:

$$i\omega \left\{ - \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) E_{\alpha}^{-} E_{\beta}^{-} e^{-2i\omega t} + \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{II}(\omega) E_{\alpha}^{-} E_{\beta}^{+} - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) E_{\alpha}^{+} E_{\beta}^{-} + \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{II}(\omega) E_{\alpha}^{+} E_{\beta}^{+} e^{2i\omega t} \right\}. \quad (18.27)$$

При интегрировании этого выражения по времени в пределах периода зависящие от времени члены выпадают и остается

$$2\pi i \left\{ \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{II}(\omega) E_{\alpha}^{-} E_{\beta}^{+} - \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) E_{\alpha}^{+} E_{\beta}^{-} \right\}. \quad (18.28)$$

Из эрмитова характера поляризуемости [см. (18.25)] непосредственно следует, что работа, совершаемая за период, равна нулю.

Хорошо известно, однако, что молекулярная система может поглощать лучистую энергию вблизи своих частот перехода. Чтобы учесть этот важный эффект, прибавим к поляризуемости еще одну часть, которую обозначим через $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$. Поскольку индуцированный дипольный момент всегда должен быть вещественной величиной, то мы должны иметь аналогично (18.25)

$$R_{\alpha\beta}^{II}(\omega) = [R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega)]^*. \quad (18.29)$$

Кроме того, поскольку, как мы видели, эрмитов тензор поляризуемости не дает поглощения энергии и величина $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$ предназначена как раз для учета поглощения, то можно допустить, что

$$R_{\alpha\beta}^{II}(\omega) = - [R_{\beta\alpha}^{II}(\omega)]^* = - R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) \quad (18.30)$$

[т. е. что тензор $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$ является антиэрмитовым], так как любой тензор всегда может быть разложен на эрмитову и антиэрмитову части.

Следует ожидать, что $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$ имеет заметную величину только в том случае, если одно из значений $\pm \omega$ близко к частоте пере-

хода ω_{rl} . В соответствии с этим подвергнем молекулярную систему (в состоянии l) действию следующего электрического поля :

$$\mathbf{E}(t) = \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ \mathbf{E}(-\omega) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}(\omega) e^{i\omega t} \} d\omega, \quad (18.31)$$

где

$$\mathbf{E}(-\omega) = \mathbf{E}^*(\omega) \quad (18.32)$$

есть произвольная функция ω .

Выражение (18.31) описывает электрический импульс, имеющий приближенно частоту ω_{rl} и длительность порядка $1/\Delta$. Мы вычислим, с одной стороны, работу, совершаемую этим импульсом над системой [с помощью $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$], а с другой стороны, среднее значение энергии, поглощаемой (или выделяемой) системой при квантовом переходе из состояния l в состояние r . Выражение для $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$ получается тогда путем приравнивания обоих результатов.

Индукцированный дипольный момент, соответствующий видоизмененной поляризуемости, равен

$$m_{\alpha}(t) = \sum_{\beta} \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \{ (P_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) + R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega)) E_{\beta}(-\omega) e^{-i\omega t} + (P_{\alpha\beta}^{II}(\omega) + R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)) E_{\beta}(\omega) e^{i\omega t} \} d\omega. \quad (18.33)$$

Для вычисления работы, совершаемой рассматриваемым импульсом, мы должны подставить это выражение и электрическое поле (18.31) в (18.26) и проинтегрировать получающееся выражение по времени. Можно, однако, сразу опустить члены в (18.33), содержащие $P_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$, поскольку, как мы видели, эти члены дают нулевой вклад в работу. Таким образом, полная работа, совершаемая импульсом, равна

$$\begin{aligned} & i \sum_{\alpha\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\{ \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} (E_{\alpha}(-\omega') e^{-i\omega' t} + E_{\alpha}(\omega') e^{i\omega' t}) d\omega' \right\} \times \\ & \times \left\{ \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} (-R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) E_{\beta}(-\omega) e^{-i\omega t} + R_{\alpha\beta}^{II}(\omega) E_{\beta}(\omega) e^{i\omega t}) \omega d\omega \right\} = \\ & = 2\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} \omega d\omega \int_{\omega_{rl}-\Delta}^{\omega_{rl}+\Delta} d\omega' \{ -R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) E_{\alpha}(-\omega') E_{\beta}(-\omega) \times \\ & \times \delta(\omega' + \omega) + R_{\alpha\beta}^{II}(\omega) E_{\alpha}(-\omega') E_{\beta}(\omega) \delta(\omega - \omega') - \\ & - R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) E_{\alpha}(\omega') E_{\beta}(-\omega) \delta(\omega' - \omega) + \\ & + R_{\alpha\beta}^{II}(\omega) E_{\alpha}(\omega') E_{\beta}(\omega) \delta(\omega' + \omega) \}, \quad (18.34) \end{aligned}$$

где мы выполнили интегрирование по t и использовали соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm ixt} dt = 2\pi \delta(x) \quad [\delta(x) \text{ — дельта-функция Дирака}]. \quad (18.35)$$

Члены в (18.34), содержащие множитель $\delta(\omega + \omega')$, не дают вклада в интеграл, так как область интегрирования не охватывает точек с $\omega = -\omega'$. Таким образом, в результате интегрирования по ω' получаем

$$2\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{\omega_{r1}-\Delta}^{\omega_{r1}+\Delta} \{R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\alpha}(-\omega) E_{\beta}(\omega) - R_{\alpha\beta}^{ll}(-\omega) E_{\alpha}(\omega) E_{\beta}(-\omega)\} \omega d\omega. \quad (18.36)$$

Как видно из (18.30), первый член в (18.36) равен второму. Следовательно, совершаемую импульсом работу можно записать в виде

$$4\pi i \sum_{\alpha\beta} \int_{\omega_{r1}-\Delta}^{\omega_{r1}+\Delta} R_{\alpha\beta}^{ll}(\omega) E_{\alpha}(-\omega) E_{\beta}(\omega) \omega d\omega. \quad (18.37)$$

Вычислим теперь вероятность перехода системы в состояние r под действием рассматриваемого электрического импульса. Если рассматривать взаимодействие — \mathbf{ME} как возмущение, то из хорошо известной формулы теории возмущений следует, что вероятность перехода в первом приближении равна

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \langle r | \mathbf{ME} | l \rangle e^{i\omega_{rl}t} dt \right|^2 = \\ & = \frac{1}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha} \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{\omega_{r1}-\Delta}^{\omega_{r1}+\Delta} [E_{\alpha}(-\omega) e^{-i(\omega-\omega_{rl})t} + E_{\alpha}(\omega) e^{i(\omega+\omega_{rl})t}] d\omega \right|^2 = \\ & = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left| \sum_{\alpha} \langle r | M_{\alpha} | l \rangle \int_{\omega_{r1}-\Delta}^{\omega_{r1}+\Delta} [E_{\alpha}(-\omega) \delta(\omega-\omega_{rl}) + E_{\alpha}(\omega) \delta(\omega+\omega_{rl})] d\omega \right|^2, \end{aligned} \quad (18.38)$$

где интегрирование по t выполнено с помощью (18.35). Очевидно, что второй член не дает вклада в интеграл; таким образом, выполняя интегрирование по ω , получаем

$$\begin{aligned} & \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \sum_{\alpha\beta} \langle r | M_{\beta} | l \rangle^* E_{\beta}^*(-\omega_{rl}) \langle r | M_{\alpha} | l \rangle E_{\alpha}(-\omega_{rl}) = \\ & = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \sum_{\alpha\beta} \langle l | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | l \rangle E_{\alpha}(-\omega_{rl}) E_{\beta}(\omega_{rl}). \end{aligned} \quad (18.39)$$

Энергия, поглощаемая системой при переходе, равна $\hbar \omega_{rl}$. Умножая (18.39) на $\hbar \omega_{rl}$, получаем для значения поглощенной энергии выражение

$$\frac{4\pi^2 \omega_{rl}}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} \langle l | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | l \rangle E_{\alpha}(-\omega_{rl}) E_{\beta}(\omega_{rl}). \quad (18.40)$$

Ясно, что величины (18.37) и (18.40) должны быть равны. Таким образом, находим, что $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$ следует положить равным выражению

$$-\frac{i\pi}{\hbar} \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle \delta(\omega - \omega_{rl}) \quad (18.41)$$

в рассматриваемом интервале частот, т. е. при

$$\omega_{rl} - \Delta < \omega < \omega_{rl} + \Delta. \quad (18.42)$$

Мы можем выразить это также и иным способом, написав, что для ω в интервале

$$-\omega_{rl} - \Delta < \omega < -\omega_{rl} + \Delta, \quad (18.43)$$

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega) &= -\frac{i\pi}{\hbar} \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle \delta(-\omega - \omega_{rl}) = \\ &= -\frac{i\pi}{\hbar} \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle \delta(\omega + \omega_{rl}). \end{aligned} \quad (18.44)$$

Согласно условию (18.29), комплексно-сопряженное от $R_{\alpha\beta}^{II}(-\omega)$ должно равняться $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$. Следовательно, в интервале (18.43) $R_{\alpha\beta}^{II}(\omega)$ равно комплексно-сопряженному от (18.44):

$$\frac{i\pi}{\hbar} \langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle \delta(\omega + \omega_{rl}). \quad (18.45)$$

Складывая (18.45) с (18.41) и суммируя по всем возможным частотам перехода, получаем окончательно

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta}^{II}(\omega) &= \frac{i\pi}{\hbar} \sum_r \{ \langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | l \rangle \delta(\omega + \omega_{rl}) - \\ &\quad - \langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | l \rangle \delta(\omega - \omega_{rl}) \}. \end{aligned} \quad (18.46)$$

Мы видим, что это выражение антиэрмитово, в согласии с первоначальным допущением (18.30).

Прибавляя (18.46) к (18.24), получаем тензор поляризуемости, учитывающий также и поглощение¹⁾. Полученное таким путем выражение для поляризуемости основано на определенных первых приближениях. Так, формула (18.24) основана на волновой функции первого приближения (18.15), а формула (18.46) — на первом приближении (18.38) для вероятности перехода. Поэтому эрмитова часть (18.24) остается неточной в непосредственной близости от частот перехода. Антиэрмитова же часть (18.46) не очень реалистично описывает зависимость от частоты. Дельта-функции в (18.46) при-

¹⁾ Легко видеть, что сумма величин (18.24) и (18.46) может быть получена из (18.24) путем замены $(\omega_{rl} + \omega)^{-1}$ и $(\omega_{rl} - \omega)^{-1}$ на $(\omega_{rl} + \omega)^{-1} + i\pi\delta(\omega_{rl} + \omega)$ и $(\omega_{rl} - \omega)^{-1} - i\pi\delta(\omega_{rl} - \omega)$ соответственно. Более глубокое понимание этого можно получить при рассмотрении оптических эффектов как столкновений атомов с фотонами, ср. [2].

водят к поглощению при строго определенных частотах $\pm \omega_{rl}$, в то время как в действительности заметное поглощение имеет место в малой, но конечной окрестности частоты перехода. Иными словами, каждая из дельта-функций в (18.46) должна была бы быть заменена функцией от ω , имеющей заметную величину в малой окрестности соответствующего значения $\omega (= \pm \omega_{rl})$. Однако нам придется существенно пользоваться поляризуемостью только в тех случаях, когда частоты переходов настолько близки друг к другу, что образуют практически континуум. В таких случаях упомянутые выше неточности не особенно существенны благодаря следующим двум обстоятельствам. Во-первых, поскольку эрмитова часть (18.24) соответственно положительна и отрицательна непосредственно ниже и выше частоты перехода ω_{rl} (и непосредственно выше и ниже $-\omega_{rl}$), то неточности, возникающие за счет близко расположенных частот переходов, взаимно компенсируются. Во-вторых, хотя вид функций, которыми следовало бы заменить дельта-функции в (18.46), отличен от вида сингулярной дельта-функции, интегралы от них равны единице, как и для дельта-функции. Это обстоятельство делает возможным использование без значительной ошибки формулы (18.46) для непрерывного распределения частот переходов.

Уравнения Максвелла полностью описывают преломляющие свойства материальной среды, если известна связь между максвелловским вектором индукции и макроскопическим электрическим полем. Поскольку разность между вектором индукции и макроскопическим полем равна, по определению, умноженному на 4π электрическому дипольному моменту единицы объема (диэлектрическая поляризация), то можно рассматривать преломляющие свойства с помощью поляризуемости. Иными словами, выражение для поляризуемости типа, полученного нами, дает основу для теории дисперсии. В этой связи, однако, следует иметь в виду следующие обстоятельства. Если рассматривается среда, состоящая из четко разделенных молекул, как это имеет место у газа, то для получения диэлектрической поляризации следует лишь разделить молекулярный момент, определяемый поляризуемостью, на средний объем, занимаемый молекулой. Однако поле, действующее на систему, вообще говоря, отличается от макроскопического поля (см. § 9). Этим отличием можно пренебречь только в случае очень малой плотности; в противном случае необходимо сначала установить связь между макроскопическим полем и полем E , действующим на молекулу. В случае кристаллических твердых тел весь кристалл образует единую молекулярную систему. Очевидно, мы не можем непосредственно применить к этой системе результаты, полученные выше. Так, если мы рассматриваем прохождение световой волны, то на протяжении размеров кристалла уместится много длин волн, и наше допущение о постоянстве амплитуды поля $E^- = (E^+)^*$ будет уже неприменимо. То, что мы действительно хотим найти, — это не электрический

момент всей системы, а связь между электрическим моментом малого элемента объема системы (малого по сравнению с длиной световой волны) и макроскопическим полем в том же самом месте. Одна из главных целей гл. 5 и состоит в том, чтобы показать, как подобный элемент объема может быть практически изолирован так, чтобы можно было пользоваться формулой выведенного выше вида для поляризуемости.

§ 19. Релеевское и рамановское рассеяния света

Дадим краткое описание излучения, испускаемого осциллирующим электрическим дипольным моментом

$$\mathbf{m}(t) = \mathbf{m}^- e^{-i\omega t} + \mathbf{m}^+ e^{i\omega t}, \quad (19.1)$$

где

$$\mathbf{m}^- = (\mathbf{m}^+)^* \quad (19.2)$$

есть произвольный комплексный вектор. На большом расстоянии R от диполя электрическое и магнитное поля определяются соответственно [для момента времени $t + (R/c)$] формулами

$$\mathbf{E}\left(t + \frac{R}{c}\right) = \frac{1}{R^3 c^2} [\mathbf{R} [\mathbf{R} \ddot{\mathbf{m}}(t)]] = -\frac{\omega^2}{R^3 c^2} [\mathbf{R} [\mathbf{R} \mathbf{m}(t)]] \quad (19.3)$$

$$\mathbf{H}\left(t + \frac{R}{c}\right) = -\frac{1}{R^2 c^2} [\mathbf{R} \ddot{\mathbf{m}}(t)] = \frac{\omega^2}{R^2 c^2} [\mathbf{R} \mathbf{m}(t)] \quad (19.4)$$

Очевидно, эти поля равны друг другу по величине и взаимно перпендикулярны. Таким образом, скалярная величина вектора Пойнтинга

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \mathbf{H}]$$

может быть записана в виде

$$S = \frac{c}{4\pi} E^2 = \frac{\omega^4}{4\pi R^2 c^3} \left[\frac{\mathbf{R}}{R} \left[\frac{\mathbf{R}}{R} \mathbf{m}(t) \right] \right]^2 \quad (19.5)$$

Заметим, что векторное произведение в этом выражении представляет собой проекцию $\mathbf{m}(t)$ на плоскость, перпендикулярную вектору \mathbf{R} . Таким образом, если $\mathbf{n}^1, \mathbf{n}^2$ — два взаимно перпендикулярных единичных вектора, оба перпендикулярные к \mathbf{R} , то можно, очевидно, записать (19.5) следующим образом:

$$S = \frac{\omega^4}{4\pi R^2 c^3} \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha\beta} n_\alpha^i n_\beta^i m_\alpha(t) m_\beta(t) \quad (19.6)$$

Если мы интересуемся только одной линейно поляризованной компонентой излучения, например компонентой с электрическим векто-

ром в направлении \mathbf{n}^1 , то следует просто опустить первый знак суммирования в (19.6) и положить $i = 1$.

Подставляя (19.1) в (19.6) и производя усреднение по периоду колебаний, получаем среднее значение

$$\bar{S} = \frac{\omega^4}{2\pi R^2 c^3} \sum_i \sum_{\alpha\beta} n_\alpha^i n_\beta^i m_\alpha^+ m_\beta^- . \quad (19.7)$$

Формулы (19.3) и (19.4), вместе взятые, показывают, что \mathbf{E} , \mathbf{H} и \mathbf{R} , следующие в таком порядке, образуют правовинтовую систему ортогональных векторов; таким образом, поток энергии $\bar{\mathbf{S}}$ направлен по радиусу наружу. Средняя интенсивность потока энергии внутри телесного угла $d\Omega$ получается путем умножения (19.7) на площадь $R^2 d\Omega$, т. е. равна

$$R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{\omega^4}{2\pi c^3} \left\{ \sum_i \sum_{\alpha\beta} n_\alpha^i n_\beta^i m_\alpha^+ m_\beta^- \right\} d\Omega . \quad (19.8)$$

Полная интенсивность излучения получается интегрированием этого выражения по всем углам. Если мы пользуемся полярными координатами, то векторы \mathbf{n}^1 и \mathbf{n}^2 могут быть выбраны следующим образом :

$$\begin{aligned} n_1^1 &= \cos \theta \cos \varphi, & n_2^1 &= \cos \theta \sin \varphi, & n_3^1 &= -\sin \theta, \\ n_1^2 &= -\sin \varphi, & n_2^2 &= \cos \varphi, & n_3^2 &= 0. \end{aligned} \quad (19.9)$$

Подставляя эти значения в (19.8), легко найдем

$$\int R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{4\omega^4}{3c^3} \sum_\alpha m_\alpha^+ m_\alpha^- . \quad (19.10)$$

Выражение (18.13) описывает электрическое поле на протяжении молекулярной системы, на которую падает луч эллиптически поляризованного света, если только размеры молекулярной системы малы по сравнению с длиной световой волны. Излучение, испускаемое индуцированным моментом, представляет собой свет, рассеянный молекулярной системой. Таким образом, мы придем к полному описанию рассеянного света, если произведем в вышеприведенных формулах для излучения диполя следующие подстановки :

$$m_\alpha^+ = \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{11}(\omega) E_\beta^-, \quad m_\alpha^- = \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{11}(-\omega) E_\beta^- \quad (19.11)$$

(если только ω не слишком близко к частотам переходов). Этот тип рассеяния света называется *релеевским рассеянием*. Заметим, что рассеянный свет имеет ту же частоту, что и падающий. Более того, поскольку поляризуемость определена однозначно [в частности, не зависит от произвольных фаз волновых функций, использованных

для образования матричных элементов в выражении поляризуемости (18.24)], то индуцированный момент, а следовательно, и рассеянный свет сохраняют определенное фазовое соотношение с падающим светом. Иными словами, релеевское рассеяние когерентно.

Явление оптического преломления и релеевское рассеяние тесно связаны между собой. Первое описывает просто результат интерференции падающего света с волнами, рассеянными от всех «элементарных» единиц среды, в предположении однородного распределения этих элементарных единиц. Таким образом, путь преломленного луча определяется сильнейшей «погашающей» интерференцией волн в прочих направлениях. Релеевское рассеяние можно непосредственно наблюдать только в такой среде, в которой в расположении рассеивающих единиц имеется заметная хаотичность.

При релеевском рассеянии молекулярная система остается в фиксированном квантовом состоянии, и рассеяние обусловлено периодической деформацией этого состояния электрическим полем падающего света. С другой стороны, то, что известно под названием *рамановского (комбинационного) рассеяния*, связано с квантовыми переходами в системе.

Это явление легче всего понять с помощью квантовой электродинамики, в которой свет рассматривается как состоящий из фотонов. Вернемся к электрическому полю (18.13). Без ограничения общности можно положить $\omega > 0$; это оказывается более удобным при рассмотрении рамановского рассеяния. Поле (18.13) может теперь интерпретироваться как представляющее действие падающих фотонов с энергией $\hbar\omega$. Если в результате рассеяния фотона молекулярная система переходит из начального состояния l в конечное l' , то соответствующая разность энергий компенсируется изменением частоты рассеиваемого фотона. Так, для сохранения энергии рассеянный фотон должен иметь измененную частоту $\omega + \Delta\omega$, удовлетворяющую соотношению

$$\varepsilon_l(0) + \hbar\omega = \varepsilon_{l'}(0) + \hbar(\omega + \Delta\omega),$$

или

$$\omega + \Delta\omega = \omega + \omega_{ll'}. \quad (19.12)$$

С помощью этого соотношения можно теперь рассматривать рамановское рассеяние, описывая электромагнитное поле классически, как и выше.

В этой полуклассической теории рамановское рассеяние точно так же, как и релеевское рассеяние, может быть описано с помощью индуцированного электрического момента. Последний получается путем рассмотрения электрического момента перехода между двумя состояниями, определяемого следующим образом:

$$\int \{ \Psi_m^* \mathbf{M} \Psi_l + \Psi_l^* \mathbf{M} \Psi_m \} d\tau. \quad (19.13)$$

Напишем в явном виде волновые функции Ψ_l и Ψ_m^* в присутствии электрического поля (18.13) с помощью (18.15), (18.19) и (18.21):

$$\Psi_l = e^{-ie_l(0)t/\hbar} \left\{ \psi_l(0) + \frac{1}{\hbar} \sum_{\beta} \sum_r \left[\frac{\langle r | M_{\beta} | l \rangle}{\omega_{rl} - \omega} \psi_r(0) E_{\beta}^{-} e^{-i\omega t} + \frac{\langle r | M_{\beta} | l \rangle}{\omega_{rl} + \omega} \psi_r(0) E_{\beta}^{+} e^{i\omega t} \right] \right\},$$

$$\Psi_m^* = e^{ie_m(0)t/\hbar} \left\{ \psi_m^*(0) + \frac{1}{\hbar} \sum_{\beta} \sum_r \left[\frac{\langle m | M_{\beta} | r \rangle}{\omega_{rm} - \omega} \psi_r^*(0) E_{\beta}^{+} e^{i\omega t} + \frac{\langle m | M_{\beta} | r \rangle}{\omega_{rm} + \omega} \psi_r^*(0) E_{\beta}^{-} e^{-i\omega t} \right] \right\}. \quad (19.14)$$

Подставляя эти волновые функции в (19.13) и пренебрегая членами второго порядка, получаем

$$\int \{ \Psi_m^* M_{\alpha} \Psi_l + \Psi_l^* M_{\alpha} \Psi_m \} d\tau = \langle m | M_{\alpha} | l \rangle e^{-i\omega_{lm}t} + \langle l | M_{\alpha} | m \rangle e^{i\omega_{lm}t} + \frac{1}{\hbar} \sum_{\beta} \sum_r \left\{ \frac{\langle m | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | l \rangle}{\omega_{rm} - \omega} E_{\beta}^{-} e^{i(\omega - \omega_{lm})t} + \frac{\langle m | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | l \rangle}{\omega_{rm} + \omega} E_{\beta}^{-} e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} + \frac{\langle m | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | l \rangle}{\omega_{rl} - \omega} E_{\beta}^{-} e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} + \frac{\langle m | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | l \rangle}{\omega_{rl} + \omega} E_{\beta}^{-} e^{i(\omega - \omega_{lm})t} + \frac{\langle l | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | m \rangle}{\omega_{rl} - \omega} E_{\beta}^{-} e^{i(\omega + \omega_{lm})t} + \frac{\langle l | M_{\beta} | r \rangle \langle r | M_{\alpha} | m \rangle}{\omega_{rl} + \omega} E_{\beta}^{-} e^{-i(\omega - \omega_{lm})t} + \frac{\langle l | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | m \rangle}{\omega_{rm} - \omega} E_{\beta}^{-} e^{-i(\omega - \omega_{lm})t} + \frac{\langle l | M_{\alpha} | r \rangle \langle r | M_{\beta} | m \rangle}{\omega_{rm} + \omega} E_{\beta}^{-} e^{i(\omega + \omega_{lm})t} \right\}, \quad (19.15)$$

где первые четыре члена в фигурных скобках происходят от первого члена левой части, а остальные четыре члена получаются просто перестановкой индексов l и m (заметим, что $\omega_{ml} = -\omega_{lm}$).

Первые два члена в правой части (19.15) не зависят от электрического поля; взятые вместе они дают дипольный момент, описывающий спонтанное испускание при переходе из более высокого из двух состояний l и m в более низкое. Остальные члены описывают

рамановское рассеяние, связанное с одним из двух переходов $l \rightarrow m$ или $m \rightarrow l$. С помощью (19.12) мы легко можем отделить друг от друга члены соответствующих двух типов. Так, члены, описывающие рассеяние, связанное с переходом $l \rightarrow m$, должны иметь частоту $\omega + \omega_{lm}$ и, следовательно, должны входить в (19.15) с временными множителями $\exp\{i(\omega + \omega_{lm})t\}$ или $\exp\{-i(\omega + \omega_{lm})t\}$. Аналогично временные множители для рассеяния $m \rightarrow l$ должны быть теми же, что и предыдущие, но только с переставленными индексами, т. е. $\exp\{\pm i(\omega - \omega_{lm})t\}$. Используя этот критерий, легко сообразить, что второй, третий, пятый и восьмой члены в фигурных скобках в (19.15) описывают рассеяние $l \rightarrow m$, а остальные члены описывают рассеяние $m \rightarrow l$. Далее, мы замечаем, что обе группы членов преобразуются одна в другую, если поменять местами индексы l и m . Исходя из этого, можно непротиворечиво записать электрический момент, описывающий рамановское рассеяние, связанное с переходом $l \rightarrow m$, следующим образом:

$$m_\alpha(t) = \sum_\beta [P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)]^* E_\beta^- e^{-i(\omega + \omega_{lm})t} + \sum_\beta P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) E_\beta^+ e^{i(\omega + \omega_{lm})t}, \quad (19.16)$$

где

$$P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\langle l | M_\alpha | r \rangle \langle r | M_\beta | m \rangle}{\omega_{rm} + \omega} + \frac{\langle l | M_\beta | r \rangle \langle r | M_\alpha | m \rangle}{\omega_{rl} - \omega} \right\} \quad (\omega > 0). \quad (19.17)$$

Выражение (19.17) определяет $(\alpha\beta)$ -компоненту тензора, который можно назвать *поляризуемостью перехода* из состояния l в состояние m . Заметим, что если положить $m = l$, то (19.17) сводится к поляризуемости (18.24); последняя же, как мы видели, в свою очередь сводится к статической поляризуемости (18.10), если положить $\omega = 0$.

В отличие от релеевского рассеяния рамановское рассеяние некогерентно. Помимо того, что рассеянное излучение обладает измененной частотой, поляризуемость перехода зависит от произвольных фаз волновых функций, с помощью которых образованы матричные элементы; в практических расчетах мы должны производить усреднение по таким произвольным фазам. Таким образом, рамановское рассеяние от двух независимых молекулярных систем не подвержено эффекту интерференции.

Подставляя (19.16) в (19.8), найдем, что энергия, рассеиваемая (рамановское рассеяние) за единицу времени в телесный угол $d\Omega$, определяется выражением

$$R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{(\omega + \omega_{lm})^4}{2\pi c^3} \sum_{i=1,2} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} n_\alpha^i n_\beta^i [P_{\alpha\gamma}^{lm}(\omega)]^* P_{\beta\lambda}^{lm}(\omega) E_\gamma^- E_\lambda^+ d\Omega. \quad (19.18)$$

Аналогично из (19.10) получаем полную интенсивность рамановского рассеяния в единицу времени

$$\int R^2 \bar{S} d\Omega = \frac{4(\omega + \omega_{lm})^4}{3c^3} \sum_{\alpha\gamma\lambda} [P_{\alpha\gamma}^{lm}(\omega)]^* P_{\alpha\lambda}^{lm}(\omega) E_{\gamma}^{-} E_{\lambda}^{+}. \quad (19.19)$$

Если нас интересует только одна линейно поляризованная компонента излучения, рассеянного в заданном направлении, то можно, как было объяснено ранее, опустить суммирование по i в (19.18).

Если свет, рассеянный молекулярной системой (находящейся в определенном состоянии l), на которую падает монохроматический луч, разложить в спектр, то получится ряд линий, соответствующих переходам в различные конечные состояния. Линии, соответствующие переходам в конечные состояния более высокие, чем начальное состояние, имеют частоты более низкие, чем падающий луч; они называются *стоксовыми линиями*. Линии же, соответствующие переходам в конечные состояния более низкие, чем начальное состояние, имеют более высокие частоты, чем падающий луч, и называются *антистоксовыми линиями*.

§ 20. Приближение Плачека

Результаты, полученные в последних двух параграфах, могут быть упрощены с помощью адиабатического приближения. Так, можно записать волновую функцию молекулярной системы в виде произведения двух сомножителей

$$\psi_{nv}(x, X) = \chi_{nv}(X) \varphi_n(x, X). \quad (20.1)$$

Напомним, что $\varphi_n(x, X)$ — волновая функция электронов, движущихся в поле ядер, закрепленных в произвольной конфигурации X ; n — соответствующее квантовое число. Собственное значение энергии для электронного движения является функцией от X , которую мы обозначили через $\Phi_n(X)$ в § 14. С другой стороны, $\chi_{nv}(X)$ представляет собой волновую функцию ядер, движущихся в эффективном потенциале $\Phi_n(X) - \Phi_n(X^0)$ (с точностью до постоянной четвертого порядка, см. § 14), причем v — квантовое число для ядерного движения. Собственным значением энергии для состояния, описываемого функцией (20.1), является сумма

$$\Phi_n(X^0) + \varepsilon_{nv}, \quad (20.2)$$

где собственное значение ε_{nv} для ядерного движения мало по сравнению с разностями $\Phi_n(X^0) - \Phi_n(X^0)$ между различными электронными уровнями.

Рассмотрим постоянный электрический момент и поляризуемость системы на наименьшем электронном уровне, причем ядра

будем считать закрепленными в конфигурации X , так что двигаться могут только электроны. Обе рассматриваемые величины являются, очевидно, функциями X и будут обозначаться нами через $\mathbf{M}(X)$ и $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$ соответственно. Помня, что при закрепленных таким образом ядрах электронные волновые функции и собственные значения энергии равны соответственно $\varphi_n(x, X)$ и $\Phi_n(X)$, получаем непосредственно из (18.23) и (18.24) :

$$\mathbf{M}(X) = \int \varphi_0^*(x, X) \mathbf{M}(x, X) \varphi_0(x, X) dx, \quad (20.3)$$

$$P_{\alpha\beta}(\omega, X) = \frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \{ (\omega_{n0} + \omega)^{-1} \int \varphi_0^*(x, X) M_\alpha(x, X) \varphi_n(x, X) dx \times \\ \times \int \varphi_n^*(x', X) M_\beta(x', X) \varphi_0(x', X) dx' + \\ + (\omega_{n0} - \omega)^{-1} \int \varphi_0^*(x, X) M_\beta(x, X) \varphi_n(x, X) dx \times \\ \times \int \varphi_n^*(x', X) M_\alpha(x', X) \varphi_0(x', X) dx' \}, \quad (20.4)$$

где мы можем положить приближенно

$$\omega_{n0} = \frac{1}{\hbar} (\Phi_n(X^0) - \Phi_0(X^0)) \quad (20.5)$$

до тех пор, пока значения $\pm \omega$ не слишком близки ни к одной из частот ω_{n0} . Мы увидим, что если функции $\mathbf{M}(X)$ и $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$ рассматривать формально как известные, то электронные волновые функции $\varphi_n(x, X)$ уже не будут необходимы для рассмотрения оптических эффектов.

Как указывалось ранее, молекулярная система при обычных температурах практически всегда находится в состоянии, принадлежащем наинизшему электронному уровню. Это означает, что нам потребуется поляризуемость только для состояний, принадлежащих наинизшему электронному уровню, и поляризуемость перехода для таких же начальных состояний. Кроме того, мы будем рассматривать рамановское рассеяние, обусловленное изменением одного лишь ядерного движения. Следовательно, для наших целей нам необходимо рассмотреть выражение (19.17) поляризуемости перехода $P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)$ только для случая, когда как l , так и m принадлежат наинизшему электронному уровню; поэтому мы можем опустить электронное квантовое число и записать поляризуемость перехода в виде $P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega)$, где v, v' — ядерные состояния, принадлежащие наинизшему электронному уровню. Из $P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega)$ получаются поляризуемость и статическая поляризуемость, если положить последовательно $v = v'$ и $\omega = 0$.

Согласно (19.17), имеем

$$P_{\alpha\beta}^{vv'}(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_n \sum_{v''} \left\{ \frac{\langle 0 v | M_\alpha | n'' v'' \rangle \langle n'' v'' | M_\beta | 0 v' \rangle}{\omega_{n'' v'', 0 v'} + \omega} + \frac{\langle 0 v | M_\beta | n'' v'' \rangle \langle n'' v'' | M_\alpha | 0 v' \rangle}{\omega_{n'' v'', 0 v'} - \omega} \right\}, \quad (20.6)$$

где квантовые числа из (19.17) фигурируют теперь в виде пар квантовых чисел. Разобьем суммирование по n'' на две части, соответствующие двум случаям: $n'' = 0$ и $n'' \neq 0$. Во второй части можно приближенно заменить $\omega_{n''v'',0v'}$ в знаменателе величиной $\omega_{n''0}$, определенной в (20.5). Это приближение допустимо до тех пор, пока значения $\pm \omega$ не близки ни к одной из частот $\omega_{n''0}$. Таким образом, (20.6) принимает вид

$$\begin{aligned}
 P_{\alpha\beta}^{v v'}(\omega) = & \frac{1}{\hbar} \sum_{v''} \left\{ \frac{\langle 0 v | M_{\alpha} | 0 v'' \rangle \langle 0 v'' | M_{\beta} | 0 v' \rangle}{\omega_{v''v'} + \omega} + \right. \\
 & \left. + \frac{\langle 0 v | M_{\beta} | 0 v'' \rangle \langle 0 v'' | M_{\alpha} | 0 v' \rangle}{\omega_{v''v} - \omega} \right\} + \\
 & + \frac{1}{\hbar} \sum_{n'' \neq 0} \left\{ \frac{\sum_{v''} \langle 0 v | M_{\alpha} | n'' v'' \rangle \langle n'' v'' | M_{\beta} | 0 v' \rangle}{\omega_{n''0} + \omega} + \right. \\
 & \left. + \frac{\sum_{v''} \langle 0 v | M_{\beta} | n'' v'' \rangle \langle n'' v'' | M_{\alpha} | 0 v' \rangle}{\omega_{n''0} - \omega} \right\}, \quad (20.7)
 \end{aligned}$$

где $\omega_{v''v'}$, $\omega_{v''v}$ в первой сумме — частоты перехода между колебательными состояниями ядер, принадлежащими наинизшему электронному уровню. В последней формуле оператор дипольного момента является функцией $\mathbf{M}(x, X)$ как электронных, так и ядерных координат, и матричные элементы должны быть образованы с помощью полных волновых функций вида (20.1). Однако в соответствии с (20.3) мы непосредственно убеждаемся, что первая сумма в (20.7) может быть написана следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\hbar} \sum_{v''} \left\{ \frac{\langle v | M_{\alpha}(X) | v'' \rangle \langle v'' | M_{\beta}(X) | v' \rangle}{\omega_{v''v'} + \omega} + \right. \\
 \left. + \frac{\langle v | M_{\beta}(X) | v'' \rangle \langle v'' | M_{\alpha}(X) | v' \rangle}{\omega_{v''v} - \omega} \right\}, \quad (20.8)
 \end{aligned}$$

где матричные элементы должны быть теперь образованы с помощью колебательных волновых функций $\chi_{0v''}(X)$ ядер. Сравнивая эту формулу с (19.17), мы видим: в том, что касается этой части (20.7), система ведет себя как чисто ядерная, причем оператор дипольного момента равен $\mathbf{M}(X)$, а волновыми функциями и собственными значениями энергии для ядерного движения являются те, которые отвечают наинизшему электронному уровню. Выражение (20.8) обычно называют *ионной частью поляризуемости*.

Что касается остающейся части (20.7), то рассмотрим типичный член

$$\frac{\sum_{v''} \langle 0 v | M_{\alpha} | n'' v'' \rangle \langle n'' v'' | M_{\beta} | 0 v' \rangle}{\omega_{n''0} + \omega}. \quad (20.9)$$

Выражая матричные элементы явно, можно переписать (20.9) в следующем виде :

$$\frac{1}{\omega_{n''_0} + \omega} \sum_{v''} \int dx \int dX \int dx' \int dX' \{ \varphi_0^*(x, X) \chi_{0v''}^*(X) M_\alpha(x, X) \varphi_{n''}(x, X) \times \\ \times \chi_{n''v''}(X) \varphi_{n''}^*(x', X') \chi_{n''v''}^*(X') M_\beta(x', X') \varphi_0(x', X') \chi_{0v''}(X') \}. \quad (20.10)$$

Поскольку величины $\chi_{n''v''}(X)$ для различных значений v'' (при фиксированном значении n'') образуют полный набор функций по X , имеем соотношение полноты

$$\sum_{v''} \chi_{n''v''}(X) \chi_{n''v''}^*(X') = \delta(X - X'). \quad (20.11)$$

Используя это соотношение в (20.10) и выполняя интегрирование по X' , приводим (20.10) к виду

$$\frac{1}{\omega_{n''_0} + \omega} \int dx \int dx' \int dX \{ \varphi_0^*(x, X) \chi_{0v''}^*(X) M_\alpha(x, X) \varphi_{n''}(x, X) \varphi_{n''}^*(x', X) \times \\ \times M_\beta(x', X) \varphi_0(x', X) \chi_{0v''}(X) \} = \\ = \int \chi_{0v''}^*(X) \{ (\omega_{n''_0} + \omega)^{-1} \int \varphi_0^*(x, X) M_\alpha(x, X) \varphi_{n''}(x, X) dx \times \\ \times \int \varphi_{n''}^*(x', X) M_\beta(x', X) \varphi_0(x', X) dx' \} \chi_{0v''}(X) dX. \quad (20.12)$$

Выражая таким образом все члены второй суммы в (20.7) и сопоставляя с (20.4), найдем, что эта часть поляризуемости является просто матричным элементом функции $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$, образованным с помощью колебательных волновых функций $\chi_{0v''}(X)$ и $\chi_{0v''}^*(X)$, т. е.

$$\langle v | P_{\alpha\beta}(\omega, X) | v' \rangle \quad (20.13)$$

Эта величина носит название *электронной части поляризуемости*.

Вклады ионной части (20.8) и электронной части (20.13) в статическую поляризуемость ($v' = v$, $\omega = 0$) для ионных кристаллов имеют, грубо, одинаковый порядок величины. Следовательно, при $|\omega| \gg \omega_{v''}$ величина (20.8) становится очень малой по сравнению с (20.13), и ею можно пренебречь. На опыте частота падающего света, используемого при измерении рамановского рассеяния, всегда велика по сравнению с частотами переходов $\omega_{v''}$ между колебательными состояниями. Следовательно, для практических целей можно опустить ионную часть при рассмотрении поляризуемости перехода, так что мы имеем

$$P_{\alpha\beta}^{E''}(\omega) = \langle v | P_{\alpha\beta}(\omega, X) | v' \rangle \quad (v \neq v') \quad (20.14)$$

Подставляя это выражение в (19.18) и (19.19), получаем для «угловой» и полной интенсивности рамановского рассеяния соответственно

следующие выражения :

$$\frac{(\omega + \omega_{\nu\nu'})^4}{2\pi c^3} \sum_i \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} \eta_\alpha^i \eta_\beta^i \langle v' | P_{\alpha\gamma}^* (\omega, X) | v \rangle \langle v | P_{\beta\lambda} (\omega, X) | v' \rangle E_{\gamma}^- E_{\lambda}^+ d\Omega, \quad (20.15)$$

$$\frac{4(\omega + \omega_{\nu\nu'})^4}{3c^3} \sum_{\alpha\gamma\lambda} \langle v' | P_{\alpha\gamma}^* (\omega, X) | v \rangle \langle v | P_{\alpha\lambda} (\omega, X) | v' \rangle E_{\gamma}^- E_{\lambda}^+. \quad (20.16)$$

Для получения экспериментально наблюдаемых интенсивностей мы должны усреднить эти выражения по «тепловому» распределению квантовых чисел v начального состояния.

Складывая (20.8) с (20.13) и полагая $v' = v$, получаем следующее выражение для поляризуемости :

$$P_{\alpha\beta}^{rs}(\omega) = \langle v | P_{\alpha\beta}(\omega, X) | v \rangle + \left[\frac{1}{\hbar} \sum_{v'' \neq v} \left\{ \frac{\langle v | M_\alpha(X) | v'' \rangle \langle v'' | M_\beta(X) | v \rangle}{\omega_{v''v} + \omega} + \frac{\langle v | M_\beta(X) | v'' \rangle \langle v'' | M_\alpha(X) | v \rangle}{\omega_{v''v} - \omega} \right\} \right]. \quad (20.17)$$

При рассмотрении преломляющих свойств в инфракрасной области электронная и ионная части сравнимы по величине, так что ни одной из них нельзя пренебречь. Однако поскольку $|\omega|$ в инфракрасной области мало по сравнению с электронными частотами переходов ω_{n0} , можно положить без большой ошибки $\omega = 0$ в электронной части [см. выражение для $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$]. Кроме того, если мы разложим $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$ в ряд Тэйлора по $X - X^0$, то постоянный член оказывается гораздо более существенным, чем последующие члены [заметим, что это рассуждение неприменимо к $\mathbf{M}(X)$, так как в ионную часть входят только недиагональные матричные элементы $\mathbf{M}(X)$, а в них постоянный член не дает вклада]. Поэтому в инфракрасной области имеем приближенно

$$P_{\alpha\beta}^{rs}(\omega) = P_{\alpha\beta}(0, X^0) + \frac{1}{\hbar} \sum_{v'' \neq v} \left\{ \frac{\langle v | M_\alpha(X) | v'' \rangle \langle v'' | M_\beta(X) | v \rangle}{\omega_{v''v} + \omega} + \frac{\langle v | M_\beta(X) | v'' \rangle \langle v'' | M_\alpha(X) | v \rangle}{\omega_{v''v} - \omega} \right\}. \quad (20.18)$$

Электронная часть — практически постоянная, не зависящая ни от частоты, ни от температуры (так как она не зависит от v).

Чтобы учесть эффект поглощения, достаточно прибавить к поляризуемости (20.18) выражение (18.46) для $R_{\alpha\beta}^{rs}(\omega)$. При рассмотрении инфракрасной оптики можно ограничить суммирование в (18.46)

состояниями, принадлежащими наименьшему электронному уровню, так как остальные члены приводят к поглощению только при гораздо более высоких электронных частотах $\omega_{\nu\sigma}$. Все матричные элементы в удержанных членах могут быть выражены через функцию $\mathbf{M}(X)$, что приводит к формуле

$$R_{\alpha\beta}^{mn}(\omega) = \frac{i\pi}{\hbar} \sum_{\nu''} \left\{ \langle v | M_{\alpha}(X) | \nu'' \rangle \langle \nu'' | M_{\beta}(X) | v \rangle \delta(\omega + \omega_{\nu''v}) - \right. \\ \left. - \langle v | M_{\beta}(X) | \nu'' \rangle \langle \nu'' | M_{\alpha}(X) | v \rangle \delta(\omega - \omega_{\nu''v}) \right\}. \quad (20.19)$$

В практических приложениях мы должны усреднять (20.18) и (20.19) по «тепловому» распределению квантовых чисел ν .

§ 21. Разложение оптических параметров и классификация оптических эффектов

В приближении Плачека различные оптические эффекты зависят только от $\mathbf{M}(X)$, $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$ и волновых функций ядерного движения на наименьшем электронном уровне. В этой связи движение ядер обычно рассматривается в гармоническом приближении с помощью нормальных координат. Обзор оптических эффектов и их классификация получаются прежде всего путем разложения функций $\mathbf{M}(X)$ и $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$ в ряды Тэйлора по нормальным координатам:

$$\mathbf{M}(X) = \mathbf{M}(X^0) + \sum_j \mathbf{M}(j) q_j + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \mathbf{M}(j, j') q_j q_{j'} + \dots, \quad (21.1)$$

$$P_{\alpha\beta}(\omega, X) = P_{\alpha\beta}(\omega, X^0) + \sum_j P_{\alpha\beta}(j) q_j + \frac{1}{2} \sum_{jj'} P_{\alpha\beta}(j, j') q_j q_{j'} + \dots, \quad (21.2)$$

где подразумевается, что коэффициенты симметричны по индексам:

$$\mathbf{M}(j, j') = \mathbf{M}(j', j), \quad P_{\alpha\beta}(j, j') = P_{\alpha\beta}(j', j) \text{ и т. д.} \quad (21.3)$$

Заметим, что формулы как для интенсивности рамановского рассеяния, так и для тензоров поляризуемости [см. (20.15), (20.16), (20.18) и (20.19)] зависят от произведений матричных элементов типа

$$\langle v | A(q) | \nu' \rangle \langle \nu' | B(q) | v \rangle, \quad (21.4)$$

где $A(q)$ и $B(q)$ — компоненты $\mathbf{M}(X)$ или $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$ и потому, согласно (21.1) и (21.2), могут быть выражены в виде рядов Тэйлора:

$$A(q) = A_0 + \sum_j A_j q_j + \frac{1}{2} \sum_{jj'} A_{jj'} q_j q_{j'} + \dots \quad (A_{jj'} = A_{j'j}), \quad (21.5)$$

$$B(q) = B_0 + \sum_j B_j q_j + \frac{1}{2} \sum_{jj'} B_{jj'} q_j q_{j'} + \dots \quad (B_{jj'} = B_{j'j}).$$

Заметим, в частности, что для нахождения требуемых «тепловых» средних в оптических формулах необходимо усреднять произведения вида (21.4) по v при фиксированной частоте перехода $\omega_{v'v}$, так как в случае рамановского рассеяния нас интересует «тепловое» среднее значение интенсивности заданной линии (т. е. линии с фиксированным сдвигом частоты). В случае поляризуемостей указанные произведения умножаются на коэффициенты [а именно, на $1/(\omega_{v'v} \pm \omega)$ в (20.18) и $\delta(\omega \pm \omega_{v'n})$ в (20.19)], зависящие только от частоты перехода, и потому нужно произвести «тепловое» усреднение лишь этих произведений при фиксированных частотах перехода.

В гармоническом приближении квантовое число v означает набор осцилляторных квантовых чисел v_j ($j = 1, 2, \dots, 3n$), причем каждой нормальной координате отвечает одно квантовое число. Переходы могут быть расклассифицированы по различным порядкам в соответствии с полным числом скачков, совершаемых всеми осцилляторами. Так, переход от $v(v_1, v_2, \dots, v_{3n})$ к $v'(v'_1, v'_2, \dots, v'_{3n})$ называется переходом порядка r , где

$$r = \sum_j |v_j - v'_j|. \quad (21.6)$$

Для этого перехода матричный элемент произведения $q_j^\alpha q_j^\beta \dots q_j^\gamma \dots$ отличен от нуля только в тех случаях, когда показатели α, β, γ и т. д. соответственно равны или больше $|v_j - v'_j|, |v'_j - v_j|$ и т. д. Отсюда непосредственно следует, что для перехода порядка r члены в $A(q)$ и $B(q)$, имеющие порядок более низкий, чем r , не дают вклада в их матричные элементы; главные вклады в эти матричные элементы получают от членов порядка r :

$$q_j^{|v_j - v'_j|} q_j^{|v'_j - v_j|} \dots,$$

так как члены еще более высоких порядков гораздо меньше.

Переходы первого порядка обусловлены одиночным скачком (либо вверх, либо вниз) одного из осцилляторов, причем частоты переходов равны $\pm \omega_j$ ($j = 1, 2, \dots, 3n$). Если пренебречь вкладом более высоких порядков, то значение (21.4) для переходов первого порядка, очевидно, равно

$$\begin{aligned} \langle v | A(q) | v' \rangle \langle v' | B(q) | v \rangle = \\ = \langle v_j | A_j q_j | v_j \pm 1 \rangle \langle v_j \pm 1 | B_j q_j | v_j \rangle = \\ = A_j B_j \langle v_j | q_j | v_j \pm 1 \rangle \langle v_j \pm 1 | q_j | v_j \rangle. \quad (21.7) \end{aligned}$$

Верхний и нижний знаки отвечают частотам перехода $-\omega_j$ и ω_j соответственно. С помощью табл. 28 (стр. 208) легко находим «тепловые» средние значения:

Переходы первого порядка

$\{\langle v A(q) v' \rangle \langle v' B(q) v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$\omega_{vv'}$
$A_j B_j \begin{cases} e^{-\beta_j} C_j \\ C_j \end{cases}$	$\begin{matrix} \omega_j \\ -\omega_j \end{matrix}$

(21.8)

Переходы второго порядка обусловлены либо двойным скачком одного осциллятора, либо одиночными скачками двух различных осцилляторов; частоты переходов являются соответственно *частотами обертонов* $\pm 2\omega_j$ или комбинационными частотами $\pm(\omega_j + \omega_{j'})$ (*суммарные частоты*) и $\pm(\omega_j - \omega_{j'})$ (*разностные частоты*). Для переходов второго порядка необходимо удерживать в (21.4) только члены второго порядка из $A(q)$ и $B(q)$; таким путем находим

$\langle v A(q) v' \rangle \langle v' B(q) v \rangle$	$\omega_{vv'}$
$\frac{1}{4} A_{jj} B_{jj} \langle v_j q_j^2 v_j \pm 2 \rangle \langle v_j \pm 2 q_j^2 v_j \rangle$	$\mp 2\omega_j$
$\{A_{jj'} \langle v_j q_j v_j \pm 1 \rangle \langle v_{j'} q_{j'} v_{j'} \pm 1 \rangle\} \times$	(21.9)
$\times \{B_{jj'} \langle v_j \pm 1 q_j v_j \rangle \langle v_{j'} \pm 1 q_{j'} v_{j'} \rangle\}$	$\mp \omega_j \mp \omega_{j'}$
$\{A_{jj'} \langle v_j q_j v_j \pm 1 \rangle \langle v_{j'} q_{j'} v_{j'} \mp 1 \rangle\} \times$	
$\times \{B_{jj'} \langle v_j \pm 1 q_j v_j \rangle \langle v_{j'} \mp 1 q_{j'} v_{j'} \rangle\}$	$\mp \omega_j \mp \omega_{j'}$

где в каждом случае следует брать либо все верхние, либо все нижние знаки. «Тепловые» средние значения, полученные с помощью табл. 28, приведены ниже.

Переходы второго порядка

$\{\langle v A(q) v' \rangle \langle v' B(q) v \rangle\}_{\text{ср.}}$	$\omega_{vv'}$
$\frac{1}{2} A_{jj} B_{jj} \begin{cases} e^{-2\beta_j} C_j^2 \\ C_j^2 \end{cases}$	$\begin{matrix} 2\omega_j \\ -2\omega_j \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} 2\omega_j \\ -2\omega_j \end{matrix}} \right\} \text{Обертоны}$
$A_{jj'} B_{jj'} \begin{cases} e^{-(\beta_j + \beta_{j'})} C_j C_{j'} \\ C_j C_{j'} \end{cases}$	$\begin{matrix} (\omega_j + \omega_{j'}) \\ (-\omega_j - \omega_{j'}) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (\omega_j + \omega_{j'}) \\ (-\omega_j - \omega_{j'}) \end{matrix}} \right\} \text{Суммарные частоты}$
$A_{jj'} B_{jj'} \begin{cases} e^{-\beta_j} C_j C_{j'} \\ e^{-\beta_{j'}} C_j C_{j'} \end{cases}$	$\begin{matrix} (\omega_j - \omega_{j'}) \\ (-\omega_j + \omega_{j'}) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} (\omega_j - \omega_{j'}) \\ (-\omega_j + \omega_{j'}) \end{matrix}} \right\} \text{Разностные частоты}$

(21.10)

Если для некоторого конкретного перехода значение, приведенное в (21.8) или (21.10), равно нулю, то мы называем этот переход *запрещенным* для рассматриваемого оптического эффекта. Поскольку в вышеприведенных формулах мы последовательно пренебрегли вкладом более высоких порядков, то вклад запрещенного перехода не равен нулю, а только аномально мал. Так, если $M(j)$ [см. (21.1)] равно нулю, то применительно к поляризуемости переходы первого порядка $\pm \omega_j$ запрещены; тогда для получения конечного вклада мы должны будем перейти к членам третьего порядка в $M(X)$.

Оптические эффекты могут быть расклассифицированы в соответствии с порядками лежащих в их основе переходов. Так, спектр рамановского рассеяния первого порядка состоит из линий с частотами $|\omega \pm \omega_j|$, а спектр рамановского рассеяния второго порядка — из линий с частотами $|\omega \pm 2\omega_j|$, $|\omega \pm (\omega_j + \omega_{j'})|$ и $|\omega \pm (\omega_j - \omega_{j'})|$. Аналогично если использовать поляризуемость (20.18) для рассмотрения преломляющих свойств, то мы получим дисперсию первого порядка, соответствующую дисперсионной частоте $|\omega_j|$, и дисперсию второго порядка, соответствующую дисперсионным частотам $|2\omega_j|$ и $|\omega_j \pm \omega_{j'}|$. С помощью прямого вычисления можно получить интенсивность рамановского рассеяния и дисперсионную формулу первого и второго порядков, подставляя (21.8) и (21.10) в формулы (20.15), (20.16), (20.18) и (20.19). Для кристаллов, однако, имеют место очень жесткие правила отбора, так что значительное большинство переходов является запрещенным. Поэтому мы не будем рассматривать оптические формулы в явном виде до гл. 7, где они будут подробно выведены специально для кристаллических решеток.

Один интересный частный результат может быть, однако, здесь рассмотрен; он состоит в том, что поляризуемость первого порядка не зависит от температуры. Так, если в (20.18) отбросить все члены, кроме тех, которые отвечают переходам первого порядка, и вывести «тепловое» среднее с помощью (21.8), то оказывается, что поляризуемость первого порядка равна

$$\begin{aligned} \{P_{\alpha\beta}^{pp}(\omega)\}_{\text{cr.}} &= P_{\alpha\beta}(0, X^0) + \\ &+ \frac{1}{\hbar} \sum_j M_\alpha(j) M_\beta(j) \left\{ \frac{e^{-\beta_j}}{-\omega_j + \omega} + \frac{e^{-\beta_j}}{-\omega_j - \omega} + \frac{1}{\omega_j + \omega} + \frac{1}{\omega_j - \omega} \right\} C_j = \\ &= P_{\alpha\beta}(0, X^0) + \frac{1}{\hbar} \sum_j M_\alpha(j) M_\beta(j) (1 - e^{-\beta_j}) C_j \left(\frac{2\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \right). \end{aligned} \quad (21.11)$$

Используя явное выражение (16.16) для C_j , найдем, что $\{P_{\alpha\beta}^{pp}(\omega)\}_{\text{cr.}}$ сводится к не зависящему от температуры выражению

$$\{P_{\alpha\beta}^{pp}(\omega)\}_{\text{cr.}} = P_{\alpha\beta}(0, X^0) + \sum_j \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (21.12)$$

Аналогичным образом находим для антиэрмитовой части (20.19) выражение

$$\begin{aligned} \{R_{\alpha\beta}^{zv}(\omega)\}_{\text{ср.}} &= \frac{i\pi}{\hbar} \sum_j M_\alpha(j) M_\beta(j) \times \\ &\times \{e^{-\beta_j} \delta(\omega - \omega_j) - e^{-\beta_j} \delta(\omega + \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j) - \delta(\omega - \omega_j)\} C_j = \\ &= \frac{i\pi}{2} \sum_j M_\alpha(j) M_\beta(j) \left(\frac{1}{\omega_j}\right) \{\delta(\omega + \omega_j) - \delta(\omega - \omega_j)\}, \quad (12.13) \end{aligned}$$

которое также не зависит от температуры.

Можно отметить, что для ионных кристаллов следует ожидать особенно больших значений членов первого порядка в разложении $\mathbf{M}(X)$. Так, рассмотрим идеализированную модель, в которой ионы являются жесткими образованиями, недеформируемыми при смещениях ионов. Математически эту модель можно выразить следующим образом: пусть Z_k — атомный номер ядра k , а $X_\alpha(k)$ — его координаты. Допущение о жесткости ионов означает, что каждому ядру k постоянно принадлежат $Z_k - z_k$ (z_k — ионный заряд) электронов с координатами $x_\alpha(k, s)$ ($s = 1, 2, \dots, Z_k - z_k$) такими, что электронная волновая функция $\varphi_0(x, X)$ является функцией $\varphi(x')$ только относительных координат

$$x'_\alpha(k, s) = x_\alpha(k, s) - X_\alpha(k). \quad (21.14)$$

Оператор электрического момента $\mathbf{M}(x, X)$, очевидно, равен

$$\mathbf{M}(x, X) = e \sum_k \left\{ Z_k \mathbf{X}(k) - \sum_{s=1}^{Z_k - z_k} \mathbf{x}(k, s) \right\} = e \sum_k z_k \mathbf{X}(k) - e \sum_{k,s} \mathbf{x}'(k, s). \quad (21.15)$$

Образуя функцию $\mathbf{M}(X)$, согласно (20.3), с помощью электронной волновой функции $\varphi(x')$, имеем

$$\mathbf{M}(X) = \sum_k (z_k e) \mathbf{u}(k) + \mathbf{M}(X^0), \quad (21.16)$$

где $\mathbf{M}(X^0)$ — постоянный член, равный

$$e \sum_k z_k \mathbf{X}^0 - e \sum_{k,s} \int \varphi^*(x') \mathbf{x}'(k, s) \varphi(x') dx'. \quad (21.17)$$

Из (21.16) видно, что с точностью до несущественного постоянного члена разложение $\mathbf{M}(X)$ состоит только из линейных членов [это, разумеется, имеет место и в том случае, когда разложение производится по нормальным координатам, поскольку они связаны с $\mathbf{u}(k)$ линейными преобразованиями]; линейные члены дают просто электрический момент, обусловленный смещениями ионных зарядов.

Иными словами, ионные заряды непосредственно дают вклад только в эффекты первого порядка. С другой стороны, эффекты первого порядка в неионных кристаллах и эффекты высших порядков как в ионных, так и в неионных кристаллах обусловлены деформацией электронных облаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Born M., Oppenheimer R., Ann. d. Phys., **84**, 457 (1927).
2. Dirac P. A. M., The Principles of Quantum Mechanics, Oxford, 3rd ed., 1947 (см. перевод первого издания: Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, изд. 2, М.—Л., 1937).

МЕТОД ДЛИННЫХ ВОЛН

§ 22. Геометрия идеальных решеток

Для общего рассмотрения в этой и последующих главах существенно систематизированная схема обозначений. Итак, сведем воедино общие обозначения, которые уже вводились несколько случайным образом в части I (особенно в § 6 и 11).

Начнем с простейшей пространственной периодической структуры — с решетки Бравэ, которая строится из трех *базисных векторов*: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (не лежащих в одной плоскости). Точки решетки, определяемые формулой

$$\mathbf{x}(l) = l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3 \quad (l^1, l^2, l^3 \text{ — целые числа}), \quad (22.1)$$

расположены в углах *ячеек решетки*, представляющих собой параллелепипеды, ограниченные ребрами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$. Целые числа (l^1, l^2, l^3) , называемые *индексами ячейки*, иногда будут для простоты обозначаться одной буквой l . Если в точках решетки Бравэ помещаются тождественные атомы, то мы имеем простую кристаллическую решетку.

В общем случае кристаллические решетки имеют сложную структуру, состоящую из некоторого числа взаимопроникающих решеток Бравэ тождественной структуры (т. е. решеток с тождественными базисными векторами). Точки различных составляющих решеток Бравэ могут быть заняты атомами одного и того же или разных типов (например, алмаз и NaCl соответственно). Таким образом, в пределах ячейки (сложной) решетки находится некоторое число атомов, по одному от каждой составляющей решетки Бравэ. Эти атомы образуют, как принято говорить, *базис* решетки. Если наглядно представить простую решетку как периодическое повторение одиночного атома, то сложную решетку можно рассматривать, как повторение целой группы атомов, образующих базис.

Таким образом, в общем случае радиус-векторы ядер в идеальной кристаллической решетке могут быть представлены следующим образом:

$$\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ - \end{pmatrix} + \mathbf{x} \begin{pmatrix} - \\ k \end{pmatrix} = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(k), \quad (22.2)$$

где черточки могут быть опущены, как указано, если смысл формулы не вызывает сомнений; здесь k — индекс базиса, отличающий различные ядра в ячейке и принимающий значения $0, 1, \dots, (n-1)$, где n — число ядер в базисе. Для определенности иногда бывает удобно выбрать начало координат так, чтобы

$$\mathbf{x}(0) = 0. \quad (22.3)$$

Выразим $\mathbf{x}(k)$ через базисные векторы

$$\mathbf{x}(k) = \lambda^1(k) \mathbf{a}_1 + \lambda^2(k) \mathbf{a}_2 + \lambda^3(k) \mathbf{a}_3 \quad (22.4)$$

и потребуем, чтобы было

$$0 \leq \lambda^i(k) < 1 \quad (i = 1, 2, 3). \quad (22.5)$$

Если назвать ячейку, ограниченную векторами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, проведенными из начала координат, *нулевой ячейкой*, то требование (22.5) означает просто, что индексы ячейки равны нулю для всех ядер, находящихся в нулевой ячейке.

Любой радиус-вектор (имеющий размерность длины) можно удобно выразить с помощью базисных векторов

$$\mathbf{x}(\xi) = \xi^1 \mathbf{a}_1 + \xi^2 \mathbf{a}_2 + \xi^3 \mathbf{a}_3, \quad (22.6)$$

где компоненты (ξ^1, ξ^2, ξ^3) — безразмерные числа. С другой стороны, обратные базисные векторы

$$\mathbf{b}^1 = \frac{[\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}^2 = \frac{[\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}{\mathbf{a}_2 [\mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1]}, \quad \mathbf{b}^3 = \frac{[\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]}{\mathbf{a}_3 [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2]} \quad (22.7)$$

имеют размерность обратной длины. Эти два взаимно дополнительных набора базисных векторов удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\mathbf{b}^\alpha \mathbf{a}_\beta = \delta_{\alpha\beta} \quad \left(\text{символ Кронекера } \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0, & \alpha \neq \beta \\ 1, & \alpha = \beta \end{cases} \right). \quad (22.8)$$

Вектор, имеющий размерность обратной длины, иногда описывается как принадлежащий обратному пространству; такой вектор может быть выражен через обратные базисные векторы:

$$\mathbf{y}(\eta) = \eta_1 \mathbf{b}^1 + \eta_2 \mathbf{b}^2 + \eta_3 \mathbf{b}^3, \quad (22.9)$$

где компоненты (η_1, η_2, η_3) — безразмерные числа. Если эти компоненты целочисленны, то удобно пользоваться другим набором букв $h(h_1, h_2, h_3)$. Векторы $\mathbf{y}(h)$ для всех возможных значений h образуют в обратном пространстве решетку Бравэ, называемую *обратной решеткой*.

Компоненты векторов $\mathbf{x}(\xi)$ и $\mathbf{y}(\eta)$ могут быть получены путем скалярного умножения последних на соответствующий дополнительный набор базисных векторов

$$\mathbf{b}^a \mathbf{x}(\xi) = \mathbf{b}^a (\xi^1 \mathbf{a}_1 + \xi^2 \mathbf{a}_2 + \xi^3 \mathbf{a}_3) = \xi^a, \quad (22.10)$$

$$\mathbf{a}_a \mathbf{y}(\eta) = \mathbf{a}_a (\eta_1 \mathbf{b}^1 + \eta_2 \mathbf{b}^2 + \eta_3 \mathbf{b}^3) = \eta_a. \quad (22.11)$$

Эти соотношения непосредственно следуют из (22.8). Аналогично с помощью (22.8) находим

$$\mathbf{x}(\xi) \mathbf{y}(\eta) = \xi^1 \eta_1 + \xi^2 \eta_2 + \xi^3 \eta_3 = (\xi \eta). \quad (22.12)$$

Читатели, знакомые с тензорным исчислением, сообразят, что векторы $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ могут рассматриваться как набор ковариантных базисных векторов, а векторы $\mathbf{b}^1, \mathbf{b}^2, \mathbf{b}^3$ — как соответствующие контравариантные базисные векторы. Величины ξ^i и η_i являются соответственно контра- и ковариантными компонентами. Верхние и нижние индексы введены в каждом случае в соответствии с обычными обозначениями тензорного исчисления. С помощью базисных векторов можно образовать метрические коэффициенты

$$g_{\alpha\beta} = \mathbf{a}_\alpha \mathbf{a}_\beta, \quad (22.13)$$

$$g^{a\beta} = \mathbf{b}^a \mathbf{b}^\beta, \quad (22.14)$$

$$g_a^\beta = \mathbf{a}_a \mathbf{b}^\beta (= \delta_{a\beta}). \quad (22.15)$$

Используя эти коэффициенты, можно написать

$$\mathbf{x}(\xi) \mathbf{x}(\xi') = \sum_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta} \xi^\alpha \xi'^\beta; \quad (22.16)$$

$$\mathbf{y}(\eta) \mathbf{y}(\eta') = \sum_{\alpha\beta} g^{a\beta} \eta_a \eta'_\beta. \quad (22.17)$$

Из (22.12) следует, что скалярное произведение вектора решетки $\mathbf{x}(l)$ и вектора обратной решетки $\mathbf{y}(h)$ является целым числом. Благодаря этому обстоятельству, как мы видели в § 6, векторы обратной решетки можно использовать для характеристики волн в решетке, удовлетворяющих периодическому граничному условию. В последующем изложении мы приведем и некоторые другие примеры использования векторов обратной решетки.

Заметим, что если $\mathbf{y}(h)$ — вектор обратной решетки, то функция

$$\exp \{2\pi i \mathbf{y}(h) \mathbf{x}\} \quad (22.18)$$

периодична по \mathbf{x} (относительно $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$), так как очевидно, что при добавлении к \mathbf{x} вектора решетки $\mathbf{x}(l)$ эта функция остается неизменной. В действительности функции (22.18), соответствующие всем возможным векторам обратной решетки, образуют полный набор функций, по которым можно разложить все такие периодические функции. Рассмотрим, таким образом, периодическую функцию $f(\mathbf{x})$. Если пользоваться компонентами ξ^1, ξ^2, ξ^3 вектора \mathbf{x} в качестве аргументов, то функция $f(\xi^1, \xi^2, \xi^3)$, по определению, периодична

по всем трем переменным ξ^1, ξ^2, ξ^3 с периодом, равным единице. Следовательно, ее можно разложить в ряд Фурье

$$f(\xi^1, \xi^2, \xi^3) = \sum_{\mathbf{h}} g(\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3) e^{2\pi i (h_1 \xi^1 + h_2 \xi^2 + h_3 \xi^3)}, \quad (22.19)$$

где коэффициенты равны

$$g(\mathbf{h}_1, \mathbf{h}_2, \mathbf{h}_3) = \int_0^1 d\xi^1 \int_0^1 d\xi^2 \int_0^1 d\xi^3 \{ f(\xi^1, \xi^2, \xi^3) e^{-2\pi i (h_1 \xi^1 + h_2 \xi^2 + h_3 \xi^3)} \}. \quad (22.20)$$

Индексы (h_1, h_2, h_3) можно рассматривать как компоненты вектора обратной решетки $\mathbf{y}(\mathbf{h})$. Тогда из (22.12) сразу следует, что (22.19) может быть также выражено непосредственно через вектор \mathbf{x}

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{h}} g(\mathbf{y}) e^{2\pi i \mathbf{y}(\mathbf{h})\mathbf{x}}. \quad (22.21)$$

Аналогично можно (22.20) привести к виду

$$g(\mathbf{y}) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{по ячейке}} f(\mathbf{x}) e^{-2\pi i \mathbf{y}\mathbf{x}} d\mathbf{x}, \quad (22.22)$$

где v_a — объем ячейки решетки; $d\mathbf{x}$ — элемент объема $dx_1 dx_2 dx_3$. Множитель $1/v_a$ возникает за счет якобиана, вводимого при замене переменных интегрирования ξ^1, ξ^2, ξ^3 на x_1, x_2, x_3 . Действительно, обозначая декартовы компоненты базисных векторов значками сверху, имеем

$$\begin{aligned} x_1 &= \xi^1 a_1^1 + \xi^2 a_2^1 + \xi^3 a_3^1, \\ x_2 &= \xi^1 a_1^2 + \xi^2 a_2^2 + \xi^3 a_3^2, \\ x_3 &= \xi^1 a_1^3 + \xi^2 a_2^3 + \xi^3 a_3^3. \end{aligned} \quad (22.23)$$

Чтобы произвести переход от $d\xi^1 d\xi^2 d\xi^3$ к $d\mathbf{x} = dx_1 dx_2 dx_3$, необходимо ввести якобиан $\partial(\xi^1, \xi^2, \xi^3)/\partial(x_1, x_2, x_3)$, являющийся обратной величиной от

$$\frac{\partial(x_1, x_2, x_3)}{\partial(\xi^1, \xi^2, \xi^3)} = \begin{vmatrix} a_1^1 & a_2^1 & a_3^1 \\ a_1^2 & a_2^2 & a_3^2 \\ a_1^3 & a_2^3 & a_3^3 \end{vmatrix} = \mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] = v_a. \quad (22.24)$$

Выражение (22.21) представляет собой наиболее удобный вид разложения Фурье для функции, обладающей периодичностью кристаллической решетки.

Любые три произвольно выбранные точки решетки Бравэ определяют *кристаллическую плоскость*. Поскольку все точки решетки Бравэ структурно эквивалентны, то эти три точки должны повторяться на плоскости неограниченное число раз; таким образом, кристаллическая плоскость в идеальной бесконечной решетке всегда должна содержать бесконечное число точек решетки. Если через

каждую точку решетки провести плоскость, параллельную заданной кристаллической плоскости, то все точки решетки разобьются на систему параллельных кристаллических плоскостей. Из взаимной эквивалентности точек решетки следует, что полученные таким образом плоскости эквидистантны. Такая система кристаллических плоскостей характеризуется индексами Миллера, которые определены следующим образом. Рассмотрим две точки решетки, отстоящие одна от другой на \mathbf{a}_1 . Поскольку обе точки сами лежат на кристаллических плоскостях, соединительный вектор \mathbf{a}_1 пересекается промежуточными плоскостями на некоторое число равных отрезков. Тогда число этих отрезков h_1 представляет собой первый индекс Миллера. Аналогично, рассматривая разбиение векторов $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, получаем еще два индекса h_2, h_3 .

Набору кристаллических плоскостей можно сопоставить вектор обратной решетки, компонентами которого являются соответствующие индексы Миллера. Тогда уравнения, описывающие эти плоскости, могут быть непосредственно записаны в виде

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y}(h) = \xi^1 h_1 + \xi^2 h_2 + \xi^3 h_3 = \text{целое число.} \quad (22.25)$$

Чтобы убедиться в правильности этих уравнений, заметим прежде всего, что плоскости (22.25) действительно содержат все точки решетки, так как каждый вектор решетки $\mathbf{x}(l)$, очевидно, удовлетворяет уравнению вида (22.25), причем соответствующее целое число в правой части равно

$$l^1 h_1 + l^2 h_2 + l^3 h_3.$$

При переходе от точки решетки $\mathbf{x}(l)$ к точке $\mathbf{x}(l) + \mathbf{a}_1$ это целое число увеличивается на h_1 . Это означает, что вторая точка находится на h_1 -ой плоскости, считая от первой точки, и, следовательно, соединительный вектор \mathbf{a}_1 делится промежуточными плоскостями на h_1 отрезков. Из этого следует, что целые числа h_1, h_2, h_3 действительно являются индексами Миллера.

Мы ввели решетку Бравэ, рассматривая базисные векторы как заданные. Обратная задача — определение базисных векторов для заданной решетки Бравэ — не имеет однозначного решения. В действительности, число различных способов выбора базисных векторов не ограничено. Так, рассмотрим любую кристаллическую плоскость в решетке Бравэ; точки решетки на этой плоскости образуют двумерную решетку. Если выбрать в качестве $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ два базисных вектора этой двумерной решетки, то *любой* вектор, соединяющий точку решетки на этой плоскости с точкой решетки на одной из двух соседних ей плоскостей, может быть выбран в качестве \mathbf{a}_3 . Число таких способов выбора, очевидно, не ограничено. В общей теории кристаллов выбор базисных векторов обычно является несущественным. В специальных приложениях выбор их диктуется соображениями удобства.

§ 23. Модель бесконечной решетки и общие соотношения инвариантности

В действительности мы, разумеется, всегда имеем дело с кристаллами конечных размеров. Однако неоднородные условия вблизи поверхности конечного кристалла вызывают только специфические поверхностные эффекты и несущественны при рассмотрении свойств кристалла в целом. Можно избежать излишних допущений об условиях на поверхности, если представить себе кристаллическую решетку бесконечно протяженной во всех направлениях.

Однако законность использования модели бесконечной решетки требует тщательного обоснования. Возьмем, например, условие равновесия. В предыдущей главе мы видели, что в молекулярной системе движение ядер должно описываться их смещениями относительно равновесной конфигурации, в которой ни на одно из ядер не действует сила. Для бесконечной решетки характерно, что для определения ее равновесной конфигурации недостаточно просто потребовать, чтобы каждое ядро находилось в равновесии. В действительности условие равновесия для бесконечной решетки заключается в следующих двух требованиях:

1) Каждое ядро находится в равновесии.

2) Конфигурация соответствует напряжениям, равным нулю.

В необходимости требования 2 наряду с требованием 1 можно убедиться следующим образом. Модель бесконечной решетки по существу есть идеализация условий внутри конечного кристалла, где непосредственным влиянием поверхности можно пренебречь. В случае конечного кристалла, у которого каждое ядро (включая ядра, расположенные вблизи поверхности) находится в равновесии, все напряжения автоматически обращаются в нуль во всем кристалле. Таким образом, для воспроизведения этого условия в модели бесконечной решетки должно выполняться требование 2. Чтобы убедиться, что оно не выполняется автоматически для бесконечной решетки, достаточно обратиться к линейной цепочке, рассмотренной в § 5. Мы видели, что пока частицы в цепочке расположены на равных расстояниях друг от друга, они находятся в равновесии; тем не менее, в цепочке, вообще говоря, имеется натяжение. В этом частном примере требование 2 эквивалентно требованию обращения в нуль натяжения. Мы продолжим рассмотрение условия равновесия в последующих параграфах.

Силы, связывающие частицы в решетку, значительно различаются по своей природе у различных типов твердых тел. Однако, за исключением случая металлов, у которых электронные уровни бесконечно близки друг к другу, обычно применимо адиабатическое приближение. Поэтому мы будем формулировать общую теорию на основе адиабатического приближения, не делая других специальных допущений относительно сил. Таким путем можно получить целый ряд

общих результатов, справедливых для всех кристаллов, за исключением металлов.

Мы видели, что в адиабатическом приближении движение ядер и его влияние на электрические и оптические свойства характеризуются некоторыми функциями ядерных координат, а именно: эффективной потенциальной функцией и функциями $\mathbf{M}(\mathbf{X})$ и $P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X})$. Совершенно независимо от специфических физических и геометрических характеристик, справедливых для конкретных решеток, эти функции подвержены ряду общих ограничений, вытекающих из определенных условий инвариантности. Эти условия инвариантности распадаются на два класса:

а) Основное свойство периодичности решетки равносильно условию, что при смещении всей решетки на вектор решетки $\mathbf{x}(l)$ решетка вновь совпадает сама с собой.

б) Физические величины преобразуются ковариантно (например, потенциальная энергия, электрический дипольный момент и поляризуемость — как скаляр, вектор и тензор соответственно) при жестких смещениях решетки. Иными словами, физические величины инвариантны относительно любых смещений, если эти величины всегда относить к декартовым осям координат, одинаково ориентированным относительно кристалла.

В остальной части настоящего параграфа мы выведем эти условия в явном виде.

В предыдущей главе потенциальная функция, электрический момент $\mathbf{M}(\mathbf{X})$ и поляризуемость $P_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{X})$ были представлены в виде рядов Тэйлора.

В следующей главе мы увидим, что пользоваться этими разложениями применительно к модели бесконечной решетки нужно с некоторой осторожностью, так как истинные значения перечисленных выше функций для всего кристалла бесконечны; поэтому они должны быть, в конечном счете, нормированы на конечный объем. (Нельзя, однако, с самого начала рассматривать эти функции уже нормированными на единицу объема, так как это возможно только для вполне однородной конфигурации, а нам придется рассматривать конфигурации, в которых ядра смещены произвольно. Окончательная нормировка будет относиться к решетке, которая является однородной термодинамически, но не микроскопически.) Пока заметим лишь, что постоянные члены в вышеупомянутых рядах Тэйлора являются не имеющими смысла расходящимися величинами; вместо них нам потребуются отнесенные к единице объема значения потенциальной энергии, электрического момента и поляризуемости для равновесных конфигураций. Если разложения производятся по степеням ядерных смещений $\mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$,

то коэффициенты этих разложений будут обозначаться следующим образом :

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)} \right)_0, & \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \partial u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)} \right)_0, \\ \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l \ l' \ l'' \\ k \ k' \ k'' \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \partial u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) \partial u_{\gamma} \left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix} \right)} \right)_0, \\ M_{\alpha,\beta} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial M_{\alpha}(X)}{\partial u_{\beta} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)} \right)_0, & M_{\alpha,\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial^2 M_{\alpha}(X)}{\partial u_{\beta} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \partial u_{\gamma} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)} \right)_0 \text{ и т. д.}, \\ P_{\alpha\beta,\gamma} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial P_{\alpha\beta}(\omega, X)}{\partial u_{\gamma} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)} \right)_0, & P_{\alpha\beta,\gamma\lambda} \left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix} \right) &= \left(\frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}(\omega, X)}{\partial u_{\gamma} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \partial u_{\lambda} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)} \right)_0 \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (23.1)$$

В противоположность постоянным членам в разложениях эти коэффициенты являются вполне определенными конечными величинами. Так, $-\Phi_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)$ — сила, действующая на частицу $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)$ в конфигурации 0 ; $-\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix} \right)$ — с точностью до первого порядка α -компонента действующей на частицу $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)$ силы, обусловленной единичным смещением частицы $\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)$ в направлении β , и т. д. Таким образом, в общей теории физические свойства кристаллов описываются с помощью вышеприведенных коэффициентов и нормированных значений потенциальной функции, момента $\mathbf{M}(X^0)$ и поляризуемости $P_{\alpha\beta}(\omega, X^0)$ для равновесной конфигурации.

Условия инвариантности (стр. 250) налагают на коэффициенты (23.1) некоторые тождественные соотношения, к выводу которых мы и перейдем.

Из требования периодичности непосредственно следует, что если прибавить один и тот же набор целых чисел ко всем индексам ячейки в выражении некоторого коэффициента, то значение последнего не изменится. В самом деле, прибавление $l(l^1, l^2, l^3)$ эквивалентно смещению всей решетки на вектор решетки $\mathbf{x}(l)$. Таким образом, коэффициенты первого порядка вообще не должны зависеть от индекса ячейки l , а коэффициенты более высоких порядков могут зависеть только от относительных индексов ячеек $l-l'$, $l-l''$ и т. д. Это обстоятельство можно выразить явно, используя сле-

дующие измененные обозначения коэффициентов разложения :

$$\Phi_{\alpha}(k) = \Phi_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right), \quad \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l-l' \\ kk' \end{matrix}\right) = \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix}\right), \\ \Phi_{\alpha\beta\gamma}\left(\begin{matrix} l-l' \ l-l'' \\ kk' \ k'' \end{matrix}\right) = \Phi_{\alpha\beta\gamma}\left(\begin{matrix} l \ l' \ l'' \\ k \ k' \ k'' \end{matrix}\right) \text{ и т. д.}, \quad (23.2)$$

$$M_{\alpha,\beta}(k) = M_{\alpha,\beta}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right), \quad M_{\alpha,\beta\gamma}\left(\begin{matrix} l-l' \\ kk' \end{matrix}\right) = M_{\alpha,\beta\gamma}\left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix}\right) \text{ и т. д.}, \quad (23.3)$$

$$P_{\alpha\beta,\gamma}(k) = P_{\alpha\beta,\gamma}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right), \quad P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\left(\begin{matrix} l-l' \\ kk' \end{matrix}\right) = P_{\alpha\beta,\gamma\lambda}\left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix}\right) \text{ и т. д.} \quad (23.4)$$

Эти обозначения особенно удобны для коэффициентов первого и второго порядка; для коэффициентов более высоких порядков часто приходится пользоваться первоначальными обозначениями (23.1), учитывая при этом инвариантность относительно добавления произвольного l ко всем индексам ячейки.

Если решетка смещается, как целое, на произвольный вектор \mathbf{e} , то потенциальная функция должна, очевидно, оставаться неизменной. С другой стороны, с точностью до первого порядка по \mathbf{e} из смещений ядер (т. е. при всех $\mathbf{u}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)$, равных \mathbf{e}) следует, что каждая ячейка дает следующий (одинаковый) вклад в изменение потенциальной функции :

$$\sum_{k\alpha} \Phi_{\alpha}(k) \varepsilon_{\alpha}. \quad (23.5)$$

Поскольку эта величина должна быть равна нулю для всех значений ε , то

$$\sum_k \Phi_{\alpha}(k) = 0. \quad (23.6)$$

Рассмотрим далее однородную деформацию решетки относительно точки решетки $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)$, когда смещения ядер определяются выражением

$$u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} \left\{ x_{\beta}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) - x_{\beta}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) \right\}. \quad (23.7)$$

После однородной деформации (см. § 11) решетка по-прежнему остается идеальной. Следовательно, также и после деформации для решетки справедливо соотношение, в точности аналогичное (23.6); это соотношение может быть записано в виде

$$\sum_k \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)} = 0, \quad (23.8)$$

где производные относятся к однородно деформированной конфи-

гурации. Выражая эти производные в виде разложений по степеням смещений (23.7), имеем

$$\sum_k \left\{ \Phi_a(k) - \sum_{l'k'} \sum_{\beta\gamma} \Phi_{a\beta} \binom{l-l'}{kk'} u_{\beta\gamma} x_\gamma \binom{l-l'}{kk'} + \dots \right\} = 0, \quad (23.9)$$

где мы положили

$$\mathbf{x} \binom{l-l'}{kk'} = \mathbf{x} \binom{l}{k} - \mathbf{x} \binom{l'}{k'}. \quad (23.10)$$

Поскольку (23.9) справедливо для произвольных значений $u_{\alpha\beta}$, различные коэффициенты степенного ряда по $u_{\alpha\beta}$ должны быть тождественно равны нулю. Постоянный член дает просто (23.6). Линейные члены приводят к новым тождествам

$$\sum_{l'k'} \Phi_{a\beta} \binom{l}{k'k'} x_\gamma \binom{l}{k'k'} = 0. \quad (23.11)$$

Рассмотрим значение производной $\partial\Phi/\partial u_a \binom{l}{k}$ для некоторых специальных конфигураций, получаемых из равновесной конфигурации посредством определенных смещений ядер.

Предположим, что все ядра смещаются относительно равновесной конфигурации на один и тот же вектор

$$\mathbf{u} \binom{l}{k} = \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (23.12)$$

Соответствующее значение производной $\partial\Phi/\partial u_a \binom{l}{k}$ дается разложением

$$\Phi_a(k) + \sum_{l'k'\beta} \Phi_{a\beta} \binom{l' l'}{k' k'} \varepsilon_\beta + \frac{1}{2} \sum_{l'k'\beta} \sum_{l''k''\gamma} \Phi_{a\beta\gamma} \binom{l' l' l''}{k' k' k''} \varepsilon_\beta \varepsilon_\gamma + \dots \quad (23.13)$$

Но (23.12) описывает, очевидно, перенос решетки, как целого. Поскольку на значение $\partial\Phi/\partial u_a \binom{l}{k}$ не может повлиять перенос, то (23.13) не должно зависеть от значений ε_a ($a = 1, 2, 3$). Поэтому коэффициенты как при линейных членах, так и при всех членах более высоких порядков в (23.13) должны быть равны нулю. Отсюда получаем ряд соотношений

$$\begin{aligned} \sum_{l'k'} \Phi_{a\beta} \binom{l-l'}{kk'} &= \sum_{l'k'} \Phi_{a\beta} \binom{l}{kk'} = 0, \\ \sum_{l'k'} \sum_{l''k''} \Phi_{a\beta\gamma} \binom{l' l' l''}{k' k' k''} &= 0, \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (23.14)$$

Далее, предположим, что ядра смещаются следующим образом :

$$u_\beta \binom{l'}{k'} = \sum_\gamma \omega_{\beta\gamma} \left(x_\gamma \binom{l'}{k'} - x_\gamma \binom{l}{k} \right) = - \sum_\gamma \omega_{\beta\gamma} x_\gamma \binom{l-l'}{kk'}, \quad (23.15)$$

где параметры $\omega_{\beta\gamma}$ являются элементами бесконечно малой антисимметричной матрицы

$$\omega_{\beta\gamma} = -\omega_{\gamma\beta}. \quad (23.16)$$

Выражая $\partial\Phi/\partial u_\alpha \binom{l}{k}$ в виде разложения по степеням ядерных смещений, имеем

$$\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha \binom{l}{k}} = \Phi_\alpha(k) - \sum_{\gamma l' k'} \Phi_{\alpha\beta} \binom{l-l'}{kk'} \omega_{\beta\gamma} x_\gamma \binom{l-l'}{kk'} + \dots \quad (23.17)$$

Заметим, что (23.15) выражает с точностью до первого порядка смещения ядер при бесконечно малом повороте решетки вокруг частицы $\binom{l}{k}$; при этом матрица преобразования для поворота дается с той же точностью выражением

$$\delta_{\beta\gamma} + \omega_{\beta\gamma}. \quad (23.18)$$

Поскольку при жестком вращении решетки величина $\partial\Phi/\partial u_\alpha \binom{l}{k}$ должна вести себя как α -компонента вектора, имеем

$$\frac{\partial\Phi}{\partial u_\alpha \binom{l}{k}} = \sum_\beta (\delta_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta}) \Phi_\beta \binom{l}{k} = \Phi_\alpha(k) + \sum_\beta \omega_{\alpha\beta} \Phi_\beta(k). \quad (23.19)$$

Приравнивая два различных выражения (23.17) и (23.19) производной от Φ , получаем соотношение

$$\begin{aligned} \sum_\beta \omega_{\alpha\beta} \Phi_\beta(k) &= - \sum_{l' k' \gamma} \Phi_{\alpha\beta} \binom{l-l'}{kk'} \omega_{\beta\gamma} x_\gamma \binom{l-l'}{kk'} + \dots \\ &= - \sum_{l' k' \gamma} \Phi_{\alpha\beta} \binom{l}{kk'} \omega_{\beta\gamma} x_\gamma \binom{l}{kk'} + \dots \end{aligned} \quad (23.20)$$

Поскольку это соотношение должно выполняться тождественно с точностью до первого порядка, то можно приравнять коэффициенты при членах, линейных относительно параметров $\omega_{\alpha\beta} = -\omega_{\beta\alpha}$. Наиболее удобно сделать это путем дифференцирования (23.20) по $\omega_{\nu\mu} = -\omega_{\mu\nu}$, полагая затем параметры $\omega_{\alpha\beta}$ равными нулю. В результате получаем

$$\delta_{\alpha\mu} \Phi_\nu(k) - \delta_{\alpha\nu} \Phi_\mu(k) = - \sum_{l' k'} \left\{ \Phi_{\alpha\mu} \binom{l}{kk'} x_\nu \binom{l}{kk'} - \Phi_{\alpha\nu} \binom{l}{kk'} x_\mu \binom{l}{kk'} \right\}. \quad (23.21)$$

Все тождественные соотношения, выведенные нами для потенциальной функции Φ , очевидно, справедливы для любой скалярной функции, относящейся к решетке.

Кроме того, при переносах компоненты векторов и тензоров остаются инвариантными точно так же, как скаляры. Поэтому все тождества, выведенные выше для скаляров из рассмотрения переносов, справедливы также и для компонент векторов и тензоров. Так, применяя (23.6), (23.11) и (23.14) к α -компоненте $\mathbf{M}(X)$ и (α, β) -компоненте поляризуемости $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$, получаем соотношения

$$\sum_k M_{\alpha,\beta}(k) = 0, \quad (23.22)$$

$$\sum_{kk'} M_{\alpha,\beta\gamma} \binom{l}{kk'} = 0, \quad (23.23)$$

$$\sum_{kk'} M_{\alpha,\beta\gamma} \binom{l}{kk'} x_\lambda \binom{l}{kk'} = 0, \quad (23.24)$$

$$\sum_k P_{\alpha\beta,\gamma}(k) = 0, \quad (23.25)$$

$$\sum_{kk'} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda} \binom{l}{kk'} = 0, \quad (23.26)$$

$$\sum_{kk'} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda} \binom{l}{kk'} x_\mu \binom{l}{kk'} = 0. \quad (23.27)$$

Рассматривая изменение производной $\partial M_\alpha(X)/\partial u_\beta \binom{l}{k}$, вызываемое бесконечно малым поворотом, можно получить тождество, аналогичное (23.21). Единственным отличием в этом случае является то, что при повороте $\partial M_\alpha(X)/\partial u_\beta \binom{l}{k}$ преобразуется, как (α, β) -компонента декартова тензора. Таким образом, соответственно соотношению (23.20) получаем с точностью до первого порядка соотношение

$$\sum_\gamma \omega_{\alpha\gamma} M_{\gamma,\beta}(k) + \sum_\gamma \omega_{\beta\gamma} M_{\alpha,\gamma}(k) = - \sum_{kk',\gamma,\lambda} M_{\alpha,\beta\gamma} \binom{l}{kk'} \omega_{\gamma,\lambda} x_\lambda \binom{l}{kk'}, \quad (23.28)$$

которое должно выполняться тождественно. Дифференцируя (23.28) по $\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu}$ и полагая затем все параметры $\omega_{\mu\nu}$ равными нулю, получаем тождества

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\mu} M_{\nu,\beta}(k) - \delta_{\alpha\nu} M_{\mu,\beta}(k) + \delta_{\beta\mu} M_{\alpha,\nu}(k) - \delta_{\beta\nu} M_{\alpha,\mu}(k) = \\ = - \sum_{kk'} \left\{ M_{\alpha,\beta\mu} \binom{l}{kk'} x_\nu \binom{l}{kk'} - M_{\alpha,\beta\nu} \binom{l}{kk'} x_\mu \binom{l}{kk'} \right\}. \end{aligned} \quad (23.29)$$

Тождества, полученные для $\mathbf{M}(X)$ и $P_{\alpha\beta}(\omega, X)$, очевидно, справедливы для любого вектора и, соответственно, тензора, относящегося к решетке.

§ 24. Волны в решетке

Когда ядра находятся в произвольно смещенных положениях $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) + \mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$, мы имеем уравнения

$$m_k \ddot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = - \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)} \quad (24.1)$$

[заметим, что $\partial \Phi / \partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ относится к конфигурации ядер в их смещенных положениях]. Рассмотрим движение ядер в гармоническом приближении. Таким образом, если Φ записано в виде ряда Тэйлора по степеням смещений ядер, то членами третьего и более высоких порядков нужно пренебречь. Соответственно, находим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)} = \Phi_\alpha(k) + \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right) u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right); \quad (24.2)$$

здесь постоянный член $\Phi_\alpha(k)$ выражает α -компоненту силы, действующей на частицу k в равновесной конфигурации; тогда, согласно требованию I (стр. 249):

$$\Phi_\alpha(k) = 0. \quad (24.3)$$

Следовательно, после подстановки (24.2) в (24.1) имеем

$$m_k \ddot{u}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = - \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right) u_\beta \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right). \quad (24.4)$$

Формула (24.4) представляет собой систему бесконечного числа линейных дифференциальных уравнений. Легко убедиться, что благодаря основному свойству периодичности решетки можно сразу упростить эту систему, используя волновые решения вида¹⁾

$$u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} w_\alpha(k) \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) - i\omega t \right\}, \quad (24.5)$$

где \mathbf{y} — произвольный вектор в обратном пространстве, который может быть интерпретирован как вектор волнового числа²⁾ ($|\mathbf{y}| =$ волновому числу, \mathbf{y} параллелен волновой нормали). Подставляя (24.5) в (24.4) и деля получающееся уравнение на $\exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) - i\omega t \right\}$, найдем, что бесконечное число уравнений сводится к $3n$ линейным

¹⁾ Здесь символ $w_\alpha(k)$ для амплитуды не обязательно означает, что $w_\alpha(k)$ не зависит от \mathbf{y} .

²⁾ Он отличается от обычного волнового вектора множителем 2π . — Прим. перев.

однородным уравнениям относительно $3n$ неизвестных $w_\alpha(k)$ ($k = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $\alpha = 1, 2, 3$):

$$\omega^2 w_\alpha(k) = \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) w_\beta(k'), \quad (24.6)$$

где коэффициенты определены следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) &= \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l-l' \\ kk' \end{matrix} \right) \exp \left\{ -2\pi i \mathbf{y} \left(\mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k \end{matrix} \right) - \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) \right) \right\} = \\ &= \frac{\exp \left\{ -2\pi i \mathbf{y} \left[\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k') \right] \right\}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) e^{-2\pi i (\eta l)}, \end{aligned} \quad (24.7)$$

а η (η_1, η_2, η_3) являются компонентами \mathbf{y} .

Возможность такой редукции системы уравнений является прямым следствием свойства периодичности решетки, так как именно этим свойством обусловлено то обстоятельство, что

$$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix} \right)$$

зависит только от $(l-l')$. Если бы не указанное обстоятельство, то коэффициенты (24.7) не были бы независимы от индекса ячейки l , и система (24.6) была бы неприемлема.

Уравнения (24.6) приводят к известному условию разрешимости

$$\left| \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} - C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) \right| = 0, \quad (24.8)$$

которое приводилось и обсуждалось в § 6. Уравнение (24.8) является уравнением степени $3n$ относительно ω^2 ; мы обозначим $3n$ его решений через $\omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)$ ($j = 1, 2, \dots, 3n$). Для каждого из этих значений ω^2 выражение (24.6) дает набор значений $w_\alpha(k)$, который мы обозначим через $w_\alpha \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right)$. Таким образом, для $\omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)$ и $w_{\alpha'} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right)$ имеем следующие соотношения:

$$\left| \omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} - C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) \right| = 0, \quad (24.9)$$

и

$$\omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) w_\alpha \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) = \sum_{k',l} C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) w_\beta \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right). \quad (24.10)$$

Из определения величин $\Phi_{\alpha\beta}$ очевидно, что

$$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \ l' \\ k \ k' \end{matrix} \right) = \Phi_{\beta\alpha} \left(\begin{matrix} l' \ l \\ k' \ k \end{matrix} \right). \quad (24.11)$$

В измененных обозначениях (23.4) равенство (24.11) может быть записано в виде

$$\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) = \Phi_{\beta\alpha} \left(\begin{matrix} -l \\ k'k \end{matrix} \right). \quad (24.12)$$

Беря комплексно-сопряженное от (24.7), имеем

$$C_{\alpha\beta}^* \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right) = \frac{\exp \{-2\pi i \mathbf{y} [\mathbf{x}(k') - \mathbf{x}(k)]\}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} l \\ kk' \end{array} \right) e^{2\pi i(\eta l)}. \quad (24.13)$$

Подставляя (24.12) в (24.13) и вводя $l' = -l$ в качестве индекса суммирования, сразу находим

$$C_{\alpha\beta}^* \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right) = \frac{\exp \{-2\pi i \mathbf{y} [\mathbf{x}(k') - \mathbf{x}(k)]\}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\beta\alpha} \left(\begin{array}{c} l' \\ k'k \end{array} \right) e^{-2\pi i(\eta l')} = C_{\beta\alpha} \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ k'k \end{array} \right). \quad (24.14)$$

Выражение $C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right)$ определяет матрицу $3n \times 3n$ с индексами (α, k) , (β, k') ; из (24.14) видно, что эта матрица эрмитова. Следовательно, согласно известной теореме алгебры, все решения $\omega^2 \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right)$ уравнения (24.8) [секулярное уравнение матрицы $C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right)$] вещественны. Это показывает, что колебательные частоты должны быть либо вещественными, либо чисто мнимыми. Как мы видели в § 12, чтобы значения ω^2 были положительны (а, следовательно, частоты вещественны), все главные миноры матрицы $C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right)$ должны быть положительны; чтобы решетка была устойчивой, должно выполняться то же условие.

Эти решения уже обсуждались довольно подробно в § 6. Мы видели, что можно использовать вещественную часть комплексных решений (24.5) для представления вещественных волн в решетке и что все различные независимые волны в решетке могут быть получены, если рассматривать только положительные частоты $\omega \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right)$ и значения \mathbf{y} в пределах соответствующим образом выбранной области объема $1/v_a$ в обратном пространстве. Можно выбрать, например, область, ограниченную углами $(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = (\pm 1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$, где каждую комбинацию знаков следует брать поочередно.

Поскольку

$$C_{\alpha\beta}^* \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right) = C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} -\mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right), \quad (24.15)$$

а $\omega^2 \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right)$ всегда вещественно, то, беря комплексно-сопряженные от (24.9) и (24.10), найдем

$$\left| \omega^2 \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right) \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} - C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} -\mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right) \right| = 0 \quad (24.16)$$

и

$$\omega^2 \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right) w_{\alpha}^* \left(k \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right) = \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta} \left(\begin{array}{c} -\mathbf{y} \\ kk' \end{array} \right) w_{\beta}^* \left(k' \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right). \quad (24.17)$$

Из этих уравнений видно, что можно выбрать

$$\begin{aligned}\omega\left(\begin{array}{c} -y \\ j \end{array}\right) &= \omega\left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array}\right), \\ w_a\left(k\left|\begin{array}{c} -y \\ j \end{array}\right.\right) &= w_a^*\left(k\left|\begin{array}{c} y \\ j \end{array}\right.\right).\end{aligned}\quad (24.18)$$

Таким образом, вещественные волны решетки $\left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array}\right)$ и $\left(\begin{array}{c} -y \\ j \end{array}\right)$ представляют собой две тождественные синусоидальные волны, бегущие соответственно в направлениях y и $-y$.

§ 25. Несостоятельность метода однородной деформации и метод длинных волн

Рассматривая однородные деформации, мы получили в § 11 другие постоянные для моделей решетки, в которых частицы взаимодействуют друг с другом центральными силами. В общей теории уже нельзя более использовать ту же самую процедуру, так как в общей теории невозможно записать плотность энергии при однородной деформации. Так, если выразить Φ в виде ряда Тэйлора по смещениям (11.2), то мы увидим, что не существует способа нормировки этого выражения на конечный объем. Иными словами, мы получаем таким путем только расходящееся выражение, из которого не может быть выведена обусловленная деформацией конечная плотность энергии.

Чтобы лучше понять эту трудность, рассмотрим формализм общей теории, используя в качестве примера рассмотренную в § 5 линейную цепочку. В этом случае потенциальная функция выражается формальной суммой

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_l \sum_{l' \neq l} \varphi(|x_l - x_{l'}|), \quad (25.1)$$

где $x_l, x_{l'}$ — координаты частиц l и l' , измеренные вдоль длины цепочки. Исходя из стандартной конфигурации, при которой частицы находятся на равных расстояниях друг от друга с интервалом $s/2$, вычислим производные Φ по координатам частиц. Путем прямого дифференцирования выражения (25.1) находим, что первые производные Φ равны нулю; это является выражением того очевидного факта, что при такой однородной конфигурации все частицы находятся в равновесии. С помощью дальнейшего дифференцирования легко находим, что вторые производные Φ зависят только от $\varphi''(s/2)$, третьи производные — только от $\varphi'''(s/2)$, и т. д. Важно отметить, что все производные Φ не зависят от $\varphi'(s/2)$. Таким образом, вели-

чина $\varphi'(s/2)$ полностью «ускользает» из формализма общей теории, в которой решетка описывается только с помощью производных от Φ .

При однородном растяжении решетки, когда s переходит в $s + \delta s$, энергия, отнесенная к одной ячейке, содержит член

$$\delta s \varphi' \left(\frac{s}{2} \right). \quad (25.2)$$

Поскольку такую величину принципиально невозможно выразить в рамках общей теории, едва ли удивительно, что в общем случае мы не можем получить однозначного выражения для плотности энергии.

Более того, из этого примера видно, что условие равновесия 2 (стр. 249) не может быть написано в явном виде в общей теории. В самом деле, как мы видели в § 5, натяжение в цепочке равно $\varphi'(s/2)$, поэтому условие равновесия должно было бы иметь вид

$$\varphi' \left(\frac{s}{2} \right) = 0.$$

В двух последующих параграфах мы покажем, что этих трудностей можно избежать, рассматривая длинноволновые акустические колебания решетки. Основная идея проста: поскольку при выводе уравнений движения (24.4) было наложено только условие равновесия 1 (стр. 249), то соответствующие длинноволновые акустические волны в решетке ($\omega \left(\frac{y}{j} \right) \rightarrow 0$ при $y \rightarrow 0$) должны представлять собой упругие волны в среде, которая может находиться под действием некоторых однородных напряжений. Мы покажем, что, сравнивая волны в решетке с упругими волнами, получаемыми из теории упругости, можно получить не только упругие постоянные, но и выражения для анизотропных напряжений в конфигурации, относительно которой определены производные $\Phi_{\alpha\beta} \left(\frac{l l'}{k k'} \right)$. Таким образом, в общем случае условие равновесия 1 (стр. 249) может быть отчасти явно введено с помощью требования обращения в нуль этих напряжений. Подобно натяжению в линейном случае изотропное давление не может быть выражено в общей теории и должно неявно подразумеваться равным нулю при любом приложении результатов теории.

В § 11 было показано, что результаты, получаемые методом однородной деформации, расходятся для ионных решеток, за исключением некоторых частных случаев высокой симметрии. Действительно, не считая этих последних случаев, которых мы не будем специально предусматривать в последующем изложении, упругие свойства ионных решеток должны рассматриваться отдельно от упругих свойств других решеток, вне зависимости от выбранного метода рассмотрения. Причина этого состоит в том, что ионные

решетки, вообще говоря, являются пьезоэлектрическими, и их упругие свойства не могут рассматриваться изолированно от электрических эффектов. Иными словами, для ионных решеток не существует «чистой» теории упругости.

Более широкого понимания отмеченного обстоятельства можно достичь при другом переходе к рассматриваемой проблеме. Заметим, что основой всех макроскопических теорий применительно к материальным средам является допущение, что «ответная реакция» среды носит локальный характер. Так, в гидродинамике мы считаем, что удельный объем определяется температурой и давлением *в той же самой точке*; в теории упругости мы считаем, что деформация определяется напряжением *в той же самой точке*, и т. д. Задачей атомной теории обычно является вывод соотношений между локальными параметрами (например, между удельным объемом, температурой и давлением; между компонентами упругой деформации и напряжения и т. д.). С точки зрения атомной теории вышеприведенное основное допущение оправдывается представлением о микроскопичности размеров сферы влияния атомных частиц — длины свободного пробега, радиуса действия сил и т. д. Таким образом, необходимостью предпосылкой теории упругости является микроскопичность радиуса действия рассматриваемых межатомных сил. Для ионных кристаллов это не имеет места. Как мы видели, расходимость результатов в § 11 связана с тем обстоятельством, что силы, действующие на ионы, зависят от формы образца, как бы велик он ни был; это означает, что ионы, находящиеся на поверхности, оказывают конечное влияние на ионы, находящиеся внутри образца. В частности, это означает, что силы, действующие на ионы, не могут полностью определяться локальной деформацией. Таким образом, расходимость результатов не следует рассматривать как следствие метода однородной деформации; она действительно представляет собой настоящее *непреодолимое препятствие* с точки зрения теории упругости.

Однако благодаря теории Максвелла эту трудность можно решить, не отказываясь от основного допущения. Нужно ввести, кроме деформации, дополнительный локальный параметр — макроскопическое электрическое поле; совместно эти величины полностью определяют силы, действующие на частицы решетки. Таким путем восстанавливается локальная основа макроскопического рассуждения. Разумеется, само макроскопическое поле в конечном счете определяется частично условиями в других местах, но эту трудность позволяет преодолеть использование уравнений Максвелла, являющихся по своему характеру локальными.

С такого рода положением мы уже встречались в § 7 при рассмотрении длинноволновых оптических колебаний. Поскольку в любой малой окрестности данной точки движение, соответствующее как продольным, так и поперечным нормальным колебаниям, оди-

наково (т. е. представляет собой осцилляцию положительных ионов относительно отрицательных), то различие их частот означает, что атомные силы не могут быть по своему характеру полностью локальными. При феноменологическом рассмотрении это различие возникает за счет макроскопического поля; большая частота продольных колебаний является, очевидно, следствием увеличения возвращающей силы макроскопическим полем, которое отсутствует при поперечных колебаниях. Заметим далее, что макроскопическое поле не является переносчиком всего электрического взаимодействия между ионами. В § 9 было показано, что электрическое поле, действующее на ион, разбивается на макроскопическое поле и лоренцово поле $4\pi \mathbf{P}/3$. Последнее описывает ту часть взаимодействия, которая однозначно определяется локальными условиями; таким образом, по своему характеру эта часть такова же, как и атомные силы, ответственные за упругие свойства неионных кристаллов. С этой точки зрения, макроскопическое поле характеризуется не столько тем, что это поле электрическое, сколько тем, что оно представляет ту часть сил, действующих на частицы, которая не определяется одними лишь локальными условиями.

Весьма аналогично положение, с которым мы сталкиваемся при рассмотрении упругих свойств ионных решеток. Чтобы пользоваться уравнениями Максвелла, необходимо ввести диэлектрическую поляризацию, равно как и макроскопическое поле. Таким образом, вместо закона Гука, связывающего компоненты упругой деформации и напряжения, для рассмотрения упругих свойств ионных решеток нам требуются определенные соотношения между четырьмя типами параметров, описывающих соответственно упругие деформации и напряжения, макроскопическое электрическое поле и диэлектрическую поляризацию. Требуемые соотношения, принятые в макроскопической теории, имеют следующий вид:

$$S_{\rho} = \sum_{\sigma} c_{\rho\sigma} s_{\sigma} - \sum_{\beta} e_{\rho\beta} E_{\beta}, \quad (25.3)$$

$$P_{\alpha} = \sum_{\rho} e_{\alpha\rho} s_{\rho} + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} E_{\beta}, \quad (25.4)$$

где обозначения те же, что и в части I (S_{ρ} , s_{ρ} — компоненты напряжения и деформации с индексами Фойгта, \mathbf{P} — диэлектрическая поляризация, \mathbf{E} — макроскопическое поле).

Второй член первой части (25.3) выражает *пьезоэлектрическое напряжение*, обусловленное макроскопическим полем \mathbf{E} ; первый член правой части (25.4) выражает *пьезоэлектрическую поляризацию*, обусловленную упругой деформацией s_{ρ} . Параллелизм между этими уравнениями и феноменологическими уравнениями § 7 очевиден; единственное различие состоит в том, что здесь мы рассматриваем упругие деформацию и напряжение вместо внутренней деформации и соответствующей возвращающей силы, рассмотренных там.

Пьезоэлектрические члены в уравнениях (25.3) и (25.4) связывают механические параметры s_p и S_0 с электрическими параметрами \mathbf{P} и \mathbf{E} . Следовательно, упругие свойства ионных решеток не могут рассматриваться в отрыве от электрических эффектов, и теория упругих свойств необходимо связана с теорией пьезоэлектрических и диэлектрических эффектов.

Если применить метод однородной деформации к конечному образцу ионного кристалла, то за счет индуцированной пьезоэлектрической поляризации возникает макроскопическое поле, зависящее от формы образца. Отсюда следует, что мы не можем применить этот метод к модели бесконечной решетки. В принципе можно было бы корректно развить атомную теорию, применяя метод однородной деформации к конечному образцу заданной формы (при некоторых специальных допущениях в отношении сил) и интерпретировать результаты с помощью уравнений (25.3) и (25.4). Однако гораздо более приемлемой альтернативой является разработка метода длинных волн специально для ионных решеток. Для этой цели необходимо, с одной стороны, получить упругие волны из макроскопической теории, учитывая должным образом пьезоэлектрическую связь, т. е. используя (25.3) и (25.4) вместо обычного закона Гука; с другой стороны, мы должны выразить волны в решетке таким образом, чтобы их было удобно сравнивать с результатами макроскопической теории. Это рассмотрение будет проведено в § 30—32, и мы увидим, что таким путем можно получить как коэффициенты $a_{\alpha\beta}$, $e_{\alpha\beta}$, так и упругие постоянные.

§ 26. Длинноволновые акустические колебания

Для малых значений \mathbf{u} систему уравнений (24.6) можно решить с помощью метода возмущений, впервые развитого Борном [1]. Соответствующие решения, представляющие колебания решетки с большой длиной волны, дают как раз то, что потребуется для рассмотрения макроскопических свойств в общей теории (упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств).

Перед тем как мы изложим этот метод возмущений, следует отметить один пункт: если \mathbf{u} изменяется непрерывно, то следует ожидать, что и каждое из $3n$ решений системы уравнений (24.6), которые мы обозначили через $w_\alpha(k | \mathbf{y})$, $j = 1, 2, \dots, 3n$, также будет изменяться непрерывно. Это обычно справедливо, так что указанные $3n$ решений приводят к $3n$ ветвям решений, за исключением, однако, ближайшей окрестности точки $\mathbf{u} = 0$. То, что зависимость решений от параметра \mathbf{u} не является регулярной в точке $\mathbf{u} = 0$, сразу становится ясным при рассмотрении упругих волн. Рассмотрим идеально простой случай изотропной среды. Из теории упругости известно, что каждому данному вектору волнового числа \mathbf{u} соответствуют

две поперечные волны и одна продольная. Это означает, что если мы приближаемся к точке $\mathbf{y} = 0$, пробегая значения \mathbf{y} , направление которых фиксировано, то векторы поляризации указанных трех решений все время остаются соответственно параллельными и перпендикулярными заданному направлению. Таким образом, пределы векторов поляризации различны при стремлении к точке $\mathbf{y} = 0$ с разных направлений; иными словами, при $\mathbf{y} = 0$ не существует однозначного предела для рассматриваемых решений. Отсюда следует, что решения $w_\alpha(k|\mathbf{y})$ не могут быть представлены в виде рядов Тэйлора по степеням компонент y_1, y_2, y_3 , как независимых параметров.

Отмеченной трудности можно избежать, рассматривая только одномерный континуум решений, принадлежащих к одной и той же ветви (т. е. к ветви с фиксированным j) и имеющих одинаково направленные волновые векторы. Если использовать величину $|\mathbf{y}|$ в качестве параметра, характеризующего решения в такой ограниченной группе, то эти решения будут изменяться непрерывно с изменением $|\mathbf{y}|$ вплоть до точки $\mathbf{y} = 0$. В соответствии с этим мы разовьем метод возмущений, записывая вектор волнового числа в виде

$$\epsilon \mathbf{y} \quad (26.1)$$

и решая соответствующую систему уравнений (24.6) путем разложения в ряд по ϵ всех величин, зависящих от волнового вектора. Этот вид разложения, очевидно, эквивалентен разложению по абсолютной величине вектора волнового числа при фиксированном его направлении. Величину ϵ можно считать формальным параметром разложения, который в результатах должен быть положен равным единице.

Записывая волновое число в (24.7) в виде $\epsilon \mathbf{y}$ и производя разложение в ряд по ϵ , имеем

$$C_{\alpha\beta}(\epsilon \mathbf{y} | kk') = C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') + i\epsilon \sum_{\gamma} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_{\gamma} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \sum_{\gamma\lambda} C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') y_{\gamma} y_{\lambda} + \dots, \quad (26.2)$$

где

$$C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) = C_{\beta\alpha}^{(0)}(k'k), \quad (26.3)$$

$$C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = \frac{-2\pi}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) x_{\gamma} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) = -C_{\beta\alpha,\gamma}^{(1)}(k'k), \quad (26.4)$$

$$C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') = \frac{-4\pi^2}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) x_{\gamma} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) x_{\lambda} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) = \\ = C_{\alpha\beta,\lambda\gamma}^{(2)}(kk') = C_{\beta\alpha,\gamma\lambda}^{(2)}(k'k), \quad (26.5)$$

Имея в виду условие равновесия $\Phi_a(k) = 0$, легко найдем с помощью (23.14), (23.21) и (23.11) следующие соотношения:

$$\sum_{k'} \sqrt{m_k} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') = \sum_{k'} \sqrt{m_{k'}} C_{\beta\alpha}^{(0)}(k'k) = 0, \quad (26.6)$$

$$\sum_{k'} \sqrt{m_k} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = \sum_{k'} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\gamma,\beta}^{(1)}(kk'), \quad (26.7)$$

$$\sum_{kk'} (m_k m_{k'})^{1/2} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = 0. \quad (26.8)$$

Аналогично представим решения, принадлежащие к акустической ветви j , следующими разложениями:

$$\omega \left(\begin{matrix} \varepsilon \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) = \varepsilon \omega^{(1)} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \omega^{(2)} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) + \dots, \quad (26.9)$$

$$w_a \left[\begin{matrix} k \left(\begin{matrix} \varepsilon \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \\ \mathbf{y} \end{matrix} \right] = w_a^{(0)} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) + i \varepsilon w_a^{(1)} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 w_a^{(2)} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) + \dots \quad (26.10)$$

Для акустических волн частоты стремятся к нулю при стремлении \mathbf{y} к нулю; поэтому (26.9) начинается с члена, линейного в ε .

Подставляя ряды (26.2), (26.9) и (26.10) в (24.10) и приравнявая нулю коэффициенты при различных степенях ε , получаем уравнения метода возмущений

$$0 = \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right), \quad (26.11)$$

$$0 = \sum_{k'\beta\gamma} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_{\gamma} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) + \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_{\beta}^{(1)} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right), \quad (26.12)$$

$$\begin{aligned} \left[\omega^{(1)} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \right]^2 w_a^{(0)} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) &= \frac{1}{2} \sum_{k'\mu;\lambda} C_{\alpha\beta,\gamma;\lambda}^{(2)}(kk') y_{\gamma} y_{\lambda} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) - \\ &- \sum_{k'\beta\gamma} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_{\gamma} w_{\beta}^{(1)} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) + \frac{1}{2} \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_{\beta}^{(2)} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right). \end{aligned} \quad (26.13)$$

Левая часть равна нулю в уравнениях как нулевого, так и первого порядка, так как $\omega^2 \left(\begin{matrix} \varepsilon \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)$ квадратично в ε . Отметим, что все коэффициенты в уравнениях (26.11)—(26.13) вещественны, так что мы будем рассматривать только вещественные решения.

Уравнение нулевого порядка (26.11) имеет нетривиальные решения вида

$$w_a^{(0)} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) = \sqrt{m_k} u_a(j), \quad (26.14)$$

где $\mathbf{u}(j)$ может быть произвольным вектором в пространстве. Тот факт, что (26.14) удовлетворяет уравнению (26.11), непосредственно

следует из соотношения (26.6). Имеются, очевидно, три независимых решения приведенного выше типа, соответствующих любым трем взаимно перпендикулярным векторам, выбранным соответственно в качестве $\mathbf{u}(j)$. Таким образом, мы имеем три ветви акустических колебаний, которые мы будем обозначать индексом $j = 1, 2, 3$. Помимо того, что они должны быть независимы, векторы $\mathbf{u}(j)$ для всех трех ветвей остаются в этом приближении совершенно произвольными. Они впервые определяются тогда, когда мы перейдем к рассмотрению уравнений второго порядка.

Для нахождения решений уравнений первого порядка мы должны будем воспользоваться хорошо известной теоремой алгебры, которую можно сформулировать следующим образом. Рассмотрим систему s уравнений \mathbf{u} с s неизвестными $x_1, x_2, x_3, \dots, x_s$:

$$\sum_{n=1}^s A_{mn} x_n = C_m \quad (m = 1, 2, \dots, s), \quad (26.15)$$

где левые и правые части называются однородными и неоднородными частями уравнений соответственно. Эти уравнения могут быть решены обычным путем, например с помощью использования матрицы, обратной A_{mn} , только в том случае, если матрица A_{mn} неингулярна, т. е. если

$$|A_{mn}| \neq 0.$$

Если существует одно или более решений $x_m(j)$ ассоциированной системы однородных уравнений, получаемой приравниванием нулю однородной части (26.15)

$$\sum_{n=1}^s A_{mn} x_n(j) = 0, \quad (26.16)$$

(где значок j нумерует различные решения, если имеется более чем одно решение), то матрица A_{mn} сингулярна. Тогда система неоднородных уравнений (26.15) в общем случае неразрешима. Необходимым и достаточным условием ее разрешимости является

$$\sum_{m=1}^s x_m(j) C_m = 0 \quad (26.17)$$

для всех j . Эти условия можно интерпретировать как соотношения ортогональности между C_m и $x_m(j)$, если рассматривать обе последние величины как обобщенные декартовы векторы с s компонентами.

Подставляя решение нулевого порядка (26.14) в (26.12), получаем уравнения первого порядка в виде

$$\sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_{\beta}^{(1)} \left(k' \left| \begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right. \right) = - \sum_{k'\beta\gamma} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_{\gamma} u_{\beta}(j), \quad (26.18)$$

где $w_{\beta}^{(1)} \left(k \begin{smallmatrix} l \\ j \end{smallmatrix} \right)$ неизвестны. Левая и правая части (26.18) отвечают соответственно однородной и неоднородной частям (26.15). Соответствующие однородные уравнения тождественны уравнениям нулевого порядка (26.11). Поскольку уравнения нулевого порядка имеют решения вида (26.14), где все три компонента $u(j)$ произвольны, легко видеть, что условие разрешимости (26.17) сводится в этом случае к требованию равенства нулю результата суммирования по k неоднородной части (28.18), умноженной на $\sqrt{m_k}$, т. е.

$$\sum_{\beta\gamma} \left\{ \sum_{kk'} (m_k m_{k'})^{1/2} C_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}(kk') \right\} u_{\gamma} u_{\beta}(j) = 0. \quad (26.19)$$

Благодаря равенству (26.8) это условие выполняется тождественно.

Прежде чем обсуждать решение уравнения (26.18), полезно отметить, что это уравнение имеет интерпретацию, тесно связанную с однородной деформацией решетки. В пределах области, малой по сравнению с длиной волны длинной волны, решетка находится практически в состоянии однородной деформации. Таким образом в пределах такой области смещения частиц, отвечающие волне первого порядка

$$u_{\alpha}^{(0)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} w_{\alpha}^{(0)} \left(k \begin{smallmatrix} l \\ j \end{smallmatrix} \right) e^{2\pi i \varepsilon y \mathbf{x}} = u_{\alpha}(j) e^{2\pi i \varepsilon y \mathbf{x}}, \quad (26.20)$$

могут быть описаны с точностью до первого порядка однородной деформацией типа (11.1) (т. е. чисто внешней деформацией), причем параметры этой деформации равны

$$u_{\alpha\beta} = \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} = 2\pi i \varepsilon y_{\beta} u_{\alpha}(j) e^{2\pi i \varepsilon y \mathbf{x}}, \quad (26.21)$$

где экспоненциальный множитель можно считать постоянным в пределах рассматриваемой области. С помощью (26.21) можно записать (26.18) в виде

$$\sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(k \begin{smallmatrix} l \\ j \end{smallmatrix} \right) u_{\beta}^{(1)}(k') = - \sum_l \Phi_{\alpha\beta} \left(k \begin{smallmatrix} l \\ j \end{smallmatrix} \right) \left\{ - \sum_{\gamma} u_{\beta\gamma} x_{\gamma} \left(k \begin{smallmatrix} l \\ j \end{smallmatrix} \right) \right\}, \quad (26.22)$$

где

$$u_{\beta}^{(1)}(k') = \frac{i \varepsilon}{\sqrt{m_k}} w_{\beta}^{(1)} \left(k' \begin{smallmatrix} l \\ j \end{smallmatrix} \right) e^{2\pi i \varepsilon y \mathbf{x}}. \quad (26.23)$$

Очевидно, что (26.23) выражает смещения частиц, отвечающие волне первого порядка [т. е. той части волны, которая связана с членом первого порядка в (26.10)]. Легко видеть, что правая часть (26.22) представляет собой силу, действующую на частицу k благодаря внешней деформации (26.21). Формула (26.23) выражает некоторые жесткие смещения (экспоненциальный множитель считается постоян-

ным в рассматриваемой области) составляющих решеток Бравэ и описывает, таким образом, состояние внутренней деформации (см. § 11). Левая часть (26.22) представляет собой взятую с обратным знаком силу, действующую на частицу k благодаря этой деформации. Таким образом, формула (26.22) утверждает, что силы, возникающие за счет деформаций обоих типов, должны взаимно уравновесиваться.

Теперь становится ясной интерпретация уравнения (26.18): волна нулевого порядка подвергает каждую локальную область решетки практически однородной внешней деформации. Волна первого порядка, которая дается решением $w_a^{(1)} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right)$ уравнения (26.18), описывает возникающую при этом для поддержания внутреннего упругого равновесия внутреннюю деформацию. Таким образом, уравнение (26.18) является точным аналогом уравнения (11.27), которое определяет внутреннюю деформацию решетки, подвергающейся заданной однородной упругой деформации (равной внешней деформации), в частном случае центрального взаимодействия.

Подобно неоднородной части однородная часть (26.18), будучи умножена на $\sqrt{m_k}$ и просуммирована по k , дает нуль. Отсюда следует, что если умножить (26.18) на $\sqrt{m_k}$ и просуммировать по k , то получающееся уравнение удовлетворяется тождественно. Это показывает, что из n уравнений ($k = 0, 1, \dots, n-1$) для заданного значения α только $n-1$ могут быть независимыми; поэтому в дальнейшем мы можем рассматривать только $3(n-1)$ уравнений с индексами $\alpha = 1, 2, 3$; $k = 1, 2, \dots, n-1$. Это тесно связано с тем, что мы всегда можем прибавить к решению неоднородного уравнения любое решение соответствующего однородного уравнения. Ввиду этого последнего обстоятельства можно принять без ограничения общности, что

$$w_a^{(1)} \left(0 \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) = 0, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (26.24)$$

Действительно, этого всегда можно достичь путем прибавления или вычитания соответствующего решения вида (26.14); любое вызванное этим отличие может быть включено в волну нулевого порядка.

Таким образом, (26.18) сводится к системе $3(n-1)$ уравнений с $3(n-1)$ неизвестными. Вообще говоря, эти уравнения независимы; иными словами, $(3n-3) \times (3n-3)$ матрица $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ ($k, k' = 1, \dots, n-1$ и $\alpha = 1, 2, 3$) неингулярна. Обозначим обратную ей матрицу через $\Gamma^{(3n-3)}$; элементы последней, по определению, удовлетворяют соотношениям

$$\sum_{k',j} \Gamma_{\alpha\beta}^{(3n-3)}(kk') C_{\beta\gamma}^{(0)}(k'k'') = \delta_{kk''} \delta_{\alpha\beta} = \sum_{k',j} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') \Gamma_{\beta\gamma}^{(3n-3)}(k'k''). \quad (26.25)$$

Умножая (26.18) на $\Gamma_{\mu\alpha}^{3n-3}(k''k)$ и суммируя по $\alpha = 1, 2, 3, k = 1, 2, \dots, n-1$, получаем

$$w_{\mu}^{(1)}\left(k'' \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right.\right) = - \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{\alpha} \Gamma_{\mu\alpha}^{(3n-3)}(k''k) \sum_{k'=0}^{n-1} \sum_{\beta\gamma} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_{\gamma} u_{\beta}(j). \quad (26.26)$$

Формально удобно ввести $3n \times 3n$ матрицу Γ , «окаймляя» матрицу $\Gamma^{(3n-3)}$ нулями следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{\alpha,\beta}(kk') &= \Gamma_{\alpha\beta}^{(3n-3)}(kk'), & k, k' \neq 0 \\ &= 0 & \text{в противном случае.} \end{aligned} \right\} (26.27)$$

Используя Γ , можно записать (26.24) и (26.26) совместно следующим образом:

$$w_{\alpha}^{(1)}\left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right.\right) = - \sum_{k''\mu} \Gamma_{\alpha\mu}(kk') \sum_{k''} \sum_{\beta\gamma} \sqrt{m_{k''}} C_{\mu\beta,\gamma}^{(1)}(k'k'') y_{\gamma} u_{\beta}(j), \quad (26.28)$$

где индексы базиса пробегают все n значений $0, 1, \dots, n-1$.

Поскольку матрица $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ симметрична по $\begin{pmatrix} k \\ \alpha \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} k' \\ \beta \end{pmatrix}$, $\Gamma^{(3n-3)}$ является симметричной матрицей; следовательно, симметрична также и матрица Γ

$$\Gamma_{\alpha\beta}(kk') = \Gamma_{\beta\alpha}(k'k). \quad (26.29)$$

После подстановки решения нулевого порядка (26.14) и решения первого порядка (26.28) уравнение второго порядка (26.13) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k\beta} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_{\beta}^{(2)}\left(k' \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right.\right) &= \left[\omega^{(1)}\left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix}\right) \right]^2 \sqrt{m_k} u_{\alpha}(j) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{k'\beta\gamma\lambda} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') y_{\gamma} y_{\lambda} u_{\beta}(j) - \\ &- \sum_{k''\mu\gamma} C_{\alpha\mu,\gamma}^{(1)}(kk') y_{\gamma} \sum_{k''\nu} \Gamma_{\mu\nu}(k'k'') \sum_{k''''} \sum_{\beta\lambda} C_{\nu\beta,\lambda}^{(1)}(k''k''') \sqrt{m_{k''}} y_{\lambda} u_{\beta}(j), \end{aligned} \quad (26.30)$$

где $w_{\beta}^{(2)}\left(k' \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right.\right)$ — неизвестные, а правая часть представляет собой неоднородность. Условие разрешимости получается, как и ранее, умножением неоднородной части на $\sqrt{m_k}$, суммированием по k и приравниванием получающегося выражения нулю. Получаемое таким образом условие может быть записано в виде

$$\left(\frac{\sum_k m_k}{v_{\alpha}} \right) \left[\omega^{(1)}\left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix}\right) \right]^2 u_{\alpha}(j) = 4\pi^2 \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma\lambda} [\alpha\beta, \gamma\lambda] y_{\gamma} y_{\lambda} + \sum_{\gamma\lambda} (\alpha\gamma, \beta\lambda) y_{\gamma} y_{\lambda} \right\} u_{\beta}(j), \quad (26.31)$$

где коэффициенты, обозначенные скобками, определяются выражениями

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{1}{8\pi^2 v_a} \sum_{kk'} (m_k m_{k'})^{1/2} C_{\alpha\beta, \gamma\lambda}^{(2)}(kk'), \quad (26.32)$$

$$(\alpha\gamma, \beta\lambda) = \frac{-1}{4\pi^2 v_a} \sum_{kk'} \sum_{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu}(kk') \left(\sum_{k''} C_{\mu\alpha, \gamma}^{(1)}(kk'') \sqrt{m_{k''}} \right) \times \\ \times \left(\sum_{k'''} C_{\nu\beta, \lambda}^{(1)}(k' k''') \sqrt{m_{k'''}} \right). \quad (26.33)$$

При написании (26.33) в таком виде было использовано соотношение симметрии (26.4). «Скобки» удовлетворяют соотношениям симметрии

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = [\beta\alpha, \gamma\lambda] = [\alpha\beta, \lambda\gamma], \quad (26.34)$$

$$(\alpha\beta, \gamma\lambda) = (\beta\alpha, \gamma\lambda) = (\gamma\lambda, \alpha\beta). \quad (26.35)$$

Соотношение (26.34) непосредственно следует из (26.5), а (26.35) следует из (26.7) и того обстоятельства, что Γ — симметричная матрица. Отметим, что круглые скобки обладают всей симметрией, обнаруживаемой квадратными скобками, и, кроме того, симметричны относительно перестановки первой и второй пар индексов.

Уравнение (26.31) определяет вектор поляризации волны нулевого порядка, который до этого оставался произвольным. Это уравнение можно непосредственно сравнивать с макроскопическим уравнением, описывающим упругие волны, как мы увидим в следующем параграфе.

§ 27. Упругие постоянные неионных кристаллов [2]

В динамических задачах теории упругости рассматриваемую упругую деформацию, хотя она и неоднородна применительно ко всей среде в целом, можно считать однородной в малой окрестности любой точки. Так, если $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ — упругое смещение в точке \mathbf{x} , то в малой окрестности точки \mathbf{x}^0 имеем

$$u_\alpha(\mathbf{x}^0 + \delta\mathbf{x}) = u_\alpha(\mathbf{x}^0) + \sum_\gamma \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} \delta x_\gamma. \quad (27.1)$$

Первый член правой части выражает просто перенос малой области, как целого, и только второй член описывает упругую деформацию. Сопоставление (27.1) и (11.1) показывает, что около точки \mathbf{x}^0 среда подвергается однородной упругой деформации с параметрами $u_{\alpha\gamma}$, равными

$$u_{\alpha\gamma} = \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma}. \quad (27.2)$$

Мы уже видели в § 11, что упругая деформация однородно деформированного образца в первом приближении описывается шестью компонентами s_p , связанными с параметрами $u_{\alpha\gamma}$ соотношением (11.24). В динамических задачах компоненты деформации определяются локально путем подстановки (27.2) в (11.24):

$$\begin{aligned} s_p &= \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha} \quad (\alpha \neq \gamma), \\ &= \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} \quad (\alpha = \gamma). \end{aligned} \quad (27.3)$$

Аналогично компоненты напряжения S_p являются функциями положения и связаны с компонентами локальной деформации законом Гука (11.29).

Уравнения движения легче всего получают при использовании тензорных обозначений для компонент напряжения и деформации; они определяются [см. (11.25)] следующим образом:

$$\begin{aligned} S_{\alpha\gamma} &= S_{\gamma\alpha} = S_p, \\ S_{\alpha\gamma} = S_{\gamma\alpha} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\gamma} + \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\alpha} \right) = \begin{cases} \frac{1}{2} s_p & (\alpha \neq \gamma) \\ s_p & (\alpha = \gamma) \end{cases}. \end{aligned} \quad (27.4)$$

Определенное таким образом $S_{\alpha\gamma}$ выражает α -компоненту силы, с которой среда, расположенная с «положительной» стороны единичной площадки, нормальной к направлению γ , действует на среду, расположенную с ее «отрицательной» стороны. Компоненты $s_{\alpha\gamma}$ определены выше так, что закон Гука (11.29) может быть просто записан в тензорной форме:

$$S_{\alpha\gamma} = \sum'_{\beta\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} s_{\beta\lambda}, \quad (27.5)$$

где упругие постоянные в тензорных обозначениях получены из упругих постоянных в обозначениях Фойгта простым переписыванием индексов в соответствии с (11.25). Таким образом, по определению $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ симметрично как относительно α, γ , так и относительно β, λ ; учитывая, что $c_{\rho\sigma} = c_{\sigma\rho}$, получаем, следовательно, соотношения симметрии

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = c_{\gamma\alpha,\beta\lambda} = c_{\beta\lambda,\alpha\gamma}. \quad (27.6)$$

Поскольку дивергенция тензора напряжений $S_{\alpha\beta}$ равна силе, действующей на единицу объема, уравнения движения могут быть записаны в виде

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_\gamma \frac{\partial S_{\alpha\gamma}}{\partial x_\gamma}, \quad (27.7)$$

где ρ — массовая плотность. Пользуясь законом Гука (27.5) и выражая затем $s_{\alpha\beta}$ через вектор смещения $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ с помощью (27.4), имеем

$$\rho \ddot{u}_\alpha = \sum_{\beta\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\lambda}. \quad (27.8)$$

Рассмотрим теперь плоскую упругую волну

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \bar{\mathbf{u}} \exp\{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} - i \omega t\}. \quad (27.9)$$

Подставляя (27.9) в (27.8), получаем

$$\rho \omega^2 \bar{u}_\alpha = 4\pi^2 \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \gamma_\gamma \gamma_\lambda \right\} \bar{u}_\beta. \quad (27.10)$$

Как видим, это уравнение по форме совпадает с уравнением (26.31) для длинных акустических волн в решетке. Важно, однако, отметить, что (27.10) относится специально к упругим волнам в среде, первоначально свободной от напряжений; среда, подверженная действию даже одних только однородных напряжений, не может быть описана с помощью двадцати одной упругой постоянной, как это было сделано выше [см. § 28]. Таким образом, (27.10) можно сравнить с (26.31), только если (26.31) описывает волны в решетке, первоначально свободной от напряжений, иными словами, только если коэффициенты $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix}$, через которые выражаются скобки в (26.31), действительно определены относительно «отсчетной» конфигурации, удовлетворяющей условию равновесия 2 (стр. 249). Мы убедимся сейчас, что для совместимости (27.10) и (26.31) квадратные скобки $[\alpha\beta, \gamma \dots]$ должны удовлетворять определенным соотношениям; из этого можно заключить, что указанные соотношения выражают такие ограничения на производные, которые некоторым образом связаны с условием равновесия 2 (стр. 249). Точный смысл этих соотношений будет рассмотрен в следующем параграфе.

Для тождественности (27.10) и (26.31) должно выполняться равенство

$$\sum_{\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} \gamma_\gamma \gamma_\lambda = \sum_{\lambda\lambda'} \{[\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda)\} \gamma_\gamma \gamma_\lambda \quad (27.11)$$

для любых значений \mathbf{y} ; отсюда следует, что

$$c_{\alpha\gamma,\beta\lambda} + c_{\alpha\lambda,\beta\gamma} = 2[\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) + (\alpha\lambda, \beta\gamma). \quad (27.12)$$

Эти соотношения должны выполняться при соблюдении соотношений симметрии (26.34), (26.35) и (27.6) для скобок и упругих постоянных.

Будем считать скобки известными и рассмотрим (27.12) как уравнения, определяющие упругие постоянные $c_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$. Заметим, что круглые скобки удовлетворяют в точности тем же соотношениям симметрии относительно перестановки индексов, что и упругие постоянные. Таким образом, из рассмотрения можно исключить

круглые скобки, введя вместо $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ величины $d_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, определенные равенством

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + (a\gamma, \beta\lambda), \quad (27.13)$$

так что (27.12) принимает вид

$$d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + d_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 2 [a\beta, \gamma\lambda]. \quad (27.14)$$

Величины $d_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ должны, очевидно, удовлетворять тем же соотношениям симметрии, что и $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ и $(\alpha\gamma, \beta\lambda)$. Выразим эти соотношения симметрии в двояком виде:

$$\begin{aligned} \text{а) } d_{c\gamma, \beta\lambda} &= d_{\gamma\alpha, \beta\lambda}, \\ \text{б) } d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} &= d_{\beta\lambda, \alpha\gamma}. \end{aligned} \quad (27.15)$$

Теперь можно рассматривать $d_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ как неизвестные и искать решения уравнения (27.14), совместимые с соотношениями симметрии (27.15).

Мы покажем, что в действительности существует только одно решение уравнения (27.14), совместимое с (27.15) «а». Предположим, что (27.14) имеет два различных решения $d'_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ и $d''_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, оба совместимые с (27.15) «а». Их разность $\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = d'_{\alpha\gamma, \beta\lambda} - d''_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ должна быть симметрична по первой паре индексов

$$\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \Delta d_{\gamma\alpha, \beta\lambda}, \quad (27.16)$$

и должна удовлетворять равенству

$$\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + \Delta d_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 0, \quad (27.17)$$

получающемуся при подстановке $d'_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ и $d''_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ соответственно в (27.14) и последующем вычитании полученных выражений. Переобозначая α и γ соответственно через γ и α , можно записать (27.17) как

$$\Delta d_{\gamma\alpha, \beta\lambda} + \Delta d_{\gamma\lambda, \beta\alpha} = 0. \quad (27.18)$$

Из (27.16) следует, что первый член в (27.17) равен первому члену в (27.18). Таким образом, вычитая (27.18) из (27.17), найдем

$$\Delta d_{\alpha\lambda, \beta\gamma} - \Delta d_{\gamma\lambda, \beta\alpha} = 0. \quad (27.19)$$

Имея в виду (27.16), можно переставить первые пары индексов в обоих членах; переобозначая затем λ , α , γ соответственно через α , γ , λ , получаем

$$\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} - \Delta d_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 0. \quad (27.20)$$

Складывая (27.20) с (27.17), найдем

$$\Delta d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = 0. \quad (27.21)$$

Таким образом, $d'_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ и $d''_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ с необходимостью равны между собой. Иными словами, уже одни лишь вспомогательные условия (27.15) «а» делают решение уравнения (27.14) единственным.

С помощью соотношения симметрии (26.34) для квадратных скобок легко убедиться в том, что величина

$$d_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] \quad (27.22)$$

удовлетворяет уравнению (27.14) и симметрична по первой паре индексов. Таким образом, (27.22) представляет собой единственное решение уравнения (27.14), совместимое с требованием симметрии (27.15) «а».

Это решение, вообще говоря, не совместимо со вторым требованием симметрии (27.15) «б». Действительно, подставляя (27.22) в (27.15) «б», получаем условия

$$[\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] = [\alpha\lambda, \beta\gamma] - [\alpha\gamma, \beta\lambda]. \quad (27.23)$$

Обозначая $\beta, \gamma, \alpha, \lambda$ соответственно через $\gamma, \beta, \lambda, \alpha$, можно записать (27.23) как

$$[[\gamma\beta, \lambda\alpha] - [\gamma\alpha, \lambda\beta] = [\lambda\alpha, \gamma\beta] - [\lambda\beta, \gamma\alpha]. \quad (27.24)$$

Складывая (27.24) с (27.23) и имея в виду свойства симметрии (26.34) квадратных скобок, найдем

$$[\beta\gamma, \alpha\lambda] = [\alpha\lambda, \beta\gamma]. \quad (27.25)$$

Как упоминалось ранее, эти условия совместимости должны быть каким-то образом связаны с условием равновесия решетки 2 (стр. 249).

Мы знаем, например, что если коэффициенты $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ действительно относятся к конфигурации решетки, удовлетворяющей условию равновесия 2, то по физическим причинам (27.10) и (26.31) должны быть тождественны, и тогда (27.25) должно выполняться автоматически.

В предположении, что в решетке действительно отсутствуют напряжения, так что (27.25) выполняется, выражения для упругих постоянных получаются путем подстановки (27.22) в (27.13):

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] + (\alpha\gamma, \beta\lambda). \quad (27.26)$$

С помощью свойств симметрии (27.25) легко проверить, что это выражение для $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ удовлетворяет как необходимым требованиям симметрии (27.6), так и равенству (27.12).

Легко убедиться, что вышеприведенное рассмотрение неприменимо к ионным кристаллам. Так, пусть e_k — заряд иона k ; кулоновское взаимодействие между ионами дает следующий вклад в Φ :

$$\frac{1}{2} \sum_{(l)} \sum_{(k') \neq (l)} \frac{e_k e_{k'}}{|\mathbf{x}(l) + \mathbf{u}(l) - \mathbf{x}(k') - \mathbf{u}(k')|}. \quad (27.27)$$

Если обозначить соответствующие вклады во вторые производные Φ через $\Phi_{\alpha\beta}^C(l, l')$, то непосредственное дифференцирование (27.27) дает, что, за исключением $l = 0, k' = k$,

$$\Phi_{\alpha\beta}^C(k, k') = \Phi_{\alpha\beta}^C(l, l') = -e_k e_{k'} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(kk')}, \quad (27.28)$$

в то время как для $l = 0, k = k'$

$$\Phi_{\alpha\beta}^C(0, kk) = \Phi_{\alpha\beta}^C(l, l) = e_k \sum_{lk'} e_{k'} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}=\mathbf{x}(kk)}, \quad (27.29)$$

где штрих у знака суммы исключает член $(l, k') = (0, k)$. Заметим, в частности, что $\Phi_{\alpha\beta}^C(l, k')$, определяемое выражением (27.28), спадает обратно пропорционально третьей степени расстояния $|\mathbf{x}(kk')|$; отсюда непосредственно видно, что, например, $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ содержит расходящуюся сумму.

Действительно, следовало ожидать, что вышеизложенный метод неприменим к ионным кристаллам по причине, изложенной в § 25, потому, что в этом случае длинные волны в решетке уже не являются чисто упругими волнами того типа, как волны, описываемые уравнениями (27.7)–(27.10).

§ 28. Условия равновесия (равенство напряжений нулю) и дальнейшие соотношения инвариантности [2]

Остается еще разъяснить некоторые пункты вышеизложенного рассмотрения. В частности, учитывая соотношения симметрии (26.34), которым удовлетворяют квадратные скобки, найдем, что (27.25) налагает на эти скобки пятнадцать независимых условий, в то время как из требования равенства нулю напряжений не могло бы получиться больше шести условий.

Поскольку в § 24 в формулировку уравнений не вводилось условие равновесия 2 (стр. 249), то уравнение (26.31) может в действительности описывать волны в решетке, находящейся под действием напряжений [однородных, так как в противном случае нельзя было бы удовлетворить условию (24.3)]. Поэтому ниже мы будем сравнивать (26.31) непосредственно с уравнениями для упругих волн в среде, подвергающейся воздействию системы произвольных однородных напряжений.

Итак, рассмотрим упругую среду, находящуюся первоначально под напряжением, и обозначим положение точки в этой среде через \mathbf{x} . Пусть рассматриваемая среда подвергается следующей однородной деформации относительно этой начальной конфигурации

$$u_\alpha(\mathbf{x}) = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_{\beta}. \quad (28.1)$$

Плотность энергии u , обусловленная деформацией, может быть выражена в виде ряда Тэйлора

$$u = \sum_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\lambda} S_{\alpha\gamma, \beta\lambda} u_{\alpha\gamma} u_{\beta\lambda} + \dots, \quad (28.2)$$

где

$$S_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = S_{\beta\lambda, \alpha\gamma}. \quad (28.3)$$

Очевидно, что если деформированная среда подвергается жесткому вращению, то плотность энергии должна оставаться неизменной. Как можно показать [2], из этого требования инвариантности следует, что

$$S_{\alpha\beta} = S_{\beta\alpha}, \quad (28.4)$$

$$S_{\alpha\lambda} \delta_{\beta\gamma} - S_{\gamma\lambda} \delta_{\beta\alpha} + S_{\alpha\gamma, \beta\lambda} - S_{\gamma\alpha, \beta\lambda} = 0. \quad (28.5)$$

Заметим, что величины $S_{\alpha\beta} = (\partial u / \partial u_{\alpha\beta})$ являются просто компонентами первоначального напряжения в среде [ср. (11.29), где выражение компонент напряжения через плотность энергии дано в обозначениях Фойгта]. Для среды, в которой нет напряжений, мы должны положить $S_{\alpha\beta} = 0$. Тогда плотность энергии становится квадратичной относительно компонент деформации, а $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ — тождественным упругой постоянной $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$. Мы видим, что в этом случае (28.3) и (28.5) сводятся к соотношениям симметрии (27.6) для упругих постоянных.

Уравнения движения могут быть выведены с помощью функции Лагранжа, построенной исходя из плотности энергии (28.2). Можно показать [2], что если рассматривать только члены вплоть до второй степени относительно волнового числа, то волновое уравнение будет таким же, как (27.10), но только с упругими постоянными $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, замененными на $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$:

$$\rho \omega^2 \bar{u}_\alpha = 4\pi^2 \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma\lambda} S_{\alpha\gamma, \beta\lambda} \gamma_\gamma \gamma_\lambda \right\} \bar{u}_{\beta\gamma}. \quad (28.6)$$

Отличие настоящего случая от случая отсутствия напряжений заключается не столько в волновом уравнении, сколько в различных соотношениях симметрии, которым должны удовлетворять величины $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$.

Сравнение (28.6) с уравнением (26.31) для волн в решетке дает

$$S_{\alpha\gamma, \beta\lambda} + S_{\alpha\lambda, \beta\gamma} = 2[\alpha\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) + (\alpha\lambda, \beta\gamma). \quad (28.7)$$

Соотношение (28.7) вместе с требованиями симметрии (28.3)—(28.5) может рассматриваться, как система уравнений, определяющих $S_{\alpha\beta}$ и $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$.

Вместо $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ удобно ввести новые неизвестные $x_{\alpha\beta, \gamma\lambda}$, определенные следующим образом :

$$S_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \{ [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \} + x_{\alpha\beta, \gamma\lambda}. \quad (28.8)$$

Мы видели в предыдущем параграфе, что выражение в фигурных скобках удовлетворяет уравнениям вида (28.7) и, кроме того, симметрично в индексах α и γ . Отсюда, подставляя (28.8) в (28.7), найдем

$$x_{\alpha\beta, \gamma\lambda} = -x_{\alpha\beta, \lambda\gamma}. \quad (28.9)$$

Таким образом, величины $x_{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ должны быть антисимметричны в последней паре индексов. Соотношения симметрии (28.5) требуют, чтобы

$$S_{\alpha\lambda} \delta_{\beta\gamma} - S_{\gamma\lambda} \delta_{\beta\alpha} + x_{\alpha\beta, \gamma\lambda} - x_{\gamma\beta, \alpha\lambda} = 0, \quad (28.10)$$

и соотношения (28.3) принимают вид

$$x_{\alpha\beta, \gamma\lambda} + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] = x_{\beta\alpha, \lambda\gamma} + [\alpha\lambda, \beta\gamma] - [\alpha\gamma, \beta\lambda]. \quad (28.11)$$

Для $\beta = \gamma \neq \alpha$ (28.10) сводится к

$$S_{\alpha\lambda} = x_{\beta\beta, \alpha\lambda} - x_{\alpha\beta, \beta\lambda} \quad (\beta \neq \alpha). \quad (28.12)$$

Таким образом, выражение в правой части должно быть независимым от β , пока $\beta \neq \alpha$. При $\alpha \neq \lambda$ можно положить $\beta = \lambda$ в последней формуле, что дает

$$S_{\alpha\lambda} = x_{\lambda\lambda, \alpha\lambda} - x_{\alpha\lambda, \lambda\lambda} = x_{\lambda\lambda, \alpha\lambda} \quad (\alpha \neq \lambda), \quad (28.13)$$

где $x_{\alpha\lambda, \lambda\lambda}$ равно нулю в силу требования антисимметричности (28.9). При $\alpha = \lambda$ первый член в (28.12) равен нулю по той же причине, так что

$$S_{\alpha\alpha} = -x_{\alpha\beta, \beta\alpha} \quad (\beta \neq \alpha). \quad (28.14)$$

Это, конечно, означает, что $x_{\alpha\beta, \beta\alpha}$ не зависит от β , если $\beta \neq \alpha$.

Теперь, когда мы выразили все компоненты напряжения $S_{\alpha\beta}$ через величины $x_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, перейдем к определению последних. Ясно, что из четырех индексов величины $x_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ по крайней мере два должны совпадать. Рассмотрим решения для $x_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ в соответствии с положениями, занимаемыми парой тождественных индексов:

а) $x_{\alpha\beta, \gamma\gamma}$. Из соотношения антисимметричности (28.9) для последней пары индексов непосредственно следует

$$x_{\alpha\beta, \gamma\gamma} = 0. \quad (28.15)$$

б) $x_{\alpha\alpha, \gamma\lambda}$. Полагая $\beta = \alpha$ в (28.11), найдем с помощью (28.9)

$$x_{\alpha\alpha, \gamma\lambda} = [\alpha\lambda, \alpha\gamma] - [\alpha\gamma, \alpha\lambda]. \quad (28.16)$$

в) $x_{\alpha\beta, \beta\lambda}$. Налагая ограничение $\alpha \neq \lambda$, $\alpha \neq \beta$, можно скомбинировать (28.12) с (28.13), что дает

$$x_{\alpha\beta, \beta\lambda} = x_{\beta\beta, \alpha\lambda} - S_{\alpha\lambda} = x_{\beta\beta, \alpha\lambda} - x_{\lambda\lambda, \alpha\lambda} \quad (\alpha \neq \lambda, \alpha \neq \beta).$$

Оба члена в правой части имеют вид, описанный в случае «б»; таким образом, путем соответствующего переобозначения индексов в (28.16) можно выразить правую часть последней формулы через квадратные скобки

$$x_{\alpha\beta, \beta\lambda} = [\beta\lambda, \beta\alpha] - [\beta\alpha, \beta\lambda] - [\lambda\lambda, \lambda\alpha] + [\lambda\alpha, \lambda\lambda] \quad (\alpha \neq \lambda, \alpha \neq \beta). \quad (28.17)$$

г) $x_{\alpha\beta, \gamma\beta}$. Ввиду антисимметричности x по последней паре индексов, этот случай сводится к предыдущему. Таким образом, переобозначая λ на γ в (28.17), найдем для $\alpha \neq \gamma$, $\alpha \neq \beta$:

$$x_{\alpha\beta, \gamma\beta} = -x_{\alpha\beta, \beta\gamma} = -[\beta\gamma, \beta\alpha] + [\beta\alpha, \beta\gamma] + [\gamma\gamma, \gamma\alpha] - [\gamma\alpha, \gamma\gamma] \quad (\alpha \neq \lambda, \alpha \neq \beta). \quad (28.18)$$

д) $x_{\alpha\beta, \gamma\alpha}$. Полагая $\lambda = \alpha$ в (28.11), имеем

$$x_{\alpha\beta, \gamma\alpha} + [\beta\gamma, \alpha\alpha] - [\beta\alpha, \alpha\gamma] = x_{\beta\alpha, \alpha\gamma} + [\alpha\alpha, \beta\gamma] - [\alpha\gamma, \beta\alpha]. \quad (28.19)$$

При $\beta \neq \alpha$ и $\beta \neq \gamma$ величина $x_{\beta\alpha, \alpha\gamma}$ в правой части имеет вид, описанный в случае «в», и может быть, следовательно, исключена с помощью (28.17) (переобозначим α, β, λ через β, α, γ). Таким образом, получаем

$$x_{\alpha\beta, \gamma\alpha} = [\alpha\alpha, \beta\gamma] - [\beta\gamma, \alpha\alpha] - [\gamma\lambda, \gamma\beta] + [\gamma\beta, \gamma\gamma] \quad (\beta \neq \alpha, \beta \neq \gamma). \quad (28.20)$$

е) $x_{\alpha\beta, \alpha\lambda}$. При $\beta \neq \alpha$, $\beta \neq \lambda$ можно свести этот случай к предыдущему с помощью соотношения антисимметричности (28.9):

$$x_{\alpha\beta, \alpha\lambda} = -x_{\alpha\beta, \lambda\alpha} = -[\alpha\alpha, \beta\lambda] + [\beta\lambda, \alpha\alpha] + [\lambda\lambda, \lambda\beta] - [\lambda\beta, \lambda\lambda] \quad (\beta \neq \alpha, \beta \neq \lambda), \quad (28.21)$$

где использовано (28.20) с γ , переобозначенным на λ .

Учитывая ограничения, указанные в скобках после вышеприведенных формул, заключаем, что рассмотренный нами перечень охватывает все возможные формы $x_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, кроме

$$x_{\alpha\beta, \beta\alpha} = -x_{\alpha\beta, \alpha\beta}.$$

В этих не охваченных последними формулами случаях величины x

связаны с компонентами напряжений следующим образом [см. (28.14)]:

$$\begin{aligned} S_{11} &= -x_{12, 21} = -x_{13, 31} = x_{12, 12} = x_{13, 13}, \\ S_{22} &= -x_{23, 32} = -x_{21, 12} = x_{23, 23} = x_{21, 21}, \\ S_{33} &= -x_{31, 13} = -x_{32, 23} = x_{31, 31} = x_{32, 32}. \end{aligned} \quad (28.22)$$

Разности между этими компонентами напряжений определяются соотношением (28.11), так как можно написать

$$S_{11} - S_{22} = x_{21, 12} - x_{12, 21}, \quad (28.23)$$

$$S_{22} - S_{33} = x_{32, 23} - x_{23, 32}, \quad (28.24)$$

$$S_{33} - S_{11} = x_{13, 31} - x_{31, 13}. \quad (28.25)$$

Правые части вышеприведенных равенств могут быть после этого выражены через квадратные скобки, если положить в (28.11) соответственно $\alpha = \lambda = 2$, $\beta = \gamma = 1$; $\alpha = \lambda = 3$, $\beta = \gamma = 2$ и $\alpha = \lambda = 1$, $\beta = \gamma = 3$:

$$S_{11} - S_{22} = [22, 11] - [11, 22], \quad (28.26)$$

$$S_{22} - S_{33} = [33, 22] - [22, 33], \quad (28.27)$$

$$S_{33} - S_{11} = [11, 33] - [33, 11]. \quad (28.28)$$

Вводя среднее давление

$$p = -\frac{1}{3}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) \quad (28.29)$$

и комбинируя (28.29) с (28.26) и (28.27), найдем, что

$$S_{11} = -p + \frac{1}{3}\{[22, 11] + [33, 11] - [11, 22] - [11, 33]\}. \quad (28.30)$$

Легко видеть, что выражения для S_{22} и S_{33} могут быть получены с помощью циклической перестановки индексов в (28.30). Из (28.22) следует, что все величины $x_{\alpha\beta, \beta\alpha} = -x_{\alpha\beta, \alpha\beta}$ могут быть аналогичным образом выражены через квадратные скобки и среднее давление p .

Наше описание решения станет полным, если привести выражение компонент напряжения $S_{\alpha\lambda}$ ($\alpha \neq \lambda$) через квадратные скобки. Положим в (28.16) $\alpha = \lambda$ и переобозначим γ на α . Согласно (28.13), результат равен $S_{\alpha\lambda}$, откуда

$$S_{\alpha\lambda} = [\lambda\lambda, \lambda\alpha] - [\alpha\lambda, \lambda\lambda] \quad (\alpha \neq \lambda). \quad (28.31)$$

Поскольку $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ может быть выражено через величины $x_{\alpha\beta, \gamma\lambda}$ с помощью (28.8), мы выразили, таким образом, как $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, так и $S_{\alpha\beta}$ через квадратные скобки и среднее давление. Эти величины будут решением уравнений (28.3)—(28.5) и (28.7) только в предположении,

что решение действительно существует. В последнем нужно убедиться подстановкой в эти уравнения выражений, полученных выше для $S_{\alpha\beta}$ и $S_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$. В действительности оказывается, что эти уравнения не удовлетворяются тождественно; вместо этого в результате такой подстановки получается десять независимых соотношений. Последние и являются, следовательно, условиями существования решения. Поскольку, как ясно из физических соображений, решение должно существовать (т. е. результаты, даваемые теорией решетки и теорией упругости, должны совпадать в предельном случае длинных волн), то эти десять соотношений должны быть тождествами, которые с необходимостью удовлетворяются «квадратными скобками». Эти тождества таковы:

$$[21, 13] = [31, 12] \text{ и цикл. перест.}, \quad (28.32)$$

$$[22, 23] - [23, 22] = [33, 32] - [32, 33] \text{ и цикл. перест.}, \quad (28.33)$$

$$[33, 23] - [23, 33] = [11, 23] - [23, 11] \text{ и цикл. перест.}, \quad (28.34)$$

$$[22, 11] + [33, 22] + [11, 33] = [11, 22] + [22, 33] + [33, 11]. \quad (28.35)$$

Поскольку эти тождества были получены без каких-либо специальных допущений, кроме инвариантности плотности упругой энергии относительно вращения, выражаемой равенствами (28.4) и (28.5), они, очевидно, и должны выражать соответствующие условия инвариантности в теории решетки. Эти соотношения будут, следовательно, автоматически выполняться в любом частном примере.

Кроме десяти соотношений инвариантности, рассматриваемое решение дает также явные выражения для пяти анизотропных компонент напряжения: $S_{11} - S_{22}$, $S_{22} - S_{33}$, S_{12} , S_{23} , S_{31} через «квадратные скобки» [(28.26), (28.27) и (28.31)].

Теперь легко понять смысл пятнадцати условий (27.25). Если эти условия выполняются, то, как мы непосредственно находим с помощью (28.26), (28.27) и (28.31), все пять анизотропных компонент напряжения обращаются в нуль и, кроме того, удовлетворяются вышеприведенные десять соотношений инвариантности. Обратное, если приравнять нулю выражения для пяти анизотропных компонент напряжения, то легко показать, пользуясь десятью соотношениями инвариантности, что все условия (27.25) выполняются. Таким образом, условия, объединенные в (27.25), эквивалентны рассмотренным пяти условиям обращения в нуль анизотропных компонент напряжения и десяти соотношениям инвариантности.

Вышеизложенное рассмотрение не дает выражения для давления. Это как раз то, чего следовало ожидать на основании линейного примера, рассмотренного в § 25; ясно, что подобно натяжению в линейном примере давление не определяется производными полной потенциальной функции Φ .

§ 29. Центральные силы

Поучительно применить результаты, полученные в предыдущих двух параграфах, к моделям решетки, в которых силы взаимодействия между частицами являются центральными. Как и в § 11, мы будем считать потенциальную энергию взаимодействия между двумя частицами типов k и k' функцией квадрата расстояния между ними и обозначим эту функцию через $\psi_{kk'}$. Таким образом, формальное выражение для полной потенциальной функции решетки имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{ik} \sum_{l'k'} \psi_{kk'} \left(\left| \mathbf{x}_{kk'}^{(l-l')} + \mathbf{u}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) - \mathbf{u}\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) \right|^2 \right), \quad (29.1)$$

где, как и в § 11, вместо исключения членов с $\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) = \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)$ мы ставим формальное условие равенства нулю ψ_{kk} и всех ее производных при нулевом значении аргумента.

Производные от Φ могут быть получены непосредственным дифференцированием выражения (29.1). Проводя это дифференцирование, мы должны лишь иметь в виду, что дифференцирование Φ по $u_\alpha \left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix}\right)$ выделяет из двойной суммы (29.1) только те ее члены, для которых либо $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right)$, либо $\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right)$ равно $\left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix}\right)$. То же справедливо при получении вторых производных по смещениям одной и той же частицы; вклад же во вторые производные по смещениям $u_\alpha \left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix}\right)$, $u_\beta \left(\begin{matrix} l''' \\ k''' \end{matrix}\right)$ двух различных частиц $\left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix}\right)$ и $\left(\begin{matrix} l''' \\ k''' \end{matrix}\right)$ получается только от двух тождественных членов $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) = \left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix}\right)$, $\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) = \left(\begin{matrix} l''' \\ k''' \end{matrix}\right)$ и $\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) = \left(\begin{matrix} l''' \\ k''' \end{matrix}\right)$, $\left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix}\right) = \left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix}\right)$ вышеприведенной суммы. Явные выражения первой и вторых производных могут быть записаны в виде

$$\Phi_{,\alpha}(k) = 2 \sum_{l'k'} [x_\alpha \psi']_{\mathbf{x}\left(\begin{matrix} l' \\ kk' \end{matrix}\right)}, \quad (29.2)$$

$$\Phi_{,\alpha\beta}\left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix}\right) = \left\{ -2\delta_{\alpha\beta} \psi' - 4x_\alpha x_\beta \psi'' \right\}_{\mathbf{x}\left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix}\right)}$$

$$[\text{исключая случай } (l=0, k'=k)], \quad (29.3)$$

$$\Phi_{,\alpha\beta}\left(\begin{matrix} 0 \\ kk \end{matrix}\right) = \sum_{l'k'} \{2\delta_{\alpha\beta} \psi' + 4x_\alpha x_\beta \psi''\}_{\mathbf{x}\left(\begin{matrix} l' \\ kk' \end{matrix}\right)}, \quad (29.4)$$

где, как и в § 11, аргументы написаны внизу справа, а под ψ подразумевается $\psi_{kk'}$, если указанный аргумент относится к двум

частицам типов k и k' соответственно. Формальное условие равенства нулю $\psi_{kk}(0)$, $\psi'_{kk}(0)$ и т. д., очевидно, эквивалентно исключению члена $\binom{l'}{k'} = \binom{0}{k}$ из (29.2) и (29.4).

Подставляя (29.3) и (29.4) в (26.3), (26.4) и (26.5), получаем

$$C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left\{ -2\delta_{\alpha\beta} \sum_l [\psi']_{x \binom{l}{kk'}} - 4 \sum_l [x_\alpha x_\beta \psi'']_{x \binom{l}{kk'}} \right\} \\ (k \neq k'),$$

$$C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk) = \frac{1}{m_k} \left\{ 2\delta_{\alpha\beta} \sum_{k'(\neq k)} \sum_l [\psi']_{x \binom{l}{kk'}} + \right. \\ \left. + 4 \sum_{k'(\neq k)} \sum_l [x_\alpha x_\beta \psi'']_{x \binom{l}{kk'}} \right\}; \quad (29,5)$$

$$C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = \frac{4\pi}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left\{ \delta_{\alpha\beta} \sum_l [x_\gamma \psi']_{x \binom{l}{kk'}} + \right. \\ \left. + 2 \sum_l [x_\alpha x_\beta x_\gamma \psi'']_{x \binom{l}{kk'}} \right\}, \quad (29,6)$$

$$C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') = \frac{8\pi^2}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left\{ \delta_{\alpha\beta} \sum_l [x_\gamma x_\lambda \psi']_{x \binom{l}{kk'}} + \right. \\ \left. + 2 \sum_l [x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{x \binom{l}{kk'}} \right\}. \quad (29,7)$$

При написании (29.6) и (29.7) мы учли, что (29.4) не дает никакого вклада. Теперь условие равновесия 1 (стр. 249) имеет вид

$$\Phi_\alpha(k) = 2 \sum_{l'l'} [x_\alpha \psi']_{x \binom{l}{kk'}} = 0, \quad (29,8)$$

что полностью эквивалентно (11.13) ввиду соотношения симметрии (11.10) «б». Кроме того, с помощью соотношений (11.10) легко убедиться, что для приведенных выше выражений коэффициентов $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, $C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$ и $C_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')$ выполняются общие соотношения (26.3)—(26.8).

Подставляя (29.7) в (26.32), получаем для квадратных скобок

$$[a\beta, \gamma\lambda] = \frac{1}{v_a} \left\{ \delta_{\alpha\beta} \sum_{lk'k'} [x_\gamma x_\lambda \psi']_{x \binom{l}{kk'}} + 2 \sum_{lk'k'} [x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{x \binom{l}{kk'}} \right\}, \quad (29,9)$$

что, очевидно, удовлетворяет соотношениям симметрии (26.34). Кроме того, легко проверить, что полученное выражение удовлет-

воряет также и десяти дополнительным соотношениям инвариантности (28.32)—(28.35), выведенным в предыдущем параграфе.

Подставляя (29.9) в (28.26), (28.27) и (28.31), получаем для анизотропных компонент напряжений

$$S_{11} - S_{22} = \frac{1}{v_a} \sum_{ikk'} \left(x_1^2 \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) - x_2^2 \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \right) \psi' \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \right|^2 \right), \quad (29.10)$$

$$S_{22} - S_{33} = \frac{1}{v_a} \sum_{ikk'} \left(x_2^2 \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) - x_3^2 \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \right) \psi' \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \right|^2 \right), \quad (29.11)$$

$$S_{\alpha\lambda} = \frac{1}{v_a} \sum_{ikk'} x_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) x_\lambda \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \psi' \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l \\ kk' \end{matrix} \right) \right|^2 \right). \quad (\alpha \neq \lambda). \quad (29.12)$$

Разумеется, теперь, когда у нас есть конкретная модель, мы можем получить среднее давление. Рассмотрим однородное сжатие, при котором все расстояния в решетке сокращаются на один и тот же множитель; обозначим его через $(1 - \varepsilon)$. Рассматривая энергию взаимодействия каждой частицы нулевой ячейки со всеми остальными частицами решетки и суммируя по нулевой ячейке, получаем следующее изменение энергии на одну ячейку:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l'k'} \left\{ \psi_{kk'} \left((1 - \varepsilon)^2 \left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right|^2 \right) - \psi_{kk'} \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right|^2 \right) \right\} = \\ & = -\varepsilon \sum_k \sum_{l'k'} \left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right|^2 \psi'_{kk'} \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right|^2 \right) + O(\varepsilon^2) + \dots \end{aligned} \quad (29.13)$$

Это должно равняться работе, совершаемой над ячейкой силами давления; с точностью до первого порядка по ε эта работа равна

$$\text{Уменьшение объема на одну ячейку} \times p = 3\varepsilon v_a p. \quad (29.14)$$

Приравнявая (29.13) и (29.14) в пределе $\varepsilon \rightarrow 0$, найдем

$$\frac{1}{3} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) = -p = \frac{1}{3v_a} \sum_{l'kk'} \left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right|^2 \psi' \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right|^2 \right). \quad (29.15)$$

Комбинируя это выражение с (29.10) и (29.11), найдем, что та же самая формула, что и (29.12),

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{v_a} \sum_{ikk'} x_\alpha \left(\begin{matrix} l \\ k k' \end{matrix} \right) x_\beta \left(\begin{matrix} l \\ k k' \end{matrix} \right) \psi' \left(\left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l \\ k k' \end{matrix} \right) \right|^2 \right) \quad (29.16)$$

справедлива также и для $\alpha = \beta$.

Условия равновесия 2 (стр. 249) требуют равенства нулю всех компонент напряжения, и потому в данном случае имеют вид

$$\sum_{ikk'} x_\alpha \binom{l}{kk'} x_\beta \binom{l}{kk'} \psi' \left(\left| \mathbf{x} \binom{l}{kk'} \right|^2 \right) = 0. \quad (29.17)$$

Заметим, что эти условия тождественны условиям, приведенным ранее в виде (11.14).

Если условия равновесия (29.17) выполнены, то выражение (29.9) для квадратных скобок сводится к

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{2}{v_a} \sum_{ikk'} [x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{\mathbf{x} \binom{l}{kk'}}. \quad (29.18)$$

Рассмотрим упругие постоянные для решеток, в которых каждая частица решетки помещается в центре симметрии (см. § 11). В этом частном случае выражение (29.6) для $S_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(l)}(kk')$ тождественно равно нулю; из (26.33) следует, что в этом случае обращаются в нуль также все круглые скобки. Имея в виду это обстоятельство, а также симметричность по всем четырем индексам квадратных скобок, которые теперь имеют вид (29.18), найдем, что упругие постоянные (27.26) в этом случае становятся тождественными квадратным скобкам:

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = [\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{2}{v_a} \sum_{ikk'} [x_\alpha x_\beta x_\gamma x_\lambda \psi'']_{\mathbf{x} \binom{l}{kk'}}, \quad (29.19)$$

что было получено в § 11 в виде (11.30).

§ 30. Кулоновское поле в дипольной решетке — метод Эвальда и выделение макроскопического поля

Расходящиеся результаты, к которым приводит метод длинных волн в случае ионных кристаллов, указывают не только на то, что волны в решетке уже не сравнимы с чисто упругими волнами, но и на то, что метод возмущений, развитый в § 26, должен быть видоизменен. В настоящем параграфе мы установим результат, являющийся основой такого видоизмененного метода; необходимая для этой цели математическая методика была впервые разработана Эвальдом [3—6].

Рассмотрим диполи

$$\mathbf{p}(l) = \mathbf{p} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)}, \quad (30.1)$$

распределенные по простой решетке Бравэ $\mathbf{x}(l) = l^1 \mathbf{a}_1 + l^2 \mathbf{a}_2 + l^3 \mathbf{a}_3$. Если волновое число \mathbf{y} мало по сравнению с обратными размерами ячейки решетки, так что $\mathbf{p}(l)$ очень мало изменяется от одной ячейки к другой, то решетку можно представить себе как поляризованный

континуум со следующей макроскопической диэлектрической поляризацией:

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{p}}{va} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}}. \quad (30.2)$$

Соответствующее макроскопическое электрическое поле может быть определено так же, как и в § 7, с помощью уравнения электростатики

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}(\mathbf{x}) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{x})) = 0, \quad (30.3)$$

где $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ — безвихревое поле. Мы должны воспользоваться формулой (30.2) для $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ и получить значение $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ из (30.3). Разложим $\mathbf{P}(\mathbf{x})$ на две части $\mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x})$ и $\mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{x})$, соответственно параллельную и перпендикулярную \mathbf{y} ; легко убедиться, что часть $\mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{x})$ является безвихревой, а $\mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x})$ — соленоидальной. Следовательно, $\mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{x})$ не дает вклада в уравнение (30.3), которое, таким образом, можно записать в виде

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}(\mathbf{x}) + 4\pi \mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x})) = 0. \quad (30.4)$$

Поскольку оба вектора $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ и $\mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x})$ являются безвихревыми, мы имеем, кроме того,

$$\operatorname{rot}(\mathbf{E}(\mathbf{x}) + 4\pi \mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x})) = 0. \quad (30.5)$$

Согласно хорошо известной теореме векторного анализа, если как дивергенция, так и ротор вектора всюду равны нулю, то и само векторное поле должно быть тождественно равно нулю. Таким образом, из (30.4) и (30.5) следует

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = -4\pi \mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x}). \quad (30.6)$$

Выражая $\mathbf{P}_{\parallel}(\mathbf{x})$ явно с помощью (30.2), имеем

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \mathbf{E} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}}, \quad (30.7)$$

где амплитуда равна

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi}{va} \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \right) \left(\frac{\mathbf{y} \cdot \mathbf{p}}{|\mathbf{y}|} \right). \quad (30.8)$$

Однако истинное кулоновское поле в решетке отличается от макроскопического поля. Поле (точнее, его α -компонента) в точке \mathbf{x} , создаваемое одиночным диполем $\mathbf{p}(l)$, находящимся в точке $\mathbf{x}(l)$, имеет вид

$$\sum_{\beta} p_{\beta}(l) \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left\{ \frac{1}{|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|} \right\}. \quad (30.9)$$

Производя суммирование по всем диполям решетки, получаем для

кулоновского поля в точке \mathbf{x} выражение

$$\sum_{\beta} p_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \sum_l \frac{e^{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{l}}}{|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|}. \quad (30.10)$$

Наша цель — так преобразовать величину (30.10), чтобы она представляла собой сумму макроскопического поля (30.7) и *внутреннего поля*, а затем показать, что внутреннее поле как функция \mathbf{u} регулярно при $\mathbf{u} = 0$, в то время как макроскопическое поле нерегулярно.

Следуя Эвальду, введем тождество

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|^2 \rho^2} d\rho = \frac{1}{|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|} \quad (30.11)$$

в качестве интегрального представления величины $1/|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|$. Таким образом, используя (30.11), можно записать (30.10) в виде

$$\sum_{\beta} p_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{-|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|^2 \rho^2 + 2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{x}(l) - \mathbf{x})} \right\} e^{2\pi i \mathbf{u} \cdot \mathbf{x}} d\rho. \quad (30.12)$$

Выражение в фигурных скобках является периодической функцией \mathbf{x} , обладающей периодичностью решетки; в самом деле, заменяя \mathbf{x} на $\mathbf{x} + \mathbf{x}(l)$, можно свести эту функцию к ее первоначальному виду просто введением $l - \bar{l}$ (т. е. $l^1 - \bar{l}^1, l^2 - \bar{l}^2, l^3 - \bar{l}^3$) вместо l в качестве индекса суммирования. Следовательно, это выражение можно представить в виде ряда Фурье. Согласно (22.22), соответствующие коэффициенты Фурье имеют вид

$$g(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{по нулевой ячейке}} \sum_l \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|^2 \rho^2 + 2\pi i \mathbf{u} \cdot (\mathbf{x}(l) - \mathbf{x})} \right\} e^{-2\pi i \mathbf{u} \cdot (h) \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x}, \quad (30.13)$$

где интегрирование могло бы производиться по любой ячейке решетки, но мы выбрали для определенности нулевую ячейку. После перемены порядка интегрирования и суммирования можно для некоторого члена l ввести $\mathbf{x}' = \mathbf{x} - \mathbf{x}(l)$ в качестве переменной интегрирования, причем интегрирование по \mathbf{x}' будет, очевидно, происходить по ячейке $-l$. Следовательно, можно записать (30.13) в виде

$$g(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{v_a} \sum_l \int_{\text{по } -l \text{ ячейке}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|\mathbf{x}'|^2 \rho^2 - 2\pi i (\mathbf{y}(h) + \mathbf{u}) \cdot \mathbf{x}'} \right\} d\mathbf{x}', \quad (30.14)$$

где мы использовали равенство величины $\exp\{-2\pi i \mathbf{u} \cdot (h) \cdot \mathbf{x}(l)\}$

единице (см. § 22). Сумма в (30.14), очевидно, эквивалентна интегрированию по всему пространству; получающийся интеграл легко вычисляется и мы имеем

$$g(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{v_a} \int_{\text{по всему пространстве}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-|x|^2 \rho^2 - 2\pi i (y(h) + y)x} \right\} dx = \\ = \frac{2\pi}{v_a} \frac{1}{\rho^3} \exp \left\{ -\frac{\pi^2}{\rho^2} |y(h) + y|^2 \right\}. \quad (30.15)$$

Таким образом, разложение Фурье периодической функции, заключенной в фигурных скобках в (30.12), может быть записано в явном виде

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{-|x(l) - x|^2 \rho^2 + 2\pi i y (x(l) - x)} = \sum_h g(h_1, h_2, h_3) e^{2\pi i y (h)x} = \\ = \frac{2\pi}{v_a} \sum_h \frac{1}{\rho^3} e^{-(\pi^2/\rho^2) |y(h) + y|^2 + 2\pi i y (h)x}. \quad (30.16)$$

Равенство (30.16) носит название преобразования тэта-функции. Появлением этого важного преобразования в физике кристаллов мы целиком обязаны работе Эвальда. Очевидно, что ряды в обеих частях (30.16) быстро сходятся при больших и малых значениях ρ соответственно. Если разбить интеграл в (30.12) на две части и использовать два альтернативных разложения (30.16) для соответствующих подынтегральных выражений

$$\sum_{\beta} P_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_R^{\infty} e^{-|x(l) - x|^2 \rho^2 + 2\pi i y x(l)} d\rho + \right. \\ \left. + \frac{2\pi}{v_a} \sum_h \int_0^R e^{-(\pi^2/\rho^2) |y(h) + y|^2 + 2\pi i (y(h) + y)x} \frac{1}{\rho^3} d\rho \right\}, \quad (30.17)$$

то можно путем должного выбора точки раздела R обеспечить быструю сходимость обоих рядов в (30.17). Эта процедура дает мощный метод расчета колебаний решетки в ионных кристаллах¹⁾ и некоторых «решеточных» сумм вообще.

Однако метод Эвальда имеет даже еще большее теоретическое значение, поскольку он обеспечивает способ отделения макроскопического поля от истинно кулоновского поля. Вводя для простоты функции

$$G(x) = \frac{e^{-x}}{x}, \quad H(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x} \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx, \quad (30.18)$$

¹⁾ См., например, работу [7].

можно переписать выражение для кулоновского поля (30.17) в виде

$$\begin{aligned} \sum_{\beta} p_{\beta} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left\{ \frac{1}{\pi v_{\alpha} |y|^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 |y|^2}{R^2} + 2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} \right] + \right. \\ \left. + R \sum_l H(R |\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}|) \exp [2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)] + \right. \\ \left. + \frac{\pi}{v_{\alpha}} \frac{1}{R^2} \sum_h G \left(\frac{\pi^2 |y(h) + y|^2}{R^2} \right) \exp [2\pi i (\mathbf{y}(h) + \mathbf{y}) \mathbf{x}] \right\}, \quad (30.19) \end{aligned}$$

где член $h = 0$ в (30.17) выписан отдельно, а штрих при знаке суммирования по h означает, что член $h = 0$ следует опустить. После выполнения дифференцирования поле принимает вид

$$\begin{aligned} \sum_{\beta} p_{\beta} \left\{ -\frac{4\pi}{v_{\alpha}} \frac{y_{\alpha} y_{\beta}}{|y|^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 |y|^2}{R^2} + 2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} \right] + \right. \\ \left. + R^3 \sum_l H_{\alpha\beta}(R(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x})) \exp [2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)] - \right. \\ \left. - \frac{4\pi^3}{R^2 v_{\alpha}} \sum_h (y_{\alpha}(h) + y_{\alpha})(y_{\beta}(h) + y_{\beta}) \times \right. \\ \left. \times G \left(\frac{\pi^2 |y(h) + y|^2}{R^2} \right) \exp [2\pi i (\mathbf{y}(h) + \mathbf{y}) \mathbf{x}] \right\}, \quad (30.20) \end{aligned}$$

где

$$H_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} H(|\mathbf{x}|). \quad (30.21)$$

Запишем первый член (30.20) в виде двух слагаемых

$$-\frac{4\pi}{v_{\alpha}} \frac{y_{\alpha}}{|y|} \left(\frac{\mathbf{y} \mathbf{p}}{|\mathbf{x}|} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}} + \frac{4\pi}{v_{\alpha}} \sum_{\beta} \frac{y_{\alpha} y_{\beta} p_{\beta}}{|y|^2} \{1 - e^{-\pi^2 |y|^2 / R^2}\} e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}}, \quad (30.22)$$

где, как видим, первое слагаемое совпадает с макроскопическим электрическим полем (30.7). Следовательно, кулоновское поле (30.20) можно написать в виде

$$\begin{aligned} E_{\alpha} e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}} + \sum_{\beta} p_{\beta} \left\{ \frac{4\pi}{v_{\alpha}} \frac{y_{\alpha} y_{\beta}}{|y|^2} [1 - e^{-\pi^2 |y|^2 / R^2}] e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}} + \right. \\ \left. + R^3 \sum_l H_{\alpha\beta}(R(\mathbf{x}(l) - \mathbf{x})) \exp [2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)] - \right. \\ \left. - \frac{4\pi^3}{R^2 v_{\alpha}} \sum_h (y_{\alpha}(h) + y_{\alpha})(y_{\beta}(h) + y_{\beta}) \times \right. \\ \left. \times G \left(\frac{\pi^2 |y(h) + y|^2}{R^2} \right) \exp [2\pi i (\mathbf{y}(h) + \mathbf{y}) \mathbf{x}] \right\}, \quad (30.23) \end{aligned}$$

где \mathbf{E} дается формулой (30.8). Первый член в (30.23) выражает макроскопическое поле, а остальные члены — внутреннее поле.

С чисто математической точки зрения значение выделения макроскопического поля состоит в следующем. Обе суммы (по l и по h) в (30.20) являются регулярными функциями \mathbf{y} при стремлении \mathbf{y} к нулю; как ряды они быстро сходятся, и каждый член в этих суммах имеет вполне определенный предел при $\mathbf{y} = 0$. С другой стороны, первый член (30.20) не является регулярной функцией \mathbf{y} при $\mathbf{y} = 0$ благодаря присутствию $|\mathbf{y}|^2$ в знаменателе. Например, множитель $y_\alpha y_\beta / |\mathbf{y}|^2$ не имеет однозначного предела; его предельное значение целиком зависит от направления, по которому происходит приближение к точке $\mathbf{y} = 0$. Подразделив этот член в (30.22), мы отделили часть, являющуюся, как легко видеть, регулярной функцией \mathbf{y} , так как множитель $\{1 - \exp[-\pi^2 |\mathbf{y}|^2 / R^2]\}$ изменяется при малых значениях \mathbf{y} , как $|\mathbf{y}|^2$, и потому сокращает $|\mathbf{y}|^2$ в знаменателе этого члена. С этой точки зрения в окончательном выражении для поля (30.23) первый член, выражающий макроскопическое поле, «поглощает» все, что нерегулярно при $\mathbf{y} = 0$; с другой стороны, внутреннее поле, выражаемое остальными членами, является регулярной функцией \mathbf{y} и имеет однозначный предел в точке $\mathbf{y} = 0$.

Полученный выше результат легко обобщить на случай сложной решетки, в точке $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$ которой помещается диполь

$$\mathbf{p} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = \mathbf{p}(k') e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}}. \quad (30.24)$$

Дело в том, что до тех пор, пока рассматривается поле, создаваемое некоторой определенной составляющей решеткой Бравэ k' , задача остается той же самой, что и раньше, за исключением того, что для этого поля амплитуда \mathbf{p} [ср. (30.1)] равна теперь $\mathbf{p}(k') \exp\{2\pi i \mathbf{y} \cdot \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}\}$. Кроме того, поскольку начало координат составляющей решетки находится в точке $\mathbf{x}(k')$, для использования полученных выше результатов следует заменить аргумент \mathbf{x} на $\mathbf{x} - \mathbf{x}(k')$. В этой связи следует напомнить, что \mathbf{E} в (30.23) определяется амплитудой диполя, как в (30.8). Производя вышеуказанные замены в (30.23) и суммируя по различным составляющим решеткам, получаем для кулоновского поля в общем случае выражение

$$\begin{aligned} E_\alpha e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}} + \sum_{k'} \sum_{\beta} p_\beta(k') \frac{4\pi}{v_\alpha} \frac{y_\alpha y_\beta}{|\mathbf{y}|^2} [1 - e^{-\pi^2 |\mathbf{y}|^2 / R^2}] e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}} + \\ + R^3 \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left(R \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \right) \right) \exp \left[2\pi i \mathbf{y} \cdot \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right] - \\ - \frac{4\pi^3}{v_\alpha} \frac{e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}}}{R^2} \sum_h (y_\alpha(h) + y_\alpha) (y_\beta(h) + y_\beta) \times \\ \times G \left(\frac{\pi^2 \mathbf{y}(h) \cdot \mathbf{y}}{R^2} + |\mathbf{y}|^2 \right) \exp \left[2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}(k')) \right] \Big\}, \quad (30.25) \end{aligned}$$

где амплитуда макроскопического поля равна

$$E_a = - \frac{4\pi}{v_a} \left(\frac{y_a}{|y|} \right) \left\{ \left(\frac{y}{|y|} \right) \sum_{k'} p(k') \right\}. \quad (30.26)$$

Функция $H_{a\beta}(\mathbf{x})$ сингулярна при $\mathbf{x} = 0$. Следовательно, кулоновское поле (30.25) расходится в точках решетки. Рассмотрим, например, поле в точке $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$; член с $l = 0$, $k' = k$ в (30.25) расходится. Это обусловлено, очевидно, вкладом диполя, расположенного в точке $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$. То, что нам действительно потребуется в дальнейшем, — это поле в точке решетки типа $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$, создаваемое всеми остальными диполями; это поле Эвальд назвал *возбуждающим полем* (erregendes Feld). Для получения этого поля в точке $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ вычтем поле, создаваемое диполем, находящимся в этой точке

$$\sum_{\beta} p_{\beta}(k) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \frac{1}{|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} \quad (30.27)$$

из члена $k' = k$, $l = 0$ в (30.25); это дает

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta} p_{\beta}(k) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left\{ RH(R|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|) - \frac{1}{|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} \right\} = \\ & = \sum_{\beta} p_{\beta}(k) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \left\{ \frac{-1}{|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{R|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} e^{-x^2} dx \right\}. \end{aligned} \quad (30.28)$$

Разлагая в ряд подынтегральное выражение e^{-x^2} , легко убедиться, что функция в фигурных скобках регулярна при $|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}| = 0$. Если ввести функцию

$$H^0(\mathbf{x}) = \frac{-2}{x\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx, \quad (30.29)$$

то результирующий эффект вычитания вклада, вносимого диполем, находящимся в точке $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$, эквивалентен замене функции $H_{a\beta}(\mathbf{x})$ на $H^0_{a\beta}(\mathbf{x})$ в члене с $l = 0$, $k' = k$ в (30.25). Производя эту замену и подставляя вместо \mathbf{x} координаты точки $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$, а именно $\mathbf{x}(k)$, получаем для возбуждающего поля в точке $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ выражение

$$E_a e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} + e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} \sum_{k' \beta} Q_{a\beta} \left(\frac{y}{kk'} \right) p_{\beta}(k'), \quad (30.30)$$

где для удобства в дальнейшем мы ввели обозначение

$$\begin{aligned}
 Q_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right) &= \frac{4\pi}{v_a} \left(\frac{y_\alpha y_\beta}{|\mathbf{y}|^2} \right) \{ 1 - e^{-\pi^2 |\mathbf{y}'|/R^2} \} + \\
 &+ R^3 \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \left(\frac{l'}{k'k} \right) \right) \exp \left[2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\frac{l'}{k'k} \right) \right] - \\
 &- \frac{4\pi^3}{R^2 v_a} \sum_h (y_\alpha(h) + y_\alpha) (y_\beta(h) + y_\beta) \times \\
 &\times G \left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h) + \mathbf{y}|^2}{R^2} \right) \exp \left[2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')) \right]. \quad (30.31)
 \end{aligned}$$

При этом подразумевается, что для $k' = k$ функция $H_{\alpha\beta}(\mathbf{x})$ должна быть заменена на $H_{\alpha\beta}^0(\mathbf{x})$ в члене $l = 0$.

Отметим, что вышеприведенное выражение для поля является совершенно строгим, каково бы ни было значение \mathbf{y} , хотя только при малых значениях \mathbf{y} первый член в (30.30) имеет простой макроскопический смысл.

Коэффициенты $Q_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right)$ удовлетворяют соотношениям

$$Q_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right) = Q_{\beta\alpha} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right), \quad (30.32)$$

$$Q_{\alpha\beta} \left(\frac{-\mathbf{y}}{kk'} \right) = Q_{\alpha\beta}^* \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right), \quad (30.33)$$

$$Q_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{k'k} \right) = Q_{\alpha\beta}^* \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right). \quad (30.34)$$

Соотношение (30.32) непосредственно следует из (30.31). Для доказательства (30.33) заменяем \mathbf{y} на $-\mathbf{y}$ в (30.31); легко видеть, что результат равен $Q_{\alpha\beta}^* \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right)$, если ввести $h' = -h$ в качестве индекса суммирования в последний член. Соотношение (30.34) можно доказать с помощью равенства

$$H_{\alpha\beta}(-\mathbf{x}) = H_{\alpha\beta}(\mathbf{x}). \quad (30.35)$$

Для доказательства достаточно рассмотреть, очевидно, только член

$$R^3 \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \left(\frac{l'}{k'k} \right) \right) \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\frac{l'}{k'k} \right) \right\} \quad (30.36)$$

в $Q_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right)$. Не изменяя значения (30.36), можно заменить l' на $-l'$. Отсюда, меняя местами k и k' , можно записать результат в виде

$$R^3 \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \left(\frac{-l'}{kk'} \right) \right) \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\frac{-l'}{kk'} \right) \right\}. \quad (30.37)$$

Поскольку $\mathbf{x} \begin{pmatrix} -l' \\ kk' \end{pmatrix} = -\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix}$, из (30.35) непосредственно следует, что (30.37) равно комплексно-сопряженному от (30.36).

§ 31. Акустические колебания в ионных решетках (модель жесткого иона) [7]

В этом параграфе мы будем считать ионы сферическими и жесткими (неполяризуемыми и недеформируемыми), так что в отношении их кулоновского взаимодействия такие ионы эквивалентны точечным зарядам. Напишем

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} + \Phi_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix}, \quad (31.1)$$

где два члена в правой части представляют собой кулоновский и некулоновский вклады соответственно. Аналогично можно разбить каждый коэффициент $C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}$ на кулоновскую и некулоновскую части; последнюю будем обозначать через $C_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}$. В кулоновской части коэффициента $C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix}$, а именно

$$\frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} l-l' \\ kk' \end{pmatrix} \exp \left\{ -2\pi i \mathbf{y} \left(\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right) \right\}, \quad (31.2)$$

можно, очевидно, положить $l = 0$, получая, таким образом, эквивалентное выражение

$$\frac{e^{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(k)}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} -l' \\ kk' \end{pmatrix} \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right\}. \quad (31.3)$$

С помощью этого выражения запишем уравнение волн в решетке (24.10) в виде

$$\begin{aligned} \omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} w_{\alpha} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) &= \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} y \\ kk' \end{pmatrix} w_{\beta} \left(k' \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) + \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} 0 \\ kk \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_k}} w_{\beta} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) + \\ &+ \frac{e^{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(k)}}{\sqrt{m_k}} \sum_{\beta} \sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} -l' \\ kk' \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta} \left(k' \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(k')}. \end{aligned} \quad (31.4)$$

Ввиду существенного различия между $\Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} 0 \\ kk \end{pmatrix}$ и остальными коэффициентами $\Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} -l' \\ kk' \end{pmatrix}$ [см. приведенные ранее явные выражения (27.28) и (27.29)], члены, содержащие $\Phi_{\alpha\beta}^C \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix}$, выписаны в (31.4)

отдельно, причем штрих у знака суммы в последнем члене указывает, что члены с $l' = 0$, $k' = k$ следует опустить.

Оба кулоновских члена в (31.4) могут быть преобразованы с помощью результатов, полученных в предыдущем параграфе. Рассмотрим вначале второй член в правой части этого уравнения. Пользуясь для $\Phi_{\alpha\beta}^c \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk \end{smallmatrix} \right)$ явным выражением (27.29), в которое мы теперь введем $l' = -l$ в качестве индекса суммирования, найдем, что рассматриваемый член можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \sum_{\beta} \sum'_{l'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}} w_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \frac{1}{|\mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')} = \\ & = \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \sum_{\beta} \sum'_{l'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}} w_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \frac{1}{|\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}(k)} . \end{aligned} \quad (31.5)$$

Заметим, что сумма в этом выражении равна возбуждающему полю в точке $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ [радиус-вектор ее = $\mathbf{x}(k)$] дипольной решетки, в точке $\left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right)$ которой помещается диполь

$$p_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) = \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}} w_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) . \quad (31.6)$$

Это расположение диполей является частным случаем расположения (30.24), который соответствует значениям

$$\mathbf{y} = 0 \text{ [не смешивать с } \mathbf{y} \text{ в (31.6), который в этой связи играет роль фиксированного индекса]} , \quad (31.7)$$

$$p_{\beta} \left(k' \right) = \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}} w_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) .$$

Подставляя (31.7) в (30.30), получаем для соответствующего возбуждающего поля в точке $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$

$$\sum'_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_k}} w_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) , \quad (31.8)$$

где член в (30.30), описывающий макроскопическое поле, обращается в нуль, так как (30.26) дает в этом случае

$$E_{\alpha} \propto \sum'_{k'} e_{k'} = 0$$

(результатирующий заряд, приходящийся на одну ячейку, должен быть равен нулю). Заменяя сумму в (31.5) на (31.8), приводим рассматриваемый член к виду

$$\sum_{k'\beta} \frac{e_k e_{k'}}{m_k} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) w_\beta \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (31.9)$$

Полагая в (27.28) $l = -l'$, можно переписать эту формулу следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta}^C \left(\begin{smallmatrix} -l' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) &= -e_k e_{k'} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(l'_{k'})} = \\ &= -e_k e_{k'} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\mathbf{x}(l'_{k'}) - \mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}(k)}. \end{aligned} \quad (31.10)$$

После подстановки (31.10) последний член уравнения (31.4) принимает вид

$$\begin{aligned} -\frac{e_k e^{-2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)}}{\sqrt{m_k}} \sum_{\beta} \sum_{l'k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot (l'_{k'})} \times \\ \times \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \frac{1}{|\mathbf{x}(l'_{k'}) - \mathbf{x}|} \right\}_{\mathbf{x}(k)}. \end{aligned} \quad (31.11)$$

Входящая в это выражение сумма, очевидно, равна возбуждающему, полю в точке $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ дипольной решетки, описываемой формулой (30.24) причём

$$p_\beta(k') = \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (31.12)$$

Подставляя (31.12) в (30.30), найдем, что возбуждающее поле в точке $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ равно

$$E_\alpha e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} + e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot (k)} \sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right), \quad (31.13)$$

где [см. (30.26)]

$$E_\alpha = -\frac{4\pi}{v_\alpha} \left(\frac{y_\alpha}{|\mathbf{y}|} \right) \sum_{\beta} \left(\frac{y_\beta}{|\mathbf{y}|} \right) \sum_{k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (31.14)$$

Таким образом, член (31.11) может быть записан в виде

$$\frac{-e_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha - \sum_{k'\beta} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ kk' \end{smallmatrix} \right) w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (31.15)$$

Если заменить кулоновские члены их соответствующими эквивалентами (31.9) и (31.15), то уравнение (31.4) принимает вид

$$\omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) w_{\alpha} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) = \sum_{i, \beta} C_{\alpha\beta}^N \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) w_{\beta} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) + \sum_{k', \beta} \frac{e_k e_{k'}}{m_k} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ kk' \end{matrix} \right) w_{\beta} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) - \\ - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_{\alpha} - \sum_{k', \beta} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) w_{\beta} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right). \quad (31.16)$$

Причина тесной связи между уравнением волн в решетке и выражением для кулоновского поля в дипольной решетке довольно очевидна. В гармоническом приближении кулоновская сила, действующая на частицу $\left(\begin{matrix} 0 \\ k \end{matrix} \right)$, является суммой двух слагаемых: одного, обусловленного изменением поля, испытываемым частицей $\left(\begin{matrix} 0 \\ k \end{matrix} \right)$ в результате ее собственного смещения

$$u_{\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ k \end{matrix} \right) = (m_k)^{-1/2} w_{\beta} \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) \exp \{ 2\pi i \mathbf{u} \mathbf{x}(k) \},$$

и второго, обусловленного полем, возникающим в результате смещений

$$u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) = (m_{k'})^{-1/2} w_{\beta} \left(k' \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) \exp \{ 2\pi i \mathbf{u} \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) \}$$

остальных ионов. Эти слагаемые описываются соответственно вторым и третьим членами правой части уравнения (31.4). Поле, возникающее вследствие смещений ионов $u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)$, эквивалентно полю диполей $e_{k'} u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right)$, так что последний член в (31.4) может быть выражен через возбуждающее поле в точке $\mathbf{x}(k)$ дипольной решетки (31.12). Изменение поля, испытываемое частицей $\left(\begin{matrix} 0 \\ k \end{matrix} \right)$ благодаря ее собственному смещению $\mathbf{u} \left(\begin{matrix} 0 \\ k \end{matrix} \right)$, равно, очевидно, полю, которое создавалось бы в точке $\mathbf{x}(k)$ остальными ионами при смещении всех их на $-\mathbf{u} \left(\begin{matrix} 0 \\ k \end{matrix} \right)$. Таким образом оказывается, что второй член в правой части (31.4) может быть выражен через возбуждающее поле в точке $\mathbf{x}(k)$ дипольной решетки (31.7).

Подставляя (31.14) в (31.16) и сравнивая получающееся уравнение с (24.10), найдем, что в этом случае

$$C_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) = C_{\alpha\beta}^N \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right) + \frac{4\pi}{v_{\alpha}} \left(\frac{y_{\alpha} y_{\beta}}{|\mathbf{y}|^2} \right) \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} + \delta_{kk'} \frac{e_k}{m_k} \sum_{k'} e_{k'} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ kk'' \end{matrix} \right) - \\ - \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{matrix} \right). \quad (31.17)$$

Метод возмущений, развитый в § 26, в рассмотренном случае неприменим: из-за второго члена в правой части (31.17) нельзя более пользоваться разложением $C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix}$ вида (26.2), где член нулевого порядка считается не зависящим от \mathbf{y} . Чтобы избежать этой трудности, мы оставим вышеуказанный сингулярный член в явном виде в уравнении волн в решетке и введем вместо $C_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix}$ видоизмененные коэффициенты

$$\bar{C}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix} = C_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix} + \delta_{kk'} \frac{e_k}{m_k} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk'' \end{pmatrix} - \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix}. \quad (31.18)$$

Таким образом, запишем уравнение (31.16) волн в решетке в виде

$$\omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} w_\alpha \left(k \middle| \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right) = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix} w_\beta \left(k' \middle| \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha. \quad (31.19)$$

Заменяя в (31.18) \mathbf{y} на $\varepsilon \mathbf{y}$ и разлагая в ряд по ε , имеем

$$\bar{C}_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \varepsilon \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix} = \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') + i\varepsilon \sum_{\gamma} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') \gamma_\gamma + \\ + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \sum_{\gamma\lambda} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') \gamma_\gamma \gamma_\lambda + \dots \quad (31.20)$$

Коэффициенты этого разложения можно получить с помощью явного выражения (30.31) для $Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{pmatrix}$. Хотя точные выражения этих коэффициентов и не потребуются для последующего рассмотрения, мы все же приведем их здесь для справок

$$\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} + \delta_{kk'} \frac{e_k}{m_k} \left\{ R^3 \sum_{l''} e_{k''} H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l'' \\ k'' k \end{pmatrix} \right) - \right. \\ \left. - \frac{4\pi^3}{R^2 v_a} \sum_{k''} e_{k''} \sum_h' \gamma_\alpha(h) \gamma_\beta(h) G \left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2} \right) \right\} \times \quad (31.21)$$

$$\times \exp \{ 2\pi i \mathbf{y}(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k'')) \} - \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left\{ R^3 \sum_l H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} \right) - \right. \\ \left. - \frac{4\pi^3}{R^2 v_a} \sum_h' \gamma_\alpha(h) \gamma_\beta(h) G \left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2} \right) \exp \{ 2\pi i \mathbf{y}(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')) \} \right\},$$

$$\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = \frac{-2\pi}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} - \\ - \frac{2\pi e_k e_{k'} R^3}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' k \end{pmatrix} \right) x_\gamma \begin{pmatrix} l' \\ k' k \end{pmatrix} - \quad (31.22)$$

$$- \frac{4\pi^3 i e_k e_{k'}}{R^2 v_a (m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_h' \left\{ (\gamma_\alpha(h) \delta_{\beta\gamma} + \gamma_\beta(h) \delta_{\alpha\gamma}) G \left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{2\pi^2}{R^2} \gamma_\alpha(h) \gamma_\beta(h) \gamma_\gamma(h) G' \left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2} \right) \right\} \exp \{ 2\pi i \mathbf{y}(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')) \};$$

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk') = & \frac{-4\pi^2}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^N(l) x_\gamma(l) x_\lambda(l) - \\
 & - \frac{4\pi^3 e_k e_{k'}}{R^2 v_a (m_k m_{k'})^{1/2}} (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\lambda} + \delta_{\alpha\lambda} \delta_{\beta\gamma}) + \\
 & + \frac{4\pi^2 R^3 e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} H_{\alpha\beta}(R\mathbf{x}(l')) x_\gamma(l') x_\lambda(l') + \\
 & + \frac{4\pi^3 e_k e_{k'}}{R^2 v_a (m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_h' \left\{ (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\lambda} + \delta_{\alpha\lambda} \delta_{\beta\gamma}) G\left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2}\right) + \right. \\
 & + \frac{4\pi^4}{R^4} y_\alpha(h) y_\beta(h) y_\gamma(h) y_\lambda(h) G''\left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2}\right) + \\
 & + \frac{2\pi^2}{R^2} \left\{ y_\alpha(h) y_\beta(h) \delta_{\gamma\lambda} + y_\alpha(h) y_\gamma(h) \delta_{\beta\lambda} + y_\alpha(h) y_\lambda(h) \delta_{\beta\gamma} + \right. \\
 & + y_\beta(h) y_\gamma(h) \delta_{\alpha\lambda} + y_\gamma(h) y_\lambda(h) \delta_{\alpha\beta} + y_\beta(h) y_\lambda(h) \delta_{\alpha\gamma} \left. \right\} \times \\
 & \times G'\left(\frac{\pi^2 |\mathbf{y}(h)|^2}{R^2}\right) \left. \right\} \exp\{2\pi i \mathbf{y}(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k'))\}. \quad (31.23)
 \end{aligned}$$

Приведенные коэффициенты разложения очень похожи на соответствующие коэффициенты, рассмотренные в § 26; заметим следующее.

С помощью (30.32)—(30.34) находим

$$\bar{C}_{\alpha\beta}\left(\frac{-\mathbf{y}}{kk'}\right) = \bar{C}_{\alpha\beta}^*\left(\frac{\mathbf{y}}{kk'}\right) \quad (31.24)$$

и

$$\bar{C}_{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{y}}{kk'}\right) = \bar{C}_{\beta\alpha}^*\left(\frac{\mathbf{y}}{k'k}\right). \quad (31.25)$$

Из сопоставления (31.24) с (31.20) непосредственно видно, что коэффициенты разложения $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$ и $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')$ являются вещественными величинами.

В соответствии с вышесказанным из (31.25) и (31.20) следует, что соотношения симметрии (26.3)—(26.5) справедливы также и для $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$ и $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)}(kk')$ соответственно.

Умножая (31.17) на $\sqrt{m_{k'}}$ и суммируя по k' , имеем

$$\begin{aligned}
 \sum_{k'} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{y}}{kk'}\right) &= \sum_{k'} \sqrt{m_{k'}} \bar{C}_{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{y}}{kk'}\right) + \frac{4\pi}{v_a} \left(\frac{y_\alpha y_\beta}{|\mathbf{y}|^2}\right) \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \sum_{k'} e_{k'} = \\
 &= \sum_{k'} \sqrt{m_{k'}} \bar{C}_{\alpha\beta}\left(\frac{\mathbf{y}}{kk'}\right), \quad (31.26)
 \end{aligned}$$

где мы использовали равенство нулю результирующего заряда ячейки. Из этого соотношения следует, что тождества (26.6)—(26.8) справедливы также и для $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ и $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$.

Чтобы решить уравнение (31.19), заменим в нем y на εy ; для $\omega\left(\begin{smallmatrix} \varepsilon y \\ j \end{smallmatrix}\right)$ и $w_\alpha\left(k\left|\begin{smallmatrix} \varepsilon y \\ j \end{smallmatrix}\right.\right)$ используем те же разложения, что и в § 26, а именно (26.9) и (26.10). Напомним, что амплитуда E_α макроскопического поля равна (31.14). Подставляя (26.10) в (31.14), получаем следующее разложение макроскопического поля:

$$E_\alpha = E_\alpha^{(0)} + i\varepsilon E_\alpha^{(1)} + \frac{1}{2}\varepsilon^2 E_\alpha^{(2)} + \dots, \quad (31.27)$$

где

$$E_\alpha^{(i)} = -\frac{4\pi}{v_\alpha} \left(\frac{y_\alpha}{|y|}\right) \sum_\beta \left(\frac{y_\beta}{|y|}\right) \sum_{k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta^{(0)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) \quad (i=0, 1, 2, \dots). \quad (31.28)$$

Подставляя разложения (31.20), (26.9), (26.10) и (31.27) в уравнение волн в решетке (31.19), получаем следующие уравнения различных порядков теории возмущений:

$$\sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_\beta^{(0)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) = \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha^{(0)}, \quad (31.29)$$

$$\sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_\beta^{(1)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) = -\sum_{k'\beta\gamma} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_\gamma w_\beta^{(0)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) + \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha^{(1)}, \quad (31.30)$$

$$\begin{aligned} \sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_\beta^{(2)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) = & -\sum_{k'\beta,\gamma,\lambda} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma,\lambda}^{(2)}(kk') y_\gamma y_\lambda w_\beta^{(0)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) + \\ & + 2 \sum_{k'\beta\gamma} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_\gamma w_\beta^{(1)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) + \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha^{(2)} + 2 \left[\omega^{(1)}\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)\right]^2 w_\alpha^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right). \end{aligned} \quad (31.31)$$

Нетривиальные решения уравнений нулевого порядка (31.29) имеют тот же вид, что и в § 26

$$w_\beta^{(0)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) = \sqrt{m_{k'}} u_\beta(j). \quad (31.32)$$

Выражение (31.32) является решением уравнения (31.29) потому, что, во-первых, соотношение (26.6) справедливо также и для $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ и, во-вторых,

$$E_\alpha^{(0)} = -\frac{4\pi}{v_\alpha} \left(\frac{y_\alpha}{|y|}\right) \left[\sum_\beta \left(\frac{y_\beta}{|y|}\right) u_\beta(j) \right] \sum_{k'} e_{k'} = 0. \quad (31.33)$$

После подстановки (31.32) в (31.30) уравнения первого порядка принимают вид

$$\sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') w_\beta^{(1)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right.\right) = -\sum_{k'\beta\gamma} \sqrt{m_{k'}} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') y_\gamma u_\beta(j) + \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_\alpha^{(1)}. \quad (31.34)$$

Вопреки соотношению (31.28) удобно рассматривать $E_a^{(1)}$ как независимую величину, так что только явно входящие в уравнения величины $w_\beta^{(1)} \left(k' \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right)$ рассматриваются как неизвестные. Таким образом, выражение в правой части (31.34) является неоднородностью. Поскольку (26.8) справедливо также и для $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$, находим, что в точности так же, как в § 26, условие разрешимости уравнений первого порядка удовлетворяется тождественно; неоднородность, умноженная на $\sqrt{m_k}$ и просуммированная по k , тождественно обращается в нуль (добавочный член, зависящий от $E_a^{(1)}$, не изменяет положения, так как благодаря электрической нейтральности ячейки он обращается в нуль после умножения на $\sqrt{m_k}$ и суммирования по k).

Сравним (31.34) с соответствующим уравнением (26.18) в неионном случае. Не считая члена, содержащего $E_a^{(1)}$, в первом из них, остальные члены в (31.34) и (26.18) находятся в точном взаимном соответствии и должны быть одинаковым образом интерпретированы. Так, с точностью до множителя $1/\sqrt{m_k}$, первый член в правой части (31.34) представляет собой силу, действующую на частицу k благодаря внешней деформации, вызванной волной нулевого порядка; член в левой части представляет собой силу противодействия, обусловленную индуцированной внутренней деформацией, которая описывается в методе возмущений волной первого порядка. Учитывая также добавочный член, зависящий от $E_a^{(1)}$, мы видим, что уравнение (31.34) описывает равновесие сил в элементе объема, находящемся в состоянии однородной деформации (как внешней, так и внутренней) и подверженному в то же время действию электрического поля. Следует отметить, что вклад в силы, обусловленные деформацией, дает не все кулоновское взаимодействие, а только та его часть, которая отвечает внутреннему полю, рассмотренному в предыдущем параграфе. Хотя $E_a^{(1)}$ и может быть выражено через $w_\beta^{(1)} \left(k' \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right)$, но член, содержащий $E_a^{(1)}$, нельзя интерпретировать как силу, обусловленную внутренней деформацией, подобно члену в левой части уравнения. Дело в том, что в этом случае коэффициенты при $w_\beta^{(1)} \left(k' \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right)$ зависели бы от y , что сделало бы интерпретацию бессмысленной.

Выразим решение уравнения (31.34) формально таким же образом, как и в § 26, т. е. построив матрицу $\Gamma_{\alpha\beta}(kk')$, удовлетворяющую соотношениям

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\beta}(kk') &= 0, \quad \text{если либо одно из чисел } k, k', \\ &\quad \text{либо оба равны } 0, \\ \sum_{k\beta} \Gamma_{\alpha\beta}(kk') \bar{C}_{\beta\gamma}^{(0)}(k'k'') &= \delta_{\alpha\gamma} \delta_{kk''} = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') \Gamma_{\beta\gamma}(k'k''), \\ (k, k', k'' &= 1, 2, 3, \dots, n-1). \end{aligned} \tag{31.35}$$

Используя эти соотношения, можно написать

$$\omega_a^{(1)} \left(k \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) = - \sum_{k'\mu} \Gamma_{\alpha\mu} (kk') \sum_{k''\beta\gamma} \sqrt{m_{k'}} \bar{C}_{\mu\beta,\gamma}^{(1)} (k' k'') y_\gamma u_\beta (j) + \sum_{k'\beta} \Gamma_{\alpha\beta} (kk') \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} E_\beta^{(1)}. \quad (31.36)$$

Если умножить неоднородную часть уравнения второго порядка (31.31) на $\sqrt{m_k}$ и просуммировать по k , то член, содержащий $E_a^{(2)}$, выпадет, так как результирующий заряд ячейки равен нулю. Воспользовавшись выражениями (31.32) и (31.36) для решений нулевого и первого порядка, находим, что условие разрешимости может быть записано следующим образом:

$$\left(\frac{\sum_k m_k}{v_a} \right) \left[\omega^{(1)} \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) \right]^2 u_a (j) = 4 \pi^2 \sum_\beta \sum_{\gamma\lambda} \{ [a\beta, \gamma\lambda] + (\alpha\gamma, \beta\lambda) \} y_\gamma y_\lambda u_\beta (j) - 2 \pi \sum_\beta \left\{ \sum_\gamma [\beta, \alpha\gamma] y_\gamma \right\} E_\beta^{(1)}, \quad (31.37)$$

где «скобки» определяются формулами

$$[a\beta, \gamma\lambda] = \frac{1}{8 \pi^2 v_a} \sum_{kk'} (m_k m_{k'})^{-1/2} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma\lambda}^{(2)} (kk'), \quad (31.38)$$

$$(\alpha\gamma, \beta\lambda) = \frac{-1}{4 \pi^2 v_a} \sum_{kk'} \sum_{\mu\nu} \Gamma_{\mu\nu} (kk') \left(\sum_{k''} \bar{C}_{\mu\alpha,\nu}^{(1)} (kk'') \sqrt{m_{k''}} \right) \times \left(\sum_{k'''} \bar{C}_{\nu\beta,\lambda}^{(1)} (kk''') \sqrt{m_{k'''}} \right), \quad (31.39)$$

$$[\beta, \alpha\gamma] = \frac{1}{2 \pi v_a} \sum_{kk'\mu} \sqrt{m_k} \bar{C}_{\alpha\mu,\gamma}^{(1)} (kk') \left(\sum_{k''} \Gamma_{\mu\beta} (k' k'') \frac{e_{k''}}{\sqrt{m_{k''}}} \right). \quad (31.40)$$

С помощью точно тех же рассуждений, что и в § 26, находим

$$[a\beta, \gamma\lambda] = [\beta\alpha, \gamma\lambda] = [a\beta, \lambda\gamma], \quad (31.41)$$

$$(\alpha\gamma, \beta\lambda) = (\gamma\alpha, \beta\lambda) = (\beta\lambda, \alpha\gamma). \quad (31.42)$$

Кроме того, из (26.7) следует

$$[\beta, \alpha\gamma] = [\beta, \gamma\alpha]. \quad (31.43)$$

§ 32. Упругие и пьезоэлектрические постоянные и диэлектрический тензор

Из рассмотрения, проведенного в § 25, следует, что если не учитывать явно специальных свойств симметрии, то мы должны, вообще говоря, рассматривать ионные кристаллы, как пьезоэлектрические.

Чтобы получить соответствующие уравнения движения для ионных кристаллов в макроскопической теории, мы должны, таким образом, использовать вместо закона Гука уравнения (25.3) и (25.4). Запишем эти уравнения в тензорных обозначениях

$$S_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta\lambda} c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} S_{\beta\lambda} - \sum_{\beta} e_{\beta, \alpha\gamma} E_{\beta} \quad (e_{\beta, \alpha\gamma} = e_{\beta, \gamma\alpha}), \quad (32.1)$$

$$P_{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} e_{\alpha, \beta\gamma} S_{\beta\gamma} + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} E_{\beta}, \quad (32.2)$$

где коэффициенты совпадают с коэффициентами в обозначениях Фойгта с точностью до транскрипции индексов. Используя (32.1), имеем

$$\rho \ddot{u}_{\alpha} = \sum_{\gamma} \frac{\partial S_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\gamma}} = \sum_{\beta\lambda} c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} \frac{\partial^2 u_{\beta}}{\partial x_{\gamma} \partial x_{\lambda}} - \sum_{\beta} e_{\beta, \alpha\gamma} \frac{\partial E_{\beta}}{\partial x_{\gamma}}. \quad (32.3)$$

В пьезоэлектрическом кристалле упругая волна

$$u_{\alpha}(\mathbf{x}, t) = \bar{u}_{\alpha} \exp\{2\pi i \mathbf{u}\mathbf{x} - i\omega t\} \quad (32.4)$$

связана с электрическим полем

$$E_{\alpha} = \bar{E}_{\alpha} \exp\{2\pi i \mathbf{u}\mathbf{x} - i\omega t\}. \quad (32.5)$$

Подставляя (32.4) и (32.5) в уравнения движения (32.3), получаем

$$\rho \omega^2 \bar{u}_{\alpha} = 4\pi^2 \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} y_{\gamma} y_{\lambda} \right) \bar{u}_{\beta} + 2\pi i \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma} e_{\beta, \alpha\gamma} y_{\gamma} \right) \bar{E}_{\beta}. \quad (32.6)$$

Если в методе возмущений положить формальный параметр ϵ равным единице, то смещения частиц и макроскопическое поле при акустическом колебании решетки описываются соответственно выражениями

$$\begin{aligned} u_{\alpha}(k) &= \frac{1}{\sqrt{m_k}} w_{\alpha} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y}\mathbf{x}(k) - i\omega(y) t} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_k}} \left(w_{\alpha}^{(0)} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) + i w_{\alpha}^{(1)} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) + \dots \right) e^{2\pi i \mathbf{y}\mathbf{x}(k) - i\omega(y) t}, \end{aligned} \quad (32.7)$$

$$E_{\alpha}(\mathbf{x}, t) = (E_{\alpha}^{(0)} + i E_{\alpha}^{(1)} + \dots) e^{2\pi i \mathbf{y}\mathbf{x} - i\omega(y) t}. \quad (32.8)$$

В каждом отдельном случае величины, входящие в макроскопическую теорию, должны сравниваться с неисчезающим членом наимизшего порядка, входящим в теорию решетки. Так, упругое смещение (32.4) должно сравниваться с членом нулевого порядка в (32.7), в то время как поле (32.5) должно сравниваться с членом первого порядка в (32.8), поскольку член нулевого порядка равен нулю [см. (31.33)]. Иными словами, \bar{u}_{α} и \bar{E}_{α} в (32.6) должны быть отождествлены с $u_{\alpha}(j)$ и $iE_{\alpha}^{(1)}$ в (31.37). Мы видим, что эти уравнения

оказываются идентичными, если

$$\sum_{\gamma\lambda} c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} y_\gamma y_\lambda \equiv \sum_{\gamma\lambda} [\alpha\beta, \gamma\lambda] y_\gamma y_\lambda + \sum_{\gamma\lambda} (\alpha\gamma, \beta\lambda) y_\gamma y_\lambda, \quad (32.9)$$

$$\sum_{\gamma} e_{\beta, \alpha\gamma} y_\gamma \equiv \sum_{\gamma} [\beta, \alpha\gamma] y_\gamma. \quad (32.10)$$

Поскольку скобки в (32.9) удовлетворяют тем же соотношениям симметрии (31.41) и (31.42), что и соответствующие скобки в неионном случае, то, применяя рассуждения, использованные в § 27 и 28, к (32.9), получаем

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] + (\alpha\gamma, \beta\lambda), \quad (32.11)$$

где скобки, как мы помним, отличаются от скобок в неионном случае заменой коэффициентов $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, $C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)}(kk')$, $C_{\alpha\beta, \gamma\lambda}^{(2)}(kk')$ видоизмененными коэффициентами с чертой сверху.

Поскольку как $e_{\beta, \alpha\gamma}$, так и $[\beta, \alpha\gamma]$ симметричны по α и γ , из (32.10) получаем непротиворечивый результат

$$e_{\beta, \alpha\gamma} = [\beta, \alpha\gamma]. \quad (32.12)$$

С упругой волной (32.4) связана также волна поляризации

$$P_\alpha(\mathbf{x}, t) = \bar{P}_\alpha \exp\{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} - i \omega t\}. \quad (32.13)$$

Подстановка (32.4), (32.5) и (32.13) в (32.2) приводит к следующему соотношению:

$$\bar{P}_\alpha = 2\pi i \sum_{\beta} \left(\sum_{\gamma} e_{\alpha, \beta\gamma} y_\gamma \right) \bar{u}_\beta + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} \bar{E}_\beta. \quad (32.14)$$

Диэлектрическая поляризация в упругой волне равна

$$\begin{aligned} & \frac{1}{v_a} \left\{ \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} w_c \left(k \left| \frac{\mathbf{y}}{j} \right. \right) \right\} e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} - i \omega(\mathbf{y}) t} = \\ & = \frac{1}{v_a} \left\{ u_\alpha(j) \sum_k e_k + i \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} w_a^{(1)} \left(k \left| \frac{\mathbf{y}}{j} \right. \right) + \dots \right\} e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} - i \omega(\mathbf{y}) t}. \end{aligned} \quad (32.15)$$

Член нулевого порядка в (32.15), очевидно, равен нулю; таким образом, (32.14) следует сравнивать с членом первого порядка

$$\begin{aligned} & \frac{i}{v_a} \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} w_a^{(1)} \left(k \left| \frac{\mathbf{y}}{j} \right. \right) = \\ & = - \frac{i}{v_a} \sum_{\beta} \left\{ \sum_{\gamma} y_\gamma \left[\sum_{kk'} \sum_{\mu} \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \Gamma_{\alpha\mu}(kk') \sum_{k''} \frac{1}{\sqrt{m_{k''}}} C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)}(k' k'') \right] \right\} u_\beta(j) + \\ & \quad + \frac{i}{v_a} \sum_{\beta} \left\{ \sum_{kk'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk') \right\} E_\beta^{(1)}, \end{aligned} \quad (32.16)$$

где использовано выражение (31.36) для смещения первого порядка.

Приравнивая (32.14) и (32.16), а также имея в виду, что $\bar{u}_\beta = u_\beta(j)$ и $\bar{E}_\beta = iE_\beta^{(1)}$, находим

$$e_{\dots, \beta\gamma} = \frac{-1}{2\pi v_a} \sum_{kk'} \sum_{\mu} \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \Gamma_{a\mu}(kk') \sum_{k''} \sqrt{m_{k''}} \bar{C}_{\mu\beta, \gamma}^{(1)}(k' k''), \quad (32.17)$$

$$a_{\alpha\beta} = \frac{1}{v_a} \sum_{kk'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk'). \quad (32.18)$$

С помощью соотношения антисимметрии (26.4) [справедливого также и для $\bar{C}_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)}(kk')$] и того обстоятельства, что Γ является симметричной матрицей, легко убеждаемся, что (32.17) согласуется с полученным ранее выражением (32.12) для пьезоэлектрических постоянных [см. (31.40)].

Коэффициенты $a_{\alpha\beta}$ являются компонентами тензора диэлектрической восприимчивости. С помощью (32.18) получаем для компонент диэлектрического тензора

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi a_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{v_a} \sum_{kk'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk'). \quad (32.19)$$

§ 33. Феноменологическое рассмотрение дисперсионной формулы для сложных решеток

В противоположность теории упругости рассмотрим макроскопическую теорию явлений, существенно связанных только с внутренней деформацией. Предположим, что для таких явлений в каждой точке среды может быть определена плотность энергии u так, чтобы она была квадратичной функцией макроскопического электрического поля и смещений $u(k)$ (для частиц типа k) в той же точке. (Разумеется, для применимости макроскопического рассмотрения условия должны быть практически однородными в областях микроскопических размеров; говоря о «точке», мы подразумеваем микроскопически малую область, которая все еще содержит большое число ячеек решетки.) Итак, напомним

$$u = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} f \left(\begin{matrix} kk' \\ \alpha\beta \end{matrix} \right) u_\alpha(k) u_\beta(k') + \sum_{k_\alpha} \sum_{\beta} f \left(\begin{matrix} k \\ \alpha\beta \end{matrix} \right) u_\alpha(k) E_\beta - \\ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} f(\alpha\beta) E_\alpha E_\beta, \quad (33.1)$$

где

$$f \left(\begin{matrix} kk' \\ \alpha\beta \end{matrix} \right) = f \left(\begin{matrix} k' k \\ \beta\alpha \end{matrix} \right), \quad f(\alpha\beta) = f(\beta\alpha). \quad (33.2)$$

Вводя массовую плотность частиц k

$$\varrho_k = \frac{m_k}{v_a}, \quad (33.3)$$

можно записать уравнения движения, исходя из (33.1):

$$\varrho_k \ddot{u}_\alpha(k) = - \frac{\partial u}{\partial u_\alpha(k)} = - \sum_{k'} \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) u_\beta(k') - \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) E_\beta. \quad (33.4)$$

Кроме того, дифференцируя плотность энергии по $-\mathbf{E}$, получаем электрический момент на единицу объема (см. § 18), или диэлектрическую поляризацию

$$P_\alpha = - \frac{\partial u}{\partial E_\alpha} = - \sum_k \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \beta\alpha \end{smallmatrix} \right) u_\beta(k) + \sum_{\beta} f(\alpha\beta) E_\beta. \quad (33.5)$$

Состояние внутренней деформации, очевидно, не изменяется, если ко всем смещениям $\mathbf{u}(k)$ прибавить один и тот же вектор \mathbf{s} . Отсюда следует, что

$$u = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} f \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) (u_\alpha(k) + s_\alpha)(u_\beta(k') + s_\beta) + \\ + \sum_k \sum_{\alpha\beta} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) (u_\alpha(k) + s_\alpha) E_\beta - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} f(\alpha\beta) E_\alpha E_\beta \quad (33.6)$$

не должно зависеть от \mathbf{s} . Из рассмотрения членов, линейных по \mathbf{s} , получаем условие

$$\sum_{kk'} \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) u_\beta(k') + \sum_k \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) E_\beta = 0. \quad (33.7)$$

Поскольку это должно быть справедливо для любых значений $\mathbf{u}(k)$ и \mathbf{E} , получаем следующие соотношения между коэффициентами:

$$\sum_k f \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) = \sum_k f \left(\begin{smallmatrix} k'k \\ \beta\alpha \end{smallmatrix} \right) = 0, \quad (33.8)$$

$$\sum_k f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) = 0. \quad (33.9)$$

Рассмотрение членов в (33.6), квадратичных относительно \mathbf{s} , не приводит к каким-либо новым соотношениям.

Рассмотрим вначале решения уравнения (33.4) в отсутствие какого бы то ни было электрического поля. Удобно ввести вместо смещений $\mathbf{u}(k)$ новые переменные

$$\mathbf{w}(k) = \sqrt{\varrho_k} \mathbf{u}(k). \quad (33.10)$$

Таким образом, в этом случае уравнение (33.4) может быть записано в виде

$$\ddot{w}_\alpha(k) = - \sum_{k'} \sum_{\beta} g \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) w_\beta(k'), \quad (33.11)$$

где коэффициенты g определяются, как

$$g \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{(\varrho_k \varrho_{k'})^{1/2}} f \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha\beta \end{smallmatrix} \right). \quad (33.12)$$

Подставляя в (33.11) периодические решения

$$w_\alpha(k) = e_\alpha(k) e^{-i\omega t}, \quad (33.13)$$

найдем, что величины $e_\alpha(k)$ и частота ω должны удовлетворять уравнениям

$$\omega^2 e_\alpha(k) = \sum_{k'} \sum_{\beta} g \left(\begin{matrix} kk' \\ \alpha \beta \end{matrix} \right) e_\beta(k'). \quad (33.14)$$

Это — уравнения обычного типа, с которыми мы уже неоднократно встречались; в частности, согласно § 15, эти уравнения допускают $3n$ независимых решений $\omega_j, e_\alpha(k|j)$ ($j = 1, 2, \dots, 3n$), удовлетворяющих соотношениям ортогональности

$$\sum_k \sum_\alpha e_\alpha(k|j) e_\alpha(k|j') = \delta_{jj'}; \quad \sum_j e_\alpha(k|j) e_\beta(k'|j) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}. \quad (33.15)$$

Из числа этих решений три, которые мы обозначим индексами $j = 1, 2, 3$, отличаются от остальных тем, что их частоты ω_j равны нулю. Таким образом, если $\mathbf{u}(1)$, $\mathbf{u}(2)$ и $\mathbf{u}(3)$ — любые три взаимно перпендикулярных единичных вектора, то можно положить

$$e_\alpha(k|j) = \sqrt{g_k} u_\alpha(j), \quad \omega_j = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (33.16)$$

С помощью соотношений (33.8) легко убедиться, что эти выражения являются решениями системы уравнений (33.14).

Имея в виду, что смещения $\mathbf{u}(k)$ для решения j равны

$$\frac{1}{\sqrt{g_k}} e_\alpha(k|j) e^{-i\omega_j t},$$

находим из (33.5), что это решение связано со следующей диэлектрической поляризацией:

$$\mathbf{M}(j) e^{-i\omega_j t}, \quad (33.17)$$

где амплитуда равна

$$M_\alpha(j) = - \sum_k \sum_\beta f \left(\begin{matrix} k \alpha \\ \beta \end{matrix} \right) \frac{1}{\sqrt{g_k}} e_\beta(k|j). \quad (33.18)$$

Из (33.9) и (33.16) следует, что

$$\mathbf{M}(j) = 0 \quad \text{при} \quad j = 1, 2, 3. \quad (33.19)$$

Дисперсионную формулу можно получить, рассматривая воздействие периодического электрического поля

$$\mathbf{E} = \bar{\mathbf{E}} e^{-i\omega t}. \quad (33.20)$$

Пусть вынужденное колебание решетки имеет вид

$$\mathbf{u}(k) = \frac{1}{\sqrt{g_k}} \bar{\mathbf{w}}(k) e^{-i\omega t}. \quad (33.21)$$

Подставляя (33.20) и (33.21) в уравнение движения (33.4), найдем

$$\omega^2 \bar{w}_\alpha(k) = \sum_{k'} \sum_{\beta} g \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) \bar{w}_\beta(k') + \frac{1}{\sqrt{g_k}} \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) \bar{E}_\beta. \quad (33.22)$$

Поскольку $3n$ наборов значений $e_\alpha(k|1), e_\alpha(k|2), \dots, e_\alpha(k|3n)$ линейно независимы, можно выразить величины $\bar{w}_\alpha(k)$ следующим образом:

$$\bar{w}_\alpha(k) = \sum_j a_j e_\alpha(k|j). \quad (33.23)$$

Благодаря тому, что $e_\alpha(k|j)$ является решением системы (33.14), соответствующим значению $\omega = \omega_j$, уравнение (33.22) после подстановки (33.23) принимает вид

$$\sum_j (\omega^2 - \omega_j^2) a_j e_\alpha(k|j) = \frac{1}{\sqrt{g_k}} \sum_{\beta} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) \bar{E}_\beta. \quad (33.24)$$

Умножая (33.24) на $e_\alpha^*(k|j')$ и суммируя по k, α , получаем с помощью соотношений ортогональности (33.15) следующие значения коэффициентов a_j :

$$a_j = \frac{1}{\omega^2 - \omega_j^2} \sum_{\beta} \left\{ \sum_k \sum_{\alpha} e_\alpha(k|j) \frac{1}{\sqrt{g_k}} f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right) \right\} \bar{E}_\beta. \quad (33.25)$$

С учетом (33.18) это выражение может быть записано также в виде

$$a_j = \frac{\mathbf{M}(j) \bar{\mathbf{E}}}{\omega_j^2 - \omega^2}. \quad (33.26)$$

Диэлектрическая поляризация, индуцированная периодическим полем, получается путем подстановки полученного решения [см. (33.21), (33.23) и (33.26)] и поля (33.20) в (33.5). Используя (33.18), найдем, что индуцированная диэлектрическая поляризация равна

$$P_\alpha = \sum_{\beta} \left\{ \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{\omega_j^2 - \omega^2} + f(\alpha\beta) \right\} E_\beta. \quad (33.27)$$

Выражение в фигурных скобках представляет собой $(\alpha\beta)$ -компоненту тензора диэлектрической восприимчивости, из которого мы получаем диэлектрический тензор

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \left\{ f(\alpha\beta) + \sum_j \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \right\}. \quad (33.28)$$

Из (33.19) следует, что члены $j = 1, 2, 3$ не дают вклада в эту формулу.

Дисперсионная формула (33.28) зависит от коэффициентов $f \left(\begin{smallmatrix} kk' \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right)$, $f \left(\begin{smallmatrix} k \\ \alpha \beta \end{smallmatrix} \right)$ и $f(\alpha\beta)$. Значения этих коэффициентов могут быть

определены путем рассмотрения длинноволновых оптических колебаний решетке и сравнения получающихся уравнений с соответствующими уравнениями теории решетки, которые мы выведем в следующем параграфе. Для длинноволнового оптического колебания напишем следующее выражение вектора смещения:

$$\mathbf{u}(k) = \frac{1}{\sqrt{\varrho k}} \bar{\mathbf{w}}(k) e^{2\pi i yx - i \omega t}. \quad (33.29)$$

Электрическое поле и диэлектрическая поляризация, связанные с этим колебанием, даются аналогичными выражениями:

$$\mathbf{E} = \bar{\mathbf{E}} e^{2\pi i yx - i \omega t} \quad (33.30)$$

$$\mathbf{P} = \bar{\mathbf{P}} e^{2\pi i yx - i \omega t}. \quad (33.31)$$

Подставляя (33.29)—(33.31) в (33.4) и (33.5), получаем

$$\omega^2 \bar{w}_\alpha(k) = \sum_{k'\beta} g\left(\begin{matrix} kk' \\ \alpha\beta \end{matrix}\right) \bar{w}_\beta(k') + \frac{1}{\sqrt{\varrho k}} \sum_{\beta} f\left(\begin{matrix} k \\ \alpha\beta \end{matrix}\right) \bar{E}_\beta, \quad (33.32)$$

$$\bar{P}_\alpha = - \sum_{k\beta} f\left(\begin{matrix} k \\ \beta\alpha \end{matrix}\right) \frac{1}{\sqrt{\varrho k}} \bar{w}_\beta(k) + \sum_{\beta} f(\alpha\beta) \bar{E}_\beta. \quad (33.33)$$

Электрическое поле и диэлектрическая поляризация связаны соотношением (30.8)

$$\bar{\mathbf{E}}_\alpha = -4\pi \left(\frac{y_\alpha}{|y|}\right) \sum_{\beta} \left(\frac{y_\beta}{|y|}\right) \bar{P}_\beta. \quad (33.34)$$

Уравнения (33.32)—(33.34) полностью определяют оптические колебания решетки в предельном случае очень больших длин волн; но, в отличие от рассмотренного в § 7 частного случая (оптически изотропные двухатомные кристаллы), в общем случае решения не могут быть получены в явном виде. Тем не менее следует отметить некоторые общие черты этих решений. Подставляя (33.34) в (33.33), можно выразить \bar{P}_α через величины $\bar{w}_\alpha(k)$:

$$\bar{P}_\alpha = - \sum_{\gamma} S(\alpha\gamma) \sum_{k\beta} f\left(\begin{matrix} k \\ \beta\gamma \end{matrix}\right) \frac{1}{\sqrt{\varrho k}} \bar{w}_\beta(k), \quad (33.35)$$

где $S(\alpha\gamma)$ представляет собой $(\alpha\gamma)$ -компоненту матрицы, обратной следующей матрице 3×3 :

$$\delta_{\alpha\beta} + 4\pi \sum_{\gamma} f(\alpha\gamma) \left(\frac{y_\gamma y_\beta}{|y|^2}\right). \quad (33.36)$$

С помощью (33.34) и (33.35) можно исключить из (33.32) электри-

ческое поле:

$$\omega^2 \bar{w}_\alpha(k) = \sum_{k\beta} g \binom{kk'}{\alpha\beta} \bar{w}_\beta(k') + \frac{4\pi}{\sqrt{g_k}} \left\{ \sum_{\mu} f \binom{k}{\alpha\mu} \left(\frac{y_\mu}{|y|} \right) \right\} \left\{ \sum_{k'} \sum_{\lambda\beta} \left(\frac{y_\lambda}{|y|} \right) S(\lambda\gamma) f \binom{k'}{\beta\beta} \frac{1}{\sqrt{g_{k'}}} \bar{w}_\beta(k') \right\}. \quad (33.37)$$

Из (33.8) и (33.9) следует, что уравнения (33.37) допускают три независимых решения такого же вида, как (33.16). Вследствие равенства нулю их частоты, они не представляют собой истинных динамических решений. Поэтому, как и следовало ожидать, мы получаем из (33.37) $3(n-1)$ колебательных решений, представляющих собой длинноволновые пределы $3(n-1)$ оптических ветвей колебаний решетки.

Заметим, что уравнения (33.37) и (33.14) отнюдь не одинаковы; так, частоты оптических колебаний решетки, вообще говоря, не стремятся к дисперсионным частотам ω_j в предельном случае больших длин волн. Кроме того, поскольку второй член в правой части (33.37) зависит от $y/|y|$, то в общем случае предельные значения частот оптических колебаний, распространяющихся в различных направлениях, не одинаковы. При длинноволновом оптическом колебании каждый элемент объема находится под действием однородного электрического поля, вызываемого диэлектрической поляризацией, связанной с волной; добавочный член в (33.37) как раз и учитывает влияние этого поля. Однако в некоторых частных случаях, как, например, у двухатомных кристаллов, рассмотренных в § 7, оказывается, что длинноволновые оптические колебания являются либо продольными, либо поперечными; для последних макроскопическое поле равно нулю, так что соответствующая частота равна дисперсионной частоте.

§ 34. Длинноволновые оптические колебания в ионных решетках (модель жесткого иона)

В методе возмущений оптические колебания отличаются от акустических тем, что для них член нулевого порядка в разложении частоты уже не равен нулю; таким образом, использованное ранее для $\omega \binom{\varepsilon y}{j}$ разложение (26.9) следует заменить выражением

$$\omega \binom{\varepsilon y}{j} = \omega^{(0)} \binom{y}{j} + \varepsilon \omega^{(1)} \binom{y}{j} + \dots \quad (34.1)$$

Уравнения теории возмущений различных порядков могут быть получены, как и ранее, путем замены y на εy в основном уравнении (31.19) с использованием соответствующих разложений для различных величин, входящих в это уравнение. В данном случае нас интересует прежде всего получение уравнений, которые можно

было бы сравнивать с уравнениями феноменологической теории; последнее необходимо для определения коэффициентов, входящих в дисперсионную формулу (33.28). Для этой цели нам потребуются только уравнения нулевого порядка

$$\left[\omega^{(0)}(\mathbf{y}) \right]^2 w_a^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right) = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{a\beta}^{(0)}(kk') w_\beta^{(0)}\left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_a^{(0)}. \quad (34.2)$$

Диэлектрическая поляризация, связанная с волной в решетке, выражается в общем случае следующим образом:

$$\frac{1}{v_a} \left\{ \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} w_a \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right) \right\} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} - i \omega t}. \quad (34.3)$$

Таким образом, в методе возмущений амплитудный множитель выражается в виде ряда

$$\mathbf{P}^{(0)} + i \varepsilon \mathbf{P}^{(1)} + \dots, \quad (34.4)$$

который находится в почленном соответствии с рядом для $\mathbf{w}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right)$.

В частности,

$$P_a^{(0)} = \frac{1}{v_a} \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} w_a^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (34.5)$$

Поэтому выражение для $E_a^{(0)}$, получаемое по формуле (31.28), может быть записано в виде

$$E_a^{(0)} = -4\pi \left(\frac{y_a}{|\mathbf{y}|} \right) \sum_\beta \left(\frac{y_\beta}{|\mathbf{y}|} \right) P_\beta^{(0)}. \quad (34.6)$$

Уравнения (34.2)—(34.6) можно непосредственно сравнить с уравнениями (33.32)—(33.34) феноменологической теории. Частота ω и амплитудные множители \mathbf{E} и \mathbf{P} в макроскопическом рассмотрении должны быть отождествлены с соответствующим членами наинизшего порядка $\omega^{(0)}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix}\right)$, $\mathbf{E}^{(0)}$, $\mathbf{P}^{(0)}$ в методе возмущений. Соотношение между $\bar{w}_a(k)$ и $w_a^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right)$ непосредственно следует из сравнения соответствующих смещений частиц, а именно $\bar{w}_a(k)/\sqrt{\varrho_k}$ и $w_a^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right)/\sqrt{m_k}$. Имея в виду, что $\varrho_k = m_k/v_a$, мы должны, следовательно, отождествить $w_a^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right)$ с $v_a^{1/2} \bar{w}_a(k)$. Учитывая соответствие между ω , $\bar{\mathbf{E}}$, $\bar{\mathbf{P}}$, $v_a^{1/2} \bar{w}_a(k)$ и $\omega^{(0)}\left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix}\right)$, $\mathbf{E}^{(0)}$, $\mathbf{P}^{(0)}$, $w_a^{(0)}\left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{j} \end{smallmatrix} \right. \right)$, заключаем, что уравнения (33.32)—(33.34) феноменологической теории совпадают с уравне-

ниями (34.2), (34.5) и (34.6) при следующих значениях коэффициентов в феноменологической теории :

$$g \left(\begin{matrix} kk' \\ \alpha \beta \end{matrix} \right) = \frac{v_a}{(m_k m_{k'})^{1/2}} f \left(\begin{matrix} kk' \\ \alpha \beta \end{matrix} \right) = \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk'), \quad (34.7)$$

$$f \left(\begin{matrix} k' \\ \alpha \beta \end{matrix} \right) = - \frac{e_k}{v_a} \delta_{\alpha\beta}, \quad (34.8)$$

$$f(\alpha\beta) = 0. \quad (34.9)$$

До тех пор, пока мы принимаем, что ионы неполяризуемы, диэлектрическая поляризация полностью определяется положениями ионов и, следовательно, второй член в правой части (33.5) тождественно равен нулю. Таким образом, (34.9) представляет собой только частный результат, вытекающий из нашего допущения о жесткости ионов.

Рассмотрим статический диэлектрический тензор, который получается, если положить $\omega = 0$ в дисперсионной формуле (33.28)

$$\epsilon_{\alpha\beta}(0) = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \left\{ f(\alpha\beta) + \sum_j \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{\omega_j^2} \right\}. \quad (34.10)$$

Подставляя (33.18) в эту формулу и используя (34.9), получаем

$$\epsilon_{\alpha\beta}(0) = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \sum_{kk'} \sum_{\gamma\lambda} f \left(\begin{matrix} k \\ \gamma \alpha \end{matrix} \right) f \left(\begin{matrix} k' \\ \lambda \beta \end{matrix} \right) \frac{1}{(g_k g_{k'})^{1/2}} \left\{ \sum_j \frac{e_\gamma(k|j) e_\lambda(k'|j)}{\omega_j^2} \right\}. \quad (34.11)$$

Напомним, что величины $e_\alpha(k''|j)$ удовлетворяют уравнениям

$$\omega_j^2 e_\alpha(k''|j) = \sum_{k'\lambda} g \left(\begin{matrix} k'' k' \\ \alpha \lambda \end{matrix} \right) e_\lambda(k'|j). \quad (34.12)$$

Разделим уравнение (34.12) на ω_j^2 , умножим его на $e_\gamma(k|j)$ и просуммируем по j ; используя соотношения ортогональности (33.15), найдем

$$\delta_{\gamma\alpha} \delta_{kk''} = \sum_{k'\lambda} g \left(\begin{matrix} k'' k' \\ \alpha \lambda \end{matrix} \right) \left\{ \sum_j \frac{e_\gamma(k|j) e_\lambda(k'|j)}{\omega_j^2} \right\}. \quad (34.13)$$

Имея в виду (34.7), можно с помощью введенной в (31.35) матрицы Γ записать (34.13) следующим образом:

$$\sum_j \frac{e_\gamma(k|j) e_\lambda(k'|j)}{\omega_j^2} = \sum_{k''\alpha} \Gamma_{\lambda\alpha}(k' k'') \delta_{\gamma\alpha} \delta_{kk''} = \Gamma_{\lambda\gamma}(k' k). \quad (34.14)$$

Пользуясь этим выражением и значением (34.8) для $f \left(\begin{matrix} k \\ \alpha \beta \end{matrix} \right)$, убеждаемся, что (34.11) сводится к

$$\epsilon_{\alpha\beta}(0) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{v_a} \sum_{kk'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Gamma_{\alpha\beta}(kk'). \quad (34.15)$$

Это выражение совпадает с выражением для диэлектрического тензора (32.19), которое мы получили в связи с акустическими колебаниями. Поскольку для длинноволновых акустических колебаний частота стремится к нулю, то, следовательно, тензором, фигурирующим в рассмотрении акустических колебаний, является статический диэлектрический тензор.

§ 35. Поляризуемые ионы

Как и в § 9, примем, что электронная поляризация иона эквивалентна точечному диполю с моментом, пропорциональным электрическому полю в центре иона.

Если учитывать электронную поляризацию, то уже неудобно рассматривать уравнения (24.10) для волн в решетке путем непосредственного подсчета кулоновской части коэффициентов $C_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right)$ по формуле (24.7). Дело в том, что смещение одного иона вызывает поляризацию всех соседних с ним ионов и тем самым изменяет энергию их взаимодействия друг с другом (в итоге здесь имеет место взаимодействие многих тел); поэтому становится трудно получить явные выражения для коэффициентов $\Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$.

Рассмотрим физическую интерпретацию правой части формулы (24.10). Очевидно, (24.7) можно выразить следующим образом:

$$C_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right) = \frac{e^{-2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k')} \quad (35.1)$$

Подставляя это выражение в правую часть (24.10), приводим ее к виду

$$\frac{e^{-2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)}}{\sqrt{m_k}} \left\{ - \sum_{l' k' \beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 l' \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta} \left(k' \left| \frac{\mathbf{y}}{j} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k')} \right\} \quad (35.2)$$

Выражение в фигурных скобках, очевидно, представляет собой силу, действующую на частицу $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$, если частицы в решетке испытывают следующие смещения:

$$\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} \mathbf{w} \left(k' \left| \frac{\mathbf{y}}{j} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k')} \quad (35.3)$$

Ниже мы вычислим в явном виде ту часть этой силы, которая обусловлена кулоновским взаимодействием между ионами.

Смещения (35.3) индуцируют в ионах электронные дипольные моменты, для которых справедливы те же фазовые соотношения, что и для самих смещений. Если представить эти индуцированные

моменты в виде

$$\mu \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \mu \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e^{2\pi i y x \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)}, \quad (35.4)$$

то кулоновское поле в решетке оказывается таким же, как в дипольной решетке типа (30.24), для которой

$$\mathbf{p}(k') = \mu \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \frac{ek'}{\sqrt{m_{k'}}} \mathbf{w} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right), \quad (35.5)$$

где второй член в правой части описывает дипольный момент, обусловленный смещением ионных зарядов. Таким образом, макроскопическое электрическое поле в решетке равно

$$\mathbf{E} e^{2\pi i y x}, \quad (35.6)$$

где амплитуда получается подстановкой (35.5) в (30.26):

$$E_a = -\frac{4\pi}{v_a} \left(\frac{y_a}{|y|} \right) \sum_{k'\beta} \left(\frac{y_\beta}{|y|} \right) \left\{ \mu_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \frac{ek'}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \right\}. \quad (35.7)$$

Кулоновское поле в центре иона $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ представляет собой сумму следующих двух членов:

1) возбуждающего поля в точке $\mathbf{x}(k)$ вышеописанной дипольной решетки

$$\left\{ E_a + \sum_{k'\beta} Q_{a\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \left[\mu_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \frac{ek'}{\sqrt{m_{k'}}} w_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \right] \right\} e^{2\pi i y x(k)}, \quad (35.8)$$

получаемого подстановкой (35.5) в (30.30);

2) изменения поля в центре иона $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ вследствие его смещения,

$$\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \mathbf{w} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e^{2\pi i y x(k)} \quad [\text{см. (35.3)}]. \quad (35.9)$$

Это поле, очевидно, равно полю, которое создается в точке $\mathbf{x}(k)$ при смещении всех остальных ионов на $-\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right)$. Следовательно, оно равно также возбуждающему полю в точке $\mathbf{x}(k)$ дипольной решетки типа (30.24), для которой

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{y} = 0 \quad [\text{не смешивать с } \mathbf{y} \text{ в (35.9)!}] \\ \mathbf{p}(k') = -e_{k'} \mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix} \right) \quad \text{для всех } k' \end{aligned} \right\} \quad (35.10)$$

Подставляя (35.10) в (30.30) и используя затем (35.9), получаем

$$-\frac{1}{\sqrt{m_k}} e^{2\pi i y x(k)} \sum_\beta w_\beta \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \sum_{k'} e_{k'} Q_{a\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \quad (35.11)$$

с помощью (30.26) непосредственно убеждаемся, что член в (30.30), описывающий макроскопическое поле, в этом случае обращается в нуль].

Полное электрическое поле в центре иона $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix}\right)$ является суммой (35.8) и (35.11) и может быть, следовательно, записано в виде

$$\left\{ E_{\alpha} + \sum_{k'\beta} \left[Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) e_{k'} - \delta_{kk'} \sum_{k''} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk'' \end{smallmatrix} \right) e_{k''} \right] \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \right. \\ \left. + \sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \mu_{\beta} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \right\} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)} \quad (35.12)$$

По предположению, электронный дипольный момент иона $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix}\right)$ пропорционален полю (35.12). Поэтому можно написать

$$\mu_{\alpha} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \alpha_k \left\{ E_{\alpha} + \sum_{k'\beta} \left[Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) e_{k'} - \delta_{kk'} \sum_{k''} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk'' \end{smallmatrix} \right) e_{k''} \right] \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \right. \\ \left. + \sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \mu_{\beta} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \right\}, \quad (35.13)$$

где α_k — электронная поляризуемость ионов типа k .

На частицу $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix}\right)$ действует двоякого рода сила:

1) сила, с которой на ионный заряд e_k действует поле (35.12),

$$e_k \left\{ E_{\alpha} + \sum_{k'\beta} \left[Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) e_{k'} - \delta_{kk'} \sum_{k''} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk'' \end{smallmatrix} \right) e_{k''} \right] \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \right. \\ \left. + \sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \mu_{\beta} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \right\} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k)}; \quad (35.14)$$

2) сила, с которой на диполь $\mu \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k \end{smallmatrix}\right)$ действует поле всех остальных ионов.

Поскольку дипольный момент линеен относительно смещений частиц, то при вычислении этой силы в гармоническом приближении можно считать, что все ионы находятся в своих несмещенных положениях $\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)$. Подвергнем диполь виртуальному смещению \mathbf{u} и рассмотрим виртуальную энергию. Последняя может быть вычислена, как энергия взаимодействия между диполем и тем полем в точке $\mathbf{x}(k)$, которое создается при смещении всех остальных ионов на $-\mathbf{u}$. Используя дипольную решетку типа (30.24) с $\mathbf{y} = 0$ и $\mathbf{p}(k') = -e_k \cdot \mathbf{u}$,

легко получаем следующее выражение для виртуальной энергии:

$$\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \binom{0}{k} \sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'} e_{k'} u_{\beta}.$$

Следовательно, α -компонента силы, действующей на диполь, равна

$$-\sum_{\beta} \mu_{\beta} \binom{0}{k} \sum_{k'} Q_{\beta\alpha} \binom{0}{kk'} e_{k'} = -\left\{ \sum_{k'\beta} e_{k'} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'} \mu_{\beta} \left(k \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \right\} e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(k)}, \quad (35.15)$$

где мы подставили (35.4) вместо $\mu \binom{0}{k}$ и использовали симметричность $Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'}$ по α, β [см. (30.32)].

Складывая (35.14) и (35.15) и умножая результат на

$$-m_k^{-1/2} \exp\{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(k)\},$$

получаем полный вклад кулоновского взаимодействия в правую часть (24.10) [см. (35.2)]. Следовательно, в данном случае уравнения для волн в решетке можно записать в виде

$$\begin{aligned} \omega^2 \binom{\mathbf{y}}{j} w_{\alpha} \left(k \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) = & \\ = \sum_{k'\beta} \left\{ C_{\alpha\beta}^N \binom{\mathbf{y}}{kk'} - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left[e_k e_{k'} Q_{\alpha\beta} \binom{\mathbf{y}}{kk'} - \right. \right. & \\ \left. \left. - \delta_{kk'} \sum_{k''} e_k e_{k''} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk''} \right] \right\} w_{\beta} \left(k' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) - & \\ - \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{k'\beta} \left\{ e_k Q_{\alpha\beta} \binom{\mathbf{y}}{kk'} - \delta_{kk'} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk''} \right\} \mu_{\beta} \left(k' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_{\alpha}. & \end{aligned} \quad (35.16)$$

Уравнения (35.13) и (35.16) вместе с выражением (35.7) для макроскопического поля представляют собой полный набор соотношений для определения колебаний решетки.

Метод возмущений может быть развит вполне аналогично тому, как это делалось ранее. Вместо разложения для $\bar{C}_{\alpha\beta} \binom{\mathbf{y}}{kk'}$ имеем теперь разложения

$$C_{\alpha\beta}^N \binom{\varepsilon \mathbf{y}}{kk'} = C_{\alpha\beta}^N \binom{0}{kk'} + i\varepsilon \sum_{\gamma} C_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)N} (kk') y_{\gamma} + \dots, \quad (35.17)$$

$$Q_{\alpha\beta} \binom{\varepsilon \mathbf{y}}{kk'} = Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'} + i\varepsilon \sum_{\gamma} Q_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)} (kk') y_{\gamma} + \dots \quad (35.18)$$

Кроме того, мы должны ввести разложение для электронной поляризации

$$\mu \left(k \left| \begin{smallmatrix} \varepsilon \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \mu^{(0)} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + i \varepsilon \mu^{(1)} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \dots \quad (35.19)$$

Для оптических колебаний находим, что в нулевом приближении формулы (35.16), (35.13) и (35.7) приводят к уравнениям

$$\begin{aligned} \left[\omega^{(0)} \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) \right]^2 w_{\alpha}^{(0)} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \\ = \sum_{k' \beta} \left\{ C_{\alpha \beta}^N \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left[e_k e_{k'} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \delta_{kk'} \sum_{k''} e_k e_{k''} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk'' \end{smallmatrix} \right) \right] \right\} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) - \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{k' \beta} \left\{ e_k Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) - \right. \\ \left. - \delta_{kk'} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk'' \end{smallmatrix} \right) \right\} \mu_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} E_{\alpha}^{(0)}, \quad (35.20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{(0)} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \alpha_k \sum_{k' \beta} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \mu_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \\ + \alpha_k \sum_{k' \beta} \left[Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right) e_{k'} - \delta_{kk'} \sum_{k''} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk'' \end{smallmatrix} \right) e_{k''} \right] \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \alpha_k E_{\alpha}^{(0)}, \quad (35.21) \end{aligned}$$

$$E_{\alpha}^{(0)} = - \frac{4\pi}{v_{\alpha}} \left(\frac{y_{\alpha}}{|y|} \right) \sum_{k' \beta} \left(\frac{y_{\beta}}{|y|} \right) \left\{ \mu_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \right\}. \quad (35.22)$$

Разделив (35.21) на α_k и введя матрицу R , обратную матрице $3n \times 3n$, определенной как

$$\frac{1}{\alpha_k} \delta_{\alpha \beta} \delta_{kk'} - Q_{\alpha \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ kk' \end{smallmatrix} \right), \quad (35.23)$$

можно переписать (35.21) в виде

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{(0)} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \sum_{k'' k'} \sum_{\beta \gamma} R_{\alpha \gamma} (kk''') \left\{ Q_{\gamma \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k''' k' \end{smallmatrix} \right) e_{k'} - \right. \\ \left. - \delta_{k''' k'} \sum_{k''} Q_{\gamma \beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ k''' k'' \end{smallmatrix} \right) e_{k''} \right\} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) + \\ + \sum_{\beta} \left\{ \sum_{k'} R_{\alpha \beta} (kk') \right\} E_{\beta}^{(0)}. \quad (35.24) \end{aligned}$$

С помощью (35.24) исключаем из (35.20) электронную поляризацию, что дает

$$\begin{aligned}
& \left[\omega^{(0)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right) \right]^2 w_a^{(0)} \left(k \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right) = \\
& = \sum_{k' \beta} \left\{ C_{\alpha \beta}^N \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk' \end{array} \right) - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left[e_k e_{k'} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk' \end{array} \right) - \delta_{kk'} \sum_{k''} e_k e_{k''} Q_{\alpha \beta} \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk'' \end{array} \right) \right] - \right. \\
& - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{k_1 k_2} \sum_{\gamma \lambda} \left[e_k Q_{\alpha \gamma} \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk_1 \end{array} \right) - \delta_{kk_1} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha \gamma} \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk'' \end{array} \right) \right] \times \\
& \times R_{\gamma \lambda} (k_1 k_2) \left[Q_{\lambda \beta} \left(\begin{array}{c} 0 \\ k_2 k' \end{array} \right) e_{k'} - \delta_{k_2 k'} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\lambda \beta} \left(\begin{array}{c} 0 \\ k_2 k'' \end{array} \right) \right] \left. \right\} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right) + \\
& + \sum_{\beta} \left\{ - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \delta_{\alpha \beta} - \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{k_1 \gamma} \left[e_k Q_{\alpha \gamma} \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk_1 \end{array} \right) - \delta_{kk_1} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha \gamma} \left(\begin{array}{c} 0 \\ kk'' \end{array} \right) \right] \right\} \times \\
& \times \sum_{k'} R_{\gamma \beta} (k_1 k') \left. \right\} E_{\beta}^{(0)}. \tag{35.25}
\end{aligned}$$

Это уравнение можно непосредственно сравнивать с уравнением (33.32) феноменологической теории.

Амплитуда нулевого порядка для диэлектрической поляризации равна

$$\begin{aligned}
P_a^{(0)} &= \frac{1}{v_a} \sum_k \left\{ \mu_a^{(0)} \left(k \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right) + \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} w_a^{(0)} \left(k \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right) \right\} = \\
&= \frac{1}{v_a} \sum_{k' \beta} \left\{ \sum_{k''} \sum_{\gamma} \left[\sum_k R_{\alpha \gamma} (kk''') \right] \left[Q_{\gamma \beta} \left(\begin{array}{c} 0 \\ k'' k' \end{array} \right) e_{k'} - \right. \right. \\
&- \delta_{k'' k'} \sum_{k''} Q_{\gamma \beta} \left(\begin{array}{c} 0 \\ k'' k'' \end{array} \right) e_{k''} \left. \right] \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} + \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} \delta_{\alpha \beta} \left. \right\} w_{\beta}^{(0)} \left(k' \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right) + \\
&+ \frac{1}{v_a} \sum_{\beta} \left\{ \sum_{kk'} R_{\alpha \beta} (kk') \right\} E_{\beta}^{(0)}. \tag{35.26}
\end{aligned}$$

Соотношение (35.22) можно переписать в виде

$$E_a^{(0)} = -4\pi \left(\frac{y_a}{|\mathbf{y}|} \right) \sum_{\beta} \left(\frac{y_{\beta}}{|\mathbf{y}|} \right) P_{\beta}^{(0)}. \tag{35.27}$$

Уравнения (35.26) и (35.27) можно сравнивать соответственно с уравнениями (33.33) и (33.34) феноменологической теории.

Напомним, что величины $\omega^{(0)} \left(\begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right)$, $\mathbf{E}^{(0)}$, $\mathbf{P}^{(0)}$ и $w_a^{(0)} \left(k \left| \begin{array}{c} \mathbf{y} \\ j \end{array} \right. \right)$ должны быть отождествлены соответственно с величинами ω , $\bar{\mathbf{E}}$, $\bar{\mathbf{P}}$, $v_a^{1/2} \bar{w}_a(k)$ феноменологической теории. Таким образом, уравнения (35.25) и (33.32) будут совпадать, если

$$g \begin{pmatrix} k & k' \\ \alpha & \beta \end{pmatrix} = C_{\alpha\beta}^N \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \left[e_k e_{k'} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} - \delta_{kk'} \sum_{k''} e_k e_{k''} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk'' \end{pmatrix} \right] - \\ - \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{k_1 k_2} \sum_{\gamma\lambda} \left[e_k Q_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ kk_1 \end{pmatrix} - \delta_{kk_1} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ kk'' \end{pmatrix} \right] \times \\ \times R_{\gamma\lambda} (k_1 k_2) \left[Q_{\lambda\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ k_2 k' \end{pmatrix} e_{k'} - \delta_{k_2 k'} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\lambda\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ k_2 k'' \end{pmatrix} \right], \quad (35.28)$$

$$f \begin{pmatrix} k & \beta \\ \alpha & \end{pmatrix} = -\frac{1}{v_a} \left\{ e_k \delta_{\alpha\beta} + \sum_{k_1 \gamma} \left[e_k Q_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ kk_1 \end{pmatrix} - \delta_{kk_1} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} 0 \\ kk'' \end{pmatrix} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[\sum_{k'} R_{\gamma\beta} (k_1 k') \right] \right\}. \quad (35.29)$$

С другой стороны, чтобы уравнение (35.26) совпадало с соответствующим уравнением (33.33), должно быть

$$f \begin{pmatrix} k & \alpha \\ \beta & \end{pmatrix} = -\frac{1}{v_a} \left\{ \sum_{k_1} \sum_{\gamma} \left[\sum_{k'} R_{\alpha\gamma} (k' k_1) \right] \left[Q_{\gamma\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ k_1 k \end{pmatrix} e_k - \right. \right. \\ \left. \left. - \delta_{k_1 k} \sum_{k''} e_{k''} Q_{\gamma\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ k_1 k'' \end{pmatrix} \right] + e_k \delta_{\alpha\beta} \right\}, \quad (35.30)$$

$$f(\alpha\beta) = \frac{1}{v_a} \sum_{kk'} R_{\alpha\beta}(kk'). \quad (35.31)$$

Соотношение (30.33) показывает, что $Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix}$ вещественно; таким образом, из (30.32) и (30.34) следует, что $Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix}$ симметрично как по α, β , так и по k, k' . Это показывает также, что матрица R , обратная матрице (35.23), является симметричной. Имея в виду указанные обстоятельства, легко убедиться в полной эквивалентности выражений (35.30) и (35.29). Кроме того, очевидно, что эти выражения удовлетворяют общим соотношениям (33.8) и (33.9) феноменологической теории.

Метод возмущений может быть без труда развит для длинноволновых акустических колебаний путем параллельного рассмотрения основных уравнений (35.13) и (35.16) на каждой стадии применения этого метода. Однако получающиеся при этом формулы очень громоздки, так что мы не будем рассматривать их здесь в деталях.

Мы приняли, что поляризуемость иона может быть описана скаляром α_k (случай изотропии). Отметим, что выведенные выше формулы применимы и в том случае, если поляризуемость иона является тензором (случай анизотропии); мы должны лишь заме-

нить множитель $\delta_{\alpha\beta}/\alpha_k$ в первом члене (35.23) тензором, обратным тензору поляризуемости иона k , и соответственно переопределить матрицу R .

ЛИТЕРАТУРА

1. Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, 2 Aufl., Berlin, 1923 [см. перевод в книге: Борн М., Гемперт-Майер М., Теория твердого тела, М.—Л. (1938)].
2. Huang K., Proc. Roy. Soc., **A203**, 178 (1950).
3. Ewald P. P., Dissertation, München, 1912.
4. Ewald P. P., Ann. d. Phys., **54**, 519, 557 (1917).
5. Ewald P. P., Ann. d. Phys., **64**, 253 (1921).
6. Ewald P. P., Nach. Ges. Wiss. Göttingen, 55 (1938)
7. Kellermann E. W., Phyl. Trans. Roy. Soc., **A238**, 513 (No. 798), (1940).
8. Huang K., Phil. Mag., **40**, 733 (1949).

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

§ 36. Подробная характеристика конечных деформаций

Рассмотрим любые две точки идеальной решетки $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$. Вычисляя скалярное произведение вектора

$$\mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = \sum_{\mu} \mathbf{a}_{\mu} \{ (l^{\mu} + \lambda^{\mu}(k)) - (l'^{\mu} + \lambda^{\mu}(k')) \}$$

самого на себя, находим, что квадрат расстояния между этими двумя точками равен [см. (22.13)]

$$\sum_{\mu\nu} g_{\mu\nu} \{ (l^{\mu} - l'^{\mu}) + [\lambda^{\mu}(k) - \lambda^{\mu}(k')] \} \{ (l^{\nu} - l'^{\nu}) + [\lambda^{\nu}(k) - \lambda^{\nu}(k')] \}. \quad (36.1)$$

Таким образом, расстояние между любыми двумя точками решетки полностью определяется следующими параметрами:

$$g_{\mu\nu} = g_{\nu\mu} \quad (\text{метрические коэффициенты}), \quad (36.2)$$

$$\lambda^1(k), \lambda^2(k), \lambda^3(k) \quad (\text{контравариантные компоненты вектора } \mathbf{x}(k)). \quad (36.3)$$

Иными словами, геометрическая структура идеальной решетки может быть полностью охарактеризована вышеуказанными параметрами.

Рассмотрим произвольную решетку и обозначим декартовы компоненты ее базисных векторов \mathbf{a}_{μ} значками вверху; так, $\mathbf{a}_{\mu} = (a_{\mu}^1, a_{\mu}^2, a_{\mu}^3)$. Подвергнем теперь решетку внешней деформации, при которой точки решетки смещаются следующим образом:

$$u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_{\beta} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}. \quad (36.4)$$

Эта деформация эквивалентна изменению базисных векторов от \mathbf{a}_{μ} до $\check{\mathbf{a}}_{\mu}$, где последние определяются как

$$\check{a}_{\mu}^{\alpha} = a_{\mu}^{\alpha} + \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} a_{\mu}^{\beta}. \quad (36.5)$$

В самом деле, соответственно новым базисным векторам $\check{\mathbf{a}}_{\mu}$, точка

решетки $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ имеет радиус-вектор

$$\bar{\mathbf{x}}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) = \sum_{\mu} (l^{\mu} + \lambda^{\mu}(k)) \bar{\mathbf{a}}_{\mu}, \quad (36.6)$$

что означает смещение точки $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ на

$$\begin{aligned} \bar{x}_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) - x_{\alpha}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right) &= \sum_{\mu} (l^{\mu} + \lambda^{\mu}(k)) (\bar{a}_{\mu}^{\alpha} - a_{\mu}^{\alpha}) = \sum_{\beta\mu} u_{\alpha\beta} (l^{\mu} + \lambda^{\mu}(k)) a_{\mu}^{\beta} = \\ &= \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_{\beta}\left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix}\right), \end{aligned} \quad (36.7)$$

в согласии с (36.4). Иными словами, при внешней деформации контра-вариантные компоненты $\lambda^{\mu}(k)$ вектора $\mathbf{x}(k)$ не искажаются; кроме того, поскольку структура решетки в общем случае зависит только от этих параметров и метрических коэффициентов, внешнюю деформацию можно полностью описать, задав изменения метрических коэффициентов. С помощью (36.5) находим, что метрические коэффициенты деформированной решетки равны

$$\check{g}_{\mu\nu} = \bar{\mathbf{a}}_{\mu} \bar{\mathbf{a}}_{\nu} = \sum_{\alpha} (a_{\mu}^{\alpha} + \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma} a_{\mu}^{\gamma}) (a_{\nu}^{\alpha} + \sum_{\lambda} u_{\alpha\lambda} a_{\nu}^{\lambda}). \quad (36.8)$$

Вычитая из (36.8) первоначальные метрические коэффициенты

$$g_{\mu\nu} = \sum_{\alpha} a_{\mu}^{\alpha} a_{\nu}^{\alpha}$$

и переобозначая соответствующим образом индексы суммирования, получаем

$$\Delta g_{\mu\nu} = \check{g}_{\mu\nu} - g_{\mu\nu} = \sum_{\alpha\beta} a_{\mu}^{\alpha} (u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha} + \sum_{\gamma} u_{\gamma\alpha} u_{\gamma\beta}) a_{\nu}^{\beta}. \quad (36.9)$$

Таким образом, деформация зависит от параметров $u_{\alpha\beta}$ только через выражения

$$\bar{u}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left\{ u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha} + \sum_{\gamma} u_{\gamma\alpha} u_{\gamma\beta} \right\} = \bar{u}_{\beta\alpha}, \quad (36.10)$$

которые, следовательно, можно использовать в качестве параметров, характеризующих внешнюю деформацию. Эти параметры, по определению, симметричны по своим двум индексам; таким образом, имеется в общей сложности шесть независимых параметров этого рода.

Параметры $u_{\alpha\beta}$, $\bar{u}_{\alpha\beta}$ и компоненты a_{μ}^{α} , \bar{a}_{μ}^{α} базисных векторов \mathbf{a}_{μ} , $\bar{\mathbf{a}}_{\mu}$ можно рассматривать как элементы матриц 3×3 U , \bar{U} , A и \bar{A} соответственно, где верхний и нижний индексы у a_{μ}^{α} , \bar{a}_{μ}^{α} берутся соответственно в качестве индексов строк и столбцов. В матричных обозначениях равенство (36.5) может быть записано в виде

$$\bar{A} = (1 + U) A \quad (36.11)$$

(число 1 означает единичную матрицу). Образую детерминанты обеих частей соотношения (36.11), получаем

$$|\bar{A}| = |(1 + U)A| = |1 + U| |A|, \quad (36.12)$$

где вертикальные черточки обозначают детерминант заключенной в них матрицы. Заметим, что детерминанты $|A|$ и $|\bar{A}|$ тождественно равны $\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$ и $\bar{\mathbf{a}}_1[\bar{\mathbf{a}}_2\bar{\mathbf{a}}_3]$; таким образом, они выражают объем ячейки соответственно до и после деформации. Отсюда и из (36.12) следует, что $|1 + U|$ есть коэффициент объемного расширения. Очевидно, что для физически осуществимых деформаций $|1 + U|$ не может обращаться в нуль. Более того, поскольку любая конечная деформация U должна быть построена непрерывным образом из физически осуществимых стадий, в течение которых $|1 + U|$ не может менять свой знак, имеем

$$|1 + U| > 0. \quad (36.13)$$

Можно записать (36.10) в матричных обозначениях следующим образом:

$$\bar{U} = \frac{1}{2} \{U + \tilde{U} + \tilde{U}U\}, \quad (36.14)$$

где волнообразной линией обозначена матрица, транспонированная к данной. Рассмотрим две деформации U и U' такие, что матрицы \tilde{U}, \tilde{U}' , построенные в соответствии с (36.14), тождественны. Таким образом, U и U' удовлетворяют соотношению

$$(1 + \tilde{U})(1 + U) = 1 + 2\tilde{U} = 1 + 2\tilde{U}' = (1 + \tilde{U}')(1 + U'). \quad (36.15)$$

Поскольку такие два изменения приводят к одинаковой деформации решетки, то соответствующие деформированные решетки могут различаться только своей ориентацией. Это можно показать в явном виде, рассматривая матрицу

$$\Theta = (1 + U')(1 + U)^{-1} \quad (36.16)$$

[благодаря (36.13) обратная матрица $(1 + U)^{-1}$ существует], которая связывает обе деформации

$$(1 + U') = \Theta(1 + U). \quad (36.17)$$

Умножая матрицу (36.16) на транспонированную ей матрицу и используя (36.15), легко найдем

$$\tilde{\Theta}\Theta = 1. \quad (36.18)$$

Кроме того, из (36.13) и (36.17) следует, что детерминант матрицы Θ положителен. Следовательно, Θ — ортогональная матрица, действие которой на вектор (рассматриваемый как матричный столбец)

эквивалентно истинному вращению. Соотношение (36.17) показывает, таким образом, что деформация U' эквивалентна деформации U вместе с последующим поворотом.

При наиболее общей однородной деформации точки решетки смещаются следующим образом:

$$u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \sum_{\beta} u_{\alpha\beta} x_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) + u_{\alpha}(k). \quad (36.19)$$

Рассматриваемая деформация может быть воспроизведена в два этапа, отвечающих соответственно первому и второму членам правой части (36.19). Деформация, производимая на первом этапе, принадлежит к уже рассмотренному выше типу; мы видели, что она приводит к новым базисным векторам \check{a}_{μ} , которые равны (36.5). Поскольку смещения $u(k)$ на втором этапе не изменяют базисных векторов, величины \check{a}_{μ} остаются базисными векторами и после полной деформации (36.19); соответственно изменения метрических коэффициентов даются выражением (36.9) также и в общем случае. Из проведенного выше рассмотрения следует, что контравариантные компоненты $\lambda^1(k)$, $\lambda^2(k)$, $\lambda^3(k)$ вектора $x(k)$ не изменяются в течение первого этапа деформации. Ввиду того, что смещения $u(k)$ непосредственно дают изменения $x(k)$ на втором этапе деформации, в течение которого \check{a}_{μ} являются базисными векторами, мы имеем

$$u_{\alpha}(k) = \Delta x_{\alpha}(k) = \sum_{\mu} \Delta \lambda^{\mu}(k) \check{a}_{\mu}^{\alpha}. \quad (36.20)$$

Рассматривая $\Delta \lambda^{\mu}(k)$ ($\mu = 1, 2, 3$) и $u_{\alpha}(k)$ ($\alpha = 1, 2, 3$) как элементы матричных столбцов A_k и U_k соответственно, можно записать (36.20) в матричных обозначениях

$$U_k = \check{A} A_k. \quad (36.21)$$

Умножая (36.21) на матрицу, обратную \check{A} , и используя (36.11), найдем

$$A_k = \check{A}^{-1} U_k = [(1 + U) A]^{-1} U_k = A^{-1} (1 + U)^{-1} U_k. \quad (36.22)$$

Это соотношение можно переписать в виде

$$\begin{aligned} A_k &= A^{-1} (1 + U)^{-1} (1 + \check{U})^{-1} (1 + \check{U}) U_k = \\ &= A^{-1} [(1 + \check{U}) (1 + U)]^{-1} (1 + \check{U}) U_k = \\ &= A^{-1} [1 + 2\check{U}]^{-1} (1 + \check{U}) U_k. \end{aligned} \quad (36.23)$$

Поскольку A^{-1} полностью определяется известными базисными векторами недеформированной решетки, а \check{U} — параметрами внешней деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}$, то нам необходимо знать лишь матричный столбец $(1 + \check{U}) U_k$, элементами которого являются

$$\bar{u}_{\alpha}(k) = u_{\alpha}(k) + \sum_{\beta} u_{\beta\alpha} u_{\beta}(k). \quad (36.24)$$

Если $\bar{u}_\alpha(k)$, равно как и $\bar{u}_{\alpha\beta}$, задано, то изменения величин $g_{\alpha\beta}$ и $\lambda^{\alpha\beta}(k)$ определяются соотношениями (36.9) и (36.23); тем самым оказывается полностью охарактеризованной структура деформированной решетки. При рассмотрении центральных сил в § 11 мы убедились, что $\bar{u}_\alpha(k)$ и $\bar{u}_{\alpha\beta}$ являются адекватными параметрами деформации с точностью до второго порядка включительно, если они малы по сравнению с единицей. Настоящее рассмотрение показывает, что они являются подходящими параметрами деформации вне зависимости от величины деформации.

Совершенно ясно, почему для характеристики общей однородной деформации нельзя использовать просто векторы $\mathbf{u}(k)$ в сочетании с $\bar{u}_{\alpha\beta}$. Если произвести деформацию двумя последовательными этапами, как выше, то две деформации с одними и теми же параметрами $\bar{u}_{\alpha\beta}$ приводят, вообще говоря, к различно ориентированным (а в остальном тождественным) структурам. Тогда одни и те же последующие смещения $\mathbf{u}(k)$ приведут, очевидно, в этих двух случаях к различным структурам.

Ясно, что коэффициент объемного расширения $|1 + U|$ должен полностью определяться внешней деформацией. Явное выражение $|1 + U|$ через параметры деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}$ может быть получено следующим образом. Образовав детерминанты обеих частей тождества

$$(1 + \bar{U})(1 + U) = 2\bar{U} + 1, \quad (36.25)$$

получаем

$$|1 + \bar{U}| |1 + U| = |2\bar{U} + 1|. \quad (36.26)$$

Поскольку детерминант матрицы равен детерминанту ее транспонированной матрицы, то (36.26) дает для коэффициента расширения следующее выражение:

$$|2\bar{U} + 1|^{1/2}, \quad (36.27)$$

зависящее только от параметров $\bar{u}_{\alpha\beta}$.

§ 37. Феноменологическое рассмотрение свободной энергии решетки

При термодинамическом рассмотрении мы считаем, что однородная деформация полностью характеризуется одними лишь параметрами внешней деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}$, тогда как внутренняя деформация автоматически определяется внутренними координатами, используемыми для описания теплового движения. Отметим противоположность этого положения статическому рассмотрению в § 11, в котором определяются упругие постоянные вблизи равновесной конфигурации. При статическом рассмотрении необходимо явно учитывать внутреннюю деформацию, вызываемую заданной внеш-

ней деформацией, в то время как адекватное термодинамическое рассмотрение учитывает этот эффект неявно. Таким образом, выражение свободной энергии, которое мы будем рассматривать, соответствует энергии деформации (11.28) статического рассмотрения. Следовательно, внешнюю деформацию можно называть упругой деформацией, а параметры $\bar{u}_{\alpha\beta}$ — параметрами упругой деформации. Это приводит нашу терминологию в полное соответствие с общепринятой терминологией теории упругости, где задание упругой деформации подразумевает также наличие сопровождающей ее внутренней деформации, хотя последняя и не входит явно в теорию.

С феноменологической точки зрения можно свободно изменять упругую деформацию путем приложения механических напряжений, но мы не имеем прямого доступа к внутренней деформации. Однако частичный контроль над внутренней деформацией может быть осуществлен путем приложения электрических полей. Ниже мы будем рассматривать свободную энергию решетки, находящейся в поле \mathbf{E} , а также подверженной произвольной упругой деформации.

Следует отметить, что свободная энергия такой решетки не может быть представлена просто в виде функции поля \mathbf{E} и параметров упругой деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}$. Дело в том, что \mathbf{E} и $\bar{u}_{\alpha\beta}$, вместе взятые, не описывают однозначно термодинамическое состояние системы по той простой причине, что параметры деформации не указывают, как ориентирован деформированный кристалл относительно поля. Поэтому вместо \mathbf{E} рассмотрим его контравариантные компоненты в деформированной решетке. Ясно, что свободная энергия должна быть одинаковой для двух подобно деформированных образцов (т. е. для образцов с одинаковыми параметрами $\bar{u}_{\alpha\beta}$), каждый из которых подвергается действию электрического поля такого, что контравариантные компоненты поля одинаковы в обоих случаях.

Напомним, что величины

$$\Delta\lambda^1(k), \Delta\lambda^2(k), \Delta\lambda^3(k), \quad (37.1)$$

рассмотренные в предыдущем параграфе, являются контравариантными компонентами векторов $\mathbf{u}(k)$. Таким образом, заменяя декартовы компоненты $\mathbf{u}(k)$ (записанные в виде матричного столбца) в правой части (36.23) на декартовы компоненты \mathbf{E} , непосредственно находим, что контравариантные компоненты \mathbf{E} в деформированной решетке равны элементам матричного столбца

$$A^{-1} [1 + 2\bar{U}]^{-1} (1 + \bar{U}) \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}. \quad (37.2)$$

Поскольку $[1 + 2\bar{U}]^{-1}$ полностью определяется параметрами деформации, то, очевидно, можно ввести элементы матричного столбца

$$(1 + \bar{U}) \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}, \quad (37.3)$$

а именно

$$\bar{E}_\alpha = E_\alpha + \sum_{\beta} u_{\beta\alpha} E_{\beta}, \quad (37.4)$$

в качестве термодинамических параметров в дополнение к $\bar{u}_{\alpha\beta}$ и температуре T , если имеется электрическое поле. Заметим, что параметры \bar{E} и $\bar{u}_{\alpha\beta}$ не зависят от абсолютной ориентации решетки и поля.

Запишем свободную энергию, отнесенную к единице объема деформированной решетки, следующим образом:

$$\frac{1}{|1 + 2\bar{U}|^{1/2}} F(\bar{u}_{\alpha\beta}, \bar{E}, T). \quad (37.5)$$

Здесь множитель $1/|1 + 2\bar{U}|^{1/2}$ введен в сущности как нормировочный множитель, так что F выражает свободную энергию участка среды, первоначально занимающего единичный объем в недеформированной решетке. При дальнейшем рассмотрении удобно считать F формально функцией как $\bar{u}_{\alpha\beta}$, так и $\bar{u}_{\beta\alpha}$, хотя, по определению, $\bar{u}_{\alpha\beta} \equiv \bar{u}_{\beta\alpha}$. Это, конечно, оставляет вид F до некоторой степени произвольным; но этот произвол ни в коей мере не сказывается на нашем рассмотрении. Иначе говоря, какой бы вид ни принимало F в известных допустимых пределах, получаемые результаты будут оставаться одинаковыми.

Перейдем к выводу выражений для компонент напряжения и диэлектрической поляризации из выражения свободной энергии образца, находящегося в состоянии произвольной деформации $u_{\alpha\beta}$ и подверженного в то же время действию электрического поля E . Подвергнем этот образец бесконечно малой упругой деформации, при которой упругое смещение в точке \bar{x} образца равно

$$d\bar{x}_\alpha = \sum_{\gamma} v_{\alpha\gamma} \bar{x}_{\gamma}, \quad (37.6)$$

где параметры деформации $v_{\alpha\gamma}$ бесконечно малы. Если разбить $v_{\alpha\gamma}$ следующим образом:

$$v_{\alpha\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma} + \omega_{\alpha\gamma}, \quad (37.7)$$

где

$$\sigma_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2} (v_{\alpha\gamma} + v_{\gamma\alpha}) = \sigma_{\gamma\alpha}, \quad (37.8)$$

$$\omega_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2} (v_{\alpha\gamma} - v_{\gamma\alpha}) = -\omega_{\gamma\alpha}, \quad (37.9)$$

то симметричная часть $\sigma_{\alpha\gamma}$ описывает бесконечно малое упругое

растяжение, тогда как антисимметричная часть $\omega_{\alpha\gamma}$ выражает бесконечно малый поворот.

Предположим, что бесконечно малая деформация производится при постоянном поле \mathbf{E} , и рассмотрим работу, совершаемую при этом процессе над единицей объема среды. Обозначая компоненты напряжения, как и ранее, через $S_{\alpha\gamma} \equiv S_{\gamma\alpha}$, имеем для работы, совершаемой при бесконечно малой деформации, величину

$$\sum_{\alpha\gamma} S_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma}. \quad (37.10)$$

Если образец электрически поляризован, то затрачивается работа на совершение бесконечно малого поворота против вращающего момента, создаваемого полем. Требуемое количество работы равно изменению потенциальной энергии вследствие поворота вектора диэлектрической поляризации \mathbf{P} в поле \mathbf{E} . Вращение вектора \mathbf{P} вызывает векторное изменение его, равное

$$\sum_{\gamma} \omega_{\alpha\gamma} P_{\gamma}. \quad (37.11)$$

Скалярное произведение этой величины на $-\mathbf{E}$ непосредственно дает изменение потенциальной энергии

$$-\sum_{\alpha\gamma} E_{\alpha} P_{\gamma} \omega_{\alpha\gamma}. \quad (37.12)$$

Складывая (37.10) и (37.12), получаем полную работу, совершаемую над единицей объема среды,

$$\Delta W = \sum_{\alpha\gamma} S_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} - \sum_{\alpha\gamma} E_{\alpha} P_{\gamma} \omega_{\alpha\gamma}. \quad (37.13)$$

Если бесконечно малая деформация производится изотермически, то работа ΔW равна изменению свободной энергии

$$\frac{\Delta F}{|1 + 2U|^{1/2}} = \frac{1}{|1 + 2U|^{1/2}} \left\{ \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right) \Delta \bar{u}_{\mu\nu} + \sum_{\mu} \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \Delta \bar{E}_{\mu} \right\}. \quad (37.14)$$

В этой связи нормировочный множитель следует считать постоянным, так как мы рассматриваем свободную энергию определенного участка среды, а именно участка, занимающего единичный объем до бесконечно малой деформации.

В силу определения (36.10) параметров внешней деформации имеем

$$\Delta \bar{u}_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \left\{ \Delta u_{\mu\nu} + \Delta u_{\nu\mu} + \sum_{\alpha} \Delta u_{\alpha\mu} u_{\alpha\nu} + \sum_{\alpha} u_{\alpha\mu} \Delta u_{\alpha\nu} \right\}. \quad (37.15)$$

Поскольку поле поддерживается постоянным, из (37.4) следует

$$\Delta \bar{E}_\mu = \sum_\alpha \Delta u_{\alpha\mu} E_\alpha. \quad (37.16)$$

Изменения $\Delta u_{\mu\nu}$ параметров деформации $u_{\mu\nu}$ могут быть вычислены следующим образом: точка $\tilde{\mathbf{x}}$ образца до бесконечно малой деформации связана со своим положением \mathbf{x} в совершенно недеформированной решетке соотношением

$$\tilde{x}_\mu = x_\mu + \sum_\nu u_{\mu\nu} x_\nu. \quad (37.17)$$

Согласно (37.6), бесконечно малая деформация переводит эту точку в следующее положение:

$$\begin{aligned} \tilde{x}_\mu + d\tilde{x}_\mu &= \tilde{x}_\mu + \sum_\nu v_{\mu\nu} \tilde{x}_\nu = \\ &= x_\mu + \sum_\nu u_{\mu\nu} x_\nu + \sum_\nu v_{\mu\nu} x_\nu + \sum_{\nu\gamma} v_{\mu\nu} u_{\gamma\nu} x_\nu = \\ &= x_\mu + \sum_\nu [u_{\mu\nu} + v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\nu} u_{\gamma\nu}] x_\nu. \end{aligned} \quad (37.18)$$

Сопоставляя (37.18) с (37.17), видим, что бесконечно малая деформация переводит $u_{\mu\nu}$ в

$$u_{\mu\nu} + v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\nu} u_{\gamma\nu}.$$

Другими словами,

$$\Delta u_{\mu\nu} = v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\nu} u_{\gamma\nu}. \quad (37.19)$$

Путем соответствующего переобозначения индексов μ, ν это соотношение можно использовать для исключения $\Delta u_{\mu\nu}$ и т. д. из (37.15). Таким образом, находим, что (37.15) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta \bar{u}_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \{ v_{\mu\nu} + \sum_\gamma v_{\mu\nu} u_{\gamma\nu} + v_{\nu\mu} + \sum_\gamma v_{\nu\gamma} u_{\gamma\mu} + \sum_\alpha v_{\alpha\mu} u_{\alpha\nu} + \\ &+ \sum_{\alpha\gamma} v_{\alpha\gamma} u_{\gamma\mu} u_{\alpha\nu} + \sum_\alpha u_{\alpha\mu} v_{\alpha\nu} + \sum_{\alpha\gamma} u_{\alpha\mu} v_{\alpha\gamma} u_{\gamma\nu} \}. \end{aligned} \quad (37.20)$$

В правой части заменим индекс суммирования γ на α в четвертом члене, α на γ — в пятом члене и α, γ соответственно на γ, α — в шестом члене. Тогда легко заметить, что (37.20) можно записать в другом виде

$$\begin{aligned} \Delta \bar{u}_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \{ v_{\mu\nu} + v_{\nu\mu} + \sum_\gamma (v_{\mu\gamma} + v_{\gamma\mu}) u_{\gamma\nu} + \sum_\alpha (v_{\alpha\nu} + v_{\nu\alpha}) u_{\alpha\mu} + \\ &+ \sum_{\alpha\gamma} (v_{\alpha\gamma} + v_{\gamma\alpha}) u_{\alpha\mu} u_{\gamma\nu} \}, \end{aligned} \quad (37.21)$$

который, очевидно, эквивалентен также и следующему :

$$\begin{aligned} \Delta \bar{u}_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) (v_{\alpha\gamma} + v_{\gamma\alpha}) = \\ &= \sum_{\alpha\gamma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \sigma_{\alpha\gamma}. \end{aligned} \quad (37.22)$$

Переобозначая μ, ν соответственно через α, μ в (37.19) и подставляя это соотношение в (37.16), получаем

$$\begin{aligned} \Delta \bar{E}_{;\alpha} &= \sum_{\alpha} \{v_{\alpha\mu} + \sum_{\gamma} v_{\alpha\gamma} u_{\gamma\mu}\} E_{\alpha} = \\ &= \sum_{\alpha\gamma} E_{\alpha} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) v_{\alpha\gamma} = \sum_{\alpha\gamma} E_{\alpha} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) (\sigma_{\alpha\gamma} + \omega_{\alpha\gamma}). \end{aligned} \quad (37.23)$$

Подставляя (37.22) и (37.23) в выражение (37.14) для изменения свободной энергии и приравнявая последнее совершенной работе ΔW , выражаемой формулой (37.13), получаем

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\gamma} S_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} - \sum_{\alpha\gamma} E_{\alpha} P_{\gamma} \omega_{\alpha\gamma} &= \\ &= \frac{1}{|1 + 2U|^{1/2}} \left\{ \sum_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} \left[\sum_{\mu\nu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + E_{\alpha} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \right] + \sum_{\alpha\gamma} \omega_{\alpha\gamma} \left[E_{\alpha} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (37.24)$$

Это соотношение должно выполняться тождественно для всех значений $\sigma_{\alpha\gamma}$ и $\omega_{\alpha\gamma}$, удовлетворяющих требованиям симметрии (37.8) и (37.9). Отсюда следует

$$\begin{aligned} S_{\alpha\gamma} &\equiv \frac{1}{2} (S_{\alpha\gamma} + S_{\gamma\alpha}) = \frac{1}{2|1 + 2U|^{1/2}} \left\{ \sum_{\mu\nu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mu\nu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) (\delta_{\alpha\nu} + u_{\alpha\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right) + E_{\alpha} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) + \right. \\ &\quad \left. + E_{\gamma} \sum_{\mu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (37.25)$$

$$\begin{aligned} E_{\gamma} P_{\alpha} - E_{\alpha} P_{\gamma} &= \frac{1}{|1 + 2U|^{1/2}} \left\{ E_{\alpha} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - E_{\gamma} \sum_{\mu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (37.26)$$

Переобозначим индексы суммирования μ, ν соответственно через ν, μ во втором члене в фигурных скобках (37.25) и объединим этот член с первым членом в скобках; таким образом, можно переписать (37.25) в виде

$$S_{\alpha\gamma} = \frac{1}{2|1+2\bar{U}|^{1/2}} \left\{ \sum_{\mu\nu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\mu\nu}} + \frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right) + E_{\alpha} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) + E_{\gamma} \sum_{\mu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \right\}. \quad (37.27)$$

Из проведенного нами в § 18 рассмотрения следует, что диэлектрическая поляризация должна равняться производной по $-E$ от свободной энергии единицы объема среды. Имея в виду, что нормировочный множитель должен сохраняться постоянным, и дифференцируя (37.5), найдем, что диэлектрическая поляризация равна

$$P_{\alpha} = - \frac{1}{|1+2\bar{U}|^{1/2}} \left(\frac{\partial F}{\partial E_{\alpha}} \right) = - \frac{1}{|1+2\bar{U}|^{1/2}} \sum_{\mu} \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right) \left(\frac{\partial \bar{E}_{\mu}}{\partial E_{\alpha}} \right). \quad (37.28)$$

Используя (37.4), получаем, таким образом,

$$P_{\alpha} = - \frac{1}{|1+2\bar{U}|^{1/2}} \sum_{\mu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right), \quad (37.29)$$

что, как видим, полностью согласуется с (37.26).

Выражения (37.27) и (37.29) являются общими выражениями для компонент напряжения и диэлектрической поляризации в произвольно деформированном образце при наличии электрического поля.

При заданной температуре T свободный кристалл (т. е. кристалл в отсутствие как напряжения, так и поля) принимает структуру, для которой свободная энергия минимальна. Соответствующие параметры деформации, которые мы обозначим через $\bar{u}_{\alpha\beta}^T$, определяются, следовательно, условием

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \bar{u}_{\alpha\beta}} \right)_{\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\alpha\beta}^T, \bar{E} = 0} = 0. \quad (37.30)$$

Параметры $\bar{u}_{\alpha\beta}^T$ полностью определяют тепловое расширение; например, коэффициент объемного расширения равен

$$|1+2\bar{U}^T|^{1/2}. \quad (37.31)$$

Ясно, что число возможных наборов параметров деформации $u_{\alpha\beta}((1+\bar{U})(1+U) = 1+2\bar{U}^T)$, согласующихся с одними и теми же параметрами $\bar{u}_{\alpha\beta}^T$, не ограничено. Условие минимума свободной энергии оставляет совершенно произвольной ориентацию образца,

а различные наборы $u_{\alpha\beta}$ описывают различно ориентированные образцы. Обозначим произвольно выбранный набор таких параметров через $u_{\alpha\beta}^T$. При рассмотрении свойств кристаллов при заданной температуре T использование некоторого конкретного набора параметров $u_{\alpha\beta}^T$ эквивалентно выбору ориентации образца.

В дальнейшем производные от F , взятые в состоянии свободного кристалла при температуре T (т. е. при $\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\alpha\beta}^T$, $\bar{\mathbf{E}} = 0$), будут обозначаться просто значком T . Так, диэлектрическая поляризация (37.29) свободного кристалла при конечной температуре T может быть записана в виде

$$P_{\alpha}^{\text{пиро}}(T) = - \frac{1}{|1 + 2U^T|^{1/2}} \sum_{\mu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T. \quad (37.32)$$

Эта величина известна под названием *пироэлектрического момента* (более точно, это — сумма пироэлектрического момента и постоянного электрического момента).

При рассмотрении нормальных механических и электрических свойств кристалла мы имеем дело с упругими деформациями и электрическими полями настолько малыми, что напряжение и диэлектрическая поляризация зависят от них практически линейно. Это означает, что при таком рассмотрении упругие деформации и электрические поля можно считать практически бесконечно малыми и соответственно ограничиваться вычислениями с точностью до первого порядка малости. Подвергнем образец при температуре T упругой деформации, описываемой параметрами $s_{\alpha\gamma}$, и действию электрического поля \mathbf{E} , при которых мы можем считать как $s_{\alpha\gamma}$, так и \mathbf{E} бесконечно малыми. Разлагая в ряд правую часть (37.27) вблизи значений $\bar{u}_{\alpha\beta} = \bar{u}_{\alpha\beta}^T$, $u_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta}^T$ и $\mathbf{E} = \bar{\mathbf{E}} = 0$ и учитывая (37.30), получаем, в пренебрежении членами порядка выше первого,

$$\begin{aligned} S_{\alpha\gamma} &= \frac{1}{2} |1 + 2U^T|^{-1/2} \times \\ &\times \left\{ \sum_{\mu\nu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}^T) \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T \right] \Delta \bar{u}_{\sigma\omega} + \right. \\ &+ \sum_{\mu\sigma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\sigma} + u_{\gamma\sigma}^T) \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_{\sigma} \partial \bar{u}_{\mu\gamma}} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_{\sigma} \partial \bar{u}_{\gamma\mu}} \right)_T \right] \bar{E}_{\sigma} + \\ &\left. + \sum_{\beta\mu} \left[\delta_{\alpha\beta} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T + \delta_{\gamma\beta} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T \right] E_{\beta} \right\}. \quad (37.33) \end{aligned}$$

Поскольку \mathbf{E} — величина первого порядка малости, последние два члена в (37.27) должны были бы сохранить свой вид в (37.33), не считая добавления значка T у производных F . Однако для удобства

в дальнейшем мы изменили их вид в (37.33) путем введения множителя Кронекера. Соотношение между $\Delta \bar{u}_{\sigma\omega}$ и параметрами упругой деформации $S_{\beta\lambda}$ может быть написано непосредственно с помощью полученного ранее соотношения (37.22); таким образом, имеем

$$\Delta \bar{u}_{\sigma\omega} = \frac{1}{2} \sum_{\beta\lambda} (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) (\delta_{\lambda\omega} + u_{\lambda\omega}^T) (S_{\beta\lambda} + S_{\lambda\beta}). \quad (37.34)$$

С другой стороны, поскольку поле — величина первого порядка, из (37.4) следует, что с точностью до первого порядка

$$\bar{E}_\sigma = E_\sigma + \sum_{\beta} u_{\beta\sigma}^T E_\beta = \sum_{\beta} (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) E_\beta. \quad (37.35)$$

Подставляя (37.34) и (37.35) в (37.33), получаем

$$\begin{aligned} S_{\alpha\gamma} = & \frac{1}{2|1+2\bar{U}^T|^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\beta\lambda} S_{\beta\lambda} \sum_{\mu\nu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}^T) \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \right. \right. \\ & + \left. \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T \right] (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) (\delta_{\lambda\omega} + u_{\lambda\omega}^T) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\beta\lambda} S_{\gamma\beta} \sum_{\mu\nu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}^T) \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \right. \\ & + \left. \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T \right] (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) (\delta_{\lambda\omega} + u_{\lambda\omega}^T) + \\ & + \sum_{\beta} E_\beta \sum_{\mu\sigma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}^T) \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_\sigma \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \right. \\ & + \left. \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_\sigma \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T \right] (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) + \\ & + \sum_{\beta} E_\beta \sum_{\mu} \left[\delta_{\alpha\beta} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu} \right)_T + \right. \\ & \left. \left. + \delta_{\gamma\beta} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_\mu} \right)_T \right] \right\}. \quad (37.36) \end{aligned}$$

Переобозначая индексы суммирования $\lambda, \beta, \sigma, \omega$ через $\beta, \lambda, \omega, \sigma$ соответственно во второй сумме правой части, можно объединить ее с первой суммой; при этом оказывается, что (37.36) можно записать в виде

$$S_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta\lambda} c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} S_{\beta\lambda} - \sum_{\beta} e_{\beta, \alpha\gamma} E_\beta, \quad (37.37)$$

где коэффициенты определяются выражениями

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \frac{1}{4|1+2\bar{U}T|^{1/2}} \sum_{\mu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}^T) \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\omega\sigma} \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\omega\sigma} \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T \right] \times \\ \times (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) (\delta_{\lambda\omega} + u_{\lambda\omega}^T) \quad (37.38)$$

и

$$e_{\beta, \alpha\gamma} = \frac{-1}{2|1+2\bar{U}T|^{1/2}} \left\{ \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T + \right. \\ \left. + \delta_{\gamma\beta} \sum_{\mu} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T + \sum_{\mu\sigma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) (\delta_{\gamma\nu} + u_{\gamma\nu}^T) \times \right. \\ \left. \times \left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_{\sigma} \partial \bar{u}_{\mu\nu}} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_{\sigma} \partial \bar{u}_{\nu\mu}} \right)_T \right] (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) \right\}. \quad (37.39)$$

Легко проверить, что эти коэффициенты удовлетворяют соотношениям симметрии

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = c_{\gamma\alpha, \beta\lambda} = c_{\beta\lambda, \alpha\gamma}, \quad (37.40)$$

$$e_{\beta, \alpha\gamma} = e_{\beta, \gamma\alpha}. \quad (37.41)$$

Это — упругие и пьезоэлектрические постоянные, которые мы рассматривали в гл. 5 применительно к решетке, находящейся в состоянии статического равновесия.

Рассмотрим далее диэлектрическую поляризацию. Разлагая в ряд правую часть (37.29) вблизи состояния свободного кристалла при температуре T , получаем с точностью до первого порядка

$$P_{\alpha} = P_{\alpha}^{\text{пиро}}(T) \left[1 - \frac{1}{2} \Delta (\ln |1 + 2\bar{U}|) \right] - \\ - \frac{1}{|1 + 2\bar{U}T|^{1/2}} \left\{ \sum_{\mu} \Delta u_{\alpha\mu} \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T + \sum_{\mu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\mu\omega} \partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T \Delta \bar{u}_{\sigma\omega} + \right. \\ \left. + \sum_{\mu\sigma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_{\sigma} \partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T \bar{E}_{\sigma} \right\}, \quad (37.42)$$

где некоторые члены выражены через пироэлектрический момент с помощью (37.32). В полной аналогии с (37.19) находим, что в этом случае

$$\Delta u_{\alpha\mu} = s_{\alpha\mu} + \sum_{\gamma} s_{\alpha\gamma} u_{\gamma\mu}^T = \sum_{\gamma} s_{\alpha\gamma} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T),$$

что может быть далее переписано в виде

$$\begin{aligned} \Delta u_{\alpha\mu} &= \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (s_{\alpha\gamma} + s_{\gamma\alpha}) (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha}) (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} s_{\beta\gamma} \delta_{\alpha\beta} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} s_{\gamma\beta} \delta_{\alpha\beta} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha}) (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T). \end{aligned} \quad (37.43)$$

Подставим в (37.42) выражения (37.43), (37.35) и (37.34), в последнем из которых заменим индекс суммирования λ на γ ; таким образом, получаем

$$\begin{aligned} P_{\alpha} &= P_{\alpha}^{\text{пиро}}(T) \left[1 - \frac{1}{2} \Delta (\ln |1 + 2\bar{U}|) \right] - \frac{1}{2} |1 + 2\bar{U}^T|^{-\frac{1}{2}} \times \\ &\times \left\{ \sum_{\gamma\mu} (s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha}) (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T + \right. \\ &+ \sum_{\beta\gamma} s_{\beta\gamma} \left[\delta_{\alpha\beta} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T \right] + \\ &+ \sum_{\beta\gamma} s_{\gamma\beta} \left[\delta_{\alpha\beta} \sum_{\mu} (\delta_{\gamma\mu} + u_{\gamma\mu}^T) \left(\frac{\partial F}{\partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T \right] + \\ &+ \sum_{\beta\gamma} s_{\beta\gamma} \sum_{\mu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) (\delta_{\gamma\omega} + u_{\gamma\omega}^T) + \\ &+ \sum_{\beta\gamma} s_{\gamma\beta} \sum_{\mu\sigma\omega} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\sigma\omega} \partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) (\delta_{\gamma\omega} + u_{\gamma\omega}^T) + \\ &\left. + 2 \sum_{\beta} E_{\beta} \sum_{\mu\sigma} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \bar{E}_{\sigma} \partial \bar{E}_{\mu}} \right)_T (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) \right\}. \end{aligned} \quad (37.44)$$

Заметим, что второй член в правой части может быть выражен через пирозлектрический момент (37.32). Кроме того, можно переобозначить индексы суммирования γ, β в третьей сумме в фигурных скобках соответственно через β, γ и объединить ее со второй суммой; аналогично можно переобозначить индексы $\gamma, \beta, \sigma, \omega$ соответственно через $\beta, \gamma, \omega, \sigma$ в пятой сумме в фигурных скобках и объединить ее с четвертой. Тогда легко убедиться, что (37.44) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{\alpha} &= P_{\alpha}^{\text{пиро}}(T) \left[1 - \frac{1}{2} \Delta (\ln |1 + 2\bar{U}|) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha}) P_{\gamma}^{\text{пиро}}(T) + \\ &+ \sum_{\beta\gamma} e_{\alpha, \beta\gamma} s_{\beta\gamma} + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} E_{\beta}, \end{aligned} \quad (37.45)$$

где величины

$$a_{\alpha\beta} = - \frac{1}{|1 + 2U|^{1/2}} \sum_{\mu\alpha} (\delta_{\alpha\mu} + u_{\alpha\mu}^T) \left(\frac{\partial^2 F}{\partial E_\sigma \partial E_\mu} \right)_T (\delta_{\beta\sigma} + u_{\beta\sigma}^T) = a_{\beta\alpha} \quad (37.46)$$

являются компонентами тензора диэлектрической восприимчивости.

Член в (37.45), содержащий $1/2(s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha})$, не представляет большого интереса; он описывает малый поворот пьезоэлектрического момента, связанный с антисимметричной частью параметров деформации $s_{\alpha\gamma}$. Член с $\Delta(\ln|1+2U|)$ часто упускают из виду; он описывает чисто объемный эффект. Так, если образец сохраняет свой полный электрический момент при расширении, то его диэлектрическая поляризация убывает обратно пропорционально его объему. Вышеуказанный член выражает этот эффект применительно к пьезоэлектрическому моменту.

В качестве независимых переменных в (37.37) и (37.45) используют компоненты упругой деформации и электрического поля. Для некоторых целей удобно рассматривать в качестве независимых переменных компоненты напряжения и поля, определяющие в этом случае упругую деформацию и диэлектрическую поляризацию. Запишем (37.37) и (37.45) в обозначениях Фойгта

$$S_\sigma = \sum_{\alpha} c_{\sigma\alpha} s_\alpha - \sum_{\beta} e_{\beta\sigma} E_\beta, \quad (37.47)$$

$$P_\alpha = P_\alpha^{\text{пиро}} \left[1 - \frac{1}{2} \Delta(\ln|1+2U|) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha}) P_\gamma^{\text{пиро}} + \sum_{\sigma} e_{\alpha\sigma} S_\sigma + \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} E_\beta, \quad (37.48)$$

где постоянные $c_{\sigma\alpha}$ и $e_{\alpha\sigma}$ — те же, что $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ и $e_{\alpha, \beta\gamma}$, но только записанные с помощью индексов Фойгта (см. стр. 156). Обозначая через $b_{\sigma\alpha}$ модули упругости, определяемые соотношениями

$$\sum_{\sigma} b_{\sigma\alpha} c_{\sigma\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha} c_{\sigma\alpha} b_{\sigma\alpha'}, \quad (37.49)$$

можно привести (37.47) к другому виду

$$s_\sigma = \sum_{\alpha} b_{\sigma\alpha} S_\alpha + \sum_{\beta} \left(\sum_{\alpha} b_{\sigma\alpha} e_{\beta\alpha} \right) E_\beta, \quad (37.50)$$

что дает после подстановки в (37.48)

$$P_\alpha = P_\alpha^{\text{пиро}} \left[1 - \frac{1}{2} \Delta(\ln|1+2U|) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} (s_{\alpha\gamma} - s_{\gamma\alpha}) P_\gamma^{\text{пиро}} + \sum_{\sigma} \left(\sum_{\alpha} e_{\alpha\sigma} b_{\sigma\alpha} \right) S_\sigma + \sum_{\beta} \left(a_{\alpha\beta} + \sum_{\sigma\alpha} e_{\alpha\sigma} b_{\sigma\alpha} e_{\beta\sigma} \right) E_\beta. \quad (37.51)$$

У пьезоэлектрического кристалла наблюдается явление *электрострикции*, т. е. приложение к нему электрического поля вызывает упругую деформацию. Эта деформация непосредственно выражается формулой (37.50), если положить в ней $S_{\sigma} = 0$; коэффициенты

$$\sum_{\sigma} b_{\rho\sigma} e_{\rho\sigma} \quad (37.52)$$

называются *модулями электрострикции*. Электрострикцию можно уничтожить путем приложения соответствующего механического напряжения, называемого *электрострикционным напряжением*. Последнее, очевидно, выражается формулой (37.47), если в ней положить компоненты деформации равными нулю.

Третий член в правой части (37.51) выражает пьезоэлектрическую поляризацию через компоненты напряжения; соответствующие коэффициенты

$$\sum_{\rho} e_{\alpha\rho} b_{\rho\sigma} \quad (37.53)$$

называются *пьезоэлектрическими модулями*. Последний член в (37.51) выражает диэлектрическую поляризацию, вызываемую полем в отсутствие механических напряжений. Соответствующие коэффициенты

$$a_{\alpha\beta} + \sum_{\rho\sigma} e_{\alpha\rho} b_{\rho\sigma} e_{\beta\sigma} \quad (37.54)$$

определяют, подобно (37.46), тензор диэлектрической восприимчивости; но только (37.46) относится к случаю, когда кристалл «зажат» при нулевой деформации, тогда как (37.54) относится к свободному кристаллу. Соответствующие диэлектрические постоянные называются «*зажатыми*» *постоянными* и «*свободными*» *постоянными*¹⁾. Различие между этими двумя случаями существует, очевидно, только для пьезоэлектрических кристаллов.

Уравнения (37.50) и (37.51) могут быть с равным успехом записаны в тензорных обозначениях. Заменяя индексы Фойгта тензорными индексами, мы должны лишь определить модули упругости в тензорных обозначениях

$$b_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \frac{1}{4} (1 + \delta_{\alpha\gamma}) b_{\rho\sigma} (1 + \delta_{\beta\lambda}) \quad (\rho \sim (\alpha\gamma), \sigma \sim (\beta\lambda)). \quad (37.55)$$

Выражение (37.55) дает правильные соотношения; это следует из того, что

$$\frac{1}{2} (1 + \delta_{\alpha\gamma}) = \begin{cases} 1 & \alpha = \gamma, \\ \frac{1}{2} & \alpha \neq \gamma. \end{cases}$$

¹⁾ Речь идет соответственно о диэлектрической постоянной при фиксированных (нулевых) деформациях и диэлектрической постоянной при фиксированных (нулевых) напряжениях. Приведенная в тексте терминология не является у нас общепринятой. — *Прим. ред.*

§ 38. Нормальные координаты решетки

Эффективная потенциальная функция Φ решетки, представленная в виде ряда Тэйлора по степеням ядерных смещений $\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$, не содержит членов первого порядка малости; члены же второго порядка малости имеют вид

$$\frac{1}{2} \sum_{l k \alpha} \sum_{l' k' \beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right). \quad (38.1)$$

В § 15 было показано, что при рассмотрении нормальных координат мы имеем дело только с этими членами второго порядка. Для бесконечной решетки (38.1) является, вообще говоря, расходящимся выражением. Мы будем нормировать его на конечный объем, налагая следующее условие периодичности (по поводу интерпретации этого периодического граничного условия см. § 4).

Представим себе решетку, разделенную на блоки, состоящие из $L \times L \times L = N$ ячеек, причем вдоль каждого ребра такого блока укладывается L ячеек решетки; границы раздела образуют, так сказать, макрорешетку с базисными векторами $L\mathbf{a}_1, L\mathbf{a}_2, L\mathbf{a}_3$, причем блоки из N ячеек являются соответствующими макроячейками. Наложим условие периодичности, потребовав, чтобы картина движения оставалась одинаковой во всех макроячейках. Иными словами, потребуем, чтобы

$$\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right), \quad (38.2)$$

если частицы $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ и $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ занимают эквивалентные положения в своих соответствующих макроячейках, т. е. если числа $(\bar{l}^1, \bar{l}^2, \bar{l}^3)$ отличаются от (l^1, l^2, l^3) соответственно на целые кратные от L . Соответственно макроячейкам подразделяем суммирование по l в (38.1) на частичные суммирования; очевидно, что все эти частичные суммы равны между собой. Тогда можно сопоставить объему из N ячеек одну такую сумму, которую можно записать следующим образом:

$$\frac{1}{2} \sum_{l k \alpha}^N \sum_{l' k' \beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right), \quad (38.3)$$

где буква N указывает, что суммирование по l производится по N ячейкам, или

$$l^1, l^2, l^3 = 0, 1, 2, \dots, L - 1 \text{ (производящий объем)}. \quad (38.4)$$

За отсутствием лучшего названия назовем область из N ячеек, определенную в (38.4), *производящим объемом*; можно считать, что он образует нулевую ячейку в макрорешетке.

При достаточно большом N (38.3) является близкой аппроксимацией потенциальной энергии действительного конечного кристалла из N ячеек (ошибка $\sim 1/N^{1/2}$), так как коэффициенты

$$\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$$

становятся незначительными, если $\left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right|$ превышает величину, которую грубо можно назвать радиусом действия сил. Так, если рассматривать конечный кристалл как производящий объем, удаленный из бесконечной решетки, то нетрудно заметить, что члены в (38.3) с l' за пределами производящего объема составляют лишь малую долю ($\sim 1/N^{1/2}$) от всей суммы, пока размеры объема велики по сравнению с радиусом действия сил. Аналогично видоизменение коэффициентов $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$ вблизи свободной поверхности затрагивает столь же незначительное число членов. Более того, когда (38.3) используется для описания конечного кристалла, условие периодичности (38.2), очевидно, уже не является ограничением на движение ядер в кристалле.

Введем, как и в § 15, динамическую матрицу

$$D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \quad (38.5)$$

и приведенные смещения

$$w_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \sqrt{m_k} u_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}. \quad (38.6)$$

Члены второго порядка в потенциальной энергии, которые даются выражением (38.3), принимают, таким образом, вид

$$\frac{1}{2} \sum_{lk\alpha}^N \sum_{l'k'\beta} D_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix} w_\alpha \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} w_\beta \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}. \quad (38.7)$$

Легко убедиться, что кинетическая энергия, нормированная на тот же объем, равна

$$\frac{1}{2} \sum_{lk\alpha}^N m_k \dot{u}_\alpha^2 \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha}^N \dot{w}_\alpha^2 \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}. \quad (38.8)$$

Нормальные координаты должны быть выбраны так, чтобы сумма (38.7) и (38.8), выраженная через эти координаты, имела вид гамильтониана системы из $3lN$ независимых простых осцилляторов. Прежде чем ввести нормальные координаты, рассмотрим некоторые математические предложения.

Для каждого данного вектора обратной решетки $\mathbf{y}(h)$ можно построить функцию от $\mathbf{x}(l)$ следующим образом:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left\{ \frac{2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot \mathbf{x}(l)}{L} \right\} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left\{ \frac{2\pi i (h_1 l^1 + h_2 l^2 + h_3 l^3)}{L} \right\}. \quad (38.9)$$

Очевидно, что (38.9) остается неизменным, если прибавить целые кратные от L либо к компонентам (l^1, l^2, l^3) вектора $\mathbf{x}(l)$, либо к компонентам (h_1, h_2, h_3) вектора $\mathbf{y}(h)$. Это означает, с одной стороны, что (38.9) как функция от $\mathbf{x}(l)$ удовлетворяет условию периодичности и, с другой стороны, что можно получить все такие различные функции, рассматривая только значения $\mathbf{y}(h)$ в интервале (считаем L четным)

$$-\frac{L}{2} \leq h_1, h_2, h_3 < \frac{L}{2}.$$

Таким образом, если записать $\mathbf{y}(h)/L$ в виде $\mathbf{y}(h/L)$, то эту последнюю величину можно интерпретировать как вектор волнового числа, компоненты которого $h_1/L, h_2/L, h_3/L$ могут быть ограничены интервалом

$$-\frac{1}{2} \leq \frac{h_1}{L}, \frac{h_2}{L}, \frac{h_3}{L} < \frac{1}{2}. \quad (38.10)$$

Имеется в точности N векторов волнового числа $\mathbf{y}(h/L)$, согласующихся с (38.10); мы будем называть их *разрешенными волновыми числами*. Их изображающие точки в обратном пространстве равномерно распределены по объему, равному объему обратной ячейки, а именно $1/v_a$. Плотность таких точек (она имеет размерность объема) равна, таким образом, $Nv_a = V$; каждой из этих N точек соответствует отдельная функция от $\mathbf{x}(l)$ типа (38.9).

Рассмотрим следующую функцию в обратном пространстве

$$\Delta(\mathbf{y}) = \frac{1}{N} \sum_l^N \exp\{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)\}, \quad (38.11)$$

где суммирование производится по всем N ячейкам производящего объема, а \mathbf{y} — любая точка в обратном пространстве. Выражая \mathbf{y} и $\mathbf{x}(l)$ через их соответствующие компоненты (η_1, η_2, η_3) и (l^1, l^2, l^3) и выполняя суммирование, найдем

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{y}) &= \frac{1}{N} \sum_l^N \exp\{2\pi i (\eta_1 l^1 + \eta_2 l^2 + \eta_3 l^3)\} = \\ &= \left(\frac{1 - e^{2\pi i L \eta_1}}{1 - e^{2\pi i \eta_1}} \right) \left(\frac{1 - e^{2\pi i L \eta_2}}{1 - e^{2\pi i \eta_2}} \right) \left(\frac{1 - e^{2\pi i L \eta_3}}{1 - e^{2\pi i \eta_3}} \right). \end{aligned} \quad (38.12)$$

Отсюда следует, что функция $\Delta(\mathbf{y})$ обращается в нуль во всех точках

у с компонентами вида

$$(\eta_1, \eta_2, \eta_3) = \left(\frac{h_1}{L}, \frac{h_2}{L}, \frac{h_3}{L} \right),$$

за исключением точек обратной решетки, в которых как знаменатели, так и числители в (38.12) обращаются в нуль. С другой стороны, в точках обратной решетки каждый член суммы (38.11) равен единице. Следовательно, имеем соотношения

$$\Delta(\mathbf{y}) = \begin{cases} 1 & \text{при } \mathbf{y} = \mathbf{y}(h) \\ 0 & \text{при } \mathbf{y} = \mathbf{y}\left(\frac{h}{L}\right); \text{ не все компоненты } \left(\frac{h_1}{L}, \frac{h_2}{L}, \frac{h_3}{L}\right) \text{ —} \\ & \text{целые числа.} \end{cases} \quad (38.13)$$

Умножая (38.9) на комплексно-сопряженное от

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left\{ \frac{2\pi i \mathbf{y}(h') \cdot \mathbf{x}(l)}{L} \right\}$$

и суммируя $\mathbf{x}(l)$ по производящему объему, получаем

$$\begin{aligned} \sum_l \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left[\frac{2\pi i \mathbf{y}(h') \cdot \mathbf{x}(l)}{L} \right] \right\}^* \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left[\frac{2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot \mathbf{x}(l)}{L} \right] \right\} = \\ = \Delta \left[-\mathbf{y} \left(\frac{h'}{L} \right) + \mathbf{y} \left(\frac{h}{L} \right) \right]. \end{aligned} \quad (38.14)$$

С учетом ограничения (38.10) величина

$$-\mathbf{y} \left(\frac{h'}{L} \right) + \mathbf{y} \left(\frac{h}{L} \right) = \mathbf{y} \left(\frac{h-h'}{L} \right)$$

представляет собой вектор обратной решетки только для $\mathbf{y}(h) = \mathbf{y}(h')$. Таким образом, из (38.13) следует

$$\sum_l \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \exp [2\pi i \mathbf{y}' \cdot \mathbf{x}(l)] \right\}^* \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \exp [2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)] \right\} = \delta_{\mathbf{y}', \mathbf{y}}, \quad (38.15)$$

если \mathbf{y} и \mathbf{y}' — два разрешенных волновых числа. Формула (38.15) выражает соотношения ортонормированности для N различных функций типа (38.9).

С помощью аналогичных рассуждений можно показать, что если l и l' представляют собой две ячейки производящего объема, то мы имеем обратные соотношения ортонормированности

$$\sum_y \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left[\frac{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)}{L} \right] \right\}^* \left\{ \frac{1}{\sqrt{N}} \exp \left[\frac{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l')}{L} \right] \right\} = \delta_{ll'}, \quad (38.16)$$

где буква N означает, что \mathbf{y} пробегает при суммировании все N разрешенных волновых чисел.

Используя функции (38.9), выразим приведенные смещения через набор комплексных переменных (y, y' являются теперь только разрешенными волновыми числами)

$$w_a^*(k | y) = w_a(k | -y) \quad (38.17)$$

следующим образом:

$$w_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_y^N w_a(k | y) e^{2\pi i y x(l)}. \quad (38.18)$$

Условие (38.17) гарантирует вещественность смещений. Из соотношений (38.15) и (38.16) следует, что преобразование переменных от $w_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)$ к $w_a(k | y)$ является унитарным, и мы имеем формулу обратного преобразования

$$w_a(k | y) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N w_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) e^{-2\pi i y x(l)}. \quad (38.19)$$

Выраженная через эти комплексные переменные потенциальная функция (38.7) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ika}^N \sum_{l'k'\beta}^N \sum_y^N \sum_{y'}^N D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix} \right) w_a(k | y) w_\beta(k' | y') e^{2\pi i [y x(l) + y' x(l')]} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{ika}^N \sum_{k'\beta}^N \sum_y^N \sum_{y'}^N w_a(k | y) w_\beta(k' | y') e^{2\pi i (y + y') x(l)} \times \\ \times \left\{ \sum_{l'}^N D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & -l' \\ k & k' \end{matrix} \right) e^{-2\pi i y' [x(l) - x(l')]} \right\}. \end{aligned} \quad (38.20)$$

Выражение в фигурных скобках не зависит от значения l ; в этом легко убедиться, если ввести $\bar{l} = l - l'$ в качестве индекса суммирования. Обозначим это выражение следующим образом:

$$D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} y' \\ kk' \end{matrix} \right) = \sum_{\bar{l}} D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \bar{l} \\ kk' \end{matrix} \right) e^{-2\pi i y' x(\bar{l})} \quad (38.21)$$

После суммирования по l выражение (38.20) принимает вид

$$\frac{1}{2} \sum_{ka}^N \sum_{k'\beta}^N \sum_y^N \sum_{y'}^N w_a(k | y) w_\beta(k' | y') \delta_{-yy'} D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} y' \\ kk' \end{matrix} \right), \quad (38.22)$$

где использовано (38.15). Выполняя суммирование по y' и используя (38.17), получаем потенциальную энергию в виде

$$\frac{1}{2} \sum_y^N \sum_{ka}^N \sum_{k'\beta}^N w_a^*(k | y) D_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} y \\ kk' \end{matrix} \right) w_\beta(k' | y). \quad (38.23)$$

Таким образом, с помощью унитарного преобразования (38.18) мы свели квадратичную форму (38.7) к N комплексным формам, каждая из которых характеризуется $3n \times 3n$ матрицей $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$, являющейся эрмитовой (см. ниже). Для эрмитовой матрицы $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ существует $3n$ наборов величин $e_a \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ (собственные векторы) и $\omega^2 \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right)$ (собственные значения), которые удовлетворяют уравнениям ($j = 1, 2, \dots, 3n$)

$$\sum_{k'\beta} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ kk' \end{smallmatrix} \right) e_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \omega^2 \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) e_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \quad (38.24)$$

и для которых выполняются прямые и обратные соотношения ортонормированности

$$\sum_{k\alpha} e_\alpha^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \delta_{jj'}, \quad \sum_j e_\beta^* \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}. \quad (38.25)$$

Комплексные нормальные координаты $Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right)$ вводятся с помощью унитарного преобразования

$$w_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \sum_j e_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right), \quad (38.26)$$

причем формула обратного преобразования имеет вид

$$Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) = \sum_{k\alpha} e_\alpha^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) w_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (38.27)$$

Выраженная через $Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right)$ потенциальная функция (38.23) может быть приведена к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_y \sum_j \sum_{j'} Q^* \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right) \sum_{k\alpha} \sum_{k'\beta} e_\alpha^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y \\ kk' \end{smallmatrix} \right) e_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) = \\ = \frac{1}{2} \sum_y \sum_j \sum_{j'} Q^* \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right) \omega^2 \left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right) \sum_{k\alpha} e_\alpha^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) = \\ = \frac{1}{2} \sum_y \sum_j \omega^2 \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q^* \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right), \end{aligned} \quad (38.28)$$

где использованы формулы (38.24) и (38.25). Запишем кинетическую энергию (38.8) в виде

$$\frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \dot{w}_\alpha^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right. \right) \dot{w}_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right. \right).$$

Выражая ее через комплексные нормальные координаты с помощью (38.18) и (38.26) и используя соотношения ортонормированности (38.15) и (38.25), получаем выражение для кинетической энергии в виде

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}}^N \sum_{\mathbf{j}} \dot{Q}^*(\mathbf{y}) \dot{Q}(\mathbf{j}). \quad (38.29)$$

Тесная связь между вышеприведенным рассмотрением и выводом волн в решетке (см. § 24) очевидна. Так, уравнения (24.10) и (38.24) полностью эквивалентны. Коэффициенты $C_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ в § 24 отличаются от $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ только фазовым множителем $\exp \{ -2 \pi i \mathbf{y} \cdot [\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')] \}$; соответственно собственные векторы $w_{\alpha} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ отличаются от $e_{\alpha} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ компенсирующим множителем $\exp \{ -2 \pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(k) \}$ (разумеется, с точностью до произвольного нормировочного множителя), а собственные значения $\omega^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ — одни и те же в обоих случаях. Фазовые множители были выбраны различными в обоих случаях исключительно по соображениям удобства: выбор, сделанный в § 24, более удобен при рассмотрении длинных акустических волн, в то время как сделанный здесь выбор приводит к более простому виду формул, содержащих нормальные координаты. Из (24.14) и (24.18) непосредственно следует, что матрица $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ k k' \end{smallmatrix} \right)$ является эрмитовой, и мы можем принять

$$e_{\alpha} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = e_{\alpha}^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (38.30)$$

Таким образом, из (38.27) и (38.17) следует

$$Q^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) = \sum_{k\alpha} e_{\alpha} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) w_{\alpha}^* (k | \mathbf{y}) = \sum_{k\alpha} e_{\alpha}^* \left(k \left| \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) w_{\alpha} (k | -\mathbf{y}) = Q \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right). \quad (38.31)$$

Комплексные нормальные координаты $Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ описывают амплитуды плоских волн в решетке, представленных в комплексной форме. Комплексные волны, описываемые соответственно величиной $Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ и ее комплексно-сопряженной $Q^* \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) = Q \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, могут быть скомбинированы в две независимые вещественные волны; наиболее обычные способы такой комбинации заключаются в образовании либо двух стоячих волн, сдвинутых друг относительно друга на четверть волны, либо двух бегущих волн, распространяющихся в противоположных направлениях. Ниже мы выведем оба типа

нормальных координат, соответствующих каждому из двух типов вещественных волн.

Заметим прежде всего что $3l$ координат $Q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ с $\mathbf{y} = 0$ вещественны, так как из (38.31) следует

$$Q^* \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} = Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}. \quad (38.32)$$

Таким образом, этими координатами можно непосредственно пользоваться в качестве вещественных нормальных координат.

Разделим разрешенные волновые числа на две группы с помощью произвольной плоскости, проведенной через начало координат обратного пространства; таким образом, два волновых числа \mathbf{y} и $-\mathbf{y}$ расположены по обе стороны от этой плоскости. Пользуясь комплексными нормальными координатами $Q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$, для которых значения \mathbf{y} расположены по одну сторону от плоскости, введем вещественные нормальные координаты $q_1 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ и $q_2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$

$$Q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q_1 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + i q_2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right). \quad (38.33)$$

Соотношения между $q_1 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$, $q_2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ и комплексными координатами, волновые числа которых расположены по другую сторону от плоскости, полностью определяются равенством (38.31)

$$Q \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(q_1 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} - i q_2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right). \quad (38.34)$$

Как в потенциальной энергии (38.28), так и в кинетической энергии (38.29) члены, соответствующие паре волновых чисел \mathbf{y} и $-\mathbf{y}$, согласно (38.31) и (24.18), равны друг другу. Таким образом, используя (38.33) и (38.34), можно выразить сумму потенциальной и кинетической энергий через вещественные нормальные координаты

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^{N/2} \sum_{i=1,2} \left\{ q_i^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q_i^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\}, \quad (38.35)$$

где $N/2$ означает, что \mathbf{y} пробегает при суммировании разрешенные волновые числа, расположенные по одну сторону от плоскости, проходящей через начало координат обратного пространства. Вид (38.35) подтверждает, что $q_1 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ и $q_2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ являются нормальными координатами системы.

Подставляя (38.26) в (38.18), получаем

$$W_a \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N \sum_{\mathbf{y}} Q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} e_a \left(k \begin{vmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{vmatrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot l}. \quad (38.36)$$

Если выразить $Q(\mathbf{y})$ через вещественные нормальные координаты, то (38.36) принимает вид

$$w_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^{N/2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \left[e_a \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)} + e_a^* \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) e^{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)} \right] q_1 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) + \right. \\ \left. + \frac{i}{\sqrt{2}} \left[e_a \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)} - e_a^* \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) e^{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)} \right] q_2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \right\}. \quad (38.37)$$

Обозначая аргумент $e_a \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right)$ через $\delta_a \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right)$, мы видим, что коэффициенты при $q_1 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)$ и $q_2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)$ пропорциональны соответственно

$$\cos \left[2\pi \mathbf{y} \mathbf{x}(l) + \delta_a \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) \right]$$

и

$$\sin \left[2\pi \mathbf{y} \mathbf{x}(l) + \delta_a \left(k \left| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right. \right) \right].$$

Таким образом, эти координаты описывают амплитуды двух стоячих волн, сдвинутых друг относительно друга на четверть волны. Назовем этот тип нормальных координат *нормальными координатами первого рода*.

В отличие от координат, рассмотренных выше, вещественные нормальные координаты, описывающие бегущие волны, не являются геометрическими координатами, определяющими конфигурацию системы, и, следовательно, не могут быть выведены из одних только смещений ядер. Эти координаты могут быть получены с помощью канонического преобразования. Мы, однако, введем их следующим элементарным путем. Напишем

$$Q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) = a_+ \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) + a_- \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right), \quad (38.38)$$

где a_+ и a_- — вспомогательные переменные, связанные с новыми вещественными нормальными координатами $q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)$ соотношениями

$$a_+ \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\dot{q} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)}{\omega \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)} + i q \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \right\}, \quad (38.39)$$

$$a_- \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\dot{q} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)}{\omega \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right)} - i q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \right\}. \quad (38.40)$$

Заметим, что a_+ и a_- являются комплексно-сопряженными величинами; следовательно, (38.38) согласуется с условием веществен-

ности (38.31) для комплексных координат, каково бы ни было значение $q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$.

Используя то обстоятельство, что

$$\ddot{q} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} = -\omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \quad (38.41)$$

(это будет доказано ниже), и дифференцируя (38.39) и (38.40) по времени, найдем

$$\dot{a}_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left\{ -\omega \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + i \dot{q} \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\} = i \omega \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} a_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}, \quad (38.42)$$

$$\dot{a}_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left\{ -\omega \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} - i \dot{q} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\} = -i \omega \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} a_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}. \quad (38.43)$$

С помощью соотношений (38.42) и (38.43) можно выразить сумму потенциальной энергии (38.28) и кинетической энергии (38.29) через координаты $q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^N \left\{ \dot{Q}^* \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \dot{Q} \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} Q^* \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^N \left\{ \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \left[a_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} - a_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right]^* \left[a_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} - a_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right] + \right. \\ \left. + \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \left[a_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + a_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right]^* \left[a_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + a_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right] \right\} = \\ = \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^N \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \left\{ a_+^* \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} a_+ \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + a_-^* \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} a_- \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\} = \\ = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^N \left\{ \dot{q}^2 \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q^2 \begin{pmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + \dot{q}^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\} = \\ = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^N \left\{ \dot{q}^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} + \omega^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} q^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix} \right\}. \quad (38.44) \end{aligned}$$

Из вида этого выражения следует, что $q \begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ являются нормальными координатами системы; тем самым доказано также и соотношение (38.41).

Рассмотрим случай, когда возбуждена только одна из этих координат $\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$. Подставляя (38.38) в (38.36) и полагая величины a_+ и a_- для всех остальных нормальных колебаний равными нулю,

получаем для приведенных смещений выражение

$$\omega_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left\{ a_- \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) e_a \left(k \middle| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)} + a_+ \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) e_a \left(k \middle| \begin{matrix} -y \\ j \end{matrix} \right) e^{-2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l)} \right\}. \quad (38.45)$$

Величина $q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$ как функция времени в общем случае может быть записана в виде

$$q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) = c \left\{ e^{i[\omega(y)t + \delta]} + e^{-i[\omega(y)t + \delta]} \right\}, \quad (38.46)$$

причем соответствующие значения a_+ и a_- равны

$$a_+ \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) = ice^{i[\omega(y)t + \delta]}, \quad a_- \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) = -ice^{-i[\omega(y)t + \delta]}. \quad (38.47)$$

Подставляя (38.47) в (38.45), сразу замечаем, что приведенные смещения пропорциональны величине

$$\sin \left[2\pi \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}(l) - \omega \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) t + \delta_a \left(k \middle| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) - \delta \right].$$

Таким образом, координата $q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$ описывает бегущую волну, распространяющуюся в направлении \mathbf{y} . Мы будем называть координаты $q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$ *нормальными координатами второго рода*. Впервые их ввел Пайерлс.

Координаты $Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)$ следует включить в оба типа нормальных координат. Опуская в (38.36) суммирование по \mathbf{y} и полагая \mathbf{y} равным нулю, получаем выражение

$$\omega_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e_a \left(k \middle| \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right), \quad (38.48)$$

которое показывает, что смещения ядер, описываемые этими координатами, не зависят от индекса ячейки l . Иными словами, координаты $Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)$ описывают взаимные относительные осцилляции составляющих решеток Бравэ. Для заряженных частиц решетки они связаны с электрической поляризацией; из рассмотрения, проведенного в гл. 5, следует, что в таких случаях эти координаты не могут быть определены единственным образом, т. е. при этом коэффициенты $e_a \left(k \middle| \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)$ и величины $\omega^2 \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)$ должны быть неоднозначными. Впоследствии мы увидим, как следует выбирать эти координаты при таких обстоятельствах.

§ 39. Нормировка физических параметров, правила отбора и методы разложения

Свойства кристаллов, которые мы будем рассматривать, определяются, главным образом, изменениями

$$\Phi(X) - \Phi(X^0), \quad \mathbf{M}(X) - \mathbf{M}(X^0), \quad P_{\alpha\beta}(\omega, X) - P_{\alpha\beta}(\omega, X^0)$$

потенциальной функции, электрического момента и поляризуемости, возникающими в результате смещений ядер. Как и члены второго порядка в выражении Φ , эти разности могут быть нормированы на конечные значения путем наложения условия периодичности на ядерные смещения. Так, обозначим соответствующие нормированные значения для N ячеек через $\delta\Phi$, $\delta\mathbf{M}$, $\delta P_{\alpha\beta}$; тогда получим для $\delta\Phi$ выражение

$$\begin{aligned} \delta\Phi = & \sum_{lka}^N \Phi_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{lka}^N \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} l & l' \\ k & k' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{lka}^N \sum_{l'k'\beta} \sum_{l''k''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{matrix} \right) u_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} \right) u_{\gamma} \left(\begin{matrix} l'' \\ k'' \end{matrix} \right) + \dots, \quad (39.1) \end{aligned}$$

где суммирование со значком N ограничено N ячейками производящего объема, а ядерные смещения удовлетворяют условию периодичности (38.2). Линейные члены (равные нулю, согласно условиям равновесия) формально сохранены, так что результаты, которые будут получены для $\delta\Phi$, могут быть использованы для написания аналогичных результатов для $\delta\mathbf{M}$ и $\delta P_{\alpha\beta}$.

Если выразить $\delta\Phi$ в виде разложения по степеням комплексных нормальных координат $Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$, то многие члены этого разложения оказываются тождественно равными нулю. Мы вскоре увидим, что характер *правил отбора* позволяет записать рассматриваемое разложение в виде

$$\begin{aligned} \delta\Phi = & \sqrt{N} \sum_{yj}^N \Delta(y) \Phi \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{yj}^N \sum_{y'j'}^N \Delta(y + y') \Phi \left(\begin{matrix} yy' \\ jj' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right) + \\ & + \frac{1}{6\sqrt{N^3}} \sum_{yj}^N \sum_{y'j'}^N \sum_{y''j''}^N \Delta(y + y' + y'') \Phi \left(\begin{matrix} yy'y'' \\ jj'j'' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y'' \\ j'' \end{matrix} \right) + \dots, \quad (39.2) \end{aligned}$$

где Δ — функция, определенная в (38.11). В силу (38.13) член $Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right) \dots Q \left(\begin{matrix} y^{(s)} \\ j^{(s)} \end{matrix} \right)$ присутствует лишь в том случае, если сумма соответствующих волновых чисел представляет собой вектор обратной решетки.

Чтобы увидеть, как возникают множители Δ в (39.2), рассмотрим в качестве примера члены третьего порядка. Если выразить ядерные смещения через комплексные нормальные координаты по формуле [см. (38.36)]

$$u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} w_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{(Nm_k)^{1/2}} \sum_{y_j} Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) e_a \left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right. \right) e^{2\pi i y x(l)}, \quad (39.3)$$

то можно записать члены третьего порядка в (39.1) следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6 N^{3/2}} \sum_{y_j} \sum_{y'_j} \sum_{y''_j} Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y'' \\ j'' \end{matrix} \right) \sum_{l_{ka}} \sum_{l'_{k'\beta}} \sum_{l''_{k''\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{matrix} 0 l' - l'' - l \\ k k' k'' \end{matrix} \right) \times \\ & \times \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k'})^{1/2}} e_a \left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right. \right) e_\beta \left(k' \left| \begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right. \right) e_\gamma \left(k'' \left| \begin{matrix} y'' \\ j'' \end{matrix} \right. \right) \times \\ & \times \exp \{ 2\pi i [y x(l) + y' x(l') + y'' x(l'')] \}, \quad (39.4) \end{aligned}$$

где, как было объяснено в § 23, можно вычесть один и тот же индекс l из всех индексов ячеек в коэффициенте $\Phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{matrix} l l' l'' \\ k k' k'' \end{matrix} \right)$, не изменяя значения последнего. В правой части (39.4) напомним

$$x(l') = x(l' - l) + x(l), \quad x(l'') = x(l'' - l) + x(l)$$

и введем $l' - l$, $l'' - l$ в качестве индексов суммирования. Записывая эти индексы суммирования снова в виде l' и l'' , получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6 N^{3/2}} \sum_{y_j} \sum_{y'_j} \sum_{y''_j} Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} y'' \\ j'' \end{matrix} \right) \sum_l \exp [2\pi i (y + y' + y'') x(l)] \times \\ & \times \left\{ \sum_{k\alpha} \sum_{l'_{k'\beta}} \sum_{l''_{k''\gamma}} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{matrix} 0 l' l'' \\ k k' k'' \end{matrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k'})^{1/2}} e_a \left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right. \right) e_\beta \left(k' \left| \begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right. \right) e_\gamma \left(k'' \left| \begin{matrix} y'' \\ j'' \end{matrix} \right. \right) \times \right. \\ & \left. \times \exp \{ 2\pi i [y' x(l') + y'' x(l'')] \} \right\}. \quad (39.5) \end{aligned}$$

Выражение в фигурных скобках не зависит от l ; таким образом, выражая результат суммирования по l через Δ -функцию, определенную в (38.11), получаем члены третьего порядка точно в таком виде, в каком они даны в (39.2), причем

$$\begin{aligned} & \Phi \left(\begin{matrix} y y' y'' \\ j j' j'' \end{matrix} \right) = \\ & = \sum_{k\alpha} \sum_{l'_{k'\beta}} \sum_{l''_{k''\gamma}} \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k'})^{1/2}} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \left(\begin{matrix} 0 l' l'' \\ k k' k'' \end{matrix} \right) e_a \left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right. \right) e_\beta \left(k' \left| \begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right. \right) e_\gamma \left(k'' \left| \begin{matrix} y'' \\ j'' \end{matrix} \right. \right) \times \\ & \times \{ \exp 2\pi i [y' x(l') + y'' x(l'')] \}. \quad (39.6) \end{aligned}$$

Несмотря на асимметричный вид (39.6), коэффициенты

$$\Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'') \Phi \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \mathbf{y}' \mathbf{y}'' \\ j \ j' \ j'' \end{matrix} \right)$$

в действительности являются полностью симметричными по индексам $\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} \mathbf{y}'' \\ j'' \end{pmatrix}$. Для доказательства этого достаточно показать, что (39.6) симметрично в случае

$$\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'' = \mathbf{y}(h) \quad (\text{вектор обратной решетки}), \quad (39.7)$$

для которого $\Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'') \neq 0$. Из равенства

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 \ l' \ l'' \\ k \ k' \ k'' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\gamma\beta} \begin{pmatrix} 0 \ l'' \ l' \\ k \ k'' \ k' \end{pmatrix}$$

сразу очевидна симметрия выражения (39.6) относительно $\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} \mathbf{y}'' \\ j'' \end{pmatrix}$. Чтобы показать, что (39.6) симметрично также и относительно $\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{pmatrix}$, поменяем местами $(0, k, \alpha)$ и (l', k', β) в производной от Φ , а затем переобозначим k, α, k', β соответственно через k', β, k, α , преобразуя, таким образом, (39.6) к виду

$$\begin{aligned} \Phi \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \mathbf{y}' \mathbf{y}'' \\ j \ j' \ j'' \end{matrix} \right) &= \\ &= \sum_{k'\beta} \sum_{l'} \sum_{k\alpha} \sum_{l''k''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} l' \ 0 \ l'' \\ k \ k' \ k'' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{3/2}} e_{\beta} \left(k' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) e_{\alpha} \left(k \middle| \begin{matrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{matrix} \right) e_{\gamma} \left(k'' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y}'' \\ j'' \end{matrix} \right) \times \\ &\quad \times \exp \{ 2\pi i [\mathbf{y}' \mathbf{x}(l') + \mathbf{y}'' \mathbf{x}(l'')] \}. \end{aligned}$$

Вычитая l' из индексов ячеек в производной от Φ и используя (39.7) для записи \mathbf{y}' в экспоненциальном множителе в виде $\mathbf{y}(h) - \mathbf{y} - \mathbf{y}''$, получаем

$$\begin{aligned} \Phi \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \mathbf{y}' \mathbf{y}'' \\ j \ j' \ j'' \end{matrix} \right) &= \sum_{k'\beta} \sum_{l'} \sum_{k\alpha} \sum_{l''k''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 \ -l' \ l'' - l' \\ k \ k' \ k'' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{3/2}} \times \\ &\quad \times e_{\beta} \left(k' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) e_{\alpha} \left(k \middle| \begin{matrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{matrix} \right) e_{\gamma} \left(k'' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y}'' \\ j'' \end{matrix} \right) \exp \{ 2\pi i [\mathbf{y} \mathbf{x}(-l') + \mathbf{y}'' \mathbf{x}(l'' - l')] \}, \end{aligned}$$

где, как видим, $\mathbf{y}(h)$ не дает вклада в экспоненциальный множитель, так как $\mathbf{y}(h)\mathbf{x}(l')$ — целое число. Вводя теперь в качестве индексов суммирования $-l', l'' - l'$ и записывая их затем просто как l', l'' , имеем

$$\begin{aligned} \Phi \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \mathbf{y}' \mathbf{y}'' \\ j \ j' \ j'' \end{matrix} \right) &= \\ &= \sum_{k\alpha} \sum_{l'k'\beta} \sum_{l''k''\gamma} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 \ l' \ l'' \\ k \ k' \ k'' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{3/2}} e_{\alpha} \left(k \middle| \begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) e_{\beta} \left(k' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{matrix} \right) e_{\gamma} \left(k'' \middle| \begin{matrix} \mathbf{y}'' \\ j'' \end{matrix} \right) \times \\ &\quad \times \exp \{ 2\pi i [\mathbf{y} \mathbf{x}(l') + \mathbf{y}'' \mathbf{x}(l'')] \}. \end{aligned}$$

Сопоставляя это соотношение с (39.6), мы видим, что его правая часть равна $\Phi \left(\begin{smallmatrix} y' & y & y'' \\ j' & j & j'' \end{smallmatrix} \right)$. Иными словами, указанное соотношение может быть записано в виде

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} y & y' & y'' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right) = \Phi \left(\begin{smallmatrix} y' & y & y'' \\ j' & j & j'' \end{smallmatrix} \right),$$

что как раз и является требуемым соотношением симметрии.

Вышеприведенные рассуждения, сделанные для членов третьего порядка, носят, очевидно, общий характер. Таким образом, коэффициенты при членах s -го порядка в разложении (39.2) имеют вид

$$\frac{1}{s!} \frac{1}{N^{(s-2)/2}} \Delta (\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'' + \dots + \mathbf{y}^{(s)}) \Phi \left(\begin{smallmatrix} y & y' & \dots & y^{(s)} \\ j & j' & \dots & j^{(s)} \end{smallmatrix} \right), \quad (39.8)$$

где величина

$$\begin{aligned} \Phi \left(\begin{smallmatrix} y & y' & \dots & y^{(s)} \\ j & j' & \dots & j^{(s)} \end{smallmatrix} \right) &= \sum_{k\alpha} \sum_{l'k'\beta} \dots \sum_{i^{(s)}k^{(s)\gamma}} \Phi_{\alpha\beta \dots \gamma} \left(\begin{smallmatrix} 0 & l' & \dots & l^{(s)} \\ k & k' & \dots & k^{(s)} \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'} \dots m_{k^{(s)}})^{1/2}} \times \\ &\times e_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} y' \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) \dots e_\gamma \left(k^{(s)} \left| \begin{smallmatrix} y^{(s)} \\ j^{(s)} \end{smallmatrix} \right. \right) \exp \{ 2\pi i [\mathbf{y}' \mathbf{x}(l') + \dots + \mathbf{y}^{(s)} \mathbf{x}(l^{(s)})] \} \end{aligned} \quad (39.9)$$

симметрична по s наборам индексов, если $\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'' + \dots + \mathbf{y}^{(s)} = \mathbf{y}^{(h)}$, а коэффициенты (39.8) симметричны по индексам во всех случаях. Кроме того, в силу (38.30) имеем, очевидно, общее соотношение

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} -y & -y' & \dots & -y^{(s)} \\ j & j' & \dots & j^{(s)} \end{smallmatrix} \right) = \Phi^* \left(\begin{smallmatrix} y & y' & \dots & y^{(s)} \\ j & j' & \dots & j^{(s)} \end{smallmatrix} \right). \quad (39.10)$$

Благодаря ограниченности интервала разрешенных волновых чисел единственные остающиеся в разложении (39.2) члены первого и второго порядка отвечают соответственно значениям $\mathbf{y} = 0$ и $\mathbf{y}' = -\mathbf{y}$. В случае $\delta\Phi$ эти члены тривиальны: члены первого порядка равны нулю в силу условия равновесия ($\Phi_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \Phi_\alpha(k) = 0$), а члены второго порядка сводятся к (38.28). С другой стороны, для электрического момента и поляризуемости имеем с точностью до членов второго порядка включительно следующие явные выражения:

$$\delta M_\alpha = \sqrt{N} \sum_j M_\alpha \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_y \sum_{j'j''} M_\alpha \left(\begin{smallmatrix} y & -y \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} -y \\ j' \end{smallmatrix} \right) + \dots, \quad (39.11)$$

$$\delta P_{\alpha\beta} = \sqrt{N} \sum_j P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_y \sum_{j'j''} P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y & -y \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} -y \\ j' \end{smallmatrix} \right) + \dots, \quad (39.12)$$

где коэффициенты могут быть написаны в полной аналогии с (39.9). Так, коэффициенты нулевого порядка, записанные в обозначениях, введенных в (23.3) и (23.4), имеют вид

$$M_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) = \sum_{k\beta} M_{\alpha,\beta}(k) \frac{1}{\sqrt{m_k}} e_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right. \right), \quad (39.13)$$

$$P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) = \sum_{k\gamma} P_{\alpha\beta,\gamma}(k) \frac{1}{\sqrt{m_k}} e_{\gamma} \left(k \left| \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right. \right), \quad (39.14)$$

а коэффициенты второго порядка равны

$$\begin{aligned} M_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) &= \sum_{k\beta} \sum_{l'k'\gamma} M_{\alpha,\beta\gamma} \left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_{\gamma} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) e^{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l')} = \\ &= \sum_l \sum_{k\beta} \sum_{k'\gamma} M_{\alpha,\beta\gamma} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\beta} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_{\gamma} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)}, \quad (39.15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) &= \sum_{k\gamma} \sum_{l'k'\lambda} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda} \left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\gamma} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_{\lambda} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) e^{-2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l')} = \\ &= \sum_l \sum_{k\gamma} \sum_{k'\lambda} P_{\alpha\beta,\gamma\lambda} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k k' \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\gamma} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_{\lambda} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{smallmatrix} \right. \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x}(l)}. \quad (39.16) \end{aligned}$$

Для коэффициентов второго порядка имеем следующие соотношения симметрии :

$$M_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) = M_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j' & j \end{smallmatrix} \right) = M_{\alpha}^* \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{smallmatrix} \right), \quad (39.17)$$

$$P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) = P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j' & j \end{smallmatrix} \right) = P_{\alpha\beta}^* \left(\begin{smallmatrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{smallmatrix} \right). \quad (39.18)$$

При написании разложения (39.2) мы использовали только то, что решетка является периодической структурой. Поэтому то же разложение можно использовать применительно к однородно деформированной решетке. Другими словами, если представить отклонения ядер от однородно деформированной конфигурации в виде (39.3), то соответствующее изменение Φ можно записать в виде аналогичного разложения

$$\begin{aligned} \delta \Phi_{\text{деф}} &= \sqrt{N} \sum_{\mathbf{y}j} \Delta(\mathbf{y}) \Phi_{\text{деф}} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}j} \sum_{\mathbf{y}'j'} \Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}') \Phi_{\text{деф}} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} & \mathbf{y}' \\ j & j' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{smallmatrix} \right) + \\ &+ \frac{1}{6N^{1/2}} \sum_{\mathbf{y}j} \sum_{\mathbf{y}'j'} \sum_{\mathbf{y}''j''} \Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'') \Phi_{\text{деф}} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} & \mathbf{y}' & \mathbf{y}'' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y}'' \\ j'' \end{smallmatrix} \right) + \dots, \quad (39.19) \end{aligned}$$

коэффициенты которого обладают теми же свойствами симметрии, что и рассмотренные выше, и связаны с производными от Φ , взятыми при деформированной конфигурации, соотношением

$$\Phi_{\text{деф}} \left(\begin{matrix} y & y' & & y^{(s)} \\ j & j' & \dots & j^{(s)} \end{matrix} \right) = \sum_{k\alpha} \sum_{l'k'\beta} \dots \sum_{l^{(s)}k^{(s)}\gamma} \Phi_{\alpha\beta\dots\gamma}^{\text{деф}} \left(\begin{matrix} 0 & l' & & l^{(s)} \\ k & k' & \dots & k^{(s)} \end{matrix} \right) \frac{1}{(m_k m_{k'} \dots m_{k^{(s)}})^{1/2}} \times \\ \times e_{\alpha} \left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right. \right) e_{\beta} \left(k' \left| \begin{matrix} y' \\ j' \end{matrix} \right. \right) \dots e_{\gamma} \left(k^{(s)} \left| \begin{matrix} y^{(s)} \\ j^{(s)} \end{matrix} \right. \right) \exp \{ 2\pi i [y' x(l') + \dots + y^{(s)} x(l^{(s)})] \}. \quad (39.20)$$

§ 40. Нормированный гамильтониан

Как было показано в § 17, для получения свободной энергии системы, зависящей от некоторых макроскопических параметров, необходимо иметь гамильтониан, представленный в виде ряда по степеням этих макроскопических параметров и некоторых внутренних координат q_j . Эти внутренние координаты описывают тепловое движение и должны быть выбраны так, чтобы они сводились к нормальным координатам при обращении в нуль макроскопических параметров (т. е. для равновесной конфигурации в отсутствие внешних сил). Рассматривая упруго деформированную решетку, мы не можем непосредственно ввести в качестве макроскопических параметров параметры деформации $\bar{u}_{\alpha\beta} \equiv \bar{u}_{\beta\alpha}$, так как тогда невозможно будет записать гамильтониан в явном виде. Вместо этого следует начать с использования параметров деформации $u_{\alpha\beta}$. При выборе величин $u_{\alpha\beta}$ в качестве макроскопических параметров можно рассматривать величины q_j как некоторые координаты, определяющие дальнейшие смещения ядер $\mathbf{u} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)$ из деформированной конфигурации, описываемой параметрами $u_{\alpha\beta}$. Можно, очевидно, выбрать внутренние координаты с помощью соотношения (39.3), а именно

$$\mathbf{u} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) = \frac{1}{(Nm_k)^{1/2}} \sum_{y_j}^N Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right) \mathbf{e} \left(k \left| \begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right. \right) e^{2\pi i y x(l)}, \quad (40.1)$$

причем в качестве внутренних координат q_j выбираются тогда соответствующие вещественные координаты $Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)$ и $q_{\lambda} \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$ [при $y \neq 0$ они связаны с $Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$ соотношением (38.33)].

Пока рассмотрим в качестве внутренних координат комплексные координаты $Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$. Таким образом, наша задача состоит в том, чтобы выразить гамильтониан в виде ряда по степеням $u_{\alpha\beta}$ и $Q \left(\begin{matrix} y \\ j \end{matrix} \right)$ в предположении, что решетка вначале подвергается внешней деформации,

описываемой параметрами $u_{\alpha\beta}$, а затем ядра испытывают дальнейшие смещения в соответствии с (40.1). Как и в § 17, мы будем рассматривать только члены вплоть до второго порядка как относительно макроскопических параметров, так и относительно координат $Q\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)$.

Рассмотрим вначале ту часть Φ , которая зависит от координат $Q\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)$. Эта часть характеризует изменение Φ , вызываемое смещениями (40.1) из однородно деформированной конфигурации $u_{\alpha\beta}$; ее значение, нормированное на N ячеек решетки, равно, таким образом, выражению (39.19) для $\delta\Phi^{\text{деф}}$, если под деформированной конфигурацией в (39.19) и (39.20) понимать конфигурацию, описываемую параметрами $u_{\alpha\beta}$. Подставляя ядерные смещения (36.4), имеем

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta\dots}^{\text{деф}}\left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) &= \Phi_{\alpha\beta\dots}\left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) + \sum_{\bar{l}\mu} \Phi_{\mu\alpha\beta\dots}\left(\begin{smallmatrix} \bar{l} & 0 & l' \\ \bar{k} & k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) \sum_{\gamma} u_{\mu\gamma} x_{\gamma}\left(\begin{smallmatrix} \bar{l} \\ \bar{k} \end{smallmatrix}\right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\bar{l}\mu} \sum_{\bar{l}'\nu} \Phi_{\mu\nu\alpha\beta\dots}\left(\begin{smallmatrix} \bar{l} & \bar{l}' & 0 & l' \\ \bar{k} & \bar{k}' & k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) \left\{ \sum_{\gamma} u_{\mu\gamma} x_{\gamma}\left(\begin{smallmatrix} \bar{l} \\ \bar{k} \end{smallmatrix}\right) \right\} \left\{ \sum_{\lambda} u_{\nu\lambda} x_{\lambda}\left(\begin{smallmatrix} \bar{l}' \\ \bar{k}' \end{smallmatrix}\right) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (40.2)$$

Рассматривая правую часть этого равенства как разложение в ряд по параметрам $u_{\alpha\beta}$, можно считать соответствующие коэффициенты некоторыми образами производных от Φ , получаемыми путем умножения их на вектор решетки, как, например, $x_{\gamma}\left(\begin{smallmatrix} \bar{l} \\ \bar{k} \end{smallmatrix}\right)$; с последующим суммированием по индексам $\left(\begin{smallmatrix} \bar{l} \\ \bar{k} \end{smallmatrix}\right)$. Мы будем обозначать такие образы, заменяя суммируемые индексы в производной от Φ горизонтальными черточками и объединяя декартов индекс вектора решетки с декартовым индексом, первоначально принадлежащим к индексам суммирования. Используя эти обозначения, можно записать (40.2) в виде разложения по $u_{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta\dots}^{\text{деф}}\left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) &= \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) + \sum_{\mu\gamma} \Phi_{(\mu\gamma)\alpha\beta\dots}\left(\begin{smallmatrix} -0 & l' \\ -k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) u_{\mu\gamma} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\gamma} \sum_{\nu\lambda} \Phi_{(\mu\gamma)(\nu\lambda)\alpha\beta\dots}\left(\begin{smallmatrix} - -0 & l' \\ - -k & k' \dots \end{smallmatrix}\right) u_{\mu\gamma} u_{\nu\lambda} + \dots \end{aligned} \quad (40.3)$$

Подставляя (40.3) в (39.20), а последнее выражение — в (39.19), получаем $\delta\Phi^{\text{деф}}$ в виде ряда как по $u_{\alpha\beta}$, так и по $Q\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)$. Удобное обозначение для коэффициентов этого ряда получается, если рассматривать соотношения (39.20) и (39.9) как определяющие преобразование от совокупности индексов $\alpha\beta\dots\left(\begin{smallmatrix} 0 & l' \\ k & k' \dots \end{smallmatrix}\right)$ к совокупности индексов

$\begin{pmatrix} y & y' \\ j & j' \dots \end{pmatrix}$). При таком понимании мы можем записать указанное разложение в виде

$$\begin{aligned} \delta \Phi_{\text{деф}} = & \sqrt{N} \sum_{\alpha\beta} \sum_j \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} + \\ & + \frac{\sqrt{N}}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} \sum_j \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda} Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_y \sum_j \omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -y \\ j \end{pmatrix} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_y \sum_{j'j''} \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} Q \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -y \\ j' \end{pmatrix} + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} \sum_y \sum_{j'j''} \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda} Q \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -y \\ j' \end{pmatrix} + \dots \end{aligned} \quad (40.4)$$

Принятая система обозначений коэффициентов непосредственно указывает на их связь с производными от Φ , например

$$\begin{aligned} \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} = & \sum_{\bar{l}\bar{k}} \sum_{\bar{l}'\bar{k}'} \sum_{k\mu} \sum_{l'k'} \Phi_{\alpha\gamma\mu\nu} \begin{pmatrix} \bar{l} & \bar{l}' & 0 & l' \\ \bar{k} & \bar{k}' & k & k' \end{pmatrix} x_{\beta} \begin{pmatrix} \bar{l} \\ \bar{k} \end{pmatrix} x_{\lambda} \begin{pmatrix} \bar{l}' \\ \bar{k}' \end{pmatrix} \times \\ & \times \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\mu} \left(k \middle| \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} \right) e_{\nu} \left(k' \middle| \begin{pmatrix} -y \\ j' \end{pmatrix} \right) e^{-2\pi i y x(l')}. \end{aligned} \quad (40.5)$$

Чтобы получить полную энергию, мы должны прибавить к выражению (40.4) энергию при однородной конфигурации, описываемой параметрами $u_{\alpha\beta}$. Как мы уже подчеркивали в гл. 5 (см. § 25), метод прямого разложения Φ не приводит к однозначной величине плотности энергии, связанной с однородной деформацией. Это затруднение обусловлено тем, что ядерные смещения при внешней деформации неограниченно возрастают с расстоянием ядер от начала координат и не удовлетворяют условию периодичности; поэтому способ нормировки, которым мы пользовались применительно к смещениям (40.1), уже неприменим.

Плотность энергии, связанную с внешней деформацией, можно, однако, получить с помощью упругих постоянных (вблизи статически равновесной конфигурации X^0), выведенных в гл. 5 методом длинных волн. С помощью этих упругих постоянных можно построить «функцию энергии деформации»

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\lambda} C_{\alpha\gamma, \beta\lambda} u_{\alpha\gamma} u_{\beta\lambda}. \quad (40.6)$$

Это выражение включает не только энергию, обусловленную внешней деформацией, описываемой параметрами $u_{\alpha\beta}$, но и энергию (отрицательную!) внутренней деформации, вызываемой внешней деформацией. Вклад, вносимый внутренней деформацией, может быть исключен следующим образом. Имея в виду физическую интерпретацию уравнения первого порядка (26.18), легко сообразить, что в выражении для упругих постоянных [см. (27.26)]

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] + [\alpha\gamma, \beta\lambda] \quad (40.7)$$

только член $(\alpha\gamma, \beta\lambda)$ обусловлен индуцированной внутренней деформацией. Если уничтожить внутреннюю деформацию, то этот член выпадает, а квадратные скобки остаются неизменными. Поэтому, опуская $(\alpha\gamma, \beta\lambda)$ в (40.7) и подставляя последнее выражение в (40.6), получаем плотность энергии, обусловленную внешней деформацией:

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\lambda} \{[\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma]\} u_{\alpha\gamma} u_{\beta\lambda}. \quad (40.8)$$

Обозначая энергию, приходящуюся на одну ячейку недеформированной решетки, через q_0 и складывая (40.4), (40.8) и $N \varphi_0$, найдем полную потенциальную энергию N ячеек

$$\begin{aligned} N \varphi_0 + \frac{1}{2} N v_a \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\lambda} \{[\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma]\} u_{\alpha\gamma} u_{\beta\lambda} + \\ + \sqrt{N} \sum_{\alpha\beta} \sum_j \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} + \\ + \frac{\sqrt{N}}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} \sum_j \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} - & -0 \\ - & -j \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda} Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} + \\ + \frac{1}{2} \sum_y^N \sum_j \omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -y \\ j \end{pmatrix} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_y^N \sum_{j j'} \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} Q \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -y \\ j' \end{pmatrix} + \\ + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} \sum_y^N \sum_{j j'} \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} - & -y & -y \\ - & -j & j' \end{pmatrix} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda} Q \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} Q \begin{pmatrix} -y \\ j' \end{pmatrix} + \dots \end{aligned} \quad (40.9)$$

Напомним, что квадратные скобки определены через вторые производные от Φ с помощью (26.5) и (26.32); комбинируя эти формулы, имеем

$$[\alpha\beta, \gamma\lambda] = \frac{-1}{2v_a} \sum_l \sum_{kk'} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} k \\ kk' \end{pmatrix} x_\lambda \begin{pmatrix} k \\ kk' \end{pmatrix}. \quad (40.10)$$

Если присутствует электрическое поле, то в гамильтониан необходимо включить член, характеризующий эффективное взаи-

модействие между движением ядер и полем. Применение приближения Плачека (см. § 20) сразу показывает, что для того, чтобы правильно воспроизвести собственные значения энергии (18.11) для колебательных состояний (в основном электронном состоянии), член, описывающий взаимодействие, должен иметь вид

$$- \sum_{\alpha} M_{\alpha}(X) E_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}(0, X) E_{\alpha} E_{\beta}. \quad (40.11)$$

Выражая член взаимодействия явно в виде ряда по $u_{\alpha\beta}$, E и $Q\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)$, можно рассматривать его как сумму двух частей — значения члена взаимодействия при однородной конфигурации, описываемой параметрами $u_{\alpha\beta}$, и добавочного вклада за счет смещений (40.1) относительно однородной конфигурации. Последнюю величину можно написать непосредственно по способу, примененному при получении (40.4),

$$\begin{aligned} & - \sqrt{N} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}\right) E_{\alpha} Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}\right) - \frac{\sqrt{N}}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}\right) E_{\alpha} E_{\beta} Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}\right) - \\ & - \sqrt{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta\gamma} M_{\alpha,(\beta\gamma)} \left(\begin{smallmatrix} -0 \\ -j \end{smallmatrix}\right) E_{\alpha} u_{\beta\gamma} Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix}\right) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{y} \sum_{jj'} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} y & -y \\ j & j' \end{smallmatrix}\right) E_{\alpha} Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) Q \left(\begin{smallmatrix} -y \\ j' \end{smallmatrix}\right) - \\ & - \frac{1}{4} \sum_{y} \sum_{jj'} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} y & -y \\ j & j' \end{smallmatrix}\right) E_{\alpha} E_{\beta} Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) Q \left(\begin{smallmatrix} -y \\ j' \end{smallmatrix}\right) - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{y} \sum_{jj'} \sum_{\alpha} \sum_{\beta\gamma} M_{\alpha,(\beta\gamma)} \left(\begin{smallmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{smallmatrix}\right) E_{\alpha} u_{\beta\gamma} Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) Q \left(\begin{smallmatrix} -y \\ j' \end{smallmatrix}\right) + \dots \end{aligned} \quad (40.12)$$

Здесь коэффициенты являются образами производных электрического момента и поляризуемости, определенными так же, как и в случае потенциальной функции; например,

$$\begin{aligned} & M_{\alpha,(\beta\gamma)} \left(\begin{smallmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{smallmatrix}\right) = \\ & = \sum_{\bar{l}\bar{k}} \sum_{k\mu} \sum_{l'k'\nu} M_{\alpha,\beta\mu\nu} \left(\begin{smallmatrix} \bar{l} 0 & l' \\ \bar{k} & k k' \end{smallmatrix}\right) x_{\gamma} \left(\frac{\bar{l}}{\bar{k}}\right) \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_{\mu} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right. \right) e_{\nu} \left(k' \left| \begin{smallmatrix} -y \\ j' \end{smallmatrix}\right. \right) e^{-2\pi i y x(l')}. \end{aligned} \quad (40.13)$$

Поскольку компоненты E представляют собой макроскопические параметры, подобные $u_{\alpha\beta}$, то для получения требуемой точности достаточно учитывать в $M(X)$ только члены вплоть до первого порядка по $u_{\alpha\beta}$, а в $P_{\alpha\beta}(0, X)$ можно пренебречь всеми членами, зависящими от $u_{\alpha\beta}$.

В члене взаимодействия для однородной конфигурации, описываемой параметрами $u_{\alpha\beta}$, запишем часть, не зависящую от $u_{\alpha\beta}$,

$$-N \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 E_{\alpha} - \frac{N}{2} \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta}^0 E_{\alpha} E_{\beta}, \quad (40.14)$$

где μ_{α}^0 и $p_{\alpha\beta}^0$ — соответственно момент и электронная поляризуемость ячейки при недеформированной конфигурации X^0 . Кроме (40.14), мы должны рассматривать только линейные по $u_{\alpha\beta}$ члены $\mathbf{M}(X)$, так как все остальные члены являются членами третьего и более высоких порядков относительно макроскопических параметров. Используя выражение (36.4) для смещений, найдем, что членами $\mathbf{M}(X)$, линейными по $u_{\alpha\beta}$, являются следующие:

$$\begin{aligned} \sum_{lk\beta} M_{\alpha,\beta} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \sum_{\gamma} u_{\beta\gamma} x_{\gamma} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) &= \sum_{l\beta\gamma} u_{\beta\gamma} x_{\gamma}(l) \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) + \\ &+ \sum_i \sum_{\beta\gamma} u_{\beta\gamma} \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_{\gamma}(k). \end{aligned} \quad (40.15)$$

Первый член в правой части тождественно равен нулю в силу соотношения инвариантности (23.22); с другой стороны, второй член показывает, что каждая ячейка дает следующий вклад в электрический момент:

$$\sum_{\beta\gamma} u_{\beta\gamma} \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_{\gamma}(k). \quad (40.16)$$

Соответствующая энергия для N ячеек равна

$$-N \sum_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_{\gamma}(k) \right\} E_{\alpha} u_{\beta\gamma}. \quad (40.17)$$

Складывая (40.12), (40.14) и (40.17), получаем для члена взаимодействия, нормированного на N ячеек решетки, выражение

$$\begin{aligned} &-N \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}^0 E_{\alpha} - \frac{N}{2} \sum_{\alpha\beta} p_{\alpha\beta}^0 E_{\alpha} E_{\beta} - N \sum_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_{\gamma}(k) \right\} E_{\alpha} u_{\beta\gamma} - \\ &- \sqrt{N} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) E_{\alpha} Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) - \frac{\sqrt{N}}{2} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) E_{\alpha} E_{\beta} Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) - \\ &- \sqrt{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta\gamma} M_{\alpha,(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} - \\ j \end{matrix} \right) E_{\alpha} u_{\beta\gamma} Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_{j\mathbf{y}'} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) E_{\alpha} Q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{matrix} \right) - \\ &- \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{y}} \sum_{j\mathbf{y}'} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) E_{\alpha} E_{\beta} Q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{matrix} \right) - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_{j\mathbf{y}'} \sum_{\alpha} \sum_{\beta\gamma} M_{\alpha,(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ -j & j' \end{matrix} \right) E_{\alpha} u_{\beta\gamma} Q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{matrix} \right). \end{aligned} \quad (40.18)$$

Сумма кинетической энергии (38.29), потенциальной энергии (40.9) и энергии взаимодействия (40.18) представляет собой нормированный гамильтониан для однородно деформированной решетки в присутствии электрического поля.

§ 41. Свободная энергия

Подразделяя гамильтониан так же, как и в (17.2), можно в рассматриваемом случае написать

$$\begin{aligned}
 H_0 &= N \varphi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_j^N \sum_{\lambda} \left\{ P_{\lambda}^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) + \omega^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) q_{\lambda}^2 \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) \right\}, \\
 H_1 &= \sum_{\alpha\beta} g^{(\alpha\beta)}(q) u_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha} g^{\alpha}(q) E_{\alpha}, \\
 H_2 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta}(q) E_{\alpha} E_{\beta} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta\gamma} g^{\alpha(\beta\gamma)}(q) E_{\alpha} u_{\beta\gamma} + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} g^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(q) u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda}, \quad (41.1)
 \end{aligned}$$

где, как и в § 17,

$$g^{\alpha\beta} = g^{\beta\alpha}, \quad g^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} = g^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}. \quad (41.2)$$

Все коэффициенты g представляют собой ряды вида

$$g = g_0 + \sum_j g_j Q \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \sum_{j''} g \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix} \right) Q \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{matrix} \right) + \dots \quad (41.3)$$

Коэффициенты этих рядов можно непосредственно взять из (40.9) и (40.18); выпишем их здесь для различных случаев:

$$\begin{aligned}
 g_0^{\alpha} &= -N \mu_{\alpha}^0, & g_0^{(\alpha\beta)} &= 0, \\
 g_j^{\alpha} &= -\sqrt{N} M_{\alpha} \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right), & g_j^{(\alpha\beta)} &= \sqrt{N} \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{matrix} -0 \\ -j \end{matrix} \right), \\
 g^{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) &= -M_{\alpha} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right), & g^{(\alpha\beta)} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) &= \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad -j' \end{matrix} \right), \\
 g_0^{\alpha\beta} &= -N p_{\alpha\beta}^0, & g_0^{\alpha(\beta\gamma)} &= -N \sum_k M_{\alpha, \beta} (k) x_{\gamma}(k), \\
 g_0^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} &= \{[\alpha\gamma, \beta\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\gamma\lambda, \alpha\beta]\} N v_{\alpha} = g_0^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)} \quad [\text{см. (27.25)}], \\
 g_j^{\alpha\beta} &= -\sqrt{N} P_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right), & g_j^{\alpha(\beta\gamma)} &= -\sqrt{N} M_{\alpha, (\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -0 \\ -j \end{matrix} \right), \\
 g_j^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} &= \sqrt{N} \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \left(\begin{matrix} - -0 \\ - -j \end{matrix} \right), & g_j^{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) &= -P_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right), \\
 g_j^{\alpha(\beta\gamma)} &= -M_{\alpha, (\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad -j' \end{matrix} \right), & g_j^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) &= \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad -j' \end{matrix} \right). \quad (41.4)
 \end{aligned}$$

Все коэффициенты второго порядка удовлетворяют соотношениям

$$g \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} -y & y \\ j' & j \end{pmatrix}, \quad (41.5)$$

$$g^* \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = g \begin{pmatrix} -y & y \\ j' & j \end{pmatrix}, \quad (41.6)$$

каждое из которых можно проверить с помощью рассуждений, аналогичных использованным в § 39. С более общей точки зрения, как показывает несложное рассмотрение, эти соотношения являются прямым следствием соотношений

$$\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} -y & y \\ j' & j \end{pmatrix} = \left\{ \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix} \right\}^*, \quad (41.7)$$

справедливых для любой однородно деформированной конфигурации (такой, как описываемая параметрами $u_{\alpha\beta}$), и аналогичных соотношений для производных от $\mathbf{M}(X)$ и $P_{\alpha\beta}(0, X)$; дело в том, что коэффициенты g второго порядка являются в сущности коэффициентами разложения величин $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$ и т. д., выраженных в виде рядов по параметрам $u_{\alpha\beta}$.

Будучи выраженным через вещественные координаты $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$ и $q_\lambda \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}$ [$y \neq 0$, см. (38.33) и (38.34)], ряд (41.3), очевидно, принимает вид

$$g = g_0 + \sum_j g_j Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_y^{\frac{1}{2}N} \sum_{j'j''} \sum_{\lambda\lambda'} g_{\lambda\lambda'} \begin{pmatrix} y \\ j'j'' \end{pmatrix} g_\lambda \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} q_{\lambda'} \begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}. \quad (41.8)$$

т. е. линейные члены зависят только от $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$, а квадратичные члены являются произведениями величин $q_\lambda \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}$ [или $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$, не указанных явно в (41.8)], соответствующих волновому числу y . Величины $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$ и $q_\lambda \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}$ представляют собой в данном случае внутренние координаты, обозначенные через q_j в § 17; таким образом, (41.8) является точным эквивалентом разложений (17.3). Заменяя (17.3) на (41.8), можно соответственно переписать формулы (17.26) для коэффициентов в выражении свободной энергии

$$A^0 = N \varphi_0 + 2kT \sum_y^{N/2} \sum_j \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} \right\},$$

$$A^s = g_0^s + \frac{1}{2} \sum_y^{N/2} \sum_j \overline{q^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} \sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^s \begin{pmatrix} y \\ jj \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned}
A^{st} = & g_0^{st} - \sum_j \left[\omega \left(\overset{0}{j} \right) \right]^{-2} g_j^s g_j^t + \\
& + \sum_y^{\frac{1}{2}N} \sum_j \left\{ \frac{1}{2} \overline{q^2 \left(\overset{y}{j} \right)} \sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^{st} \left(\overset{y}{j} \right) - \frac{q^2 \left(\overset{y}{j} \right)}{4 \omega^2 \left(\overset{y}{j} \right)} \sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^s \left(\overset{y}{jj} \right) g_{\lambda\lambda}^t \left(\overset{y}{jj} \right) \right\} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_y^{\frac{1}{2}N} \sum_{j\lambda} \sum_{j'\lambda'} \frac{q^2 \left(\overset{y}{j} \right)}{\omega^2 \left(\overset{y}{j} \right) - \omega^2 \left(\overset{y}{j'} \right)} g_{\lambda\lambda'}^s \left(\overset{y}{jj'} \right) g_{\lambda\lambda'}^t \left(\overset{y}{jj'} \right) - \\
& - \frac{1}{4kT} \sum_y^{\frac{1}{2}N} \sum_j \left\{ \left[\overline{q^2 \left(\overset{y}{j} \right)} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4 \omega^2 \left(\overset{y}{j} \right)} \right\} \sum_\lambda g_{\lambda\lambda}^s \left(\overset{y}{jj} \right) g_{\lambda\lambda}^t \left(\overset{y}{jj} \right), \quad (41.9)
\end{aligned}$$

где индексы s и t обозначают либо один, либо два индекса в зависимости от того, относятся ли они к компонентам поля или к параметрам деформации. При написании выражений (41.9) учитывалась независимость от индекса λ частоты $\omega \left(\overset{y}{j} \right)$, а следовательно,

и величин $\beta \left(\overset{y}{j} \right)$ и $\overline{q^2 \left(\overset{y}{j} \right)}$:

$$\beta \left(\overset{y}{j} \right) = \frac{\hbar \omega \left(\overset{y}{j} \right)}{kT}, \quad \overline{q^2 \left(\overset{y}{j} \right)} = - \frac{\hbar}{2 \omega \left(\overset{y}{j} \right)} \operatorname{cth} \left\{ \frac{\hbar \omega \left(\overset{y}{j} \right)}{2kT} \right\}. \quad (41.10)$$

Для получения явных выражений A^0 , A^s , A^{st} с помощью (41.4) следует еще выразить коэффициенты второго порядка в (41.9) через коэффициенты второго порядка $g \left(\overset{y}{j} - \overset{y}{j'} \right)$. Сравнение (41.8) с (41.3) приводит к тождествам

$$\sum_{\lambda\lambda'} g_{\lambda\lambda'} \left(\overset{y}{jj'} \right) q_\lambda \left(\overset{y}{j} \right) q_{\lambda'} \left(\overset{y}{j'} \right) = g \left(\overset{y}{j} - \overset{y}{j'} \right) Q \left(\overset{y}{j} \right) Q \left(-\overset{y}{j'} \right) + g \left(-\overset{y}{j} \overset{y}{j'} \right) Q \left(-\overset{y}{j} \right) Q \left(\overset{y}{j'} \right). \quad (41.11)$$

Выражая с помощью (38.33) и (38.34) комплексные координаты в правой части через вещественные координаты $q_\lambda \left(\overset{y}{j} \right)$ и приравнявая затем соответствующие коэффициенты в обеих частях (41.11), найдем требуемые соотношения между обоими типами коэффициентов второго порядка, которые можно записать в виде

$$g_{\lambda\lambda'} \left(\overset{y}{jj'} \right) = a_{\lambda\lambda'} g \left(\overset{y}{j} - \overset{y}{j'} \right) + a_{\lambda\lambda'}^* g \left(-\overset{y}{j} \overset{y}{j'} \right), \quad (41.12)$$

где

$$a_{11} = \frac{1}{2}, \quad a_{12} = \frac{-i}{2}, \quad a_{21} = \frac{i}{2}, \quad a_{22} = \frac{1}{2}. \quad (41.13)$$

Во всех членах, кроме

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_{j\lambda} \sum_{j'\lambda'} \frac{\overline{q^2(\mathbf{y})}}{\omega^2(\mathbf{y}) - \omega^2(\mathbf{y}')} g_{\lambda\lambda'}^s(\mathbf{y}) g_{\lambda\lambda'}^t(\mathbf{y}'), \quad (41.14)$$

коэффициенты второго порядка входят в (41.9) только в виде $g_{\lambda\lambda}(\mathbf{y})$. Полагая в (41.5) и (41.6) $j' = j$, мы видим, что коэффициент $g(\mathbf{y} - \mathbf{y})$ является вещественным и что, кроме того, коэффициенты g в обоих членах правой части (41.12) равны, так что (41.12) можно записать в виде

$$g_{\lambda\lambda'}(\mathbf{y}) = g(\mathbf{y} - \mathbf{y}) \{a_{\lambda\lambda'} + a_{\lambda\lambda'}^*\}. \quad (41.15)$$

Таким образом, пользуясь для $a_{\lambda\lambda'}$ значениями (41.13), найдем

$$g_{\lambda\lambda}(\mathbf{y}) = g(\mathbf{y} - \mathbf{y}) \quad (41.16)$$

и

$$g_{\lambda\lambda'}(\mathbf{y}) = 0 \quad \text{при} \quad \lambda' \neq \lambda. \quad (41.17)$$

Следовательно, выражая (41.9) через коэффициенты, перечисленные в (41.4), следует специально упомянуть только члены (41.14). Штрих у знака суммы в (41.14) исключает только те члены, у которых как $j' = j$, так и $\lambda' = \lambda$; следовательно, имеется целый ряд членов, у которых знаменатель обращается в нуль, т. е. таких, у которых $j' = j$, но $\lambda' \neq \lambda$. Однако, как видно из (41.17), коэффициенты g в этих членах равны нулю. Напомним, что члены (41.14) возникают первоначально при расчете по теории возмущений второго порядка (см. § 17); равенство нулю коэффициентов g указывает на равенство нулю соответствующих матричных элементов. Таким образом, в (41.14) следует опустить члены $j' = j$, $\lambda' \neq \lambda$, после чего остается

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_j \sum_{j'} \frac{\overline{q^2(\mathbf{y})}}{\omega^2(\mathbf{y}) - \omega^2(\mathbf{y}')} \left\{ \sum_{\lambda\lambda'} g_{\lambda\lambda'}^s(\mathbf{y}) g_{\lambda\lambda'}^t(\mathbf{y}') \right\}, \quad (41.18)$$

где штрих у знака суммы исключает теперь все члены с $j' = j$.

С помощью (41.12) и (41.13) находим

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda\lambda'} g_{\lambda\lambda'}^s \left(\frac{\mathbf{y}}{j j'} \right) g_{\lambda\lambda'}^t \left(\frac{\mathbf{y}}{j j'} \right) &= \left\{ \sum_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\lambda'}^2 \right\} \left\{ g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) \right\} + \\ &+ \left\{ \sum_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\lambda'} a_{\lambda\lambda'}^* \right\} \left\{ g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) + g^s \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) \right\} + \\ &+ \left\{ \sum_{\lambda\lambda'} (a_{\lambda\lambda'}^*)^2 \right\} \left\{ g^s \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) \right\} = \\ &= g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) + g^s \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, (41.18) сводится к

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_J \sum_{j'} \frac{\overline{q^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right)}}{\omega^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right) - \omega^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j'} \right)} \left\{ g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) + g^s \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) \right\}. \quad (41.19)$$

Имея в виду (41.16) и (41.19), можно легко выразить (41.9) через коэффициенты (41.4)

$$\begin{aligned} A^0 &= N \varphi_0 + 2kT \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_J \ln \left\{ 2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right) \right\}, \\ A^s &= g_0^s + \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_J g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j} \right) q^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right), \\ A^{st} &= g_0^{st} - \sum_J \left[\omega \left(\frac{0}{j} \right) \right]^{-2} g_j^s g_j^t + \\ &+ \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_J \left\{ g^{st} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j} \right) - \frac{1}{2\omega^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right)} g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j} \right) \right\} \overline{q^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right)} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_J \sum_{j'} \left\{ g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) + g^s \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j j'} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j'} \right) \right\} \frac{\overline{q^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right)}}{\omega^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right) - \omega^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j'} \right)} - \\ &- \frac{1}{2kT} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_J g^s \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j} \right) g^t \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j j} \right) \left\{ \left[\overline{q^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right)} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right)} \right\}. \quad (41.20) \end{aligned}$$

Выраженная явно через макроскопические параметры, свободная энергия (17.25) в рассматриваемом случае принимает вид

$$\begin{aligned} F &= A^0 + \sum_{\alpha} A^{\alpha} E_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} A^{(\alpha\beta)} u_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} A^{\alpha\beta} E_{\alpha} E_{\beta} + \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta\gamma} A^{\alpha(\beta\gamma)} E_{\alpha} u_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda}. \quad (41.21) \end{aligned}$$

Выведем теперь некоторые соотношения инвариантности между коэффициентами, которые дадут нам возможность выразить свободную энергию через параметры деформации $\bar{u}_{\alpha\beta} \equiv \bar{u}_{\beta\alpha}$ и $\bar{\mathbf{E}}$ (см. § 37). Рассмотрим одновременный бесконечно малый поворот образца и поля. Будем описывать этот поворот с точностью до первого порядка антисимметричной матрицей

$$\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu}. \quad (41.22)$$

Из (37.19) следует, что при повороте образца параметры деформации $u_{\mu\nu}$ переходят в

$$u_{\mu\nu} + \omega_{\mu\nu} + \sum_{\sigma} \omega_{\mu\sigma} u_{\sigma\nu}, \quad (41.23)$$

тогда как компоненты поля принимают вид

$$E_{\mu} + \sum_{\nu} \omega_{\mu\nu} E_{\nu}. \quad (41.24)$$

Заменяя параметры деформации и компоненты поля в (41.21) через (41.23) и (41.24) соответственно, получаем с точностью до членов первого порядка по $\omega_{\mu\nu}$ включительно выражение

$$\begin{aligned} F = & A^0 + \sum_{\alpha} A^{\alpha} E_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} A^{\alpha} \omega_{\alpha\beta} E_{\beta} + \sum_{\alpha\beta} A^{(\alpha\beta)} u_{\alpha\beta} + \\ & + \sum_{\alpha\beta} A^{(\alpha\beta)} \omega_{\alpha\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma} A^{(\alpha\beta)} \omega_{\alpha\gamma} u_{\gamma\beta} + \\ & + \sum_{\alpha\beta\gamma} A^{\alpha(\beta\gamma)} E_{\alpha} \omega_{\beta\gamma} + \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} u_{\alpha\beta} \omega_{\gamma\lambda} + \dots, \quad (41.25) \end{aligned}$$

где члены второго порядка относительно макроскопических параметров не выписаны явно и использовано то обстоятельство, что

$$A^{\alpha\beta} = A^{\beta\alpha}, \quad A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} = A^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}. \quad (41.26)$$

Поскольку поворот не может повлиять на значение свободной энергии, выражение (41.25) не должно зависеть от параметров $\omega_{\mu\nu}$ с точностью до первого порядка. Таким образом, можно приравнять нулю первые производные от (41.25) по $\omega_{\mu\nu} = -\omega_{\nu\mu}$, что дает

$$\begin{aligned} I = & A^{\mu} E_{\nu} - A^{\nu} E_{\mu} + A^{(\mu\nu)} - A^{(\nu\mu)} + \sum_{\beta} \{A^{(\mu\beta)} u_{\nu\beta} - A^{(\nu\beta)} u_{\mu\beta}\} + \\ & + \sum_{\alpha} \{A^{\alpha(\mu\nu)} - A^{\alpha(\nu\mu)}\} E_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} \{A^{(\alpha\beta)(\mu\nu)} - A^{(\alpha\beta)(\nu\mu)}\} u_{\alpha\beta} + \dots \equiv 0. \quad (41.27) \end{aligned}$$

Это соотношение должно выполняться тождественно для любых значений $u_{\alpha\beta}$ и \mathbf{E} . Отсюда следует, что постоянный член и все про-

изводные по параметрам выражения в левой части (обозначенного через I) должны обращаться в нуль :

$$A^{(\mu\nu)} - A^{(\nu\mu)} = 0, \quad (41.28)$$

$$\frac{\partial I}{\partial E_\gamma} = A^\mu \delta_{\gamma\nu} - A^\nu \delta_{\gamma\mu} + A^{\nu(\mu\nu)} - A^{\nu(\nu\mu)} = 0, \quad (41.29)$$

$$\frac{\partial I}{\partial u_{\gamma\lambda}} = A^{(\mu\lambda)} \delta_{\gamma\nu} - A^{(\nu\lambda)} \delta_{\gamma\mu} + A^{(\nu\lambda)(\mu\nu)} - A^{(\nu\lambda)(\nu\mu)} = 0 \text{ и т. д.} \quad (41.30)$$

Имея в виду (41.26), можно записать (41.30) также и иначе :

$$A^{(\mu\lambda)} \delta_{\gamma\nu} - A^{(\nu\lambda)} \delta_{\gamma\mu} + A^{(\mu\nu)(\nu\lambda)} - A^{(\nu\mu)(\nu\lambda)} = 0. \quad (41.31)$$

Соотношения инвариантности (41.28)—(41.31) достаточны, чтобы можно было выразить свободную энергию через $\bar{u}_{\alpha\beta} \equiv \bar{u}_{\beta\alpha}$ и \bar{E} с точностью до членов второго порядка включительно относительно этих параметров. Перепишем оба линейных члена в (41.21) :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} A^{\alpha} E_{\alpha} &= \sum_{\gamma} A^{\gamma} E_{\gamma} = \sum_{\gamma} A^{\gamma} (E_{\gamma} + \sum_{\beta} u_{\beta\gamma} E_{\beta}) - \sum_{\beta\gamma} A^{\gamma} u_{\beta\gamma} E_{\beta} = \\ &= \sum_{\gamma} A^{\gamma} \bar{E}_{\gamma} - \sum_{\alpha\beta\gamma} A^{\gamma} \delta_{\alpha\beta} E_{\alpha} u_{\beta\gamma}, \end{aligned} \quad (41.32)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} A^{(\alpha\beta)} u_{\alpha\beta} &= \sum_{\beta\lambda} A^{(\beta\lambda)} u_{\beta\lambda} = \sum_{\beta\lambda} A^{(\beta\lambda)} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\beta\lambda} + u_{\lambda\beta}) \right\} = \\ &= \sum_{\beta\lambda} A^{(\beta\lambda)} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\beta\lambda} + u_{\lambda\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} u_{\alpha\beta} u_{\alpha\lambda} \right\} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\lambda} A^{(\beta\lambda)} u_{\alpha\beta} u_{\alpha\lambda} = \\ &= \sum_{\beta\lambda} A^{(\beta\lambda)} \bar{u}_{\beta\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} A^{(\beta\lambda)} \delta_{\alpha\gamma} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda}, \end{aligned} \quad (41.33)$$

где замена $u_{\beta\lambda}$ симметризованным выражением $(u_{\beta\lambda} + u_{\lambda\beta})/2$ допустима в силу (41.28). Таким образом, деля затем (41.21) на Nv_a , можно записать свободную энергию, приходящуюся на единицу объема (недеформированной решетки), в виде

$$\begin{aligned} F &= F^0 + \sum_{\alpha} F^{\alpha} \bar{E}_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} F^{(\alpha\beta)} \bar{u}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} E_{\alpha} E_{\beta} + \\ &+ \sum_{\alpha\beta\gamma} F^{\alpha(\beta\gamma)} E_{\alpha} u_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} u_{\alpha\beta} u_{\gamma\lambda}, \end{aligned} \quad (41.34)$$

где

$$\begin{aligned} F^0 &= \frac{A^0}{Nv_a}, \quad F^{\alpha} = \frac{A^{\alpha}}{Nv_a}, \quad F^{(\alpha\beta)} = \frac{A^{(\alpha\beta)}}{Nv_a} = F^{(\beta\alpha)}, \\ F^{\alpha\beta} &= \frac{A^{\alpha\beta}}{Nv_a} = F^{\beta\alpha}, \quad F^{\alpha(\beta\gamma)} = \frac{1}{Nv_a} \{ A^{\alpha(\beta\gamma)} - A^{\gamma} \delta_{\alpha\beta} \} = F^{\alpha(\gamma\beta)}, \\ F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} &= \frac{1}{Nv_a} \{ A^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} - A^{(\beta\lambda)} \delta_{\alpha\gamma} \} = F^{(\beta\alpha)(\gamma\lambda)} = F^{(\gamma\lambda)(\alpha\beta)}. \end{aligned} \quad (41.35)$$

Указанные здесь соотношения симметрии можно легко проверить с помощью (41.26) и соотношений инвариантности (41.28)—(41.31). Благодаря этим соотношениям симметрии параметры деформации в членах второго порядка могут быть заменены соответствующими симметризованными выражениями

$$F = F^0 + \sum_{\alpha} F^{\alpha} \bar{E}_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} F^{(\alpha\beta)} \bar{u}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} E_{\alpha} E_{\beta} + \\ + \sum_{\alpha\beta\gamma} F^{\alpha(\beta\gamma)} E_{\alpha} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\beta\gamma} + u_{\gamma\beta}) \right\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\alpha\beta} + u_{\beta\alpha}) \right\} \left\{ \frac{1}{2} (u_{\gamma\lambda} + u_{\lambda\gamma}) \right\}.$$

Опуская члены третьего и более высоких порядков относительно макроскопических параметров, можно переписать окончательно свободную энергию как функцию параметров $\bar{u}_{\alpha\beta} \equiv \bar{u}_{\beta\alpha}$ и \bar{E} в виде

$$F = F^0 + \sum_{\alpha} F^{\alpha} \bar{E}_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} F^{(\alpha\beta)} \bar{u}_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta} \bar{E}_{\alpha} \bar{E}_{\beta} + \\ + \sum_{\alpha\beta\gamma} F^{\alpha(\beta\gamma)} \bar{E}_{\alpha} \bar{u}_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \bar{u}_{\alpha\beta} \bar{u}_{\gamma\lambda}. \quad (41.36)$$

С помощью формул (41.35), (41.20) и коэффициентов g , приведенных в (41.4), нетрудно написать теперь в явном виде коэффициенты в выражении свободной энергии (41.36). Удобно преобразовать все суммы по волновому числу y в интегралы

$$\sum_y^{\frac{1}{2}N} \rightarrow N v_{\alpha} \int d y. \quad (41.37)$$

Это оказывается возможным потому, что при большом N изображающие точки разрешенных волновых чисел в обратном пространстве расположены очень густо и плотность этих точек равна $V = N v_{\alpha}$ (см. § 38).

Явные выражения для коэффициентов в выражении свободной энергии выписаны ниже [см. (41.4)]:

$$F^0 = \frac{\varphi_0}{v_{\alpha}} + 2kT \sum_j \int \ln \left[2 \operatorname{sh} \frac{1}{2} \beta \left(\frac{y}{j} \right) \right] d y,$$

$$F^{\alpha} = - \frac{\mu_{\alpha}^0}{v_{\alpha}} - \sum_j \int M_{\alpha} \left(\frac{y}{j}, \frac{-y}{j} \right) \overline{q^2 \left(\frac{y}{j} \right)} d y,$$

$$F^{(\alpha\beta)} = \sum_j \int \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\frac{-y}{j}, \frac{-y}{j} \right) \overline{q^2 \left(\frac{y}{j} \right)} d y,$$

$$\begin{aligned}
F^{\alpha\beta} &= -\frac{p_{\alpha\beta}^0}{v_a} - \frac{1}{v_a} \sum_j \frac{M_\alpha \binom{0}{j} M_\beta \binom{0}{j}}{\omega^2 \binom{0}{j}} - \\
&- \sum_j \int \left\{ P_{\alpha\beta} \binom{y-y}{j} + \frac{1}{2\omega^2 \binom{y}{j}} M_\alpha \binom{y-y}{j} M_\beta \binom{y-y}{j} \right\} \overline{q^2 \binom{y}{j}} d\mathbf{y} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int \left\{ M_\alpha \binom{y-y}{j} M_\beta \binom{-y y}{j'} + \right. \\
&+ \left. M_\alpha \binom{-y y}{j'} M_\beta \binom{y-y}{j} \right\} \frac{\overline{q^2 \binom{y}{j}} d\mathbf{y}}{\omega^2 \binom{y}{j} - \omega^2 \binom{y}{j'}} - \\
&- \frac{1}{2kT} \sum_j \int M_\alpha \binom{y-y}{j} M_\beta \binom{y-y}{j} \left\{ \left[\overline{q^2 \binom{y}{j}} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \binom{y}{j}} \right\} d\mathbf{y}, \\
F^{\alpha(\beta\gamma)} &= -\frac{1}{v_a} \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_\gamma(k) + \frac{1}{v_a} \sum_j \frac{M_\alpha \binom{0}{j} \Phi_{(\beta\gamma)} \binom{-0}{-j}}{\omega^2 \binom{0}{j}} - \\
&- \sum_j \int \left\{ M_{\alpha,(\beta\gamma)} \binom{-y-y}{-j} - \frac{1}{2\omega^2 \binom{y}{j}} M_\alpha \binom{y-y}{j} \Phi_{(\beta\gamma)} \binom{-y-y}{-j} \right\} \overline{q^2 \binom{y}{j}} d\mathbf{y} - \\
&- \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int \left\{ M_\alpha \binom{y-y}{j} \Phi_{(\beta\gamma)} \binom{-y y}{j'} + \right. \\
&+ \left. M_\alpha \binom{-y y}{j'} \Phi_{(\beta\gamma)} \binom{-y-y}{-j} \right\} \frac{\overline{q^2 \binom{y}{j}} d\mathbf{y}}{\omega^2 \binom{y}{j} - \omega^2 \binom{y}{j'}} + \\
&+ \frac{1}{2kT} \sum_j \int M_\alpha \binom{y-y}{j} \Phi_{(\beta\gamma)} \binom{-y-y}{-j} \left\{ \left[\overline{q^2 \binom{y}{j}} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \binom{y}{j}} \right\} d\mathbf{y} + \\
&+ \delta_{\alpha\beta} \frac{\mu_\gamma^0}{v_a} + \delta_{\alpha\beta} \sum_j \int M_\gamma \binom{y-y}{j} \overline{q^2 \binom{y}{j}} d\mathbf{y},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} = & \{[\alpha\gamma, \beta\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\gamma\lambda, \alpha\beta]\} - \frac{1}{v_a} \sum_j \frac{\Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} \Phi_{(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix}}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}} + \\
& + \sum_j \int \left\{ \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix} - \frac{1}{2\omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -y & y \\ -j & j \end{pmatrix} \Phi_{(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix} \right\} \overline{q^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} dy + \\
& + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int \left\{ \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} \Phi_{(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & y \\ -j & j' \end{pmatrix} + \right. \\
& + \left. \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -y & y \\ -j & j' \end{pmatrix} \Phi_{(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} \right\} \frac{\overline{q^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} dy}{\omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix} - \omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j' \end{pmatrix}} - \\
& - \frac{1}{2kT} \sum_j \int \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix} \Phi_{(\gamma\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix} \left\{ \left[\overline{q^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} \right\} dy - \\
& - \delta_{\alpha\gamma} \int \Phi_{(\beta\lambda)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix} \overline{q^2 \begin{pmatrix} y \\ j \end{pmatrix}} dy. \tag{41.38}
\end{aligned}$$

§ 42. Статическая (неколеблющаяся) решетка

В (41.38) члены, содержащие интегралы по \mathbf{y} , выражают эффекты, обусловленные колебаниями ядер. Если такие динамические члены опустить, то свободная энергия сведется к плотности энергии статической решетки. Отметим, что, ввиду неизбежного существования нулевых колебаний, реальная решетка не сводится к статической модели даже при абсолютном нуле температур. Тем не менее статический случай представляет определенный интерес, поскольку механические и электрические свойства, вытекающие из соответствующей плотности энергии, могут непосредственно сравниваться с результатами, полученными методом длинных волн, в котором внутренние колебания ядер не принимаются во внимание. В частности, поучительно узнать, как в настоящем рассмотрении учитывается внутренняя деформация, вызываемая упругой деформацией.

Полагая в (37.38)

$$u_{\alpha\beta}^T = 0, \quad \bar{u}_{\alpha\beta}^T = 0,$$

найдем для статического случая:

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = c_{\beta\lambda, \alpha\gamma} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\beta\lambda} \partial \bar{u}_{\alpha\gamma}} + \frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\beta\lambda} \partial \bar{u}_{\gamma\alpha}} + \frac{\partial^2 F}{\partial u_{\lambda\beta} \partial u_{\alpha\gamma}} + \frac{\partial^2 F}{\partial \bar{u}_{\lambda\beta} \partial \bar{u}_{\gamma\alpha}} \right\}_{\text{стат.}} \tag{42.1}$$

Используя выражение (41.36) для свободной энергии, а также соотношения симметрии (41.35), получаем

$$c_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \{F^{(\alpha\gamma)(\beta\lambda)}\}_{\text{стат.}} = \\ = [\alpha\beta, \gamma\lambda] + [\beta\gamma, \alpha\lambda] - [\beta\lambda, \alpha\gamma] - \frac{1}{v_a} \sum \frac{\Phi_{(\alpha\gamma)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} \Phi_{(\beta\lambda)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix}}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}}, \quad (42.2)$$

где $\{F^{(\alpha\gamma)(\beta\lambda)}\}_{\text{стат.}}$ получено из (41.38) путем отбрасывания динамических членов. Покажем теперь, что последний член в (42.2) равен $-(\alpha\gamma, \beta\lambda)$ [см. (26.33)]. Рассуждения, которыми мы будем пользоваться, по существу аналогичны тем, которые были приведены в § 34.

По определению (см. § 40),

$$\Phi_{(\alpha\gamma)} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} = \sum_{lk} \sum_{k'\mu} \Phi_{\alpha\mu} \begin{pmatrix} l & 0 \\ k & k' \end{pmatrix} x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{m_{k'}}} e_\mu \left(k' \middle| j \right)^0. \quad (42.3)$$

Имея в виду соотношение инвариантности (23.14), можно заменить $x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$ на $x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} (= x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} - x_\gamma \begin{pmatrix} l \\ k' \end{pmatrix})$ и выразить (42.3) через коэффициенты $C_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)\prime}(kk')$, определенные в (26.4)

$$\Phi_{\alpha\gamma} \begin{pmatrix} -0 \\ -j \end{pmatrix} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{k'\mu} \left\{ \sum_k \sqrt{m_k} C_{\alpha\mu, \gamma}^{(1)}(kk') \right\} e_\mu \left(k' \middle| j \right)^0. \quad (42.4)$$

Следовательно, последний член в (42.2) можно иначе записать в виде

$$-\frac{1}{4\pi^2 v_a} \sum_{k\mu} \sum_{k'\nu} \left\{ \sum_{k''} \sqrt{m_{k'}} C_{\alpha\mu, \nu}^{(1)}(kk'') \right\} \left\{ \sum_{k'''} \sqrt{m_{k'''}} C_{\beta\nu, \lambda}^{(1)}(k'k''') \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_j \frac{e_\mu \left(k \middle| j \right)^0 e_\nu \left(k' \middle| j \right)^0}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}} \right\}. \quad (42.5)$$

Полагая $\mathbf{y} = 0$ в (38.24) и учитывая (38.5) и (38.21), найдем, что векторы поляризации $\mathbf{e} \left(k \middle| j \right)^0$ удовлетворяют уравнениям

$$\sum_{lk'\beta} \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix} e_\beta \left(k' \middle| j \right)^0 = \omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} e_\alpha \left(k \middle| j \right)^0, \quad (42.6)$$

которые, будучи выражены через коэффициенты $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, опреде-

ленные в (26.3), принимают вид

$$\sum_{k'j} C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') e_{\beta} \left(k' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) = \omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} e_{\alpha} \left(k \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right). \quad (42.7)$$

Рассматривая формально правую часть этих уравнений как неоднородность, найдем с помощью введенной в (26.25) и (26.27) матрицы Γ

$$e_{\mu} \left(k \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) = \omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} \sum_{k''\sigma} \Gamma_{\mu\sigma}(kk'') e_{\sigma} \left(k'' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right). \quad (42.8)$$

Умножая (42.8) на

$$\frac{e_{\nu} \left(k' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}}$$

и суммируя по j с использованием соотношений ортогональности [заметим, что $e_{\nu}^* \left(k' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) = e_{\nu} \left(k' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)$], непосредственно приходим к соотношению

$$\sum_j \frac{e_{\mu} \left(k \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) e_{\nu} \left(k' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right)}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}} = \Gamma_{\mu\nu}(kk'). \quad (42.9)$$

Подставляя (42.9) в (42.5), убеждаемся, что, согласно соотношению симметрии (26.4), последний член в (42.2) равен выражению в круглых скобках (26.33). Таким образом, упругие постоянные (42.2) находятся в полном согласии с выражением (27.26), полученным ранее методом длинных волн. Из вышеприведенного рассмотрения очевидно, что в данном методе эффект внутренней деформации выражается через нормальные координаты $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$. Этого как раз и следовало ожидать, поскольку, как мы видели в § 38, эти координаты описывают взаимные относительные сдвиги составляющих решеток Бравэ, или, иными словами, внутренние деформации.

В § 38 отмечалось также, что в случае ионной решетки введенные там координаты $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$ необходимо являются неоднозначными. При рассмотрении свободной энергии макроскопическое поле учитывалось нами явно с помощью введения добавочного члена в гамильтониан. Поэтому ясно, что в этой связи координаты $Q \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$ должны быть определены прежде всего путем исключения вклада макроскопического поля. Чтобы сделать это в явном виде, необходимо рассмотреть определенную модель, по крайней мере постольку,

поскольку речь идет о кулоновской части атомных сил. Так, для модели жесткого иона (ср. § 31) координаты $Q \binom{0}{j}$ должны определяться с помощью (42.8), где следует использовать Γ -матрицу (31.35), определенную через $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$; напомним, что последние величины представляют собой коэффициенты $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, из которых исключен вклад макроскопического поля. При этом легко убедиться, что статические части пьезоэлектрических постоянных и диэлектрического тензора [(37.39), (37.46), (41.36) и (41.38)], полученные рассматриваемым методом, находятся в полном согласии с соответствующими результатами (32.12) и (32.18), полученными методом длинных волн. Требуемое доказательство весьма просто: достаточно заметить, что в модели жесткого иона

$$P_{\alpha\beta}^0 = 0, \\ \sum_k M_{\alpha,\beta}(k) x_\gamma(k) = \delta_{\alpha\beta} \sum_k e_k x_\gamma(k) = \delta_{\alpha\beta} \mu_\gamma^0, \quad (42.10)$$

и что в методе длинных волн подразумевается равенство $\mu^0 = 0$, так как в противном случае существовало бы неоднозначное макроскопическое поле в дополнение к полю (31.14), вызываемому смещениями ионов.

§ 43. Закон T^4

Как показано в § 37, все нормальные механические и электрические свойства кристалла могут быть описаны с помощью его свободной энергии. Явные формулы, выражающие эти свойства, получаются путем подстановки выражения свободной энергии из (41.36) и (41.38) в общие результаты, выведенные в § 37. Температурная зависимость этих формул, вообще говоря, очень сложна; общее рассмотрение возможно только в предельном случае очень низких температур.

Иследуем характер температурной зависимости коэффициентов свободной энергии (41.38) в пределе низких температур. Вычитая из этих коэффициентов их соответствующие предельные значения при $T = 0$, получаем

$$F^\alpha(T) - F^\alpha(0) = - \sum_j \int M_\alpha \left(\begin{matrix} y & -y \\ j & j \end{matrix} \right) \left\{ \overline{q^2 \binom{y}{j}} - \frac{\hbar}{2\omega \binom{y}{j}} \right\} dy, \\ F^{(\alpha\beta)}(T) - F^{(\alpha\beta)}(0) = - \sum_j \int \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{matrix} -y & -y \\ -j & j \end{matrix} \right) \left\{ \overline{q^2 \binom{y}{j}} - \frac{\hbar}{2\omega \binom{y}{j}} \right\} dy,$$

$$\begin{aligned}
F^{a\beta}(T) - F^{a\beta}(0) = & - \sum_j \int \left\{ P_{a\beta} \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) + \right. \\
& + \frac{1}{2\omega^2(\mathbf{y})} M_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) M_\beta \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) \left. \left\{ \overline{q^2(\mathbf{y})} - \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{y})} \right\} dy + \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int \left\{ M_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) M_\beta \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) + \right. \\
& + M_\alpha \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) M_\beta \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) \left. \left\{ \frac{\overline{q^2(\mathbf{y})} - \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{y})}}{\omega^2(\mathbf{y}) - \omega^2(\mathbf{y}')} \right\} dy - \right. \\
& \left. - \frac{1}{2kT} \sum_j \int M_\alpha \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) M_\beta \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) \left\{ \left[\overline{q^2(\mathbf{y})} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2(\mathbf{y})} \right\} dy,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
F^{a(\beta\gamma)}(T) - F^{a(\beta\gamma)}(0) = & - \sum_j \int \left\{ M_{a,(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad j \end{matrix} \right) - \right. \\
& - \frac{1}{2\omega^2(\mathbf{y})} M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) \Phi_{(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad j \end{matrix} \right) \left. \left\{ \overline{q^2(\mathbf{y})} - \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{y})} \right\} dy - \right. \\
& - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int \left\{ M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) \Phi_{(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \mathbf{y} \\ -j \quad j' \end{matrix} \right) + \right. \\
& + M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} \mathbf{y} \\ j \quad j' \end{matrix} \right) \Phi_{(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad j' \end{matrix} \right) \left. \left\{ \frac{\overline{q^2(\mathbf{y})} - \frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{y})}}{\omega^2(\mathbf{y}) - \omega^2(\mathbf{y}')} \right\} dy + \right. \\
& + \frac{1}{2kT} \sum_j \int M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} - \mathbf{y} \\ j \quad j \end{matrix} \right) \Phi_{(\beta\gamma)} \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} - \mathbf{y} \\ -j \quad j \end{matrix} \right) \left\{ \left[\overline{q^2(\mathbf{y})} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2(\mathbf{y})} \right\} dy - \\
& \left. - \delta_{a\beta} \{ F^\gamma(T) - F^\gamma(0) \},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T) - F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(0) = \\
& = \sum_j \int \left\{ \Phi_{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)} \left(\begin{array}{cc} - & -y & y \\ & j & j \end{array} \right) - \frac{1}{2\omega^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{array}{cc} -y & -y \\ -j & j \end{array} \right) \Phi_{(\gamma\lambda)} \left(\begin{array}{cc} -y & -y \\ -j & j \end{array} \right) \times \right. \\
& \times \left. \left\{ \overline{q^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} - \frac{\hbar}{2\omega \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} \right\} dy + \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j'} \int \left\{ \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{array}{cc} -y & -y \\ -j & j' \end{array} \right) \Phi_{(\gamma\lambda)} \left(\begin{array}{cc} -y & y \\ & j' \end{array} \right) + \right. \\
& + \left. \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{array}{cc} -y & y \\ & j' \end{array} \right) \Phi_{(\gamma\lambda)} \left(\begin{array}{cc} -y & -y \\ -j & j' \end{array} \right) \right\} \left\{ \frac{\overline{q^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} - \frac{\hbar}{2\omega \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)}}{\omega^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right) - \omega^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j' \end{array} \right)} \right\} dy - \\
& - \frac{1}{2kT} \sum_j \int \Phi_{(\alpha\beta)} \left(\begin{array}{cc} -y & -y \\ -j & j \end{array} \right) \Phi_{(\gamma\lambda)} \left(\begin{array}{cc} -y & -y \\ -j & j \end{array} \right) \left\{ \left[\overline{q^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} \right\} dy - \\
& \qquad \qquad \qquad - \delta_{\alpha\gamma} \{ F^{(\beta\lambda)}(T) - F^{(\beta\lambda)}(0) \}, \quad (43.1)
\end{aligned}$$

где мы использовали то обстоятельство (очевидное из последующего рассмотрения), что интегралы, содержащие множитель

$$\left[\overline{q^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2 \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)},$$

обращаются в нуль быстрее, чем T , в пределе низких температур. Разности (43.1) выражают части коэффициентов, зависящие от температуры; эти разности зависят, как видим, только от динамических членов. Интегралы, входящие в (43.1), содержат один из следующих зависящих от температуры множителей

$$\overline{q^2} - \frac{\hbar}{2\omega} = \frac{\hbar}{2\omega} \frac{2e^{-\hbar\omega/2kT}}{e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}}, \quad (43.2)$$

$$\left[\overline{q^2} \right]^2 - \frac{\hbar^2}{4\omega^2} = \frac{\hbar^2}{4\omega^2} \frac{4}{[e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}]^2}. \quad (43.3)$$

При $\hbar\omega$ больших по сравнению с kT , оба эти множителя быстро (в основном экспоненциально) спадают с увеличением частоты. Поскольку для всех ветвей, кроме акустических ($j = 1, 2, 3$), частоты $\omega \left(\begin{array}{c} y \\ j \end{array} \right)$ имеют конечные нижние пределы, то для достаточно низких

температур необходимо рассмотреть только вклады, вносимые низкочастотными частями акустических ветвей, иными словами, вклады, вносимые длинноволновыми акустическими колебаниями. Для этих колебаний можно написать

$$\omega \left(\frac{y}{j} \right) = 2\pi c_j(\theta, \varphi) y, \quad (43.4)$$

где (y, θ, φ) — полярные координаты вектора y , а $c_j(\theta, \varphi)$ — скорость упругих волн, принадлежащих к ветви j и бегущих в направлении (θ, φ) . Таким образом, все интегралы в (43.1), существенные в пределе низких температур, могут быть записаны в одном из следующих видов:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^y y^2 dy K(y) \frac{1}{yc(\theta, \varphi)} \times \left\{ \frac{\exp \left[-\frac{yhc(\theta, \varphi)}{2kT} \right]}{\exp \left[\frac{yhc(\theta, \varphi)}{2kT} \right] - \exp \left[-\frac{yhc(\theta, \varphi)}{2kT} \right]} \right\}, \quad (43.5)$$

$$\frac{1}{T} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^y y^2 dy K(y) \frac{1}{y^3 c^3(\theta, \varphi)} \times \left\{ \frac{1}{\exp \left[\frac{yhc(\theta, \varphi)}{2kT} \right] - \exp \left[-\frac{yhc(\theta, \varphi)}{2kT} \right]} \right\}^2, \quad (43.6)$$

где $K(y)$ — произвольная функция y . Верхний предел интегрирования по y не может быть четко определен; но во всех тех случаях, когда температура достаточно низка, чтобы можно было пренебречь всеми колебаниями, кроме длинноволновых акустических колебаний, точное значение верхнего предела несущественно и можно положить его равным бесконечности (ср. рассмотрение закона T^3 в § 6). Представим $K(y)$ в виде следующего ряда по степеням y :

$$K(y) = K_0(\theta, \varphi) + K_1(\theta, \varphi)y + \frac{1}{2} K_2(\theta, \varphi)y^2 + \dots, \quad (43.7)$$

где коэффициенты являются функциями полярных углов (заметим, что это ряд того же типа, который применялся в методе возмущений в § 26, но ε и y заменены на y и y/y). Подставляя (43.7) в (43.5) и (43.6) и вводя

$$\xi = \frac{yhc(\theta, \varphi)}{2kT}$$

в качестве переменной интегрирования вместо y , найдем, что (43.5)

и (43.6) соответственно принимают вид

$$\sum_n \left(\frac{2kT}{h}\right)^{n+2} \left\{ \int_0^\infty \frac{\xi^{n+1} e^{-\xi} d\xi}{e^\xi - e^{-\xi}} \right\} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left\{ \frac{K_n(\theta, \varphi)}{[c(\theta, \varphi)]^{n+3}} \right\}, \quad (43.8)$$

$$\sum_n \left(\frac{2k}{h}\right)^{n+1} T^n \left\{ \int_0^\infty \frac{\xi^n d\xi}{(e^\xi - e^{-\xi})^2} \right\} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left\{ \frac{K_n(\theta, \varphi)}{[c(\theta, \varphi)]^{n+3}} \right\}. \quad (43.9)$$

Таким образом, если первый неисчезающий член в $K(\mathbf{y})$ имеет порядок n относительно \mathbf{y} , то интеграл (43.5) стремится к низкотемпературному пределу, как T^{n-2} , тогда как интеграл (43.6) стремится к этому пределу более медленно — как T^n .

Во всех случаях функция $K(\mathbf{y})$ является комбинацией коэффициентов второго порядка

$$M_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(\alpha\beta)} \begin{pmatrix} -\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ -j & j' \end{pmatrix}, \quad M_{\alpha,(\beta\gamma)} \begin{pmatrix} -\mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ -j & j' \end{pmatrix} \text{ и т. д.}$$

Согласно § 39, эти коэффициенты являются в основном коэффициентами разложения величин

$$M_\alpha^{\text{деф}} \begin{pmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad P_{\alpha\beta}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{pmatrix} \quad (43.10)$$

по параметрам $u_{\alpha\beta}$, определяющим однородно деформированную конфигурацию. Покажем теперь, что величины (43.10), будучи выражены в виде рядов типа (43.7), не содержат членов нулевого порядка, если $j, j' = 1, 2, 3$ (акустические ветви), и что, кроме того, при $j = j'$ обращаются в нуль также члены первого порядка. Рассмотрим, например, $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{pmatrix}$; по определению,

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{pmatrix} &= \\ &= \sum_{k\alpha} \sum_{l'k'\beta} \Phi_{\alpha\beta}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} 0l' \\ kk' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} e_\alpha \left(k \begin{vmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{vmatrix} \right) e_\beta \left(k' \begin{vmatrix} -\mathbf{y} \\ j' \end{vmatrix} \right) \exp[-2\pi i \mathbf{u} \mathbf{x}(l')]. \end{aligned} \quad (43.11)$$

Как отмечалось в § 38, векторы поляризации $\mathbf{e} \left(k \begin{vmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{vmatrix} \right)$ отличаются от решений $\mathbf{w} \left(k \begin{vmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{vmatrix} \right)$, рассмотренных в предыдущей главе (см. § 26), по существу только фазовым множителем $\exp[2\pi i \mathbf{u} \mathbf{x}(k)]$. Таким образом, если считать решения $\mathbf{w} \left(k \begin{vmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{vmatrix} \right)$ соответствующим образом

нормированными, то (43.11) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = \\ = \sum_{ka} \sum_{l'k'\beta} \Phi_{a\beta}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \frac{1}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \omega_a \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) \omega_\beta \left(k' \begin{vmatrix} -y \\ j' \end{vmatrix} \right) \times \\ \times \exp \left\{ 2\pi i y \left[\mathbf{x}(k) - \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (43.12)$$

Для $j, j' = 1, 2, 3$ из (26.14) следует, что при $y \rightarrow 0$ вдоль фиксированного направления (θ, φ)

$$\mathbf{w} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) \rightarrow \mathbf{w}^{(0)} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right) = \sqrt{m_k} \mathbf{u}_j(\theta, \varphi), \quad (43.13)$$

где $\mathbf{u}_j(\theta, \varphi)$ — вектор, не зависящий от индекса базиса k . Отсюда

$$\lim_{y \rightarrow 0} \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = \sum_{a\beta} u_j(\theta, \varphi) u_{j'}(\theta, \varphi) \left\{ \sum_k \sum_{l'k'} \Phi_{a\beta}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} \right\}. \quad (43.14)$$

Поскольку рассматриваемая деформированная конфигурация представляет собой идеальную решетку, то соотношение инвариантности (23.14), полученное из трансляционной инвариантности, справедливо также и для деформированной конфигурации, т. е.

$$\sum_{l'k'} \Phi_{a\beta}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ k & k' \end{pmatrix} = 0. \quad (43.15)$$

Отсюда следует, что

$$\lim_{y \rightarrow 0} \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = 0. \quad (43.16)$$

В действительности, поскольку индекс k не суммируется в (43.15), очевидно, что (43.16) справедливо, если только один из индексов j или j' относится к акустической ветви.

Если решение $\mathbf{w} \left(k \begin{vmatrix} y \\ j \end{vmatrix} \right)$ для акустической ветви разложить в ряд вида (43.7), то все нечетные члены ряда будут мнимыми, а все четные — вещественными. Это непосредственно видно из эквивалентного разложения (26.10), так как все уравнения теории возмущений вещественны. То же самое, очевидно, справедливо и для экспоненциального множителя в (43.12), а следовательно, и для $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}$; таким образом, будучи разложенным в ряд типа (43.7), $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}$

имеет мнимые нечетные члены и вещественные четные члены. С другой стороны, мы видели в § 39, что

$$\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} = \Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} -y & y \\ j' & j \end{pmatrix} = [\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} -y & y \\ j & j' \end{pmatrix}]^* \quad (43.17)$$

Полагая $j = j'$ в (43.17), убеждаемся, что $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}$ всегда должно быть вещественным. Это имеет место для всех значений y , и, следовательно, нечетные члены в разложении $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}$ должны быть равны нулю.

Поскольку для $M_a^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$ и $P_{ab}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$ имеются соотношения, в точности аналогичные (43.15) и (43.17), то выводы, аналогичные вышеприведенному, справедливы также и в случаях $M_a^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$ и $P_{ab}^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$. Кроме того, поскольку эти выводы справедливы для любой однородно деформированной конфигурации, они могут быть непосредственно распространены на коэффициенты второго порядка $M_a \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$, $\Phi_{(a\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix}$ и т. д., которые, как указывалось выше, являются коэффициентами разложения величин $M_a^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$, $\Phi^{\text{деф}} \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}$ и т. д. по параметрам деформации $u_{a\beta}$. Поэтому после разложения в ряд вида (43.7) коэффициенты второго порядка

$$M_a \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(a\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix}, \quad M_{a,(\beta\gamma)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j \end{pmatrix} \quad \text{и т. д.}$$

начинаются, вообще говоря, с членов второго порядка по y , в то время как коэффициенты с $j \neq j'$

$$M_a \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix}, \quad \Phi_{(a\beta)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix}, \quad M_{a,(\beta\gamma)} \begin{pmatrix} -y & -y \\ -j & j' \end{pmatrix} \quad \text{и т. д.}$$

начинаются с членов первого порядка по y .

В (43.1) выражения $F^a(T) - F^a(0)$ и $F^{(a\beta)}(T) - F^{(a\beta)}(0)$ равны каждое интегралу вида (43.5), в котором функция $K(y)$ начинается с членов второго порядка относительно y . Поэтому оба эти выражения изменяются при очень низких температурах, как T^4 . Кроме членов такого вида, каждое из выражений $F^{(a\beta)}(T) - F^{(a\beta)}(0)$, $F^{a(\beta\gamma)}(T) - F^{a(\beta\gamma)}(0)$ и $F^{(a\beta)(\gamma\lambda)}(T) - F^{(a\beta)(\gamma\lambda)}(0)$ содержит еще три интеграла. Два из этих интегралов имеют вид (43.5), причем в обоих функция $K(y)$ начинается с членов второго порядка по y . Последний из интегралов имеет вид (43.6), но функция $K(y)$ начинается с членов четвертого порядка по y . Поэтому все эти интегралы изменяются при очень низких температурах, как T^4 .

Таким образом, несмотря на весьма различные структуры отдельных коэффициентов в выражении свободной энергии, при очень низких температурах их зависящие от температуры части все изменяются, как четвертая степень абсолютной температуры.

Полагая $\bar{E} = 0$ в (41.36) и минимизируя F по параметрам деформации, получаем соотношения

$$F^{(\alpha\beta)}(T) + \sum_{\gamma\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T) \bar{u}_{\gamma\lambda}^T = 0, \quad (43.18)$$

которые определяют компоненты тепловой деформации $\bar{u}_{\alpha\beta}^T$. Вычитая из (43.18) те же соотношения для $T = 0$, можно записать получающуюся разность в виде

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma\lambda} F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T) (\bar{u}_{\gamma\lambda}^T - \bar{u}_{\gamma\lambda}^0) = & - \{F^{(\alpha\beta)}(T) - F^{(\alpha\beta)}(0)\} - \\ & - \sum_{\gamma\lambda} \{F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T) - F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(0)\} \bar{u}_{\gamma\lambda}^0. \end{aligned} \quad (43.19)$$

Поскольку правая часть при $T = 0$ стремится к нулю, как T^4 , тогда как коэффициенты $F^{(\alpha\beta)(\gamma\lambda)}(T)$ в левой части стремятся к конечным пределам, разность $\bar{u}_{\gamma\lambda}^T - \bar{u}_{\gamma\lambda}^0$ должна изменяться при очень низких температурах, как T^4 .

Имея в виду это обстоятельство и подставляя свободную энергию (41.36) в (37.32), (37.38), (37.39) и (37.46), непосредственно убеждаемся, что зависящие от температуры части величин $\mathbf{P}^{\text{пиро}}$, $c_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$, $e_{\beta, \alpha\gamma}$ и $a_{\alpha\beta}$ изменяются при очень низких температурах, как T^4 . Как легко проверить, то же справедливо для всех прочих коэффициентов, описывающих механические и электрические свойства кристалла [см. (37.52)—(37.54)].

ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

§ 44. Микроскопическая теория дисперсии

Теории дисперсии, рассмотренные в предыдущих главах (см. § 7—9 и § 33—35), частично основаны на феноменологических соображениях. Мы принимали макроскопические уравнения Максвелла как данные и использовали микроскопические модели лишь постольку, поскольку они необходимы для вывода дисперсионной формулы. Изложим теперь микроскопическую теорию, в рамках которой оказывается возможным последовательное рассмотрение оптических волн без помощи макроскопических уравнений Максвелла для диэлектрических сред.

В феноменологической теории, изложенной в § 8, рассмотрение колебаний решетки естественным образом приводило к оптическим волнам и к их закону дисперсии. В гл. 5 рассматривались колебания ионных решеток в предположении, что ионы взаимодействуют посредством незапаздывающих кулоновских сил. Можно построить микроскопическую теорию дисперсии, если учесть запаздывание электрического взаимодействия. Таким образом, нижеследующее рассмотрение по существу есть пересмотр теории колебаний решетки, изложенной в гл. 5. Для простоты будем пользоваться моделью жесткого иона, как и в § 31.

В микроскопической теории макроскопические уравнения Максвелла заменяются уравнениями Максвелла—Лорентца

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi q, \quad (44.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad (44.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}} + 4\pi q \mathbf{v}), \quad (44.3)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}. \quad (44.4)$$

Заметим, что поля здесь являются уже не макроскопическими величинами, а величинами, значения которых определены в каждой точке пространства. Чтобы ясно понять связь между настоящим рассмотрением и теорией колебаний решетки, изложенной в гл. 5,

разложим векторные функции \mathbf{E} , \mathbf{H} и $(\rho\mathbf{v})$ на их безвихревую и соленоидальную части:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\parallel} + \mathbf{E}^{\perp}, \quad (44.5)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{\parallel} + \mathbf{H}^{\perp}, \quad (44.6)$$

$$\rho\mathbf{v} = (\rho\mathbf{v})^{\parallel} + (\rho\mathbf{v})^{\perp}, \quad (44.7)$$

где

$$\text{rot } \mathbf{E}^{\parallel} = \text{rot } \mathbf{H}^{\parallel} = \text{rot } (\rho\mathbf{v})^{\parallel} = 0, \quad (44.8)$$

$$\text{div } \mathbf{E}^{\perp} = \text{div } \mathbf{H}^{\perp} = \text{div } (\rho\mathbf{v})^{\perp} = 0. \quad (44.9)$$

Если безвихревой вектор разложен на плоские волны, то все эти волны являются продольными; напротив, все плосковолновые компоненты соленоидального вектора поперечны. Поэтому безвихревая и соленоидальная части электромагнитного поля называются соответственно продольным и поперечным полями. Покажем вначале, что использование незапаздывающего кулоновского взаимодействия эквивалентно пренебрежению поперечным электромагнитным полем.

Из (44.2) следует, что магнитное поле соленоидально; иными словами,

$$\mathbf{H}^{\parallel} = 0. \quad (44.10)$$

Поэтому уравнения (44.1) и (44.4) сводятся к

$$\text{div } \mathbf{E}^{\parallel} = 4\pi\rho, \quad (44.11)$$

$$\text{rot } \mathbf{E}^{\perp} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}^{\perp}. \quad (44.12)$$

Кроме того, поскольку ротор любого вектора соленоидален, то, разбивая уравнение (44.3) на его безвихревую и соленоидальную части, найдем

$$0 = \dot{\mathbf{E}}^{\parallel} + 4\pi(\rho\mathbf{v})^{\parallel}, \quad (44.13)$$

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}}^{\perp} + 4\pi(\rho\mathbf{v})^{\perp}). \quad (44.14)$$

Учитывая безвихревой характер \mathbf{E}^{\parallel} , замечаем, что (44.11) тождественно уравнению электростатики. Из известного результата теории потенциала следует, что

$$\mathbf{E}^{\parallel} = \text{grad} \int \frac{\rho(\mathbf{x}', t)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d\mathbf{x}'. \quad (44.15)$$

Таким образом, \mathbf{E}^{\parallel} описывает мгновенное (или незапаздывающее) кулоновское поле, создаваемое распределением заряда.

Уравнение (44.13) оказывается по существу излишним, если учесть уравнение непрерывности

$$-\dot{\rho} = \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = \operatorname{div}(\rho \mathbf{v})^{\perp}. \quad (44.16)$$

Дело в том, что благодаря безвихревому характеру $(\rho \mathbf{v})^{\perp}$ можно еще раз использовать приведенный выше результат теории потенциала и переписать (44.16) в виде

$$(\rho \mathbf{v})^{\perp} = -\frac{1}{4\pi} \operatorname{grad} \int \frac{\dot{\rho}(\mathbf{x}', t)}{|\mathbf{x}' - \mathbf{x}|} d\mathbf{x}'. \quad (44.17)$$

Имея в виду это соотношение, можно получить (44.13) из (44.15) путем дифференцирования по времени.

Остальные уравнения (44.12) и (44.14) определяют поперечное электромагнитное поле и не влияют на продольное поле. Поэтому если пренебречь поперечным полем, то уравнения Максвелла—Лорентца приводят просто к незапаздывающему кулоновскому электрическому полю. Это и есть приближение, лежащее в основе теории колебаний решетки, изложенной ранее в гл. 5. За исключением частного случая строго продольных колебаний, колебания ионной решетки связаны с отличной от нуля поперечной плотностью тока $(\rho \mathbf{v})^{\perp}$. Последняя создает поперечное поле, определяемое уравнениями (44.12) и (44.14). Если учесть это поперечное поле, то нормальные колебания будут описывать то, что наблюдается экспериментально как оптические волны.

Электрические силы, переносчиками которых являются соответственно продольные и поперечные поля, различаются в одном существенном отношении: первые могут быть описаны с помощью потенциальной функции (кулоновского потенциала), тогда как для последних это невозможно. В соответствии с этим запишем уравнения движения для ионной решетки (в гармоническом приближении):

$$m_k \ddot{u}_a \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = - \sum_{k'} \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} ll' \\ kk' \end{smallmatrix} \right) u_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ k' \end{smallmatrix} \right) + \\ + e_k \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)} \left\{ E_{\alpha}^{\perp}(\mathbf{x}) - \left(\text{поперечное поле в } \mathbf{x} \text{ от } \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) \right)_{\alpha} \right\}, \quad (44.18)$$

где Φ включает энергию кулоновского взаимодействия между ионами. Без последнего члена уравнение (44.18) было бы тождественно уравнению движения, лежащему в основе проведенного в § 31 рассмотрения колебаний ионных решеток. Последний член выражает силу, действующую на ион $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right)$ со стороны поперечного

поля, создаваемого остальными ионами. Магнитное поле \mathbf{H}^\perp действует на ион $\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)$ с силой

$$\frac{e_k}{c} \left[\dot{\mathbf{u}} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \times \mathbf{H}^\perp \left(\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right)\right) \right].$$

Поскольку \mathbf{H}^\perp вызывается движением ионов, то вышеуказанная сила является величиной второго порядка относительно смещений ионов, и потому в гармоническом приближении ею следует пренебречь.

Вышеприведенное уравнение движения следует рассматривать совместно с уравнениями (44.12) и (44.14), определяющими поперечное поле. Мы увидим, что и эти уравнения удовлетворяются решениями вида [см. (24.5)]

$$\mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \mathbf{w}(k) \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) - i\omega t \right\}. \quad (44.19)$$

Рассмотрим сначала поперечное поле, создаваемое ионами, движущимися в соответствии с (44.19). Плотность тока может быть выражена с помощью δ -функции Дирака в виде

$$\begin{aligned} \rho \mathbf{v} &= \sum_{lk} e_k \dot{\mathbf{u}} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \delta \left(\mathbf{x} - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \right) = -i\omega \sum_{lk} e_k \mathbf{u} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \delta \left(\mathbf{x} - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \right) = \\ &= \left\{ -i\omega \sum_{lk} \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{w}(k) \delta \left(\mathbf{x} - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \right) \exp \left[2\pi i \mathbf{y} \cdot \left(\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) - \mathbf{x} \right) \right] \right\} \times \\ &\quad \times \exp \left[2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} - i\omega t \right]. \quad (44.20) \end{aligned}$$

Выражение в фигурных скобках является, очевидно, периодической функцией с периодичностью решетки. Следовательно, ее можно представить в виде ряда Фурье

$$\sum_h \mathbf{J}(h) e^{2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot \mathbf{x}}, \quad (44.21)$$

коэффициенты которого равны [см. (22.22)]

$$\begin{aligned} \mathbf{J}(h) &= \frac{-i\omega}{v_a} \int_{\text{по нулевой}} \sum_{lk} \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{w}(k) \delta \left(\mathbf{x} - \mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \right) \times \\ &\quad \times \exp \left\{ 2\pi i \mathbf{y} \cdot \left(\mathbf{x} \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) - \mathbf{x} \right) - 2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot \mathbf{x} \right\} d\mathbf{x} = \\ &= \frac{-i\omega}{v_a} \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{w}(k) \exp \left\{ -2\pi i \mathbf{y}(h) \cdot \mathbf{x}(k) \right\}. \quad (44.22) \end{aligned}$$

Разобьем $\mathbf{J}(h)$ на две составные части $\mathbf{J}^{\parallel}(h)$ и $\mathbf{J}^{\perp}(h)$, соответственно параллельную и перпендикулярную к $\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)$. Тогда можно написать

$$(\rho\mathbf{v})^{\parallel} = \sum_{\hbar} \mathbf{J}^{\parallel}(h) \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\}, \quad (44.23)$$

$$(\rho\mathbf{v})^{\perp} = \sum_{\hbar} \mathbf{J}^{\perp}(h) \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\}, \quad (44.24)$$

так как легко убедиться, что векторы (44.23) и (44.24) являются соответственно безвихревым и соленоидальным. Поперечное электромагнитное поле может быть представлено аналогичными рядами

$$\mathbf{E}^{\perp} = \sum_{\hbar} \mathbf{E}^{\perp}(h) \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\}, \quad (44.25)$$

$$\mathbf{H}^{\perp} = \sum_{\hbar} \mathbf{H}^{\perp}(h) \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\}, \quad (44.26)$$

где коэффициенты — векторы, перпендикулярные к $\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)$, так что эти выражения соленоидальны. Эти коэффициенты можно определить путем подстановки рядов в (44.12) и (44.14):

$$\begin{aligned} 2\pi \sum_{\hbar} [(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)) \mathbf{E}^{\perp}(h)] \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\} = \\ = \frac{\omega}{c} \sum_{\hbar} \mathbf{H}^{\perp}(h) \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\}, \end{aligned} \quad (44.27)$$

$$\begin{aligned} 2\pi \sum_{\hbar} [(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)) \mathbf{H}^{\perp}(h)] \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\} = \\ = \frac{1}{c} \sum_{\hbar} (-\omega \mathbf{E}^{\perp}(h) - i4\pi \mathbf{J}^{\perp}(h)) \exp\{2\pi i(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))\mathbf{x} - i\omega t\}. \end{aligned} \quad (44.28)$$

Из независимости отдельных плоских волн следует

$$[(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)) \mathbf{E}^{\perp}(h)] = \frac{\omega}{2\pi c} \mathbf{H}^{\perp}(h) \quad (44.29)$$

и

$$[(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)) \mathbf{H}^{\perp}(h)] = \frac{\omega}{2\pi c} \left(-\mathbf{E}^{\perp}(h) - \frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{J}^{\perp}(h) \right). \quad (44.30)$$

Образуя векторное произведение $(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))$ и (44.29) и исключая с помощью (44.30) магнитное поле, получаем

$$-(\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))^2 \mathbf{E}^{\perp}(h) = \left(\frac{\omega}{2\pi c} \right)^2 \left(-\mathbf{E}^{\perp}(h) - \frac{4\pi i}{\omega} \mathbf{J}^{\perp}(h) \right), \quad (44.31)$$

$$\mathbf{E}^{\perp}(h) = \left\{ \frac{-\frac{4\pi i}{\omega}}{1 - \frac{4\pi^2 c^2 (\mathbf{y} + \mathbf{y}(h))^2}{\omega^2}} \right\} \mathbf{J}^{\perp}(h). \quad (44.32)$$

Первый член каждого из рядов (44.25) и (44.26) содержит фазовый множитель

$$\exp\{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} - i\omega t\}$$

и выражает макроскопическое значение соответствующего поля. Будем обозначать постоянную амплитуду макроскопического поля чертой сверху. Таким образом, запишем макроскопическое электрическое поле в виде

$$\bar{\mathbf{E}}^\perp \exp\{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} - i\omega t\}, \quad (44.33)$$

где, как следует из (44.32),

$$\bar{\mathbf{E}}^\perp = \mathbf{E}^\perp(0) = \frac{-\frac{4\pi i}{\omega}}{1 - \frac{4\pi^2 c^2 y^2}{\omega^2}} \mathbf{J}^\perp(0). \quad (44.34)$$

Диэлектрическая поляризация, вызываемая движением ионов, имеет вид

$$\bar{\mathbf{P}} \exp\{2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} - i\omega t\}, \quad (44.35)$$

где амплитуда равна

$$\bar{\mathbf{P}} = \frac{1}{v_a} \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \mathbf{w}(k). \quad (44.36)$$

Сопоставляя с (44.22), найдем

$$\mathbf{J}(0) = -i\omega \bar{\mathbf{P}}, \quad (44.37)$$

откуда после вычитания части, параллельной \mathbf{y} , получаем

$$\mathbf{J}^\perp(0) = -i\omega \left\{ \bar{\mathbf{P}} - \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \bar{\mathbf{P}} \right) \right\}. \quad (44.38)$$

Поэтому (44.34) может быть также записано в виде

$$\bar{\mathbf{E}}^\perp = 4\pi \left\{ \frac{4\pi^2 c^2 y^2}{\omega^2} - 1 \right\}^{-1} \left\{ \bar{\mathbf{P}} - \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \bar{\mathbf{P}} \right) \right\}. \quad (44.39)$$

Макроскопическое значение продольного поля совпадает с макроскопическим полем, рассмотренным в гл. 5. Поэтому из (30.26) следует

$$\bar{\mathbf{E}}^\parallel = -4\pi \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \bar{\mathbf{P}} \right). \quad (44.40)$$

Складывая (44.39) и (44.40), получаем для амплитуды макроскопического электрического поля

$$\bar{\mathbf{E}} = \bar{\mathbf{E}}^\perp + \bar{\mathbf{E}}^\parallel = \frac{4\pi}{(n^2 - 1)} \left\{ \bar{\mathbf{P}} - n^2 \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \left(\frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \bar{\mathbf{P}} \right) \right\}, \quad (44.41)$$

где

$$n = \frac{2\pi c |\mathbf{y}|}{\omega},$$

очевидно, показатель преломления рассматриваемой оптической волны.

Уравнение (44.41) является основным уравнением оптики кристаллов (ср. Приложение VIII). При рассмотрении плоских оптических волн этим уравнением можно заменить макроскопические уравнения Максвелла в диэлектрической среде. Действительно, легко проверить, что для плоских волн уравнения Максвелла сводятся к уравнению (44.41).

До сих пор мы рассматривали только поле, создаваемое ионами, движущимися в соответствии с (44.19). Как мы увидим, уравнение (44.18), определяющее движение ионов, приводит к дисперсионной формуле. В Приложении IX показано, что эта дисперсионная формула вместе с основным уравнением (44.41) полностью описывает оптические волны. Таким образом, мы получим теорию оптических волн, совершенно не связанную с феноменологическими соображениями.

Подставим (44.19) в уравнения движения (44.18). Поскольку эти уравнения совпадают [за исключением последнего члена в (44.18)] с соответствующими уравнениями, лежащими в основе рассмотрения § 31, то после умножения их на

$$- \frac{1}{\sqrt{m_k}} \exp \left\{ - 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\frac{t}{k} \right) + i\omega t \right\}$$

они могут быть непосредственно сравнены с (31.19) и, следовательно, записаны в виде

$$\begin{aligned} \omega^2 w_n(k) = & \sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta} \left(\frac{\mathbf{y}'}{kk'} \right) \omega_\beta(k') - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \bar{E}_\alpha^\parallel - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \times \\ & \times \exp \left\{ - 2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x} \left(\frac{t}{k} \right) + i\omega t \right\} \times \\ & \times \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} \left(\frac{t}{k} \right)} \left\{ E_\alpha^\perp(\mathbf{x}) - \left(\text{поперечное поле в } \mathbf{x} \text{ от } \left(\frac{t}{k} \right)_\alpha \right) \right\}. \quad (44.42) \end{aligned}$$

Представляя $E^\perp(\mathbf{x})$ в виде ряда [см. (44.25)] и отделяя первый член, можно переписать (44.42) в виде

$$\begin{aligned} \omega^2 w_a(k) = & \sum_{k'\beta} \bar{C}_{a\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right) w_\beta(k') - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \bar{E}_a - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \times \\ & \times \exp \left\{ -2\pi i \mathbf{y} \mathbf{x} \left(\frac{l}{k} \right) + i\omega t \right\} \times \\ & \times \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} \left(\frac{l}{k} \right)} \left\{ \sum_{h \neq 0} E_a^1(h) \exp [2\pi i (\mathbf{y} + \mathbf{y}(h)) \mathbf{x} - i\omega t] - \right. \\ & \left. - \left(\text{поперечное поле в } \mathbf{x} \text{ от } \left(\frac{l}{k} \right)_a \right) \right\}. \quad (44.43) \end{aligned}$$

Последний член в (44.43) выражает действие поперечной части внутреннего поля. Внутреннее поле, которое рассматривалось в гл. 5 и заключено в коэффициентах $\bar{C}_{a\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right)$, в действительности представляет собой только продольную часть внутреннего поля или его значение в электростатическом приближении. Последний член представляет собой поправку, обусловленную эффектом запаздывания. Напомним, что внутреннее поле — это та часть электрического поля, которая определяется локальными условиями; иными словами, оно определяет ту часть электрического взаимодействия, которая существенна в ограниченной области. До тех пор, пока время, необходимое для прохождения такого расстояния со скоростью света c , мало по сравнению с периодом рассматриваемых колебаний, последним членом в (44.43) можно пренебрегать. Для расстояний порядка 10^{-8} — 10^{-7} см требуемое время порядка 10^{-17} сек, тогда как период колебаний оптической волны в инфракрасной области имеет, грубо, порядок 10^{-13} сек. Поэтому для нашей цели последним членом в уравнении (44.43) можно пренебречь, и оно может быть записано в виде

$$\omega^2 w_a(k) = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{a\beta} \left(\frac{\mathbf{y}}{kk'} \right) w_\beta(k') - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \bar{E}_a. \quad (44.44)$$

Это уравнение приводит к дисперсионной формуле, по существу аналогичной формуле, полученной ранее в § 33 и 34 с помощью феноменологического выражения для плотности энергии. Так, подставляя (33.3), (34.7)—(34.9) в уравнение (33.22) феноменологической теории, найдем, что указанное уравнение можно записать в виде

$$\omega^2 (\sqrt{v_a} \bar{w}_a(k)) = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{a\beta}^{(0)}(kk') (\sqrt{v_a} \bar{w}_\beta(k')) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \bar{E}_a. \quad (44.45)$$

Мы видим, что уравнения (44.45) и (44.44) почти совпадают. В частности, $\sqrt{v_a} \bar{w}(k)$ имеет тот же смысл, что и $\mathbf{w}(k)$ [см. (33.3) и (33.21)];

обе эти величины выражают приведенное смещение ионов. Единственным различием между этими уравнениями является замена коэффициентов $\bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ в (44.44) на их длинноволновые пределы $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ ($= \lim_{y \rightarrow \infty} \bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$) в (44.45). Уравнение (44.45), а следовательно, и выведенная из него дисперсионная формула (33.37) не зависят от волнового числа y . Это является принципиальным недостатком феноменологической теории, так как использование плотности энергии (33.1) прямо подразумевает полную микроскопическую однородность, что, разумеется, лишь приближенно справедливо для действительной оптической волны. Таким образом, дисперсионная формула, рассмотренная в § 33 и 34, справедлива, строго говоря, только в предельном случае бесконечно длинных волн.

Длины оптических волн в инфракрасной области столь велики (они превышают постоянную решетки в $\sim 10^5$ раз), что разница между коэффициентами $\bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right)$ и $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$ весьма мала. Однако благодаря этой разнице уравнение (44.44) приводит к дисперсионной формуле, которая может описать оптический эффект особого типа, а именно оптическое вращение (см. Приложение IX). Рассматривая E_a в (44.44) как наложенное внешнее поле (ср. § 31), можно, исходя из (44.44), написать дисперсионную формулу, следуя методике § 33. По аналогии с (33.14) рассмотрим систему линейных однородных уравнений, получающихся из (44.44) путем отбрасывания последнего члена. Эта система имеет $3n$ независимых решений для каждого y . Соответствующие частоты являются решениями секулярного уравнения

$$\left| \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} - \bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \right| = 0. \quad (44.46)$$

Обозначим эти частоты (по поводу обозначений см. § 24) через $\bar{\omega} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$, $j = 1, 2, \dots, 3n$, где черточка над ω введена для того, чтобы отличать решения системы однородных уравнений от решений системы (44.44). Для данной частоты $\bar{\omega} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ $3n$ величин $\bar{w}_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$, $k = 0, 1, \dots, n-1$, тождественно удовлетворяют уравнениям¹⁾

$$\bar{\omega}^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) \bar{w}_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) \bar{w}_\beta \left(k' \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (44.47)$$

¹⁾ Не следует смешивать $\bar{w}_\alpha \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ с величинами $\bar{w}_\alpha(k)$, входящими в (44.45).

Из (31.25) следует, что коэффициенты $\bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ k' \\ j' \end{smallmatrix} \right)$ образуют эрмитову матрицу $3l \times 3l$. Поэтому все частоты вещественны, и решения можно выбрать так, чтобы было (ср. § 38)

$$\sum_{ka} \bar{w}_a \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) \bar{w}_a^* \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{smallmatrix} \right) = \delta_{jj'}, \quad \sum_j \bar{w}_a \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) \bar{w}_\beta^* \left(k' \begin{smallmatrix} \mathbf{y}' \\ j' \end{smallmatrix} \right) = \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}, \quad (44.48)$$

и

$$\bar{w}^* \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) = \bar{w} \left(k \begin{smallmatrix} -\mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right). \quad (44.49)$$

Следуя методу, изложенному в § 33, запишем решение неоднородного уравнения (44.44) в виде линейной комбинации $3l$ решений однородных уравнений

$$\mathbf{w}(k) = \sum_j a_j \bar{\mathbf{w}} \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right). \quad (44.50)$$

Подставляя (44.50) в (44.44) и используя (44.47), получаем

$$\omega^2 \sum_j a_j \bar{w}_a \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) = \sum_j a_j \bar{\omega}^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) \bar{w}_a \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) - \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \bar{E}_a. \quad (44.51)$$

Умножая это уравнение на $\bar{w}_\alpha^* \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ и суммируя по k, α с использованием (44.48), найдем

$$a_j = \frac{1}{\bar{\omega}^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega^2} \left\{ \sum_{ka} \frac{e_k \bar{w}_\alpha^* \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)}{\sqrt{m_k}} \right\} \bar{E}_a. \quad (44.52)$$

Диэлектрическая поляризация легко получается из (44.50) и (44.52) согласно (44.36); таким образом, находим

$$\bar{P}_\alpha = \frac{1}{v_a} \sum_k \frac{e_k w_\alpha(k)}{\sqrt{m_k}} = \sum_\beta a_{\alpha\beta}(\mathbf{y}, \omega) \bar{E}_\beta, \quad (44.53)$$

где

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta}(\mathbf{y}, \omega) &= \\ &= \frac{1}{v_a} \sum_j \left(\bar{\omega}^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega^2 \right)^{-1} \left\{ \sum_{k'} \frac{e_{k'} \bar{w}_\beta^* \left(k' \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)}{\sqrt{m_{k'}}} \right\} \left\{ \sum_k \frac{e_k \bar{w}_\alpha \left(k \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)}{\sqrt{m_k}} \right\} \end{aligned} \quad (44.54)$$

есть тензор диэлектрической восприимчивости; заметим, что он зависит как от волнового числа \mathbf{y} , так и от частоты.

Из (44.54) ясно, что тензор восприимчивости является эрмитовым:

$$a_{\alpha\beta}(\mathbf{y}, \omega) = a_{\beta\alpha}^*(\mathbf{y}, \omega). \quad (44.55)$$

Кроме того, в силу (44.49)

$$a_{\alpha\beta}(-\mathbf{y}, \omega) = a_{\alpha\beta}^*(\mathbf{y}, \omega). \quad (44.56)$$

Поэтому если разложить $a_{\alpha\beta}(\mathbf{y}, \omega)$ в ряд по степеням \mathbf{y} , то четные и нечетные члены должны быть вещественными и мнимыми соответственно. Разбивая тензор на его вещественную и мнимую части, имеем

$$a_{\alpha\beta}(\mathbf{y}, \omega) = a_{\alpha\beta}^R(\mathbf{y}, \omega) + i a_{\alpha\beta}^I(\mathbf{y}, \omega), \quad (44.57)$$

где члены правой части выражаются в виде рядов

$$a_{\alpha\beta}^R(\mathbf{y}, \omega) = a_{\alpha\beta}(\omega) + \frac{1}{2} \sum_{\gamma\lambda} a_{\alpha\beta, \gamma\lambda}(\omega) y_\gamma y_\lambda + \dots, \quad (44.58)$$

$$a_{\alpha\beta}^I(\mathbf{y}, \omega) = \sum_{\gamma} a_{\alpha\beta, \gamma}(\omega) y_\gamma + \dots \quad (44.59)$$

Поскольку главный член $a_{\alpha\beta}^I(\mathbf{y}, \omega)$ линеен относительно волнового числа, то для оптических волн в инфракрасной области мнимая часть очень мала по сравнению с вещественной. Из (44.55) следует, что $a_{\alpha\beta}^R$ — симметричный тензор, а $a_{\alpha\beta}^I$ — антисимметричный тензор. Поэтому (44.53) можно переписать в виде

$$D_\alpha = E_\alpha + 4\pi \bar{P}_\alpha = \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta + i [\mathbf{EG}]_\alpha, \quad (44.60)$$

где

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi a_{\alpha\beta}^R(\mathbf{y}, \omega) = \varepsilon_{\beta\alpha} \quad (44.61)$$

и

$$G_1 = 4\pi a_{23}^I(\mathbf{y}, \omega) = -4\pi a_{32}^I(\mathbf{y}, \omega) \text{ и т. д.} \quad (44.62)$$

Величина \mathbf{G} известна под названием вектора гирации. В Приложении IX показано, что вещественный диэлектрический тензор $\varepsilon_{\alpha\beta}$ и вектор гирации \mathbf{G} обуславливают, соответственно, явления двойного преломления и оптического вращения.

Ряды (44.58) и (44.59) можно представить в явном виде, если иметь выражения $\bar{\omega}^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ и $\bar{\mathbf{w}} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ в виде рядов по степеням \mathbf{y} . Написав [см. (31.20)]

$$\bar{C}_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ kk' \end{smallmatrix} \right) = \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') + i \sum_{\gamma} \bar{C}_{\alpha\beta, \gamma}^{(1)}(kk') y_\gamma + \dots, \quad (44.63)$$

можно получить ряды для $\bar{\omega}^2 \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right)$ и $\bar{\mathbf{w}} \left(k \left| \begin{smallmatrix} \mathbf{y} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ из однородных уравнений (44.47) методом возмущений. Так, если $\bar{\omega}^2(j)$ и $\bar{\mathbf{w}}(k | j)$ представляют собой решения уравнений (44.47) в пределе $\mathbf{y} = 0$, т. е. если

$$\bar{\omega}^2(j) \bar{w}_a(k|j) = \sum_{k'\beta} \bar{C}_{a\beta}^{(0)}(kk') \bar{w}_\beta(k'|j), \quad (44.64)$$

то легко убедиться, что метод возмущений дает

$$\bar{\omega}^2\left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix}\right) = \bar{\omega}^2(j) + i \sum_{\gamma} \left[\sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} \bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') \bar{w}_\alpha(k|j) \bar{w}_\beta(k'|j) \gamma_{\gamma} + \dots \right], \quad (44.65)$$

$$\begin{aligned} \bar{w}_a\left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix}\right) &= \bar{w}_a(k|j) + \\ &+ i \sum_{\gamma} \left\{ \sum_{j'} \frac{\sum_{k'k''} \sum_{\mu\nu} \bar{C}_{\mu\nu,\gamma}^{(1)}(k'k'') \bar{w}_\mu(k'|j) \bar{w}_\nu(k''|j)}{\bar{\omega}^2(j) - \bar{\omega}^2(j')} \bar{w}_a(k'|j) \right\} \gamma_{\gamma} + \dots \end{aligned} \quad (44.66)$$

Отметим, что в вышеприведенных формулах все величины $\bar{\omega}^2(j)$, $\bar{w}(k|j)$, $\bar{C}_{a\beta}^{(0)}(kk')$, $\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk')$... вещественны (см. § 31).

При рассмотрении оптических волн в инфракрасной области достаточно удержать только главный член как в (44.58), так и в (44.59). В этом приближении $a_{\alpha\beta}^R$ получается путем непосредственной замены $\bar{\omega}^2\left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix}\right)$ и $\bar{w}\left(\begin{matrix} \mathbf{y} \\ j \end{matrix}\right)$ в (44.54) на $\bar{\omega}^2(j)$ и $\bar{w}(k|j)$; иными словами, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ имеет значение, соответствующее длинноволновому пределу $\omega = 0$. Таким образом, формула для $\varepsilon_{\alpha\beta}$ идентична дисперсионной формуле, полученной ранее в § 33 и 34. С другой стороны, вектор гирации \mathbf{G} получается, если разложить (44.54) в ряд с помощью разложений (44.65) и (44.66) и выписать все линейные члены. С помощью соотношения [см. (26.4) и § 31]

$$\bar{C}_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(kk') = -\bar{C}_{\beta\alpha,\gamma}^{(1)}(k'k) \quad (44.67)$$

находим после некоторых упрощений

$$\begin{aligned} G_1 &= -\frac{4\pi}{v_a} \sum_{\gamma} \gamma_{\gamma} \sum_j \sum_{j'} \frac{1}{(\bar{\omega}^2(j) - \omega^2)(\bar{\omega}^2(j') - \omega^2)} \times \\ &\times \left\{ \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} \bar{w}_2(k|j) \right\} \left\{ \sum_{k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} \bar{w}_3(k'|j') \right\} \times \\ &\times \left\{ \sum_{k''\mu} \sum_{k'''\nu} \bar{w}_\mu(k''|j) \bar{C}_{\mu\nu,\gamma}^{(1)}(k''k''') \bar{w}_\nu(k'''|j') \right\}, \quad (44.68) \end{aligned}$$

а остальные компоненты могут быть получены путем циклической перестановки индексов 2 и 3 в правой части. Согласно (44.67), выражение в правой части меняет знак при перестановке индексов

2 и 3. Следовательно, (44.68) можно выразить также и в векторной форме

$$\mathbf{G} = -\frac{2\pi}{v_a} \sum_j y_j \sum_j \sum_{j'} \frac{1}{(\bar{\omega}^2(j) - \omega^2)(\bar{\omega}^2(j') - \omega^2)} \times \\ \times \left\{ \sum_k \sum_{k'} \frac{e_k e_{k'}}{(m_k m_{k'})^{1/2}} [\bar{\mathbf{w}}(k|j) \times \bar{\mathbf{w}}(k'|j')] \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_{k'' \mu} \sum_{k''' \nu} \bar{w}_\mu(k''|j) \bar{C}_{\mu\nu}^{(1)}(k'' k''') \bar{w}_\nu(k'''|j') \right\}. \quad (44.69)$$

Как мы видели, если пренебречь поперечным электромагнитным полем, динамика системы может быть описана с помощью потенциальной функции. Соответствующие нормальные колебания, рассмотренные нами в гл. 5, описывают в основном свободные осцилляции нормальных координат, отвечающие потенциальной функции Φ . В этом приближении использование квантовой механики вместо классической влияет на нормальные колебания лишь постольку, поскольку нормальные координаты должны рассматриваться как квантовомеханические переменные. Вышеприведенное рассмотрение учитывает классическим образом то обстоятельство, что такое нормальное колебание испускает поперечное электромагнитное поле и, в свою очередь, видоизменяется последним; с учетом этого видоизменения нормальное колебание представляет собой оптическую волну. Можно показать [1], что если в качестве поля, действующего на нормальные координаты (рассматриваемые теперь квантовомеханически), принять то же поперечное электромагнитное поле, что и в классическом рассмотрении, то квантовомеханические ионные токи, индуцированные полем, совпадают со значениями, получающимися из классического рассмотрения. Таким образом, из этого следует, что квантовомеханическое рассмотрение движения ионов оставляет результаты вышеизложенной классической теории совершенно неизменными.

§ 45. Локальное рассмотрение оптических эффектов

Такая же формула для диэлектрического тензора $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$, какая получается из микроскопической теории, может быть получена также с помощью результатов, установленных в гл. 4. Там были получены некоторые общие формулы, относящиеся к оптическим эффектам молекулярной системы, находящейся под действием электромагнитной волны, длина которой велика по сравнению с размерами молекулярной системы. Дисперсионная формула для кристалла по существу есть локальное соотношение, т. е. она связывает макроскопическое поле с диэлектрической поляризацией в одной и той же точке (в макроскопическом смысле). Поэтому можно

непосредственно применить общие формулы гл. 4 к выводу дисперсионной формулы для кристалла, если произвольная локальная часть кристалла ведет себя практически как независимая система, и если макроскопическое поле оказывает на эту локальную часть практически такое же действие, как наложенное внешнее поле. Это действительно имеет место, как мы видели в связи с интерпретацией уравнения первого порядка (31.34); итак, мы убедились, что если макроскопическое поле интерпретировать как поле, наложенное извне на локальную часть кристалла (малую по сравнению с длиной волны), то последняя, с динамической точки зрения, практически не связана с остальной частью кристалла. Напомним, кроме того, что благодаря отделению макроскопического поля возвращающие силы, возникающие в результате локально однородной внутренней деформации, определяются коэффициентами $\bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, а не коэффициентами $C_{\alpha\beta}^{(0)}(kk')$, которые для ионных решеток расходятся. Если ввести для такой локальной части кристалла нормальные координаты так, как указывалось в § 38, то внутренняя деформация описывается координатами $Q_j^{(0)}$ для равного нулю волнового числа. Таким образом, определяя координаты $Q_j^{(0)}$, следует лишь заменить уравнение (38.24) для случая $y = 0$ на

$$\sum_{k'\beta} \bar{C}_{\alpha\beta}^{(0)}(kk') e_{\beta} \left(k' \middle| j \right)^{(0)} = \omega^2 \left(j \right)^{(0)} e_{\alpha} \left(k \middle| j \right)^{(0)}. \quad (45.1)$$

[В этой связи следует лишь напомнить соотношение между волнами в решетке и нормальными координатами, рассмотренное в § 38; отметим, в частности, что коэффициенты $D_{\alpha\beta} \left(\frac{y}{kk'} \right)$ и $C_{\alpha\beta} \left(\frac{y}{kk'} \right)$ отличаются друг от друга только фазовым множителем, который при $y = 0$ сводится к единице.] Легко сообразить, что это определение для $Q_j^{(0)}$ в точности согласуется с тем, которое уже было введено в § 42 применительно к статическим явлениям.

Применим теперь результаты гл. 4 к локальному участку из N ячеек ионной решетки, используя модель жесткого иона, как и в предыдущем параграфе. В этом случае полный электрический момент

$$\mathbf{M} = \sum_k e_k \mathbf{u} \left(k \right)^{(l)} \quad (45.2)$$

линеен относительно ядерных смещений. Следовательно, разложение в ряд (39.11) для электрического момента N ячеек сводится к

$$\delta M_{\alpha} = \sqrt{N} \sum_j M_{\alpha} \left(j \right)^{(0)} Q_j^{(0)}. \quad (45.3)$$

С помощью (45.2) находим [по поводу обозначений см. (23.1) и (23.3)]

$$M_{\alpha,\beta}(k) = M_{\alpha,\beta} \begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix} = e_k \delta_{\alpha\beta}. \quad (45.4)$$

Таким образом, из (39.13) следует, что коэффициенты в (45.3) равны

$$M_{\alpha}^i \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} = \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} e_{\alpha} \left(k \begin{vmatrix} 0 \\ j \end{vmatrix} \right). \quad (45.5)$$

Поскольку (45.3) содержит только линейные члены, то в этом случае мы имеем дисперсию только первого порядка (см. § 21), причем частоты перехода равны $\pm \omega \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$. Поэтому поляризуемость дается непосредственно формулой (21.12)

$$\begin{aligned} \{P_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\text{ср.}} &= N \sum \frac{M_{\alpha} \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} M_{\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} - \omega^2} = \\ &= N \sum_j \frac{1}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} - \omega^2} \left\{ \sum_k \frac{e_k e_{\alpha} \left(k \begin{vmatrix} 0 \\ j \end{vmatrix} \right)}{\sqrt{m_k}} \right\} \left\{ \sum_{k'} \frac{e_{k'} e_{\beta} \left(k' \begin{vmatrix} 0 \\ j \end{vmatrix} \right)}{\sqrt{m_{k'}}} \right\}, \end{aligned} \quad (45.6)$$

где член в (21.12), описывающий электронную поляризацию, обращается в нуль в силу допущения о жесткости ионов. Деля (45.6) на объем Nv_{α} , получаем для диэлектрической восприимчивости

$$a_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{v_{\alpha}} \sum_j \frac{1}{\omega^2 \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix} - \omega^2} \left\{ \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} e_{\alpha} \left(k \begin{vmatrix} 0 \\ j \end{vmatrix} \right) \right\} \left\{ \sum_{k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} e_{\beta} \left(k' \begin{vmatrix} 0 \\ j \end{vmatrix} \right) \right\}. \quad (45.7)$$

Эта формула полностью эквивалентна формуле для диэлектрического тензора, полученной в предыдущем параграфе, а также результатам § 33 и 34. Так, подставляя (34.7)—(34.9) и (33.3) в (33.14) и (33.18), непосредственно убеждаемся, что полученная там дисперсионная формула совпадает с (45.7)¹⁾.

¹⁾ Тот факт, что резонансными являются только предельные частоты колебаний, отвечающие бесконечно длинным волнам ($y = 0$), связан с трансляционной симметрией кристалла. В неидеальных кристаллах, а также смешанных кристаллах (твердых растворах), где в силу отсутствия строгой трансляционной симметрии нормальные колебания не являются плоскими волнами, оптически активными оказываются все частоты. Это приводит к резонансу в непрерывном спектре и к слабому поглощению во всей области частот колебаний кристаллической решетки [см. Ли и Фшиц И. М., ЖЭТФ, 12, 117 (1942)]. Частотная зависимость поглощения, найденная в ряде предельных случаев, зависит от закона дисперсии внутри каждой из ветвей колебаний. — *Прим. ред.*

По сравнению с методом локального рассмотрения метод микроскопического рассмотрения дает более глубокое понимание детального механизма преломления и, кроме того, позволяет объяснить эффекты, существенно связанные с конечностью длины оптической волны, как, например, оптическое вращение. Однако микроскопическому методу недостает гибкости и он очень сложен. Этот метод прежде всего требует точно определенной модели (например, жесткие ионы, поляризуемые ионы), а вследствие его сложности его нелегко приспособить к рассмотрению более трудных задач. В последующих параграфах мы обсудим более сложные оптические эффекты на основе вышеизложенного метода локального рассмотрения.

§ 46. Влияние ангармонического потенциала на дисперсию

Дисперсионная формула (45.7) для структур решеток общего типа аналогична дисперсионной формуле (7.5) для изотропных двухатомных кристаллов; единственным отличием является наличие в первой из этих формул, в общем случае, более чем одной дисперсионной частоты. В § 10 было показано, что формула такого типа дает правильное описание оптической дисперсии только для частот, не слишком близких к дисперсионным частотам. Кроме того, в дополнение к (45.7) имеется антиэрмитова диэлектрическая восприимчивость, которая легко получается с помощью подстановки (45.3) и (45.5) в (21.13):

$$\{R_{\alpha\beta}^{vv}(\omega)\}_{\text{ср.}} = \frac{i\pi}{2v_{\alpha}} \sum_j \frac{1}{\omega_j^{(0)}} \left\{ \sum_k \frac{e_k}{\sqrt{m_k}} e_{\alpha} \left(k \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) \right\} \times \\ \times \left\{ \sum_{k'} \frac{e_{k'}}{\sqrt{m_{k'}}} e_{\beta} \left(k' \begin{matrix} 0 \\ j \end{matrix} \right) \right\} \left\{ \delta \left(\omega + \omega_j^{(0)} \right) - \delta \left(\omega - \omega_j^{(0)} \right) \right\}. \quad (46.1)$$

Эта формула дает бесконечно резкие линии поглощения при дисперсионных частотах $\omega_j^{(0)}$, что также противоречит результатам эксперимента, которые мы привели в § 10.

В § 10 отмечалось, что неприменимость теоретических формул вблизи дисперсионных частот является следствием гармонического приближения. В гармоническом приближении мы пренебрегаем в потенциальной функции всеми членами третьего и более высоких порядков, в результате чего движение решетки может быть разложено на независимые нормальные колебания. В действительности члены более высоких порядков в потенциальной функции (называемые обычно ангармоническими членами) обуславливают связь между различными нормальными колебаниями. Как было объяснено в § 10, особенно сильного влияния этой связи на оптические волны следует ожидать вблизи дисперсионных частот. В широком смысле

экспериментальные данные свидетельствуют об уширении линий поглощения при дисперсионных частотах $\omega \binom{0}{j}$. Аналогичное уширение спектральных линий молекул газов обусловлено, как известно, различными способами, которыми молекула может обмениваться энергией со своим окружением (например, спонтанное излучение, межмолекулярные столкновения). Аналогичным образом в кристалле ангармонический потенциал обеспечивает «канал» для обмена энергией между дисперсионными осцилляторами и прочими нормальными колебаниями.

Влияние ангармонического потенциала на дисперсию исследовали Паули [2], Борн и Блэкман [3], Блэкман [4], Барнес, Браттэйн и Зейтц [5]. Паули рассмотрел эту проблему до того, как была экспериментально установлена вторичная структура дисперсии (см. § 10). Используя линейную цепочку из чередующихся положительных и отрицательных ионов одинаковой массы, Паули получил дисперсионную формулу, совпадающую с введенной *ad hoc* формулой (10.6). Поскольку эта формула не может объяснить появления наблюдаемой вторичной структуры, Борн и Блэкман, исходя также из линейной модели, обобщили рассмотрение Паули на случай ионов с неравными массами. Полученный ими результат по-прежнему аналогичен (10.6), с той, однако, существенной разницей, что постоянная затухания является теперь функцией частоты ω . Вообще говоря, их результат совместим с наличием вторичной структуры. Дальнейшее обобщение теории на трехмерную модель, произведенное Блэкманом, привело в основном к тому же выводу. В то время как упомянутые авторы исходили из классической механики, Барнес, Браттэйн и Зейтц развили квантовомеханическую теорию. Их рассмотрение показывает, что на резкие линии поглощения должно быть наложено непрерывное поглощение. Иными словами, их результат совместим с наличием поглощения при частотах, отличных от дисперсионных частот $\omega \binom{0}{j}$, но все еще предполагает бесконечно резкие линии поглощения при самих дисперсионных частотах. Это слабое место их теории является следствием применения обычной теории возмущений второго порядка к случаю, когда энергетический спектр практически непрерывен. Ниже мы попытаемся дать более удовлетворительное квантовомеханическое рассмотрение этой проблемы на основе метода, впервые развитого Вайскопфом и Вигнером [6].

Рассмотрим конечный объем кристалла, состоящий из N ячеек решетки и находящийся под действием макроскопического поля

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^* e^{i\omega t}. \quad (46.2)$$

Согласно методу локального рассмотрения, следует считать $\mathbf{E}(t)$ наложенным внешним полем; таким образом, при наличии $\mathbf{E}(t)$

к гамильтониану N ячеек следует добавить член, описывающий взаимодействие

$$E(t) \left\{ \sqrt{N} \sum_j \mathbf{M}^{(j)} Q^{(j)} \right\}. \quad (46.3)$$

Здесь мы выразили электрический момент с помощью разложения (39.11) и пренебрегли всеми членами второго и более высоких порядков. (Связанное с этим приближение включает в качестве частного случая модель жесткого иона.)

С помощью (39.2) можно непосредственно написать ангармонический потенциал для N ячеек

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{y_j} \sum_{y'_j} \sum_{y''_j} \Delta(y + y' + y'') \Phi \left(\begin{matrix} y & y' & y'' \\ j & j' & j'' \end{matrix} \right) Q^{(y)} Q^{(y')} Q^{(y'')} + \\ & + \frac{1}{24} \frac{1}{N} \sum_{y_j} \sum_{y'_j} \sum_{y''_j} \sum_{y'''_j} \Delta(y + y' + y'' + y''') \times \\ & \times \Phi \left(\begin{matrix} y & y' & y'' & y''' \\ j & j' & j'' & j''' \end{matrix} \right) Q^{(y)} Q^{(y')} Q^{(y'')} Q^{(y''')}, \quad (46.4) \end{aligned}$$

где коэффициенты определены в (39.9). Заметим, что в приближении, выражаемом формулой (46.3), только нормальные колебания $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$ непосредственно взаимодействуют с полем и определяют индуцированную поляризацию. Следовательно, в этой связи остальные осцилляторы (нормальные колебания) по существу играют роль вязкой среды, диссипирующей энергию дисперсионных осцилляторов $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$, приводимых в движение полем. Таким образом, влияние членов в (46.4), не содержащих $Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$, сводится к некоторому изменению характера этих диссипирующих осцилляторов; в первом приближении этими членами можно пренебречь. Из числа остальных членов, входящих в (46.4), следует учитывать только члены, линейные относительно $Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$, так как можно показать, что влияние прочих членов на результат сводится только к появлению в нем поправочных членов, пропорциональных величине $1/\sqrt{N}$ или ее более высоким степеням. Кроме того, различные дисперсионные осцилляторы могут влиять друг на друга лишь косвенно, через диссипирующие осцилляторы; благодаря большому числу последних этими эффектами можно пренебречь. Следовательно, можно рассматривать отдельно диэлектрическую поляризацию, обусловленную каждым из дисперсионных осцилляторов. Таким образом, при рассмотрении вклада, вносимого некоторым осциллятором, можно использовать

ангармонический потенциал

$$\begin{aligned} \Phi_j^A = & \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{N}} Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \sum_{y_j'}^N \sum_{y_j''}^N \Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}') \Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 & y & y' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y'' \\ j'' \end{smallmatrix} \right) + \\ & + \frac{1}{6} \frac{1}{\sqrt{N}} Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \sum_{y_j'}^N \sum_{y_j''}^N \sum_{y_j'''}^N \Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \mathbf{y}'') \times \\ & \times \Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 & y & y' & y'' \\ j & j' & j'' & j''' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y'' \\ j'' \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y''' \\ j''' \end{smallmatrix} \right) + \dots, \end{aligned} \quad (46.5)$$

где мы воспользовались тем, что $\Delta(\mathbf{y} + \mathbf{y}' + \dots) \Phi \left(\begin{smallmatrix} y & y' & \dots \\ j & j' & \dots \end{smallmatrix} \right)$ совершенно симметрично по индексам $\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right), \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j' \end{smallmatrix} \right), \dots$ (см. § 39).

Ниже будет рассмотрено совместное влияние ангармонического потенциала (46.5) и электрического взаимодействия (46.3) с помощью метода возмущений, аналогичного примененному Вайскопфом и Вигнером. Изложим этот метод.

В общем случае, если функции

$$\psi_n = e^{-i\omega_n t} \varphi_n \quad (\hbar \omega_n = E_n)$$

представляют собой нормированные зависящие от времени решения уравнения Шредингера

$$H^0 \psi_n = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n,$$

то решения возмущенного волнового уравнения

$$(H^0 + H') \Phi = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi$$

могут быть выражены через функции ψ_n следующим образом:

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n. \quad (46.6)$$

Как известно, коэффициенты a_n являются функциями времени, удовлетворяющими уравнениям

$$i \hbar \frac{d a_n}{d t} = \sum_{n'} \langle n | H' | n' \rangle a_{n'} \exp \{i(\omega_n - \omega_{n'}) t\}, \quad (46.7)$$

где $\langle n | H' | n' \rangle$ — матричный элемент возмущения H' , образованный с помощью φ_n^* и $\varphi_{n'}$. Для простоты поясним вначале метод Вайскопфа и Вигнера на примере вычисления времени жизни состояния ψ_0 при наличии возмущения H' . Представляя волновую функцию этого состояния в виде (46.6), имеем начальные условия

$$a_0 = 1, \quad a_n = 0 \quad (n \neq 0) \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (46.8)$$

т. е. мы знаем, что при $t = 0$ система находится в состоянии ψ_0 . Следуя Вайскопфу и Вигнеру, попробуем решить уравнения (46.7), полагая

$$a_0 = e^{-\Gamma t}, \quad (46.9)$$

где $1/2 \Gamma$ — время убывания вероятности в e раз по сравнению с ее значением при $t = 0$, или *время жизни*. Кроме того, в уравнениях для $n \neq 0$ сохраним в правой части только член, содержащий a_0 (возмущение первого порядка). Таким образом, уравнения для $n \neq 0$ принимают вид

$$i \hbar \frac{d a_n}{d t} = \langle n | H' | 0 \rangle \exp \{ -\Gamma t + i(\omega_n - \omega_0) t \} \quad (n \neq 0). \quad (46.10)$$

Имея в виду начальные условия (46.8), проинтегрируем (46.10) по t от $t = 0$, что дает

$$a_n = -\frac{i}{\hbar} \frac{\exp[-\Gamma t + i(\omega_n - \omega_0)t] - 1}{-\Gamma + i(\omega_n - \omega_0)} \langle n | H' | 0 \rangle \quad (n \neq 0). \quad (46.11)$$

Предстоит еще рассмотреть уравнение (46.7) для $n = 0$. После подстановки (46.9) и (46.11) это уравнение сводится к следующему:

$$\Gamma = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{n'} \frac{1 - \exp[\Gamma t - i(\omega_{n'} - \omega_0)t]}{i(\omega_{n'} - \omega_0) - \Gamma} |\langle n' | H' | 0 \rangle|^2. \quad (46.12)$$

Очевидно, что полученное равенство может выполняться лишь в том случае, если выражение в правой части является постоянной, не зависящей от t . Это справедливо лишь при обстоятельствах, на которых мы сейчас остановимся.

Решение Вайскопфа—Вигнера предназначено для тех случаев, когда состояния n' образуют практически непрерывный энергетический спектр. В таких случаях можно расположить состояния n' в соответствии с частотой перехода

$$\omega = \omega_0 - \omega_{n'}. \quad (46.13)$$

и определить функцию от ω следующим образом:

$$\gamma_0(\omega) = \frac{\pi}{\hbar^2} \lim_{\Delta \omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \omega} \sum_{(n')} |\langle n' | H' | 0 \rangle|^2, \quad (46.14)$$

где символ $\sum_{(n')}$ означает, что суммирование производится по состояниям n' , для которых частоты перехода заключены в интервале от ω до $\omega + \Delta \omega$. Индекс при γ обозначает начальное состояние, по отно-

шению к которому определена частота перехода¹⁾. С помощью этой функции можно, очевидно, переписать уравнение (46.12) в виде

$$\Gamma = \frac{1}{\pi} \int \left\{ \frac{1 - \exp[\Gamma t + i \omega t]}{-i \omega - \Gamma} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega. \quad (46.15)$$

Обычно считают значение интеграла в правой части (46.15) равным

$$\int \left\{ \frac{1 - \exp[\Gamma t + i \omega t]}{-i \omega - \Gamma} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega = \pi \gamma_0(0). \quad (46.16)$$

Однако эта формула, приводимая без каких-либо ограничений, далеко не является правильной. Прежде всего у рассматриваемого интеграла, вообще говоря, имеется мнимая часть; обычно этой частью пренебрегают, так как для задач того типа, к которым применяется эта формула (например, затухание), гораздо более существенна вещественная часть. Далее, вещественная часть, приведенная в (46.16), справедлива только для вещественных значений Γ и даже при этом условии — только в ограниченном интервале значений параметра t . Этот интервал тем шире, чем медленнее изменяется функция $\gamma_0(\omega)$ вблизи $\omega = 0$; чтобы решение $a_0 = \exp[-\Gamma t]$ было справедливо для большей части своего «времени жизни», функция $\gamma_0(\omega)$ должна быть постоянной на протяжении интервала частот, сравнимого с Γ . Пока мы примем, что (46.16) справедливо; в конце настоящего параграфа мы выведем эту формулу и рассмотрим различные ее ограничения.

Из (46.16) следует

$$\int \left\{ \frac{1 - \exp[\Gamma t + i(\omega - c)t]}{-i(\omega - c) - \Gamma} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega = \pi \gamma_0(c). \quad (46.17)$$

Эта формула будет полезна для последующего рассмотрения.

Согласно (46.16), выражение (46.15) сводится к равенству

$$\Gamma = \gamma_0(0), \quad (46.18)$$

которое, с одной стороны, показывает, что (46.9) является подходящим решением, и, с другой стороны, определяет величину постоянной затухания Γ . Поскольку $|a_0|^2 = \exp[-2\Gamma t]$ представляет собой вероятность нахождения системы в состоянии 0 в момент времени t , то среднее время жизни этого состояния равно

$$\frac{\int_0^{\infty} e^{-2\Gamma t} dt}{\int_0^{\infty} e^{-\Gamma t} dt} = \frac{1}{2\Gamma}. \quad (46.19)$$

¹⁾ Функция такого типа может быть определена для любого состояния, если только состояния n' образуют непрерывный энергетический спектр.

Как уже указывалось, электрическое взаимодействие (46.3) и ангармонический потенциал (46.5) будут рассматриваться совместно, как возмущение. Волновые функции невозмущенной системы представляют собой произведения волновых функций простых гармонических осцилляторов; аргументами этих функций являются вещественные нормальные координаты, в качестве которых мы используем вещественные нормальные координаты второго рода (см. § 38). Таким образом, стационарное состояние системы в отсутствие возмущения характеризуется квантовыми числами $v \binom{0}{1}$, $v \binom{0}{2}$, ..., $v \binom{y}{j}$, которые описывают состояния отдельных осцилляторов, соответствующих вещественным нормальным координатам $q \binom{y}{j}$.

Предположим, что в момент времени $t = t_0$ система находится в состоянии 0 с квантовыми числами

$$v^0 \binom{0}{1}, v^0 \binom{0}{2}, \dots, v^0 \binom{y}{j}, \dots \text{ (состояние 0)}. \quad (46.20)$$

Состояния, получающиеся при изменении квантового числа одного из дисперсионных осцилляторов на ± 1 , а именно состояния с квантовыми числами

$$v^0 \binom{0}{1}, v^0 \binom{0}{2}, \dots, v^0 \binom{0}{j} \pm 1, \dots, v^0 \binom{y}{j}, \dots \text{ (состояния } \pm j \text{)}, \quad (46.21)$$

будут называться в дальнейшем состояниями $\pm j$. Все прочие состояния будут обозначаться в общем виде буквой s . Отметим, что для состояния 0, как начального, отличные от нуля матричные элементы электрического взаимодействия (46.3) существуют только для переходов в состояния $\pm j$ ($j = 1, \dots, 3n$).

В рассмотренной ранее схеме теории возмущений возмущение H' имеет теперь смысл суммы (46.3) и (46.5), а разложение (46.6) производится по волновым функциям невозмущенных состояний 0, $\pm j$ и s . По предположению, коэффициенты разложения удовлетворяют следующим начальным условиям:

$$a_0 = 1 \text{ и все } a_{\pm j}, a_s = 0 \text{ при } t = t_0. \quad (46.22)$$

Если написать уравнение (46.7) для состояния 0, то в его правой части будут две группы членов, происходящие соответственно от ангармонического потенциала и электрического взаимодействия. Для нашей цели можно пренебречь последними по сравнению с первыми, так как при рассмотрении явления дисперсии в той мере,

в какой оно не зависит от интенсивности оптической волны, можно считать электрическое поле бесконечно малым. Таким образом, задача определения коэффициента a_0 сводится к задаче Вайскопфа—Вигнера, причем возмущением является ангармонический потенциал Φ_j^A [см. (46.5)]. Отсюда получаем для a_0

$$a_0 = e^{-\Gamma_0 \tau}, \quad \Gamma_0 = \gamma_0(0), \quad (46.23)$$

где

$$\gamma_0(0) = \frac{\pi}{\hbar^2} \lim_{\Delta \omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \omega} \sum_{(n')}^0 |\langle n' | \Phi_j^A | 0 \rangle|^2, \quad (46.24)$$

$a_{\pm} \tau$ — время, отсчитываемое от t_0 ,

$$\tau = t - t_0. \quad (46.25)$$

Уравнение (46.7) для состояний $\pm j$ можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{d a_{\pm j}}{d t} = & \sqrt{N} \mathbf{M} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \left\{ \mathbf{E} \exp \left[i \left(\pm \omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega \right) t \right] + \right. \\ & + \mathbf{E}^* \exp \left[i \left(\pm \omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \omega \right) t \right] \left. \right\} \langle \pm j | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | 0 \rangle e^{-\Gamma_0 \tau} + \\ & + \sum_s a_s \langle \pm j | \Phi_j^A | s \rangle \exp \left[i (\omega_{\pm j} - \omega_s) t \right]. \quad (46.26) \end{aligned}$$

Первый член в правой части описывает переходы из состояния 0 за счет электрического взаимодействия. Сумма по состояниям s описывает затухание состояний $\pm j$ за счет ангармонического потенциала. Связью с состояниями s благодаря электрическому взаимодействию мы пренебрегли по той же причине, что и при выводе коэффициента a_0 . Коэффициенты a_s в члене, описывающем затухание, как и в задаче Вайскопфа—Вигнера, можно исключить с помощью уравнений (46.7) для a_s

$$i \hbar \frac{d a_s}{d t} = a_{\pm j} \langle s | \Phi_j^A | \pm j \rangle \exp \left[i (\omega_s - \omega_{\pm j}) t \right]. \quad (46.27)$$

Уравнения (46.26) и (46.27) должны рассматриваться совместно, причем в обоих следует брать всюду либо верхний, либо нижний знак. Использование уравнения (46.27) равносильно пренебрежению взаимной интерференцией затухания различных состояний $\pm j$; ясно, что этот эффект является второстепенным.

Чтобы решить систему уравнений (46.26) и (46.27), необходимо задаться некоторым «пробным» решением для коэффициентов $a_{\pm j}$. Положим

$$\begin{aligned} a_{\pm j} = & \\ = & A_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega \binom{0}{j} - \omega \right) t_0 \right] \left\{ \exp \left[i \left(\pm \omega \binom{0}{j} - \omega \right) \tau - \Gamma_0 \tau \right] - e^{-\Gamma_{\pm j} \tau} \right\} + \\ + & B_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega \binom{0}{j} + \omega \right) t_0 \right] \left\{ \exp \left[i \left(\pm \omega \binom{0}{j} + \omega \right) \tau - \Gamma_0 \tau \right] - e^{-\Gamma_{\pm j} \tau} \right\}. \end{aligned} \quad (46.28)$$

Это выражение, очевидно, удовлетворяет начальным условиям (46.22). Множители, содержащие t_0 , разумеется, могли бы быть включены в неопределенные пока постоянные $A_{\pm j}$, $B_{\pm j}$; однако при выбранном написании выражения (46.28) коэффициенты $A_{\pm j}$, $B_{\pm j}$ окажутся не зависящими от t_0 . Подставляя (46.28) в (46.27) и интегрируя по τ от 0, получаем

$$\begin{aligned} a_s = & -\frac{i}{\hbar} \left\{ A_{\pm j} \left(\frac{\exp \left[i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \pm \omega \binom{0}{j} - \omega \right) \tau - \Gamma_0 \tau \right] - 1}{i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \pm \omega \binom{0}{j} - \omega \right) - \Gamma_0} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\exp \left[i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \right) \tau - \Gamma_{\pm j} \tau \right] - 1}{i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \right) - \Gamma_{\pm j}} \right) \exp \left[i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \pm \omega \binom{0}{j} - \omega \right) t_0 \right] + \right. \\ & \left. + B_{\pm j} \left(\frac{\exp \left[i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \pm \omega \binom{0}{j} + \omega \right) \tau - \Gamma_0 \tau \right] - 1}{i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \pm \omega \binom{0}{j} + \omega \right) - \Gamma_0} - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\exp \left[i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \right) \tau - \Gamma_{\pm j} \tau \right] - 1}{i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \right) - \Gamma_{\pm j}} \right) \times \right. \\ & \left. \times \exp \left[i \left(\omega_s - \omega_{\pm j} \pm \omega \binom{0}{j} + \omega \right) t_0 \right] \right\} \langle s | \Phi_j^A | \pm j \rangle. \end{aligned} \quad (46.29)$$

После подстановки (46.29) в (46.26) можно преобразовать члены, описывающие затухание, в интегралы по частотам перехода $\omega_{\pm j} - \omega_s$ из состояний $\pm j$ в состояния s

$$\omega_{\pm} = \omega_{\pm j} - \omega_s, \quad (46.30)$$

если ввести по аналогии с (46.14) функции

$$\gamma_{\pm j}(\omega_{\pm}) = \frac{\pi}{\hbar^2} \lim_{\Delta\omega_{\pm} \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega_{\pm}} \sum_{(s)}^{\omega_{\pm}} |\langle s | \Phi_j^A | \pm j \rangle|^2. \quad (46.31)$$

Итак, (46.26) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & A_{\pm j} \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) - \Gamma_0 \right] \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] + \\ & + A_{\pm j} \Gamma_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] + B_{\pm j} \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) - \Gamma_0 \right] \times \\ & \times \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] + B_{\pm j} \Gamma_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t_0 - \right. \\ & \left. - \Gamma_{\pm j} \tau \right] = - \frac{i}{\hbar} \sqrt{N} \left\{ \mathbf{E} \mathbf{M}^{(0)} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] + \right. \\ & + \mathbf{E}^* \mathbf{M}^{(0)} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] \left. \right\} \langle \pm j | Q_j^{(0)} | 0 \rangle - \\ & - \frac{1}{\pi} A_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] \times \\ & \times \int \gamma_{\pm j}(\omega_{\pm}) \left\{ \frac{1 - \exp \left[i \left(\omega_{\pm} \mp \omega_j^{(0)} + \omega \right) \tau + \Gamma_0 \tau \right]}{-i \left(\omega_{\pm} \mp \omega_j^{(0)} + \omega \right) - \Gamma_0} \right\} d\omega_{\pm} \\ & + \frac{1}{\pi} A_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] \times \\ & \times \int \gamma_{\pm j}(\omega_{\pm}) \left\{ \frac{1 - \exp \left[i \omega_{\pm} \tau + \Gamma_{\pm j} \tau \right]}{-i \omega_{\pm} - \Gamma_{\pm j}} \right\} d\omega_{\pm} - \\ & - \frac{1}{\pi} B_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] \times \\ & \times \int \gamma_{\pm j}(\omega_{\pm}) \left\{ \frac{1 - \exp \left[i \left(\omega_{\pm} \mp \omega_j^{(0)} - \omega \right) \tau + \Gamma_0 \tau \right]}{-i \left(\omega_{\pm} \mp \omega_j^{(0)} - \omega \right) - \Gamma_0} \right\} d\omega_{\pm} + \\ & + \frac{1}{\pi} B_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] \times \\ & \times \int \gamma_{\pm j}(\omega_{\pm}) \left\{ \frac{1 - \exp \left[i \omega_{\pm} \tau + \Gamma_{\pm j} \tau \right]}{-i \omega_{\pm} - \Gamma_{\pm j}} \right\} d\omega_{\pm}. \end{aligned} \quad (46.32)$$

Подставляя значения интегралов, согласно (46.17), получаем

$$\begin{aligned}
 A_{\pm j} & \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) - \Gamma_0 \right] \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] + \\
 & + A_{\pm j} \Gamma_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] + \\
 & + B_{\pm j} \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) - \Gamma_0 \right] \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] + \\
 & + B_{\pm j} \Gamma_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] = \\
 & = - \frac{i}{\hbar} \sqrt{N} \langle \pm j | Q_j^{(0)} | 0 \rangle \left\{ \mathbf{E} \mathbf{M}^{(0)} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] + \right. \\
 & \quad \left. + \mathbf{E}^* \mathbf{M}^{(0)} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] \right\} - \\
 & - A_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] \gamma_{\pm j} \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) + \\
 & \quad + A_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] \gamma_{\pm j} (0) - \\
 & - B_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right] \gamma_{\pm j} \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) + \\
 & \quad + B_{\pm j} \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t_0 - \Gamma_{\pm j} \tau \right] \gamma_{\pm j} (0). \quad (46.33)
 \end{aligned}$$

В полученное уравнение входят зависящие от времени множители следующих типов :

$$\begin{aligned}
 \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right], \quad \exp \left[i \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) t - \Gamma_0 \tau \right], \\
 \exp \left[- \Gamma_{\pm j} \tau \right].
 \end{aligned}$$

Это уравнение удовлетворяется, если объединить члены, содержащие множители с одной и той же зависимостью от времени, и приравнять нулю соответствующие коэффициенты. Таким образом, получаем следующие значения различных постоянных :

$$A_{\pm j} = - \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{N} \mathbf{M}^{(0)} \mathbf{E} \langle \pm j | Q_j^{(0)} | 0 \rangle}{\pm \omega_j^{(0)} - \omega + i \left[\Gamma_0 - \gamma_{\pm j} \left(\pm \omega_j^{(0)} - \omega \right) \right]}, \quad (46.34)$$

$$B_{\pm j} = - \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{N} \mathbf{M}^{(0)} \mathbf{E}^* \langle \pm j | Q_j^{(0)} | 0 \rangle}{\pm \omega_j^{(0)} + \omega + i \left[\Gamma_0 - \gamma_{\pm j} \left(\pm \omega_j^{(0)} + \omega \right) \right]}, \quad (46.35)$$

и

$$\Gamma_{\pm j} = \gamma_{\pm j}(0). \quad (46.36)$$

Эти постоянные полностью определяют выражение (46.28) для коэффициентов $a_{\pm j}$. Величины $A_{\pm j}$, $B_{\pm j}$, а следовательно, и коэффициенты $a_{\pm j}$ линейны относительно электрического поля.

Индукцированный электрический момент, обусловленный дисперсионным осциллятором $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$, представляет собой математическое ожидание оператора электрического момента

$$\sqrt{N} \mathbf{M} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right).$$

Образуя математическое ожидание этого оператора с помощью возмущенной волновой функции $\Phi = \sum' a_n \psi_n$ и удерживая отличные от нуля члены только наимизшего порядка, получаем для индуцированного электрического момента, возникающего за счет дисперсионного осциллятора $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$, выражение

$$\begin{aligned} \sqrt{N} \mathbf{M} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \{ \langle 0 | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | + j \rangle a_0^* a_{\pm j} e^{-i\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) t} + \\ + \langle 0 | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | - j \rangle a_0^* a_{-j} e^{i\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) t} + \text{Компл. - сопр.} \}. \quad (46.37) \end{aligned}$$

Деля это выражение на объем Nv_a и подставляя выражения (46.23) и (46.28) для a_0 и $a_{\pm j}$ соответственно, получаем диэлектрическую поляризацию, которая может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_a \sqrt{N}} \mathbf{M} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \{ A_{+j} \langle 0 | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | + j \rangle e^{-i\omega t} [\exp(-2\Gamma_0 \tau) - \\ - \exp(-i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega) \tau - (\Gamma_0 + \Gamma_{+j}) \tau)] + \\ B_{+j} \langle 0 | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | + j \rangle e^{i\omega t} [\exp(-2\Gamma_0 \tau) - \\ - \exp(-i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \omega) \tau - (\Gamma_0 + \Gamma_{+j}) \tau)] + \\ + A_{-j} \langle 0 | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | - j \rangle e^{-i\omega t} [\exp(-2\Gamma_0 \tau) - \\ - \exp(+i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \omega) \tau - (\Gamma_0 + \Gamma_{-j}) \tau)] + \\ + B_{-j} \langle 0 | Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) | - j \rangle e^{i\omega t} [\exp(-2\Gamma_0 \tau) - \\ - \exp(+i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega) \tau - (\Gamma_0 + \Gamma_{-j}) \tau)] + \\ + \text{Компл.-сопр.} \}, \quad (46.38) \end{aligned}$$

где t_0 заменено на $t - \tau$. Благодаря множителям в квадратных скобках, вышеприведенное выражение (в смысле его зависимости от времени) не совпадает по фазе с электрическим полем (46.2). Это как раз то, чего следовало ожидать, так как принятое начальное состояние, так сказать, создается в произвольный момент времени t_0 . Действительно, (46.38) имеет характер импульса, начинающегося при $\tau = 0$ (т. е. при $t = t_0$) и затем убывающего с возрастанием τ . Это связано с тем, что начальное состояние имеет лишь конечное время жизни, равное $1/2 \Gamma_0$ [см. (46.19)]. Поэтому чтобы получить истинную диэлектрическую поляризацию в момент t , нужно проинтегрировать (46.38) по t_0 от $-\infty$ до t и разделить на

$$\int_{-\infty}^t e^{-2\Gamma_0(t-t_0)} dt_0.$$

Это можно интерпретировать, допустив, что начальное состояние непрерывно воссоздается $2 \Gamma_0 dt_0$ раз в интервале от t_0 до $t_0 + dt_0$. Иными словами, чтобы получить истинную диэлектрическую поляризацию, надо умножить (46.38) на $2 \Gamma_0 dt_0$ и проинтегрировать по t_0 от $-\infty$ до момента наблюдения t . Отсюда, выбирая τ в качестве переменной интегрирования и выполняя интегрирование от $\tau = 0$ до $\tau = \infty$, получаем для диэлектрической поляризации $P^j(t)$, обусловленной осциллятором $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$, следующую формулу:

$$\begin{aligned} P^j(t) = \frac{1}{v_a \sqrt{N}} \mathbf{M} \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) & \left\{ A_{+j} \langle 0 \left| Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \right| + j \rangle e^{-i\omega t} \times \right. \\ & \times \left[1 + \frac{2\Gamma_0}{-i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega) - (\Gamma_0 + \Gamma_{+j})} \right] + \\ & + B_{+j} \langle 0 \left| Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \right| + j \rangle e^{i\omega t} \left[1 + \frac{2\Gamma_0}{-i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \omega) - (\Gamma_0 + \Gamma_{+j})} \right] + \\ & + A_{-j} \langle 0 \left| Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \right| - j \rangle e^{-i\omega t} \left[1 + \frac{2\Gamma_0}{i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + \omega) - (\Gamma_0 + \Gamma_{-j})} \right] + \\ & + B_{-j} \langle 0 \left| Q \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \right| - j \rangle e^{i\omega t} \left[1 + \frac{2\Gamma_0}{i(\omega \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) - \omega) - (\Gamma_0 + \Gamma_{-j})} \right] \left. \right\} + \\ & + \text{Компл.-сопр.} \end{aligned} \quad (46.39)$$

Подставляя значения постоянных $A_{\pm j}$, $B_{\pm j}$, Γ_0 , $\Gamma_{\pm j}$ соответственно из (46.34), (46.35), (46.23), (46.36) и группируя члены в соответствии

с временными множителями $\exp(\pm i \omega t)$, найдем, что (46.39) можно записать в виде

$$P_{\alpha}^j(t) = \sum_{\beta} a_{\alpha\beta}^j(\omega) E_{\beta} e^{-i\omega t} + \text{Компл.-сопр.}, \quad (46.40)$$

где

$$\begin{aligned} a_{\alpha\beta}^j(\omega) = & -\frac{1}{v_{\alpha}} M_{\alpha}^{(0)} M_{\beta}^{(0)} \frac{1}{2\omega^{(j)}} \left\{ \left[\frac{v^0(j)+1}{\omega^{(j)} - \omega + i[\gamma_0(0) - \gamma_{+j}(\omega^{(j)} - \omega)]} \right] \times \right. \\ & \times \left[1 + \frac{2\gamma_0(0)}{-i(\omega^{(j)} - \omega) - (\gamma_0(0) + \gamma_{+j}(0))} \right] + \\ & + \left[\frac{v^0(j)}{-\omega^{(j)} - \omega + i[\gamma_0(0) - \gamma_{-j}(-\omega^{(j)} - \omega)]} \right] \times \\ & \times \left[1 + \frac{2\gamma_0(0)}{i(\omega^{(j)} + \omega) - (\gamma_0(0) + \gamma_{-j}(0))} \right] + \\ & + \left[\frac{v^0(j)+1}{\omega^{(j)} + \omega - i[\gamma_0(0) - \gamma_{+j}(\omega^{(j)} + \omega)]} \right] \times \\ & \times \left[1 + \frac{2\gamma_0(0)}{i(\omega^{(j)} + \omega) - (\gamma_0(0) + \gamma_{+j}(0))} \right] + \\ & + \left[\frac{v^0(j)}{-\omega^{(j)} + \omega - i[\gamma_0(0) - \gamma_{-j}(-\omega^{(j)} + \omega)]} \right] \times \\ & \times \left. \left[1 + \frac{2\gamma_0(0)}{-i(\omega^{(j)} - \omega) - (\gamma_0(0) + \gamma_{-j}(0))} \right] \right\}. \quad (46.41) \end{aligned}$$

Здесь использованы следующие значения матричных элементов $Q^{(j)}$:

$$|\langle \pm j | Q^{(j)} | 0 \rangle|^2 = \frac{v^0(j)+1}{v^0(j)} \left\{ \left(\frac{\hbar}{2\omega^{(j)}} \right) \right\}.$$

Величина $a_{\alpha\beta}^j(\omega)$ выражает парциальную диэлектрическую восприимчивость, обусловленную дисперсионным осциллятором $\binom{0}{j}$; тензор

полной восприимчивости получается суммированием $a_{\alpha\beta}^j(\omega)$ по всем дисперсионным осцилляторам.

Обсуждение тензора восприимчивости будет проведено в следующем параграфе. Сейчас вернемся к рассмотрению широко используемой формулы (46.16). Предположим, что постоянная Γ в интеграле, вообще говоря, комплексна

$$\Gamma = \gamma + i\delta \quad (\gamma > 0). \quad (46.42)$$

Интеграл

$$\int \left\{ \frac{1 - \exp[\Gamma t + i\omega t]}{-i\omega - \Gamma} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega = \int \left\{ \frac{1 - \exp[\gamma t + i(\omega + \delta)t]}{-i(\omega + \delta) - \gamma} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega \quad (46.43)$$

может быть представлен в виде суммы следующих трех интегралов:

$$(1) \quad i \int \frac{(\omega + \delta)}{(\omega + \delta)^2 + \gamma^2} \gamma_0(\omega) d\omega, \quad (2) \quad - \int \frac{\gamma}{(\omega + \delta)^2 + \gamma^2} \gamma_0(\omega) d\omega, \\ (3) \quad \int \frac{\exp[\gamma t + i(\omega + \delta)t]}{i(\omega + \delta) + \gamma} \gamma_0(\omega) d\omega.$$

Наше исследование интеграла (46.43) имеет два аспекта: а) В какой мере и при каких обстоятельствах этот интеграл не зависит от параметра t ? б) Чему равно при этих обстоятельствах значение интеграла? Ответ на первый вопрос определит область времени, в пределах которой существует решение типа Вайскопфа—Вигнера; ответ на второй вопрос определит постоянную затухания в этом решении. Поскольку интегралы 1 и 2 не зависят от t , в связи с первым вопросом надлежит рассмотреть только интеграл 3. Допустим, что в пределах интервалов частот порядка $2\varepsilon_0$ изменение $\gamma_0(\omega)$ незначительно, и рассмотрим интеграл

$$I(\varepsilon) = \int_{-\delta - \varepsilon}^{-\delta + \varepsilon} \frac{\exp[\gamma t + i(\omega + \delta)t]}{i(\omega + \delta) + \gamma} d\omega = \\ = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{\exp[\gamma t + i\omega' t]}{i\omega' + \gamma} d\omega' \quad (\omega' = \omega + \delta). \quad (46.44)$$

Если окажется, что при некоторых значениях t интеграл $I(\varepsilon)$ имеет практически одно и то же значение для всех значений $\varepsilon > \varepsilon_0$, то можно сделать вывод, что основной вклад в интеграл 3 дает интервал частот от $\omega = -\delta - \varepsilon_0$ до $-\delta + \varepsilon_0$. В этом случае для интеграла 3 имеем

$$\int \frac{\exp[\gamma t + i(\omega + \delta)t]}{i(\omega + \delta) + \gamma} \gamma_0(\omega) d\omega \approx \gamma_0(-\delta) I(\varepsilon_0). \quad (46.45)$$

Чтобы выяснить, при каких значениях t осуществляется вышеука-

занное положение, сделаем в (46.44) подстановку

$$\frac{\exp[\gamma t + i \omega' t]}{i \omega' + \gamma} = \int_{-\infty}^t \exp[\gamma t' + i \omega' t'] dt'. \quad (46.46)$$

Выполняя интегрирование по ω' , получаем

$$I(\varepsilon) = 2 \int_{-\infty}^t e^{\gamma t'} \left(\frac{\sin \varepsilon t'}{t'} \right) dt'. \quad (46.47)$$

Если не учитывать множителя $e^{\gamma t'}$, то главный вклад в этот интеграл дает интервал t' , сравнимый с $2\pi/\varepsilon$; таким образом интеграл в широких пределах не зависит от t для всех значений $\varepsilon > \varepsilon_0$ в том случае, если

$$t \gg \frac{2\pi}{\varepsilon_0}. \quad (46.48)$$

Кроме того, каждая «пучность» функции $(\sin \varepsilon t')/t'$ дает вклад в интеграл, составляющий, грубо, долю $2\pi/\varepsilon t$ от вклада центральной «пучности» при $t' = 0$; поэтому множителем $e^{\gamma t'}$ в (46.47) уже нельзя пренебрегать, если $e^{\gamma t'}(2\pi/\varepsilon t)$ сравнимо с единицей. Таким образом, из требования независимости $I(\varepsilon)$ от $\varepsilon > \varepsilon_0$ получаем верхний предел для t , определяемый неравенством

$$e^{\gamma t} \ll \frac{\varepsilon_0 t}{2\pi}. \quad (46.49)$$

Из (46.48) и (46.49) следует, что чем больше ε_0 , тем шире интервал t , в котором $I(\varepsilon)$ в широких пределах не зависит от значений $\varepsilon > \varepsilon_0$. В пределах этого интервала можно записать (46.47) приближенно как

$$2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \varepsilon t'}{t'} dt' = 2\pi \quad (46.50)$$

(мы пренебрегли $e^{\gamma t'}$ и положили $t \rightarrow \infty$), так что интеграл 3 сводится к [см. (46.45)]

$$2\pi \gamma_0 (-\delta). \quad (46.51)$$

Решение типа Вайскопфа—Вигнера имеет физический смысл только в том случае, если оно справедливо для большей части соответствующего времени жизни. Это означает, что вышеприведенные пределы для t должны допускать значения $e^{\gamma t}$ значительно большие, чем единица. Тогда из (46.49) следует, что ε_0 должно быть значительно больше γ . При таких обстоятельствах из равенства

$$\int_{-\delta - \varepsilon_0}^{-\delta + \varepsilon_0} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega + \delta)^2} d\omega = 2 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\varepsilon_0}{\gamma} \approx \pi \quad (46.52)$$

ясно, что интеграл 2 определяется главным образом интервалом ω от $-\delta - \varepsilon_0$ до $-\delta + \varepsilon_0$; в пределах этого интервала $\gamma_0(\omega)$, по предположению, не изменяется заметно. Поэтому для интеграла 2 имеем

$$\begin{aligned}
 - \int \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega + \delta)^2} \gamma_0(\omega) d\omega &\approx -\gamma_0(-\delta) \int_{-\delta - \varepsilon_0}^{-\delta + \varepsilon_0} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega + \delta)^2} d\omega \approx \\
 &\approx -\pi \gamma_0(-\delta). \quad (46.53)
 \end{aligned}$$

Иначе обстоит дело с мнимой частью интеграла 1. Поскольку функция

$$\frac{\omega + \delta}{(\omega + \delta)^2 + \gamma^2}$$

нечетна относительно точки $\omega = -\delta$, симметричный интервал от $-\delta - \varepsilon_0$ до $-\delta + \varepsilon_0$ практически не дает вклада в интеграл. Однако вследствие более медленного убывания вышеупомянутой функции заметный вклад может дать более удаленная часть интервала частот, и в этом случае нельзя указать простой формулы для интеграла.

Собирая воедино полученные выше результаты, имеем, таким образом,

$$\begin{aligned}
 \int \frac{1 - \exp[\gamma t + i(\omega + \delta)t]}{-i(\omega + \delta) - \gamma} \gamma_0(\omega) d\omega &= \pi \gamma_0(-\delta) + \\
 &+ i \int \left\{ \frac{\omega + \delta}{(\omega + \delta)^2 + \gamma^2} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega. \quad (46.54)
 \end{aligned}$$

Как было показано, эта формула должна быть приближенно справедлива, если $\varepsilon_0 \gg \gamma$ и если t заключено в пределах, определяемых неравенствами (46.48) и (46.49); напомним, что ε_0 является мерой максимального интервала частот, в пределах которого еще можно пренебречь изменением $\gamma_0(\omega)$.

Если бы мы при рассмотрении задачи Вайскопфа—Вигнера применили формулу (46.54) вместо формулы (46.16), то получили бы комплексное значение постоянной затухания

$$\Gamma = \gamma + i\delta, \quad (46.55)$$

где

$$\gamma = \gamma_0(-\delta),$$

а δ — решение уравнения

$$\delta = \frac{1}{\pi} \int \left\{ \frac{\omega + \delta}{(\omega + \delta)^2 + \gamma^2} \right\} \gamma_0(\omega) d\omega.$$

Таким образом, полученное ранее с помощью формулы (46.16) решение (46.18) эквивалентно пренебрежению величиной δ . Если

бы мы не положили δ равным нулю, то наиболее важным видоизменением формулы (46.41) для диэлектрической восприимчивости было бы появление некоторых сдвигов частот, входящих в различные знаменатели и в аргументы постоянных затухания $\gamma_0(\omega)$, $\gamma_{\pm}(\omega)$.

С математической точки зрения большое сходство с вышеприведенным рассмотрением имеет классическая теория Борна и Блэкмана [3]. Одно из упрощений, сделанных в их работе, эквивалентно принятию $a_0 = 1$ при интегрировании уравнения (46.7) для $n \neq 0$. Полученное таким образом решение справедливо для гораздо меньшей доли времени жизни, чем решение типа Вайскопфа—Вигнера. Влияние этого упрощения, грубо говоря, эквивалентно приравниванию нулю величин Γ_0 и $\Gamma_{\pm j}$; это приводит к значительной разнице в результатах только при сравнительно высоких температурах, когда величины Γ_0 и $\Gamma_{\pm j}$ заметны и ими нельзя пренебрегать (см. также § 47).

§ 47. Дисперсионная формула с затуханием

Рассмотрим прежде всего характер функций $\gamma_0(\omega)$ и $\gamma_{\pm j}(\omega)$, предположив для этой цели наличие ангармонического потенциала третьего порядка. Сохраняя в (46.5) только члены третьего порядка и выражая комплексные нормальные координаты через вспомогательные переменные a_+ и a_- [см. (38.38)], имеем

$$\begin{aligned} \Phi_j^A &= \frac{1}{2\sqrt{N}} \left(a_+ \binom{0}{j} + a_- \binom{0}{j} \right) \sum_{y'} \sum_{j'} \sum_{j''} \Phi \binom{0 y' - y''}{j j' j''} \times \\ &\times \left(a_+ \binom{-y'}{j'} + a_- \binom{y'}{j'} \right) \left(a_+ \binom{y''}{j''} + a_- \binom{-y''}{j''} \right) = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{N}} \left(a_+ \binom{0}{j} + a_- \binom{0}{j} \right) \sum_{y'} \sum_{j'} \sum_{j''} \Phi \binom{0 y' - y''}{j j' j''} \times \\ &\times \left\{ a_+ \binom{-y'}{j'} a_+ \binom{y''}{j''} + a_- \binom{y'}{j'} a_+ \binom{y''}{j''} + a_+ \binom{-y'}{j'} a_- \binom{-y''}{j''} + \right. \\ &\quad \left. + a_- \binom{y'}{j'} a_- \binom{-y''}{j''} \right\}, \quad (47.1) \end{aligned}$$

где благодаря входящему в (46.5) множителю $\Delta(y' + y'')$ [см. (38.13)] остается только одно суммирование по y' .

Согласно определению вспомогательных переменных

$$a_+ = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\dot{q}}{\omega} + iq \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{p}{\omega} + iq \right\}, \quad a_- = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\dot{q}}{\omega} - iq \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{p}{\omega} - iq \right\}, \quad (47.2)$$

находим, что их отличными от нуля матричными элементами [относительно осцилляторных волновых функций вещественных нормальных координат $q\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)$] являются лишь следующие :

$$\begin{aligned} \langle v+1 | a_+ | v \rangle &= i \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{1/2} (v+1)^{1/2}, \\ \langle v-1 | a_- | v \rangle &= -i \left(\frac{\hbar}{2\omega} \right)^{1/2} v^{1/2}. \end{aligned} \quad (47.3)$$

Перед тем, как рассматривать матричные элементы ангармонического потенциала, отметим, что не все члены в (47.1) отличны друг от друга. Действительно, благодаря соотношению симметрии (см. § 39)

$$\Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 & y' & -y' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right) = \Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 & -y' & y' \\ j & j'' & j' \end{smallmatrix} \right), \quad (47.4)$$

практически все члены (кроме нескольких членов с $y' = 0$ и $j' = j''$) входят в (47.1) попарно. Далее, если заменить y' на $-y'$ и поменять местами j' и j'' , то первый и последний члены в фигурных скобках остаются неизменными, в то время как второй и третий члены взаимно преобразуются друг в друга. Следовательно, комбинируя такие пары, можно переписать (47.1) в виде

$$\begin{aligned} \Phi_j^A &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left(a_+ \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) + a_- \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right) \right) \left\{ \sum_{j' > j''} \sum_{j''} \sum_{y'}^N \left[a_+ \left(\begin{smallmatrix} -y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) a_+ \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j'' \end{smallmatrix} \right) + \right. \right. \\ &+ a_- \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) a_- \left(\begin{smallmatrix} -y' \\ j'' \end{smallmatrix} \right) \left. \right] + \sum_{j'} \sum_{y'}^{\frac{1}{2}N} \left[a_+ \left(\begin{smallmatrix} -y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) a_+ \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) + a_- \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) a_- \left(\begin{smallmatrix} -y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) \right] + \\ &+ \sum_{j'} \sum_{j''} \sum_{y'}^N a_- \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j' \end{smallmatrix} \right) a_+ \left(\begin{smallmatrix} y' \\ j'' \end{smallmatrix} \right) \left. \right\} \Phi \left(\begin{smallmatrix} 0 & y' & -y' \\ j & j' & j'' \end{smallmatrix} \right), \quad (47.5) \end{aligned}$$

где сумма со значком $\frac{1}{2}N$ сверху означает, как и ранее, что суммирование отбирает только одно из пары волновых чисел y' и $-y'$. В (47.5) все члены отличны друг от друга; каждый из них вызывает отдельный переход, в котором участвуют три осциллятора; одним из них является дисперсионный осциллятор $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$ (исключение составляют члены последней суммы с $j' = j''$; эти члены приводят к переходам только первого порядка и не имеют отношения к ангармоническому затуханию). Различные типы переходов и квадраты соответствующих матричных элементов Φ_j^A , которые легко получить

с помощью (47.3), таковы :

<i>Квантовые числа, входящие в квадраты матричных элементов Φ_j^A</i>	<i>Частоты перехода</i>
$(v_j^{(0)} + 1) (v^0 \binom{-y'}{j'} + 1) (v^0 \binom{y''}{j''} + 1)$	$-\omega \binom{0}{j} - \omega \binom{y'}{j'} - \omega \binom{y''}{j''}$
$(v_j^{(0)} + 1) v^0 \binom{y'}{j'} (v^0 \binom{y''}{j''} + 1)$	$-\omega \binom{0}{j} + \omega \binom{y'}{j'} - \omega \binom{y''}{j''}$
$(v_j^{(0)} + 1) v^0 \binom{y'}{j'} v^0 \binom{-y''}{j''}$	$-\omega \binom{0}{j} + \omega \binom{y'}{j'} + \omega \binom{y''}{j''}$
$v_j^{(0)} (v^0 \binom{-y'}{j'} + 1) (v^0 \binom{y''}{j''} + 1)$	$\omega \binom{0}{j} - \omega \binom{y'}{j'} - \omega \binom{y''}{j''}$
$v_j^{(0)} v^0 \binom{y'}{j'} (v^0 \binom{y''}{j''} + 1)$	$\omega \binom{0}{j} + \omega \binom{y'}{j'} - \omega \binom{y''}{j''}$
$v_j^{(0)} v^0 \binom{y'}{j'} v^0 \binom{-y''}{j''}$	$\omega \binom{0}{j} + \omega \binom{y'}{j'} + \omega \binom{y''}{j''}$

(47.6)

Здесь второй и пятый типы описывают истинные переходы третьего порядка для $j' \neq j$. Эти квадраты матричных элементов можно непосредственно использовать для вычисления функций $\gamma_0(\omega)$, $\gamma_{\pm}(\omega)$, причем для указанных трех случаев квантовому числу $v_j^{(0)}$ в (47.6) следует приписать значения $v^0 \binom{0}{j}$, $v^0 \binom{0}{j} + 1$ и $v_0 \binom{0}{j} - 1$ соответственно.

Заметим, что несмотря на то, что N входит в матричные элементы, функции $\gamma_0(\omega)$ и $\gamma_{\pm}(\omega)$ не зависят от N . При построении этих функций можно рассматривать вклады каждого из шести типов переходов отдельно. Например, чтобы вычислить вклад, вносимый переходами первого типа, надо рассмотреть сумму величин

$$\frac{\hbar^3 \left| \Phi \binom{0 \ y' \ -y''}{j \ j' \ j''} \right|^2}{8 N \omega \binom{0}{j} \omega \binom{y'}{j'} \omega \binom{y''}{j''}} (v_j^{(0)} + 1) (v^0 \binom{-y''}{j''} + 1) (v^0 \binom{y''}{j''} + 1)$$

(47.7)

по всем значениям волнового числа y' таким образом чтобы $-\omega \binom{0}{j} - \omega \binom{y'}{j'} - \omega \binom{y''}{j''}$ было заключено между ω и $\omega + \Delta \omega$. Поскольку плотность разрешенных значений y' пропорциональна N ,

мы приходим после образования суммы к результату, не зависящему от N . Как легко убедиться, этот вывод одинаково справедлив для ангармонических членов любого порядка.

Рассмотрим дисперсионную формулу (46.41) для нескольких частных случаев.

1. Низкотемпературный предел $T = 0^\circ$

Для этого случая $v^0 \binom{0}{j} = 0$; таким образом, второй и четвертый члены в (46.41) выпадают. Кроме того, постоянные затухания $\gamma_0(0)$ и $\gamma_{\pm j}(\omega \pm \omega \binom{0}{j})$ равны нулю. В этом легко убедиться следующим образом: $\gamma_0(0)$ определяется переходами с практически равными нулю частотами, т. е. переходами, практически не связанными с изменением энергии. Если бы такие переходы были возможны, то, поскольку энергия осциллятора $\binom{0}{j}$, находящегося в наиминимуме состоянии, необходимо должна увеличиться, по крайней мере у одного из прочих осцилляторов энергия должна была бы уменьшиться. Но так как это невозможно (все осцилляторы уже находятся в своих наиминимумах), то, следовательно, такой переход произойти не может, а значит, $\gamma_0(0)$ обращается в нуль. Очевидно, что значение $\gamma_0(0)$ станет заметным только при температуре, достаточно высокой, чтобы перевести значительную часть осцилляторов в возбужденные состояния. Аналогичное рассуждение применимо к случаю $\gamma_{+j}(\omega + \omega \binom{0}{j})$, относящемуся к переходам, приводящим к состояниям с энергией на $\hbar(\omega + \omega \binom{0}{j})$ меньшей, чем энергия состояния $+j$, т. е. с энергией на $\hbar\omega$ ниже энергии начального состояния. Поскольку начальное состояние является в данном случае наиминимумом состоянием системы, то таких переходов не существует, и, следовательно, надо положить $\gamma_{-j}(\omega + \omega \binom{0}{j})$ равным нулю [$\gamma_{-j}(\omega + \omega \binom{0}{j})$, очевидно, равно нулю].

Полагая в (46.41) $v^0 \binom{0}{j}$, $\gamma_0(0)$ и $\gamma_{\pm j}(\omega \pm \omega \binom{0}{j})$ равными нулю, найдем, что в этом случае дисперсионная формула сводится к виду

$$a_{\alpha\beta}^j = -\frac{1}{v_\alpha} M_\alpha \binom{0}{j} M_\beta \binom{0}{j} \frac{1}{2\omega \binom{0}{j}} \times \left\{ \frac{1}{\omega \binom{0}{j} - \omega - i\gamma_{+j}(\omega \binom{0}{j} - \omega)} + \frac{1}{\omega \binom{0}{j} + \omega} \right\}. \quad (47.8)$$

Постоянные затухания обычно малы по сравнению с $\omega_j^{(0)}$ [j относится к оптической ветви; заметим, что $\mathbf{M}^{(0)} = 0$ для акустических ветвей]. При рассмотрении области поглощения, в которой постоянная затухания сравнима с $|\omega_j^{(0)} - \omega|$ или больше, вторым членом в (47.8) можно пренебречь. Кроме того, в этой области $2\omega_j^{(0)} \sim \omega_j^{(0)} + \omega \sim 2\omega$; таким образом, (47.8) можно приближенно записать в виде

$$a_{\alpha\beta}^j(\omega) \approx - \frac{M_\alpha(j) M_\beta(j)}{v_\alpha} \left\{ \frac{1}{\omega^2(j) - \omega^2 - i\omega(j) [2\gamma_{+j}(\omega(j) - \omega)]} \right\}.$$

Заметим, что эта формула по виду аналогична элементарной формуле (10.6), с той, однако, существенной разницей, что входящая в (10.6) постоянная γ заменена здесь величиной $2\gamma_{-j}(\omega_j^{(0)} - \omega)$, являющейся функцией частоты ω . Вне области поглощения можно пренебречь в (47.8) величиной $\gamma_{-j}(\omega_j^{(0)} - \omega)$, а в элементарной формуле (10.6) — постоянной затухания γ ; тогда обе эти формулы становятся идентичными. Таким образом, наш вывод аналогичен тому, к которому пришли Борн и Блэкман, что единственным существенным отличием теоретической формулы от формулы (10.6) является замена постоянной γ на некоторую функцию частоты.

Если допустить, что существенное значение имеют только ангармонические члены третьего порядка, то должен существовать верхний предел для ω , выше которого функция $\gamma_{+j}(\omega_j^{(0)} - \omega)$ обращается в нуль. В самом деле, если ω_{\max} представляет собой наивысшую частоту колебаний решетки, то из (47.6) очевидно, что алгебраически наименьшая частота перехода равна

$$-\omega_j^{(0)} - 2\omega_{\max}.$$

Поэтому

$$\gamma_{+j}(\omega_j^{(0)} - \omega) = 0,$$

если ω настолько велико, что $(\omega_j^{(0)} - \omega)$ становится меньше $-\omega_j^{(0)} - 2\omega_{\max}$, т. е. если

$$\omega > 2(\omega_j^{(0)} + \omega_{\max}). \quad (47.9)$$

Таким образом, следует ожидать, что при возрастании $\omega \binom{0}{j}$, начиная от дисперсионной частоты ω , поглощение должно обнаруживать явно выраженный спад при достижении предельного значения $2\left(\omega \binom{0}{j} + \omega_{\max}\right)$. Для случая NaCl ω_{\max} равно ω_l — частоте длинноволновых продольных колебаний, принадлежащих к оптической ветви.

Подставляя значения $\omega_l = 4,9 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ и $\omega \binom{0}{j} = 3,1 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ (см. § 7), найдем, что предельная частота отвечает длине волны около 12μ . По наблюдениям Черни [7] поглощение в NaCl сильно уменьшается, начиная с длин волн около 20μ и ниже, и доходит до пренебрежимо малых значений в окрестности 12μ .

2. Крылья области поглощения $\left[\omega - \omega \binom{0}{j}\right]$ больше постоянных затухания

За исключением очень низких температур, различные постоянные затухания в дисперсионной формуле (46.41) должны быть, грубо, одинаковы по порядку величины. По оценке Черни, для случая NaCl, значение постоянной затухания в формуле (10.6) равно $1/20$ дисперсионной частоты. Поэтому существует область частот, в которой поглощение еще заметно, однако членами более высоких степеней относительно $\gamma \left[\omega - \omega \binom{0}{j}\right]$ можно приближенно пренебречь. В этом приближении дисперсионную формулу (46.41) можно записать в виде

$$\begin{aligned}
 a_{\alpha\beta}^j(\omega) \approx & -\frac{1}{v_a} M_\alpha \binom{0}{j} M_\beta \binom{0}{j} \left\{ \frac{1}{\omega^2 \binom{0}{j} - \omega^2} + \right. \\
 & + i \left[\frac{2\omega \gamma_0(0)}{\left(\omega^2 \binom{0}{j} - \omega^2\right)} + \frac{\gamma_{+j} \left(\omega \binom{0}{j} - \omega\right)}{\left(\omega \binom{0}{j} - \omega\right)^2} - \frac{\gamma_{+j} \left(\omega \binom{0}{j} + \omega\right)}{\left(\omega \binom{0}{j} + \omega\right)^2} \right] + \\
 & + i v_0 \binom{0}{j} \left[\frac{1}{\left(\omega \binom{0}{j} - \omega\right)^2} \left(\gamma_{+j} \left(\omega \binom{0}{j} - \omega\right) - \gamma_{-j} \left(-\omega \binom{0}{j} + \omega\right) \right) + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{\left(\omega \binom{0}{j} + \omega\right)^2} \left(\gamma_{-j} \left(-\omega \binom{0}{j} - \omega\right) - \gamma_{+j} \left(\omega \binom{0}{j} + \omega\right) \right) \right] \Bigg\}. \quad (47.10)
 \end{aligned}$$

Вещественная часть этого выражения совпадает с дисперсионной формулой, основанной на гармоническом приближении, и не зависит от температуры. Мнимые члены зависят от температуры через

постоянные затухания. Если рассматривать только ангармонические члены третьего порядка, то постоянные затухания состояются из членов, каждый из которых содержит произведение трех осцилляторных квантовых чисел [см. (47.6)]. При высоких температурах «тепловое» среднее от осцилляторного квантового числа грубо пропорционально T . Поэтому постоянные затухания приближенно пропорциональны T^3 . Отсюда следует, что при высоких температурах первая группа мнимых членов изменяется, грубо говоря, как T^3 . Остальные мнимые члены в (47.10) содержат добавочный множитель $v^0 \binom{0}{j}$; однако представляется вероятным, что эти члены, вместе взятые, изменяются не быстрее T^3 , так как разности между каждыми двумя постоянными затухания, вероятно, не изменяются с температурой так быстро, как сами постоянные затухания (см. ниже).

3. Центр области дисперсии

Полагая $\omega = \omega \binom{0}{j}$ в (46.41) и пренебрегая степенями отношений постоянных затухания к $\omega \binom{0}{j}$, после некоторых упрощений найдем

$$a_{\alpha\beta}^j(\omega \binom{0}{j}) = \frac{1}{v_\alpha} M_\alpha \binom{0}{j} M_\beta \binom{0}{j} \frac{1}{2\omega \binom{0}{j}} \left\{ \frac{1}{2\omega \binom{0}{j}} + \right. \\ \left. + i \left[\frac{1}{\gamma_0(0) + \gamma_{+j}(0)} + \frac{v^0 \binom{0}{j} (\gamma_{-j}(0) - \gamma_{+j}(0))}{(\gamma_0(0) + \gamma_{+j}(0)) (\gamma_0(0) + \gamma_{-j}(0))} \right] \right\}. \quad (47.11)$$

Из тех же рассуждений, которыми мы пользовались выше, следует, что первый член в квадратных скобках должен убывать с возрастанием температуры, как T^{-3} . Второй член в квадратных скобках содержит в качестве множителя $\gamma_{-j}(0) - \gamma_{+j}(0)$. Легко убедиться, что операции суммирования, с которыми связано построение величин $\gamma_{-j}(0)$ и $\gamma_{+j}(0)$, идентичны, с той лишь разницей, что квантовому числу $v \binom{0}{j}$ в соответствующих матричных элементах придаются различные значения [см. (47.6)]. Таким образом, если представить отдельно вклады, вносимые соответственно первыми тремя и последними тремя типами переходов, перечисленных в (47.6), то можно записать $\gamma_{-j}(0)$ и $\gamma_{+j}(0)$ в виде

$$\begin{aligned} \gamma_{-j}(0) &= v^0 \binom{0}{j} A + (v^0 \binom{0}{j} - 1) B, \\ \gamma_{+j}(0) &= (v^0 \binom{0}{j} + 2) A + (v^0 \binom{0}{j} + 1) B, \end{aligned} \quad (47.12)$$

где A и B — суммы членов, каждый из которых содержит произведение двух осцилляторных квантовых чисел. Разность обеих постоянных затухания

$$\gamma_{-j}(0) - \gamma_{+j}(0) = -2(A + B) \quad (47.13)$$

изменяется, очевидно, как T^2 при высоких температурах. Поэтому последний член в (47.11), как и предыдущий член, изменяется с температурой, как T^{-3} .

Таким образом, случаи 2 и 3, вместе взятые, указывают на расширение области поглощения при возрастании температуры, причем крылья растут за счет центра.

До настоящего времени отсутствует детальное сравнение теоретической формулы с результатами эксперимента. Ниже будет сделана попытка получить весьма грубую оценку порядка величины постоянных затухания.

Остановимся сначала на одном из шести типов переходов, описанных в (47.6). Чтобы получить соответствующий вклад в некоторую данную постоянную затухания (например, $\gamma_0(\omega)$, $\gamma_{\pm j}(\omega)$) при фиксированном значении ее аргумента ω , следует, строго говоря, рассмотреть все переходы с частотами, заключенными между ω и $\omega + \Delta\omega$, и вычислить отношение суммы квадратов матричных элементов перехода величины Φ_j^A к $\Delta\omega$. Для получения грубой оценки безотносительно к аргументу постоянной затухания надо просуммировать квадраты этих матричных элементов по всем возможным переходам данного типа (т. е. по всем разрешенным значениям волнового числа y') и затем разделить полученную сумму на весь охватываемый при этом интервал частот перехода. Этот интервал должен быть, грубо, порядка средней частоты колебаний решетки, которую мы обозначим через $\bar{\omega}$. Выполняя указанные выше действия, найдем после суммирования по всем возможным типам переходов, что γ можно записать в виде

$$\gamma = C \left(\frac{\pi}{\hbar^2} \right) \frac{1}{\omega} \left(\frac{\hbar^3 \bar{v}^3}{8N \bar{\omega}^3} \right) \sum_{j'} \sum_{j''} \sum_{j'}^N \left| \Phi \begin{pmatrix} 0 & y' & -y'' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} \right|^2, \quad (47.14)$$

где частоты $\omega \begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$, $\omega \begin{pmatrix} y' \\ j' \end{pmatrix}$, $\omega \begin{pmatrix} y'' \\ j'' \end{pmatrix}$ заменены на $\bar{\omega}$, а квантовые числа — одним средним квантовым числом \bar{v} . Входящая в (47.14) величина C есть постоянная порядка единицы (быть может, от 1 до 2). Хотя при получении этой формулы и не учитывались детали, но она должна, тем не менее, грубо воспроизводить правильный порядок величины постоянных затухания. Выражение (47.14) относится к постоянным затухания, связанным с некоторым конкретным дисперсионным осциллятором $\begin{pmatrix} 0 \\ j \end{pmatrix}$. Мы произведем дальнейшее усреднение, суммируя (47.14) по j и деля результат на 3π — полное число диспер-

сионных осцилляторов. Таким образом, полагая еще $\omega \sim \bar{\omega}$, окончательно получаем

$$\gamma = \frac{Ch}{48 N \pi} \frac{\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4} \sum_j \sum_{j'} \sum_{j''} \sum_{y'}^N \left| \Phi \begin{pmatrix} 0 & y' & -y' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} \right|^2. \quad (47.15)$$

Выразим коэффициенты разложения Φ через производные от Φ в два приема (ср. § 39):

$$\Phi \begin{pmatrix} 0 & y' & -y' \\ j & j' & j'' \end{pmatrix} = \sum_{k\alpha} \sum_{k'\beta} \sum_{k''\gamma} e_\alpha \left(k \begin{vmatrix} 0 \\ j \end{vmatrix} \right) e_\beta \left(k' \begin{vmatrix} y' \\ j' \end{vmatrix} \right) e_\gamma \left(k'' \begin{vmatrix} -y' \\ j'' \end{vmatrix} \right) \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & y' & -y' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix},$$

где

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & y' & -y' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} = \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})^{1/2}} \sum_{l'l''} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} \exp \{2\pi i y' \cdot (\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}(l''))\}. \quad (47.17)$$

Подставляя (47.16) в (47.15) и используя соотношения ортонормированности (38.25), получаем

$$\gamma = \frac{Ch}{48 N \pi} \frac{\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4} \sum_{k\alpha} \sum_{k'\beta} \sum_{k''\gamma} \sum_{y'}^N \left| \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & y' & y'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} \right|^2. \quad (47.18)$$

Подставляя в (47.18) $\Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & y' & y'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix}$ из (47.17) и повторяя те же рассуждения, что и при рассмотрении функции Δy в § 38 (см. в особенности стр. 337—339), можно привести (47.18) к виду

$$\gamma = \frac{Ch}{48 N \pi} \frac{\bar{v}^3}{\bar{\omega}^4} \sum_{k\alpha} \sum_{k'\beta} \sum_{k''\gamma} \frac{1}{(m_k m_{k'} m_{k''})} \times \\ \times \sum_{\substack{l' \\ (l-l'=l''-l''')}} \sum_{l''} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & l' & l'' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix} \Phi_{\alpha\beta\gamma} \begin{pmatrix} 0 & l & l' \\ k & k' & k'' \end{pmatrix}, \quad (47.19)$$

где, как указано, суммирование по l, l', l'', l''' ограничено значениями, удовлетворяющими условию $l - l' = l'' - l'''$.

Получим грубую численную оценку для решетки NaCl, рассматривая только энергию взаимного перекрытия ближайших соседей. Если представить эту энергию перекрытия как функцию $\psi(r^2)$ от квадрата расстояния между соседями, то после некоторых довольно длинных вычислений можно убедиться, что в этом случае (47.19) сводится к виду

$$\gamma = C \frac{2r_0^2 h \bar{v}^3}{\bar{\omega}^4} \left(\frac{1}{M_+ M_-} + \frac{1}{M_- M_+} \right) \{6[\psi''(r_0^2)]^2 + [2r_0^2 \psi'''(r_0^2) + 3\psi''(r_0^2)]^2\}, \quad (47.20)$$

где M_+ и M_- — массы ионов Na^+ и Cl^- соответственно, а r_0 — расстояние между ближайшими соседями. Для ψ используем экспоненциальную форму

$$\psi(r^2) = \varphi(r) = \lambda_{+-} \exp \left[-\frac{r}{\varrho} \right], \quad (47.21)$$

где значения постоянных приведены в табл. 9 (стр. 39). В случае NaCl дисперсионная частота $3,09 \cdot 10^{13}$ сек⁻¹ должна давать хорошую оценку средней частоты колебаний решетки. Таким образом, используя это значение для $\bar{\omega}$, найдем в результате численного расчета

$$\frac{\gamma}{\bar{\omega}} = C \cdot 0,043 \bar{v}^3, \quad (47.22)$$

тогда как Черни, приспособившая элементарную формулу (10.6) к описанию экспериментальных данных, получил в качестве оценки для $\gamma/\bar{\omega}$ значение 0,045. Поскольку при комнатной температуре \bar{v} — порядка единицы, то согласие между обоими значениями удовлетворительное. (То, что C оказывается почти точно равным единице, является случайным.)

§ 48. Влияние электрического момента второго порядка

До сих пор рассмотрение дисперсионной формулы основывалось на допущении, что электрический момент кристалла является линейной функцией ядерных смещений. Вообще говоря, однако, электрический момент должен рассматриваться как ряд Тэйлора по степеням ядерных смещений, содержащий члены всех порядков. В ионных кристаллах заряды ионов дают непосредственный вклад только в линейные члены (см. § 21); члены более высоких порядков обусловлены искажением электронного облака в результате смещений ядер. Ниже будет показано, что в кристаллах члены высших порядков вызывают эффективные переходы в состояния, заполняющие непрерывный интервал значений энергии. Такие переходы, очевидно, должны были бы приводить к непрерывному поглощению, в противоположность дискретному поглощению, обусловленному линейным электрическим моментом. Однако поскольку в ионных кристаллах линейные члены аномально велики по сравнению с членами более высоких порядков, следует ожидать, что влияние моментов высших порядков могло бы наблюдаться только в областях, удаленных от первичных дисперсионных частот $\omega_{(j)}^{(0)}$. Иными словами, электрические моменты высших порядков не могут нести главную ответственность за наблюдаемое поглощение в непосредственной близости от дисперсионных частот $\omega_{(j)}^{(0)}$. Кроме того, в отличие от ангармонического потенциала, моменты высших порядков не устраняют бесконечную резкость линий поглощения при $\omega_{(j)}^{(0)}$.

Важный пример, относящийся к рассматриваемой проблеме, указали Бурштейн, Оберли и Пайлер [8], которые заметили, что кристалл MgO, как следует из различных его свойств, более заметно отклоняется от идеальной ионной структуры, чем щелочно-галогидные соединения. Например, у MgO следует ожидать более широкого

перекрытия между соседними ионами, или более явно выраженной тенденции электронов, принадлежащих отрицательным ионам, к образованию гомеоплярных связей. Следовательно, при смещении ядер должно иметь место более сильное искажение электронного облака. Указанные авторы действительно нашли, что по сравнению со щелочно-галогидными соединениями кристалл MgO обладает более широкой областью поглощения. Они указали далее, что MgO имеет более высокую дебаевскую температуру и меньший коэффициент расширения; оба эти свойства указывают на относительную малость эффекта ангармоничности. Из этих наблюдений, по-видимому, следует, что за большую ширину области поглощения у кристалла MgO ответственны электрические моменты высших порядков. Таким образом, представляется правдоподобным предположение, что вообще ангармонический эффект ответствен за затухание линий поглощения при частотах $\omega_j^{(0)}$ и за близкие к этим частотам области поглощения, в то время как электрические моменты высших порядков ответственны за наблюдаемое непрерывное поглощение в областях, более удаленных от частот $\omega_j^{(0)}$. Ниже мы применим метод локального рассмотрения к исследованию влияния электрического момента второго порядка. Поскольку обусловленное этим моментом поглощение непрерывно, то влияние ангармонического потенциала слабее. Оно, вероятно, до некоторой степени изменяет истинное непрерывное распределение поглощения; однако для простоты мы при последующем рассмотрении будем пренебрегать ангармоническим эффектом.

Чтобы представить локальную область, рассмотрим, как в § 38, блок из N ячеек. Складывая общие формулы (20.18) и (20.19) для эрмитовой и антиэрмитовой частей тензора поляризуемости соответственно и деля результат на объем Nv_a , получаем следующее выражение для тензора комплексной диэлектрической восприимчивости:

$$a_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{Nv_a \hbar} \sum_{v'' \neq v} \left\{ \frac{\langle v | M_\alpha | v'' \rangle \langle v'' | M_\beta | v \rangle}{\omega_{v''v} + \omega} + \frac{\langle v | M_\beta | v'' \rangle \langle v'' | M_\alpha | v \rangle}{\omega_{v''v} - \omega} + i\pi [\langle v | M_\alpha | v'' \rangle \langle v'' | M_\beta | v \rangle \delta(\omega + \omega_{v''v}) - \langle v | M_\beta | v'' \rangle \langle v'' | M_\alpha | v \rangle \delta(\omega - \omega_{v''v})] \right\}. \quad (48.1)$$

При рассмотрении влияния электрического момента второго порядка можно заменить в этой формуле \mathbf{M} на ту его часть, которая имеет второй порядок [см. (39.11)]

$$M_a^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_y \sum_j \sum_{j'} M_a \begin{pmatrix} y & -y \\ j & j' \end{pmatrix} Q(j) Q(j'), \quad (48.2)$$

где коэффициенты определены формулой (39.15).

Воспользуемся для описания системы вещественными нормальными координатами первого рода, поскольку при этом, как мы убедимся ниже, матричные элементы оказываются вещественными. Предвосхищая это обстоятельство, положим

$$\langle v | \mathbf{M}^{(2)} | v'' \rangle = \langle v | \mathbf{M}^{(2)} | v'' \rangle^* = \langle v'' | \mathbf{M}^{(2)} | v \rangle. \quad (48.3)$$

Подразделяя суммирование по \mathbf{y} в (48.2) на две группы в соответствии с положением \mathbf{y} по одну или по другую сторону произвольной плоскости, проведенной через начало координат \mathbf{y} -пространства, найдем, что $M_a^{(2)}$ можно выразить через вещественные нормальные координаты первого рода в виде

$$M_a^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_{jj'} M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) [q_1(j) + iq_2(j)] [q_1(j') - iq_2(j')] + \\ + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_{jj'} M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) [q_1(j) - iq_2(j)] [q_1(j') + iq_2(j')], \quad (48.4)$$

где оба суммирования по \mathbf{y} производятся по значениям, лежащим по одну и ту же сторону вышеуказанной плоскости. Перегруппировав члены, получаем

$$M_a^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_{jj'} [M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) + M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right)] [q_1(j) q_1(j') + q_2(j) q_2(j')] - \\ - \frac{i}{4} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_{jj'} [M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) - M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right)] [q_1(j) q_2(j') - \\ - q_2(j) q_1(j')]. \quad (48.5)$$

Из соотношения [см. (39.17)]

$$M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) = M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j' & j \end{matrix} \right)$$

следует, что все члены с перекрестными произведениями входят в (48.5) как раз дважды с одинаковыми коэффициентами. Это справедливо не только для членов $q_1(j) q_1(j')$ и $q_2(j) q_2(j')$ ($j \neq j'$), но и для перекрестных членов $q_1(j) q_2(j')$ и $q_2(j) q_1(j')$. Таким образом, коэффициенты

$$\frac{1}{2} [M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) + M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right)] \quad \text{и} \quad -\frac{1}{2} i [M_a \left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right) - M_a \left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix} \right)]$$

можно непосредственно сравнивать с коэффициентами разложения второго порядка $A_{jj'}$ и $B_{jj'}$ в общей формуле (21.5). Следовательно,

(21.10) можно непосредственно использовать для получения явного выражения для (48.1). Прежде всего из (21.10) видно, что имеется шесть типов переходов $v \rightarrow v''$, отвечающих в данном случае частотам перехода $\omega_{vv''} = \pm 2\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right), \pm\left(\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right), \pm\left(\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right)$. Суммирование в (48.1) представляет собой просто суммирование по всем возможным переходам. Поэтому оно распадается прежде всего на шесть частичных сумм, соответствующих вышеуказанным шести типам переходов, причем каждая частичная сумма представляет собой сумму по всем способам выбора осциллятора или пары осцилляторов, которые могут участвовать в переходе данного типа. Кроме того, (21.10) дает «тепловые» средние значения соответствующих произведений матричных элементов для переходов всех шести типов. Таким образом, с помощью (21.10) находим после некоторых упрощений, что «тепловое» среднее от тензора восприимчивости (48.1) выражается в явном виде формулой

$$\begin{aligned}
 a_{\alpha\beta}(\omega) = & -\frac{1}{Nv_a\hbar} \sum_y^{\frac{1}{2}N} \sum_j M_\alpha\left(\begin{smallmatrix} y-y \\ j \quad j \end{smallmatrix}\right) M_\beta\left(\begin{smallmatrix} y-y \\ j \quad j \end{smallmatrix}\right) C^2\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) \left[1 - e^{-2\beta\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)}\right] \times \\
 & \times \left\{ \frac{4\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)}{4\omega^2\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \omega^2} + i\pi \left[\delta\left(\omega + 2\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)\right) - \delta\left(\omega - 2\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)\right) \right] \right\} + \\
 & + \frac{1}{Nv_a\hbar} \sum_{j>j'}^{\frac{1}{2}N} \frac{1}{2} \left\{ \left[M_\alpha\left(\begin{smallmatrix} y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) + \right. \right. \\
 & + M_\alpha\left(\begin{smallmatrix} -y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) \left. \left[M_\beta\left(\begin{smallmatrix} y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) + M_\beta\left(\begin{smallmatrix} -y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) \right] - \left[M_\alpha\left(\begin{smallmatrix} y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) - \right. \right. \\
 & - M_\alpha\left(\begin{smallmatrix} -y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) \left. \left[M_\beta\left(\begin{smallmatrix} y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) - M_\beta\left(\begin{smallmatrix} -y-y \\ j \quad j' \end{smallmatrix}\right) \right] \right\} C\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) C\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right) \times \\
 & \times \left[\left[1 - e^{-\beta\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \beta\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)} \right] \left[\frac{2\left(\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right)}{\left(\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right)^2 - \omega^2} + \right. \\
 & + i\pi \left\{ \delta\left(\omega + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right) - \delta\left(\omega - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right) \right\} \right] + \\
 & + \left[e^{-\beta\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)} - e^{-\beta\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right)} \right] \left[\frac{2\left(\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right)}{\left(\omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right)^2 - \omega^2} + \right. \\
 & \left. \left. + i\pi \left\{ \delta\left(\omega + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right) - \delta\left(\omega - \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix}\right) + \omega\left(\begin{smallmatrix} y \\ j' \end{smallmatrix}\right)\right) \right\} \right] \right\}, \quad (48.6)
 \end{aligned}$$

где

$$C(\mathbf{y}_j) = \frac{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{y}_j)}}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar\omega(\mathbf{y}_j)}{kT}\right]}, \quad \beta(\mathbf{y}_j) = \frac{\hbar\omega(\mathbf{y}_j)}{kT}. \quad (48.7)$$

При написании (48.6) использованы некоторые упрощающие обстоятельства. Так, легко убедиться, что вклады, вносимые в (48.5) членами $q_1(\mathbf{y}_j) q_1(\mathbf{y}_{j'})$ и $q_2(\mathbf{y}_j) q_2(\mathbf{y}_{j'})$, одинаковы; точно так же одинаковы вклады, вносимые членами $q_1(\mathbf{y}_j) q_2(\mathbf{y}_{j'})$ и $q_2(\mathbf{y}_j) q_1(\mathbf{y}_{j'})$. Кроме того, рассматриваемые шесть типов переходов образуют три пары стоксовых и антистоксовых переходов; оказывается, что вклады стоксовых и антистоксовых переходов легко объединить во всех трех случаях.

Наконец, заменим суммы по \mathbf{y} интегралами

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \rightarrow N v_a \iiint d\mathbf{y}$$

(напомним, что плотность разрешенных волновых чисел равна объему Nv_a) и введем два типа функций

$$+M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \iiint_{\omega < \omega(\mathbf{y}_j) + \omega(\mathbf{y}_{j'}) < \omega + \Delta\omega} \left[M_\alpha\left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) M_\beta\left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) + M_\alpha\left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) M_\beta\left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) \right] C(\mathbf{y}_j) C(\mathbf{y}_{j'}) [1 - e^{-\beta(\mathbf{y}_j)} - e^{-\beta(\mathbf{y}_{j'})}] d\mathbf{y}, \quad (48.8)$$

$$-M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \iiint_{\omega < (\omega(\mathbf{y}_j) - \omega(\mathbf{y}_{j'})) < \omega + \Delta\omega} \left[M_\alpha\left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) M_\beta\left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) + M_\alpha\left(\begin{matrix} \mathbf{y} & -\mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) M_\beta\left(\begin{matrix} -\mathbf{y} & \mathbf{y} \\ j & j' \end{matrix}\right) \right] C(\mathbf{y}_j) C(\mathbf{y}_{j'}) [e^{-\beta(\mathbf{y}_{j'})} - e^{-\beta(\mathbf{y}_j)}] d\mathbf{y}. \quad (48.9)$$

Тогда оказывается, что (48.6) можно записать в виде

$$a_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{2\hbar} \left\{ \sum_j \sum_{j'} \int [+M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega') + -M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega')] \frac{2\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega' + +i\pi \left[\sum_j \sum_{j'} (+M_{\alpha\beta}^{jj'}(-\omega) + -M_{\alpha\beta}^{jj'}(-\omega) - +M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) - -M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)) \right] \right\}. \quad (48.10)$$

Эта формула показывает, что распределение интенсивности непрерывного поглощения описывается в основном функцией

$$\sum_j \sum_{j'} \{+M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega) + -M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)\}.$$

В отличие от дисперсии первого порядка дисперсия второго порядка зависит от температуры. При $T \rightarrow 0$ имеем

$$e^{-\beta(y)} = e^{-\beta(y')} \rightarrow 0.$$

Отсюда следует, что функции $-M_{\alpha\beta}^{jj'}(\omega)$ обращаются в нуль при абсолютном нуле температур. Если эти функции ответственны за некоторые наблюдаемые максимумы и минимумы, то последние должны иметь тенденцию располагаться у низкочастотного края (оптического длинноволнового края) спектра; они должны убывать с уменьшением температуры и, наконец, исчезать при очень низких температурах. При высоких температурах имеем разложения

$$\begin{aligned} C(y_j) C(y_{j'}) [1 - e^{-\beta(y_j)} - e^{-\beta(y_{j'})}] = \\ = kT \left\{ \frac{\hbar \{ \omega(y_j) + \omega(y_{j'}) \}}{4 \omega^2(y_j) \omega^2(y_{j'})} + O\left(\frac{1}{T}\right) + \dots \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C(y_j) C(y_{j'}) [e^{-\beta(y_{j'})} - e^{-\beta(y_j)}] = \\ = kT \left\{ \frac{\hbar \{ \omega(y_j) - \omega(y_{j'}) \}}{4 \omega^2(y_j) \omega^2(y_{j'})} + O\left(\frac{1}{T}\right) + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Таким образом, при достаточно высоких температурах функции M изменяются линейно с температурой. Это изменение с температурой происходит гораздо медленнее, чем в случае ангармонического эффекта, так что измерение температурной зависимости должно дать полезные указания для различения эффектов обоих типов.

§ 49. Раман-эффект первого и второго порядков

Практически в то же самое время, когда Раман и Кришнан [9] открыли раман-эффект в жидкостях и газообразных парах, Ландсберг и Мандельштам [10] обнаружили изменение частоты излучения,

рассеянного кристаллом кварца, и правильно интерпретировали этот эффект, как обусловленный возбуждением некоторого инфракрасного колебания решетки. Гораздо более слабый раман-эффект второго порядка наблюдали позднее Ферми и Разетти [11] при рассеянии от кристалла NaCl; эти авторы дали также качественное объяснение получающегося непрерывного спектра частот. Рамановское рассеяние первого порядка часто называют тепловым рассеянием на кристалле; оно характеризуется небольшими изменениями частоты, которые, кроме того, сильно зависят от угла рассеяния. При рассмотрении теплового рассеяния существенную роль играет учет конечности длины волны падающего и рассеянного излучений; этот эффект будет рассмотрен отдельно в следующем параграфе. Классическая теория раман-эффекта первого порядка была дана Мандельштамом, Ландсбергом и Леонтовичем [12]; квантово-механическая теория, разработанная Таммом [13], привела к той же формуле интенсивности, что и классическая теория раман-эффекта первого порядка, с точностью до множителя, описывающего температурную зависимость. Указанные авторы формально учитывали конечность длины волны излучения, которая, однако, не играет существенной роли в явлениях, подлежащих рассмотрению в настоящем параграфе. Поэтому в дальнейшем изложении мы будем следовать методу Борна и Брэдберн [14], который, несмотря на пренебрежение эффектом конечности длины волны, оказывается адекватным при рассмотрении раман-эффекта любого порядка. Это является по существу применением метода локального рассмотрения, в котором могут быть непосредственно использованы формулы, выведенные в § 20 и 21.

Согласно (20.15), отнесенную к единице телесного угла интенсивность рамановского рассеяния, вызываемого переходом из колебательного состояния v в некоторое другое состояние v' , можно записать в виде

$$I = \frac{\omega_n^4}{2\pi c^2} \sum_{k=1,2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\lambda} n_\alpha^k n_\beta^k i_{\alpha\gamma,\beta\lambda} E_\gamma^- E_\lambda^+, \quad (49.1)$$

где мы пренебрегли малым изменением частоты в множителе перед знаком суммы; здесь $i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ обозначает произведение матричных элементов электронной поляризуемости

$$\{i_{\alpha\gamma,\beta\lambda} = \langle v' | P_{\alpha\gamma}^* | v \rangle \langle v | P_{\beta\lambda} | v' \rangle\}_{\text{ср}}. \quad (49.2)$$

Напомним, что векторы $\mathbf{n}^1, \mathbf{n}^2$ являются двумя взаимно перпендикулярными единичными векторами, причем оба они перпендикулярны к направлению рассеяния. Если спектр частот рассеянного излучения непрерывен, как в случае рассеяния второго и более высоких порядков, то состояния v' , для которых $i_{\alpha\gamma,\beta\lambda}$ имеет отличное от нуля значение, образуют непрерывный энергетический спектр.

Тогда удобно ввести вместо $i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}$ функцию частоты

$$i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \sum_{\nu'}^{\omega < \omega_0 + \omega_{\nu'} < \omega + \Delta\omega} \{ \langle \nu' | P_{\alpha\gamma}^* | \nu \rangle \langle \nu | P_{\beta\lambda}^* | \nu' \rangle \}_{\text{ср}}, \quad (49.3)$$

так что величина

$$I(\omega) d\omega = \frac{\omega_0^4}{2\pi c^2} \sum_{k=1, 2} \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\beta\lambda} n_\alpha^k n_\beta^k i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}(\omega) E_\gamma^- E_\lambda^+ d\omega \quad (49.4)$$

дает интенсивность рассеянного излучения в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$.

Как было показано в § 39, электронная поляризуемость для N ячеек зависит от комплексных нормальных координат следующим образом:

$$\delta P_{\alpha\beta} = \sqrt{N} \sum_j P_{\alpha\beta} \binom{0}{j} Q \binom{0}{j} + \frac{1}{2} \sum_y^N \sum_j \sum_{j'} P_{\alpha\beta} \binom{y \ -y}{j \ j'} Q \binom{y}{j} Q \binom{-y}{j'} + \dots, \quad (49.5)$$

где коэффициенты определены формулами (39.14) и (39.16). Переходы первого порядка связаны с линейными членами этого разложения, а соответствующие частоты перехода являются, очевидно, дисперсионными частотами $\omega \binom{0}{j}$, $j = 4, \dots, 3n$ (напомним, что рассматриваются только оптические ветви). Тогда спектр рамановского рассеяния первого порядка состоит из линий со стоксовыми и антистоксовыми частотами

$$\omega_0 \mp \omega \binom{0}{j} \quad (j = 4, 5, \dots, 3n).$$

С помощью (49.5) и формулы (21.8) для тепловых средних от произведений матричных элементов переходов первого порядка непосредственно находим

$$i_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = N P_{\alpha\gamma} \binom{0}{j} P_{\beta\lambda} \binom{0}{j} C \binom{0}{j} \begin{cases} 1 & \text{(стоксова линия)} \\ e^{-\beta \epsilon \binom{0}{j}} & \text{(антистоксова линия)} \end{cases} \quad (49.6)$$

Заметим, что $P_{\alpha\gamma} \binom{0}{j}$ вещественно. Зависимость от температуры, выражаемая формулой (49.6), была экспериментально продемонстрирована Ландсбергом и Мандельштамом [15] в тщательных экспериментах с кварцем.

Рамановское рассеяние второго порядка связано с членами второго порядка в разложении (49.5), а они, в свою очередь, могут быть выражены через вещественные нормальные координаты первого рода точно так же, как в случае электрического момента второго порядка

$$P_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_j \sum_{j'} [P_{\alpha\beta}(\mathbf{y} - \mathbf{y}_j) + P_{\alpha\beta}(-\mathbf{y}_j \mathbf{y})] \times \\ \times [q_1(\mathbf{y}_j) q_1(\mathbf{y}_{j'}) + q_2(\mathbf{y}_j) q_2(\mathbf{y}_{j'})] - \\ - \frac{i}{4} \sum_{\mathbf{y}}^{\frac{1}{2}N} \sum_j \sum_{j'} [P_{\alpha\beta}(\mathbf{y} - \mathbf{y}_j) - P_{\alpha\beta}(-\mathbf{y}_j \mathbf{y})] [q_1(\mathbf{y}_j) q_2(\mathbf{y}_{j'}) - q_2(\mathbf{y}_j) q_1(\mathbf{y}_{j'})]. \quad (49.7)$$

Очевидно, что мы имеем дело с теми же переходами второго порядка, что и в предыдущем параграфе. Рамановское рассеяние, связанное с шестью различными типами переходов, будет обозначаться номерами 1, 2, ... 6, как указано ниже:

Обозначение

1 $\omega_{jj}^{(1)}(\mathbf{y}) = \omega_0 - 2\omega(\mathbf{y}_j)$	}	обертон	{	стоксово	}	$q_1^2(\mathbf{y}_j), q_2^2(\mathbf{y}_j)$
2 $\omega_{jj}^{(2)}(\mathbf{y}) = \omega_0 + 2\omega(\mathbf{y}_j)$				анти-стоксово		
3 $\omega_{jj}^{(3)}(\mathbf{y}) = \omega_0 - [\omega(\mathbf{y}_j) + \omega(\mathbf{y}_{j'})]$	}	сумма	{	стоксово	}	$q_1(\mathbf{y}_j) q_1(\mathbf{y}_{j'}),$
4 $\omega_{jj}^{(4)}(\mathbf{y}) = \omega_0 + [\omega(\mathbf{y}_j) + \omega(\mathbf{y}_{j'})]$				анти-стоксово		
5 $\omega_{jj}^{(5)}(\mathbf{y}) = \omega_0 - [\omega(\mathbf{y}_j) - \omega(\mathbf{y}_{j'})]$	}	разность	{	стоксово	}	$q_1(\mathbf{y}_j) q_2(\mathbf{y}_{j'}),$
6 $\omega_{jj}^{(6)}(\mathbf{y}) = \omega_0 + [\omega(\mathbf{y}_j) - \omega(\mathbf{y}_{j'})]$				анти-стоксово		

(49.8)

где для того, чтобы различать последние четыре типа, принято, что $j > j'$ [или $\omega(\mathbf{y}_j) > \omega(\mathbf{y}_{j'})$]. В последнем столбце (49.8) приведены члены из (49.7), ответственные за рассеяние в различных случаях. Рамановская частота каждого типа изменяется непрерывно с изменением волнового числа \mathbf{y} . Таким образом, из заданной ветви колебаний j получаются два непрерывных рамановских спектра, обозначенные выше номерами 1 и 2, а из заданной пары ветвей jj' получаются четыре отдельных непрерывных спектра, обозначенные номерами 3, 4, 5, 6. Экспериментально наблюдаемый спектр является, разумеется, суперпозицией всех этих различных спектров. Соответственно можно подразделить функцию, введенную в (49.3):

$$i_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = \sum_{j \neq j'} \sum_{s=1}^6 i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(s)}(\omega)_{jj'}, \quad (49.9)$$

где

$$i_{\alpha\gamma, \beta\lambda} = 0, \text{ если } j \neq j' \text{ для } s = 1, 2, \\ = 0, \text{ если } j = j' \text{ для } s = 3, 4, 5, 6.$$

Смысл формулы (49.9) вполне очевиден: каждый член в ее правой части описывает отдельный непрерывный спектр, причем s обозначает его условный номер, а индексы jj или jj' — ветвь или ветви соответствующих колебаний решетки.

Явные выражения для функций в правой части (49.9) можно вывести с помощью рассуждений, полностью аналогичных тем, которые привели к формуле (48.6) предыдущего параграфа. Так, используя общую формулу (21.10) для тепловых средних от произведений матричных элементов переходов второго порядка и производя некоторые упрощения, находим

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned} & i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(1)}(\omega)_{jj} \\ & i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(2)}(\omega)_{jj} \end{aligned} \right\} = \\
 & = N v_a \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \int\limits_{\omega < \omega_0 + 2\omega(\frac{y}{j}) < \omega + \Delta\omega} \int\int d\mathbf{y} P_{\alpha\gamma} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j} \right) P_{\beta\lambda} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j} \right) C^2(\mathbf{y}) \left\langle \frac{1}{e^{-2\beta(\frac{y}{j})}} \right\rangle \\
 & \left. \begin{aligned} & i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(3)}(\omega)_{jj'} \\ & i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(4)}(\omega)_{jj'} \end{aligned} \right\} = \\
 & = N v_a \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \int\limits_{\omega < \omega_0 + [\omega(\frac{y}{j}) + \omega(\frac{y}{j'})] < \omega + \Delta\omega} \int\int d\mathbf{y} \left[P_{\alpha\gamma} \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j} \right) P_{\beta\lambda} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j'} \right) + \right. \\
 & \quad \left. + P_{\alpha\gamma} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j} \right) P_{\beta\lambda} \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j'} \right) \right] C \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right) C \left(\frac{\mathbf{y}}{j'} \right) \left\langle \frac{1}{e^{-\beta(\frac{y}{j}) - \beta(\frac{y}{j'})}} \right\rangle, \\
 & \left. \begin{aligned} & i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(5)}(\omega)_{jj'} \\ & i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(6)}(\omega)_{jj'} \end{aligned} \right\} = \\
 & = N v_a \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \int\limits_{\omega < \omega_0 + [\omega(\frac{y}{j}) - \omega(\frac{y}{j'})] < \omega + \Delta\omega} \int\int d\mathbf{y} \left[P_{\alpha\gamma} \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j'} \right) P_{\beta\lambda} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j} \right) + \right. \\
 & \quad \left. + P_{\alpha\gamma} \left(\frac{\mathbf{y}-\mathbf{y}}{j'} \right) P_{\beta\lambda} \left(\frac{-\mathbf{y}\mathbf{y}}{j} \right) \right] C \left(\frac{\mathbf{y}}{j} \right) C \left(\frac{\mathbf{y}}{j'} \right) \left\langle \frac{e^{-\beta(\frac{y}{j})}}{e^{-\beta(\frac{y}{j'})}} \right\rangle. \quad (49.10)
 \end{aligned}$$

На основе вышеизложенной теории раман-спектры решеток NaCl и алмаза довольно подробно рассматривали соответственно Борн и Брэдберн [14] и Элен Смит [16]. Решетка NaCl не дает рассеяния первого порядка по следующей причине. В этой решетке координата $Q \left(\frac{0}{j} \right)$ (для оптических ветвей) описывает смещение совокупности ионов Na^+ , как целого, относительно ионов Cl^- ; $-Q \left(\frac{0}{j} \right)$ описывает ту же самую конфигурацию после инверсии. Поскольку поляризуемость, будучи тензором второго ранга, инвариантна относительно

инверсии, имеем

$$\sqrt{N} \sum_j P_{\alpha\beta} \binom{0}{j} Q \binom{0}{j} + \text{и т. д.} = -\sqrt{N} \sum_j P_{\alpha\beta} \binom{0}{j} Q \binom{0}{j} + \text{и т. д.}$$

Отсюда следует

$$P_{\alpha\beta} \binom{0}{j} = 0; \quad (49.11)$$

поэтому в разложении тензора поляризуемости отсутствуют линейные члены.

При анализе рассеяния 2-го порядка Борн и Брэдбери рассматривали подынтегральные выражения в (49.10) как постоянные, приближенно равные своим значениям в точке $\mathbf{y} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}^1 + \mathbf{b}^2 + \mathbf{b}^3)$. Тем самым принимается, что составляющие спектры, описываемые величинами $i_{\alpha\gamma, \beta\lambda}^{(s)}(\omega)_{jj'}$, изменяются с частотой, как плотность числа переходов

$$z_{jj'}^{(s)}(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\omega} \iiint_{\omega < \omega_{jj'}^{(s)}(\mathbf{y}) < \omega + \Delta\omega} d\mathbf{y},$$

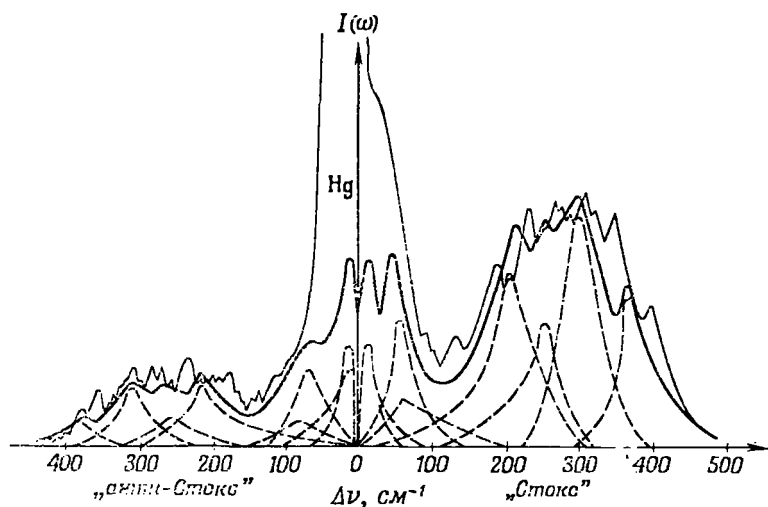
где $\omega_{jj'}^{(s)}(\mathbf{y})$ — соответствующая рамановская частота из (49.8). Упомянутые авторы показали, что если учитывать взаимное влияние только ближайших соседей, то для описания значений подынтегральных выражений требуются только три независимые постоянные. Они рассчитали функции $z_{jj'}^{(s)}(\omega)$ с помощью распределения частот для NaCl, данного Келлерманом [17], и нашли, что при соответствующем выборе независимых постоянных можно довольно хорошо воспроизвести раман-спектр, наблюдавшийся Кришнаном. Теоретические и экспериментальные кривые на фиг. 28 взяты из статьи Борна и Брэдбери.

В случае решетки алмаза частоты $\omega \binom{0}{j}$ для всех трех оптических ветвей одинаковы (ср. § 6). Таким образом, спектр первого порядка должен содержать две линии с частотами $\omega \mp \omega \binom{0}{j}$. Как установлено экспериментально, эти линии дают значение $\omega \binom{0}{j} = 2,56 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$. Следовательно, отношение интенсивностей обеих линий должно быть равно [см. (49.6)].

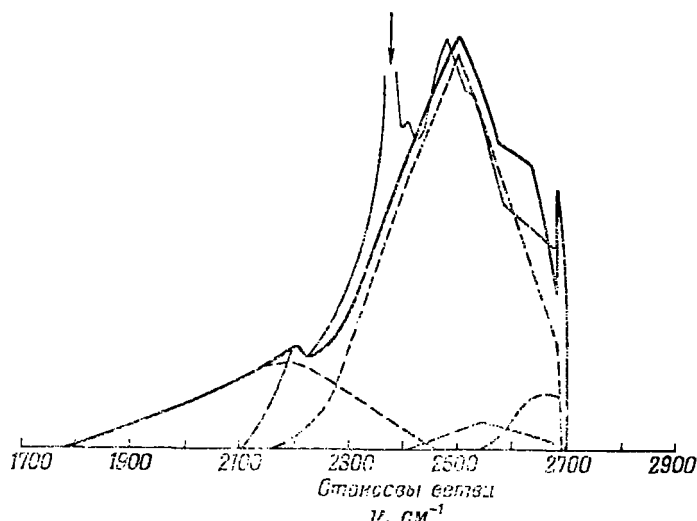
$$\exp \left[\frac{\hbar \omega \binom{0}{j}}{kT} \right] = 586 \quad (T = 300^\circ \text{ K}).$$

Экспериментальное значение, полученное Кришнаном [19], равно 575.

Спектр второго порядка для алмаза рассматривала Элен Смит, которая использовала тот же метод, что и Борн и Брэдбери при рассмотрении спектра NaCl. Сравнение полученных ею теоретических результатов с экспериментальным распределением интенсивностей, полученным Кришнаном [19], воспроизведено по ее статье на фиг. 29.



Ф и г. 28. Тонкая линия — микрофотометрическая запись рамановского спектра каменной соли, произведенная Кришнаном [18]; пунктирные линии — теоретические вклады в интенсивность от каждой пары ветвей частоты; жирная линия — теоретическая интенсивность, получаемая при их суперпозиции



Ф и г. 29. Рамановский спектр второго порядка для алмаза.

Тонкая линия — микрофотометрическая запись рамановского спектра алмаза, произведенная Кришнаном [19]; пунктирные линии — теоретические вклады в интенсивность от плотности распределения частот $z_{jj}(\omega)$ после умножения на соответствующие множители; жирная линия — суперпозиция этих функций, т. е. полная теоретическая интенсивность

§ 50. Бриллюэновские компоненты теплового рассеяния света

При прохождении света через оптическую среду некоторое его рассеяние может быть обнаружено даже в том случае, если среда совершенно лишена структурных неоднородностей (например, примесей, сгущений в жидкостях, остаточных деформаций в твердых телах). Это рассеяние вызывается флуктуирующими диэлектрическими неоднородностями, которые связаны с тепловым возбуждением среды. С классической точки зрения, рассеяние можно интерпретировать, как результат отражений от тепловых упругих волн. Благодаря эффекту интерференции для рассеяния в данном направлении играют роль только упругие волны с определенным значением волнового вектора. Кроме того, в результате эффекта Допплера свет, рассеиваемый упругими волнами с частотой ν , испытывает изменения частоты $\pm \nu$. Так, Бриллюэн [20] уже давно предсказал, что свет, испытывающий тепловое рассеяние, должен обнаруживать некоторые изменения частоты $\pm \nu$, являющиеся функциями угла рассеяния. За истекшее с тех пор время существование бриллюэновских компонент было подтверждено как для жидкостей, так и для твердых тел [21—24].

Леонтович и Мандельштам [25, 26] дали общую классическую теорию теплового рассеяния света кристаллами. Они получили формулу для интенсивности, зависящую только от упругих и упруго-оптических постоянных рассеивающего кристалла. Порядок величины эффекта, предсказанный их теорией, был подтвержден недавними экспериментами Кришнана [27] на кристаллах алмаза.

С точки зрения квантовой теории, тепловое рассеяние представляет собой просто рамановское рассеяние первого порядка, связанное с переходами между различными состояниями акустических колебаний. Тамм [13] развил теорию, в которой как кристалл, так и излучение рассматриваются квантовомеханически. Однако в его методе рассматриваются только диэлектрические эффекты, обусловленные флуктуациями плотности. В то время как названные выше авторы рассматривали среду макроскопически, как упругую среду, Теймер [28, 29] недавно предложил микроскопическую теорию, основанную на модели решетки. Впрочем, для получения численных оценок он должен, в конечном счете, выражать атомные постоянные через упругие и упруго-оптические постоянные. Следовало ожидать, что полученные таким образом результаты совпадут с результатами Леонтовича и Мандельштама, поскольку (как мы вскоре увидим) колебательные кванты, играющие роль в тепловом рассеянии, столь малы, что квантовое рассмотрение должно давать те же результаты, что и классическое. В действительности же имеется расхождение в результатах, полученных при этих двух подходах, обусловленное ошибкой в статье Теймера. Выражая

атомные постоянные через упруго-оптические постоянные, он упустил из виду, что первые относятся к заданному числу частиц, а вторые — к заданному объему; между тем упругая деформация изменяет число частиц в данном объеме¹⁾.

Ниже мы будем рассматривать диэлектрическую поляризацию феноменологически с помощью упруго-оптических постоянных, чтобы из формул для интенсивности легко получались численные оценки для конкретных примеров. При этом, как и в других местах настоящей книги, излучение будет рассматриваться классически, а решетка — квантовомеханически. Поскольку во всех случаях, кроме самых низких температур, можно пренебречь квантовыми эффектами, ниже следующее рассмотрение, по существу, совпадает с теорией Леонтовича и Мандельштама.

Рассмотрим кристалл, находящийся в произвольном состоянии упругой деформации (вообще говоря, неоднородной), и обозначим соответствующее изменение диэлектрического тензора в точке \mathbf{x} через $\delta \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{x})$. Под действием электрического поля

$$\mathbf{E}^- e^{-i\omega t + 2\pi i \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{x} / \lambda} + \mathbf{E}^+ e^{i\omega t - 2\pi i \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{x} / \lambda} \quad (\mathbf{E}^- = (\mathbf{E}^+)^*) \quad (50.1)$$

электромагнитной волны, распространяющейся в направлении единичного вектора \mathbf{s}_0 , диэлектрические неоднородности ведут себя, как рассеивающие центры. Таким образом, элемент объема $d\tau$ испускает излучение (см. § 19), связанное с избыточным электрическим моментом

$$\mathbf{m}^-(\mathbf{x}) e^{-i\omega t + 2\pi i \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{x} / \lambda} + \mathbf{m}^+(\mathbf{x}) e^{i\omega t - 2\pi i \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{x} / \lambda}, \quad (50.2)$$

где

$$\mathbf{m}_\alpha^-(\mathbf{x}) = (\mathbf{m}_\alpha^+(\mathbf{x}))^* = \frac{1}{4\pi} \sum_\beta \delta \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) E_\beta^-. \quad (50.3)$$

Электрическое поле рассеянного света может быть вычислено с помощью (19.3). Таким образом, выбирая начало координат $\mathbf{x} = 0$ в произвольной точке внутри кристалла, найдем, что электрическое поле в удаленной точке $\mathbf{R} = sR$, создаваемое диполем, находящимся в точке \mathbf{x} , равно

$$\mathbf{E}(t) = - \frac{\omega^2 d\tau}{|\mathbf{R} - \mathbf{x}|^3 c^2} \left[(\mathbf{R} - \mathbf{x}) \left\{ \mathbf{m}^-(\mathbf{x}) e^{-i\omega t + 2\pi i (\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{x} + |\mathbf{R} - \mathbf{x}|) / \lambda} + \mathbf{m}^+(\mathbf{x}) e^{i\omega t - 2\pi i (\mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{x} + |\mathbf{R} - \mathbf{x}|) / \lambda} \right\} \right]. \quad (50.4)$$

Для значений R достаточно больших по сравнению с x можно пренебречь последним в выражении (50.4), за исключением экспоненциальных множителей; в последних мы имеем разложение

$$|\mathbf{R} - \mathbf{x}| = \{R^2 + |\mathbf{x}|^2 - 2R \mathbf{s} \cdot \mathbf{x}\}^{1/2} = R - \mathbf{s} \cdot \mathbf{x} + |\mathbf{x}| \left\{ 0 \left(\frac{|\mathbf{x}|}{R} \right) + \dots \right\}$$

¹⁾ В статье Теймера [29] источником ошибки является формула (3.11).

и можем заменить $|\mathbf{R} - \mathbf{x}|$ на $R - \mathbf{s} \cdot \mathbf{x}$, пока $|\mathbf{x}|^2 \ll \lambda R$. Поэтому если $(R\lambda)^{1/2}$ велико по сравнению с размерами кристалла, то (50.4) можно записать в виде

$$E(t) = -\frac{\omega^2 d \tau}{R^3 c^2} \left[\mathbf{R} \left[\mathbf{R} \left\{ \mathbf{m}^-(\mathbf{x}) e^{-i\omega t + 2\pi i (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{x} / \lambda + 2\pi i R / \lambda} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \mathbf{m}^+(\mathbf{x}) e^{i\omega t - 2\pi i (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{x} / \lambda - 2\pi i R / \lambda} \right\} \right] \right],$$

или

$$E\left(t + \frac{R}{c}\right) = -\frac{\omega^2 d \tau}{R^3 c^2} \left[\mathbf{R} \left[\mathbf{R} \left\{ \mathbf{m}^-(\mathbf{x}) e^{-i\omega t + 2\pi i (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{x} / \lambda} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \mathbf{m}^+(\mathbf{x}) e^{i\omega t - 2\pi i (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{x} / \lambda} \right\} \right] \right]. \quad (50.5)$$

Проинтегрировав (50.5) по всему кристаллу, находим, что полное электрическое поле в точке \mathbf{R} можно записать в виде (19.3), в котором для $\mathbf{m}(t)$ надо пользоваться выражением (19.1) с амплитудой

$$m_a^- = (m_a^+)^* = \int_V m_a^-(\mathbf{x}) e^{2\pi i (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{x} / \lambda} d\mathbf{x}. \quad (50.6)$$

Для последующего рассмотрения удобно положить

$$\frac{(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s})}{\lambda} = -\frac{\mathbf{s}_\theta}{\lambda_\theta}, \quad (50.7)$$

где \mathbf{s}_θ — единичный вектор, параллельный $(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s})$, а λ_θ связано с углом рассеяния θ следующим образом:

$$\lambda_\theta = \frac{\lambda}{2 \sin^{1/2} \theta}. \quad (50.8)$$

Подставляя (50.3) и (50.7) в (50.6), получаем

$$m_a^- = (m_a^+)^* = \sum_{\beta} \frac{E_{\beta}}{4\pi} \int_V \delta \varepsilon_{a\beta}(\mathbf{x}) e^{-2\pi i \mathbf{s}_\theta \cdot \mathbf{x} / \lambda_\theta} d\tau. \quad (50.9)$$

При классическом рассмотрении можно непосредственно найти интенсивность излучения, рассеянного диэлектрическими неоднородностями, подставляя (50.9) в (19.7) или (19.8).

В первом приближении можно рассматривать $\delta \varepsilon_{a\beta}(\mathbf{x})$ в качестве линейной функции компонент упругой деформации в точке \mathbf{x} . Отсюда следует, что (50.9) не имеет диагональных матричных элементов для переходов между колебательными состояниями кристалла. Поэтому с квантовомеханической точки зрения соответствующее рассеяние должно проявляться как рамановское рассеяние. Интенсивность рамановского рассеяния можно найти точно так же, как и в случае классического рассеяния, с той лишь разницей, что надо заменить \mathbf{m}^- и \mathbf{m}^+ на их матричные элементы перехода.

Влияние упругой деформации на диэлектрический тензор обычно выражается следующим образом :

$$\delta(\varepsilon^{-1})_{\alpha\beta} = (\varepsilon^{-1})_{\alpha\beta} - (\varepsilon_0^{-1})_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\eta} p_{\alpha\beta,\gamma\eta} \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\eta}, \quad (50.10)$$

где ε^{-1} — обратная величина диэлектрического тензора, а \mathbf{u} — упругое смещение ; коэффициенты

$$p_{\alpha\beta,\gamma\eta} = p_{\beta\alpha,\gamma\eta} = p_{\alpha\beta,\eta\gamma} \quad (50.11)$$

представляют собой *упруго-оптические постоянные* Поккеля в тензорных обозначениях. Упруго-оптические постоянные могут быть выведены из общей теории путем рассмотрения одновременного действия упругой деформации и внешнего поля, не являющегося статическим, а представляющего световую волну. Указанный вывод аналогичен применявшемуся в § 37 ; разница состоит в том, что поле является теперь периодическим (а не постоянным) и что вызываемая им деформация накладывается на упругую деформацию [а не на тепловую, как в (37.46)]. Компоненты тензора диэлектрической восприимчивости $a_{\alpha\beta}$ по-прежнему связаны с величинами $\varepsilon_{\alpha\beta}$ соотношением (44.61).

Дифференцируя тензорное (матричное) тождество

$$\varepsilon^{-1} \varepsilon = 1 \quad (50.12)$$

и умножая результат на ε_0 слева, получаем в первом приближении

$$\delta \varepsilon = -\varepsilon_0 \delta \varepsilon^{-1} \varepsilon_0. \quad (50.13)$$

Следовательно, можно выразить (50.10) иначе

$$\delta \varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\eta} k_{\alpha\beta,\gamma\eta} \frac{\partial u_\gamma}{\partial x_\eta}, \quad (50.14)$$

где

$$k_{\alpha\beta,\gamma\eta} = -\sum_{\mu\nu} (\varepsilon_0)_{\alpha\mu} p_{\mu\nu,\gamma\eta} (\varepsilon_0)_{\nu\beta}. \quad (50.15)$$

Поскольку мы будем рассматривать только упругие деформации, то можно выразить \mathbf{u} через комплексные нормальные координаты $Q_j^{(y)}$ ($j = 1, 2, 3$) акустических колебаний :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \left\{ N \sum_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}} \right\}^{-1/2} \sum_{\mathbf{y}} \sum_{j=1}^3 \mathbf{e}^{(\mathbf{y})} Q_j^{(\mathbf{y})} e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}}, \quad (50.16)$$

где $\mathbf{e}^{(\mathbf{y})}$ — единичный вектор поляризации упругих волн, принадлежащих к ветви j и распространяющихся в направлении \mathbf{y} . [Напомним, что упругие волны тождественны акустическим колебаниям

нулевого порядка. Таким образом, векторы поляризации $\mathbf{e} \left(k \left| \begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ из § 38 сводятся к

$$m_k \left(\sum_k m_k \right)^{-1/2} \mathbf{e} \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right),$$

где множитель, содержащий массы, необходим для соблюдения соотношений ортонормированности (38.25).] Для удобства дальнейшего рассмотрения запишем (50.16) в интегральной форме

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{x}) &= \left\{ N \sum_k m_k \right\}^{-1/2} \sum_{j=1}^3 V \int \mathbf{e} \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{y} = \\ &= \left(\frac{V}{\rho} \right)^{1/2} \sum_{j=1}^3 \int \mathbf{e} \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) e^{2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{y}, \end{aligned} \quad (50.17)$$

где ρ — массовая плотность. Подставляя (50.17) в (50.14), а полученное соотношение — в (50.9), найдем

$$\begin{aligned} m_a^- &= (m_a)^* = \frac{i}{2} \left(\frac{V}{\rho} \right)^{1/2} \sum_{\beta\gamma\eta} E_{\beta}^- k_{\alpha\beta,\gamma\eta} \times \\ &\times \left\{ \sum_{j=1}^3 \int \left[e_{\gamma} \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) y_{\eta} Q \left(\begin{smallmatrix} y \\ j \end{smallmatrix} \right) \right] \exp \left[2\pi i \left(\frac{-s_{\theta}}{\lambda_0} + \mathbf{y} \right) \cdot \mathbf{x} \right] d\mathbf{x} \right\} d\mathbf{y}. \end{aligned} \quad (50.18)$$

Заменяя интеграл по \mathbf{x} δ -функцией Дирака $\delta(\mathbf{y} - s_j/\lambda_0)$, получаем окончательно соотношение

$$m_a^- = (m_a)^* = \frac{i}{2\lambda_0} \left(\frac{V}{\rho} \right)^{1/2} \sum_{\beta\gamma\eta} E_{\beta}^- k_{\alpha\beta,\gamma\eta} \sum_{j=1}^3 e_{\gamma} \left(\frac{s_{\theta}/\lambda_0}{j} \right) s_{\theta\eta} Q \left(\frac{s_{\theta}/\lambda_0}{j} \right), \quad (50.19)$$

где $s_{j\eta}$ ($\eta = 1, 2, 3$) — компоненты вектора \mathbf{s}_j .

Произведенные выше замены суммирования по \mathbf{y} интегралом в (50.17), а интеграла по \mathbf{x} — δ -функцией в (50.18) допустимы, строго говоря, лишь в том случае, если кристалл бесконечно велик. Для конечного кристалла суммирование по \mathbf{y} ограничивает рассеяние определенными дискретными направлениями, а конечный интеграл по \mathbf{x} приводит к уширению каждого из этих направлений рассеяния. До тех пор, пока такие тонкости рассеяния (при углах $\sim \lambda$ /размер кристалла) не поддаются разрешению, можно пользоваться вышеприведенными результатами.

Выражая комплексные координаты через вещественные нормальные координаты первого рода, можем записать (50.19) в виде

$$m_a^- = (m_a)^* = \frac{1}{\lambda_0} \left(\frac{V}{\rho} \right)^{1/2} \sum_{j=1}^3 \sum_{\beta} g_{\alpha\beta}(j) \left\{ i q_1 \left(\frac{s_{\theta}/\lambda_0}{j} \right) - q_2 \left(\frac{s_{\theta}/\lambda_0}{j} \right) \right\} E_{\beta}^-, \quad (50.20)$$

где

$$g_{\alpha\beta}(j) = \frac{1}{2^{s_{j2}}} \sum_{\gamma\eta} k_{\alpha\beta,\gamma\eta} e_{\gamma} \left(\frac{s_{\theta}/\lambda_0}{j} \right) s_{\theta\eta}. \quad (50.21)$$

Если $\mathbf{n}^1, \mathbf{n}^2$ — два взаимно перпендикулярных единичных вектора, оба перпендикулярные к \mathbf{s} , то интенсивность рамановского рассеяния в единицу телесного угла равна [см. (19.8)]

$$\frac{\omega^4}{2\pi c^3} \sum_{i=1}^2 \sum_{\alpha\beta} n_{\alpha}^i n_{\beta}^i \langle v | m_{\alpha}^+ | v' \rangle \langle v' | m_{\beta}^- | v \rangle. \quad (50.22)$$

Поскольку (50.20) линейно относительно нормальных координат, то отличны от нуля только матричные элементы для переходов первого порядка, и соответственно (50.22) описывает рамановское рассеяние только первого порядка. Для рассеяния в направлении \mathbf{s} частоты переходов равны, очевидно, $\pm \omega \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right)$ ($j = 1, 2, 3$). Другими словами, спектр рассеянного света должен состоять из шести линий со следующими круговыми частотами:

$$\omega \pm \omega \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) = \omega \pm \frac{2\pi}{\lambda_0} c_j(\mathbf{s}_0) = \omega \left\{ 1 \pm \frac{2c_j(\mathbf{s}_0)}{c} \sin \frac{\theta}{2} \right\}, \quad (50.23)$$

где введены фазовые скорости $c_j(\mathbf{s}_0)$ ($j = 1, 2, 3$) упругих волн, распространяющихся в направлении \mathbf{s}_0 . Таким образом, относительное изменение частоты очень мало; по порядку величины оно равно отношению скоростей упругих волн к скорости света. Заметим, что каждая из этих линий возникает за счет двух отдельных переходов, соответствующих двум координатам

$$q_1 \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) \text{ и } q_2 \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right).$$

С помощью (21.8) непосредственно находим, что тепловое среднее от произведения соответствующих матричных элементов перехода имеет следующий вид:

$$\left\{ \langle v | m_{\alpha}^+ | v' \rangle \langle v' | m_{\beta}^- | v \rangle \right\}_{\text{ср.}} \quad \omega_{\nu\nu'}$$

$$\left(\frac{V}{\rho} \right) \frac{1}{\lambda_0^3} \sum_{\gamma\eta} g_{\alpha\gamma}(j) g_{\beta\eta}(j) E_{\gamma}^- E_{\eta}^- \begin{pmatrix} c \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right)} & \omega \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) \\ c \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) & -\omega \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) \end{pmatrix}. \quad (50.24)$$

Поскольку длина волны λ_0 — порядка $10^{-4} \div 10^{-3}$ см, а скорость упругих волн — порядка $10^5 \div 10^6$ см/сек, то рассматриваемые колебательные кванты, а именно $\hbar \omega \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right)$, весьма малы по сравнению с kT практически при любой температуре. Таким образом, приближенно имеем

$$c \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right)} \approx c \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right) \approx \frac{kT}{2\omega^2 \left(\frac{\mathbf{s}_0/\lambda_0}{j} \right)} = \frac{\lambda_0^3 kT}{8\pi^2 c_j^2(\mathbf{s}_0)}. \quad (50.25)$$

Подставляя (50.24) и (50.25) в (50.22) и имея в виду, что каждый переход в действительности является двойным [он связан соответственно с q_1 и q_2 в (50.20)], находим, что интенсивность рассеяния в единицу телесного угла для каждой данной бриллюэновской компоненты выражается формулой

$$I_j = \left(\frac{V}{g}\right) \frac{k T \omega^4}{8 \pi^3 c^3 c_j^2(s_0)} \sum_i \sum_{\alpha\beta;\gamma\eta} n_\alpha^i n_\beta^i g_{\alpha\gamma}(j) g_{\beta\eta}(j) E_\gamma^+ E_\eta^-, \quad (50.26)$$

где j — соответствующая ветвь акустических колебаний, ответственная за рассматриваемую бриллюэновскую компоненту (стоксову или антистоксову).

Рассмотрим частный случай кубического кристалла, когда излучение падает вдоль одной из осей куба (оси X), а рассеянное излучение наблюдается вдоль другой оси куба (оси Y). Для кубического кристалла диэлектрический тензор эквивалентен скаляру ϵ , так что (50.15) сводится к

$$k_{\alpha\beta,\gamma\eta} = -\epsilon^2 p_{\alpha\beta,\gamma\eta}. \quad (50.27)$$

Далее, единственными отличными от нуля упруго-оптическими постоянными являются

$$p_{11,11} = p_{22,22} = p_{33,33} = p_{11},$$

$$p_{11,22} = p_{22,11} = p_{22,33} = p_{33,22} = p_{33,11} = p_{11,33} = p_{12}, \quad (50.28)$$

$$p_{12,12} = p_{21,21} = p_{12,21} = p_{21,12} = p_{23,23} = p_{23,32} =$$

$$= p_{32,23} = p_{32,32} = p_{31,31} = p_{31,13} = p_{13,31} = p_{13,13} = p_{44}.$$

Поскольку \mathbf{s}_0 и \mathbf{s} соответственно параллельны осям X и Y , то $\mathbf{s}_0 = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ направлено по диагонали XY . Полагая в уравнении (27.10) для упругих волн

$$\mathbf{y} = \frac{\mathbf{s}_0}{\lambda_0} = \frac{(-1, 1, 0)}{\lambda_0 \sqrt{2}}$$

и вспоминая, что единственными отличными от нуля упругими постоянными кубического кристалла являются

$$c_{11,11} = c_{22,22} = c_{33,33} = c_{11},$$

$$c_{11,22} = c_{22,33} = c_{22,11} = c_{33,11} = c_{33,22} = c_{11,33} = c_{12},$$

$$c_{12,12} = c_{21,12} = c_{21,21} = c_{12,21} = c_{23,23} = c_{23,32} =$$

$$= c_{32,32} = c_{32,23} = c_{31,31} = c_{31,13} = c_{13,31} = c_{13,13} = c_{44},$$

легко находим, что рассматриваемые три упругих колебания могут быть описаны следующим образом :

j	$c_j^2(s_0)$	$e_1 \left(\begin{smallmatrix} s_0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$	$e_2 \left(\begin{smallmatrix} s_0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$	$e_3 \left(\begin{smallmatrix} s_0 \\ j \end{smallmatrix} \right)$
1	$\frac{c_{44}}{\rho}$	0	0	1
2	$\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
3	$\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0

(50.29)

С помощью (50.28), (50.29) и (50.21) получаем следующие значения коэффициентов g :

j	$g_{11}(j)$	$g_{22}(j)$	$g_{33}(j)$	$g_{23}(j) = g_{32}(j)$	$g_{31}(j) = g_{13}(j)$	$g_{12}(j) = g_{21}(j)$
1	0	0	0	$-\frac{1}{4} \varepsilon^2 p_{44}$	$\frac{1}{4} \varepsilon^2 p_{44}$	0
2	$\frac{\varepsilon^2 (p_{11} - p_{12})}{2^{5/2}}$	$-\frac{\varepsilon^2 (p_{11} - p_{12})}{2^{5/2}}$	0	0	0	0
3	$-\frac{\varepsilon^2 (p_{11} + p_{12})}{2^{5/2}}$	$-\frac{\varepsilon^2 (p_{11} + p_{12})}{2^{5/2}}$	$-\frac{\varepsilon^2 p_{12}}{2^{3/2}}$	0	0	$\frac{\varepsilon^2 p_{44}}{2^{7/2}}$

(50.30)

Для неполяризованного падающего излучения можно переписать (50.26)

$$I_j = \left(\frac{V}{\rho} \right) \frac{I_0 k T \omega^4}{8 \pi^2 c^4 c_j^2(s_0)} \sum_{i=1,2} \sum_{k=1,2} \sum_{\alpha\beta\gamma i} n_\alpha^i n_\beta^i g_{\alpha\gamma}(j) g_{\beta\gamma}(j) \bar{n}_\gamma^k \bar{n}_i^k, \quad (50.31)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения, а \bar{n}^k ($k = 1, 2$) — два взаимно перпендикулярных единичных вектора, оба перпендикулярные к направлению падения. Выбирая в качестве единичных векторов

$$\mathbf{n}^1 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{n}^2 = (0, 0, 1), \quad \bar{\mathbf{n}}^1 = (0, 1, 0), \quad \bar{\mathbf{n}}^2 = (0, 0, 1),$$

найдем с помощью (50.29) и (50.30), что интенсивность рассеяния для различных бриллюэновских компонент равна

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{V k T \omega^4 \varepsilon^4}{64 \pi^2 c^4} \left\{ \frac{p_{44}^2}{c_{44}} \right\} I_0 & (j = 1), \\ I_2 &= 0 & (j = 2), \\ I_3 &= \frac{V k T \omega^4 \varepsilon^4}{64 \pi^2 c^4} \left\{ \frac{2(p_{11}^2 + p_{12}^2)}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \right\} I_0 & (j = 3). \end{aligned} \quad (50.32)$$

Рассматривая $i = 1, 2$; $k = 1, 2$ в (50.31) отдельно, можно исследовать поляризацию рассеянного излучения, если падающий луч линейно поляризован вдоль оси куба. Предполагая, что плоскость XU горизонтальна (т. е. как направление падения, так и направление наблюдения лежат в горизонтальной плоскости), находим, что условие поляризации может быть выражено следующим образом (табл. 29):

Таблица 29

j	Электрическое поле падающего излучения	Электрическое поле рассеянного излучения	Интенсивность рассеяния
1	Горизонтальное	Вертикальное	$\frac{V k T \omega^4 \varepsilon^4}{64 \pi^2 c^4} \left\{ \frac{\rho_{11}^2}{c_{44}} \right\} I_0$
	Вертикальное	Горизонтальное	$\frac{V k T \omega^4 \varepsilon^4}{64 \pi^2 c^4} \left\{ \frac{\rho_{11}^2}{c_{44}} \right\} I_0$
3	Горизонтальное	Горизонтальное	$\frac{V k T \omega^4 \varepsilon^4}{32 \pi^2 c^4} \left\{ \frac{\rho_{11}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \right\} I_0$
	Вертикальное	Вертикальное	$\frac{V k T \omega^4 \varepsilon^4}{32 \pi^2 c^4} \left\{ \frac{\rho_{12}^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} \right\} I_0$

Кришнан обнаружил в опытах с жидкостями, что при поперечном наблюдении интенсивность вертикальной компоненты рассеянного излучения от горизонтально поляризованного падающего луча равна интенсивности горизонтальной компоненты рассеянного излучения от вертикально поляризованного падающего луча. Основываясь на результатах Леонтовича и Мандельштама, Мюллер [30] указал, что то же самое соотношение взаимности справедливо и для кубических кристаллов. Из приведенной табл. 29 ясно, что рассеянное излучение, с которым мы имеем дело в такого рода наблюдениях, обусловлено поперечными упругими волнами с вертикальным направлением колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang K., Proc. Camb. Phil. Soc., **45**, 452 (1949).
2. Pauli W., Verh. d. Deut. Phys. Ges., (3) **6**, 10 (1925).
3. Born M., Blackman M., Zs. f. Phys., **82**, 551 (1933).
4. Blackman M., Zs. f. Phys., **86**, 421 (1933).
5. Barnes R. B., Brattain R. R., Seitz F., Phys. Rev., **48**, 582 (1935).
6. Weisskopf V., Wigner E., Zs. f. Phys., **63**, 54; **65**, 18 (1930).
7. Czerny M., Zs. f. Phys., **65**, 600 (1930).
8. Burstein E., Oberley J. J., Pyler E. K., Proc. Ind. Acad. Sci., **28**, 388 (1948).

9. Raman C. V., Krishnan K. S., Nature, **121**, 501 (1928).
10. Ландсберг Г., Манделъштам Л. Naturwissensch., **16**, 557 (1928).
11. Fermi E., Rasetti F., Zs. f. Phys., **71**, 689 (1931).
12. Манделъштам Л., Ландсберг Г., Леонтович М., Zs. f. Phys., **60**, 334 (1930).
13. Тамм И., Zs. f. Phys., **60**, 345 (1930).
14. Born M., Bradburn Mary, Proc. Roy. Soc., **A188**, 161 (1947).
15. Ландсберг Г., Манделъштам С., Zs. f. Phys., **73**, 502 (1931).
16. Smith Helen, Phil. Trans. Roy. Soc., **A241**, 105 (1948).
17. Kellermann E. W., Phil. Trans. Roy. Soc., **A238**, 513 (1940).
18. Krishnan R. S., Nature, **156**, 267 (1945).
19. Krishnan R. S., Proc. Ind. Acad. Sci., **24**, 25 (1946).
20. Brillouin L., Ann. de Phys., Paris, **17**, 88 (1922).
21. Gross E., Nature **126**, 201, 400, 603 (1930).
22. Gross E., Zs. f. Phys., **63**, 685 (1930).
23. Ramm W., Phys. Zs., **35**, 111, 756 (1934).
24. Krishnan R. S., Nature, **159**, 740 (1947).
25. Леонтович М., Манделъштам С., Phys. Zs. Sowjetunion, **1**, 317 (1931).
26. Леонтович М., Манделъштам С., Zs. f. Phys., **75**, 350 (1932).
27. Krishnan R. S., Proc. Ind. Acad. Sci., **A26**, 399 (1947).
28. Theimer O., Proc. Phys. Soc., **64**, 1012 (1951).
29. Theimer O., Proc. Phys. Soc., **65**, 38 (1952).
30. Mueller H., Proc. Roy. Soc., **A166**, 425 (1938).

ПРИЛОЖЕНИЯ

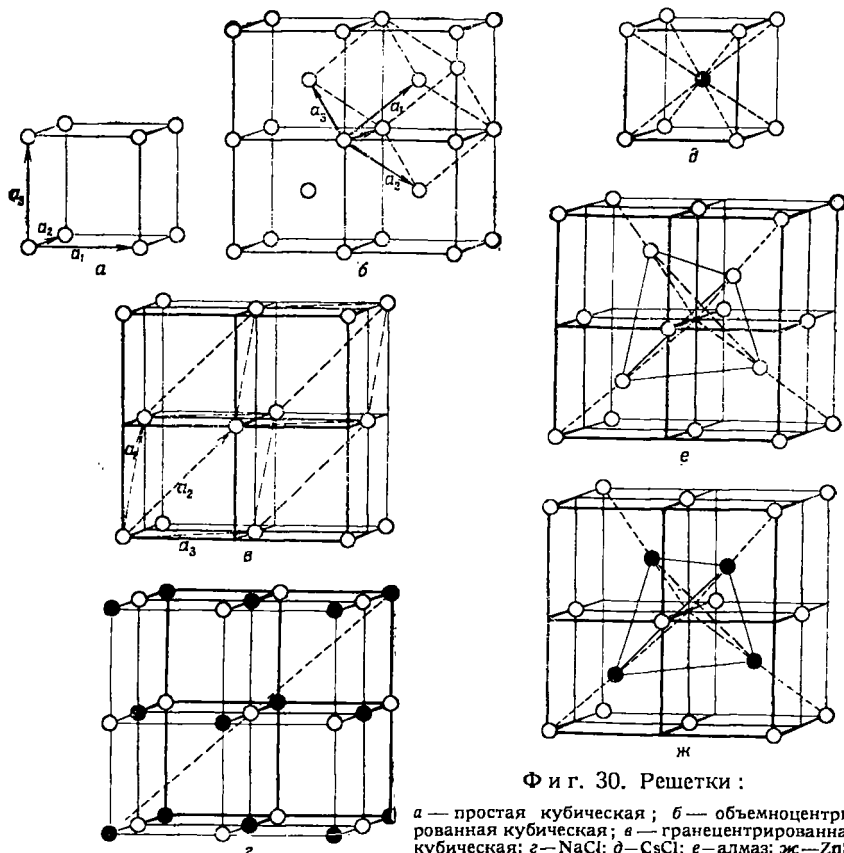
I. НЕКОТОРЫЕ ОБЫЧНЫЕ СТРУКТУРЫ РЕШЕТОК¹⁾

На фиг. 30, *a*, *b* и *в* представлены три кубические решетки Бравэ, причем в каждом случае указаны набор базисных векторов и элементарная ячейка. Структура CsCl, с одной стороны, и структуры NaCl, алмаза и ZnS, с другой стороны, являются сложными структурами, происходящими соответственно из простой кубической и гранецентрированной решеток; соответствующие базисные векторы и элементарные ячейки у них те же самые, что и у лежащих в их основе решеток Бравэ.

Размеры рассматриваемых структур можно характеризовать с помощью длины *a* ребра единичного куба. За исключением объемноцентрированной решетки, на каждой из приведенных фигур представлен единичный куб соответствующей структуры; в случае объемноцентрированной решетки на фигуре показан слой из четырех единичных кубов. Некоторые данные, относящиеся к проиллюстрированным структурам, приведены для справок в следующей таблице:

	п. к.	CsCl	о. ц. к.	г. ц. к.	NaCl	алмаз	ZnS
Координационное число <i>M</i>	6	8	8	12	6	4	4
Расстояние между соседями <i>r</i> ...	<i>a</i>	$\sqrt{3} \frac{a}{2}$	$\sqrt{3} \frac{a}{2}$	$\sqrt{2} \frac{a}{2}$	$\sqrt{3} \frac{a}{2}$	$\sqrt{3} \frac{a}{4}$	$\sqrt{3} \frac{a}{4}$
Число частиц в ячейке	1	2	1	1	2	2	2
Векторы базиса $\mathbf{x}(1) - \mathbf{x}(0)$	$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$	$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$	$\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right)$	$\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right)$
Объем ячейки <i>v_a</i> .		a^3	$\frac{a^3}{2}$		$\frac{a^3}{4}$		

¹⁾ К стр. 13.



Ф и г. 30. Решетки :

a — простая кубическая ; *б* — объемноцентрированная кубическая ; *в* — гранцентрированная кубическая ; *г* — NaCl ; *д* — CsCl ; *е* — алмаз ; *ж* — ZnS.

	п. к., CsCl	о. ц. к.	г. ц. к., NaCl, алмаз и ZnS
Базисные векторы \mathbf{a}_1	$(a, 0, 0)$	$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$	$\left(0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$
\mathbf{a}_2	$(0, a, 0)$	$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, -\frac{a}{2}\right)$	$\left(\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2}\right)$
\mathbf{a}_3	$(0, 0, a)$	$\left(-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$	$\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0\right)$
Обратные векторы \mathbf{b}_1	$\left(\frac{1}{a}, 0, 0\right)$	$\left(\frac{1}{a}, 0, \frac{1}{a}\right)$	$\left(-\frac{1}{a}, \frac{1}{a}, \frac{1}{a}\right)$
\mathbf{b}_2	$\left(0, \frac{1}{a}, 0\right)$	$\left(0, \frac{1}{a}, -\frac{1}{a}\right)$	$\left(\frac{1}{a}, -\frac{1}{a}, \frac{1}{a}\right)$
\mathbf{b}_3	$\left(0, 0, \frac{1}{a}\right)$	$\left(-\frac{1}{a}, \frac{1}{a}, 0\right)$	$\left(\frac{1}{a}, \frac{1}{a}, -\frac{1}{a}\right)$
Обратная решетка	п. к.	г. ц. к.	о. ц. к.

II. ЭНЕРГИЯ МАДЕЛУНГА¹⁾

Рассмотрим структуру решетки общего типа, в узлах которой находятся точечные заряды. Пусть заряды в узлах k , измеренные в единицах наименьшего заряда в решетке ze , равны ξ_k . Чтобы ячейки были электрически нейтральны, должно быть

$$\sum_k \xi_k = 0. \tag{II.1}$$

Электростатическая энергия, приходящаяся на одну ячейку, может быть записана в виде

$$\frac{\alpha' (ze)^2}{r}, \tag{II.2}$$

где r — расстояние между ближайшими узлами, а постоянная Маделунга α' равна «решеточной» сумме

$$\alpha' = \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l'k'}' \frac{r \xi_k \xi_{k'}}{|\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}(k)|}. \tag{II.3}$$

Как указывает штрих у знака суммы, она не содержит членов с $\binom{l'}{k'} = \binom{0}{k}$.

Приведенная выше сумма может быть превращена в быстро сходящийся ряд методом преобразования зэта-функции, изложенным в § 30. Рассмотрим функцию

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{l'k'}' \frac{\xi_{k'}}{|\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}|}. \tag{II.4}$$

С помощью этой функции можно записать постоянную Маделунга в виде

$$\alpha' = \frac{1}{2} \sum_k r \xi_k \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}(k)} \left\{ F(\mathbf{x}) - \frac{\xi_k}{|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} \right\}. \tag{II.5}$$

Функцию $F(\mathbf{x})$ можно выразить через интегралы [см. (30.11)]²⁾

$$F(\mathbf{x}) = \int_0^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l'k'}' \xi_{k'} \exp \left[-|\mathbf{x}(l') - \mathbf{x}|^2 \varrho^2 \right] \right\} d\varrho. \tag{II.6}$$

¹⁾ К стр. 17.

²⁾ Относительно перестановки порядка суммирования и интегрирования см. работы [1, 2].

В формуле (30.16) преобразования тэта-функции положим $y = 0$ и заменим \mathbf{x} на $\mathbf{x} - \mathbf{x}(k')$. Умножая затем эту формулу на $\xi_{k'}$ и суммируя по k' , получаем

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l'k'} \xi_{k'} \exp \left\{ - \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \right|^2 \varrho^2 \right\} = \\ & = \frac{2\pi}{v_a} \sum_{k'} \xi_{k'} \sum_h \frac{1}{\varrho^3} \exp \left\{ - \frac{\pi^2}{\varrho^2} |y(h)|^2 + 2\pi i y(h) [\mathbf{x} - \mathbf{x}(k')] \right\}, \quad (II.7) \end{aligned}$$

где член $h = 0$ может быть опущен (на это указывает штрих), согласно (II. 1). Подразделяя интеграл в (II. 6) и используя два различных выражения подынтегрального выражения, определяемые соответственно левой и правой частями (II. 7), получаем $F(\mathbf{x})$ в виде

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}) &= \int_R^\infty \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l'k'} \xi_{k'} \exp \left[- \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \right|^2 \varrho^2 \right] \right\} d\varrho + \\ &+ \int_0^R \left\{ \frac{2\pi}{v_a} \sum_{k'} \xi_{k'} \sum_h \frac{1}{\varrho^3} \exp \left[- \frac{\pi^2}{\varrho^2} |y(h)|^2 + 2\pi i y(h) [\mathbf{x} - \mathbf{x}(k')] \right] \right\} d\varrho. \quad (II.8) \end{aligned}$$

После подстановки (II. 8) в (II. 5) постоянная Маделунга принимает вид [см. (30.18)]

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{1}{2} \sum_k r \xi_k \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}(k)} \left\{ R \sum_{l'k'} \xi_{k'} H \left(R \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} - \mathbf{x} \right| \right) + \right. \\ &+ \frac{\pi}{v_a R^2} \sum_{k'} \xi_{k'} \sum_h G \left(\frac{\pi^2 y(h)^2}{R^2} \right) \exp [2\pi i y(h) (\mathbf{x} - \mathbf{x}(k'))] - \\ &\left. - \frac{\xi_k}{|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} \right\}. \quad (II.9) \end{aligned}$$

За исключением последнего члена и члена $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$, все члены в (II. 9) являются регулярными функциями от \mathbf{x} в окрестности $\mathbf{x}(k)$. В этих членах можно непосредственно положить \mathbf{x} равным $\mathbf{x}(k)$, что дает

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{R}{2} \sum_{l'k'k} r \xi_k \xi_{k'} H \left| R \left| \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix} \right| \right| + \\ &+ \frac{\pi}{2v_a R^2} \sum_{kk'} \sum_h r \xi_k \xi_{k'} G \left(\frac{\pi^2 y(h)^2}{R^2} \right) \exp [2\pi i y(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k'))] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k r \xi_k^2 \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}(k)} \left\{ RH \left(R |\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}| \right) - \frac{1}{|\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}|} \right\}. \quad (II.10) \end{aligned}$$

Значение последнего члена можно легко найти следующим образом :

$$\begin{aligned} \lim_{\zeta \rightarrow 0} \left\{ RH(R\zeta) - \frac{1}{\zeta} \right\} &= \lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\zeta} \left\{ \int_{R\zeta}^{\infty} e^{-x^2} dx - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right\} = \\ &= \lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\zeta} \left\{ - \int_0^{R\zeta} e^{-x^2} dx \right\} = \\ &= \lim_{\zeta \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\zeta} \left\{ - \int_0^{R\zeta} \left[1 - x^2 + \frac{x^4}{2} - \dots \right] dx \right\} = \\ &= - \frac{2R}{\sqrt{\pi}}. \end{aligned} \quad (II. 11)$$

Поэтому (II. 10) сводится к

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{R}{2} \sum_{l'k'k} r \xi_k \xi_{k'} H \left(R \left| \mathbf{x} \left(\begin{matrix} l' \\ k'k \end{matrix} \right) \right| \right) + \\ &+ \frac{\pi}{2v_a R^2} \sum_{kk'} r \xi_k \xi_{k'} \sum_h G \left(\frac{\pi^2 |y(h)|^2}{R^2} \right) \times \\ &\times \exp [2\pi i y(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k'))] - \frac{R}{\sqrt{\pi}} \sum_k r \xi_k^2. \end{aligned} \quad (II. 12)$$

Произвольный параметр R имеет размерность обратной длины, поэтому можно положить

$$R = \frac{c}{r}, \quad (II. 13)$$

где c безразмерное число. Для быстрой сходимости обоих рядов в (II. 12) в качестве c обычно выбирается небольшое число порядка единицы. Для заданной структуры объем ячейки v_a пропорционален третьей степени r

$$v_a = sr^3, \quad (II. 14)$$

где s — безразмерная постоянная. Выражая R и v_a через r , при

водим (II. 12) к виду

$$\alpha' = \frac{c}{2} \sum_{k'k} \xi_k \xi_{k'} H \left(\frac{c |x(k')|}{r} \right) + \frac{\pi}{2sc^2} \sum_{kk'} \xi_k \xi_{k'} \sum_h G \left(\frac{\pi^2 |y(h)|^2 r^2}{c^2} \right) \times \\ \times \exp \{ 2\pi i y(h) (x(k) - x(k')) \} - \frac{c}{\sqrt{\pi}} \sum_k \xi_k^2. \quad (\text{II. 15})$$

В таком виде это выражение совершенно не зависит от абсолютных размеров решетки; при соответствующем выборе c его можно вычислить без особого труда.

Метод, применявшийся первоначально Маделунгом [3], и другие общие методы вычисления электростатической энергии рассмотрены Борном [4] и Борном и Гепперт-Майер [5]¹⁾.

Ниже в таблице приведены постоянные Маделунга для некоторых обычных ионных структур:

	CsCl	NaCl	ZnS (цинковая обманка)	CaF ₂ (флюорит)	TiO ₂ (рутил)	Cu ₂ O (закись меди)
α'	1,7627	1,7476	1,6381	5,0387	4,82	4,1155
α''	2,0354	3,4951	3,7829	11,6365	(Не кубическая)	9,5044

Эти постоянные даны для кубических решеток в двух различных модификациях, введенных в § I. Так, если r и d обозначают соответственно ближайшее расстояние между двумя ионами и постоянную решетки, то электростатическая энергия, отнесенная к одной ячейке, равна

$$\frac{\alpha' (ze)^2}{r} = \frac{\alpha'' (ze)^2}{d} \quad (\text{II. 16})$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Ewald P. P., Ann. d. Phys., **54**, 519 (1917).
2. Ewald P. P., Ann. d. Phys., **64**, 253 (1921).
3. Madelung, Phys. Zs., **19**, 524 (1918).
4. Born M., Atomtheorie des festen Zustandes, Berlin, 1923. (см. перевод в книге Борн М., Гепперт-Майер М., Теория твердого тела, М.—Л., 1938).
5. Born M., Göppert-Mayer M., Handb. d. Phys., **24**, 708 (1933) (см. перевод: Борн М., Гепперт-Майер М., Теория твердого тела, М.—Л., 1938).
6. Emersleben O., Math. Nachr., **9**, 221 (1953).

¹⁾ Более поздние работы перечислены в статье Эмерслебена [6].

III. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРОСТЫХ «РЕШЕТОЧНЫХ» СУММ¹⁾

Простой способ вычисления суммы

$$S_n = \sum' \frac{1}{|\mathbf{x}(l)|^n}, \quad (\text{III.1})$$

распространенной по простой решетке, состоит в прямом суммировании вкладов, вносимых точками решетки $\mathbf{x}(l)$, расположенными внутри сферы некоторого радиуса R , и в замене суммирования по точкам за пределами этой сферы интегрированием.

Однако, как мы сейчас увидим, производить интегрирование просто по пространству, лежащему вне сферы радиуса R , нежелательно. Предполагая, что внутри этой сферы имеется N точек [считая также точку $\mathbf{x}(l) = 0$], следует произвести интегрирование за пределами некоторого радиуса ϱ , который выбирается следующим образом. Если v_a — объем ячейки, то средняя плотность точек решетки равна $1/v_a$; ϱ выбирается равным радиусу сферы, содержащей ровно N таких точек. Другими словами, ϱ должно определяться из соотношения

$$\frac{4\pi\varrho^3}{3v_a} = N. \quad (\text{III.2})$$

Используя при интегрировании этот радиус, имеем приближенно

$$S_n = \sum'_{|\mathbf{x}(l)| < R} \frac{1}{|\mathbf{x}(l)|^n} + \frac{4\pi}{v_a} \int_{\varrho}^{\infty} \frac{dr}{r^{n-1}} = \sum'_{|\mathbf{x}(l)| < R} \frac{1}{|\mathbf{x}(l)|^n} + \frac{1}{(3N)^{1/3} n^{-1} (n-3)} \left(\frac{4\pi}{v_a} \right)^{1/3} n \quad (\text{III.3})$$

Невыгодность использования R непосредственно в качестве нижнего предела интегрирования вполне очевидна. Действительно, точки решетки можно обычно подразделить на ряд сферических оболочек. Для двух значений R , выбранных непосредственно внутри и вне такой оболочки, соответствующие интегралы не отличаются заметно, если их вычислять непосредственно от R вовне, хотя приближенные значения, получаемые в обоих случаях, должны различаться на величину полного вклада точек, лежащих в самой рассматриваемой оболочке. В предложенном выше методе различие в числе точек, включаемых в прямое суммирование, соответствующим образом компенсируется выбором предела интегрирования ϱ .

Очевидно, что точность формулы (III.3) возрастает с ростом радиуса R (или числа N). Представление о величине ошибки можно

¹⁾ К стр. 36.

получить, наблюдая изменение вычисленного значения S_n при изменении значения R^1).

Этот простой метод, очевидно, полезен при больших n . Другой метод, применимый при всех n вплоть до $n = 4$ (сверху), основан на формуле θ -преобразования, но в несколько ином виде, чем метод Эвальда (см. Приложение II) для вычисления электростатических «решеточных» сумм²⁾. Поясним этот метод на примере суммы (III. 1), распространенной по простой кубической решетке.

С помощью известной формулы

$$r^{-\frac{1}{2}n} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \int_0^{\infty} e^{-r^2 u} u^{\frac{1}{2}n-1} du \quad (\text{III.4})$$

можно представить «решеточную» сумму (III. 1) в виде интеграла

$$S_n = \sum_l' \frac{1}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{\frac{1}{2}n}} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \int_0^{\infty} u^{\frac{1}{2}n-1} \sigma(u) du, \quad (\text{III.5})$$

где

$$\sigma(u) = \sum_l' \exp\{- (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)u\} = \left\{ \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \exp(-l^2 u) \right\}^3 - 1. \quad (\text{III.6})$$

Вводя одну из θ -функций, хорошо известную из теории эллиптических функций, а именно $\theta_3(0, q) = \theta_3(q)$, имеем

$$\sigma(u) = [\theta_3(e^{-u})]^3 - 1. \quad (\text{III.7})$$

Функция θ_3 может быть представлена в виде быстро сходящегося степенного ряда

$$\theta_3(q) = 1 + 2q + 2q^4 + 2q^9 + \dots \quad (\text{III.8})$$

и удовлетворяет закону преобразования

$$\theta_3(e^{-\pi\beta}) = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \theta_3(e^{-\pi/\beta}). \quad (\text{III.9})$$

¹⁾ В работе [1] даны явные выражения для верхнего и нижнего пределов ошибки, совершаемой при выборе определенного радиуса R .

²⁾ Этот метод, принадлежащий Эрдели и Борну, опубликован в статье Мизры [1].

Тогда (III. 5) можно записать в виде

$$S_n = \frac{\pi^{m+1}}{\Gamma(m+1)} s_m, \quad m = \frac{1}{2}n - 1, \quad (\text{III.10})$$

где

$$s_m = \int_0^{\infty} \beta^m \{(\theta_3(e^{-\pi\beta}))^3 - 1\} d\beta. \quad (\text{III.11})$$

Для получения быстрой сходимости разобьем этот интеграл на две части: первую — от 0 до 1, вторую — от 1 до ∞ . В первой части используем θ -преобразование (III. 9) и заменим β на $1/\beta$; при этом получим интервал интегрирования от 1 до ∞ , так что

$$s_m = \int_1^{\infty} \beta^m \{[\theta_3(e^{-\pi\beta})]^3 - 1\} d\beta + \int_1^{\infty} \frac{[\theta_3(e^{-\pi/\beta})]^3}{\beta^{m+1/2}} d\beta - \frac{1}{m+1}. \quad (\text{III.12})$$

Из (III. 8) получаем степенной ряд

$$[\theta_3(q)]^3 = 1 + 6q + 12q^2 + 8q^3 + 6q^4 + \dots \quad (\text{III.13})$$

Определим функцию

$$\varphi_m(x) = \int_1^{\infty} \beta^m e^{-\beta x} d\beta. \quad (\text{III.14})$$

Подставляя (III. 13) в (III. 12) и интегрируя почленно, получаем

$$\begin{aligned} s_m = & 6\varphi_m(\pi) + 12\varphi_m(2\pi) + 8\varphi_m(3\pi) + 6\varphi_m(4\pi) + \dots \\ & + \frac{1}{m-1/2} + 6\varphi_{-m-1/2}(\pi) + 12\varphi_{-m-1/2}(2\pi) + 8\varphi_{-m-1/2}(3\pi) + \\ & + 6\varphi_{-m-1/2}(4\pi) + \dots - \frac{1}{m+1}. \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Функции $\varphi_m(x)$ удовлетворяют рекуррентной формуле

$$\varphi_m(x) = \frac{e^{-x}}{x} + \frac{m}{x} \varphi_{m-1}(x) \quad (\text{III.16})$$

и для $m = 0, -1/2, -1$ сводятся к хорошо известным табулированным функциям

$$\left. \begin{aligned} \varphi_0(x) &= \frac{e^{-x}}{x} \\ \varphi_{-1/2}(x) &= \sqrt{\frac{\pi}{x}} (1 - \Phi(x)) \\ \varphi_{-1}(x) &= -Ei(-x) \end{aligned} \right\}, \quad (\text{III.17})$$

где $\Phi(x)$ — гауссова функция ошибок, а $Ei(x)$ — интегральный логарифм. Из этих трех функций (III. 17) можно с помощью (III. 16) получить все остальные функции для $m = 0, \pm 1/2, \pm 1, \dots$

Таблица значений функции $\varphi_m(x)$ для аргументов, входящих в (III. 15), приведена в статье Мизры [1].

Изложенный метод легко можно обобщить на другие «решеточные» суммы, например на сумму вида

$$\sum' \frac{l_1^{n_1} l_2^{n_2} l_3^{n_3}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{1/2 n}},$$

где n, n_1, n_2, n_3 — целые числа, а также и на другие типы решеток. Для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток можно использовать комбинации θ -функций θ_2 и θ_3 и их производных.

Еще более общим типом «решеточной» суммы является

$$\sum' \frac{l_1^{n_1} l_2^{n_2} l_3^{n_3}}{(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{1/2 n}} e^{-2\pi i (l_1 y_1 + l_2 y_2 + l_3 y_3)},$$

где (y_1, y_2, y_3) — точка обратного пространства. Этот тип сумм рассмотрели Борн и Брэдберн [2] с помощью метода θ -функции, причем для некоторых простых случаев были составлены таблицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Misra R. Dh., Proc. Cambr. Phil. Soc., **36**, 173 (1940).
2. Born M., Bradburn Mary, Proc. Cambr. Phil. Soc., **39**, 104 (1942).

IV. АППРОКСИМАЦИЯ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ С ПОМОЩЬЮ ЦИКЛИЧЕСКОГО ГРАНИЧНОГО УСЛОВИЯ¹⁾

Теорема о том, что распределение частот колебаний большой кристаллической решетки произвольной формы приближенно совпадает с распределением частот колебаний воображаемой решетки с циклическими граничными условиями, подверглась нападкам со стороны Рамана и его школы. Подчеркивая тот факт, что у кристаллов число наблюдаемых линий поглощения и рамановских линий мало, эти авторы отвергают существующую теорию, которая приводит к практически непрерывному спектру колебаний, и объясняют малое число оптически наблюдаемых частот правилами отбора, основанными на конкретных физических причинах. Хотя теория Рамана противоречит законам как классической, так и квантовой механики, однако представляется не лишним показать ошибочность основного его возражения против существующей теории, направленного против применимости циклического граничного условия.

Строгое и общее доказательство этой теоремы дал Ледерман [1], который свел ее к алгебраической проблеме о корнях характеристического детерминанта. Доказывается следующая алгебраическая теорема :

Если в эрмитовой матрице изменить элементы r строк и соответствующих им столбцов любым образом, но только так, чтобы матрица осталась эрмитовой, то число корней, лежащих в некотором заданном интервале, не может увеличиться или уменьшиться больше, чем на $2r$.

Применение этой теоремы к проблеме кристалла очевидно. Частоты являются корнями эрмитовой (и, более того, симметричной) матрицы [см. (24.4)]. При видоизменении границы кристалла изменяются элементы этой матрицы, представляющие взаимодействие граничных атомов с внутренними. Поскольку каждая координата некоторой частицы соответствует одной строке и одному столбцу матрицы, то это изменение затрагивает конечное число r строк и соответствующих столбцов, а число r для большого кристалла сравнительно мало. Таким образом, изменением распределения частот ($2r$ в любом частотном интервале) можно пренебречь²⁾.

Это рассуждение является строгим, но не совсем простым. Поэтому Пайерлс предложил другое, более простое доказательство³⁾ для наиболее важной части обсуждаемой теоремы. Рассмотрим кусок кристалла, подобный по форме одиночной ячейке и имеющий свободную поверхность ; распределение частот у него практически

¹⁾ К стр. 61.

²⁾ См. примечание на стр. 60. — *Прим. ред.*

³⁾ См. [2]. Весьма сходная аргументация содержится в более ранней статье того же автора [3], посвященной обоснованию применимости циклического граничного условия при выводе уравнения состояния релятивистского газа,

такое же, как и у воображаемой решетки той же формы с циклическими граничными условиями.

При этом, конечно, утверждается не тот факт, что нормальные колебания в обоих случаях идентичны, а лишь что распределение частот, т. е. их среднее число в интервале $\Delta \omega$, достаточно большим, чтобы содержать много частот, одинаково в обоих случаях в главном порядке по L , где L — линейный размер кристалла в единицах постоянной решетки.

Для простоты в дальнейшем принимается, что решетка обладает кубической симметрией и форма ячейки и всего кристалла кубическая. Доказательство легко можно было бы освободить от этих ограничений за счет небольшого усложнения обозначений.

Идея доказательства состоит в том, чтобы показать связь между распределением частот и распространением возмущений через кристалл. В частности, зная закон распространения возмущений за времена вплоть до некоторого момента τ , можно однозначно определить распределение частот, за исключением его тонкой структуры, относящейся к интервалам частот меньшим, чем $1/\tau$. Возмущение, исходящее из точки на расстоянии d от ближайшей поверхности, будет распространяться так же, как в бесконечном кристалле, в течение промежутка времени меньшего, чем d/c , где c — максимальная скорость звука, равная по порядку величины 10^5 см/сек. Следовательно, для размеров кристалла порядка 1 см d/c будет порядка 10^{-5} сек и заведомо больше 10^{-10} сек практически для всего кристалла. Отсюда следует, что за такие промежутки времени распространение возмущений одинаково в реальном и воображаемом кристаллах. Следовательно, одинаково также и распределение частот, за исключением осцилляций в интервалах частот порядка 10^{10} сек $^{-1}$ (или, в спектроскопической терминологии, около $0,3$ см $^{-1}$).

Обозначим число ячеек вдоль ребра рассматриваемого кубического кристалла через L , так что индексы ячейки $l(l_1, l_2, l_3)$ ограничены интервалом

$$1 \leq l_\alpha \leq L \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (\text{IV.1})$$

Число частиц в ячейке обозначим, как и ранее, через n , так что

$$1 \leq k \leq n. \quad (\text{IV.2})$$

Существует набор нормальных координат $q_j(t)^1$, связанных со смещениями $u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ t \end{smallmatrix} \right)$ линейными соотношениями

$$u_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ t \end{smallmatrix} \right) = \sum_j e_\alpha \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ j \end{smallmatrix} \right) q_j(t), \quad (\text{IV.3})$$

¹⁾ Более подробные обозначения, использованные в § 38, здесь не обязательны.

где величины $e_a \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ j \end{smallmatrix} \right)$ удовлетворяют соотношениям ортогональности

$$\sum_{lka} e_a \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ j \end{smallmatrix} \right) e_a \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ j' \end{smallmatrix} \right) m_k = \delta_{jj'}, \quad (\text{IV.4})$$

а индекс j заключен в интервале

$$1 \leq j < 3nL^3. \quad (\text{IV.5})$$

Каждая нормальная координата $q_j(t)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению второго порядка для осциллятора $\ddot{q}_j + \omega_j^2 q_j = 0$. Это уравнение имеет два независимых решения

$$q_j = \begin{cases} A_j \cos \omega_j t, \\ B_j \sin \omega_j t, \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

из которых путем подстановки в (IV.3) можно получить смещения $u_a \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ t \end{smallmatrix} \right)$.

Векторы $e \left(\begin{smallmatrix} l \\ k \\ j \end{smallmatrix} \right)$ и частоты ω_j находятся из уравнений движения, а постоянные A_j, B_j — из начальных условий.

Чтобы представить распределение частот, определим функцию

$$D(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } |x| < 1/2 \Delta, \\ 0 & \text{при } |x| > 1/2 \Delta. \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

Тогда число частот в интервале $\omega + 1/2 \Delta, \omega - 1/2 \Delta$ равно

$$F(\omega) = \sum_j D(\omega_j - \omega). \quad (\text{IV.8})$$

Поскольку нас не интересуют точные значения частот, заменим эту разрывную функцию плавной, которая определена с помощью непрерывной весовой функции, обозначаемой также через $D(x)$ и определяемой следующими свойствами:

$$\int_{-\infty}^{\infty} D(x) dx = \Delta, \quad D(x) \ll 1 \text{ при } x \gg \Delta. \quad (\text{IV.9})$$

Кроме того, допустим, что $D(x)$ — функция настолько плавная, что ее компонента Фурье быстро убывает на бесконечности. Напишем

$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\tau\omega} D(\omega) d\omega, \quad (\text{IV.10})$$

$$D(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tau\omega} g(\tau) d\tau; \quad (IV.11)$$

тогда условие

$$g(\tau) \ll \Delta \text{ при } \tau \gg \frac{1}{\Delta} \quad (IV.12)$$

совместимо с (IV. 9). Возможный выбор D , например, таков :

$$D(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\omega^2/2\Delta^2}, \quad g(\tau) = \frac{\Delta}{2\pi} e^{-\Delta^2\tau^2/2}.$$

Ясно, что при таком определении D выражение (IV. 8) описывает спектр колебаний, за исключением тонкой структуры, если только Δ мало по сравнению с максимальной частотой ω_{\max} .

Удобно заменить $F(\omega)$ функцией

$$G(\omega) = F(\omega) + F(-\omega) = \sum_j \{D(\omega_j - \omega) + D(\omega_j + \omega)\}. \quad (IV.13)$$

Здесь добавочный член $D(\omega_j + \omega)$ практически пренебрежимо мал для всех частот спектра, кроме самых низких, когда $\omega \sim \Delta$; действительно, в остальной части спектра, поскольку $\omega_j > 0$, $\omega_j + \omega$ будет заметно превышать Δ , и, следовательно, согласно (IV. 9), $D(\omega_j + \omega)$ будет мало.

Выразим теперь $G(\omega)$ через компоненту Фурье $g(\tau)$ функции $D(\omega)$, подставляя (IV. 11) :

$$\begin{aligned} G(\omega) &= \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} d\tau g(\tau) [e^{i\omega_j\tau} e^{-i\omega\tau} + e^{i\omega_j\tau} e^{i\omega\tau}] = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau 2g(\tau) \cos \omega\tau \sum_j e^{i\omega_j\tau}. \end{aligned} \quad (IV.14)$$

Если $D(x)$ четная функция, то и $g(\tau)$ четно, откуда

$$G(\omega) = 4 \int_0^{\infty} d\tau g(\tau) \cos \omega\tau \sum_j \cos \omega_j\tau. \quad (IV.15)$$

Однако в силу (IV. 12) достаточно включить в интегрирование компоненты Фурье, принадлежащие значениям τ , не намного большим, чем $1/\Delta$, скажем, вплоть до γ/Δ , где γ — численная постоянная порядка единицы. Поэтому можно написать

$$G(\omega) = 4 \int_0^{\gamma/\Delta} d\tau g(\tau) \cos \omega\tau \Phi(\tau), \quad (IV.16)$$

где

$$\Phi(\tau) = \sum_j \cos \omega_j\tau, \quad \tau < \frac{\gamma}{\Delta}. \quad (IV.17)$$

Нетрудно показать, что величина $\Phi(\tau)$ имеет простой физический

смысл. Используя соотношение ортогональности (IV. 4), можем написать

$$\Phi(\tau) = \sum_j \sum_{lka} m_k e_a^2 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right) \cos \omega_j \tau = \sum_{ka} \Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right), \quad (\text{IV.18})$$

где

$$\Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right) = m_k \sum_j e_a^2 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right) \cos \omega_j \tau. \quad (\text{IV.19})$$

Эта величина имеет следующий смысл. Пусть при $t = 0$ все атомы находятся в своих положениях равновесия, кроме атома сорта k в ячейке l , который смещен на бесконечно малую величину u в направлении a и там отпущен из состояния покоя. Тогда значение a -координаты этого атома в момент τ равно как раз $u \Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right)$.

Чтобы убедиться в этом, вспомним, что общее решение уравнения движения имеет вид

$$u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} t \right) = \sum_j e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right) [A_j \cos \omega_j t + B_j \sin \omega_j t], \quad (\text{IV.20})$$

где A_j и B_j — произвольные постоянные. Последние можно выразить через начальные положения и скорости всех атомов; так, имеем

$$\begin{aligned} u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} 0 \right) &= \sum_j A_j e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right), \\ \dot{u}_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} 0 \right) &= \sum_j \omega_j B_j e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right), \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

а эти уравнения можно решить с помощью соотношения ортогональности (IV. 4)

$$\begin{aligned} A_j &= \sum_{kl'a} m_k u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} 0 \right) e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right), \\ \omega_j B_j &= \sum_{kl'a} m_k \dot{u}_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} 0 \right) e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

Подставляя это в (IV. 20), получаем

$$\begin{aligned} u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} t \right) &= \sum_j e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right) \sum_{k'l'\beta} e_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} j \right) m_{k'} \left\{ u_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} 0 \right) \cos \omega_j t + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\omega_j} \dot{u}_\beta \left(\begin{matrix} l' \\ k' \end{matrix} 0 \right) \sin \omega_j t \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

В том частном случае, когда при $t = 0$ атом l_0, k_0 сдвинут из своего положения равновесия в направлении α_0 на величину u и там освобождается без импульса, в то время как все остальные атомы удерживаются в покое в своих положениях равновесия, имеем

$$u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} 0 \right) = u \delta_{l_0} \delta_{k k_0} \delta_{\alpha_0}, \quad \dot{u}_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} 0 \right) = 0. \quad (\text{IV.24})$$

Тогда (IV. 23) сводится к

$$u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} t \right) = u m_{k_0} \sum_j e_{\alpha_0} \left(\begin{matrix} l_0 \\ k_0 \end{matrix} j \right) e_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} j \right) \cos \omega_j t. \quad (\text{IV.25})$$

Сформулированный выше результат получается отсюда, если положить $l_0 = l, k_0 = k, \alpha_0 = \alpha, t = \tau$:

$$u_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right) = u \Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right). \quad (\text{IV.26})$$

Распределение частот $F(\omega)$, практически эквивалентное функции $G(\omega)$, определяется функцией $\Phi(\tau)$; $g(\tau)\Phi(\tau)$ является компонентой Фурье от $G(\omega)$, а $\Phi(\tau)$ представляет собой, согласно (IV. 18), сумму вкладов $\Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right)$ отдельных частиц. Поэтому теорема, которую надлежит доказать, сводится к следующим двум утверждениям:

1) каждая функция $\Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right)$ для конечной решетки, дающая существенный вклад в сумму (IV. 18), практически совпадает с соответствующей функцией $\Phi_a^\infty \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right)$ для бесконечной решетки;

2) сумма $\Phi(\tau)$ этих вкладов для конечной решетки (IV. 18) практически совпадает с соответствующей суммой $\Phi^\infty(\tau)$ для бесконечной решетки.

Чтобы продемонстрировать утверждение (1), обозначим через $d(l)$ расстояние от ячейки l до ближайшей границы конечного кристалла. Согласно (IV. 26), $\Phi_a \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \tau \right)$ выражает действие этой ячейки на самое себя. Это действие является разрывным аналогом сферической волны с центром в l , отраженной от границы; такая волна будет почти независима от границы в течение времени $t < 2d(l)/c$, так как за это время она еще не вернется к своему источнику. Здесь c означает максимум групповой скорости для всех волн, который имеет тот же порядок величины, что и обычная скорость звука. Но, согласно (IV. 17), для заданного интервала частот Δ τ ограничено условием $\tau < \gamma/\Delta$, где $\gamma \sim 1$. Следовательно, стенка сильно влияет только на волны от тех ячеек, для которых

$d(l) < c/2 \Delta$. Иными словами, функции $\Phi_a \left(\frac{l}{k} \tau \right)$, для которых $d(l) > c/2 \Delta$, практически такие же, как функции $\Phi_a^\infty \left(\frac{l}{k} \tau \right)$ для бесконечного кристалла.

Рассмотрим теперь утверждение (2). Разделим кристалл на внутреннюю и поверхностную части с помощью поверхности, проведенной на расстоянии $d = c/2 \Delta$ от границы, где Δ — фиксированный интервал частот, определяющий точность измерения частоты. Допустим, что Δ составляет некоторую долю β от максимальной частоты колебаний кристалла ω_{\max} , а d — некоторую долю δ от ребра S куба:

$$\Delta = \beta \omega_{\max}, \quad d = \delta S; \quad (IV.27)$$

тогда

$$\delta \beta = \frac{c}{2 \omega_{\max} S} = \frac{\lambda_{\min}}{4 \pi S},$$

где $\lambda_{\min} = 2 \pi c / \omega_{\max}$ — соответствующая минимальная длина волны. Последняя величина — порядка постоянной решетки a , $\lambda_{\min} \sim 2 \pi a$, а $S = La$, откуда

$$\delta \beta \sim \frac{1}{2L}. \quad (IV.28)$$

Таким образом, две относительные доли δ и β взаимно обратны; чем меньше интервал частот Δ , тем толще граничный слой. (Это вполне аналогично соотношениям неопределенностей Гейзенберга.) Отношение числа атомов в граничном слое к числу атомов внутри кристалла, очевидно, равно

$$\varepsilon = \frac{N_{\text{поверхн.}}}{N_{\text{внутр.}}} = \frac{6 d S^2}{S^3} \sim 6 \delta,$$

так что, согласно (IV. 28),

$$\varepsilon \beta \sim \frac{3}{L}. \quad (IV.29)$$

Для кристалла длиной 1 см имеем $L \sim 10^8$, поэтому ε может быть мало, даже если β — малая дробь; например, для $\beta \sim 10^{-4}$ имеем $\varepsilon \sim 3 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, вклад поверхностного слоя в сумму (IV. 18) пренебрежимо мал, и утверждение (2) доказано.

Формулы (IV. 28) и (IV. 29) указывают в то же время пределы применимости этого утверждения. Если требуется очень высокая степень точности в измерении частоты, т. е. если β очень мало, то ε не может быть очень мало, так что поверхностные атомы дают

заметный вклад в сумму (IV. 18), и суммы $\Phi(\tau)$ и $\Phi^\infty(\tau)$ заметно отличаются одна от другой.

Проведенное доказательство действительно показывает, что спектральное распределение не зависит от границы и тем самым устанавливает практическое совпадение этого распределения для конечной, бесконечной и циклической решеток. Последняя имеет то преимущество, что для нее спектр можно определить элементарными методами, как показано в тексте книги:

ЛИТЕРАТУРА

1. Lederman W., Proc. Roy. Soc., **A182**, (1944).
2. Peierls R. E., Proc. Nat. Inst. Sci. of India, **20**, 121 (1954).
3. Peierls R. E., Monthly Notices RAS, **96**, 780 (1936).

V. ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ¹⁾

Покажем, что соотношение

$$b_{12} = b_{21} \quad (\text{V.1})$$

феноменологической теории, изложенной в § 7, следует из закона сохранения энергии.

Поместим точечный заряд e в начало координат, удерживая ионы в конфигурации $\mathbf{w}(\mathbf{x}) \equiv 0$, и рассмотрим следующий цикл:

а) Удерживая заряд в фиксированном положении, переводим ионы непрерывным образом в «безвихревую» конфигурацию

$$\mathbf{w}(\mathbf{x}) = \nabla \psi(\mathbf{x}),$$

согласно соотношению

$$\mathbf{w}(\mathbf{x}) = \xi \nabla \psi(\mathbf{x}), \quad (\text{V.2})$$

увеличивая ξ от 0 до 1, причем функция ψ произвольна.

б) Удерживая ионы в конфигурации $\mathbf{w}(\mathbf{x}) = \nabla \psi(\mathbf{x})$, передвигаем заряд в точку $\Delta \mathbf{x}$.

в) При заряде, закрепленном в точке $\Delta \mathbf{x}$, обращаем процесс «а», т. е. уменьшаем ξ от 1 до 0 в соответствии с (V.2).

г) Наконец, завершаем цикл, возвращая заряд в начало координат. Полная работа, требуемая для совершения всего цикла, должна, очевидно, равняться нулю.

Правая часть уравнения (7.1)

$$\mathbf{f} = b_{11} \mathbf{w} + b_{12} \mathbf{E} \quad (\text{V.3})$$

выражает силу, сопряженную к \mathbf{w} (см., например, микроскопическое рассмотрение в § 9); другими словами, $-\mathbf{f} \Delta \mathbf{w}$ есть отнесенная к единице объема работа, которая требуется для перевода конфигурации \mathbf{w} в $\mathbf{w} + \Delta \mathbf{w}$. Таким образом, в общем случае полная работа, совершаемая над системой при перемещении ионов из конфигурации $\mathbf{w}(\mathbf{x})$ в конфигурацию $\mathbf{w}(\mathbf{x}) + \Delta \mathbf{w}(\mathbf{x})$, равна интегралу

$$-\int \mathbf{f}(\mathbf{x}) \Delta \mathbf{w}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -\int \{b_{11} \mathbf{w}(\mathbf{x}) + b_{12} \mathbf{E}(\mathbf{x})\} \Delta \mathbf{w}(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (\text{V.4})$$

С помощью первой части уравнения (7.23) (при ее выводе не использовалось соотношение $b_{12} = b_{21}$) находим, что в течение процесса «а» электрическое поле равно

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \xi \nabla \psi(\mathbf{x}) - \frac{1}{1 + 4\pi b_{22}} \nabla \varphi(\mathbf{x}). \quad (\text{V.5})$$

¹⁾ К стр. 100.

При этом потенциал точечного заряда в вакууме

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{e}{|\mathbf{x}|}$$

удовлетворяет уравнению Пуассона,

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{x}) = -4\pi e \delta(\mathbf{x}), \quad (\text{V.6})$$

где $\delta(\mathbf{x})$ — δ -функция Дирака. Бесконечно малые смещения ионов в течение процесса «а» равны [см. (V. 2)]

$$\Delta \mathbf{w}(\mathbf{x}) = \{\nabla \varphi(\mathbf{x})\} \Delta \xi. \quad (\text{V.7})$$

Подставляя (V. 2), (V. 5), (V. 7) в (V. 4) и интегрируя ξ от 0 до 1, получаем для работы, затраченной за время процесса «а», выражение

$$\int \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} - b_{11} \right] (\nabla \varphi(\mathbf{x})) (\nabla \varphi(\mathbf{x})) + \frac{b_{12}}{1 + 4\pi b_{22}} (\nabla \varphi(\mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) \right\} d\mathbf{x}. \quad (\text{V.8})$$

Второй член в правой части (V. 5) выражает сферически симметричное поле, создаваемое точечным зарядом и не воздействующее на последний. Поле, действующее на заряд в течение процесса «б», получается, таким образом, если положить (в первом приближении) $\xi = 1$ и $\mathbf{x} = 0$ в первом члене правой части (V. 5)

$$\frac{-4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \nabla \varphi(0).$$

Поэтому работа, затрачиваемая на перемещение заряда в точку $\Delta \mathbf{x}$, равна .

$$\frac{4\pi b_{21} e}{1 + 4\pi b_{22}} (\nabla \varphi(0)) \Delta \mathbf{x}. \quad (\text{V.9})$$

Процесс «в» в точности обратен процессу «а», не считая измененного положения заряда. Таким образом, изменяя знак (V. 8) на обратный и заменяя $\varphi(\mathbf{x})$ на $\varphi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x})$, получаем работу, совершаемую за время процесса «в»:

$$- \int \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{4\pi b_{12} b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} - b_{11} \right] (\nabla \varphi(\mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) + \frac{b_{12}}{1 + 4\pi b_{22}} (\nabla \varphi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) \right\} d\mathbf{x}. \quad (\text{V.10})$$

На последней стадии $\mathbf{w}(\mathbf{x}) \equiv 0$, и на заряд не действует поле. Поэтому для возвращения заряда в начало координат не требуется работа.

Приравнивая нулю сумму выражений (V. 8)—(V. 10), получаем

$$\frac{b_{12}}{1 + 4\pi b_{22}} \left\{ \int (\nabla \varphi(\mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} - \int (\nabla \varphi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \right\} + \frac{4\pi b_{21} e}{1 + 4\pi b_{22}} (\nabla \psi(0)) \Delta \mathbf{x} = 0. \quad (\text{V. 11})$$

С помощью теоремы Грина находим

$$\int (\nabla \varphi(\mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} = - \int \nabla^2 \varphi(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 4\pi e \psi(0),$$

где использовано (V. 6). Аналогично

$$\int (\nabla \varphi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} = - \int \nabla^2 \varphi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 4\pi e \psi(\Delta \mathbf{x});$$

отсюда

$$\begin{aligned} \int (\nabla \varphi(\mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} - \int (\nabla \varphi(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x})) (\nabla \psi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} = \\ = 4\pi e \{ \psi(0) - \psi(\Delta \mathbf{x}) \} = - 4\pi e (\nabla \psi(0)) \Delta \mathbf{x}. \end{aligned} \quad (\text{V. 12})$$

С помощью этого соотношения непосредственно убеждаемся, что (V. 11) сводится к соотношению (V. 1), которое мы и хотели доказать.

Отметим, что соотношение (V. 1) позволяет вывести феноменологические уравнения из выражения плотности энергии как функции \mathbf{w} и \mathbf{E}

$$u = - \frac{1}{2} \{ b_{11} \mathbf{w}^2 + 2 b_{12} \mathbf{w} \mathbf{E} + b_{22} \mathbf{E}^2 \}. \quad (\text{V. 13})$$

Таким образом,

$$\dot{w}_a = f_a = - \frac{\partial u}{\partial w_a}, \quad P_a = - \frac{\partial u}{\partial E_a}. \quad (\text{V. 14})$$

Существование плотности энергии такого вида для ионного кристалла отнюдь не является *априори* очевидным, ибо, как уже подчеркивалось в тексте, свойства элемента объема, вырезанного из ионной решетки, существенно зависят от его формы, и поле \mathbf{E} не может рассматриваться просто как наложенное внешнее поле (в обычном смысле).

Напомним, что плотность энергии (или плотность свободной энергии) такого вида была постулирована также при общем рассмотрении, проведенном в § 33 и 37.

VI. ВНУТРЕННЕЕ ПОЛЕ В ОДНОРОДНО ПОЛЯРИЗОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ С ТЕТРАЭДРАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ (ЛОРЕНЦОВО ПОЛЕ)¹⁾

Прежде всего установим простую теорему о тензорах, инвариантных относительно тетраэдральной группы операций.

Действуя на любой вектор $\mathbf{X}(X_1, X_2, X_3)$, декартов тензор $T_{\alpha\beta}$ преобразует его в другой вектор \mathbf{Y} с компонентами

$$Y_\alpha = \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} X_\beta. \quad (\text{VI.1})$$

Предположим, что некоторое вращение переводит \mathbf{X} и \mathbf{Y} в \mathbf{X}' и \mathbf{Y}' соответственно. Тензор $T_{\alpha\beta}$ называется инвариантным относительно этого вращения, если для произвольного вектора \mathbf{X} имеет место равенство

$$Y'_\alpha = \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} X'_\beta; \quad (\text{VI.2})$$

иными словами, если вектор \mathbf{X} подвергается повороту, то преобразованный вектор \mathbf{Y} поворачивается аналогичным образом. Мы покажем, что если тензор $T_{\alpha\beta}$ инвариантен относительно тетраэдральной группы вращений, т. е. вращений на угол π вокруг трех взаимно перпендикулярных осей (двукратных осей), и вращений на углы $\pm 2\pi/3$ вокруг соответствующих диагональных направлений (трехкратных осей), то этот тензор эквивалентен скаляру, т. е.

$$T_{\alpha\beta} = T \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{VI.3})$$

Пусть \mathbf{X} и \mathbf{Z} — два произвольных вектора. Если тензор $T_{\alpha\beta}$ инвариантен относительно поворота, переводящего \mathbf{X} , \mathbf{Z} и \mathbf{Y} (преобразованный вектор от \mathbf{X}) в \mathbf{X}' , \mathbf{Z}' и \mathbf{Y}' , то имеем, очевидно, соотношение

$$\sum_{\alpha\beta} Z_\alpha T_{\alpha\beta} X_\beta = \sum_{\alpha\beta} Z'_\alpha T_{\alpha\beta} X'_\beta \quad (\text{VI.4})$$

(поскольку скалярное произведение двух векторов инвариантно относительно любого поворота) и, следовательно,

$$\sum_{\alpha} Z_\alpha Y_\alpha = \sum_{\alpha} Z'_\alpha Y'_\alpha.$$

Направим декартовы оси координат вдоль двукратных осей. Тогда для поворота вокруг первой из двукратных осей имеем

$$\begin{aligned} X'_1 &= X_1, & X'_2 &= -X_2, & X'_3 &= -X_3, \\ Z'_1 &= Z_1, & Z'_2 &= -Z_2, & Z'_3 &= -Z_3. \end{aligned} \quad (\text{VI.5})$$

¹⁾ К стр. 123.

Соответственно, (VI. 4) сводится к

$$T_{12} Z_1 X_2 + T_{21} Z_2 X_1 + T_{13} Z_1 X_3 + T_{31} Z_3 X_1 = \\ = - T_{12} Z_1 X_2 - T_{21} Z_2 X_1 - T_{13} Z_1 X_3 - T_{31} Z_3 X_1. \quad (\text{VI.6})$$

Поскольку векторы \mathbf{Z} и \mathbf{X} произвольны, то

$$T_{12} = T_{21} = T_{13} = T_{31} = 0 \quad (\text{VI.7})$$

Аналогичное рассмотрение поворотов вокруг остальных двукратных осей приводит к соотношениям, которые можно получить из (VI. 6) путем циклической перестановки индексов. Таким образом, находим

$$T_{23} = T_{32} = 0. \quad (\text{VI.8})$$

Итак, все недиагональные компоненты тензора $T_{\alpha\beta}$ равны нулю, и (VI. 4) сводится к

$$\sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha} Z_{\alpha} X_{\alpha} = \sum_{\alpha} T_{\alpha\alpha} Z'_{\alpha} X'_{\alpha}. \quad (\text{VI.9})$$

Далее, из рассмотрения поворота вокруг трехкратной оси, например,

$$X'_2 = X_1, \quad X'_3 = X_2, \quad X'_1 = X_3, \\ Z'_2 = Z_1, \quad Z'_3 = Z_2, \quad Z'_1 = Z_3, \quad (\text{VI.10})$$

непосредственно видно, что все диагональные компоненты $T_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) равны между собой.

В § 30 было показано, что электрическое поле в некоторой точке дипольной решетки (возбуждающее поле, см. стр. 290) представляет собой сумму макроскопического поля в этой точке и внутреннего поля, причем для последнего существует однозначный предел при больших длинах волн дипольной поляризации. С физической точки зрения это означает, что, когда условия однородны на протяжении большого числа ячеек (так что возможно макроскопическое рассмотрение), внутреннее поле полностью определяется локальными условиями (в макроскопическом смысле). В такой микроскопически однородной окрестности внутреннее поле выражается вторым членом суммы (30.30) в пределе $y = 0$, а именно

$$\sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} p_{\beta}(k'), \quad (\text{VI.11})$$

где, согласно (30.31),

$$Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} = R^3 \sum_{l'} H_{\alpha\beta} \left(R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix} \right) - \\ - \frac{4\pi^3}{R^3 v_{\alpha}} \sum_h \gamma_{\alpha}(h) \gamma_{\beta}(h) G \left(\frac{\pi^2}{R^2} \frac{y(h)}{R^2} \right) \exp \{ 2\pi i y(h) (\mathbf{x}(k) - \mathbf{x}(k')) \}, \quad (\text{VI.12})$$

а $\mathbf{p}(k')$ — моменты диполей, расположенных в узлах различных типов.

Рассмотрим решетку с тетраэдральной симметрией, такую, что каждая составляющая решетка Бравэ в отдельности инвариантна относительно некоторой операции тетраэдральной группы. Тогда величина $Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'}$, рассматриваемая как декартов тензор (индексы α, β), инвариантна относительно тетраэдральной группы операций. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим два следующих альтернативных процесса :

а) Мы вращаем все диполи $\mathbf{p}(k')$, находящиеся в узлах k' , причем каждый в своем узле.

б) Иначе можно представить себе диполи полностью закрепленными в структуре решетки и вращать решетку как целое.

Если решетка k' инвариантна относительно рассматриваемого вращения, то оба альтернативных процесса приводят, очевидно, к совершенно одинаковому окончательному расположению диполей. После процесса «а» внутреннее поле в некотором узле k , создаваемое диполями, расположенными в узлах k' , равно

$$\sum_{\beta} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'} p'_{\beta}(k'),$$

где $\mathbf{p}'(k')$ описывает диполи после поворота. С другой стороны, процесс «б» просто поворачивает первоначальное внутреннее поле (создаваемое диполями, находящимися в узлах k')

$$E_{\alpha} = \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'} p_{\beta}(k') \quad (\text{VI.13})$$

вместе с решеткой, переводя его в E' . Поскольку внутреннее поле должно быть одинаковым в обоих случаях, имеем

$$E'_{\alpha} = \sum_{\beta} Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'} p'_{\beta}(k'). \quad (\text{VI.14})$$

Как видим, формулы (VI. 13) и (VI. 14) идентичны формулам (VI. 1) и (VI. 2), что и показывает инвариантность тензора $Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'}$ относительно поворота.

Таким образом, для структур с указанной выше симметрией тензор $Q_{\alpha\beta} \binom{0}{kk'}$ эквивалентен скаляру, который мы обозначим через $Q \binom{0}{kk'}$; при этом имеем соотношение

$$Q \binom{0}{kk'} = Q_{11} \binom{0}{kk'} = Q_{22} \binom{0}{kk'} = Q_{33} \binom{0}{kk'} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} Q_{\alpha\alpha} \binom{0}{kk'}. \quad (\text{VI.15})$$

Используем (VI. 12) в правой части (VI. 15) и возьмем в качестве произвольного параметра R предельное значение $R \rightarrow 0$. Таким образом, сумма по h выпадает и остается

$$Q \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \lim_{R \rightarrow 0} R^3 \sum_{l'} \sum_a \dot{\gamma}_{aa} \left(R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix} \right) = \\ = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \lim_{R \rightarrow 0} R^3 \sum_{l'} \left\{ \sum_a \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} \left[\frac{1}{|\mathbf{x}|} \int_{|\mathbf{x}|}^{\infty} e^{-x^2} dx \right] \right\}_{\mathbf{x} = R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix}} \quad (\text{VI.16})$$

Выражая в полярных координатах вектор \mathbf{x} и оператор Лапласа

$$\sum_a \frac{\partial^2}{\partial x_a^2},$$

найдем

$$Q \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \lim_{R \rightarrow 0} R^3 \sum_{l'} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \left[\frac{1}{r} \int_r^{\infty} -x^2 dx \right] \right\}_{r = R |\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix}|} = \\ = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \lim_{R \rightarrow 0} R^3 \sum_{l'} \exp \left\{ -R^2 |\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix}|^2 \right\}. \quad (\text{VI.17})$$

Заметим, что по мере постепенного уменьшения R основные вклады в «решеточную» сумму (VI. 17) дают все более далекие точки решетки (т. е. точки с большими $|\mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix}|$). Следовательно, в пределе $R \rightarrow 0$ можно строго заменить эту «решеточную» сумму интегралом. Имея в виду, что на единицу объема приходится $1/v_a$ точек решетки, и вводя в качестве переменной интегрирования

$$R \mathbf{x} \begin{pmatrix} l' \\ k'k \end{pmatrix},$$

найдем

$$Q \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{4}{3\sqrt{\pi} v_a} \int_0^{\infty} e^{-|\mathbf{x}|^2} d\mathbf{x}. \quad (\text{VI.18})$$

Полученный интеграл легко вычисляется в полярных координатах, что дает

$$Q \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} = \frac{16\sqrt{\pi}}{3 v_a} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^2 dr = \frac{4\pi}{3 v_a}. \quad (\text{VI.19})$$

Эта формула находится в полном согласии с результатом, полученным в § 9, так как внутреннее поле теперь выражается в виде

$$\sum_{k'\beta} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} p_{\beta}(k') = \sum_{k'\beta} \delta_{\alpha\beta} Q \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix} p_{\beta}(k') = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{1}{v_a} \sum_{k'} p_{\alpha}(k') \right\}, \quad (\text{VI.20})$$

где выражение в фигурных скобках является, очевидно, α -компонентой диэлектрической поляризации.

Вообще говоря, для кристаллов с тетраэдральной симметрией различные составляющие решетки Бравэ не обязательно являются инвариантными (каждая в отдельности) относительно операций тетраэдральной группы. Так, подобная операция может перевести узлы k в положения, первоначально занимаемые узлами k' . Для таких кристаллов различные составляющие решетки можно расклассифицировать по группам; члены каждой из групп можно перевести друг в друга с помощью определенных операций тетраэдральной группы. В этом общем случае следует условиться, что составляющие решетки, принадлежащие к одной и той же группе, должны состоять из одинаковых диполей. Легко видеть, что при этом условии получается тот же результат, что и выше. Доказательство остается практически тем же самым; единственная разница состоит в том, что вместо $Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix}$ инвариантным тензором теперь является сумма по составляющим решеткам одной и той же группы g :

$$\sum_{k'}^{(\text{по группе})} Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix}.$$

Эта сумма и заменяет $Q_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ kk' \end{pmatrix}$ на каждой стадии доказательства, проведенного выше для простого случая.

VII. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ¹⁾

Вычисление по адиабатической теории возмущений, проведенное в § 14, будет теперь продолжено вплоть до членов четвертого порядка.

Уравнения адиабатической теории возмущений третьего и четвертого порядков для электронного движения [см. (14.14)] имеют вид

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(3)} = -H_0^{(1)} \varphi_n^{(2)} - (H_0^{(2)} - \Phi_n^{(2)}) \varphi_n^{(1)} - (H_0^{(3)} - \Phi_n^{(3)}) \varphi_n^{(0)}, \quad (\text{VII.1})$$

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(4)} = -H_0^{(1)} \varphi_n^{(3)} - (H_0^{(2)} - \Phi_n^{(2)}) \varphi_n^{(2)} - (H_0^{(3)} - \Phi_n^{(3)}) \varphi_n^{(1)} - (H_0^{(4)} - \Phi_n^{(4)}) \varphi_n^{(0)}. \quad (\text{VII.2})$$

С другой стороны, соответствующие строгие уравнения для молекулярного движения [см. (14.19)] имеют вид

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(3)} = -H_0^{(1)} \psi_n^{(2)} - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \psi_n^{(1)} - (H_0^{(3)} - E_n^{(3)}) \psi_n^{(0)}, \quad (\text{VII.3})$$

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(4)} = -H_0^{(1)} \psi_n^{(3)} - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) \psi_n^{(2)} - (H_0^{(3)} - E_n^{(3)}) \psi_n^{(1)} - (H_0^{(4)} - E_n^{(4)}) \psi_n^{(0)}. \quad (\text{VII.4})$$

При написании этих уравнений мы учли, что $E_n^{(1)} = \Phi_n^{(1)} \equiv 0$ [см. (14.23), (14.25)].

Согласно (14.29), уравнение второго порядка (14.28) можно записать в виде

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \{ \psi_n^{(2)} - \chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} - \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} \} = 0. \quad (\text{VII.5})$$

Соответствующим общим решением является

$$\psi_n^{(2)} - \chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} - \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} = \chi^{(2)} \varphi_n^{(0)},$$

где $\chi^{(0)}$ — функция u , пока совершенно произвольная; это решение может быть записано и в другом виде:

$$\psi_n^{(2)} = \chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(2)} \varphi_n^{(0)}. \quad (\text{VII.6})$$

Подставим явные выражения для $\psi_n^{(0)}$, $\psi_n^{(1)}$ и $\psi_n^{(2)}$ из формул (14.20), (14.26) и (VII. 6) в уравнение третьего порядка (VII. 3); при этом получим

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \psi_n^{(3)} = -H_0^{(1)} (\chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(2)} \varphi_n^{(0)}) - (H_0^{(2)} + H_1^{(2)} - E_n^{(2)}) (\chi^{(0)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(0)}) - (H_0^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(0)}. \quad (\text{VII.7})$$

¹⁾ К стр. 198.

Из этого уравнения вычитаем уравнение (VII. 1), умноженное на $\chi^{(0)}$, (14.14в), умноженное на $\chi^{(1)}$, и (14.14б), умноженное на $\chi^{(2)}$. Имея в виду, что операторы $H_0^{(r)}$ не действуют на функции от u : $\chi^{(0)}$, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, получаем уравнение

$$\begin{aligned} (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) (\varphi_n^{(3)} - \chi^{(0)} \varphi_n^{(3)} - \chi^{(1)} \varphi_n^{(2)} - \chi^{(2)} \varphi_n^{(1)}) = \\ = - (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) (\chi^{(0)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(0)}) - (\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{VII.8})$$

Используя (14.29) и помня, что $\varphi_n^{(1)}$ линейно по u , найдем из (14.16)

$$\begin{aligned} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(1)} = \varphi_n^{(1)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} - \\ - \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \chi^{(0)} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(1)} \right) = - \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \chi^{(0)} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(1)} \right). \end{aligned} \quad (\text{VII.9})$$

Произведение этого выражения на $\varphi_n^{(0)}$, проинтегрированное по электронным координатам, обращается в нуль, если электронные волновые функции $\varphi_n(x, X)$ всегда выбирать вещественными (что возможно в отсутствие магнитного поля). Этот вывод следует из условия нормировки

$$\begin{aligned} 1 = \int [\varphi_n(x, X)]^2 dx = \int [\varphi_n^{(0)}(x)]^2 dx + 2\kappa \int \varphi_n^{(0)}(x) \varphi_n^{(1)}(x, u) dx + \\ + \kappa^2 \left\{ 2 \int \varphi_n^{(0)}(x) \varphi_n^{(2)}(x, u) dx + \int [\varphi_n^{(1)}(x, u)]^2 dx \right\} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{VII.10})$$

которое должно выполняться для всех значений κ ; таким образом, имеем

$$\int [\varphi_n^{(0)}(x)]^2 dx = 1, \quad (\text{VII.11})$$

$$\int \varphi_n^{(0)}(x) \varphi_n^{(1)}(x, u) dx = 0, \quad (\text{VII.12})$$

$$2 \int \varphi_n^{(0)}(x) \varphi_n^{(2)}(x, u) dx + \int [\varphi_n^{(1)}(x, u)]^2 dx = 0. \quad (\text{VII.13})$$

Вышеуказанный вывод легко проверить путем дифференцирования равенства (VII. 12) по ядерным координатам, обозначенным здесь символически через u .

Условие разрешимости уравнения (VII. 8) получается путем умножения правой части этого уравнения на $\varphi_n^{(0)}$, последующего интегрирования по электронным координатам и приравнивания результата нулю. Используя свойство, доказанное в предыдущем

абзаце, и помня, что $\varphi_n^{(0)}$ не зависит от u , найдем, что рассматриваемое условие разрешимости можно записать в виде

$$\{H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}\} \chi^{(1)} = -(\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(0)}. \quad (\text{VII.14})$$

При выполнении этого условия уравнение третьего порядка (VII. 8) принимает вид [см. (VII. 9)]

$$\begin{aligned} (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) (\psi_n^{(3)} - \chi^{(0)} \varphi_n^{(3)} - \chi^{(1)} \varphi_n^{(2)} - \chi^{(2)} \varphi_n^{(1)}) = \\ = \frac{\hbar^2}{M} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(1)} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \chi^{(0)} \right). \end{aligned} \quad (\text{VII.15})$$

Следовательно, можно написать

$$\psi_n^{(3)} = \chi^{(0)} \varphi_n^{(3)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(2)} + \chi^{(2)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(3)} \varphi_n^{(0)} + F(x, u), \quad (\text{VII.16})$$

где $F(x, u)$ — решение неоднородного уравнения

$$(H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) F(x, u) = \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(1)} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \chi^{(0)} \right) \quad (\text{VII.17})$$

является сложной функцией как u , так и x ; с другой стороны, член $\chi^{(3)} \varphi_n^{(0)}$ в (VII. 16) представляет собой общее решение однородного уравнения, причем $\chi^{(3)}$ — произвольная функция u .

После подстановки выражений (14.20), (14.26), (VII. 6) и (VII. 16) для $\psi_n^{(0)}$, $\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)}$ и $\psi_n^{(3)}$ в уравнение четвертого порядка (VII. 4) можно упростить это уравнение аналогично тому, как это делалось в случае уравнений второго и третьего порядков, а именно, вычитая из него уравнение (VII. 2), умноженное на $\chi^{(0)}$, (VII. 1), умноженное на $\chi^{(1)}$, (14.14в), умноженное на $\chi^{(2)}$, и (14.14б), умноженное на $\chi^{(3)}$. Таким образом, получаем уравнение четвертого порядка в виде

$$\begin{aligned} (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) (\psi_n^{(4)} - \chi^{(0)} \varphi_n^{(4)} - \chi^{(1)} \varphi_n^{(3)} - \chi^{(2)} \varphi_n^{(2)} - \chi^{(3)} \varphi_n^{(1)}) = \\ = -H_0^{(1)} F(x, u) - (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) (\chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(2)} \varphi_n^{(0)}) - \\ - (\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) (\chi^{(0)} \varphi_n^{(1)} + \chi^{(1)} \varphi_n^{(0)}) - (\Phi_n^{(4)} - E_n^{(4)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{VII.18})$$

Соответствующее условие разрешимости имеет вид

$$\begin{aligned} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(2)} + (\Phi_n^{(3)} - E_n^{(3)}) \chi^{(1)} + (\Phi_n^{(4)} - E_n^{(4)}) \chi^{(0)} = \\ = - \int \varphi_n^{(0)} H_0^{(1)} F(x, u) dx - \int \varphi_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} dx - \\ - \int \varphi_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} dx, \end{aligned} \quad (\text{VII.19})$$

где учтена взаимная ортогональность функций $\varphi_n^{(0)}$ и $\varphi_n^{(1)}$ [см. (VII. 12)].

Покажем, что правая часть (VII. 19) равна функции $\chi^{(0)}$, умноженной на постоянную.

Рассмотрим вначале третий член в правой части (VII. 19)

$$- \int \varphi_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} dx.$$

Пользуясь явным выражением (14.16) для $H_1^{(2)}$ и помня, что $\varphi_n^{(1)}$ — линейная функция u , можно записать этот член в виде

$$- \int \varphi_n^{(0)} \varphi_n^{(1)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(1)} dx + \\ + \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M}{M_0} \right) \left(\frac{\partial \chi^{(1)}}{\partial u} \right) \frac{\partial}{\partial u} \int \varphi_n^{(0)} \varphi_n^{(1)} dx.$$

Используя еще раз (VII. 12), непосредственно убеждаемся, что рассматриваемый член обращается в нуль

$$- \int \varphi_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(1)} \varphi_n^{(1)} dx = 0. \quad (\text{VII.20})$$

С другой стороны, второй член в правой части (VII. 19) можно преобразовать в виде

$$- \int \varphi_n^{(0)} (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \varphi_n^{(2)} dx = \\ = - \int \varphi_n^{(0)} \varphi_n^{(2)} dx \{ (H_1^{(2)} + \Phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)} \} + \\ + \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \chi^{(0)} \right) \int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(2)} dx + \\ + \frac{\hbar^2}{2m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \chi^{(0)} \int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \varphi_n^{(2)} dx = \\ = \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial}{\partial u} \chi^{(0)} \right) \int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(2)} dx + \\ + \frac{\hbar^2}{2m} \chi^{(0)} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \varphi_n^{(2)} dx, \quad (\text{VII.21})$$

где использовано уравнение (14.29).

Наконец, поскольку операторы $H_0^{(r)}$ эрмитовы, а функции $\varphi_n^{(r)}$ выбраны вещественными, можно преобразовать первый член в правой части (VII. 19) с помощью (14.14б):

$$- \int \varphi_n^{(0)} H_0^{(1)} F(x, u) dx = - \int F(x, u) (H_0^{(1)} \varphi_n^{(0)}) dx = \\ = \int F(x, u) (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) \varphi_n^{(1)} dx = \\ = \int \varphi_n^{(1)} (H_0^{(0)} - \Phi_n^{(0)}) F(x, u) dx.$$

Исключая $F(x, u)$ с помощью (VII. 17), найдем

$$\begin{aligned} - \int \varphi_n^{(0)} H_0^{(1)} F(x, u) dx &= \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial u} \right) \int \varphi_n^{(1)} \frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(1)} dx = \\ &= - \frac{\hbar^2}{m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \left(\frac{\partial \chi^{(0)}}{\partial u} \right) \int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(2)} dx, \end{aligned} \quad (\text{VII.22})$$

где использовано следующее соотношение, получаемое дифференцированием равенства (VII. 13) по ядерным координатам,

$$\int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(2)} dx + \int \varphi_n^{(1)} \frac{\partial}{\partial u} \varphi_n^{(1)} dx = 0. \quad (\text{VII.23})$$

Складывая (VII. 20), (VII. 21) и (VII. 22), найдем, что правая часть (VII. 19) принимает вид

$$- C \chi^{(0)},$$

где

$$C = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum \left(\frac{M_0}{M} \right) \int \varphi_n^{(0)} \frac{\partial^2}{\partial u^2} \varphi_n^{(2)} dx \quad (\text{VII.24})$$

очевидно постоянная, поскольку $\varphi_n^{(2)}$ — квадратичная функция ядерных координат. Записав правую часть (VII. 19) в виде $- C \chi^{(0)}$, приходим к приведенному в тексте уравнению (14.32).

Присутствие в выражении для $\psi^{(3)}$ функции $F(x, u)$ указывает на то, что адиабатическая интерпретация становится неприменимой при переходе в волновой функции к членам порядка выше второго.

VIII. ИСКЛЮЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ДВИЖЕНИЯ ¹⁾

В тексте (см. § 14) и в Приложении VII законы движения ядер были получены с помощью систематического разложения по степеням параметра $\kappa = (m/M_0)^{1/4}$ [см. (14.5)]. При этом было показано, что адиабатическое приближение, в котором электронное движение рассчитывается так, как если бы ядра покоились, справедливо вплоть до членов четвертого порядка по κ . В этом приближении усредненная энергия электронов (ее собственное значение) в заданном состоянии играет роль потенциальной энергии ядер.

Выяснилось, однако (в частности, на основании исследования молекулярных колебаний), что адиабатическая модель имеет более широкую область применимости, чем предсказывает эта теория. Действительно, существует другой метод, содержащий этот же практический результат, с тем лишь видоизменением, что роль потенциальной энергии ядер играет уже не собственное значение энергии рассматриваемого электронного состояния, а несколько иная величина. Еще одно преимущество этого метода состоит в том, что он приводит к системе уравнений для всех электронных состояний, которая строгим образом выражает связь электронного и ядерного движений.

В обозначениях § 14 полный гамильтониан имеет вид

$$H = T_E + T_N + U(x, X), \quad (\text{VIII.1})$$

а гамильтониан, отвечающий закрепленным ядрам, имеет вид

$$H^0 = T_E + U(x, X). \quad (\text{VIII.2})$$

Как и в § 14, задача, отвечающая этому последнему гамильтониану, предполагается решенной; в уравнении

$$(H^0 - \Phi_n(X))\varphi_n(x, X) = 0 \quad (\text{VIII.3})$$

функции $\Phi_n(X)$ и $\varphi_n(x, X)$, выражающие энергию и волновую функцию электронов в состоянии n для фиксированной ядерной конфигурации X , считаются известными. Истинное волновое уравнение имеет вид

$$(H - E)\Psi(x, X) = 0. \quad (\text{VIII.4})$$

Будем искать его решение в виде разложения

$$\Psi(x, X) = \sum_n \psi_n(X) \varphi_n(x, X). \quad (\text{VIII.5})$$

Подставляя это разложение в (VIII.4), умножая результат на $\varphi_n^*(x, X)$ и интегрируя по x , а также учитывая, что $T_N = 1/2 \sum_k P_k^2/M_k$

¹⁾ К стр. 199.

[см. (14.1)], получаем

$$(T_N + \Phi_n(X) - E) \psi_n(X) + \sum_{n'} C_{nn'}(X, P) \psi_{n'}(X) = 0, \quad (\text{VIII.6})$$

где

$$C_{nn'} = \sum_k \frac{1}{M_k} (A_{nn'}^{(k)} P_k + B_{nn'}^{(k)}) \quad (\text{VIII.7})$$

и

$$A_{nn'}^{(k)}(X) = \int \varphi_n^*(x, X) P_k \varphi_{n'}(x, X) dx, \\ B_{nn'}^{(k)}(X) = \frac{1}{2} \int \varphi_n^*(x, X) P_k^2 \varphi_{n'}(x, X) dx. \quad (\text{VIII.8})$$

Рассмотрим диагональные элементы этих матриц. Для стационарных состояний функции $\varphi_n(x, X)$ можно выбрать вещественными; тогда

$$A_{nn}^{(k)}(X) = -\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial X_k} \int \varphi_n^2(x, X) dx = 0, \quad (\text{VIII.9})$$

поскольку функции φ_n можно предположить нормированными на одно и то же постоянное значение для всех значений X_k . Следовательно, C_{nn} не зависит от дифференциального оператора P ; это оператор умножения, являющийся функцией X .

Мы можем теперь записать (VIII. 6) в виде

$$(T_N + U_n(X) - E) \psi_n(X) + \sum_{n'} C_{nn'}(X, P) \psi_{n'}(X) = 0, \quad (\text{VIII.10})$$

где штрих у знака суммы означает, что член с $n' = n$ следует опустить. Здесь $U_n(X)$ определяется выражением

$$U_n(X) = \Phi_n(X) + \sum_k \frac{1}{M_k} B_{nn}^{(k)}. \quad (\text{VIII.11})$$

Именно эта величина, а не $\Phi_n(X)$, играет роль потенциальной энергии ядер, если только можно пренебречь связью различных электронных состояний, которая выражается суммой (VIII. 10) с коэффициентами $C_{nn'} (n' \neq n)$. Разность между $U_n(X)$ и $\Phi_n(X)$, определяемая формулой (VIII. 11), может быть найдена, если известны электронные собственные функции при закрепленных ядрах¹⁾.

Уравнение для движения ядер в предположении пренебрежимо слабой связи имеет вид

$$(T_N + U_n(X) - E) \psi_n(X) = 0. \quad (\text{VIII.12})$$

¹⁾ Изложенный здесь метод был опубликован Борном [Born M., Gött. Nachr. math. phys. Kl., 1 (1951)].

На вопрос о том, при каких условиях параметры связи S_{pn} будут малы, нельзя ответить в общем виде. Даже если они не очень малы, их влияние будет пренебрежимо малым в том случае, если рассматриваемое электронное состояние n отделено от всех остальных широкой щелью; в сказанном нетрудно убедиться с помощью известных формул теории возмущений. Этот случай осуществляется для основного состояния многих молекул и непроводящих кристаллов; при этом нулевым приближением является негармоническое колебание ядер с потенциальной энергией $U_0(X)$, а связь с более высокими электронными состояниями может быть рассчитана, исходя из (VIII. 10) по теории возмущений. Однако для металлов, где электронные состояния образуют квазиконтинуум, сумму в (VIII. 10) нельзя рассматривать, как малое возмущение; она переходит в соответствующий интеграл, и уравнение (VIII. 10) становится интегро-дифференциальным уравнением, которое строгим образом выражает связь электронного и ядерного движений.

IX. ДВОЙНОЕ ПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ВРАЩЕНИЕ¹⁾

Основное уравнение [см. (44.41)]

$$\mathbf{E} = \frac{4\pi}{n^2 - 1} \{ \mathbf{P} - n^2 \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{P}) \} \quad \left(\mathbf{s} = \frac{\mathbf{y}}{|\mathbf{y}|} \right) \quad (\text{IX.1})$$

и дисперсионная формула (44.60)

$$D_\alpha = \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} E_\beta + i [\mathbf{E} \mathbf{G}]_\alpha, \quad (\text{IX.2})$$

взятые вместе, полностью описывают оптические свойства кристаллов. В качестве примера кратко рассмотрим явление двойного преломления и оптического вращение.

Преобразуем уравнение (IX.1) следующим образом. Образуя скалярное произведение \mathbf{s} и (IX.1), имеем

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{E} = -4\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{P}. \quad (\text{IX.3})$$

Исключая $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{P})$ из (IX.1) и (IX.3), получаем

$$4\pi \mathbf{P} = (n^2 - 1) \mathbf{E} - n^2 \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}); \quad (\text{IX.4})$$

отсюда

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = n^2 \{ \mathbf{E} - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}) \}. \quad (\text{IX.5})$$

Далее, из (IX.5) следует

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{s} = 0. \quad (\text{IX.6})$$

Рассмотрим вначале случай, когда вектор гирации \mathbf{G} равен нулю. Если направить оси декартовой системы координат вдоль главных осей симметричного тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}$, то в рассматриваемом случае (IX.2) принимает вид

$$D_\alpha = \varepsilon_\alpha E_\alpha, \quad (\text{IX.7})$$

где через $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ обозначены главные диэлектрические постоянные. Деля (IX.7) и α -компоненту (IX.5) на ε_α и n^2 соответственно и беря разность результатов, получаем

$$D_\alpha \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_\alpha} \right) = -s_\alpha (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E}), \quad (\text{IX.8})$$

или

$$D_\alpha = \frac{-s_\alpha (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})}{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_\alpha} \right)}. \quad (\text{IX.9})$$

¹⁾ К стр. 335.

Подстановка (IX. 9) в (IX. 6) дает

$$\left\{ \frac{s_1^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_1}} + \frac{s_2^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_2}} + \frac{s_3^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_3}} \right\} (\mathbf{s} \mathbf{E}) = 0. \quad (\text{IX.10})$$

Из (IX. 5) следует, что при $\mathbf{s} \mathbf{E}$, равном нулю, \mathbf{D} должно быть параллельно \mathbf{E} . Это имеет место только тогда, когда \mathbf{S} направлено вдоль одной из главных осей. Не считая небольшого числа таких частных случаев, справедлива формула Френеля

$$\left\{ \frac{s_1^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_1}} + \frac{s_2^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_2}} + \frac{s_3^2}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_3}} \right\} = 0. \quad (\text{IX.11})$$

Для заданного направления распространения \mathbf{s} (IX. 11) является уравнением второй степени относительно n и дает, вообще говоря, два различных значения показателя преломления. Иными словами, для заданного направления распространения существуют, вообще говоря, оптические волны с двумя различными фазовыми скоростями (двойное преломление).

В кристалле с отличным от нуля вектором гирации \mathbf{G} наблюдается явление оптического вращения. Рассмотрим это явление для простого случая, когда вещественный диэлектрический тензор $\epsilon_{\alpha\beta}$ изотропен (например, в кристалле с тетраэдральной симметрией). Для этого случая (IX. 2) сводится к

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} + i [\mathbf{E} \mathbf{G}]. \quad (\text{IX.12})$$

Приравнивая (IX. 5) и (IX. 12), получаем

$$(n^2 - \epsilon) \mathbf{E} = n^2 \mathbf{s} (\mathbf{s} \mathbf{E}) + i [\mathbf{E} \mathbf{G}]. \quad (\text{IX.13})$$

Образуя скалярное произведение (IX. 13) и \mathbf{s} , а также векторное и скалярное произведения (IX. 13) и вектора гирации \mathbf{G} , получаем следующие три соотношения:

$$- \epsilon (\mathbf{s} \mathbf{E}) = i \mathbf{s} [\mathbf{E} \mathbf{G}], \quad (\text{IX.14})$$

$$(n^2 - \epsilon) [\mathbf{G} \mathbf{E}] = n^2 (\mathbf{s} \mathbf{E}) [\mathbf{G} \mathbf{s}] + i \{G^2 \mathbf{E} - (\mathbf{G} \mathbf{E}) \mathbf{G}\}, \quad (\text{IX.15})$$

$$(n^2 - \epsilon) (\mathbf{G} \mathbf{E}) = n^2 (G \mathbf{s}) (\mathbf{s} \mathbf{E}). \quad (\text{IX.16})$$

Исключая $(\mathbf{G} \mathbf{E})$ из (IX. 15) с помощью (IX. 16), образуем скалярное произведение (IX. 15) и \mathbf{s} , что дает

$$(n^2 - \epsilon) \mathbf{s} [\mathbf{G} \mathbf{E}] = i (\mathbf{s} \mathbf{E}) \left\{ G^2 - \frac{n^2 (\mathbf{G} \mathbf{s})^2}{n^2 - \epsilon} \right\}. \quad (\text{IX.17})$$

Сравнивая (IX. 14) и (IX. 17), найдем

$$\varepsilon (n^2 - \varepsilon) = \frac{n^2 (\mathbf{G} \mathbf{s})^2}{n^2 - \varepsilon} - G^2, \quad (\text{IX.18})$$

или, иначе,

$$(n^2 - \varepsilon)^2 = \frac{1}{\varepsilon} \{n^2 (\mathbf{G} \mathbf{s})^2 - (n^2 - \varepsilon) G^2\}. \quad (\text{IX.19})$$

Как упоминалось в § 44, для оптических волн в инфракрасной области $|\mathbf{G}|$ весьма мало по сравнению с ε . Из (IX. 19) видно, что $n^2 - \varepsilon$ порядка $|\mathbf{G}|$. Следовательно, можно приближенно положить n^2 равным ε в правой части (IX. 19), что дает

$$n^2 - \varepsilon = \pm (\mathbf{G} \mathbf{s}). \quad (\text{IX.20})$$

Таким образом, благодаря наличию вектора гирации кристалл, не обнаруживающий в других случаях двойного преломления, пропускает (при заданном направлении \mathbf{s}) оптические волны с двумя слегка различными скоростями

$$\frac{c}{n} = \frac{c}{\{\varepsilon \pm (\mathbf{G} \mathbf{s})\}^{1/2}} \approx \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \left\{ 1 \mp \frac{1}{2\varepsilon} (\mathbf{G} \mathbf{s}) \right\}. \quad (\text{IX.21})$$

Рассмотрим теперь световой вектор \mathbf{D} оптической волны, распространяющейся в направлении Z . Из (IX. 5) следует

$$D_1 = n^2 E_1, \quad D_2 = n^2 E_2, \quad D_3 = 0. \quad (\text{IX.22})$$

Таким образом, образуя скалярное произведение \mathbf{G} и (IX. 12), получаем

$$(G_1 D_1 + G_2 D_2) \left(1 - \frac{\varepsilon}{n^2} \right) = \varepsilon E_3 G_3. \quad (\text{IX.23})$$

Поскольку \mathbf{s} — единичный вектор в направлении Z , то третья компонента (IX. 13) сводится к

$$-\varepsilon E_3 = i (E_1 G_2 - E_2 G_1). \quad (\text{IX.24})$$

Исключая E_3 из (IX. 23) с помощью (IX. 24) и используя (IX. 22), найдем

$$(G_1 D_1 + G_2 D_2) (n^2 - \varepsilon) = -i G_3 (D_1 G_2 - D_2 G_1). \quad (\text{IX.25})$$

Поскольку $G_s = G_3$, то подстановка (IX. 20) в (IX. 25) дает

$$\mp (G_1 D_1 + G_2 D_2) = i (D_1 G_2 - D_2 G_1), \quad (\text{IX.26})$$

пока $G_3 \neq 0$. Из (IX. 26) легко находим отношение

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{\pm G_1 + i G_2}{\mp G_2 + i G_1} = \mp i. \quad (\text{IX.27})$$

Если выписать в явном виде фазовый множитель вектора индукции и взять вещественную часть, то легко убедиться, что два различных знака в (IX. 27) описывают две разные круговые поляризации. Последние соответствуют двум различным фазовым скоростям, которые определяются формулой (IX. 21).

X. РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ПОСЛЕДНЕЕ ВРЕМЯ

За то время, когда эта книга подготавливалась к печати, появился целый ряд статей по близким вопросам. Ниже перечислены некоторые из этих статей, даны их аннотации и ссылки на соответствующие параграфы настоящей книги.

Е. ВАУЕР, *Phys. Rev.*, **92**, 58 (1953)

«Колебательный спектр и удельная теплоемкость натрия»

Метод Хаустона (см. стр. 89), видоизмененный Накамурой [1], применен к кристаллу Na, который хотя и имеет кубическую структуру, но в отношении упругих свойств является крайне анизотропным. Рассчитано распределение колебаний и произведено его сравнение с формулой Дебая и с усовершенствованием ее, в котором обрезаются отдельно продольные и поперечные колебания. (Этот метод приписывается Бриллюэну; в действительности он является гораздо более старым, см. [2].) Затем определяется теплоемкость и оценивается точность ее определения путем построения графика зависимости θ_D (дебаевская температура) от T для теоретической и экспериментальной кривых C_v (см. стр. 98).

М. ВОРН, *Festschr. Gött. Akad., math-phys. Kl.*, **1**. (1951)

«Граница применимости теории идеальных кристаллов и ее преодоление»

М. ВОРН, *Göttinger Nachr., math-phys. Kl.*, **1**. (1951)

«Связь электронных и ядерных движений в молекулах и кристаллах»

М. ВОРН, *Compt. Rend., 2-ième Réun. chim. phys.*, 334 (1952)

«Новая точка зрения на теорию конденсированного состояния вещества»

Развит новый термодинамический метод, не связанный с допущением о малости амплитуд колебаний около статически равновесной конфигурации. Сделана попытка вывести существование нерегулярностей («блочная» структура) из ангармонических сил. Наиболее важное из приложений относится к твердому гелию, у которого энергия нулевых колебаний велика по сравнению со статической энергией; этот случай подробно рассмотрен Д. Хутоном (готовится к печати) (гл. 5, § 23).

O. EMERSLEBEN, *Zs. f. phys. Chem.*, **199**, 170 (1952)

«Электростатическая энергия решетки конечных образцов гетерополярных кристаллов»

O. EMERSLEBEN, *Zs. f. Elektrochemie*, **56**, 305 (1952)

«Описание влияния границ кристалла на энергию решетки конечных ионных кристаллов»

O. EMERSLEBEN, *Math. Nachr.*, **9**, 221 (1953)

«Об остаточном члене разложения в ряд энергии нейтральной ионной решетки»

Методы вычисления электростатической энергии решетки усовершенствованы таким образом, что оказывается возможным оценить влияние конечности размеров (влияние поверхности) кристалла (гл. 1, § 1).

A. HERPIN, *Journ. de Phys. et le Radium*, **14**, 611 (1953)

«Поляризационные силы в кристаллах»

Силы, действующие между поляризуемыми частицами, систематически выводятся из кулоновского взаимодействия между электронными облаками с помощью квантовомеханической теории возмущений в адиабатическом приближении (см. стр. 198). Они расклассифицированы, в соответствии с входящей в них степенью расстояния, на дипольные, квадрупольные и т. д. силы. Показано, что в решетках, в которых каждый ион является центром симметрии, дипольная связь не дает вклада в упругие постоянные, тогда как квадрупольные силы дают такой вклад. Последние вычисляются для кристаллов типа NaCl и могут быть выражены через энергии ионизации и поляризуемости соответствующих ионов. Таким образом, может быть объяснена величина отклонения от соотношения Коши, т. е. $\epsilon_{12} - \epsilon_{44}$, в хорошем согласии с экспериментальными данными для NaCl, KCl, NaBr и KBr (гл. 1, § 1).

T. A. HOFFMAN, A. ΚΟΝΥΑ, *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 1172 (1948)

«Линейная атомная цепочка и металлическое состояние»

T. A. HOFFMAN, A. ΚΟΝΥΑ, *Acta Phys. Hung.*, **1**, 5, 175 (1951); **2**, 97, 101, 195 (1952)

«Некоторые исследования в области теории твердого тела, I—V»

Детальное исследование моделей кристаллов, в частности линейных цепочек, с точки зрения электронной теории; главной целью этих работ является более глубокое понимание металлического состояния, сплавов и т. д. (гл. 1, § 1).

J. NOVÉ, J. A. KRUMHANSL, *Phys. Rev.*, **92**, 569 (1953)

«Вычисление решеточных сумм для кубических кристаллов»

Видоизмененный метод Эвальда для определения решеточных сумм, обеспечивающий более быструю сходимость результатов (гл. 1, § 1).

W. KROLL, *Prog. Theor. Phys.*, **8**, 457 (1952)

«Об определении спектров упругих колебаний твердых тел, исходя из их теплоемкостей»

Теплоемкость можно выразить в виде интеграла по плотности числа колебаний. Обратно, распределение частот можно найти по заданной кривой теплоемкости путем «обращения интеграла» (гл. 2, § 6).

G. LEIBFRIED, W. BRENIG, *Zs. f. Phys.*, **134**, 451, (1953)^f

«К вопросу о теплоемкости твердых тел»

Постулируются два рода сил — центральные и объемные (аналогичные тем, которые обусловлены фермиевским распределением свободных электронов), и определяются атомные параметры (коэффициенты при членах второго порядка в потенциальной энергии), исходя из упругих постоянных. Теплоемкость описывается дебаевским и эйнштейновским слагаемыми. Численные результаты хорошо согласуются с данными наблюдений, а также с результатами других (более строгих) расчетов; в частности, объясняются некоторые аномалии, наблюдаемые у щелочных металлов.

G. LEIBFRIED, W. BRENIG, *Fortschr. d. Phys.*, **1**, 187 (1953)

«Колебательные спектры твердых тел»

Обстоятельный обзор современного состояния вопроса (гл. 2, § 4, 5, 6).

J. A. POPLÉ, *Phil. Mag.* (VII), **44**, 1276 (1953)

«Диэлектрическая поляризация дипольной решетки»

Эта статья относится к ответвлению теории кристаллов, не рассмотренному в настоящей книге. Каждой точке жесткой решетки сопоставляется некоторая переменная величина, и делается допущение о наличии взаимодействия между этими величинами, относящимися к соседним точкам решетки. (Например, если атомы двух сортов распределены по точкам решетки, то ее энергия зависит от того, одинаковы или различны соседние атомы. Это приводит к термодинамической теории сплавов, т. е. смешанных кристаллов в упорядоченном или неупорядоченном состоянии.) В рассматриваемом случае по решетке распределены жесткие, свободно вращающиеся диполи, и их термодинамическое поведение рассчитывается с помощью метода Л. Онзагера [3] (Предисловие).

YOSIO SAKAMOTO, *Journ. Sci. Hiroshima Univ.*, A 16, 569 (1953)

«Вычисление коэффициента Маделунга для NaCl»

YOSIO SAKAMOTO, *Journ. Sci. Hiroshima Univ.* A 16, 573 (1953)

«Вычисление коэффициента Маделунга для ромбического CaCO_3 (арагонита)»

YOSIO SAKAMOTO, *Journ. Sci. Hiroshima Univ.*, A 16, 581 (1953)

«Вычисление коэффициента Маделунга для PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 »

YOSIO SAKAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 283 (1953)

«Электростатическая энергия решеток PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 и CaSO_4 »

По методу Эвальда заново вычисляется постоянная Маделунга для нескольких решеток: вначале с целью проверки вычисляется с преувеличенной точностью (12 десятичных знаков!) постоянная для NaCl, которая оказывается в хорошем согласии с результатом Эмерслебена (в пределах точности последнего: 4 десятичных знака), а затем — постоянная для ромбических кристаллов сульфатов щелочно-земельных металлов (гл. 1, § 1; гл. 5, § 30; Приложение II)

J. C. SLATER, *Publ. of the Mass. Inst. of Technology*

«Электронное строение твердых тел. I, II»

Систематическое и обстоятельное изложение электронной теории кристаллических структур (гл. 1, § 1; гл. 3, § 13).

R. STRATTON, *Phil. Mag. (VII)*, 44, 519 (1953)

«Поверхностный вклад в дебаевскую теплоемкость»

Расчитано распределение частот упругих волн в конечном прямоугольном блоке из изотропной среды. Влияние границы сводится к появлению, кроме обычного дебаевского слагаемого, пропорционального k^3 (k — волновое число), дополнительного слагаемого, пропорционального k^2 . В дебаевскую формулу для теплоемкости следует ввести поправку в виде соответствующего поверхностного члена, объясняющего разницу между теплоемкостями активированного древесного угля и графита, наблюдавшуюся Саймоном и Свейном [4] (гл. 2, § 6).

J. H. C. THOMPSON, *Phil. Mag. (VII)*, 44, 131 (1953)

«Неустойчивость и плавление щелочно-галлоидных соединений»

Сделан ряд попыток интерпретировать плавление как механическую неустойчивость решетки (см., например, [5]). Эти попытки не увенчались успехом [6], так как в действительности плавление связано с сосуществованием двух термодинамических фаз (жидкой и твердой). Автор исследует устойчивость колебаний упруго растянутой решетки типа NaCl и находит, что неустойчивость наступает при расширениях от 6 до 7%. Это величины того же порядка, но численно значительно большие, чем наблюдаемые коэффициенты теплового расширения в точке плавления (гл. 3, § 12).

K. S. VISWANATHAN, *Proc. Ind. Acad. Sci., A*, **36**, 306 (1952)

«Характеристические колебания прямоугольной решетки»

K. S. VISWANATHAN, *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, **37**, 424, 435 (1953)

«Характеристические колебания кристаллических решеток»

Раман отвергает обычную теорию колебаний в кристаллах на том основании, что она приводит к квазинепрерывному спектру, в то время как в экспериментах по поглощению и рассеянию наблюдается только несколько линий. Автор пытается оправдать развитую самим Раманом теорию, которая утверждает, что в решетке существует только конечное (малое) число колебаний. Исходя из обычной теории, он показывает, что рамановские колебания можно охарактеризовать некоторым простым свойством (обращением в нуль групповой скорости). Он показывает далее, что любое возмущение можно представить асимптотически (для больших времен) в виде суперпозиции рамановских колебаний, но с амплитудами, зависящими от времени. Это не означает, что в конечном счете оказываются возбужденными только эти частоты: первоначальное распределение энергии в спектре частот остается неизменным (гл. 2, § 5, 6; Приложение IV).

Л. И. Видро, Б. И. Степанов, *ДАН СССР*, **82**, 557 (1952)

«Распределение интенсивности в колебательных спектрах линейных цепочек»

Рассматриваются инфракрасные и раман-спектры на основе модели линейной цепочки (гл. 2, § 8, 9; гл. 7, § 47, 49).

S. YANAGAWA, *Prog. Theor. Phys.*, **10**, 83 (1953)

«Теория нормальных колебаний в кристаллах»

Нормальные колебания в решетке классифицируются с помощью методов теории групп, и секулярное уравнение, определяющее частоты как функции волновых векторов, сводится к системе уравнений более низкой степени. На основе приближения Хаустона (см. стр. 89) этот метод применяется численно к решеткам NaCl и алмаза (гл. 2, § 5, 6; гл. 5, § 24).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakamura T., *Prog. Theor. Phys.*, **5**, 213 (1950).
2. Born M., *Atomtheorie des festen Zustandes*, Berlin, 1923 (см. перевод в книге Борн М., Гепперт-Майер М., Теория твердого тела, М.-Л., 1938).
3. Onsager L., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1486 (1936).
4. Simon F., Swain R. C., *Zs. f. Phys. Chem.*, B, **28**, 189 (1953).
5. Born M., *Journ. Chem. Phys.*, **7**, 591 (1939).
6. Fürth R., *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **37**, 34 (1941).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7

ЧАСТЬ I

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ

Глава 1. Атомные силы	13
§ 1. Теоретическое рассмотрение	13
§ 2. Радиусы ионов	28
§ 3. Эвристические выражения для энергий решеток	32
<i>Литература</i>	50
Глава 2. Колебания решетки	52
§ 4. Простое приближенное рассмотрение термодинамических свойств решетки	52
§ 5. Колебания двухатомной цепочки	70
§ 6. Спектр частот колебаний решетки и удельные теплоемкости ...	77
§ 7. Длинноволновые колебания решетки, принадлежащие к оптическим ветвям	99
§ 8. Инфракрасная дисперсия и влияние запаздывания на колебания решетки	107
§ 9. Атомная теория длинноволновых оптических колебаний и инфракрасной дисперсии	119
§ 10. Экспериментальный аспект инфракрасной дисперсии на ионных кристаллах	136
<i>Литература</i>	147
Глава 3. Упругость и устойчивость	150
§ 11. Однородная деформация и упругие постоянные	150
§ 12. Механическая устойчивость простых решеток	162
§ 13. Относительная устойчивость и полиморфизм	177
<i>Литература</i>	189

ЧАСТЬ II

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

Глава 4. Квантовомеханическое обоснование	193
§ 14. Квантовая механика молекулярных систем	193
§ 15. Нормальные координаты	200

§ 16. Статистическая механика систем осцилляторов	205
§ 17. Статистическая механика молекулярной системы, находящейся под действием внешних сил	209
§ 18. Статическая поляризуемость и поляризуемость в переменных полях	218
§ 19. Релеевское и рамановское рассеяния света	228
§ 20. Приближение Плачека	233
§ 21. Разложение оптических параметров и классификация оптических эффектов	238
<i>Литература</i>	243
Глава 5. Метод длинных волн	244
§ 22. Геометрия идеальных решеток	244
§ 23. Модель бесконечной решетки и общие соотношения инвариантности	249
§ 24. Волны в решетке	256
§ 25. Несостоятельность метода однородной деформации и метод длинных волн	259
§ 26. Длинноволновые акустические колебания	263
§ 27. Упругие постоянные неионных кристаллов	270
§ 28. Условия равновесия (равенство напряжений нулю) и дальнейшие соотношения инвариантности	275
§ 29. Центральные силы	281
§ 30. Кулоновское поле в дипольной решетке — метод Эвальда и выделение макроскопического поля	284
§ 31. Акустические колебания в ионных решетках (модель жесткого иона)	292
§ 32. Упругие и пьезоэлектрические постоянные и диэлектрический тензор	300
§ 33. Феноменологическое рассмотрение дисперсионной формулы для сложных решеток	303
§ 34. Длинноволновые оптические колебания в ионных решетках (модель жесткого иона)	308
§ 35. Поляризуемые ионы	311
<i>Литература</i>	318
Глава 6. Свободная энергия	319
§ 36. Подробная характеристика конечных деформаций	319
§ 37. Феноменологическое рассмотрение свободной энергии решетки	323
§ 38. Нормальные координаты решетки	336
§ 39. Нормировка физических параметров, правила отбора и методы разложения	347
§ 40. Нормированный гамильтониан	352
§ 41. Свободная энергия	358
§ 42. Статическая (неколеблющаяся) решетка	367
§ 43. Закон T^4	370
Глава 7. Оптические эффекты	378
§ 44. Микроскопическая теория дисперсии	378
§ 45. Локальное рассмотрение оптических эффектов	390

§ 46. Влияние ангармонического потенциала на дисперсию	393
§ 47. Дисперсионная формула с затуханием	410
§ 48. Влияние электрического момента второго порядка	419
§ 49. Раман-эффект первого и второго порядков	424
§ 50. Бриллюэновские компоненты теплового рассеяния света	431
<i>Литература</i>	439

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Некоторые обычные структуры решеток	443
II. Энергия Маделунга	445
III. Вычисление простых «решеточных» сумм	449
IV. Аппроксимация спектра колебаний с помощью циклического граничного условия	453
V. Плотность энергии в ионных кристаллах	461
VI. Внутреннее поле в однородно поляризованных кристаллах с тетраэдральной симметрией (лорентцово поле)	464
VII. Адиабатическое приближение	469
VIII. Исключение электронного движения	474
IX. Двойное преломление и оптическое вращение	477
X. Работы, опубликованные в последнее время	481

Макс Борн и Хуан Кунь
ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Редактор *Л. В. ГЕССЕН*
Технический редактор *М. А. Белёва*
Художественный редактор *Е. И. Подмарькова*
Художник *К. П. Сиротов*

Сдано в производство 30/V. 1958 г. Подписано к печати 22/VII. 1958 г.
Бумага 60x92 $\frac{1}{16}$ = 15,3 бум. л. 30,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 27,9 Изд. № 2/2983 Цена 21 р. 55 к. Зак. 186

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Типография Академии, Будапешт