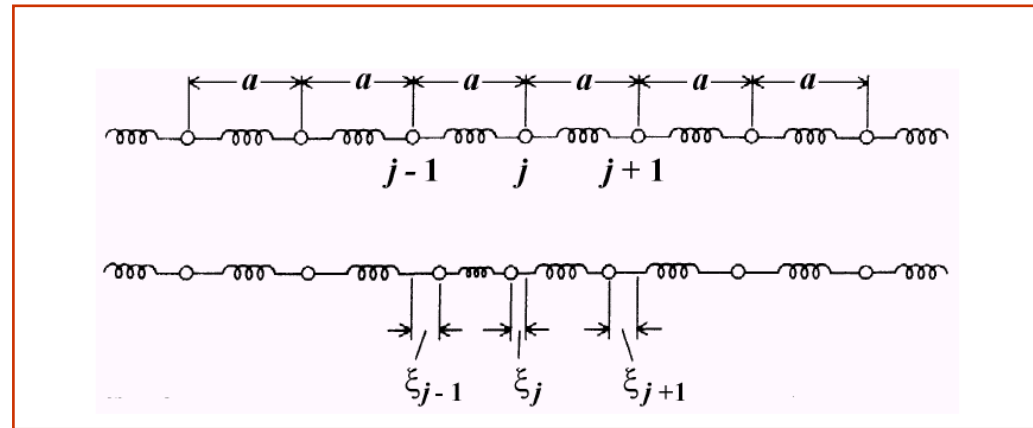


Wykład 16 (Fonony)

Ciepło właściwe kryształu w przybliżeniu harmonicznym:

- relacje dyspersji
- Model Einsteina
- Model Debya
- Porównanie z eksperymentem

Drgania kryształów - fonony



$$\begin{aligned}
 U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N}) &= U(0, 0, \dots, 0) + \underbrace{\sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_0}_{=0} \xi_j \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots \\
 &= U(0, 0, \dots, 0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} \xi_i \xi_j + \dots
 \end{aligned}$$

$\{\xi_\alpha\}$: wychylenia atomów względem ich położeń równowagowych (w kryształce)

(W granicy małych wychyleń można zaniedbać człony wyższego rzędu, poza koniecznością ich uwzględnienia w procesie termalizacji)

$$U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N}) = U(0, 0, \dots, 0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} \xi_i \xi_j + \dots$$

diagonalizujemy k_{ij} ; po diagonalizacji i zamianie zmiennych

- Mamy $3N$ współrzędnych normalnych, lub $3N - 6$ nieoddziaływujących, niezależnych oscylatorów o częstościach

$$\omega_j = (k_j/\mu_j)^{1/2} \quad (j = 1, 2, \dots, 3N - 6 \approx 3N \text{ dla } N \sim 10^{23})$$

- Całkowitą energię kryształu można zapisać w tym przypadku jako:

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar \omega_j (n_j + \frac{1}{2}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar \omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

Energię, E , można interpretować jako energię układu $n_1, n_2, \dots, n_{3N}$ niezależnych, nierozróżnialnych cząstek, obsadzających stany $1, 2, \dots, 3N$ o energiach $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2, \dots, \hbar\omega_{3N}$. Ponieważ nie ma ograniczeń na liczby obsadzeń $\{n_1, n_2, \dots, n_{3N}\}$ muszą to być bezmasowe bosony (o spinie 1 - bo istnieją 3 polaryzacje). Takie "quasi-cząstki" nazywają się właśnie fononami. Zatem drgający kryształ w przybliżeniu harmonicznym to gaz nieoddziaływujących fononów i do odpowiednich rachunków termodynamicznych można używać bądź wzorów dla oscylatorów, bądź równoważnych relacji

wyprowadzonych dla bezmasowych bosonów

Więc "3N" jest na liczbę stanów jednocząstkowych, a nie na ich obsadzenie, *tzn.* zmienna "3N" odnosi się do potencjału chemicznego kryształu i jest związana z dodaniem (lub odjęciem) "fizycznego" atomu, a nie z liczbą fononów.

$$E = E(\{n_j\}) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2}\right) = \sum_{j=1}^{3N} \hbar\omega_j n_j + \text{energia drgań zerowych}$$

$$Z = e^{-\beta U(\rho)} \prod_{j=1}^{3N} \left[\frac{e^{-\frac{\beta}{2}\hbar\omega(j)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(j)}} \right]$$

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \sum_j \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega_j}{2k_B T} \right) + U(\rho)$$

$$= k_B T \int_0^\infty \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) D(\omega) d\omega + U(\rho),$$

$$\int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3N.$$

Model Einsteina ciepła właściwego kryształu

(1907)

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \int_0^\infty \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) D(\omega) d\omega + U(\rho),$$

$$\int_0^\infty D(\omega) d\omega = 3N.$$

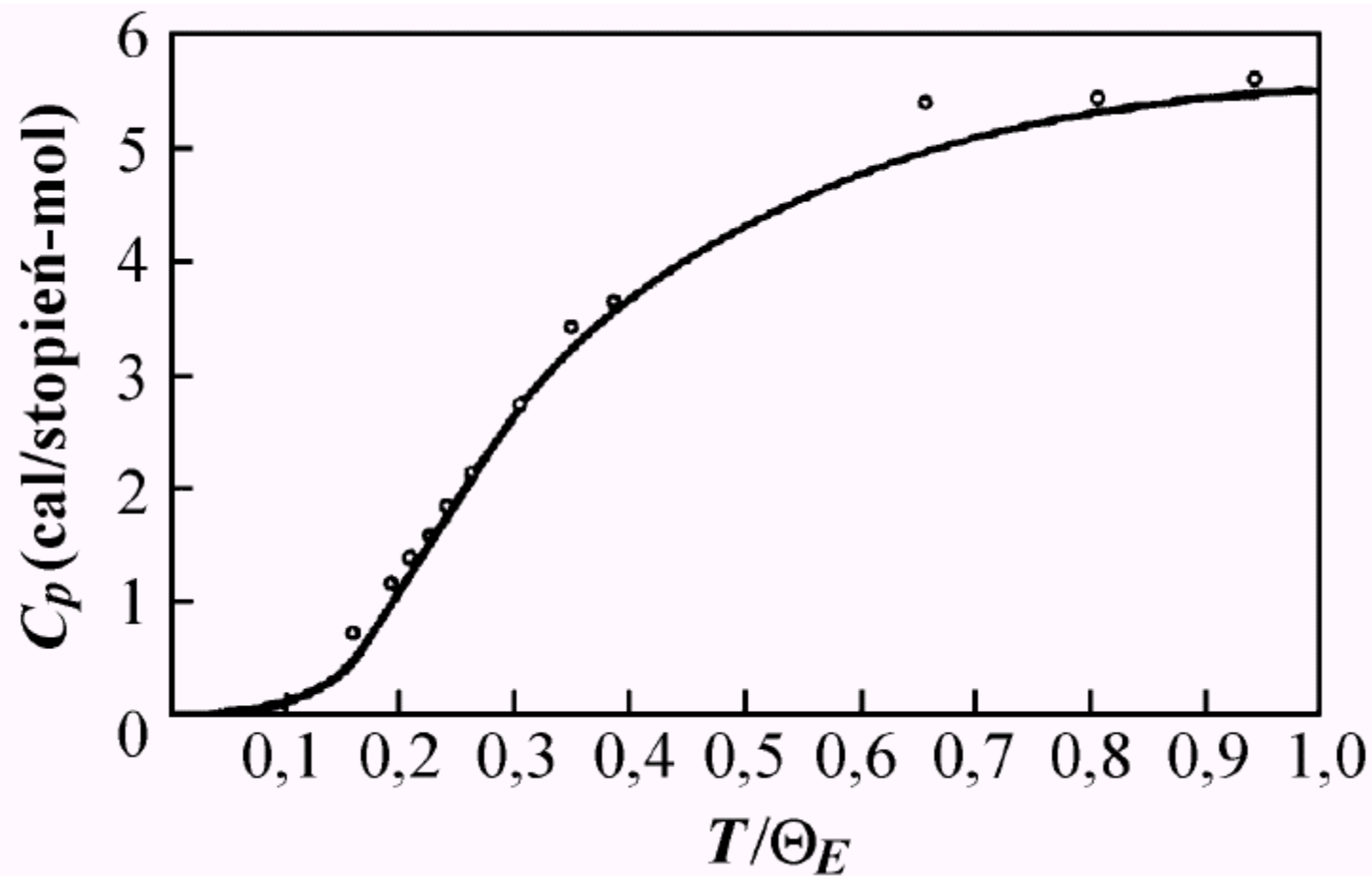
$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E).$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_E / k_B T}}{(e^{\hbar \omega_E / k_B T} - 1)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E / T}}{(e^{\Theta_E / T} - 1)^2}$$

$$\rightarrow 3Nk_B \begin{cases} T; & T \rightarrow \infty \\ \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E / T}; & T \rightarrow 0 \end{cases} \quad (\text{prawo Dulonga-Petita})$$

(model nie daje poprawnego zachowania C_V w niskich temp.)

Powód: prawdopodobnie zła funkcja $D(\omega)$



Porównanie molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu dla diamentu z przewidywaniami teorii Einsteina dla $\Theta_E = 1320^\circ K$ (C.Kittel, *Fizyka Ciała Stałego* oraz A. Einstein *Ann. Physik*, **22**, 180, 1907).

Bardziej systematyczne podejście.
Gęstość stanów:

traktujemy fonony jak cząstki kwantowe z pędem $\hbar \mathbf{k}$ (i energią $\hbar \omega$) zamknięte w objętości V (objętość kryształu). Zatem, jak wynika z poprzedniej analizy (wykład 15) w przypadku nieoddziaływujących cząstek, w objętości $d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p}$ przestrzeni fazowej mamy $\frac{\sigma d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{p}}{h^3}$ stanów (σ : degeneracja spinowa), lub – odwołując się do wektorów falowych – ($\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$) mamy $\frac{\sigma d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3}$ stanów. Można teraz wyciąkować po objętości kryształu aby otrzymać $\frac{\sigma V d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} = D(\mathbf{k}) d^3 \mathbf{k}$ stanów we wnęce, w przedziale $[\mathbf{k}, \mathbf{k} + d^3 \mathbf{k}]$.

Musimy jeszcze znaleźć relacje dyspersji $\omega(\mathbf{k})$ oraz σ . Odwołamy się do modelu Deby'a.

Model Deby'a ciepła właściwego kryształu niemetalicznego

- Drgania kryształu – fale stojące generowane w ośrodku ciągłym

$$\phi(x, t) = A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right) = A \sin(kx - \omega t); \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad \omega = \frac{2\pi}{\lambda} v = vk.$$

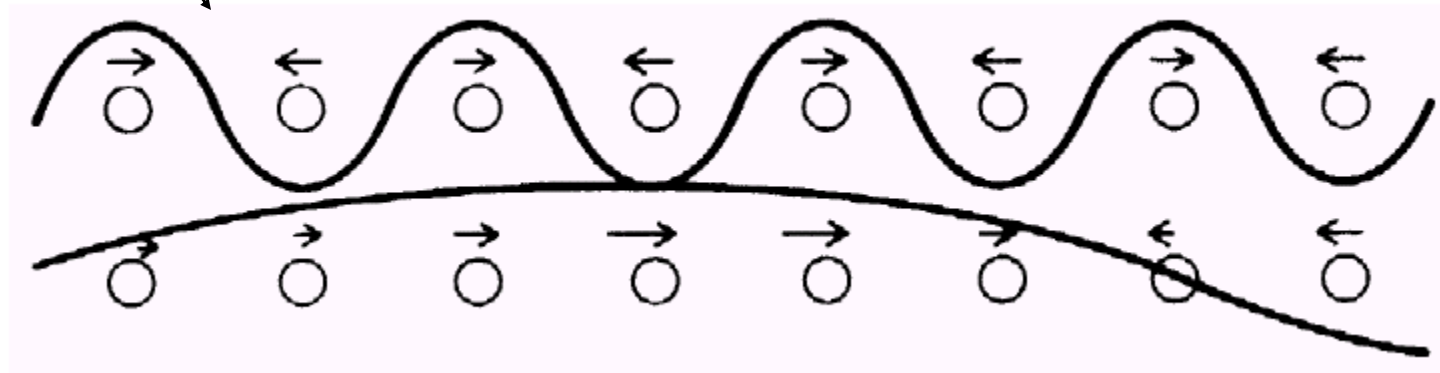
$$\phi_{\text{fala stojąca}} = A[\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)] = 2A \sin(kx) \cos(\omega t).$$

$$k = n\pi/L, \text{ gdzie } n > 0.$$

$$\text{relacje dyspersji: } \begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_L : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

$$\text{relacje dyspersji: } \begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_L : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

-najkrótsze długości (największe k) są rzędu $2 \times$ stała sieci



$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

Taka klasyczna fala stojąca (drżenie normalne) to na poziomie mechaniki kwantowej oscylator albo (lepiej) rój fononów

Znajdziemy obecnie gęstość stanów w modelu Deby'a.

$$\text{relacje dyspersji: } \begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ & v_l : \text{prędkość dźwięku} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

$$D_l(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega, \quad \text{gdzie} \quad \omega = v_l k \Rightarrow k = \omega/v_l, \quad \frac{dk}{d\omega} = 1/v_l.$$

$$D_l(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_l^2} \cdot \frac{1}{v_l} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_l^3} \omega^2 d\omega.$$

$$D_t(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_t^3} \omega^2 d\omega,$$

$$D(\omega)d\omega = [D_l(\omega) + 2D_t(\omega)] d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega.$$

Ale ponieważ modów drgających jest tylko $3N$, zatem musi istnieć maksymalna częstość ω_D , zwana częstością Deby'a, powyżej której $D(\omega) = 0$, tzn.

$$D(\omega)d\omega = [D_l(\omega) + 2D_t(\omega)] d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega.$$

$$D(\omega)d\omega = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D, \end{cases}$$

gdzie ω_D wyznaczamy z warunku (na liczbę drgających modów = 3 x liczba atomów)

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = 3N \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \frac{1}{3} \omega_D^3 = 3N.$$

$$D(\omega)d\omega = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^2 d\omega = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D, \end{cases}$$

$$C_V = k_B \int_0^\infty \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 D(\omega) d\omega$$

$$= \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \omega^2 d\omega.$$

Podstawienie $\xi = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ oraz $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$

$$C_V = 3Nk_B \underbrace{3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi}_{f(\Theta_D/T)},$$

$$C_V = 3Nk_B \underbrace{3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi}_{f(\Theta_D/T)},$$

•duże T $\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} = \xi^2 - \frac{\xi^4}{12} + \mathcal{O}(\xi^5)$

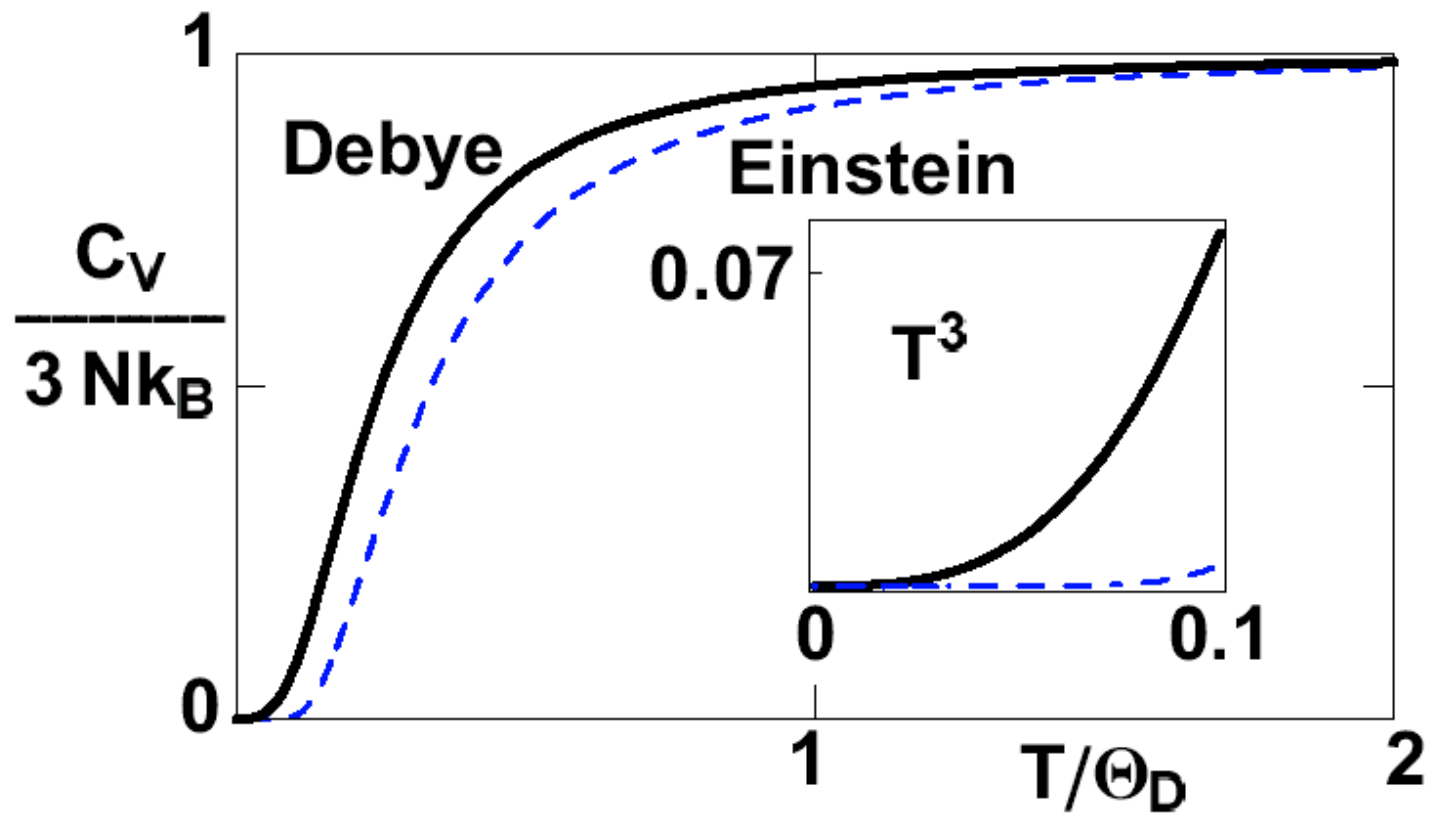
$$f(\Theta_D/T) = 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 + \mathcal{O} \left[\left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \right],$$

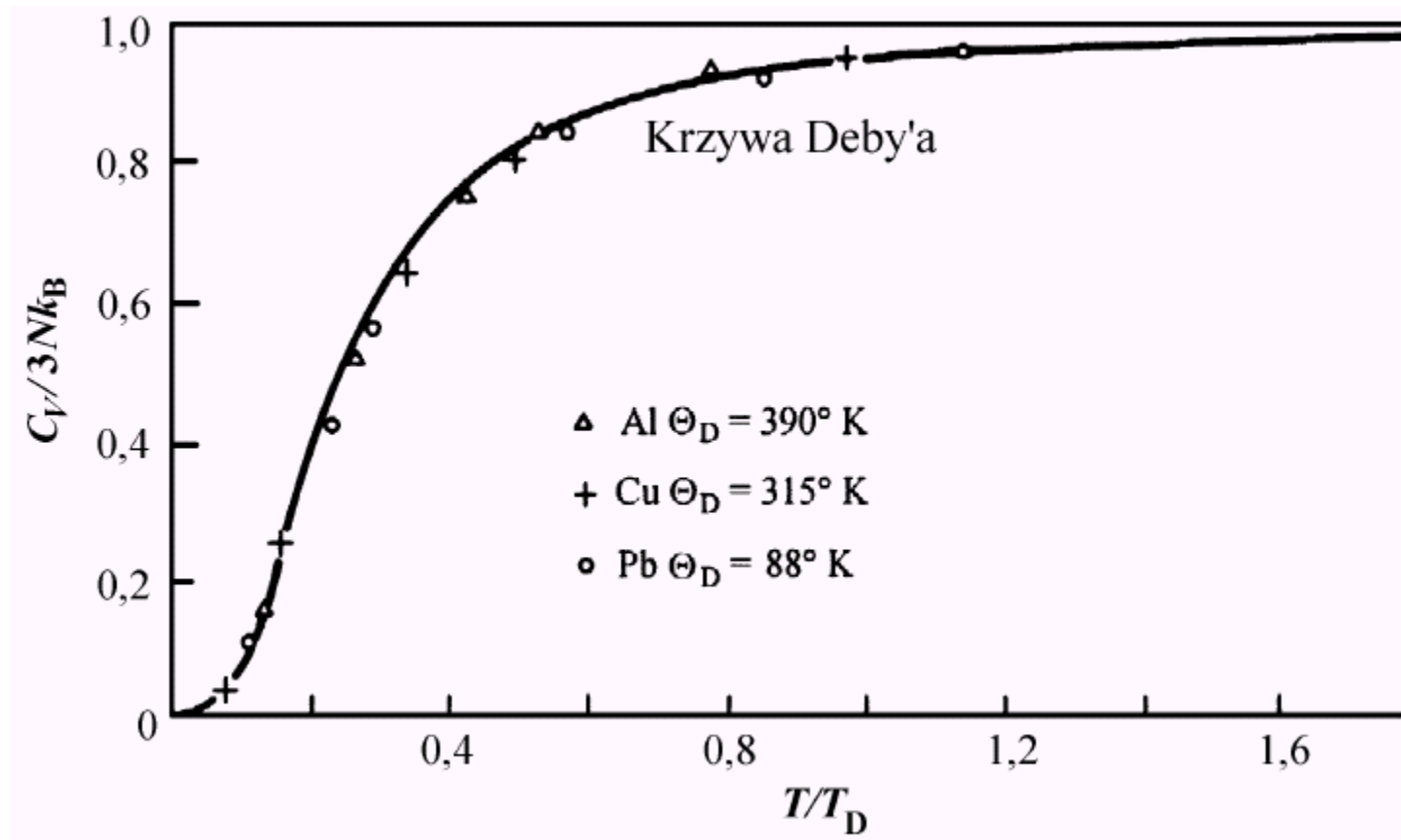
•małe T (poprawne zachowanie w niskich temperaturach)

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

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{4}{15} \pi^4 \right) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

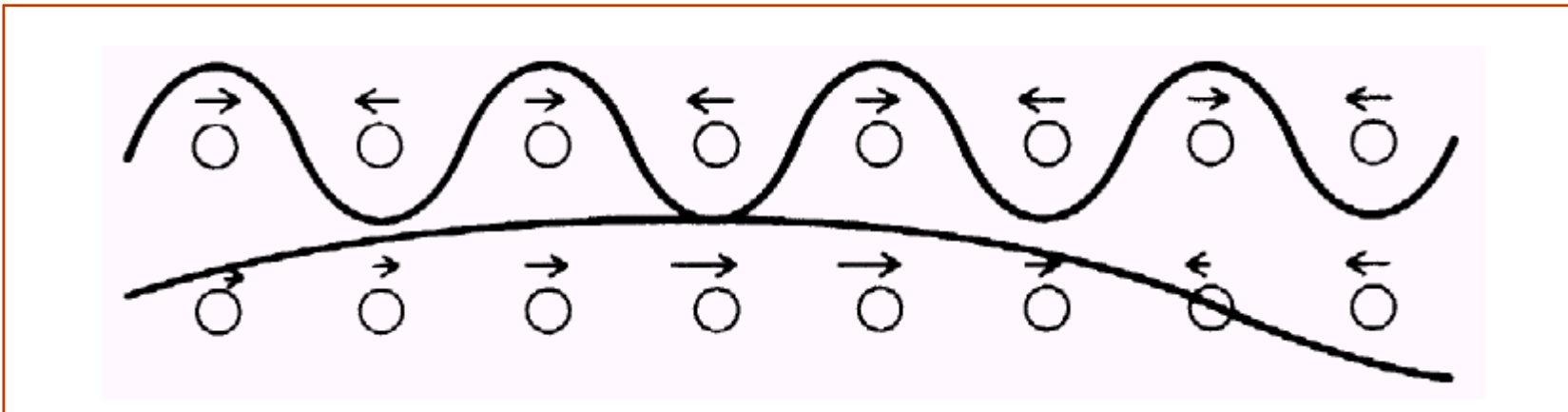
$$C_V = 3Nk_B \underbrace{3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi}_{f(\Theta_D/T)},$$





Porównanie ciepła właściwego wyliczonego w ramach modelu Deby'a z doświadczalnym wyznaczonym ciepłem właściwym kilku kryształów.

Dlaczego model tak dobrze pracuje?



relacje dyspersji:
$$\begin{cases} \omega = v_l k; & \text{dla 1 modu podłużnego} \\ \omega = v_t k; & \text{dla 2 modów poprzecznych} \end{cases}$$

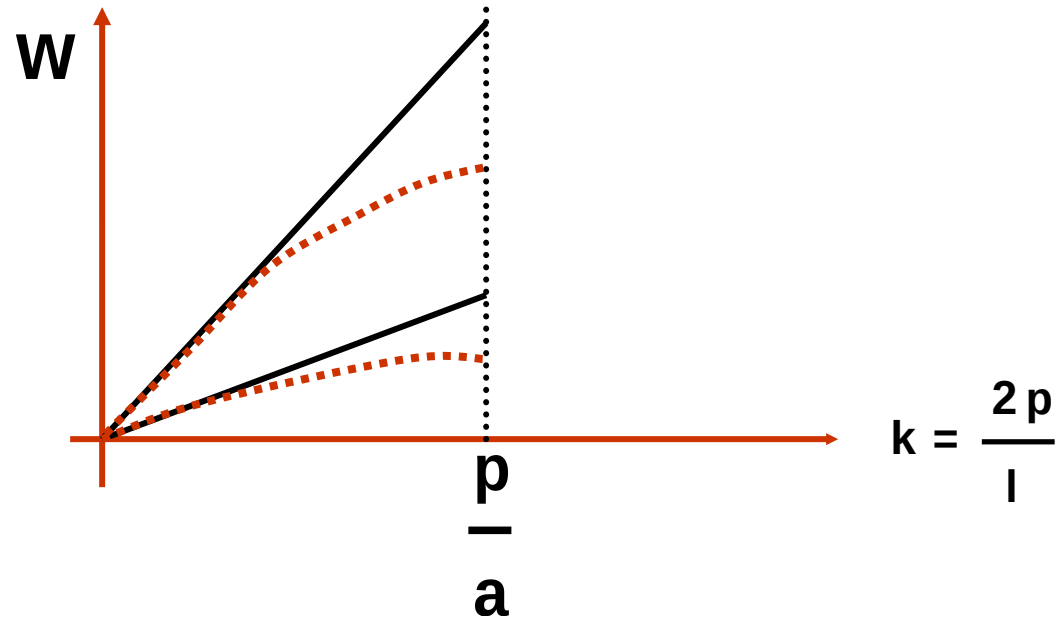
v_L : prędkość dźwięku

$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k}) \left[n + \frac{1}{2} \right]$$

W niskich temperaturach ważne są jedynie niskie częstotliwości, a więc małe k (wysokie częstotliwości odpowiadają wysokim energiom – a te nie są wzbudzone).

Dla małych k , z kolei, detale struktury sieciowej nie są istotne i stąd mamy uniwersalne zachowanie.

Bardziej realistyczne krzywe dyspersji (w 1d):



Dla dużych k relacje dyspersji spłaszczają się i zależą (silnie) od detali struktury krystalicznej

A large, dark silhouette of a Saguaro cactus stands prominently in the center of the frame. The cactus has two main arms, each with several smaller branches. The background is a gradient of colors from a sunset or sunrise, with a bright orange glow at the horizon and a deep blue at the top. The horizon line is visible at the bottom, showing the silhouettes of hills and some sparse vegetation.

Koniec