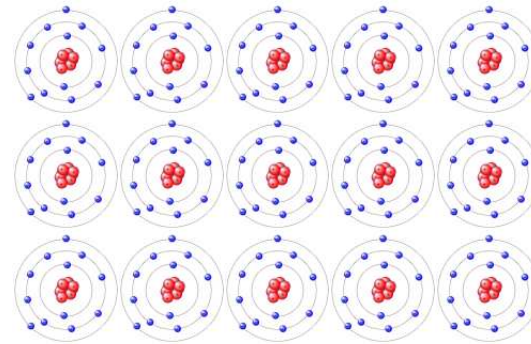


Struktura a vlastnosti látek

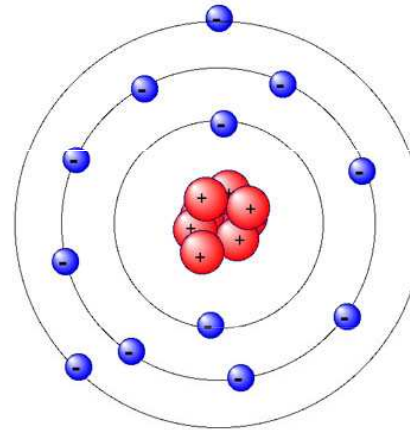
Část 4, kmity krystalové mříže, fonony

Teoretický popis pevné látky - úvod

Pevná látka je soubor atomů



Atom se skládá z jádra a elektronů v obalu



Tedy pevná látka se skládá z atomových jader a elektronů.

Při teoretickém popisu se však používá jiné, výhodnější dělení.

Většina vlastností látek (nejen pevných) je dána jejich valenčními elektrony. Elektrony na vnitřních slupkách jsou pevně vázány k jádru a tvoří spolu s jádrem víceméně „tuhou kuličku“.

Tedy lze říci, že:

Valenční elektrony určují:

chemické vlastnosti, optické, elektrické, mechanické, částečně termické (teplotní roztažnost, u kovů měrná tepelná kapacita).

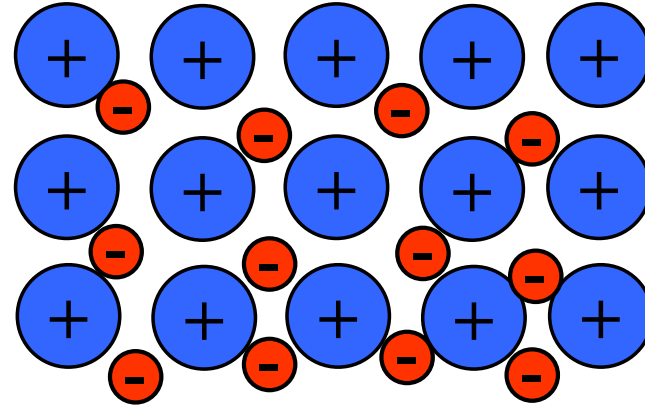
Vnitřní elektrony určují:

absorpci a emisi vysokoenergetického UV a rtg záření.

Jádra (hlavní kmitající hmota) určují:

hustotu, měrnou tepelnou kapacitu.

Výhodnější je popisovat pevnou látku jako soubor kladně nabitých iontů a valenčních elektronů



Hamiltonián pevné látky tak můžeme zcela formálně psát jako:

$$\hat{H} = \hat{H}_n + \hat{H}_e + \hat{H}_{n-e}$$

kde H_n je hamiltonián iontů, H_e hamiltonián elektronů a H_{n-e} hamiltonián vzájemné interakce.

Bornova – Oppenheimerova adiabatická aproximace

$$\hat{H}_{n-e} = 0$$

Aproximaci lze zdůvodnit takto:

- 1) Elektrony jsou mnohem lehčí než ionty (jádra), a proto pohyb iontů není pohybem elektronů ovlivněn.
- 2) Ionty jsou pevně vázány v uzlových polohách krystalové mříže, ve kterých kmitají s amplitudou mnohem menší, než je meziatomová vzdálenost. Pohyb elektronů lze tedy řešit jako pohyb v poli statické mříže.

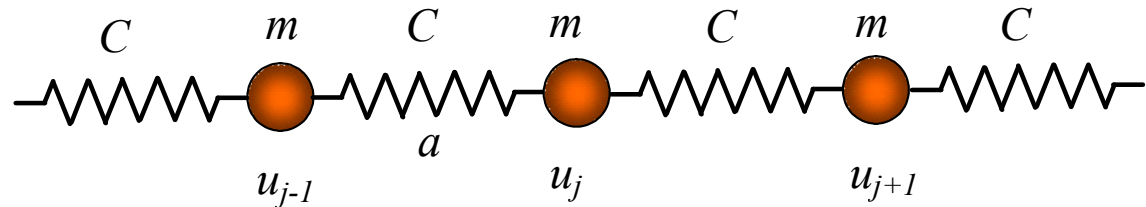
B-O aproximace dělí teoretický popis na dvě nezávislé oblasti:

- kmitající ionty
- elektrony

B-O aproximace je jen aproximací a elektrony reálně interagují s kmitající mříží (fonony – viz dále). Tato interakce například způsobuje růst měrného odporu kovů s teplotou. Ne všechny jevy je tedy možné v rámci B-O aproximace vysvětlit.

Kmity krystalové mříže, fonony

Lineární řetězec atomů – 1D
krystalová mříž s jedním
atomem v primitivní buňce



Při řešení použijeme následující aproximace:

- silová interakce je omezena na nejbližší sousedy – technické zjednodušení
- síla je harmonická – fundamentální tzv. **harmonická aproximace**

Pro výchylku j -tého atomu z rovnovážné polohy pak platí pohybová rovnice

$$m \frac{d^2 u_j}{dt^2} = C (u_{j+1} + u_{j-1} - 2u_j)$$

Dříve uvedená rovnice představuje systém N rovnic (jedna rovnice pro každou kmitající částici). Prozatím předpokládejme, že rovnice platí pro všechny částice, tedy neřešíme okrajové podmínky na koncích 1D řetězce. K tomuto problému se vrátíme později.

Řešení předpokládáme ve tvaru

$$u_j(t) = u_o e^{i(qaj - \omega t)}$$

kde ω – úhlová frekvence

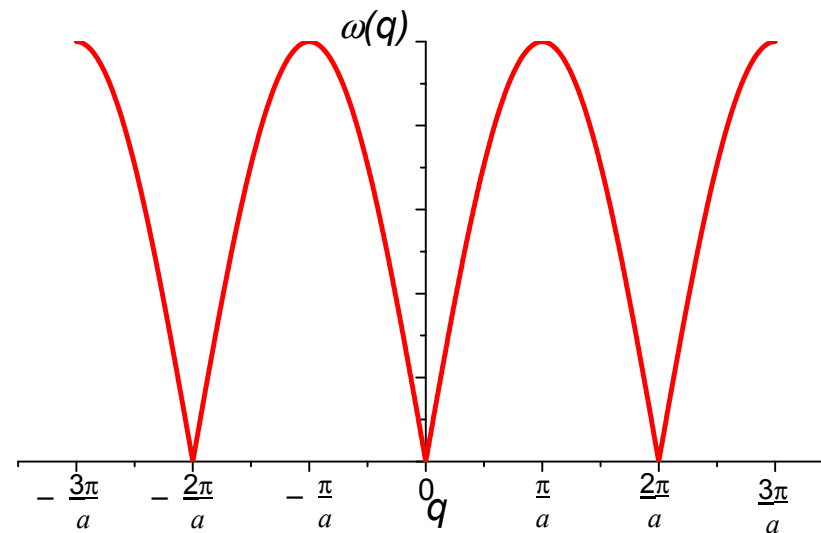
a – meziatomová vzdálenost

q – vlnové číslo $q = \frac{2\pi}{\lambda}$

Po dosazení do pohybové rovnice dostaneme tzv. **disperzní relaci**

$$\omega(q) = \left| \sqrt{\frac{4C}{m}} \sin \frac{qa}{2} \right|$$

Disperzní relace:

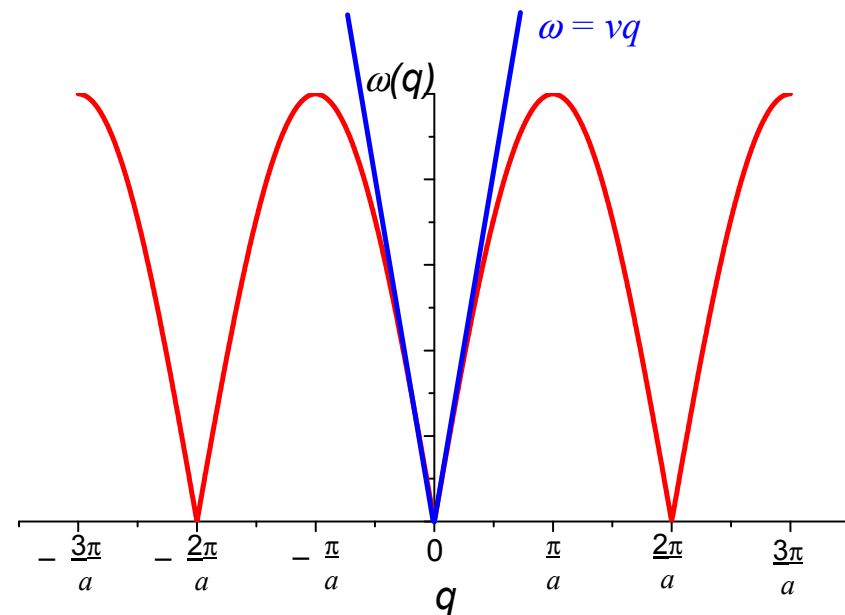


Dlouhovlnná limita

pro $\lambda \gg a$ je $q \ll 1/a$ a argument funkce „sin“ je mnohem menší než 1. Pak lze psát

$$\omega(q) \approx \left| \sqrt{\frac{4C}{m}} \frac{qa}{2} \right| = vq$$

kde v je fázová rychlost vlny

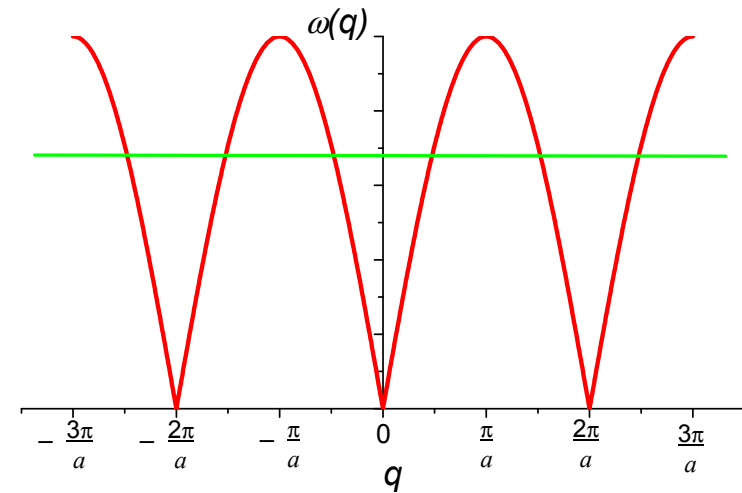


Elastické vlny jsou v dlouhovlnné aproximaci (zvuk) nedisperzní.

Nejednoznačnost

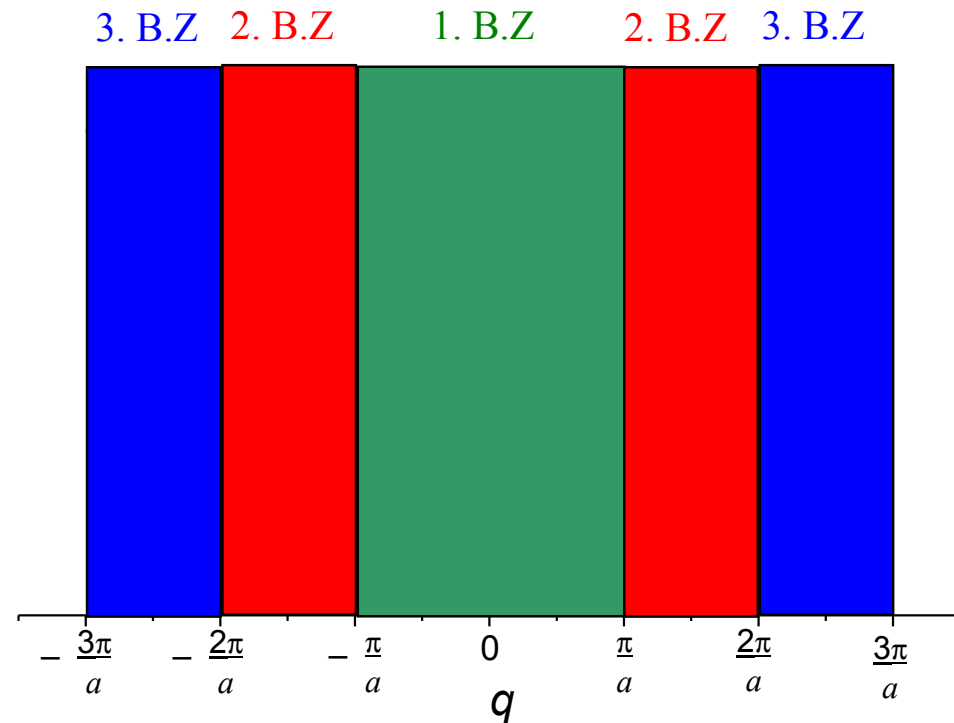
Pro dané ω existuje nekonečně mnoho q ,
tedy nekonečně mnoho vlnových délek

Fyzikální smysl však (v 1D případě) mají
pouze dva: $q, -q$.

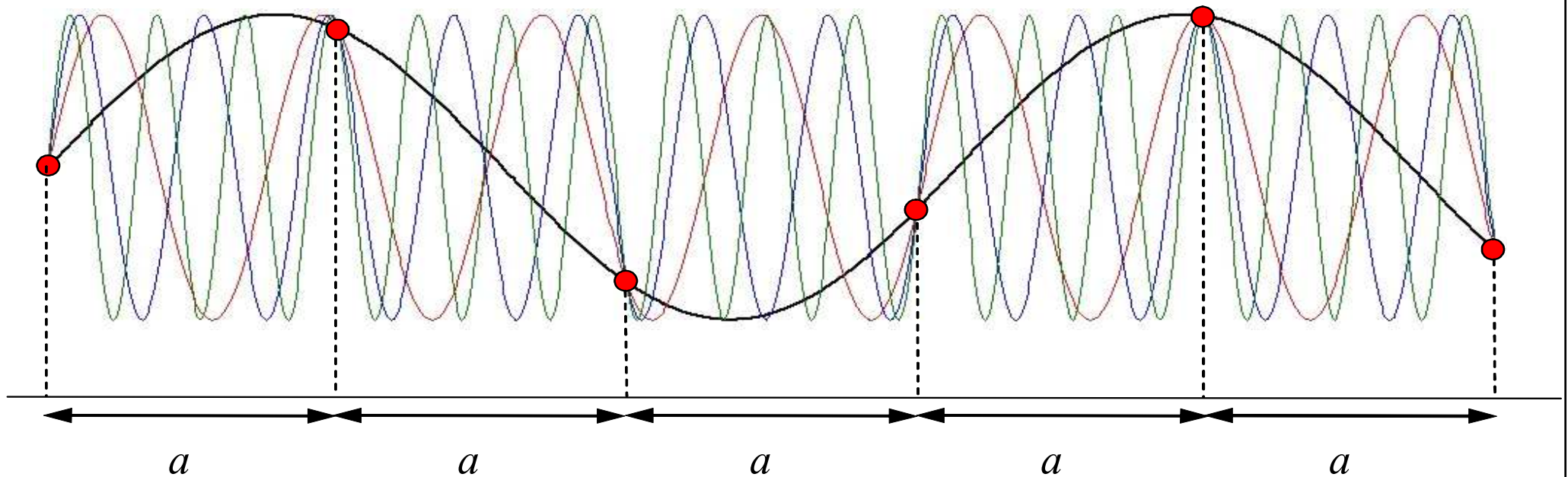


Existují tedy konečné intervaly na
ose q , které popisují disperzní
relaci plně a jednoznačně. Volí se
tzv. Brillouinovy zóny, které jsou
symetrické vzhledem k počátku.

$$q \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right]$$



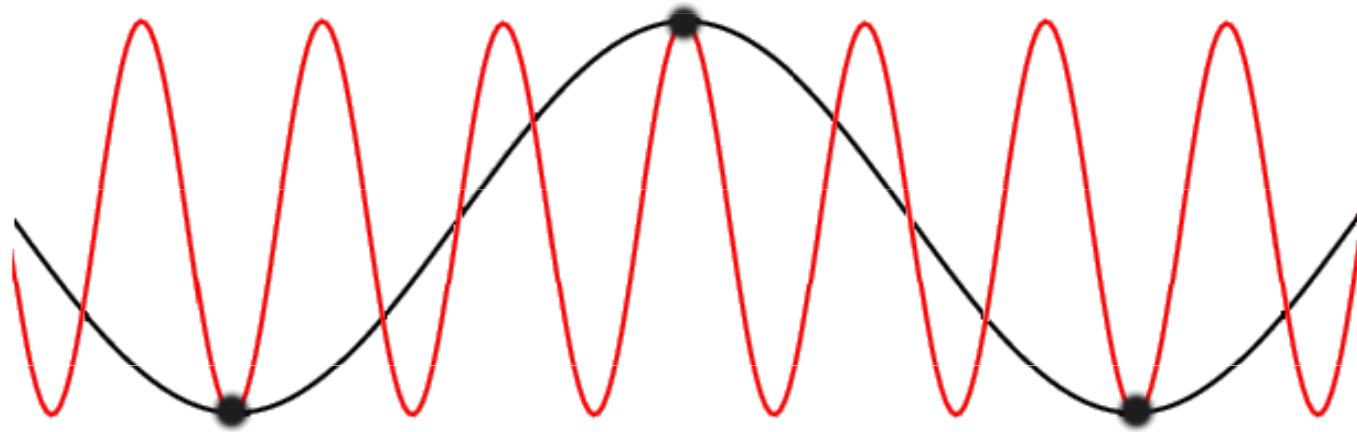
Jak chápat nejednoznačnost ve vlnové délce?



Na obrázku je nakreslena výchylka jako funkce polohy pro q z první, druhé, třetí a čtvrté Brillouinovy zóny. Všechny křivky popisují stejnou výchylku atomů, různá fáze v oblastech mezi atomy nemá fyzikální význam.

V diskretním kmitajícím systému ztrácí pojem vlnová délka jednoznačný význam, protože nemáme žádnou informaci o okamžité fázi vlny v prostoru mezi atomy.

Dobrý smysl má ze všech vlnových délek vybírat tu nejdelší, tedy q z první Brillouinovy zóny.



Animace převzata z
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Phonon_k_3k.gif

Otázka: Vlna s kratší vlnovou délkou se šíří pomaleji. Proč?

Okrajové podmínky

Okrajové podmínky popisují stav na povrchu látky.

Je rozumné předpokládat, že objemové vlastnosti na stavu povrchu nezávisí.

Pro fyzikální popis objemových vlastností jsou okrajové podmínky nevýznamné, volíme je tedy tak, aby byly matematicky výhodné.

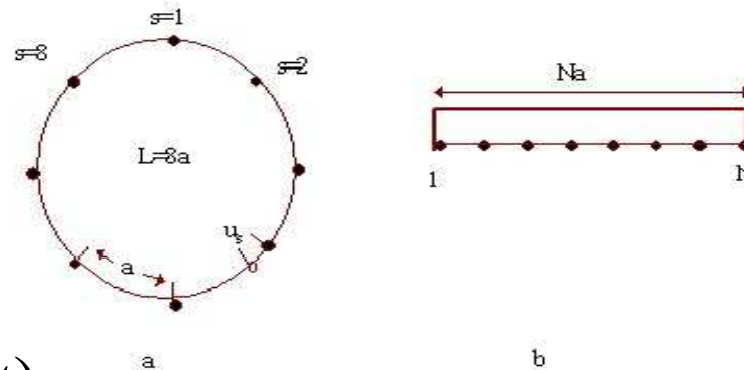
Bornovy - Karmánovy (cyklické) okrajové podmínky

Pro 1D řetězec s N atomy vytvoříme nekonečně dlouhý řetězec, ve kterém ovšem platí:

$$u_{j+N}(t) = u_j(t)$$

Tedy hypotetický nekonečný řetězec je tvořen konečnými úseky s velikostí reálného krystalu, které kmitají zcela identicky. Tak se vyhneme nutnosti řešit situaci „na povrchu“ látky a současně zachováme počet stupňů volnosti systému.

V 1D případě lze BK podmínky ilustrovat také jako kmity do kruhu spojeného řetězce atomů. Zde je $j+N$ -tý atom identický s j -tým.



Dříve formulovaná podmínka

$$u_{j+N}(t) = u_j(t)$$

vede na rovnici

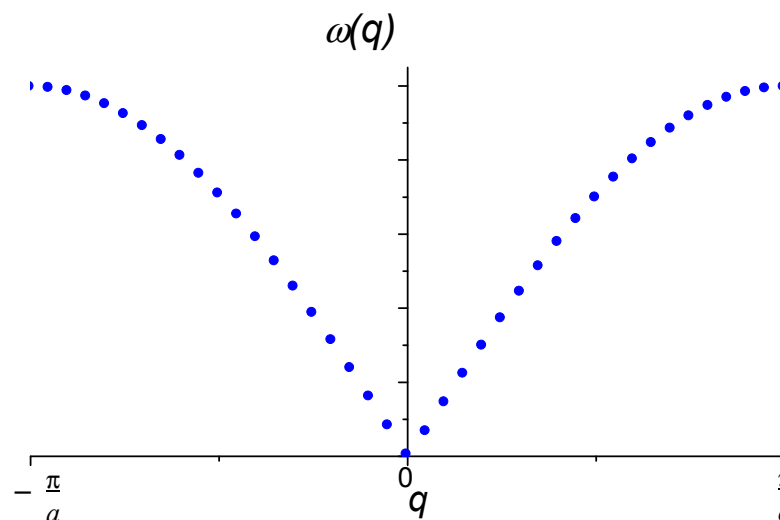
$$e^{iq(j+N)a} = e^{iqja}$$

odkud

$$q = \frac{2\pi}{Na} g = \frac{2\pi}{L} g$$

kde g je celé číslo
a L délka řetězce

Vlnové číslo q a tedy i vlnová délka λ mohou tedy nabývat jen určitých hodnot, jako například při kmitech na struně. Na rozdíl od struny je však počet různých kmitových módů omezen na módy z 1. BZ. Počet módů je tak roven počtu stupňů volnosti (v 1D případě počtu kmitajících částic).

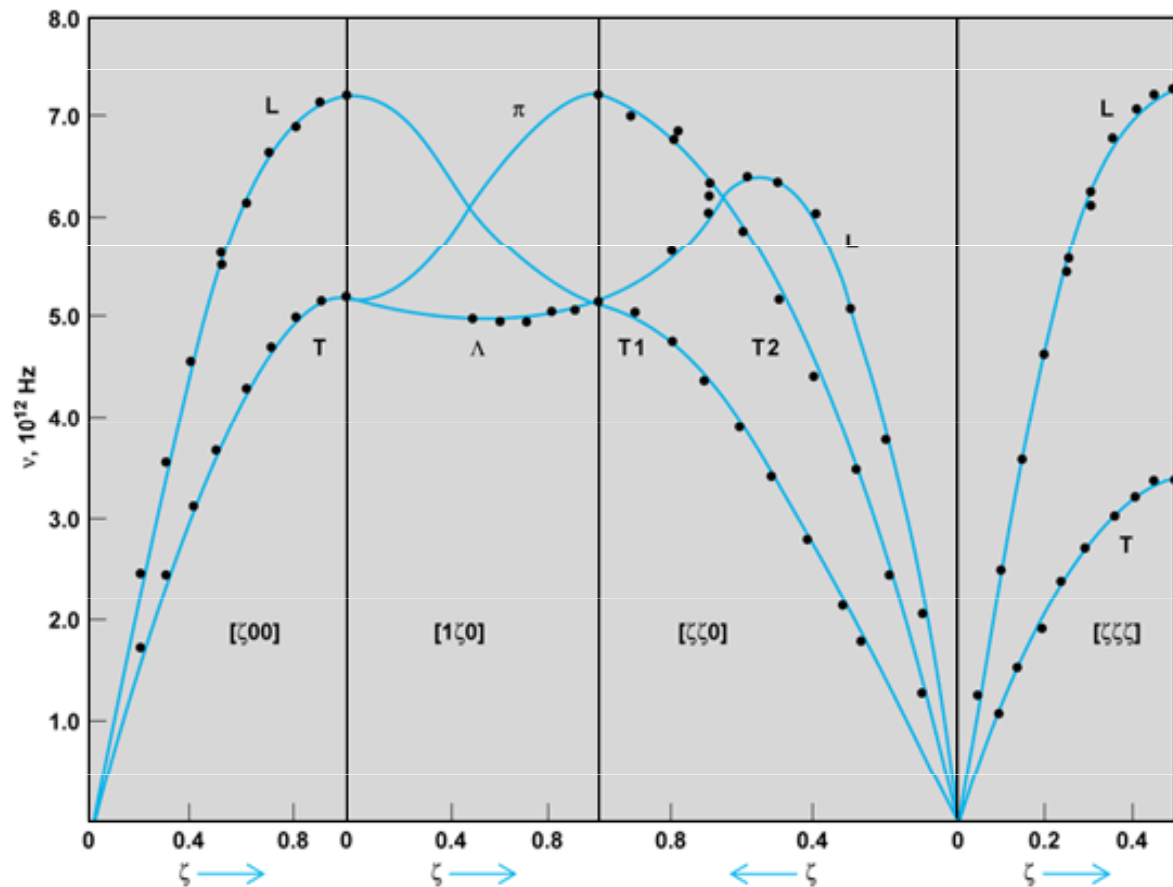


Trojrozměrný případ

V 3D případě krystalová mřížka s N atomy bude mít $3N$ stupňů volnosti. „ q “ – prostor bude trojrozměrný, souřadnice vektorů q budou kvantovány podle relace

$$q_i = \frac{2\pi}{L_i} g_i, \quad i = x, y, z, \quad g_i \in Z$$

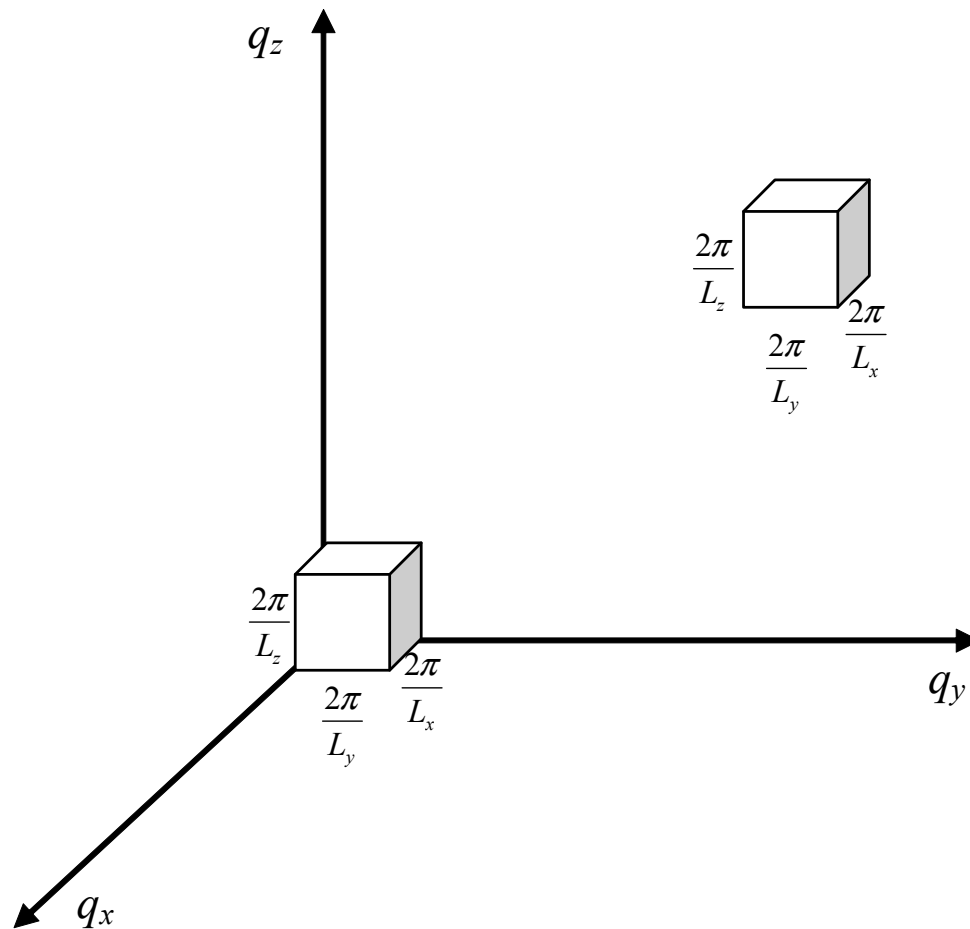
Existuje N diskrétních hodnot vektoru q , každému přísluší 3 kmitové módy s obecně různými frekvencemi, 1 podélný (longitudinální) a 2 příčné (transverzální). Celkem má systém $3N$ kmitových módů, stejně jako počet stupňů volnosti.



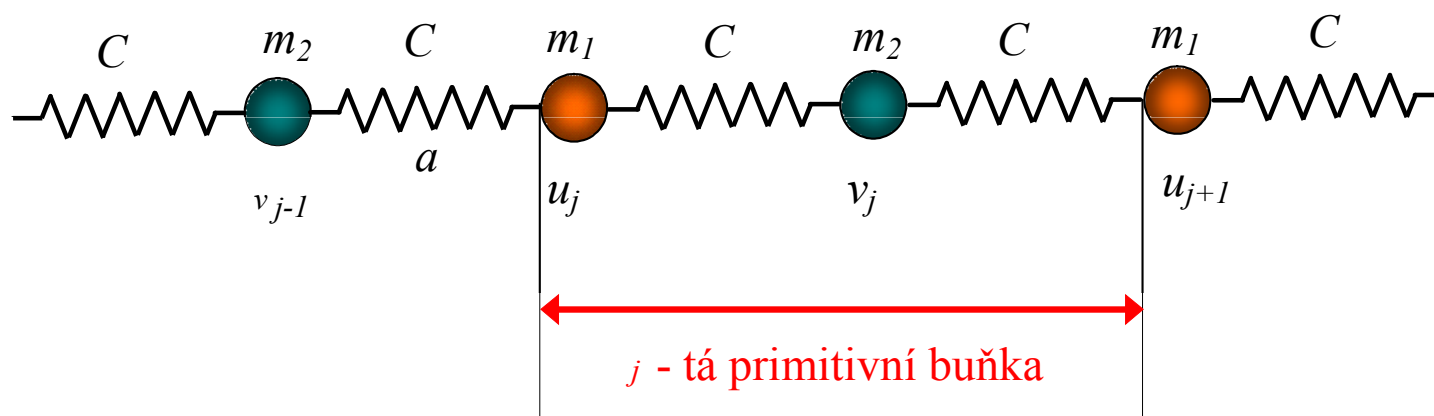
Každý stav v q - prostoru zaujímá objem

$$V_q = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

kde V je objem vzorku



1D mřížka se dvěma atomy v primitivní buňce



pohybové rovnice pro j – tou primitivní buňku

$$m_1 \frac{d^2 u_j}{dt^2} = C(v_j + v_{j-1} - 2u_j)$$

$$m_2 \frac{d^2 v_j}{dt^2} = C(u_{j+1} + u_j - 2v_j)$$

Řešení předpokládáme ve tvaru

$$u_j(t) = u_o e^{i(qja - \omega t)}$$

$$v_j(t) = v_o e^{i(qja - \omega t)}$$

Otázka: Fáze kmitů sousedních atomů různého druhu nebude stejná. Lze vůbec řešení předpokládat v uvedeném tvaru?

Po dosazení do pohybových rovnic dostaneme soustavu dvou algebraických rovnic

$$\begin{aligned} -\omega^2 m_1 u_o &= C v_o (1 + e^{-iqa}) - 2C u_o \\ -\omega^2 m_2 v_o &= C u_o (1 + e^{iqa}) - 2C v_o \end{aligned}$$

Jde o soustavu lineárních homogenních rovnic pro neznámé u_o a v_o . Soustava má netriviální řešení tehdy, je-li determinant soustavy roven nule.

$$\begin{vmatrix} 2C - m_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-iqa}) \\ -C(1 + e^{iqa}) & 2C - m_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

a z této podmínky plyne rovnice

$$m_1 m_2 \omega^4 - 2C(m_1 + m_2)\omega^2 + 2C^2 [1 - \cos(qa)] = 0$$

což je kvadratická rovnice pro neznámou ω^2 , která má dvě řešení a lze je vyjádřit analyticky.

V aproximaci pro střed 1. BZ zjednodušíme rovnici za předpokladu

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

a dostaneme dvě řešení ve tvaru
(fyzikální význam mají pouze kladné hodnoty ω).

$$\omega_1 = \sqrt{2C \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad \text{tzv. optická větev}$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{C}{2(m_1 + m_2)}} qa \quad \text{tzv. akustická větev}$$

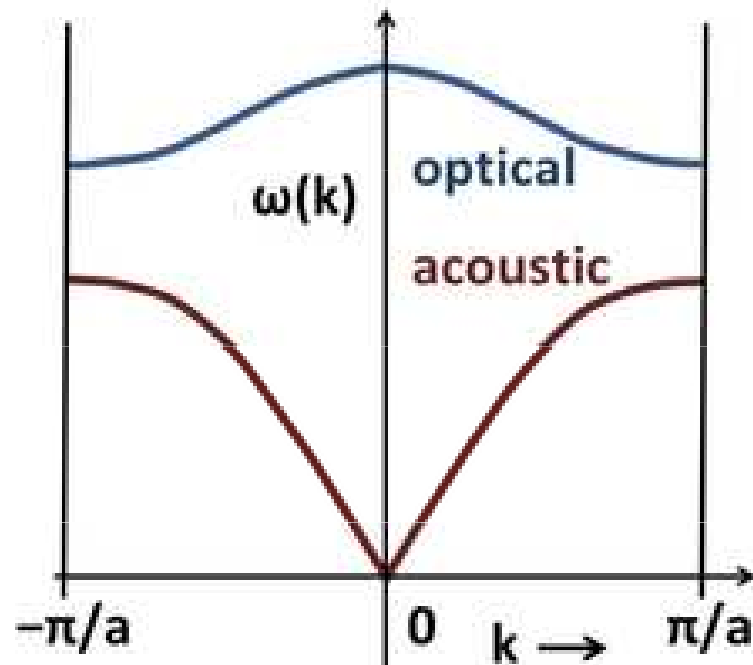
Na okraji 1. BZ aproximujeme

$$\cos(qa) \approx -1, \quad (qa = \pi)$$

získáme řešení

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2C}{m_1}} \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{2C}{m_2}}$$

Disperzní relace má dvě větve: akustickou a optickou. To znamená, že pro dané q existují dvě různé frekvence.



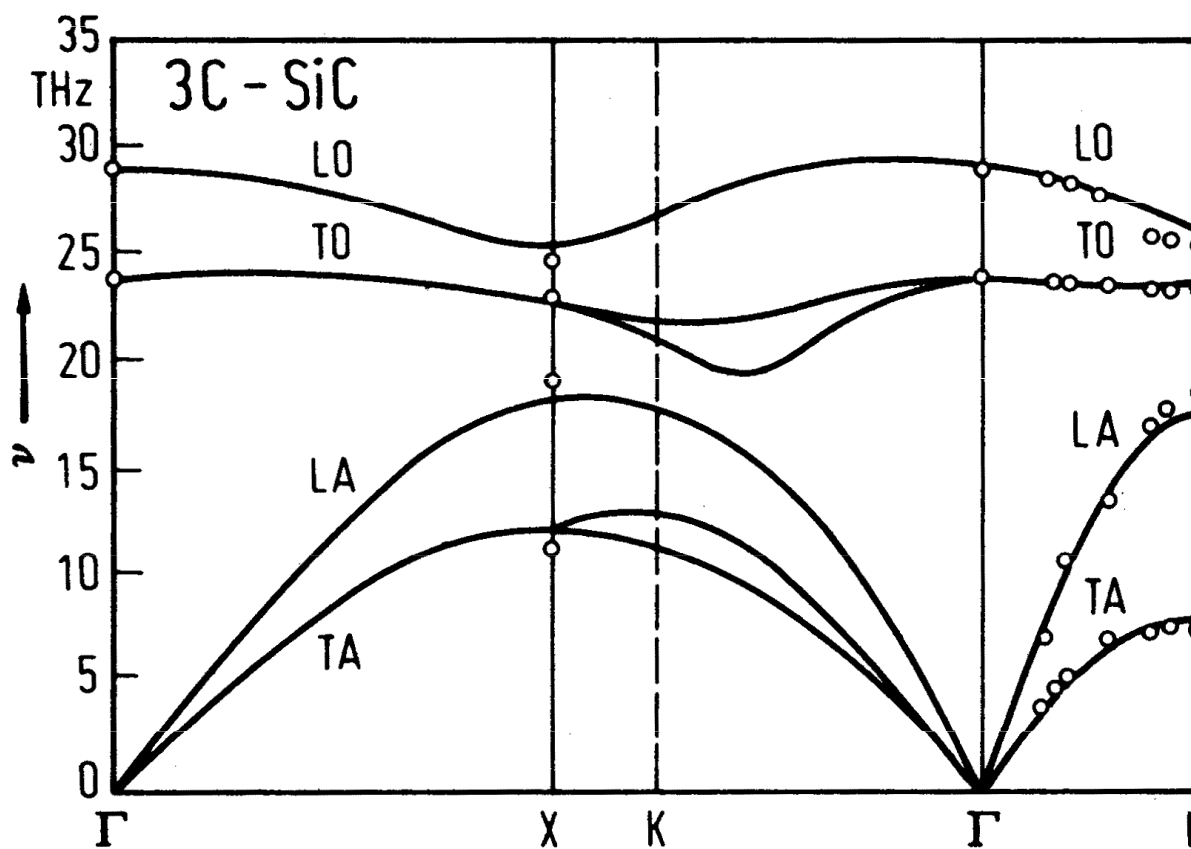
Reálná disperzní relace SiC

LA – longitudinální akustická

LO – longitudinální optická

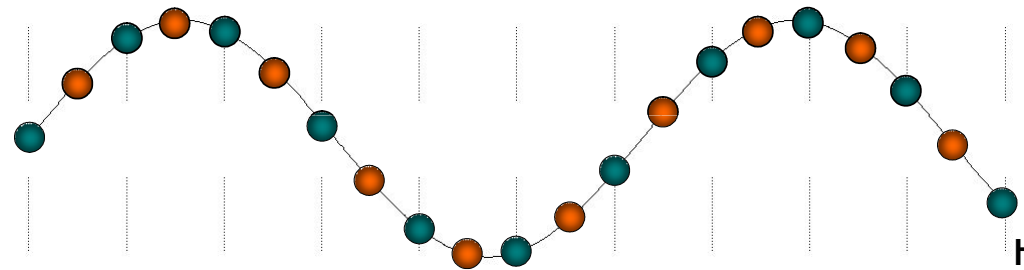
TA – transverzální akustická

TO – transverzální optická

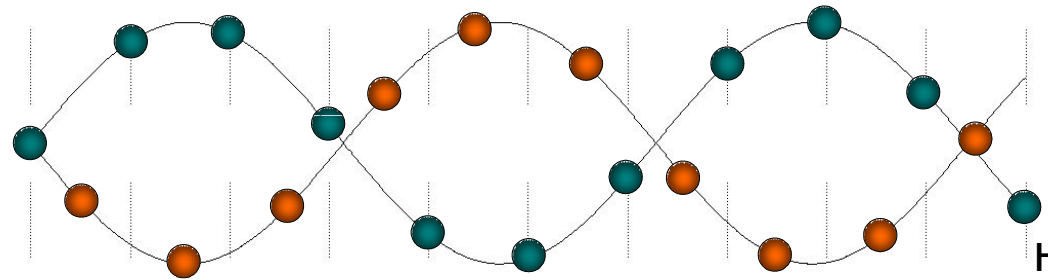


Jak kmitají atomy v akustickém a jak v optickém módu?

akustický mód



optický mód

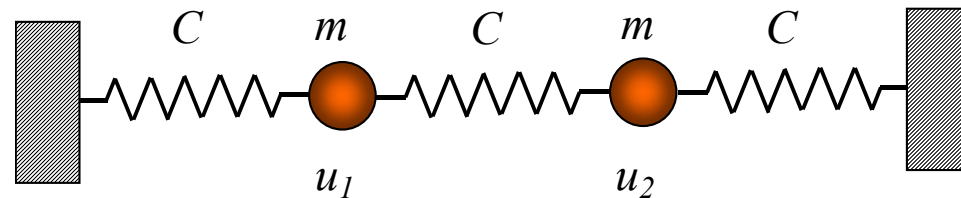


Pro střed 1. BZ ($q = 0$) by atomy různého druhu kmitaly v optickém módu přesně v protifázi. Pro obecné q jsou kmity atomů fázově posunuty, tedy poměr amplitud ve tvaru předpokládaného řešení je komplexní.

Název „optický mód“ vznikl tak, že pro struktury s alespoň částečně polární vazbou je právě tento mód nabuzen, pokud je látka ozářena elektromagnetickým zářením.

Kvantování kmitů mříže, fonony

Kmitové módy ve dvoučásticové soustavě



Pohybové rovnice

$$m \frac{d^2 u_1}{dt^2} = C(u_2 - 2u_1) \qquad m \frac{d^2 u_2}{dt^2} = C(u_1 - 2u_2)$$

Ize převést do tvaru

$$m \frac{d^2}{dt^2} (u_1 + u_2) = -C(u_1 + u_2) \qquad m \frac{d^2}{dt^2} (u_1 - u_2) = -3C(u_1 - u_2)$$

zavedeme-li substituci

$$y_1 = \frac{(u_1 + u_2)}{\sqrt{2}} \qquad y_2 = \frac{(u_1 - u_2)}{\sqrt{2}}$$

získáme pohybové rovnice ve tvaru

$$m \frac{d^2 y_1}{dt^2} = -C y_1 \qquad m \frac{d^2 y_2}{dt^2} = -3C y_2$$

Což jsou pohybové rovnice dvojice jednorozměrných vzájemně neinteragujících oscilátorů se známým řešením

$$y_1(t) = y_{1o} \sin(\omega_1 t + \varphi_1) \qquad y_2(t) = y_{2o} \sin(\omega_2 t + \varphi_2) \qquad \text{kde} \qquad \omega_1 = \sqrt{\frac{C}{m}} \qquad \omega_2 = \sqrt{\frac{3C}{m}}$$

Souřadnice y_1 a y_2 nazýváme **normální souřadnice**. Jejich zavedením jsme získali snadno řešitelné pohybové rovnice s odseparovanými proměnnými, v obecném případě však normální souřadnice postrádají jednoduchou fyzikální interpretaci.

Normální souřadnice tvoří bázi všech možných kmitů soustavy. Libovolný kmit tak získáme lineární kombinací normálních kmitových módů.

Pro přechod ke kvantově mechanickému popisu je výhodnější energetický přístup

Celková energie v původních souřadnicích

$$E = E_k + E_p$$

$$E = \frac{1}{2} m \dot{u}_1^2 + \frac{1}{2} m \dot{u}_2^2 + \frac{1}{2} C u_1^2 + \frac{1}{2} C u_2^2 + \frac{1}{2} C (u_1 - u_2)^2$$

v nových souřadnicích

$$E = \frac{1}{2} m \dot{y}_1^2 + \frac{1}{2} C y_1^2 + \frac{1}{2} m \dot{y}_2^2 + \frac{3}{2} C y_2^2$$

V normálních souřadnicích se odseparují i výrazy pro celkovou energii.

$$E = E_1 + E_2$$

V kvantově mechanickém popisu vyjadřujeme hamiltonián

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{1}{2}Cy_1^2 + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{3}{2}Cy_2^2 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

Je-li hamiltonián ve tvaru součtu odseparovaných členů, můžeme řešit úlohu jako oddělené pohybové rovnice

$$\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1 \qquad \hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2$$

V našem případě jde o jednorozměrný harmonický oscilátor, jehož kvantově mechanické řešení je známo. Vlastní hodnoty energie lze vyjádřit jako:

$$E_1 = \hbar\omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) = \hbar\sqrt{\frac{C}{m}} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \qquad E_2 = \hbar\omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) = \hbar\sqrt{\frac{3C}{m}} \left(n_2 + \frac{1}{2} \right)$$

Obecný případ N částic v 1D lineárním řetězci

Celkovou energii můžeme vyjádřit jako

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m \dot{u}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N A_{jk} u_j u_k$$

což je pozitivně definitní kvadratická forma, kterou lze lineární transformací převést na diagonální tvar

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m \dot{y}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N B_j y_j^2 = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{2} m \dot{y}_j^2 + \frac{1}{2} B_j y_j^2 \right)$$

Při přechodu ke kvantové mechanice lze hamiltonián vyjádřit jako součet hamiltoniánů jednorozměrných volných harmonických oscilátorů

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j$$

a Schrödingerovu rovnici systému lze rozložit na N jednorozměrných rovnic typu

$$\hat{H}_j \psi_j = E_j \psi_j$$

jejichž vlastní hodnoty jsou

$$E_j = \hbar \omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right)$$

Energie kmitající mříže se tedy může měnit pouze po kvantech velikosti $\hbar\omega$. V analogii s kvantováním elektromagnetického pole – fotony – se energiová kvanta kmitových stavů mříže nazývají **fonony**.

Fonon je tzv. **kvazičástice**. Není to reálně existující částice jako například foton či elektron, ale pouze teoretická konstrukce.

Energie fononu:

$$E = \hbar \omega$$

Hybnost fononu:

$$|\vec{p}| = \frac{h}{\lambda}, \quad \vec{p} = \hbar \vec{q}$$

Vlnový vektor fononu není určen jednoznačně, jednoznačný je pouze v rámci jedné Brillouinovy zóny. Tedy vlnové vektory

$$\vec{q} \quad \text{a} \quad \vec{q} + \vec{G}_n \quad \text{kde} \quad \vec{G}_n = \left(\frac{2\pi}{a} g_x, \frac{2\pi}{b} g_y, \frac{2\pi}{c} g_z \right), \quad g_i \in \mathbb{Z}$$

jsou ekvivalentní.

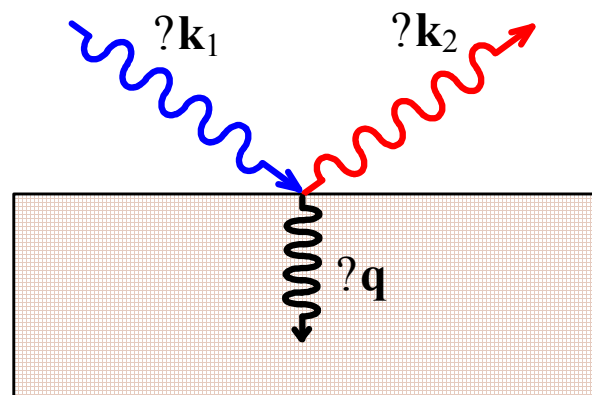
Nejednoznačnost vlnového vektoru implikuje nejednoznačnost hybnosti, hybnost fononu nazýváme **kvazihybnost** (kvaziimpulz)

Poznámka:

Množina koncových bodů vektorů \vec{G}_n tvoří translačně symetrickou prostorovou mřížku, která je odvozena od prostorové mřížky krystalu. Nazýváme ji **reciproká mřížka** a je s výhodou používána například při popisu difrakce. Vektorový prostor, ve kterém je reciproká mřížka vytvořena nazýváme **reciproký prostor**.

Fononový popis kmitových stavů mřížce umožňuje řešit například interakci mřížce s elektromagnetickým zářením jako interakce dvou částic – fotonů a fononů s využitím zákonů zachování energie a hybnosti.

Rozptyl fotonu na krystalové mřížce



Zákon zachování energie

$$\hbar\omega_{foton1} = \hbar\omega_{foton2} + \hbar\omega_{fonon}$$

Zákon zachování hybnosti

$$\hbar\vec{k}_1 = \hbar\vec{k}_2 + \hbar\vec{q} + \hbar\vec{G}_n$$

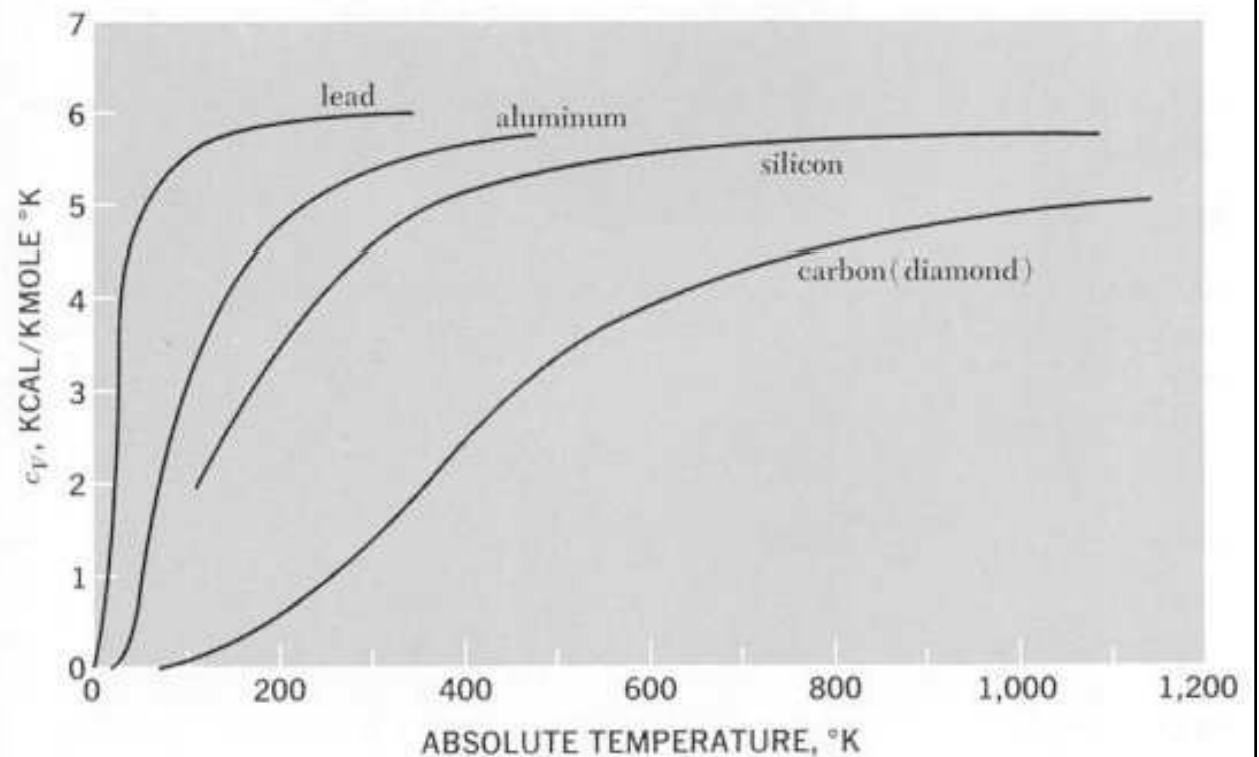
člen $\hbar\vec{G}_n$ odpovídá hybnosti předané mřížce jako celku (pohyb těžiště)

Měrné teplo krystalové mříže

Z experimentu:

- Pro vyšší teploty je měrné teplo na teplotě nezávislé a pro krystaly s jedním atomem v primitivní buňce je molární měrné teplo rovno $3N_A k$ (25J/mol K). (Dulongův – Petitův zákon). Lze vysvětlit klasickou statistickou fyzikou.
- Pro teploty blízké absolutní nule měrné teplo klesá s teplotou, pro izolanty se třetí mocninou, pro kovy lineárně. Nelze vysvětlit klasickou statistickou fyzikou.

The variation of the molar specific heat at constant volume with temperature for several elements



Převzato z universe-review.ca

Měrné teplo při konstantním objemu je definováno jako

$$c_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V=\text{konst}}$$

Pozn.: Experimentálně určujeme měrné teplo při konstantním tlaku. Na rozdíl od plynů je u pevných látek rozdíl měrných tepel obvykle malý a často jej lze zanedbat.

Pro výpočet měrného tepla tedy potřebujeme určit teplotní závislost střední hodnoty energie kmitající mříže. Obecně můžeme psát

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{q}} n_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}}$$

kde $n_{\vec{q}}$ je počet nabuzených fononových stavů s vlnovým vektorem \mathbf{q} .

Výhodnější je nahradit součet integrací $\langle E \rangle = \int D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega d\omega$

kde veličina $D(\omega)$ je tzv. hustota stavů, tj. výraz $D(\omega) d\omega$

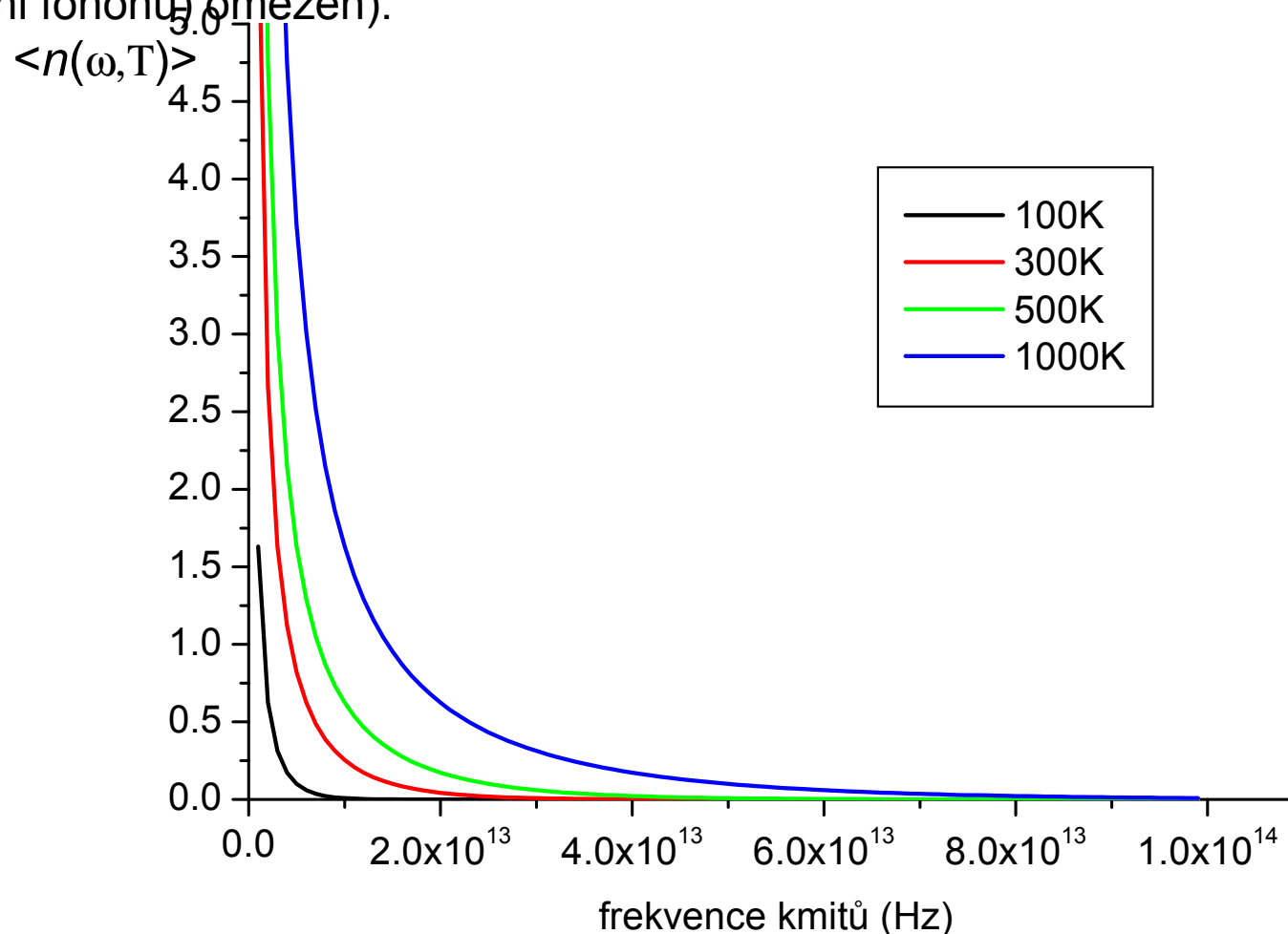
určuje počet stavů dN v intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$ $dN = D(\omega) d\omega$

Pozn.: správněji by ve výrazu pro energii kmitající mříže měla být započtena i energie základního neexcitovaného stavu oscilátoru $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Jelikož je tento příspěvek teplotně nezávislý, neprojeví se při výpočtu měrného tepla a nebudeme jej tedy uvažovat.

Funkce $\langle n(\omega, T) \rangle$ je tzv. Planckova rozdělovací funkce $\langle n(\omega, T) \rangle = \frac{1}{\frac{\hbar\omega}{kT} - 1}$,

kteřou Planck získal při odvozování vyzařovacího zákona. V dnešní terminologii bychom řekli, že se jedná o Bose-Einsteinovo rozdělení s chemickým potenciálem rovným nule (na rozdíl od molekul není počet fotonů (ani fononů) omezen).

$$\langle n_{BE}(\omega, T) \rangle = \frac{1}{\frac{E-\mu}{kT} - 1}$$



Einsteinův model (1907)

Einstein použil Planckovu rozdělovací funkci a předpokládal, že pevná látka je souborem $3N$ harmonických oscilátorů v objemové jednotce se stejnou frekvencí ω_0 .

Pak hustota stavů je rovna $D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_0)$

a střední hodnota energie

$$\langle E \rangle = \int D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega d\omega = \int 3N\delta(\omega - \omega_0) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega d\omega$$

$$\langle E \rangle = \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1}$$

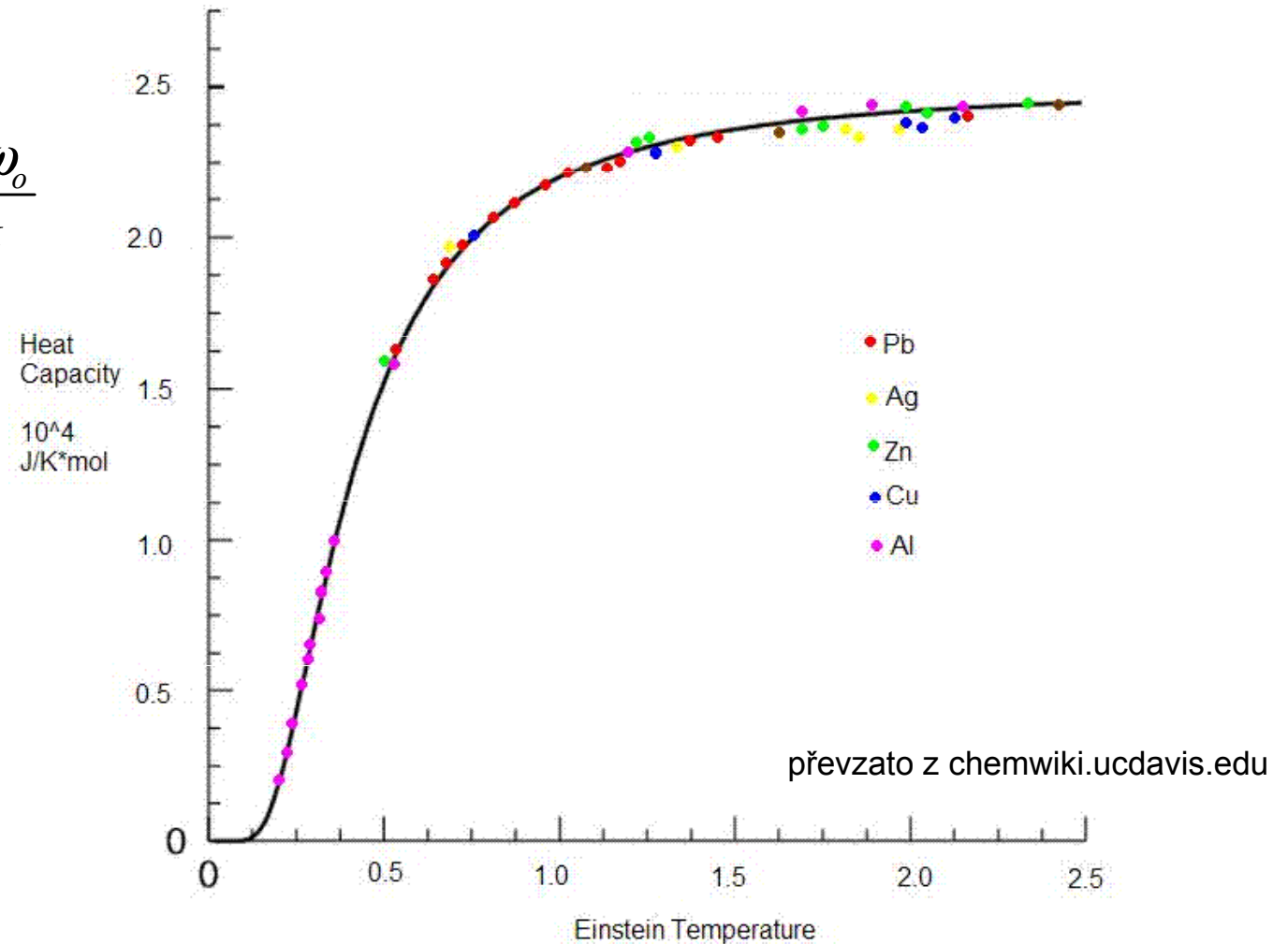
Měrné teplo pak určíme jako

$$c_v = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^2}$$

Úkol: Dokažte, že Einsteinův model pro vyšší teploty konverguje k Dulongovu – Petitovu zákonu.

Srovnání Einsteinova modelu s experimentem

$$\text{Einsteinova teplota} = \frac{\hbar\omega_0}{k}$$



Einsteinův model byl částečný úspěch – předpověděl pokles měrného tepla s teplotou, i když ne v experimentálně zjištěné závislosti T^3 .

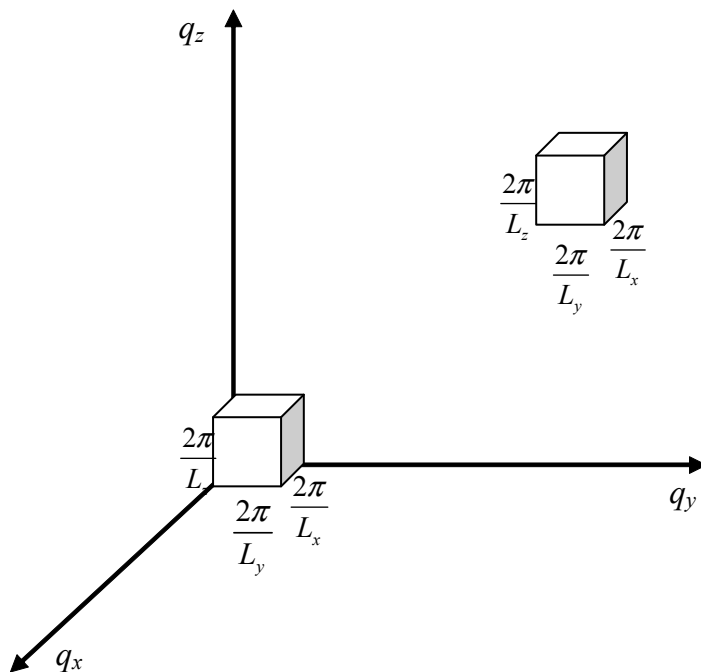
Jedná se o třetí indicii (po Planckově vyzařovacím zákonu a Einsteinově vysvětlení fotoelektrického jevu) podporující existenci kvantování hodnot energie.

Debyeův model (1912)

Debyeův model odstraňuje zjevně nesprávný předpoklad Einsteinova modelu jediné možné frekvence kmitů ω_o .

Pro výpočet měrného tepla je třeba určit hustotu kmitových stavů $D(\omega)$

Vyjdeme ze známé situace v recipročním \mathbf{q} prostoru



kde stav pro každou polarizaci má reciprokový objem

$$V_q = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

kde V je objem vzorku.

Hustota stavů v \mathbf{q} prostoru je tedy $D(\vec{q}) = 3 \frac{V}{8\pi^3}$

Kde koeficient „3“ zohledňuje tři možné polarizace pro každé \mathbf{q} .

Za předpokladu izotropie bude disperzní relace $\omega(\mathbf{q})$ záviset pouze na velikosti vlnového vektoru a ne jeho směru, tedy $\omega(|\mathbf{q}|)$. Bude tedy možné určit hustotu stavů $D(\omega)$ z hustoty stavů $D(|\mathbf{q}|)$.

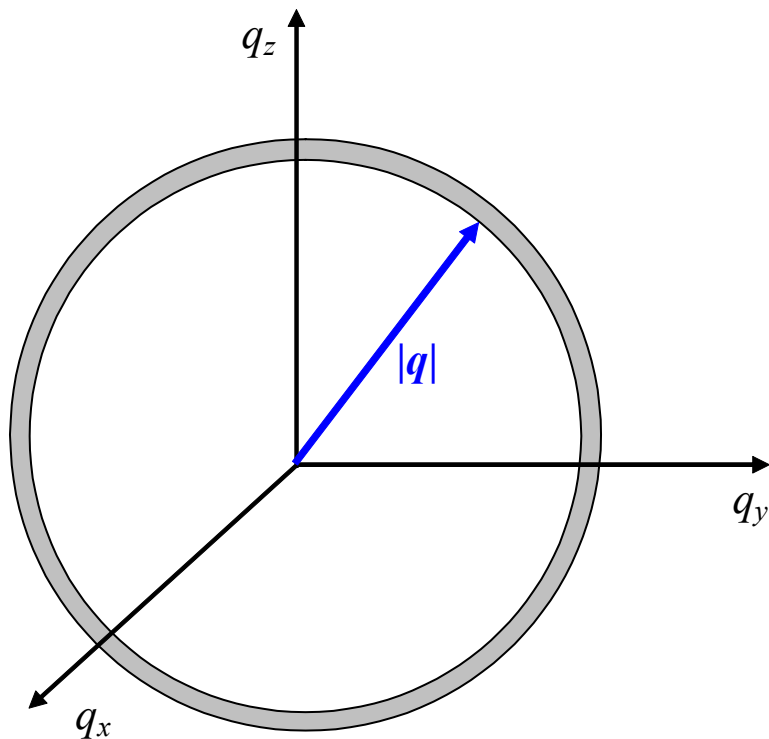
Hustotu stavů $D(|\mathbf{q}|)$ spočítáme následujícím způsobem.

počet stavů $dN(|\mathbf{q}|)$ v intervalu $(|\vec{q}|, |\vec{q}| + d|\vec{q}|)$ lze vyjádřit jako $dN(|\vec{q}|) = D(|\vec{q}|)d|\vec{q}|$

odkud

$$D(|\vec{q}|) = \frac{dN(|\vec{q}|)}{d|\vec{q}|}$$

Stavy s $|\vec{q}| \in (|\vec{q}|, |\vec{q}| + d|\vec{q}|)$ se nacházejí v kulové slupce dle obr.



Objem slupky je roven $4\pi|\vec{q}|^2 d|\vec{q}|$

počet stavů $dN_i(|\vec{q}|) = \frac{4\pi|\vec{q}|^2 d|\vec{q}|}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{V|\vec{q}|^2 d|\vec{q}|}{2\pi^2}$

pro jednu i -tou polarizaci

a hustota stavů

$$D_i(|\vec{q}|) = \frac{dN(|\vec{q}|)}{d|\vec{q}|} = \frac{V|\vec{q}|^2}{2\pi^2}.$$

Pro každou větev disperzní relace je funkce $\omega(|q|)$ jednoznačná, tedy musí platit

$$dN(\omega) = D(\omega)d\omega = D(|\vec{q}|)d|\vec{q}| = dN(|\vec{q}|)$$

odkud

$$D(\omega) = D(|\vec{q}|) \frac{d|\vec{q}|}{d\omega}$$

Debyeův model se snaží řešit měrné teplo za nízkých teplot, kdy je malá pravděpodobnost nabuzení vysokoenergiových (tedy vysokofrekvenčních) módů. Můžeme tedy předpokládat, že se pohybujeme v oblasti, kde platí dlouhovlnná limita

$$\omega(|\vec{q}|) = v_i \cdot |\vec{q}|$$

kde v_i je fázová rychlost šíření i – té polarizace elastické vlny (zvuku), pak

$$D_i(\omega) = D_i(|\vec{q}|) \left. \frac{d|\vec{q}|}{d\omega} \right|_i = D_i(|\vec{q}|) \frac{1}{v_i} = \frac{V |\vec{q}|^2}{2\pi^2} \frac{1}{v_i} = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_i^3} \quad \text{pro } i\text{-tou polarizaci}$$

V 3D mají akustické módy tři polarizace, ovšem obecně s odlišnými fázovými rychlostmi. V Debyeově modelu se hustota stavů $D(\omega)$ jednoduše ztrojnásobí s tím, že za rychlost se dosadí průměrná rychlost transversálních a longitudinálních vln.

$$D(\omega) = 3 \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

Celkem pro střední hodnotu energie dostaneme vztah:

$$\langle E \rangle = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega d\omega = \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} 3 \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \hbar \omega d\omega$$

Zbývá ještě vyřešit problém mezí integrálu. Dolní mez je zřejmě $\omega_{\min} = 0$

Horní mez stanovil Debye tak, aby celkový počet módů byl roven počtu stupňů volnosti, tedy $3N$. To vede k podmínce:

$$3N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} 3 \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega$$

odkud pro horní mez, tzv. **Debyeovu frekvenci**, plyne vztah

$$\omega_D = v \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

střední hodnotu energie počítáme jako

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_D} 3 \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \hbar\omega d\omega \quad (*)$$

Integrál substitucemi

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad \Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k} \quad \text{a} \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{kT} = \frac{\Theta}{T}, \quad \Theta \text{ je tzv. Debyeova teplota}$$

převedeme na tvar

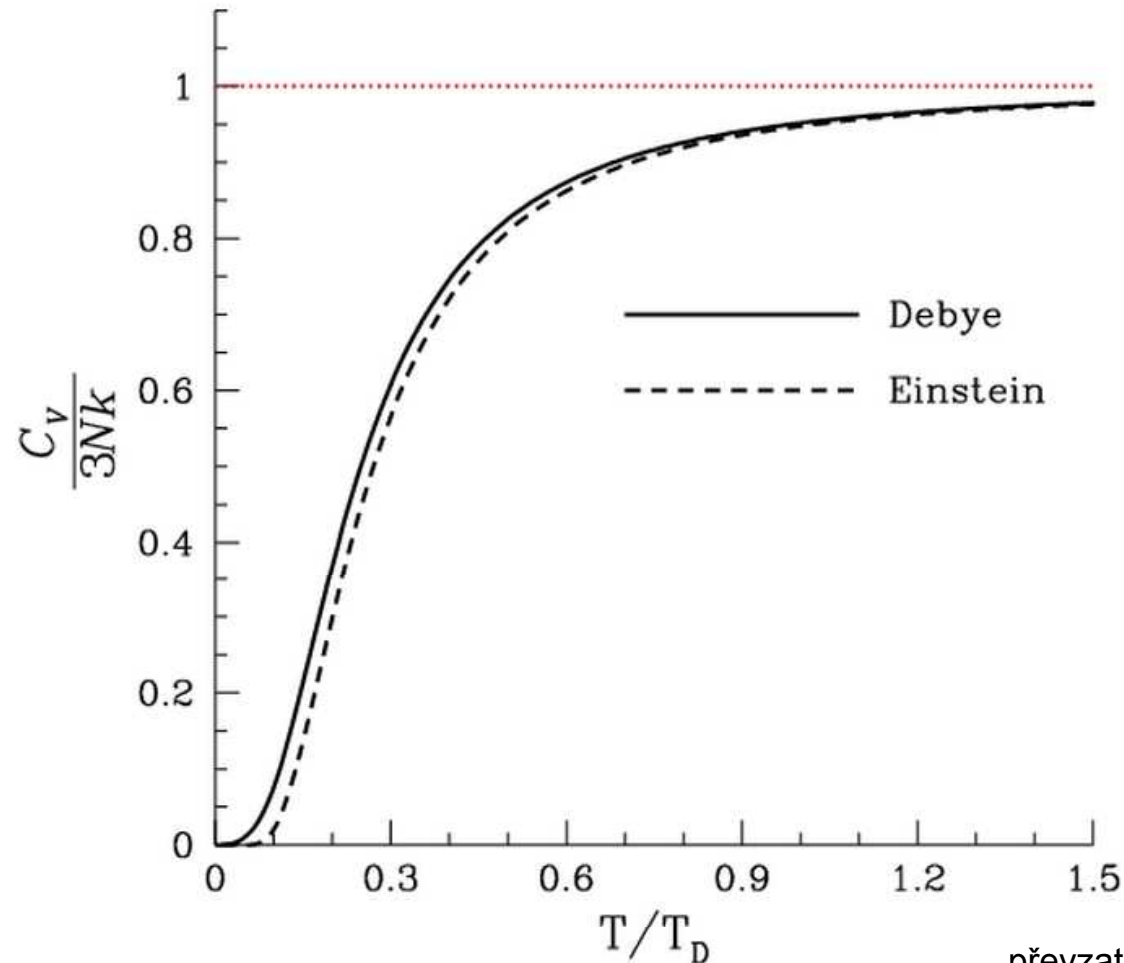
$$\langle E \rangle = \frac{3Vk^4T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

nebo také (s vyjádřením rychlosti pomocí Debyeovy frekvence)

$$\langle E \rangle = 9NkT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Měrné teplo získáme nejnázne derivací výrazu (*) podle teploty.
S využitím dříve uvedených substitucí pak dostaneme

$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$



převzato z <http://en.wikipedia.org>

zde T_D označuje Debyeovu teplotu

Debyeův model za nízkých teplot, tedy $T \ll \Theta$

V nízkoteplotní aproximaci můžeme horní mez integrace volit jako ∞ , protože vyšší frekvenční módy nejsou obsazeny (viz. obr. Planckova rozdělení). Integrál

$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

je analyticky řešitelný s výsledkem

$$c_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3$$

Což dává správný pokles měrného tepla s T^3 , jak určuje experiment.

Zde jsme uvažovali pouze kmity krystalové mříže, model tedy nepostihuje příspěvek vodivostních elektronů k měrnému teplu. Model tedy popisuje pouze měrné teplo nekovů.

Debyeův model za vysokých teplot, tedy $T \gg \Theta$

Pro vysoké teploty v integračním oboru $x \leq x_D$ je $x = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$

můžeme tedy aproximovat $e^x - 1 \approx x$

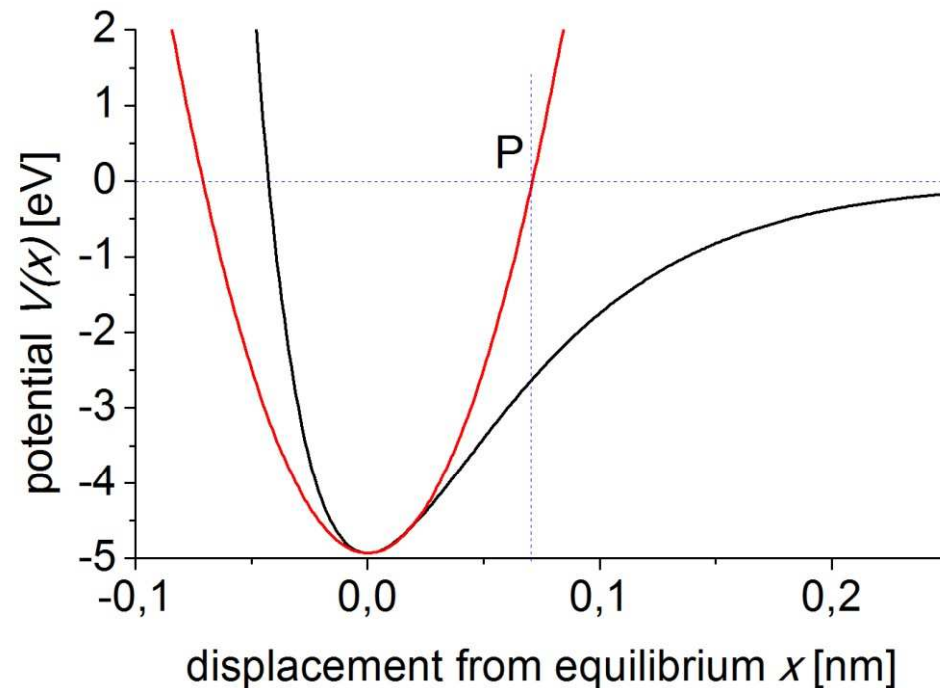
a integrál

$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{x^2} dx = 3Nk$$

Debyeův model tedy pro vysoké teploty vede k Dulongovu – Petitovu zákonu

Anharmonické jevy

Předchozí výsledky, včetně zavedení kvazičástice fonon, vycházely z harmonické aproximace. Reálný potenciál chemických vazeb však harmonický není a tedy lze očekávat, že v rámci harmonické aproximace nebude možné všechny jevy uspokojivě vysvětlit.



Morseův potenciál vazby C-C a její harmonická aproximace.

Anharmonické jevy 1

Odchylka od Hookova zákona.

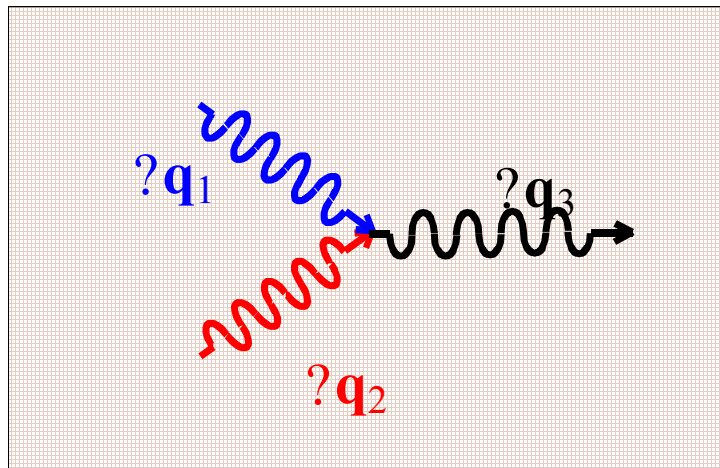
Elastický modul při kompresi je větší než modul při tahu – asymetrie vazebného potenciálu. Prakticky to například znamená, že rychlost šíření zvuku v pevné látce roste s tlakem.

Anharmonické jevy 2

Konečná tepelná vodivost.

V harmonické aproximaci jsou fonony neinteragující kvazičástice, které se pohybují rychlostí blízkou rychlosti zvuku. Fonony reprezentují teplotní kmity mříže a tedy teplo by se mělo mříží šířit také rychlostí zvuku, tedy látky by měly mít velmi vysokou (s praktického hlediska v podstatě nekonečnou) tepelnou vodivost.

Vzhledem k anharmonicitě by nebylo možné ve Schrödingerově rovnici oddělit kmitové módy a tak získat neinteragující fonony. Tento anharmonický efekt se popisuje jako vzájemná interakce fononů.



platí zákon zachování energie

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$$

a zákon zachování hybnosti

$$\hbar\vec{q}_3 = \hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2$$

Lze si tedy představit, že fonony jsou při svém pohybu rozptylovány vzájemnými srážkami, podobně jako se rozptylují molekuly plynu.

Rozptyl „brzdí“ jejich pohyb ve směru proti gradientu jejich koncentrace (tedy ve směru klesající teploty), podobně jako rozptyl molekul plynu zpomaluje šíření – difúzi – jednoho plynu ve druhém (která také probíhá ve směru proti gradientu koncentrace).

Kdyby nedocházelo ke srážkám molekul plynu, tak by například při otevření lahvičky se čpavkem naplnily čpavkové páry místnost téměř okamžitě (střední kvadratická rychlost molekul za normální teploty je řádově kilometry za vteřinu.)

Jak difúze tak vedení tepla je popsáno stejnou matematickou rovnicí – difúzní rovnicí.

Anharmonické jevy 3

Teplotní roztažnost.

Harmonický potenciál je symetrický, a proto střední hodnota polohy oscilátoru nezávisí na amplitudě (tedy u kmitů mříže na teplotě). Střední vzdálenost atomů tedy s teplotou neporoste a nebude existovat teplotní roztažnost.

Statistické středování polohy harmonického oscilátoru (s využitím klasického Boltzmannova rozdělení):

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{V(x)}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{V(x)}{kT}} dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx} = 0$$

Zde veličina x má význam výchylky z rovnovážné polohy.

Pro popis neharmonického potenciálu rozvineme reálný potenciál do Taylorovy řady a vezmeme pouze dva první nenulové členy

$$V(x) = cx^2 - gx^3$$

Záporné znaménko u kubického členu volíme proto, aby měl potenciál obvyklou symetrii – vlevo stoupá z rovnovážné polohy rychleji než vpravo.

Pro statistické středování potřebujeme vypočítat výraz

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{cx^2 - gx^3}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{cx^2 - gx^3}{kT}} dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{cx^2}{kT}} e^{\frac{gx^3}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{cx^2}{kT}} e^{\frac{gx^3}{kT}} dx}$$

Předpokládáme, že anharmonicitata je jen slabá a exponenciální funkci s kubickým členem aproximujeme jako

$$e^{\frac{gx^3}{kT}} = \left(1 + \frac{gx^3}{kT} \right)$$

integrály pak přejdou do tvaru

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \left(1 + \frac{gx^3}{kT} \right) e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \left(1 + \frac{gx^3}{kT} \right) e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{gx^4}{kT} e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{gx^3}{kT} e^{-\frac{cx^2}{kT}} dx}$$

Integrály s lichými mocninami x jsou rovny nule, pro výpočet integrálů se sudými mocninami využijeme vztahu

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-px^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2(2p)^n} \sqrt{\frac{\pi}{p}}$$

dostaneme

$$\langle x \rangle = \frac{3gk}{4c^2} T$$

Střední hodnota výchylky z rovnovážné polohy roste lineárně s teplotou, což odpovídá konstantnímu koeficientu teplotní roztažnosti.

Pozor na záludnosti aproximací!

Na obrázku jsou grafy funkcí z integrandu při výpočtu $\langle x \rangle$ s vhodně zvolenými číselnými hodnotami.

— $e^{-\frac{x^2}{10}}$ harmonický potenciál

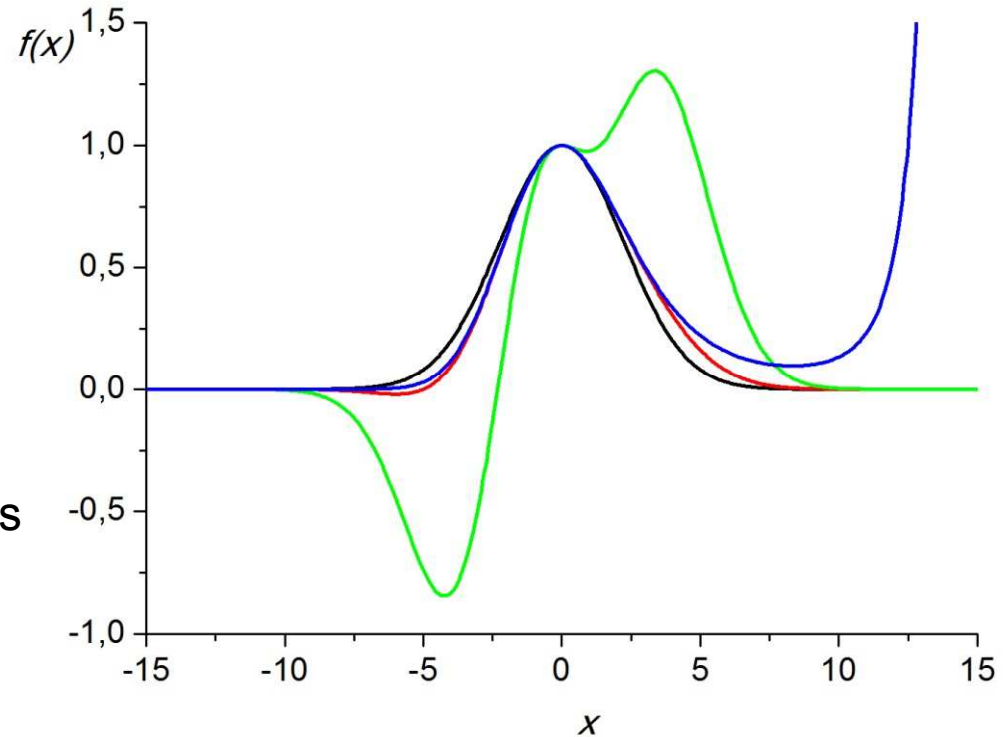
— $e^{-\frac{x^2}{10} + 0,008x^3}$ neharmonický potenciál s kubickým členem, malá anharmonicitata

— $(1 + 0,008x^3) \cdot e^{-\frac{x^2}{10}}$

neharmonický potenciál s kubickým členem, aproximace kubické exponenciály, **malá anharmonicitata**

— $(1 + 0,08x^3) \cdot e^{-\frac{x^2}{10}}$

neharmonický potenciál s kubickým členem, aproximace kubické exponenciály, **velká anharmonicitata**



Integrály s kubickým členem v exponentu divergují (**modrá křivka**). Aproximace kubické exponenciály Taylorovým rozvojem divergenci odstraní (**červená křivka**), ale v případě, že anharmonicitata je příliš velká, neodpovídá výsledná funkce v integrandu očekávané fyzikální situaci (**zelená křivka**).

Pouze červená křivka poskytuje vhodný fyzikální model!