Vibrace atomů v mřížce, tepelná kapacita pevných látek

Atomy vázané v mřížce nejsou v klidu. Míru jejich pohybu vyjadřuje podobně jako u plynů a kapalin teplota.

- Elastické vlny – v kontinuu neatomární povahy

- Longitudinální deformace tyčky v místě x v důsledku longitudinální vlny

$$\varepsilon = \frac{du}{dx}$$

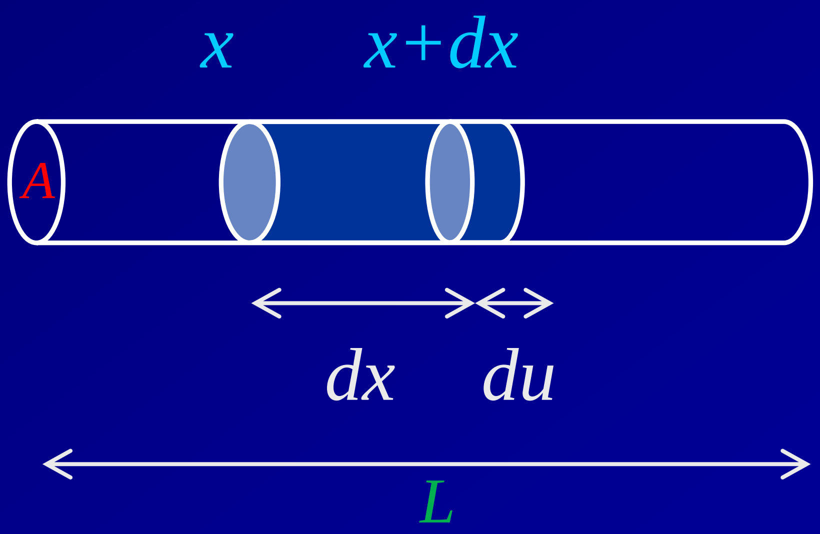
- Mechanické napětí S

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

- Hookův zákon

$$\sigma = E\varepsilon$$

“Hrana“ *dx* se posune v důsledku šíření vlny o *du*



Relativní prodloužení je úměrné mechanickému napětí

E je Youngův modul pružnosti

Řešení elastické vlny - Newtonův zákon

$$F = ma$$

$$[\sigma(x+dx) - \sigma(dx)]A = \frac{\partial \sigma}{\partial x} dxA = \rho A dx \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$\sigma = E\varepsilon$$

Vlnová rovnice v 1D

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \underbrace{\frac{\rho}{E}}_{= 1/v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$$

Rovnice postupné vlny

$$u(x,t) = Ae^{i(qx - \omega t)}$$

$$\omega = vq \qquad v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

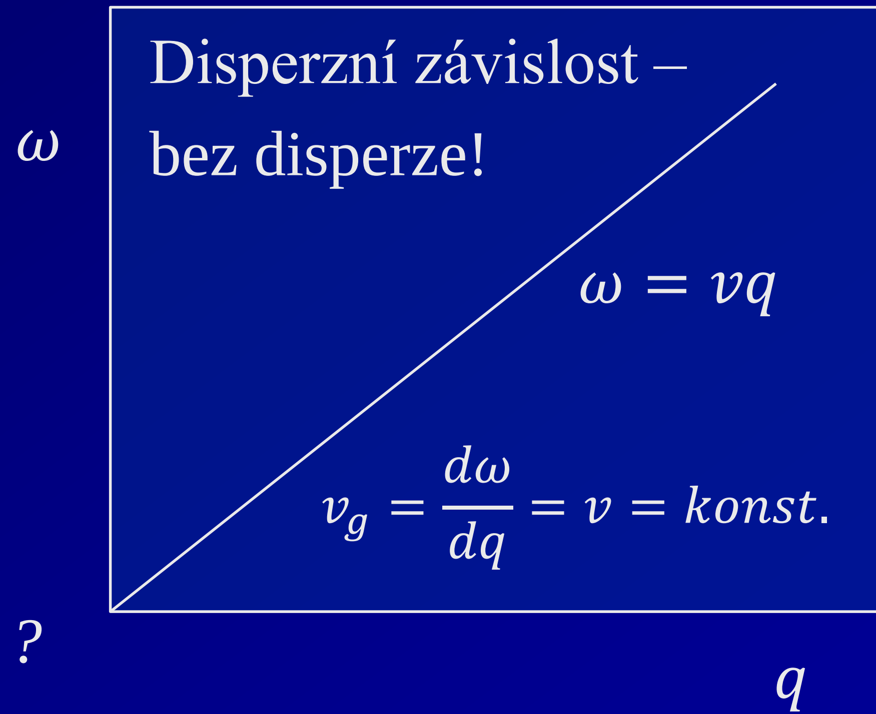
Rychlost šíření vlny

E je Youngův modul pružnosti

$$\omega = vq$$

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Odhad rychlosti zvuku a mřížkové složky tepelné vodivosti



Povolené hodnoty vlnového čísla q ?

Periodické hraniční podmínky

$$u(x=0) = u(x=L)$$

Deformace začátku tyčky je stejná jako jejího konce

Pro vlnu (bez časové závislosti)

$$u(x) = Ae^{i(qx)}$$

z toho plyne

$$1 = e^{iqL}$$

$$1 = e^{iqL} \Longrightarrow q = n\frac{2\pi}{L}$$

Krok je $\frac{2\pi}{L}$

Z periodické hraniční podmínky plynou povolené hodnoty vlnového čísla *q*.

Když bude tyčka dostatečně dlouhá, bude se *q* měnit po malých krůčcích a budeme mít téměř kontinuální posloupnost vlnového čísla *q*. Naopak v případě tyčky velmi malých rozměrů budeme sledovat efekt kvantování *q*.

Počet módů na *dq*
(hustota stavů podle *dq*)

$$dN(q) = \frac{L}{2\pi}dq$$

Dále budeme potřebovat tzv. hustotu stavů $g(\omega)$ (v $d\omega$) tak, aby integrál $g(\omega)d\omega$ dával celkový počet módů.

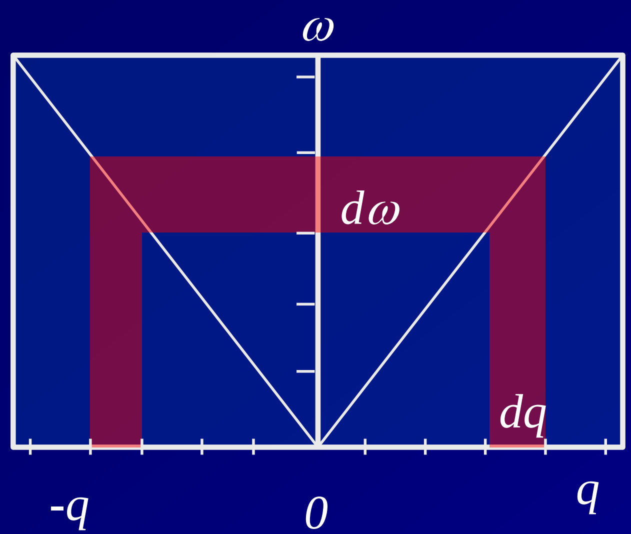
$$g(\omega)d\omega = \frac{L}{2\pi}dq$$

Federseil

$$g(\omega)d\omega = \frac{L}{2\pi}\,dq$$

×2 (Pro + i – směr)

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi}\frac{1}{\frac{d\omega}{dq}}$$



grupová = fázová rychlost rychlost
pokud je v=konst.

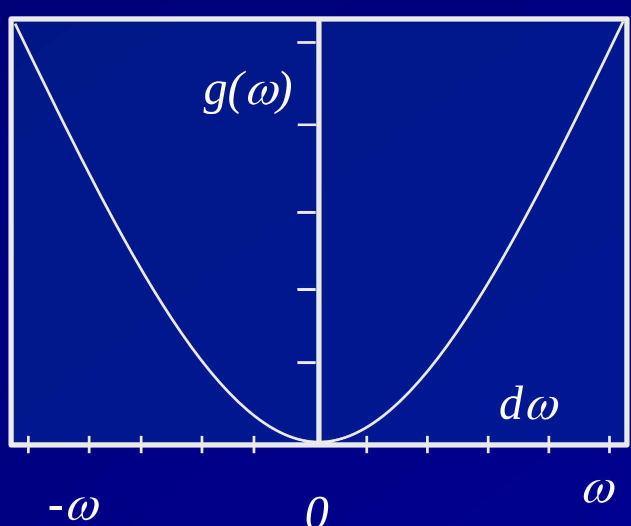
g(ω) = počet vibračních módů na jednotkový frekvenční rozsah

Pro 1D

$$g(\cancel{\omega}) = \frac{L}{\pi}\frac{1}{v}$$

Nezávisí na ω!

$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$



Pro 3D

$$u = Ae^{i(\vec{q}\cdot\vec{r})}$$

hustota stavů vibračních módů:

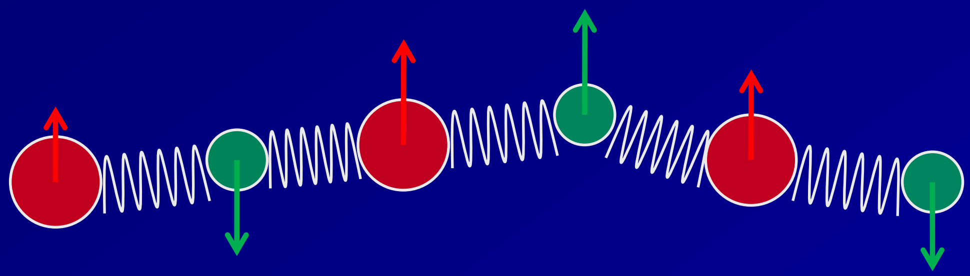
$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v^3}$$

Balkanski – Wallis/132
Kittel/146

<u>1</u> longitudinální a <u>2</u> transverzální módy pro zvolené q

Tepelná kapacita pevných látek

- Původem tepelné kapacity je energie vibračního pohybu oscilujících atomů



Každému atomu přísluší energie E = 6 x 1/2kT pro jeden směr (potenciální+ kinetická)

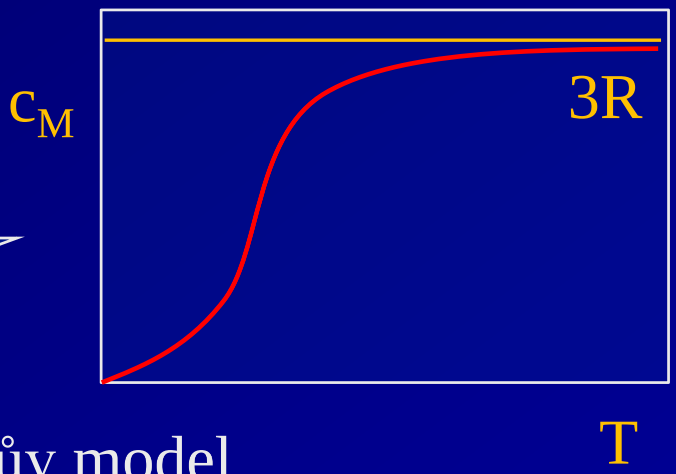
Pro krystal o velikosti jednoho molu je celková energie $E_M = 3N_AkT = 3RT$

$c_M = 3R = 25\ JK^{-1}mol^{-1}$ tzv. Dulongův – Petitův zákon.

Pro všechny atomy nezávisle na jejich hmotnosti m !!!

Jak se počítá pro pevné látky? Srovnej s kinetickou teorií plynů. E závisí na T ale ne na m částice!

$c_M = 3R = 25\ JK^{-1}mol^{-1}$ platí poměrně dobře pro vysoké teploty, ale selhává při nízkých teplotách.



Dva modely

Einsteinův model

Atomy v pevné látce považuje za nezávislé kvantové oscilátory. To je veliké zjednodušení a přibližně platí pouze pro optické fonony (relativní pohyb atomů v rámci elementární buňky) a nikoliv pro akustické fonony

Debyeův model

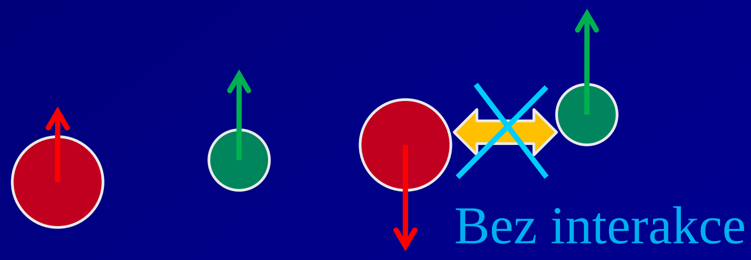
Pevnou látku považuje za kontinuum bez vnitřní struktury. Toto zjednodušení řeší stanovením minimální vlnové délky fononů. Dobře platí pro akustické fonony, ale nepostihuje optické.

Oba modely předpovídají správně pokles c_M k nule při $T = 0K$

Einsteinův model

Atomy v pevné látce považuje za nezávislé oscilátory s konstantní frekvencí ν a energii oscilátoru vyjadřuje pomocí kvantové mechaniky. Pro jednorozměrný oscilátor:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

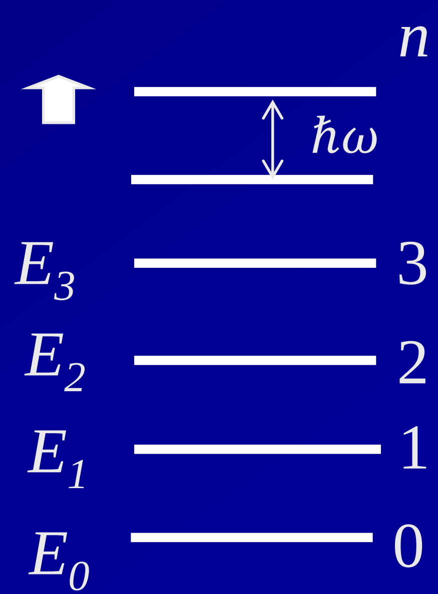


Průměrnou energii jednoho oscilátoru při dané teplotě získáme středováním

Bose-Einsteinova statistika vyjadřuje pravděpodobnost obsazení daného stavu

$$\bar{E}_n = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Hladiny kvantového oscilátoru



Energie jednoho molu oscilátorů

Molární kapacita

$$E = \frac{3N_A\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

$$c_M = \frac{dE}{dT} = \frac{3N_A k\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$$

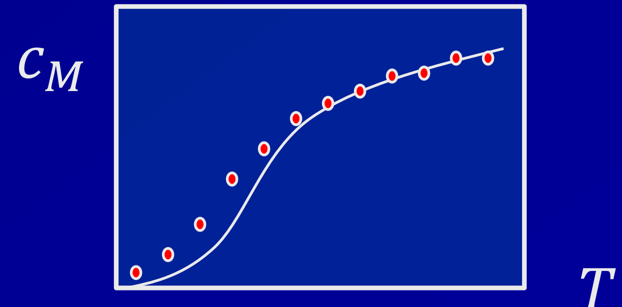
- Pokud je kT mohem větší než $\hbar\omega$, kvantová povaha se smývá a c_M se blíží jeho klasické hodnotě 3R.

- Pro velmi nízké teploty se však projevuje kvantová povaha v plné míře.

Z fitování experimentálních hodnot $c_M=f(T)$ lze vypočítat Einsteinovu frekvenci a teplotu

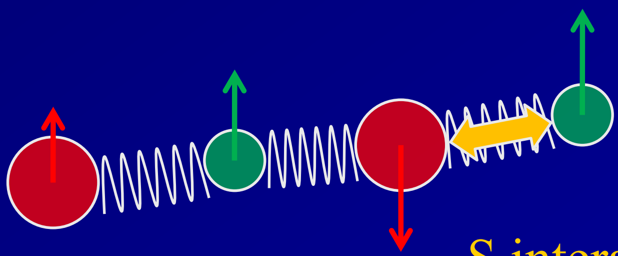
ω_E odpovídá průměrné frekvenci oscilátoru

$\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}$ vyjadřuje frekvenci v jednotkách teploty



Debyeův model

Atomy v pevné látce považuje za oscilátory spojené určitou vazbou. To vede ke vzniku kolektivních oscilací (módů). Nemáme zde jedinou frekvenci ω_E ale velké množství módů až po určitou maximální frekvenci. Podle této teorie lze všem přiřadit stejnou grupovou rychlost a to rychlost zvuku υ_z.



$$\omega = \upsilon_z q \qquad q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Celková energie všech módů mřížky

Každý mód je zde ekvivalentní jednomu lineárnímu harmonickému oscilátoru o energii

$$\bar{E}_n = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

$$E = \int \bar{E}(\omega) g(\omega) d\omega$$

Předpokládáme, že ω se mění spojitě

$$E = \int \bar{E}(\omega) g(\omega) d\omega$$

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

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 v^3}\int_{\omega_0}^{\omega_\infty} \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$$

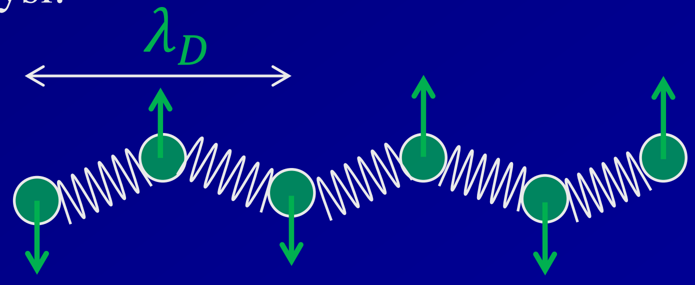
Nyní musíme najít meze integrálu :

1) spodní mez $\omega_0 = 0$ -odpovídá skutečnosti

2) horní mez $\omega_\infty = \infty$ -neodpovídá skutečnosti

$$\omega_D = v_z q_D = v_z \frac{2\pi}{\lambda_D}$$

Nejkratší vlnová délka, která má fyzikální smysl:



Celkový počet módů = celkový počet stupňů volnosti:

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega$$

$$\omega_D = v_z \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$E = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega$$

$$\frac{\partial}{\partial T}$$

$$c_M = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\hbar^2}{kT^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \, e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2} d\omega$$

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = x$$

$$c_M = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \, e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Poznámka: $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \sim v_z \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \sim \sqrt{\frac{E}{\rho}} \sim \sqrt{\frac{E}{M}}$

$$\rho = \frac{N}{V} M$$

<u>diamant vs. olovo</u> Be=1440K, C=2230K, Si=645K, Pb=105K

Analýza Debyeovy závislosti c_M

$$c_M = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4\, e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

$pro\ T \gg \theta_D \Rightarrow e^x \cong 1 + x$

Stačí, když ω_D<0,5

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4\, e^x}{(e^x-1)^2}\,dx \cong \int_0^{x_D} x^2\,dx$$

$$\Downarrow$$

$$+\int_0^{x_D} x^3\,dx$$

Pro všechny oscilátory platí $\bar{E}=3kT$

$E=3kTN_A \Rightarrow c_M=3R$

$$\boxed{c_M = 3R}$$

$pro\ T \ll \theta_D \Rightarrow x_D \to \infty$

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

Pouze dlouhé vlny $\Rightarrow$ lineární disperze

$$\boxed{c_M = \frac{12\pi^4}{5} R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3}$$

$\sim T^3$!!!

$pro\ T \approx \theta_D$

Je třeba uvažovat, že hustota stavů nesplňuje teoretický předpoklad

$$g(\omega) \neq \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v^3}$$

Dvě možnosti

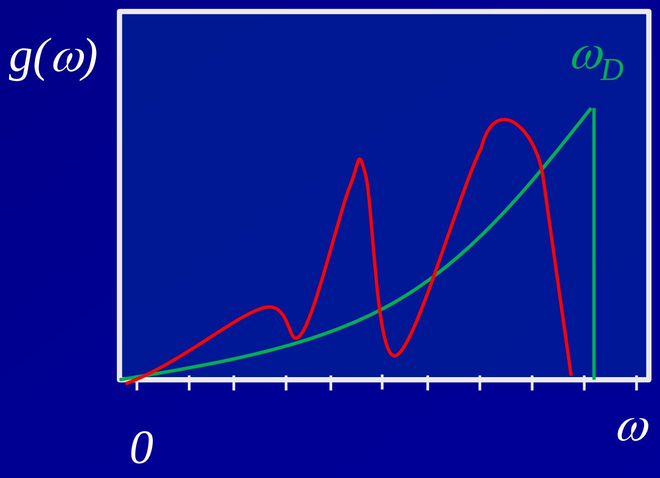
Proměnná Debyeova teplota

Každou hodnotu c_M v závislosti na její teplotě fitujeme Debyeovým modelem tak, že pro danou teplotu získáme konkrétní hodnotu Debyeovy teploty

$$E = \int \bar{E}(\omega) g_{exp}(\omega) d\omega$$

Experimentální hustota stavů

Z neutronové difrakce nalezneme experimentální hustotu stavů v závislosti na frekvenci $g(\omega)$



Modelovat průběh specifického tepla je lépe popisovat kombinací Einsteinova a Debyeova modelu.

Jak uvidíme později, např. 3N módů lze rozdělit na 1N akustických (= akustická větev)

a 2N optických (=optické větve)

Akustické módy (především delší vlny) lze lépe aproximovat D. přiblížením
Optické módy lze lépe aproximovat E. přiblížením

$$c_M = c_D + 2c_E$$

Pokud je v elementární buňce M atomů je třeba násobit počet větví číslem M.
Pokud vezmeme ještě v úvahu anharmonicitu α

$$c_M = \sum_{i=1}^{M} \frac{c_D}{(1 - \alpha_i T)} + \sum_{j=1}^{2M} \frac{c_E}{(1 - \alpha_j T)}$$

Dosud jsme se zabývali je harmonickými oscilátory. S rostoucí teplotou se však stále více částic dostává do stavu nelineárních (anharmonických) oscilací. To má za následek řadu efektů.

1) Teplotní roztažnost
2) Difuze částic
3) Redukci tepelné vodivosti kvůli rozptylu fononů
(klesá volná dráha fotonů, viz. kinetická teorie tepelné vodivosti)
4) $c_M \neq 3R$ pro $T>\theta_D$