Komentarz 3 do fcs. Drgania sieci krystalicznej. I ciepło właściwe ciała stałego.

Drgania kryształu możemy rozważać z dwóch punktów widzenia. Pierwszy to makroskopowy, gdy długość fali jest znacznie większa niż stała sieci. Wówczas struktura kryształu nie jest istotna a drganie opisywane jest przez własności makroskopowe takie jak moduł sprężystości postaciowej i gęstość materiału. Drugi to mikroskopowy, gdy długość fali związana z drganiami jest porównywalna ze stałą sieci. W drugim przypadku, charakterystyka drgań zależy od struktury krystalicznej.

Każde ciało, o ile ma określone własności sprężyste może być wprowadzone w drgania mechaniczne. Często towarzyszy temu emisja fal dźwiękowych. Już dawno zauważono, że ciała o określonej symetrii kształtu mogą drgać tylko z określonymi częstościami (częstościami rezonansowymi).

Podobnie jest w krysztale. Każde początkowo niezależne od siebie drganie pojedynczych atomów albo zostanie szybko wytłumione albo zamieni się na kolektywne drganie całej sieci krystalicznej. **Takie kolektywne drgania sieci krystalicznej nazywane są fononami**. Zgodnie z zasadami mechaniki kwantowej fonony mogą być interpretowane jako pojedyncze paczki falowe o pędzie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}$ jest wektorem falowym) i energii $\hbar\omega$ (ω jest częstością kołową drgań). W przypadku każdego rodzaju fal ważne jest określenie ich prędkości fazowych i grupowych w danym ośrodku. Wielkości te łatwo obliczyć gdy znana jest zależność częstości drgań, lub energii fononu od wektora falowego. W najprostszym przypadku sinusoidalnej fali płaskiej rozchodzącej się w ciągłym izotropowym ośrodku, dla której wychylenie z położenia równowagi opisane jest wzorem

$$A = A_0 e^{i(\omega t - kx)} \qquad (3.1)$$

prędkości fazowa i grupowa dane są odpowiednio wzorami

$$\upsilon_f = \frac{x}{t} = \frac{\omega}{k} \qquad (3.2)$$

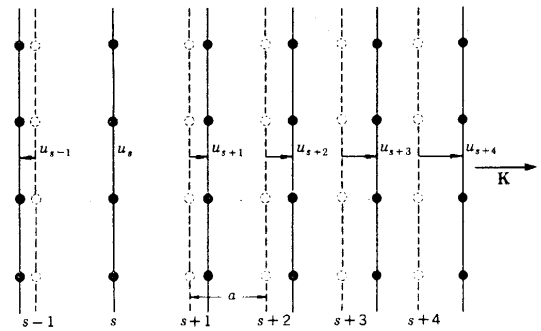
i

$$\upsilon_g = \frac{d\omega}{dk} \qquad (3.4)$$

Funkcje $\upsilon_f(k)$ i $\upsilon_g(k)$ opisujące te zależności w konkretnych przypadkach nazywamy **krzywymi dyspersji , lub po prostu dyspersją.**

Drgania sieci jednoatomowych

Rozważmy mechaniczną falę płaską rozchodzącą się w sieci regularnej prostej w kierunku [100]. Faktycznie rozważania nasze słuszne będą dla wszystkich sieci regularnych, dla fal rozchodzących się w kierunkach [111], 100] i [110]. **Gdy wychylenia atomów są prostopadłe do kierunku rozchodzenia się fali mamy do czynienia z falą poprzeczną, gdy zaś kierunek drgań atomów jest równoległy do kierunku rozchodzenia się fali mamy falę podłużną.** Oba przypadki przedstawione są na rysunku 3.1



Rys 3.1 a) drgania podłużne , b) drgania poprzeczne linie odpowiadają płaszczyznom sieciowym, kropki to węzły sieci.

Zauważamy, że dla fal płaskich wychylenia atomów należących do odpowiednich płaszczyzn sieciowych są takie same. Możemy więc ponumerować płaszczyzny i niezależnie czy mamy do czynienia z falą poprzeczną czy podłużną nazwać wychylenie atomów s-tej płaszczyzny z położenia równowagi symbolem u_s.

Dalej zakładamy, że siła działająca na daną płaszczyznę pochodzi od sprężystej reakcji pozostałych płaszczyzn, jest więc proporcjonalna do różnicy odpowiednich wychyleń. Dla dwóch płaszczyzn n i m otrzymamy :

$$F_{nm} = C_{nm}(u_m - u_n) \qquad (3.4)$$

We wzorze powyższym C_{nm} jest (mikroskopowym)współczynnikiem sprężystości kryształu. Współczynnik ten może przybierać różne wartości dla fal podłużnych i poprzecznych. Korzystając z relacji (3.4) można obliczyć całkowitą siłę działającą na daną płaszczyznę. Zastępując m= n+p otrzymamy:

$$F_n = \sum_p C_{nn+p}(u_{n+p} - u_p) \qquad (3.5)$$

Korzystając z II prawa Newtona otrzymamy równanie ruchu n-tej płaszczyzny:

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2} = \sum_p C_p(u_{n+p} - u_n) \qquad (3.6)$$

Zarówno równanie (3.1) jak (3.5) opisuje ruch całych płaszczyzn. Zamiast płaszczyzn można rozważać poszczególne atomy. Zależnie od tego co bierzemy pod uwagę wybieramy odpowiednią masę M (masa całej płaszczyzny lub masa atomu) i odpowiedni współczynnik sprężystości C, który będzie makroskopowym współczynnikiem sprężystości materiału, w przypadku całych płaszczyzn, lub mikroskopową stałą sprężystości, w przypadku pojedynczego atomu.

Równanie (3.6) można znacznie uprościć jeśli weźmie się pod uwagę oddziaływanie tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami, czyli pomiędzy atomem n tym i n-1 oraz n –tym i n+1. Wówczas

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2} = C[(u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n)] \qquad (3.7)$$

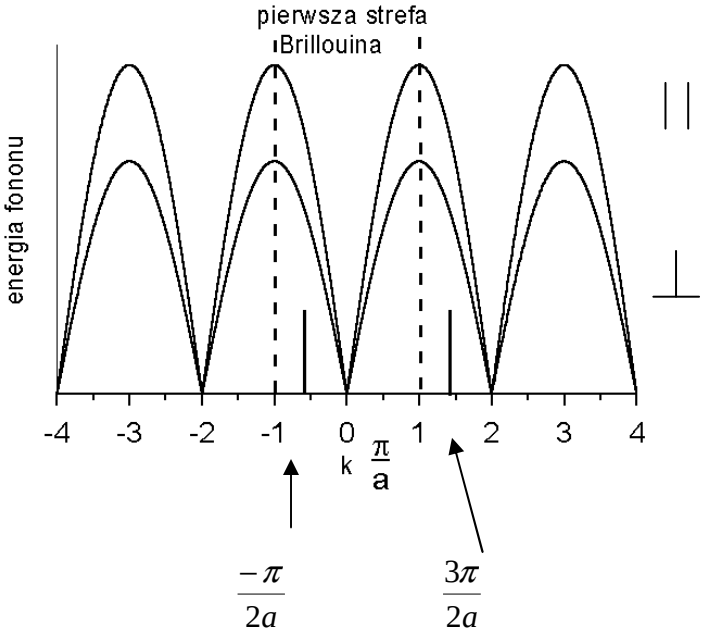
Szukamy rozwiązania równania (3.7) w postaci fali płaskiej :

$$u_n = u_0 \cdot e^{inka - i\omega t} \qquad (3.8)$$

gdzie k jest wektorem falowym fali, $k = 2\pi / \lambda$ a ω jest częstością drgań. Odcinek ‘a’ jest odległością pomiędzy płaszczyznami sieciowymi. W sieci jednoatomowej będzie to jednocześnie stała sieci. Po podstawieniu (3.8) do (3.7) otrzymamy:

$$-M\omega^2 = C[(e^{ika} - 1) - (1 - e^{-ika})] = 2C[\cos(ka) - 1] = -4C\sin^2[\frac{1}{2}ka] \quad (3.3)$$

Z równana (3.3) wynika specyficzna zależność częstości fali (fononu) od wektora falowego, która nosi nazwę dyspersji.



Rysunek 3.2 Krzywe dyspersji fononów. Symbol || i ⊥ odpowiada fononom podłużnym i poprzecznym

$$\omega = 2\sqrt{\frac{C}{M}}\,|\sin[\frac{1}{2}ka]| \quad (3.10)$$

Wykres tej zależności przedstawiony jest na rysunku (3.2). Przedstawiono tu dwie krzywe dyspersji obliczone przy założeniu, że stała sprężystości dla fotonu podłużnego $C_{\parallel}$ jest dwa razy większa niż stała sprężystości dla drgań poprzecznych, $C_{\perp}$.

Daje się zauważyć, że krzywa dyspersji jest funkcją periodyczną z okresem $\frac{2\pi}{a}$. W ogólnym przypadku funkcja dyspersji jest periodyczna z okresem sieci odwrotnej. Powracając do definicji pierwszej strefy Brillouina, w przypadku naszych drgań odpowiada ona odcinkowi $\frac{-\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$. Jak widać, ze względu na periodyczność wszystkie informacje o

własnościach fononów znajdują się w obszarze pierwszej strefy Brillouina. Powyższy wniosek pozostaje słuszny również dla bardziej skomplikowanych struktur.

Warto zastanowić się nad sensem fizycznym powyższych prawidłowości. Zastanówmy się co wynika z zależności wektora falowego od długości fali, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Jeśli k byłoby poza zakresem pierwszej strefy Brillouina, $\frac{-\pi}{a}\ \frac{\pi}{a}$ to odpowiadająca mu długość fali byłaby mniejsza niż 2 stałe sieci. Praktycznie w krysztale fale takie nie mogą istnieć, a jeśli mimo wszystko założymy, że istnieją to ruch atomów, czyli to co obserwujemy byłby taki jak dla fali o większej długości. Np. fala, poruszająca się w kierunku (+x), o wektorze falowym $\frac{3\pi}{2a}, (\lambda = \frac{4}{3}a)$ obserwowana byłaby jako fala o wektorze falowym $-\frac{\pi}{2a}$, (patrz rysunek 3.2) i długości fali $\lambda = 4a$. W dodatku, z ujemnej wartości wektora falowego wynika, że obserwowany ruch odpowiadałby fali poruszającej się w kierunku przeciwnym (-x). Sytuacja gdy wektor falowy $k = \pm\frac{\pi}{a}$ odpowiada fali stojącej w krysztale. Zauważamy, że zakres możliwych energii fononów jest ograniczony. Z rysunku 3.2 wynika ,że zmienia się on od 0 do $\hbar\omega_{\max}$. **Zakres dozwolonych energii określany jest często jako widmo fononów .**

Oprócz informacji o dozwolonych energiach krzywa dyspersji pozwala na obliczenia prędkości fazowej, v_f i prędkości grupowej, v_g . Poniższe wzory przedstawiają odpowiednie zależności :

$$\upsilon_f = \frac{\omega}{k} = 2\sqrt{\frac{C}{M}}\,\frac{|\sin[\frac{1}{2}ka]|}{k} \qquad (3.11)$$

$$\upsilon_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{C}{M}}\cdot a\cdot\frac{k}{|k|}\cos[\frac{1}{2}ka] \qquad (3.12)$$

Ze wzorów (3.11) i (IV –3) wynika , że w przypadku fali stojącej , $k = \frac{\pm\pi}{a}$ prędkość grupowa jest równa zeru.

Warto rozpatrzyć przypadek fal długich, dla których k jest bliskie zeru. Prędkość grupowa i fazowa wynoszą odpowiednio

$$\lim_{k\to\pm 0} \upsilon_f = \lim_{k\to\pm 0} (\frac{\omega}{k}) = \pm\sqrt{\frac{C}{M}} \cdot a \qquad (3.13)$$

$$\lim_{k\to\pm 0} \upsilon_g = \lim_{k\to\pm 0} \frac{d\omega}{dk} = \pm\sqrt{\frac{C}{M}} \cdot a \qquad (3.14)$$

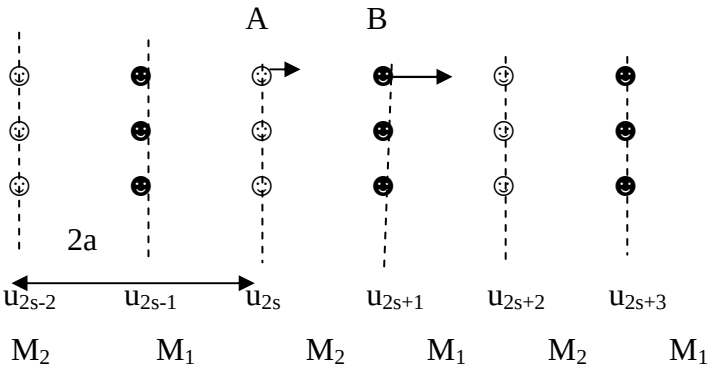
Znaki (+) i (–) odpowiadają kierunkom rozchodzenia się fali względem naszego układu współrzędnych. Zauważamy, że prędkość grupowa jest równa prędkości fazowej, co więcej prędkości te mogą być określone przez makroskopowe własności kryształu. Przyjmując, że $M/a^3 = \rho$ jest gęstością, a $C/a=E$, jest modułem sprężystości objętościowej, otrzymamy znaną zależność na prędkość fal akustycznych w materiale

$$\upsilon = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad (3.15)$$

Sieć krystaliczna zawierająca 2 różne atomy w komórce elementarnej.

Jeśli z danym węzłem sieci związane są dwa atomy możemy wyobrazić sobie dwa rodzaje drgań. W pierwszym przypadku atomy w węźle poruszają się w tym samym kierunku (są w fazie), w drugim przypadku poruszają się w kierunkach przeciwnych. Pierwsze drganie nosi nazwę **drgań akustycznych (fonony akustyczne)** i do pewnego stopnia jest ono tożsame z poprzednio omówionym przykładem drgań sieci z jednym atomem w węźle. Drugie drganie ,gdy atomy poruszają się w kierunkach przeciwnych nosi **nazwę drgania optycznego (fonony optyczne).** W zależności od tego czy atomy drgają w kierunku rozchodzenia się fali , czy też prostopadle do tego kierunku mamy do czynienia z drganiami podłużnymi lub poprzecznymi. W sumie mamy więc 4 rodzaje drgań, dwa akustyczne (TA- transverse acoustical i LA-longitudinal acoustical) oraz dwa optyczne (LO – longitudinal optical i TO – transverse optical). W zasadzie każde z bardziej złożonych drgań może być rozpatrywane jako superpozycja powyższych modów.

W dalszym ciągu skupimy się na modach podłużnych, jednak wszystkie otrzymane zależności, co za tym idzie wnioski będą słuszne również dla fal poprzecznych. Rozważmy układ dwóch atomów o masach M_1 i M_2 , znajdujących się w komórce elementarnej (Rys 3.3).



Rys . 3.3 . Drgania podłużne sieci z komórka dwuatomową zawierającą atom A i atom B. Płaszczyzny parzyste odpowiadają atomom A , nieparzyste atomom B. Często zamiast atomów mamy do czynienia z jonami (np A – jony dodatnie , B- jony ujemne)

Ponieważ atomy (jony) typu A i B mogą różnić się masą (i ładunkiem) ruch każdego z nich powinien być opisany innym równaniem ruchu. Dla wybranej pary A i B otrzymamy następujący układ równań:

$$M_1 \frac{d^2 u_{2s+1}}{dt^2} = C(u_{2s+2} + u_{2s} - 2u_{2s+1}) \qquad (3.16)$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2s}}{dt^2} = C(u_{2s+1} + u_{2s-1} - 2u_{2s}) \qquad (3.17)$$

Podobnie jak dla sieci z jednym atomem w komórce szukamy rozwiązań równań ruchu w postaci fal płaskich. Szukamy rozwiązań dla atomów A i B, takich że

$$u_{2s+1} = \xi \cdot \exp\{i[(2s+1)ka - \omega t]\} \qquad (3.18)$$

$$u_{2s} = \eta \cdot \exp\{i[2ska - \omega t]\} \qquad (3.13)$$

gdzie ξ i η są amplitudami wychyleń atomów (jonów) A i B. Wstawiając (3.18) i (3.13) do (3.16) i (3.17) otrzymuje się następujący układ równań

$$[2C - \omega^2 M_1]\xi - C\{\exp[ika] + \exp[-ika]\}\eta = 0 \qquad (3.20)$$

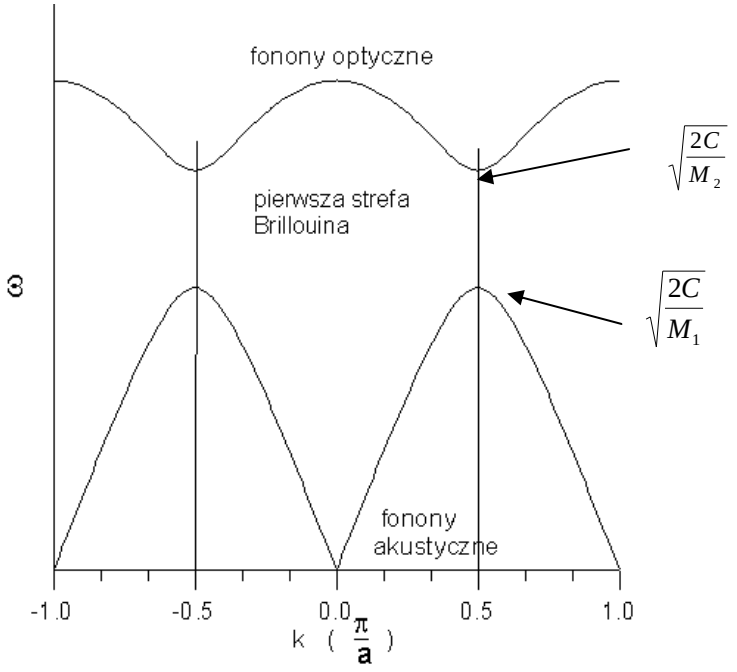
$$-C\xi\{\exp[ika] + \exp[-ika]\} + [2C - \omega^2 M_2]\eta = 0 \qquad (3.21)$$

który posiada nietrywialne rozwiązania gdy znika jego wyznacznik utworzony ze współczynników przy ξ i η.

Znikanie wyznacznika prowadzi do następującego wyrażenia na częstość fononów:

$$\omega_{\pm} = \sqrt{C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}) \pm C\sqrt{[(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})^2 - \frac{4 \cdot \sin^2 ka}{M_1 M_2}]}} \qquad (3.22).$$

Powyższe równanie otrzymano wykorzystując równość $\exp[ika] + \exp[-ika] = 2\cos ka$. ω_+ i ω_- odpowiadają odpowiednio gałęzi fononów optycznych i akustycznych. Krzywe dyspersji dla tych gałęzi przedstawione są na rysunku (3.7)



Rysunek 3.4 Dyspersja fononów. Na rysunku przedstawiono gałąź fononów optycznych i akustycznych

Łatwo jest zauważyć ,że krzywa dyspersji jest periodyczna z okresem $\frac{\pi}{a}$, pomiędzy $\frac{-\pi}{2a}$ i $\frac{\pi}{2a}$, co odpowiada stałej sieci równej 2a. Komórka elementarna składa się z dwóch atomów Ai B (Patrz rys. 3.3). Można obliczyć energie fononów w pobliżu środka strefy Brillouina (odpowiada to długim falom) . Zakładając , że k jest bliskie zeru otrzymamy:

$$\omega_+ \approx \sqrt{2C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})} \qquad (3.23)$$

$$\omega_{-} \approx \sqrt{\frac{2C}{M_1 + M_2}} ka \qquad (3.24)$$

Zauważyć można, że krzywa dyspersji fononów akustycznych (3.24) odpowiada krzywej (3.10) gdy założy się , że atomy A i B mają takie same masy.

Można obliczyć wartość częstości fononów na granicy strefy Brillouina. Jeśli $M_1 > M_2$

$$\omega_{+}(\frac{\pi}{2a}) = \sqrt{\frac{2C}{M_2}} \qquad (3.25)$$

$$\omega_{-}(\frac{\pi}{2a}) = \sqrt{\frac{2C}{M_1}} \qquad (3.56)$$

Z przebiegu krzywych dyspersji łatwo zauważyć, że w krysztale z dwuatomową komórką elementarną nie mogą istnieć drgania o częstościach pomiędzy $\sqrt{\frac{2C}{M_2}}$ i $\sqrt{\frac{2C}{M_1}}$.

Drgania cieplne

Wszystkie rozważania prowadzone powyżej, stosowane do dowolnych przemieszczeń sprężystych, obejmują także drgania cieplne. Jeżeli przyjmiemy, że wszystkie atomy podlegają klasycznej statystyce to zasada ekwipartycji energii zastosowana do pojedynczego atomu doprowadzi nas do wzoru opisującego ciepło właściwe sieci jako:

$$c_v = 3Nk \qquad (3.57)$$

jest to prawo Dulonga-Petita prawo to zadziwiająco dobrze opisuje ciepło właściwe ciała stałego w wysokich temperaturach.

Teraz kiedy znamy bardziej szczegółowo naturę możliwych drgań sieci, możemy obliczyć ciepło właściwe znacznie dokładniej. Aby otrzymać prawidłowe wynik dla niskich temperatur musimy użyć prawa rozkładu Bosego-Einsteina (patrz komentarz 7), które dla części zajętych stanów drgań lub sposobów drgań o częstościach kątowych ω daje:

$$n(v) = \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \qquad (3.58)$$

Jeżeli $g(v)$ jest całkowitą liczbą takich stanów (tj. fononową gęstością stanów) leżących w zakresie pomiędzy v i $v+dv$, wówczas energia drgań wyraża się przez:

$$E = \int_0^\infty \frac{hvg(v)}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} dv \qquad (3.53)$$

Zróżniczkowanie tego wyrażenia względem temperatury daje ciepło właściwe. Zanim jednak przystąpimy do jego obliczania, powinniśmy mieć więcej informacji o gęstości stanów fononowych nazywanej zazwyczaj widmem fononów lub widmem drgań sieci. Najprostszym założeniem użytym przez Einsteina jest przyjęcie, że wszystkie jony w sieci drgają z tą samą częstotliwością charakterystyczną v_E. Wszystkie N jonów drga niezależnie i drgania we wszystkich trzech wymiarach także są niezależne od siebie. Równoważne jest to przyjęciu, że mamy $3N$ niezależnych oscylatorów. Wobec tego gęstość stanów jest równa:

$$g(v) = 3N\delta(v - v_E) \qquad (3.60)$$

i energię wewnętrzną otrzymamy podstawiając powyższe wyrażenie do wzoru (3.53)

$$E = \frac{3Nhv}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} \qquad (3.61)$$

gdzie całka znika, ponieważ całe widmo redukuje się do pojedynczej linii (funkcja delta Diraca w wyrażenie 3.60) o wysokości $3N$ jednostek przypadających na v_E. Ciepło właściwe sieci jest określone wówczas przez:

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3Nk\frac{(hv_E/kT)^2 e^{\frac{hv_E}{kT|}}}{\left(e^{\frac{hv_E}{kT|}} - 1\right)^2} = 3Nk\frac{(T_E/T)^2 e^{\frac{T_E}{T|}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T|}} - 1\right)^2} \qquad (3.62)$$

gdzie T_E tzw. temperatur Einsteina jest zdefiniowana jako:

$$hv_E = kT_E \qquad (3.63)$$

Teoria Einsteina przewiduje zmiany c_v z temperaturą. Ogólny kształt krzywej eksperymentalnej jest zgodny z przebiegiem teoretycznym, brak jest tylko dokładnej zgodności w niskich temperaturach.

Dokładniejsze przybliżenie widma drgań daje teoria Debaye'a. Zgodnie z tą teorią można przyjąć, że rodzaje drgań są takie same jak w sprężystym continuum tj. można zastosować związek dyspersyjny:

$$\omega = uk \qquad (3.64)$$

gdzie u jest prędkością dźwięku przyjętą jako izotropową. Korzystając z podobnej procedury jako to miało miejsce w przypadku określania gęstości stanów drgań w przypadku ciała doskonale czarnego otrzymujemy następujące wyrażenie na gęstość stanów w tym przypadku:

(3.65)

Pamiętając o tym, że $\omega = 2\pi\nu$ i korzystając ze wzoru (3.53) możemy napisać wyrażenie określające energię:

$$E = \frac{Vh}{2\pi u^3} \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (3.66)$$

które jest naszym wynikiem dla jednego rodzaju drgań. Jeżeli włączymy zarówno dwie fale poprzeczne jak i falę podłużną to wyrażenie to musimy pomnożyć przez trzy i przyjąć prędkość dźwięku u jako średnią dla trzech rodzajów drgań. Uwzględniając wyrażenie na całkowitą liczbę drgań:

$$N = \frac{4\pi\omega^3 V}{3 \cdot 8\pi^3 u^3} \qquad (3.67)$$

Możemy wyeliminować V/u^3 i wtedy:

$$E = \frac{9Nh}{2\pi} \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (3.68)$$

Dla większej przejrzystości wprowadźmy zmienną:

$$x = \frac{h\nu}{kT} \qquad (3.63)$$

i definiując temperaturę Debaye'a:

$$T_D = \frac{h\nu_D}{k} \qquad (3.70)$$

Otrzymujemy wówczas:

$$E = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \qquad (3.71)$$

Zauważmy, że całka nie zawiera żadnego parametru określającego próbkę. Ciepło właściwe jest pochodną wyrażenia (3.71). Rezultat można najlepiej zrozumieć analizując przypadki graniczne. W bardzo niskich temperaturach $(T << T_D)$ górna granica całkowania jest faktycznie równa nieskończoności i całka dąży do stałej wartości $\pi^4/15$ tak, że

$$E = \frac{3NkT^4}{T_D^3} \cdot \frac{\pi^4}{5} \qquad (3.72)$$

$$c_v = \frac{dE}{dT} = \frac{12}{5}\pi^4 Nk\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \qquad (3.73)$$

Wyrażenie to jest dobrze znaną zależnością T^3 obowiązującą w niskich temperaturach. Zgadza się ona z danymi eksperymentalnymi znacznie lepiej niż krzywa Einsteina. W temperaturach $T >> T_D$ wyrażenie (3.71) daje dobrze znane prawo Doulonga-Petita.

Zaskakujące jest to, że teoria Debaye'a daje zgodność z eksperymentem pomimo tak drastycznych założeń. Sugeruje to, że własności cieplne nie są zbyt czułe na szczegóły widma drgań.