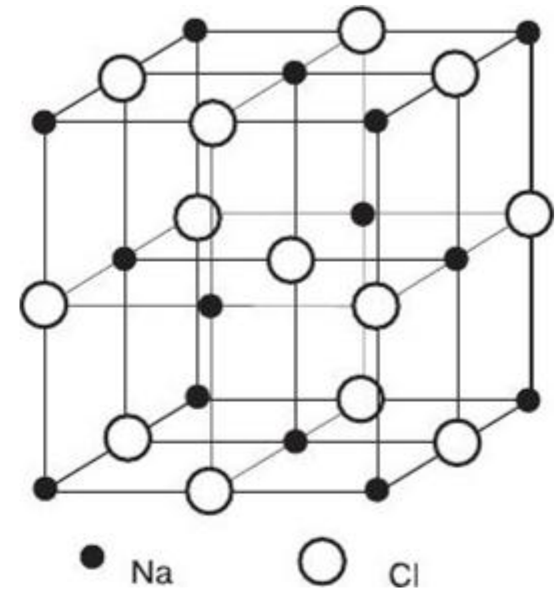
Сегодня: воскресенье, 9 июня 2024 г.

Лекция 23. Теплоемкость кристаллов

Классические представления

Простейшая модель кристалла:

1. Геометрически правильно построенная кристаллическая решетки, в узлах которой атомы
2. Атомы = материальные точки
3. Атомы совершают колебания
4. Колебания малы = гармонические
5. Энергия каждого атома $E = T + U$
6. Средняя полная энергия: $\langle\varepsilon\rangle_{\text{кол}} = \langle\varepsilon\rangle_{\text{кин}} + \langle\varepsilon\rangle_{\text{пот}} = kT$
7. Каждый атом обладает 3 степенями свободы



$$\boxed{c_{mol} = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R}$$

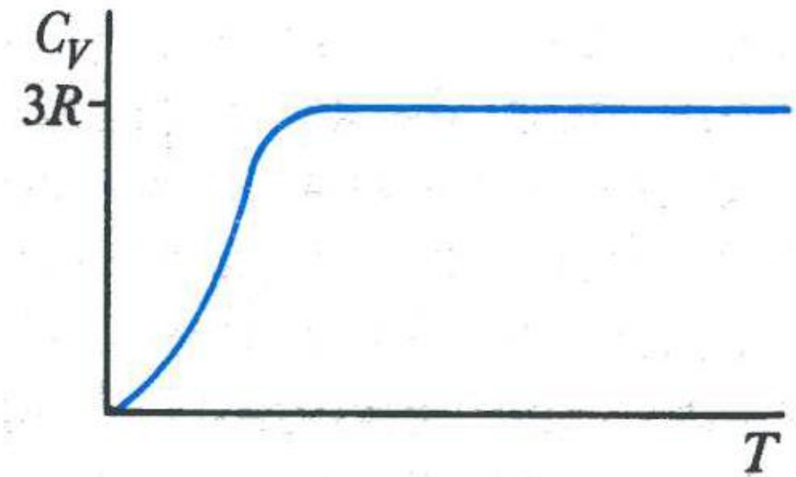
Закон Дюлонга Пти

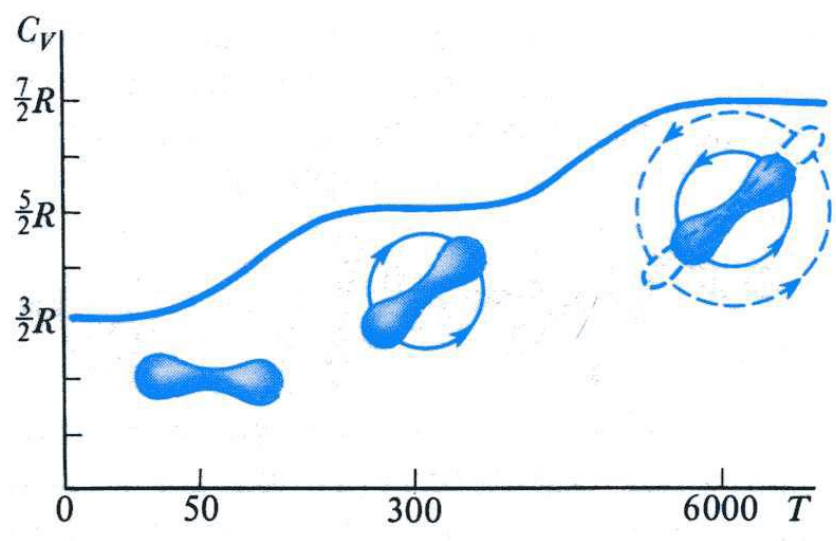
$$\boxed{U_{mol} = N_A \times 3kT = 3RT}$$

$$\boxed{c_{mol} = 3n_a R}$$

Недостатки классической теории теплоемкости

1. Нет объяснения зависимости от температуры
2. Степени свободы не равноправны: при снижении Т замерзают
3. Закон Дюлонга-Пти не принимает во внимание наличие электронного газа в металлах, учитывает только колебания ионов в узлах





Колебания кристаллической решетки

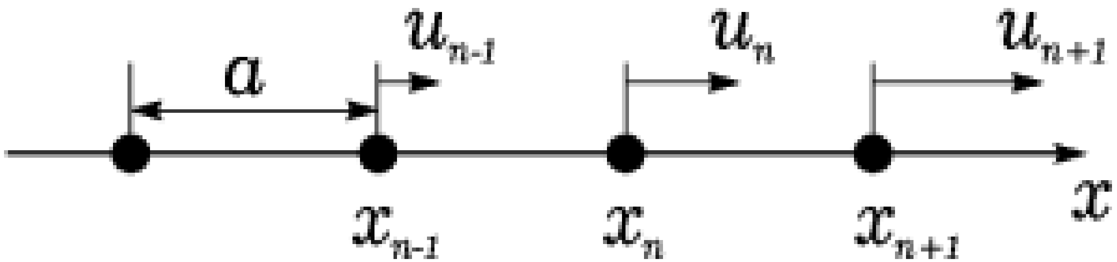
Кристаллическая структура – равновесное состояние системы атомов, отвечающее минимуму потенциальной энергии.

Если вывести эту систему из положения равновесия, в кристалле возникнут сложные колебания. Эти колебания всегда имеются при конечной температуре.

В рамках классической механики при смещении атома относительно других возникает сила, стремящаяся вернуть его в равновесное положение. Если смещения невелики, мы можем разложить зависимость силы от смещений в ряд и ограничится линейными по смещениям членами. Тогда колебания кристаллической решетки будут линейными, будут описываться системой линейных дифференциальных уравнений.

Одномерная цепочка с одним атомом в ячейке

Рассмотрим одномерную периодическую цепочку атомов. Период равен *a*. В равновесии координата *n*-го атома $x_n = na$.



- **u_n - смещение *n*-го атома**
- **Представим, атомы связаны пружинками с жесткостью γ.**
- **Взаимодействуют только с ближайшими соседями.**

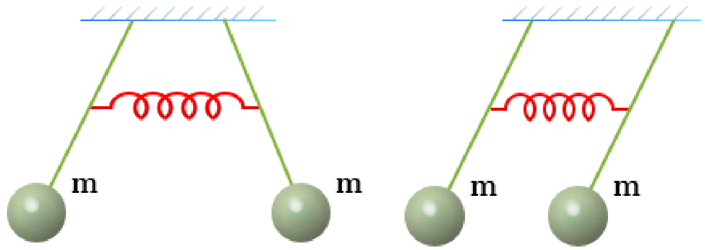


Рис 1. Колебания атомов в узлах кристаллической решетки не являются независимыми

Закон Ньютона для *n*-го атома :

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2}=F_{n,n+1}+F_{n,n-1}=\underbrace{\gamma\left(u_{n+1}-u_n\right)}_{\text{Сила на } n\text{-й атом со стороны } (n+1)\text{-го}}-\underbrace{\gamma\left(u_n-u_{n-1}\right)}_{\text{Сила со стороны } (n-1)\text{-го атома}}$$

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2}=\gamma\left(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n\right)$$

Система уравнений полностью описывает колебания цепочки

Решение в виде бегущей волны:

$$\boxed{u_n=u_0e^{i\left(kx_n-\omega t\right)}=u_0e^{i\left(kna-\omega t\right)}}$$

ω - круговая частота,

u_0 – смещение 0-го атома в t = 0

$$-M\omega^2=\gamma\left(e^{ika}+e^{-ika}-2\right)=$$

$$=\gamma\left(\cos ka+i\sin ka+\cos ka-i\sin ka-2\right)=$$

$$=\gamma\left(2\cos ka-2\right)=\left\{\cos\alpha=1-2\sin^2\frac{\alpha}{2}\right\}=\gamma\left(2-4\sin^2\frac{ka}{2}-2\right)$$

$$-M\omega^2 = -4\gamma \sin^2 \frac{ka}{2}$$

Закон дисперсии для упругих колебаний одномерной цепочки:

$$\boxed{\omega = \pm\sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \sin \frac{ka}{2}}$$

смещения атомов в 1-мерной цепочке описываются плоской гармонической волной:

$$\boxed{u_n = \mathrm{Re}\left\{u_0 e^{i(kx_n - \omega t)}\right\} = u_0 \cos(kx_n - \omega t + \varphi)}$$

Условие Борна-Кармана: смещения должны удовлетворять условию цикличности

$$\boxed{u_{n+N} = u_n}$$

Подставим решение :

$$\boxed{u_n = u_0 e^{i(kx_n - \omega t)} = u_0 e^{i(kna - \omega t)}}$$

$$u_{n+N} = u_n e^{i(k(n+N)a-\omega t)} = u_n e^{i(kna-\omega t)} \cdot e^{ikNa} = u_n e^{i(kna-\omega t)} = u_n$$

$$e^{ikNa} = 1$$

$$kNa = 2\pi n, \quad n = (0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

волновой вектор квантуется

$$\boxed{k = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{n}{N}\right)}$$

$$\boxed{-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}}$$

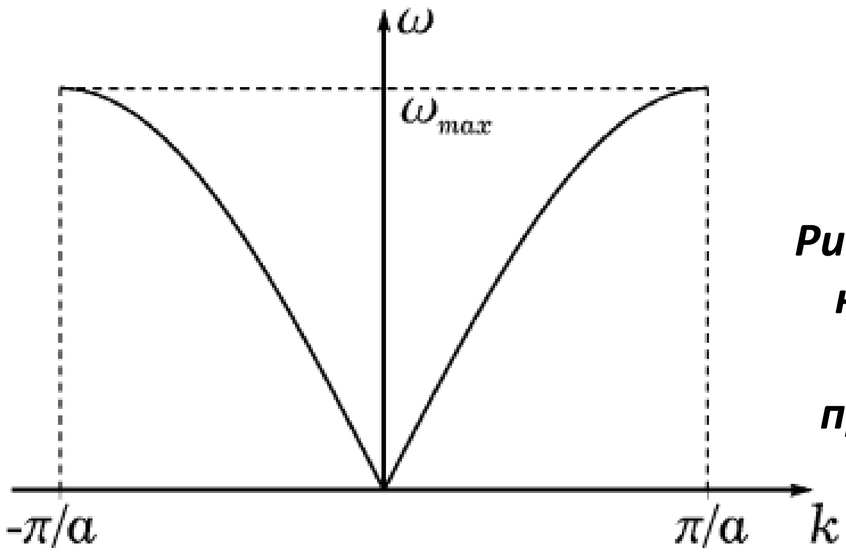


Рис 2. Закон дисперсии колебаний цепочки с одним атомом в примитивной ячейке

Особенности закона дисперсии:

1.Каждому значению волнового числа соответствует определенное значение ω^2.

$$\boxed{\omega = \pm\sqrt{\frac{4\gamma}{M}} \sin\frac{ka}{2}}$$

2. Частота волн, распространяющихся по цепочке, ограничена

$$\boxed{\omega_{\max} = \pm\sqrt{\frac{4\gamma}{M}}}$$

Посмотрим на размерность *γ*

$$[\gamma] = \frac{[F]}{[u]} = \frac{[F][u]}{[u]^2} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

Характерное межатомное расстояние *a* ~ 1А = 10^{-8} см. Характерная энергия – энергия, которую приобретает атом при смещении на расстояние ~ *a*: можно оценить как энергию химической связи, которая по порядку величины равна 10 эВ.

$$\gamma = \frac{1{,}6\cdot 10^{-18}\,\text{Дж}}{10^{-20}\,\text{м}^2} = 160\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{4\gamma}{M}} = \sqrt{\frac{4\cdot 160}{1{,}67\cdot 10^{-27}}} \cong 6\cdot 10^{14}\ \text{с}^{-1}$$

В качестве массы $M_p \approx 1{,}67\cdot 10^{-27}$ кг

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \approx 10^{14}\ \text{Гц}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3\cdot 10^{8}}{10^{14}} = 3\cdot 10^{-6}\ \text{м} = 3\,\text{мкм}$$

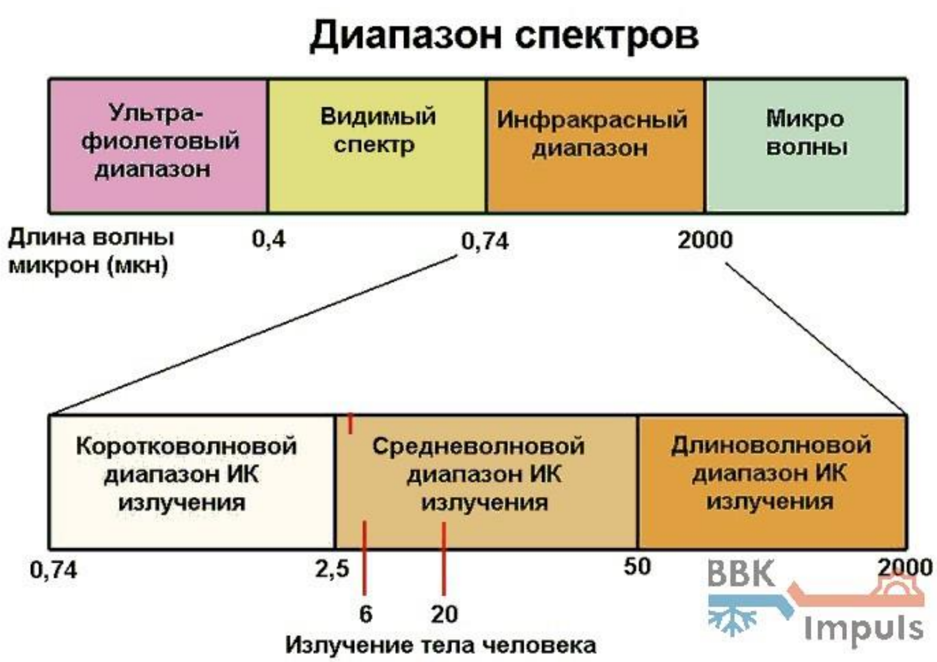
Электромагнитные волны с такой длиной принадлежат инфракрасному диапазону.

При $ka/2 \ll 1$, когда длина волны $\lambda = 2\pi/k$ много больше a, $\sin(ka/2) \approx ka/2$, поэтому:

$$\boxed{\omega = \pm\sqrt{\frac{4\gamma}{M}}\sin\frac{ka}{2}}$$

$$\omega \approx \sqrt{\frac{4\gamma}{M}}\left|\frac{ka}{2}\right| = a\sqrt{\frac{\gamma}{M}}\,|k| = \upsilon|k|$$

$$\upsilon = a\sqrt{\frac{\gamma}{M}}$$



Т.О, длинноволновые колебания – это звуковые волны с линейным законом $\omega = \upsilon k$

Колебания одномерной цепочки называют акустическими.

Каждое нормальное колебание характеризуется своей частотой и энергией. Справедливо говорить об особых квазичастицах – фононах, имеющих энергию, импульс и другие характеристики.

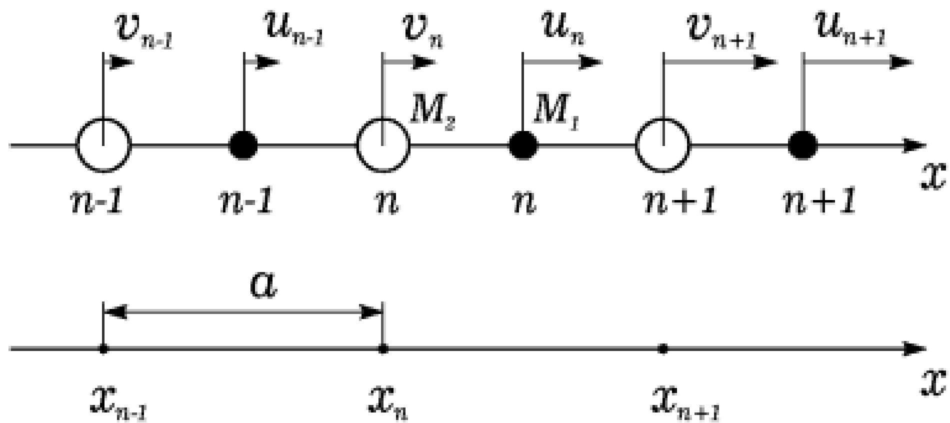
В отличие от фотонов, фононы не могут существовать вне кристалла (поэтому это квазичастицы).

Фонон* – *это квазичастица, квант энергии упругих хаотических (тепловых) колебаний кристаллической решетки, связанный с нормальным колебанием.

Обмен энергией между узлами решетки можно рассматривать как обмен фононами, которые распространяются со скоростью звука.

Цепочка с двумя атомами в ячейке

Рассмотрим колебания цепочки из двух атомов с разными массами: M_1 и M_2, (M_1<M_2). Период цепочки (расстояние между узлами ее решетки Браве) обозначим через a. Будем считать, что ''пружинки'' соединяющие атомы имеют одинаковую жесткость γ.



Закон Ньютона для двух атомов n-й ячейки:

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \gamma(\upsilon_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - \upsilon_{n-1}) = \gamma(\upsilon_{n+1} + \upsilon_n - 2u_n)$$

$$M_2 \frac{d^2 \upsilon_n}{dt^2} = \gamma(u_n - \upsilon_n) - \gamma(\upsilon_n - u_{n-1}) = \gamma(u_{nu} + u_{n-1} - 2\upsilon_n)$$

решение в виде плоской гармонической волны:

$$\boxed{\begin{aligned} u_n &= u_0 e^{i(kx_n - \omega t)} \\ \upsilon_n &= \upsilon_0 e^{i(kx_n - \omega t)} \end{aligned}}$$

получим линейную однородную систему уравнений для u_0 и υ_0:

$$-M_1\omega^2 u_0 = \gamma\left(\upsilon_0 e^{ika} + \upsilon_0 - 2u_0\right)$$

$$-M_2\omega^2 \upsilon_0 = \gamma\left(u_0 + u_0 e^{-ika} - 2\upsilon_0\right)$$

$$\left(2\gamma - M_1\omega^2\right)u_0 - \gamma\left(e^{ika} + 1\right)\upsilon_0 = 0$$

$$\gamma\left(1 + e^{-ika}\right)u_0 + \left(2\gamma - M_2\omega^2\right)\upsilon_0 = 0$$

Система имеет решения, когда определитель равен нулю:

$$4\gamma^2 - 2\gamma \cdot M_2\omega^2 - 2\gamma M_1\omega^2 + M_1 M_2\omega^4 - \gamma^2\left(1 + e^{ika}\right)\left(e^{-ika} + 1\right) = 0$$

$$M_1 M_2\omega^4 - 2\gamma\left(M_2 + M_1\right)\omega^2 + 2\gamma^2\left(1 - \cos ka\right) = 0$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} = \frac{M_2 + M_1}{M_1 M_2}$$

$$\omega^4 - 2\frac{\gamma}{\mu}\omega^2 + \frac{4\gamma^2}{M_1 M_2}\sin^2\frac{ka}{2} = 0$$

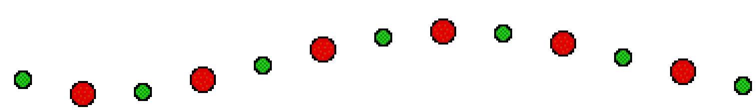
$$\boxed{\begin{gathered}\omega^2 = \frac{\gamma}{\mu} \pm \sqrt{\frac{\gamma^2}{\mu^2} - \frac{4\gamma^2}{M_1 M_2}\sin^2\frac{ka}{2}} \\ \omega^2 = \frac{\gamma}{\mu}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\mu^2}{M_1 M_2}\sin^2\frac{ka}{2}}\right)\end{gathered}}$$

Величина $4\mu^2/(M_1M_2)$ при любых M_1, M_2 не превосходит единицы, поэтому подкоренное выражение всегда неотрицательно.

Решение со знаком "минус"

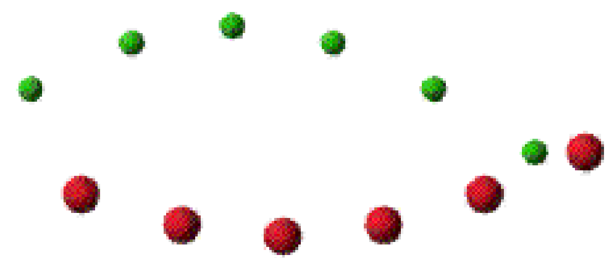
$$\boxed{\begin{gathered}\omega(k) = a\sqrt{\frac{\gamma}{2(M_1 + M_2)}}|k| = \upsilon|k| \\ \upsilon = a\sqrt{\frac{\gamma}{2(M_1 + M_2)}}\end{gathered}}$$

в длинноволновом пределе *ka*<< 1 закон дисперсии линеен, то есть описывает акустические колебания: ветвь называется акустической



Решение со знаком "плюс" ветвь колебаний называется оптической

$$\frac{u_0}{w_0} = \frac{+M_2 \dfrac{4\gamma^2}{\mu^2}}{-M_1 \dfrac{4\gamma^2}{\mu^2}} = -\frac{M_2}{M_1}$$

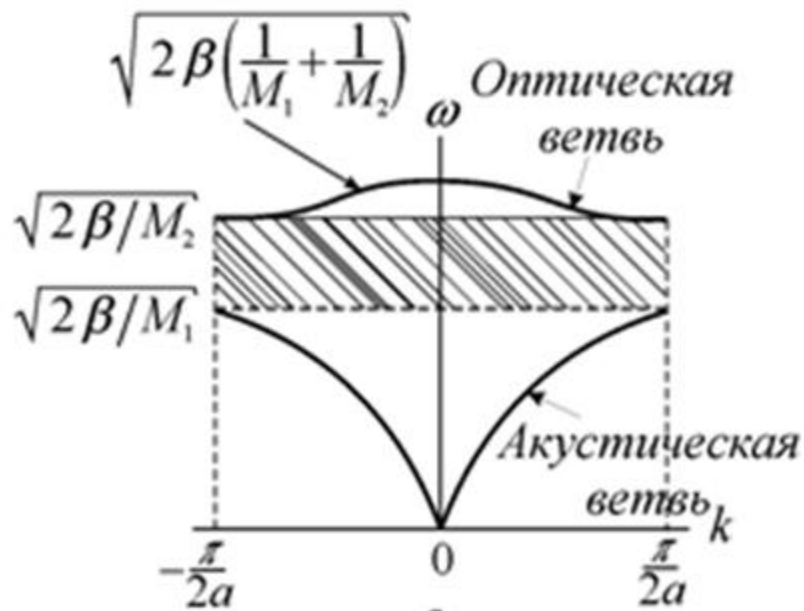


«-» показывает, что соседние атомы колеблются в противофазе

В трехмерном твердом теле возможны как акустические, так и оптические фононы.

частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты акустических фононов

при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы



Квантовая теория Эйнштейна

1. Твердое тело = системы N гармонических осцилляторов
2. Осцилляторы не взаимодействуют
3. Использует классическое распределение Больцмана
4. Энергия осциллятора квантуется

$$\boxed{\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, n = 0, 1, 2, \ldots}$$

- ✓ Из распределения Больцмана вероятность найти осциллятор в состоянии с квантовым числом n

- ✓ Обозначим N_n - число осцилляторов с квантовым числом n $(\sum_n N_n = N)$
- ✓ Средняя энергия на одну молекулу в состоянии т/д равновесия

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{N}\sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n N_n = \sum_{n=0}^{\infty}\varepsilon_n P_n$$

$$P_n = \frac{N_n}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}$$

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Теплоемкость Эйнштейна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

- ✓ **ħω/2 = энергия нулевых колебаний – не вносит вклад в теплоемкость = т.к. не зависит от T**

$$c_{mol} = \frac{\partial U_{mol}}{\partial T}$$

Теория Эйнштейна:

- ✓ **Кристаллическая решетка = N молекул из $3n_a N$ независимых осцилляторов с одинаковой частотой ω**
- ✓ **Внутренняя энергия одного моля $U_{mol} = 3n_a N\langle \varepsilon \rangle$**

$$c_{mol} = 3n_a R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Высокие T: *kT >> hν*

$$e^{\hbar\omega/kT}-1=1+\frac{\hbar\omega}{kT}+\ldots-1\approx\frac{\hbar\omega}{kT}$$

$$\langle\varepsilon\rangle\cong kT$$

$$U\cong 3n_a N_A\langle\varepsilon\rangle$$

$$c_{mol}\cong 3n_a R$$

Значение соответствует закону Дюлонга и Пти

Низкие T: kT << hv

$$e^{h\nu/kT} \gg 1$$

$$\langle \varepsilon \rangle \cong \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}$$

$$c_{mol} \cong 3n_a R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\Bigg|_{T\to 0} \to 0$$

Физический смысл результата:

1. Из-за квантовой дискретности между основным и возбуждёнными уровнями энергии системы осцилляторов существует конечный энергетический зазор hv. Меньшее количество энергии осциллятор принять не в состоянии
2. При T = 0 в системе возбуждений нет – все в основном состоянии
3. При небольшом повышении T тепловой энергии не хватает на преодоление этой щели, только малое количество осцилляторов переходит на й возбужденный уровень = ответственны за малую теплоемкость и поглощение тепловой энергии
4. При высоких T тепловой энергии достаточно для возбуждения многих вышележащих колебательных уровней – дискретность не важна = закон Дюлонга-Пти

теория Дебая

1. Твердое тело = системы N гармонических осцилляторов
2. Осцилляторы взаимодействуют: смещение одного атома из равновесия влечет смещение соседних
3. Кристалл = система N упруго связанных атомов с 3N степенями свободы
4. Использует классическое распределение Больцмана
5. Средняя энергия одного осциллятора

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

6. Из-за связи между атомами частоты колебаний неодинаковые. Существует упругая волна: дойдя до границы кристалла отражается
7. = при наложении прямой и отраженной образуется стоячая волна = одно нормальное колебание решетки
8. Число dN нормальных колебаний в $(\omega, \omega + d\omega)$ велико = $\sum \to \int$

$$U = \int \langle \varepsilon \rangle dN$$

Число колебаний в единице объема

1. **Рассматриваем кристалл, как ящик с длиной l_x**
2. **Стоячая волна в ящике описывается функцией $sin(kx)$, которая должна обращаться в ноль на границах ящика**

$$\Rightarrow k_x = \frac{\pi n_x}{l_x}$$

n_x - нумерует различные стоячие волны вдоль x

3. **Число колебаний на dk_x**

$$\Rightarrow dn_x = \frac{l_x dk_x}{2\pi}$$

2 = избегаем двойного счета стоячих волн при смене k_x на - k_x

$$dn_y = \frac{l_y dk_y}{2\pi}, \quad dn_z = \frac{l_z dk_z}{2\pi}$$

$$dN = dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k$$

$$V = l_x l_y l_z$$

1. **Учтем, что каждой стоячей волне может соответствовать $g = 2s + 1$ поляризаций.**

$$dN = \frac{gV}{(2\pi)^3} d^3k$$

2. **Для перехода к частотам**

$$k = \frac{\omega}{\upsilon}$$

Вывели формулу для прямоугольного объема, но форма не влияет на результат.

$$dk = d\,\frac{\omega}{\upsilon}$$

3. Для применения к звуковым волнам в кристалле учтем, что возможна 1 продольная волна $(\upsilon_{||})$ **и две поперечные волны с разными поляризациями** $(\upsilon_{\perp})$

$$dN = \frac{gV}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

$$dN = \frac{2V}{2\pi^2 \upsilon_{\perp}^3} \omega^2 d\omega + \frac{V}{2\pi^2 \upsilon_{||}^3} \omega^2 d\omega$$

$$dN = \frac{gV}{2\pi^2 \upsilon^3} \omega^2 d\omega$$

$$dN = \frac{2V}{2\pi^2 \upsilon_\perp^3}\omega^2 d\omega + \frac{V}{2\pi^2 \upsilon_\parallel^3}\omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2}{\upsilon_\perp^3} + \frac{V}{\upsilon_\parallel^3}\right)\omega^2 d\omega$$

$$\left\{\frac{3}{\upsilon^2} = \frac{2}{\upsilon_\perp^3} + \frac{V}{\upsilon_\parallel^3}\right\} = V\frac{3}{2\pi^2 \upsilon^3}\omega^2 d\omega$$

Внутренняя энергия

$$U = V\frac{3}{2\pi^2 \upsilon^3}\int_0^{\omega_{\max}}\left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}\right)\omega^2 d\omega$$

ω_{max} - нормальная частота нормальных колебаний : $\int_0^{\omega_{\max}} dN = 3N$

$$3\frac{N}{V} = 3n = \frac{3}{2\pi^2 \upsilon^3}\int_0^{\omega_{\max}}\omega^2 d\omega = \frac{\omega_{\max}^3}{2\pi^2 \upsilon^3}$$

$$\omega_{\max} = \upsilon^3\sqrt{6\pi^2 n}$$

Характеристическая температура Дебая

$$\boxed{T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}}$$

$$\omega_{\max} = \upsilon\sqrt[3]{6\pi^2 n}$$

+ учитывая, что для 1 моль кристалла концентрация атомов

$$n = n_a \frac{N_A}{V}$$

$$U = 9n_a N_A \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_{\max}^2}$$

$$\boxed{c_m = 9n_a R \left(\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} \right)^2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \frac{\omega^4 d\omega}{\omega_{\max}^5}}$$

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

$$c_m = 9n_a R\left(\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}\right)^2 \int_0^{\omega_{\max}} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1\right)^2} \frac{\omega^4 d\omega}{\omega_{\max}^5}$$

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

$$c_m = 9n_a R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{e^x}{\left(e^x-1\right)^2} x^4 dx$$

Теплоемкость кристалла при высоких температурах

При *T*>> *T_D*: $$x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{T_D}{T} << 1$$

Тем более: $$x = \frac{\hbar\omega}{kT} << 1$$

$$e^x \cong 1 + x + \frac{x^2}{2}$$

x^2 << 1, для теплоемкости единицы объема:

$$C_v = 9nk\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{e^x x^4 dx}{\left[e^x - 1\right]^2} = 9kn\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{(1+x)x^4 dx}{\left[1 + x + \frac{x^2}{2} - 1\right]^2} =$$

$$= 9nk\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{(1+x)x^4 dx}{x^2\left[1 + \frac{x}{2}\right]^2} \cong 9kn\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} x^2 dx = 9kn\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\left(\frac{x_{\max}^3}{3}\right) = 3nk$$

молярная теплоемкость:

$$\boxed{C_m = CV\frac{1}{\nu} = 3nV\frac{N_A}{N}k = 3R}$$

Закон «кубов» Дебая

При *T*<< T_D : $$x_{\max}=\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}=\frac{T_D}{T}>>1$$

Теплоемкость единицы объема:

$$C_\nu=9nk\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{x_{\max}}\frac{e^x x^4dx}{\left[e^x-1\right]^2}=9kn\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{e^x x^4dx}{\left[e^x-1\right]^2}=9kn\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 4\frac{\pi^4}{15}$$

для быстро убывающей подынтегральной функции верхний предел ⇒∞, а интеграл интегрированием по частям сводится к табличному:

$$\int_0^{\infty}\frac{x^4d\left(e^x-1\right)}{\left[e^x-1\right]^2}=-\int_0^{\infty}x^4d\left(\frac{1}{e^x-1}\right)=-\underbrace{\left.\frac{x^4}{e^x-1}\right|_0^{\infty}}_{=0-0}+4\int_0^{\infty}\frac{x^3dx}{e^x-1}=4\frac{\pi}{15}$$

молярная теплоемкость:

$$\boxed{C_\nu=CV\frac{1}{\nu}=9nV\frac{N_A}{N}k=9R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 4\frac{\pi^4}{15}=\frac{12\pi^4}{5}R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3}$$