

Wykład 3

Doświadczalne metody badania fononów

Dla badania widma drgań sieci krystalicznej stosują metody oparte na niesprężystym rozpraszaniu fal elektromagnetycznych albo fal de Broglie'a neutronów i atomów. Niesprężyste rozpraszanie fal elektromagnetycznych z zakresu obszaru widzialnego w przypadku oddziaływania z fononami optycznymi jest znane jako *rozpraszanie Ramana*, natomiast rozpraszanie wskutek oddziaływania z fononami akustycznymi nazywają *rozpraszaniem Brillouina*.

Rozważmy uproszczoną teorię rozpraszania promieniowania na strukturach okresowych zmiennych w czasie. Zaczniemy od wyprowadzonej na wykładzie 2 amplitudy fali rozproszonej

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} dV . \quad (3.1)$$

Tu $\vec{K} = \vec{k}_p - \vec{k}_{p0}$ jest różnica wektorów falowych promieniowania rozproszonego \vec{k}_p i promieniowania padającego \vec{k}_{p0} . $\rho(\vec{r})$ czynnik rozpraszający, który zależy od struktury atomu rozpraszającego promieniowanie.

Dla uproszczenia obliczeń założmy, że sieć krystaliczna zawiera tylko takie same atomy, które są cząstkami punktowymi, a zatem zakładamy, że

$$\rho(\vec{r}) \propto \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) . \quad (3.2)$$

Tu wektor \vec{r}_n określa położenie n -go atomu w sieci, a $\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)$ jest delta funkcją Diraca.

Po podstawieniu (3.2) do (3.1) znajdujemy

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} . \quad (3.3)$$

Wskutek drgań termicznych atomów wektory \vec{r}_n będą funkcjami czasu

$$\vec{r}_n(t) = \vec{r}_{n0} + \vec{u}_n(t) . \quad (3.4)$$

Tu wektor \vec{r}_{n0} określa położenie równowagi atomu, a wektor \vec{u}_n - wychylenie n - go atomu z tego położenia. Uwzględniając (3.4) i przypuszczając, że przemieszczenia \vec{u}_n są małe, ze wzoru (3.3) otrzymujemy

$$\begin{aligned} A_B &\propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot e^{-i\vec{K} \cdot \vec{u}_n(t)} \\ &\approx e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot [1 - i\vec{K} \cdot \vec{u}_n(t) + \dots] \cdot \\ &\approx A_{B0} - iA_{Br} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Tu

$$A_{B0} \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \quad (3.6)$$

amplituda rozproszenia w przypadku sieci sztywnej, a

$$A_{Br} \propto e^{-i\omega_0 t} \cdot \sum_n e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot \vec{K} \cdot \vec{u}_n(t) \quad (3.7)$$

dodatkowy człon, związany z drganiami sieci krystalicznej.

W przybliżeniu harmonicznym przemieszczenia \vec{u}_n , jak było udowodniono wcześniej, są falami płaskimi

$$\vec{u}_n(t) = \vec{u}_n \cdot e^{\pm i[\vec{k} \cdot \vec{r}_{n0} - \omega(\vec{k})t]} \quad (3.8)$$

Po podstawieniu (3.8) do (3.7) znajdujemy

$$A_{Br} \propto \sum_n \vec{K} \cdot \vec{u}_n e^{-i(\vec{K} \mp \vec{k}) \cdot \vec{r}_{n0}} \cdot \exp\{-i[\omega_0 \pm \omega(\vec{k})]t\} \quad (3.9)$$

Ze wzoru (3.9) wynika, że częstotliwość fali rozproszonej ω różni się od częstotliwości fali padającej dokładnie o częstość fali, określającej drgania sieci krystalicznej

$$\omega = \omega_0 \pm \omega(\vec{k}) \quad (3.10)$$

Wcześniej widzieliśmy, że dla tego żeby powstała wiązka rozproszona wektory $(\vec{K} \mp \vec{k})$ muszą być równe wektorowi \vec{q} sieci odwrotnej

$$\vec{K} \mp \vec{k} \equiv \vec{k}_p - \vec{k}_{p0} \mp \vec{k} = \vec{q} . \quad (3.11)$$

Związki (3.10) i (3.11) mają prostą fizyczną interpretację. Pomnóżmy równania (3.10) oraz (3.11) przez stałą Plancka \hbar

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega(\vec{k}) , \quad (3.12)$$

$$\hbar\vec{k}_p - \hbar\vec{k}_{p0} \mp \hbar\vec{k} = \hbar\vec{q} . \quad (3.13)$$

Pierwsze z tych równań możemy interpretować jako prawo zachowania energii. Znak minus w tym równaniu odpowiada wzbudzeniu przez fale padającą drgań sieci krystalicznej. Znak plus oznacza, że energia drgań sieci zostaje przekazana fale rozproszonej. Drugie z tych równań możemy interpretować jako prawo zachowania pędu (ściśle mówiąc, kwazipędu). Niech promieniowanie rozpraszające jest falą elektromagnetyczną. Wtedy w równaniu (3.13) $\hbar\vec{k}_p$ jest pędem fotonu promieniowania rozproszonego, a $\hbar\vec{k}_{p0}$ - pędem fotonu promieniowania padającego. Człony $\hbar\vec{k}$ oraz $\hbar\vec{q}$ mają wymiar pędów i mogą być traktowane jako kwazipędy kwazicząstek, odpowiadających drganiom sieci krystalicznej. Te "cząstki" nazywamy *fononami*. To nie są cząstki rzeczywiste, takie jak elektron albo foton, ponieważ oni istnieją tylko w sieci krystalicznej i nie mogą istnieć w próżni. Oprócz tego kwazipędy fononów są określone z dokładnością do dowolnego wektora sieci odwrotnej i nie mają nic wspólnego z pędami pojedynczych atomów w sieci krystalicznej. Stąd właśnie fonony nazywamy kwazicząstkami.

Równania (3.12) i (3.13), określające niesprężyste rozpraszanie promieniowania, mogą być wykorzystane do doświadczalnego badania krzywych dyspersji fononów. W obszarze częstości światła widzialnego ($7,7 \cdot 10^3 \text{ \AA} > \lambda > 3,8 \cdot 10^3 \text{ \AA}$) największa zmiana wektora falowego wynosi

$$2k_0 = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} . \quad (3.14)$$

Wektor sieci odwrotnej kryształu ma długość rzędu 2 \AA^{-1} , a zatem zmiana wektora falowego fali świetlnej po rozpraszaniu niesprężystym na fononach sieci krystalicznej wynosi 10^{-3} wektora sieci odwrotnej. Z tego powodu rozpraszanie ramanowskie nadaje się tylko dla badania drgań

sieci o wektorach falowych znajdujących się w pobliżu środka pierwszej strefy Brillouina (czyli około $\vec{k} = 0$).

Dla fal rentgenowskich $100 \text{ \AA} > \lambda > 1.0 \text{ \AA}$ oraz dla neutronów termicznych produkowanych w reaktorach jądrowych sytuacja jest nieco lepsza, ponieważ przekaz wektora falowego tutaj może być rzędu wektora sieci odwrotnej. Obecnie właśnie niesprężyste rozpraszanie termicznych neutronów, a czasami i fal rentgenowskich, wykorzystują do określenia krzywych dyspersji fononów.

Defekty sieci krystalicznej i fonony zlokalizowane

Dotychczas drgania sieci krystalicznej rozważaliśmy zakładając, że kryształ jest idealną krystalograficzną strukturą. Drgania w takiej idealnej sieci rozchodzą się w postaci fal nietłumionych harmonicznym. W rzeczywistym kryształe zawsze istnieje naruszenie regularności rozkładu atomów. Takie naruszenia okresowości rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej nazywamy *defektami sieci krystalicznej*.

Obecność w kryształe defektów sieci krystalicznej, powodują pojawienie się fal, których amplituda maleje wykładniczo w miarę oddalania się od defektu. Takie zlokalizowane przestrzennie fale noszą nazwę *fononów zlokalizowanych*. Jeżeli defektami sieci są atomy domieszkowe to fonony zlokalizowane odpowiadające tym defektom nazywamy *fononami domieszkowymi*. Powierzchnie kryształu są również makroskopowymi defektami kryształu i powodują pojawienie się fal, amplituda których maleje jedynie w kierunku prostopadłym do powierzchni kryształu, ale w płaszczyznach równoległych do niej pozostaje stała. Takie zlokalizowane fale przesunięć atomów noszą nazwę *fononów powierzchniowych*.

Rozważmy powstawanie fononów zlokalizowanych na przykładzie łańcucha jednoatomowego, zawierającego, jako defekt, izotop pierwiastka podstawowego tworzącego kryształ. Atom izotopu różni się od pozostałych atomów tylko masą jądra, a zatem możemy uważać, że wiązania sprężyste atomu domieszkowego z sąsiednimi atomami są takie same, jak wiązania między atomami tworzącymi kryształ. Niech atom izotopu o masie M zajmuje węzeł, pokrywający się z początkiem układu współrzędnych. Przyjmując znów, że oddziaływanie zachodzi tylko pomiędzy najbliższymi sąsiadami, zapiszmy równania ruchu dla sieci krystalicznej w postaci

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_0 &= f \cdot (u_1 + u_{-1} - 2u_0) , \\ m\ddot{u}_1 &= f \cdot (u_2 + u_0 - 2u_1) , \end{aligned} \tag{3.15}$$

$$m\ddot{u}_2 = f \cdot (u_3 + u_1 - 2u_2) ,$$

...

Tu m - masa atomów, tworzących kryształ; f - stała sprężenia atomów.

Jako szczególne rozwiązanie tego układu równań poszukujemy rozwiązanie w postaci fal tłumionych

$$u_n(t) = u(0) \cdot e^{-\gamma|n| - i\omega t} . \quad (3.16)$$

Po podstawieniu (3.16) do układu równań (3.15) otrzymujemy dwa niezależne równania na niewiadome γ i ω

$$-\omega^2 = \frac{2f}{M} \cdot (e^{-\gamma} - 1) , \quad (3.17a)$$

$$-\omega^2 = \frac{f}{m} \cdot (e^{-\gamma} + e^{\gamma} - 2) . \quad (3.17b)$$

Eliminując w równaniach (3.17) ω^2 , przez podzielenie obu równań stronami, otrzymujemy

$$\frac{2m}{M} \frac{e^{-\gamma} - 1}{e^{-\gamma} + e^{\gamma} - 2} = 1 . \quad (3.18)$$

Mnożąc mianownik i licznik (3.18) przez e^{γ} otrzymujemy

$$e^{\gamma} = 1 - \frac{2m}{M} . \quad (3.19)$$

Biorąc pod uwagę (3.19) ze wzoru (3.17) znajdujemy następujący wzór na częstość drgań tłumionych ω_d

$$\omega_d^2 = \frac{4fm}{M(2m - M)} = \frac{4fm}{m^2 - (m - M)^2} . \quad (3.20)$$

Wykres zależności ω_d od masy M atomu domieszkowego jest przedstawiony na rys.3.1. Z tego rysunku widać, że częstość drgań domieszkowych ω_d jest zawsze większa od częstości maksymalnej drgań łańcucha jednoatomowego ($M = m$)

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4f}{m}}$$

i może osiągać bardzo duże wartości jeżeli $M \ll m$ alb $2m > M \gg m$.

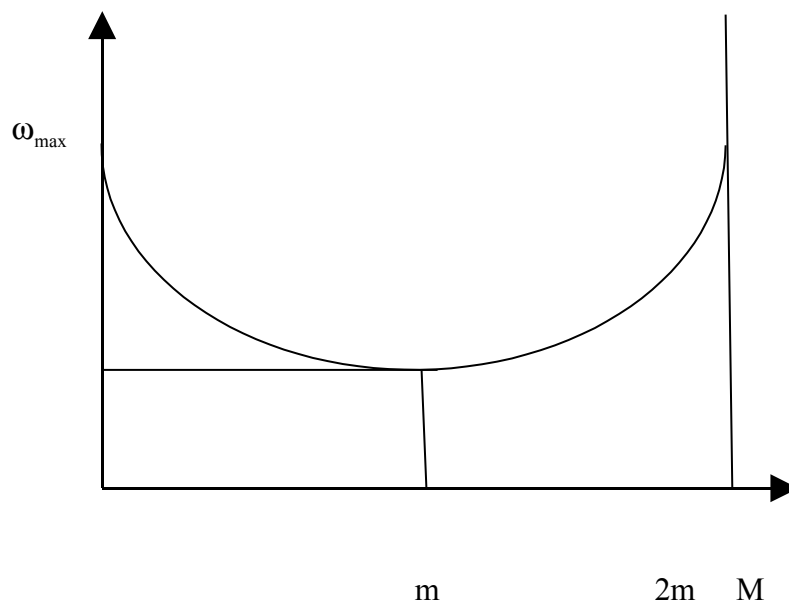
Jeżeli $M > 2m$, to ze wzoru (3.20) znajdujemy, że częstość ω_d musi być wielkością zespoloną, czyli

$$\omega_d = \text{Re}(\omega_d) - i|\text{Im}(\omega_d)|. \quad (3.21)$$

Po postawieniu (3.21) do (3.16) otrzymujemy

$$u_n(t) = u(0) \cdot e^{-\gamma|n| - |\text{Im}(\omega_d)|t} \cdot e^{-i \text{Re}(\omega_d)t}. \quad (3.22)$$

Ze wzoru (3.22) wynika, że atomy domieszkowy o masie $M > 2m$ powodują zanik drgań zlokalizowanych (czynnik $\exp[-|\text{Im}(\omega_d)|t]$ we wzorze (3.22)), a zatem atomy domieszkowe o zbyt dużej masie nie są źródłem fononów zlokalizowanych.



Rys.3.1. Zależność częstości drgań domieszkowych od masy atomu domieszkowego

Układ równań (3.15) dopuszcza również rozwiązania odpowiadające zwykłym niegasnącym falom – fononom.

Ciepne właściwości kryształów

Prawo Dulonga – Petita . Model Einsteina. Statystyka Bosego - Einsteina

W roku 1819 francuscy fizycy P.Dulong i A.Petita wykryli, że w temperaturach pokojowych (i wyższych) *molowe ciepło właściwe ciał stałych nie zależy od temperatury i dla wszystkich ciał jest równe* $C_v = 3R$. Tu $R = N_A k$ jest stała gazowa, k - stała Boltzmannna; N_A - liczba Avogadra. Prawo Dulonga – Petita znajduje proste objaśnienie w ramach uproszczonego modelu Einsteina drgań sieci krystalicznej. Zgodnie z tym modelem energia sprężysta kryształu zawierającego N atomów składa się z energii $3N$ normalnych drgań – fononów, o tej samej częstotliwości ω . Energią każdego z fononów określona jest wzorem dla oscylatora harmonicznego

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) . \quad (3.23)$$

Ponieważ mamy do czynienia z zespołem takich samych fononów, nie możemy jednoznacznie powiedzieć, który z fononów znajduje się w określonym stanie o energii E_n . Zamiast tego możemy tylko określić prawdopodobieństwo P_n znalezienia oscylatora w stanie E_n . W mechanice statystycznej udowodniono, że prawdopodobieństwo tego, że energia oscylatora wynosi E_n jest dane *rozkładem Boltzmannna* (znanym także jako *rozkład kanoniczny*)

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/kT} . \quad (3.24)$$

Tu T - temperatura kryształu, a Z jest tak zwana *suma statystyczna*:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT} . \quad (3.25)$$

Suma statystyczna odgrywa ważną rolę w fizyce statystycznej, ponieważ wiele wielkości statystycznych w prosty sposób wyraża się przez sumę statystyczną. Na przykład średnia wartość energii oscylatora, określona wzorem

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{Z} , \quad (3.26)$$

gdzie $\beta = 1/kT$, łatwo może być zapisana, przez sumę statystyczną, w postaci

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z . \quad (3.27)$$

Przed tym jak znaleźć średnią energią oscylatora (3.23), zauważmy, że ze wzoru (3.23) wynika, iż średnia energia oscylatora wynosi

$$\langle E \rangle = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right) . \quad (3.28)$$

Tu

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_n n \cdot e^{-\beta E_n}}{Z} , \quad (3.29)$$

jest wartość oczekiwanej liczby kwantowej n oscylatora będącego w równowadze termicznej w temperaturze T .

Obliczymy teraz średnią energią jednego oscylatora (3.23), korzystając ze wzoru (3.27).

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{e^{-\hbar \omega \beta / 2}}{1 - e^{-\hbar \omega \beta}} . \quad (3.30)$$

Po podstawieniu (3.30) do (3.27) otrzymujemy

$$\langle E \rangle = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle\right) . \quad (3.31)$$

Tu przez $\langle n \rangle$ oznaczyliśmy

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} . \quad (3.32)$$

Wielkość $\langle n \rangle$, określona wzorem (3.32), możemy rozważać jako średnią liczbę wzbudzonych fononów o energii $\hbar\omega$ w temperaturze T . Ze wzoru (3.32) wynika, że przy $T \rightarrow 0$ mamy $\langle n \rangle \rightarrow 0$. Natomiast, przy $kT \gg \hbar\omega$ mamy $\langle n \rangle \rightarrow \infty$. Rozkład (3.32) określający średnią liczbę cząstek w danym stanie, gdy nie ma ograniczenia na tą liczbę, nosi nazwę *rozkładu* (albo

statystyki) Bosego – Einsteina. Cząstki podlegające statystyce Bosego – Einsteina nazywamy bozonami. Z mechaniki kwantowej wiemy, że wszystkie cząstki o całkowitym spinie są bozonami. Więc termicznie wzbudzony gaz fononów jest przykładem idealnego gazu bozonów.

Zastosujemy teraz wzór (3.32) do obliczenia ciepła właściwego gazu fononów. Rozważmy najpierw przypadek bardzo wysokich temperatur ($kT \gg \hbar\omega$). W temperaturach wysokich $e^{\hbar\omega/kT} \approx 1 + \hbar\omega/kT$, a zatem średnia liczba fononów jest równa: $\langle n \rangle \approx kT/\hbar\omega \gg 1$. Po podstawieniu tego wyniku do (3.31) otrzymujemy, że średnia energia jednego oscylatora wynosi $\langle E \rangle \approx kT$, a dla układu $3N$ oscylatorów - $U = 3N\langle E \rangle = 3NkT$. Ponieważ pojemność cieplna C_v przy stałej objętości ciała jest określona wzorem

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (3.33)$$

otrzymujemy

$$C_v = 3Nk. \quad (3.34)$$

Dla jednego mola substancji liczba N jest równa liczbie Avogadra N_A , a $N_A k = R$, gdzie R - stała gazowa. Więc dla jednego mola substancji ze wzoru (3.34) otrzymujemy

$$C_v = 3R, \quad (3.35)$$

co jest zgodne z prawem Dulonga – Petita.

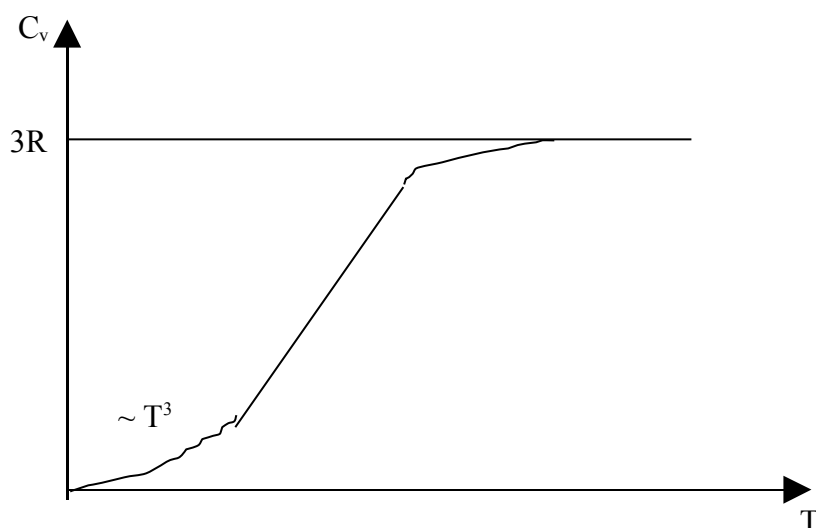
Z doświadczeń wynika, jednak, że w niskich temperaturach (rzędu kilkanaście Kelwinów) C_v staje się zależec od temperatury (rys.3.2), będąc proporcjonalną do T^3 , przy czym współczynnik proporcjonalności zależy od budowy ciała.

Rozważmy teraz przypadek bardzo niskich ($kT \ll \hbar\omega$) temperatur. Pomijając we wzorze (3.32) w mianowniku jedynkę, ze wzoru (3.31) mamy

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar\omega + \hbar\omega \cdot e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (3.36)$$

Korzystając ze wzoru (3.36) dla molarnej pojemności cieplnej – ciepła właściwego, otrzymujemy

$$C_v = \frac{d(3N_A \langle E \rangle)}{dT} = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (3.37)$$



Rys.3.2. Zależność sieciowego ciepła właściwego od temperatury

Łatwo udowodnić, że C_v zmierza do zera, gdy temperatura dąży do zera. Zbieżność ta jest jednak silniejsza niż doświadczalna. Nie zgodność modelu Einsteina z danymi doświadczalnymi przy niskich temperaturach wynika z założenia jednakowej częstości drgań fononów. Jest to dobre założenie dla fononów optycznych, które są wzbudzone przy wysokich temperaturach. Z tego mamy zgodność teorii i eksperymentu przy wysokich temperaturach. Przy niskich temperaturach natomiast są wzbudzone przede wszystkim fonony akustyczne, mające mniejszą energię. Częstości drgań fononów akustycznych leżą w znacznie szerszym zakresie, a zatem założenie jednakowej częstości drgań fononów przy niskich temperaturach źle opisuje rzeczywistość.

Model Debye'a. Widmo drgań sieci krystalicznej

Debye udoskonalił model Einsteina zakładając, że

1. częstości drgań fononów są proporcjonalne do wartości wektora falowego

$$\omega = v|\vec{k}| ; \quad (3.38)$$

Założenie to jest zadowalające tylko przy bardzo niskich temperaturach, dla których wzbudzone są tylko długofalowe fonony ($k \rightarrow 0$);

2. jednemu wektorowi falowemu odpowiadają trzy fonony, spolaryzowane we wzajemnie prostopadłych kierunkach. Prędkości v fononów obu typów polaryzacji mogą być różne. Nawet przy tych upraszczających założeniach obliczenie średniej energii drgań sieci

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega(\vec{k})/kT} - 1} \right) \quad (3.39)$$

jest procedurą praktycznie niewykonalną. Dla obliczenia (3.39) Debye sprowadził sumowanie w (3.39) do całkowania, wprowadzając *widmo drgań sieci* $D(\omega)$. Zamiana ta jest usprawiedliwiona dużą gęstością wektorów falowych \vec{k} w pierwszej strefie Brillouina.

Zdefiniujemy funkcję $D(\omega)$ taką, że $D(\omega)d\omega$ określa liczbę fononów o częstościach leżących w przedziale $(\omega, \omega + d\omega)$. Wprowadzenie funkcji $D(\omega)$ daje możliwość zapisać wzór (3.39) w postaci całki

$$\langle E \rangle = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} D(\omega) d\omega . \quad (3.40)$$

Tu pominęliśmy w (3.39) mało znaczącą energię drgań zerowych.

Obliczenie funkcji gęstości stanów $D(\omega)$ wymaga całkowitego rozwiązania równań ruchu dla drgań sieci krystalicznej. Bardzo przybliżoną formułę na widmo $D(\omega)$ znajdujemy, jeżeli w ślad za Debyem przyjmiemy, że *pierwszą strefę Brillouina, która ogranicza obszar dozwolonych wartości wektora falowego \vec{k} , możemy zastąpić kulą o takiej samej objętości*. Promień kuli Debye'a obliczymy następująco. W pierwszej strefie Brillouina istnieje dokładnie N dozwolonych wektorów falowych \vec{k} , gdzie N - liczba komórek elementarnych w kryształ. Objętość pierwszej strefy Brillouina wynosi $\Omega = 8\pi^3 / V_0 = (8\pi^3 / V) \cdot N$, gdzie V_0 objętość komórki elementarnej; V - objętość kryształu. A zatem, w strefie Brillouina wektory falowe \vec{k} są rozłożone z gęstością $\rho = N / \Omega \equiv V / (8\pi^3)$. Zakładając, że dla kuli Debye'a wektory falowe \vec{k} są rozłożone z taką samą gęstością, a całkowita liczba dozwolonych wektorów wynosi N , dla określenia promienia kuli Debye'a k_D otrzymujemy równanie

$$N = \frac{V}{8\pi^3} \cdot \left(\frac{4}{3} \pi k_D^3 \right). \quad (3.41)$$

Skąd

$$k_D = \left(\frac{6\pi^2}{V_0} \right)^{1/3}. \quad (3.42)$$

Znajdziemy teraz liczbę dn wektorów falowych, długości których leżą w przedziale $(k, k + dk)$. Podzielimy kulę Debaye'a na warstwy sferyczne o grubości dk . Objętość warstwy o promieniu k i grubości dk jest równa $dV = d(4\pi k^3/3) = 4\pi k^2 dk$. Ponieważ objętość kuli Debye'a wynosi $(4\pi k_D^3/3)$, to liczba dn wektorów falowych, długości których leżą w przedziale $(k, k + dk)$ jest równa

$$dn = \frac{4\pi k^2 dk}{(4\pi k_D^3/3)} = \frac{3k^2}{k_D^3} dk . \quad (3.43)$$

Zgodnie z założeniem (3.38), znajdujemy

$$k^2 dk = \frac{\omega^2}{v^3} d\omega , \quad (3.44)$$

a zatem

$$dn \equiv D(\omega)d\omega = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} d\omega . \quad (3.45)$$

Tu

$$\omega_D = v \cdot k_D \quad (3.46)$$

nosi nazwę *częstości Debye'a* i jest to maksymalna częstość drgań cieplnych.

Wprowadzając oznaczenie (*temperaturę Debye'a*)

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \quad (3.47)$$

i biorąc pod uwagę (3.45), zapiszmy wzór (3.40) w postaci

$$\langle E \rangle = \frac{3(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx . \quad (3.48)$$

Tu $x = \hbar\omega/kT$, a $x_D = \hbar\omega_D/kT = T_D/T$.

Analityczne obliczenie całki możliwe jest tylko w przypadku bardzo wysokich, albo bardzo niskich temperatur. Dla pośrednich wartości temperatur wartość tej całki jest podana w tablicach funkcji specjalnych.

W przypadku bardzo wysokich temperatur $kT \gg \hbar\omega_D$, czyli $T \gg T_D$, przedział całkowania jest bardzo mały i na całej jego długości jest słuszne przybliżenie: $e^x \approx 1+x$. Wtedy ze wzoru (3.48) otrzymujemy

$$\langle E \rangle \approx \frac{3(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \frac{x_D^3}{3} = kT, \quad (3.49)$$

co pokrywa się ze wzorem otrzymanym przez nas dla modelu Einsteina.

W przypadku bardzo niskich temperatur $kT \ll \hbar\omega_D$, czyli $T \ll T_D$, górny przedział całkowania możemy przesunąć do nieskończoności. Wtedy ze wzoru (3.48) otrzymujemy

$$\langle E \rangle \approx \frac{3(kT)^4}{(\hbar\omega_D)^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^4 k}{5} \cdot \frac{T^4}{T_D^3}. \quad (3.50)$$

Tu uwzględniliśmy, że $\int_0^\infty x^3 dx / (e^x - 1) = \pi^4 / 15$.

Dla układu $3N_A$ oscylatorów energia średnia wynosi

$$U = 3N_A \langle E \rangle = \frac{3N_A k \pi^4}{5} \frac{T^4}{T_D^3}, \quad (3.51)$$

skąd dla ciepła właściwego otrzymujemy

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4}{5} N_A k \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (3.52)$$

Otrzymana proporcjonalność przy niskich temperaturach C_v do T^3 jest zgodna z danymi doświadczalnymi i ten wynik jest jednym z najważniejszych sukcesów wczesnej fizyki ciała stałego.

Zadania do Wykładu 3

3.1. Z badań dyfrakcyjnych kryształu wynika, że ze wzrostem temperatury kryształu maleje natężenie linii rozproszonej. Wytlumaczyć ten fakt, zakładając, że za to odpowiedzialne są drgania atomów.

3.2. Wyprowadzić wzory na funkcję gęstości stanów dla łańcucha jednoatomowego zakładając, że $\omega = v \cdot k$. Określić częstotliwość Debye'a.

3.3. Wyprowadzić wzory na funkcję gęstości stanów dla sieci kwadratowej zakładając, że $\omega = v \cdot k$. Określić częstotliwość Debye'a.

3.4. Korzystając z wyników zadań 3.2 i 3.3 wyprowadzić wzory na molowe ciepło właściwe.

3.5. Oblicz średnią energię termiczną i ciepło właściwe układu o dwóch poziomach energetycznych E_1 i E_2 ($E_2 > E_1$).

3.6. Oblicz średnią energię termiczną i pojemność cieplną ciała zawierającego N_1 oscylatorów harmonicznym o częstości ω_1 i N_2 oscylatorów harmonicznym o częstości ω_2 przy $kT \gg \omega_1, \omega_2$.

Odpowiedź:

$$C_v = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{N_1 + N_2}{N_A} R .$$