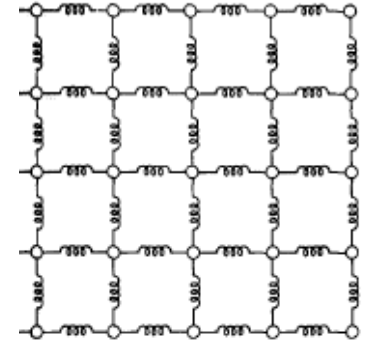


Statistická termodynamika krystalů

Monoatomický krystal

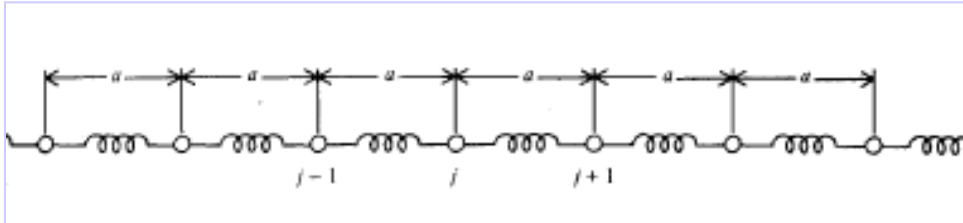
„Ideální krystal“:
*Pravidelně uspořádané hmotné
body spojené pružinami*



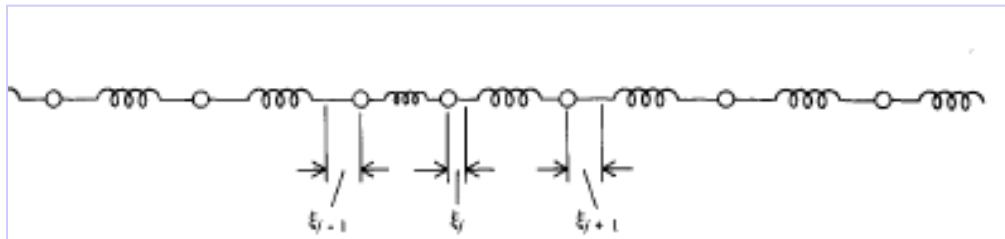
Meziatomové interakce – reprezentovány silovou konstantou pružiny
Rovnovážné polohy atomu – minima na PES

Každý atom vibruje okolo své rovnovážné polohy

Příklad: jednorozměrný krystal – výchylky od rovnováhy $\{\xi_i\}$



$$U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = U(0, 0, \dots, 0) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_0 \xi_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots$$



$$k = 6\pi/6a \quad \lambda = 2.00a \quad \omega_k = 2.00\omega$$



$$k = 5\pi/6a \quad \lambda = 2.40a \quad \omega_k = 1.93\omega$$



$$k = 4\pi/6a \quad \lambda = 3.00a \quad \omega_k = 1.73\omega$$



$$k = 3\pi/6a \quad \lambda = 4.00a \quad \omega_k = 1.41\omega$$



$$k = 2\pi/6a \quad \lambda = 6.00a \quad \omega_k = 1.00\omega$$



$$k = \pi/6a \quad \lambda = 12.00a \quad \omega_k = 0.52\omega$$



$$U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = U(0, 0, \dots, 0) + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_0 \xi_j + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots$$

$$U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = U(0, 0, \dots, 0) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{ij} \xi_i \xi_j$$

Harmonická aproximace – $U(\xi_i)$ je kvadratickou funkcí – „rozumná“ aproximace
 Silové konstanty – k_{ij}

$U(0, 0, \dots, 0)$ – závisí na mřížkové konstantě $\rightarrow$ je funkcí hustoty $\rho = V/N$:

$$\rightarrow U(\mathbf{0}, \rho)$$

$$\rightarrow U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$$

$$\rightarrow k_{ij}$$

Závisí na ρ

$\neq 0$

„Coupled harmonic osc.“

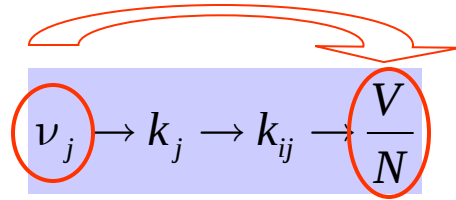
3N-6 nezávislých vib. modů
 $\sim 3N$

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_j}{\mu_j} \right)^{1/2}$$

Přechod do normálních souřadnic

k_j a μ_j jsou „efektivní“ silová konstanta a „efektivní“ redukovaná hmotnost

Vibrační problém monoatomického krystalu: převeden na $3N$ nezávislých harmonických osc. Frekvence jednotlivých osilátorů – závisí na hmotnostech, silových konst. a topologii krystalu (komplikovaná funkce).



Frekvence normálních módů závisí na hustotě !

Partiční funkce monoatomického krystalu:

$$Q\left(\frac{V}{N}, T\right) = e^{-U(\mathbf{0}; \rho)/kT} \prod_{j=1}^{3N-6} q_{\text{vib}, j}$$

(žádné rotační a translační stupně volnosti)
(rozlišitelné atomy !)

Vibrační partiční funkce – harmonický oscilátor

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\omega_n = 1$$

Degenerace vibračních hladin

Nulovou energii definuje jako $-D_e$

$$q_{vib}(T) = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu n} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$\overline{E}_v = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} = Nk\Theta_v \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} \right)$$

$\Theta_v = h\nu / k$ Vibrační teplota – typicky 10^3 K – uvažujeme pouze první člen

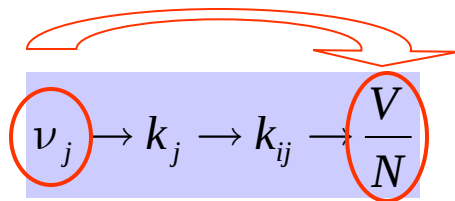
Populace vibračních stavů:

$$f_n(T) = \frac{e^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{q_{vib}}$$

Frakce molekul ve vibračně vzbuzeném stavu:

$$f_{n>0}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(T) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{q_{vib}} = 1 - f_0 = e^{-\beta h\nu} = e^{-\Theta_v/T}$$

Vibrační problém monoatomického krystalu: převeden na $3N$ nezávislých harmonických osc. Frekvence jednotlivých osilátorů – závisí na hmotnostech, silových konst. a topologii krystalu (komplikovaná funkce).



Frekvence normálních módů závisí na hustotě !

Partiční funkce monoatomického krystalu:

$$Q\left(\frac{V}{N}, T\right) = e^{-U(\mathbf{0}; \rho)/kT} \prod_{j=1}^{3N-6} q_{vib,j}$$

(žádné rotační a translační stupně volnosti)
(rozlišitelné atomy !)

$$q_{vib} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

$$Q\left(\frac{V}{N}, T\right) = \prod_{j=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_j/2kT}}{1 - e^{-h\nu_j/kT}} e^{-U(\mathbf{0}; \rho)/kT}$$

Obrovské množství vibračních módů ($3N$) – spojitě rozložení od 0 do ν_{max}

Zavedeme „frekvenční hustotu“ $g(\nu)d\nu$ – počet frekvencí normálních vibračních módů v intervalu $(\nu, \nu+d\nu)$

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$



$$Q\left(\frac{V}{N}, T\right) = \prod_{j=1}^{3N} \frac{e^{-h\nu_j/2kT}}{1 - e^{-h\nu_j/kT}} e^{-U(\mathbf{0};\rho)/kT}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$-\ln Q = \frac{U(\mathbf{0};\rho)}{kT} + \int_0^\infty \left[\ln(1 - e^{-h\nu/kT}) + \frac{h\nu}{2kT} \right] g(\nu) d\nu$$

„Normovací“ podmínka:

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 3N$$

Najdeme-li dobrou aproximaci ke $g(\nu)$, můžeme počítat TD vlastnosti

$$E = U(\mathbf{0};\rho) + \int_0^\infty \left[\frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})} + \frac{h\nu}{2} \right] g(\nu) d\nu$$

$$C_V = k \int_0^\infty \frac{(h\nu/kT)^2 e^{-h\nu/kT} g(\nu) d\nu}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2}$$

Téměř exaktní (pouze harmonická aproximace) – komplikace v $g(\nu)$

=> Různé přístupy k $g(\nu)$

I. Klasická termodynamika

Dulongův-Petitův zákon

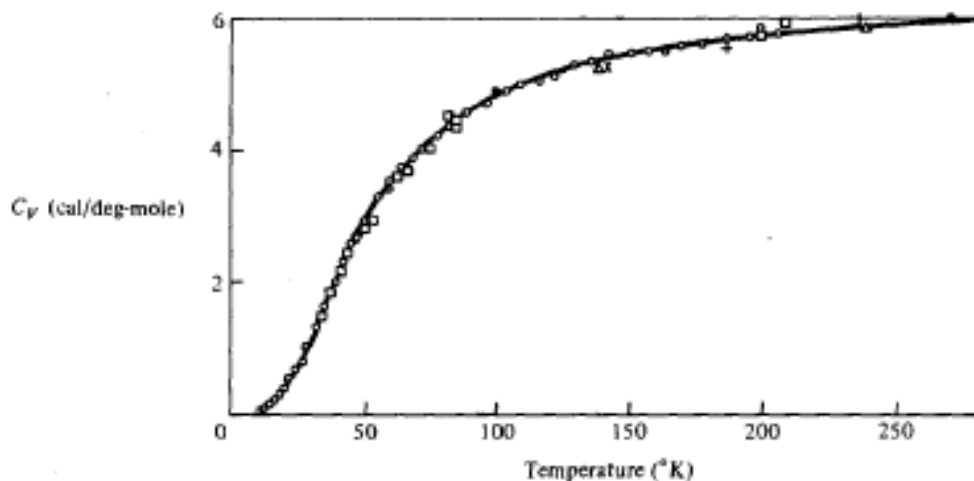
Každý vibrační stupeň volnosti přispívá na základě ekvipartičního principu

$$C_V = 3Nk = 3R \doteq 6 \text{ [cal / deg.mol]}$$

Funguje pro řadu krystalů za vysokých teplot

Selhává při nižších teplotách

Kvalitativně špatné za nízkých teplot (C_V jde k nule jako T^3 – experimentální pozorování)



Krystal stříbra

Zavedl kvantování vibrační energie (analogie s Planckovým modelem černého tělesa)
 Každý atom vibruje okolo své rovnovážné polohy nezávisle na ostatních
 3N nezávislých oscilátorů se stejnou frekvencí ν_E
 Vibrační energie kvantovány

Ve formalismu $g(\nu)$:

$$g(\nu) = 3N\delta(\nu - \nu_E)$$

(delta funkce)

ν_E ... Frekvence (Einsteinova) 3N nezávislých oscilátorů
 Pro každý krystal je jiný – reflektuje PES

$$E = U(\mathbf{0}; \rho) + \int_0^\infty \left[\frac{h\nu e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})} + \frac{h\nu}{2} \right] g(\nu) d\nu$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = k \int_0^\infty \frac{(h\nu/kT)^2 e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} g(\nu) d\nu$$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu_E/kT}}{(1 - e^{-h\nu_E/kT})^2}$$

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k}$$

Einsteinova teplota:

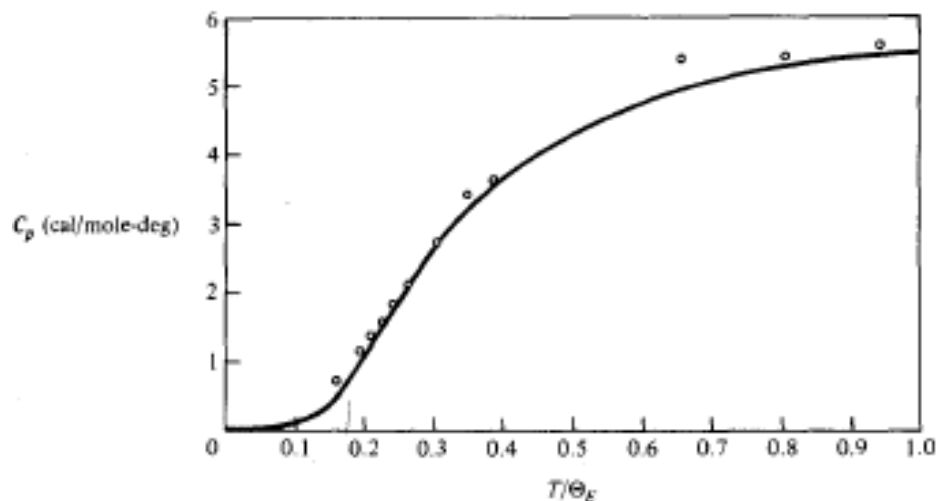
$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k}$$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_E/T}}{(1 - e^{-\Theta_E/T})^2}$$

Jediný parametr (Einsteinova teplota):
Funguje výborně vyjma teplot blízkých nule.

$$T \rightarrow 0: C_V = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

Závislost C_V na redukované teplotě (Θ_E/T) je univerzální
pro všechny krystaly

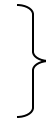


A. Einstein, *Ann. Physik*, **22** (1907) 180.

Tepelná kapacita diamantu
 $\Theta_E = 1320^\circ \text{K}$

III. Debyeův model

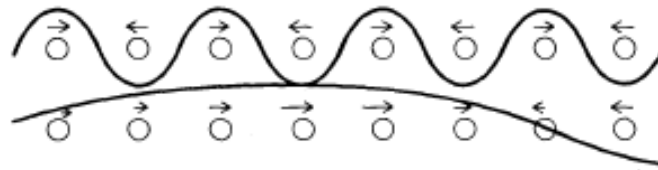
Problém Einsteinova modelu – nízké teploty
Energie oscilátoru závisí na frekvenci



$T \rightarrow 0$: důležitost nízkofrekvenčních módů

Frekvence normálních módů se mění od 0 do 10^{13} Hz

Normální mody jednodimenziálního krystalu s maximální a minimální frekvencí:



Mod s maximální frekvencí má vlnovou délku $\sim 2a$ – atomy se pohybují proti sobě

Mod s minimální frekvencí – atomy se pohybují stejným směrem

Debye: mody s vlnovou délkou $\gg$ mřížková konstanta – nezávisí na materiálu – krystal se chová jako spojité elastické těleso

Vlna o amplitudě A a frekvenci $\omega = 2\pi\nu$ pohybující se krystalem směrem $\mathbf{k}$:

$$u(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

$\mathbf{k}$ je vlnový vektor o velikosti $2\pi/\lambda$

ν ... Rychlost vlny

$$v = \omega / k = \nu \lambda$$

Superpozice vln pohybujících se opačným směrem:

$$u = 2Ae^{ik \cdot r} \cos \omega t$$

Aby vlna mohla existovat musí její imaginární část být nulová na hranici boxu (hraně krystalu):

$$\begin{aligned} k_x L &= n_x \pi \\ k_y L &= n_y \pi \\ k_z L &= n_z \pi \end{aligned}$$



$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} \mathbf{n}$$



$$k^2 = \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Frekvence závisí na $\mathbf{k}$

$$v = \omega / k = v \lambda$$

Počet vln s vlnovým vektorem o velikosti menší než k :

$$\Phi(k) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{Lk}{\pi} \right)^3 = \frac{L^3 k^3}{6\pi^2} = \frac{V k^3}{6\pi^2}$$

Počet vln s vlnovým číslem v intervalu $(k, k+dk)$

$$\omega(k) dk = \frac{d\Phi}{dk} dk = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}$$



$$v = \frac{v}{\lambda} = \frac{vk}{2\pi}$$

Rozlišení směru pohybu
vlny

$$g(v) dv = \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) 4\pi V v^2 dv$$

$$g(v) dv = \frac{4\pi V v^2}{v^3} dv$$



Vibrační mody šířící se ve směru kolmém (nebo rovnoběžném)

Zavedení efektivní rychlosti:

$$\frac{3}{v_0^3} \equiv \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}$$

$$g(\nu)d\nu = \frac{12\pi V}{v_0^3} \nu^2 d\nu$$

Exaktní výraz pro nízkofrekvenční módy

Debyeova frekvence – maximální frekvence krystalu – vyplývá z podmínky

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N$$

$$\nu_D = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v_0$$

$$g(\nu)d\nu = \frac{9N}{v_D^3} \nu^2 d\nu \quad 0 \leq \nu \leq \nu_D$$

$$= 0 \quad \nu > \nu_D$$

$$C_V = k \int_0^\infty \frac{(h\nu / kT)^2 e^{-h\nu / kT}}{(1 - e^{-h\nu / kT})^2} g(\nu) d\nu$$

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

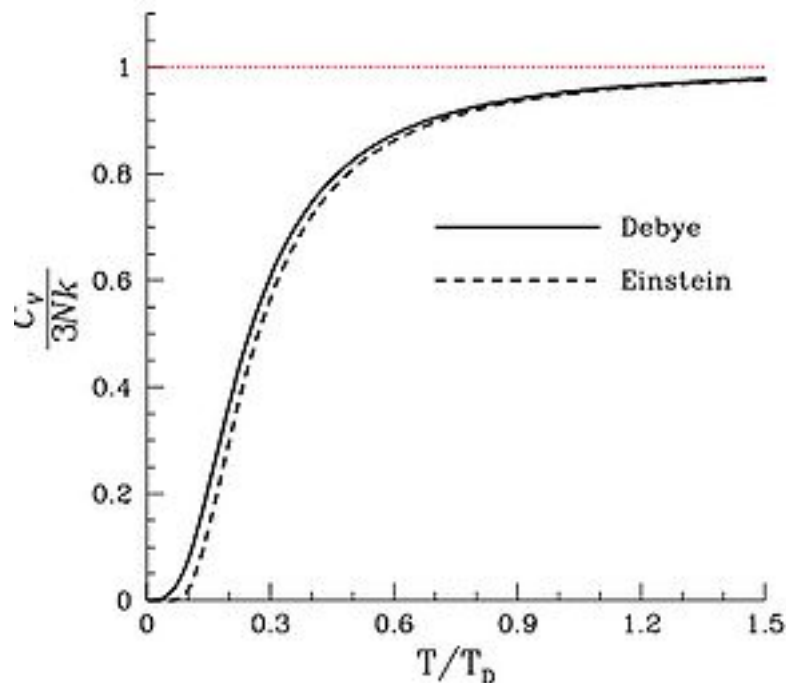
Debyeova teplota

Debyeova funkce:

$$D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Jednparametrová rovnice, řeší se numericky

$$C_V = 3Nk \cdot D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)$$

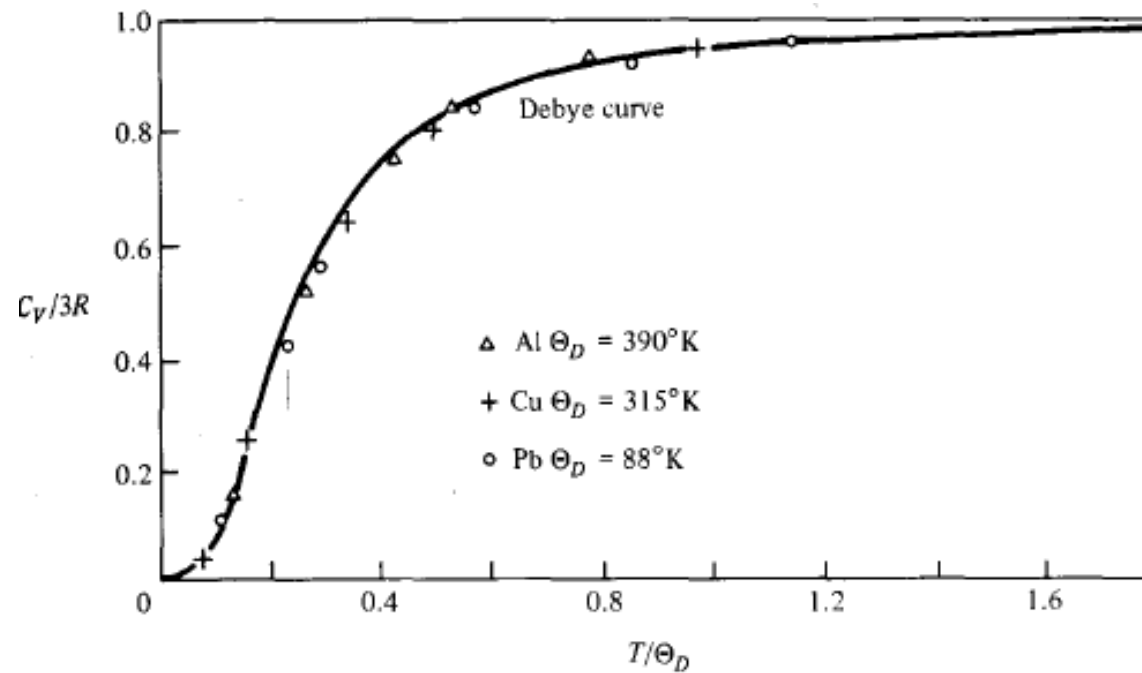


Pro teploty blíží se 0 K:

$$T \rightarrow 0K: \quad C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

Korektní limitní
chování

Tepelná kapacita jako funkce T/Θ_D – jedna univerzální křivka



<u>Aluminium</u>	428 K
<u>Cadmium</u>	209 K
<u>Chromium</u>	630 K
<u>Copper</u>	343.5 K
<u>Gold</u>	165 K
<u>Iron</u>	470 K
<u>Lead</u>	105 K
<u>Manganese</u>	410 K
<u>Nickel</u>	450 K
<u>Platinum</u>	240 K

<u>Silicon</u>	645 K
<u>Silver</u>	225 K
<u>Tantalum</u>	240 K
<u>Tin</u> (white)	200 K
<u>Titanium</u>	420 K
<u>Tungsten</u>	400 K
<u>Zinc</u>	327 K
<u>Carbon</u>	2230 K
<u>Ice</u>	192 K

Energie krystalu:

$$E(\{n_j\}) = \sum_{j=0}^{3N} h\nu_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right) = \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j n_j + \sum_{j=1}^{3N} \frac{h\nu_j}{2} = \sum_{j=1}^{3N} h\nu_j n_j + E_0$$

$\{n_j\}$ specifikuje stav a energii systému

Energie je vyjádřena součtem -- může být nahlížena jako na systém nezávislých částic

- Mohou obsazovat stavy 1, 2, ..., N, které mají energie $h\nu_j$
- n_j částic je ve stavu j
- stačí znát pouze počet částic ve stavu j : částice jsou nerozlišitelné - BOSONY
- považujeme za systém neinteragujících bosonů – ideální Bose-Einsteinův plyn

PHONONY – quazi-částice – kvanta mřížkových vibrací

$$\bar{n}_k = \frac{\lambda e^{-\beta \epsilon_k}}{1 - \lambda e^{-\beta \epsilon_k}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\beta \epsilon_k} - 1} \longrightarrow \bar{n}_k = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_k} - 1}$$

Počet phononů není konstantní $\rightarrow \mu = 0$

$$\bar{E} = \sum_{j=1}^{3N} \bar{n}_j h\nu_j + E_0 = \sum_{j=1}^{3N} \frac{h\nu_j}{e^{\beta \epsilon_k} - 1} + E_0 \longrightarrow \bar{E} = E_0 + \int_0^{\infty} \frac{g(\nu) h\nu d\nu}{e^{\beta \epsilon_k} - 1}$$

Pro BE plyn dostáváme identický výraz jako z partiční funkce