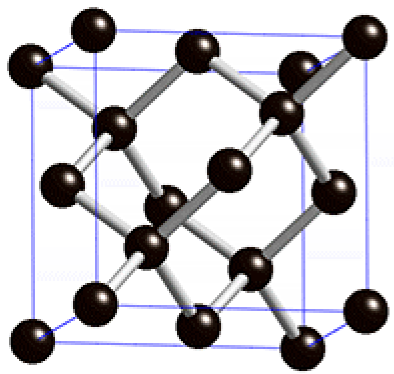
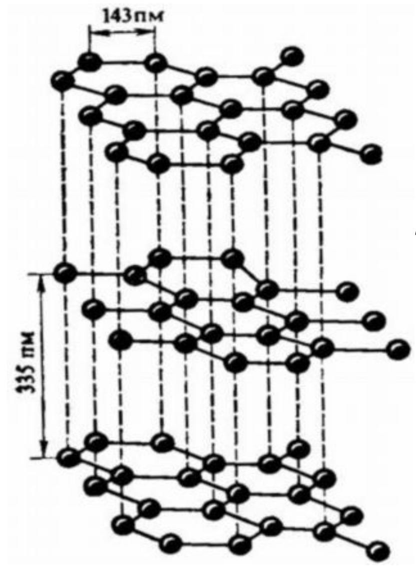
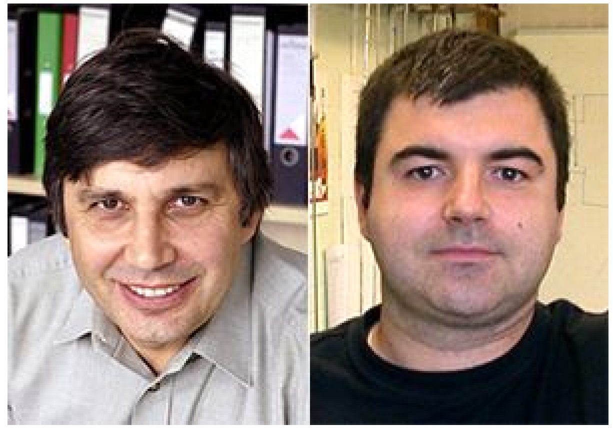
Кристаллическая структура твердых тел



Алмаз

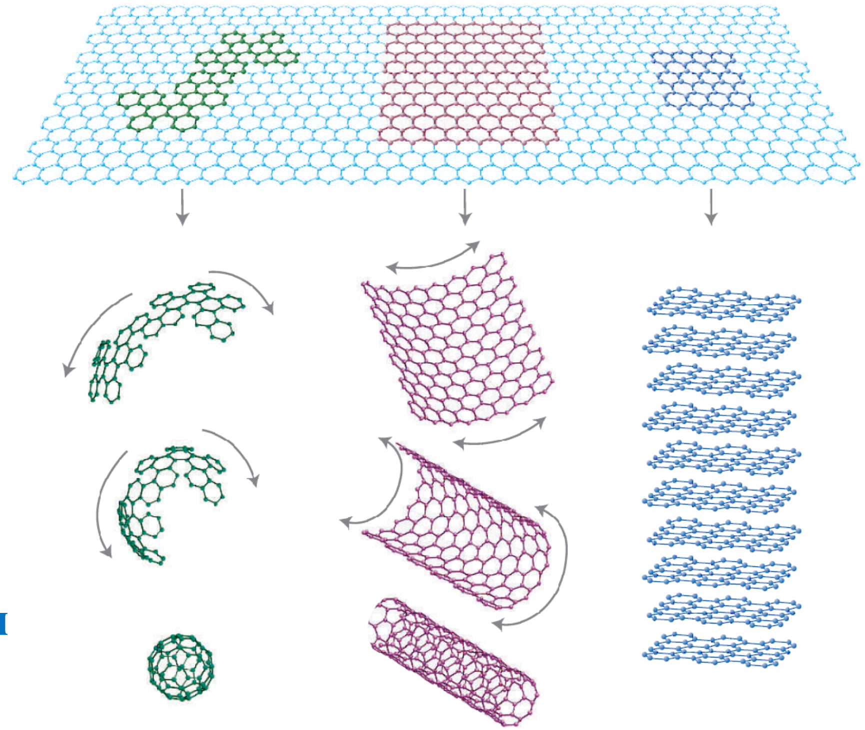


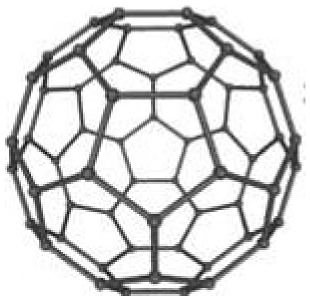
Графит



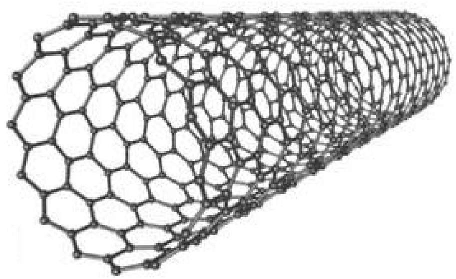
Лауреаты Нобелевской премии по физике за 2010 год Андрей Гейм (*слева*) и Константин Новосёлов. Фото с сайта nobelprize.org

Графен



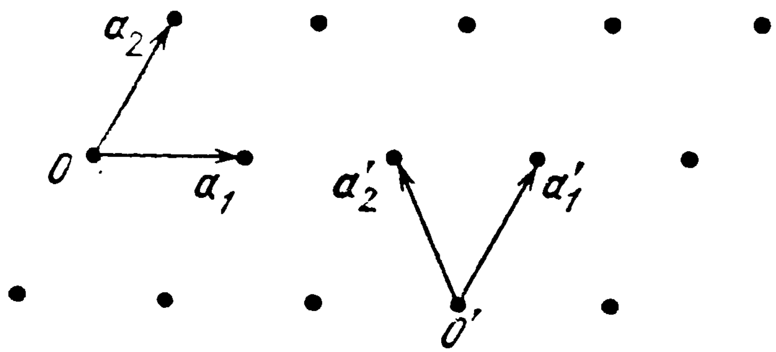


Фуллерен C_{60}



Одностенная углеродная нанотрубка

Кристаллическая структура твердых тел



$$\mathbf{a} = n_1\mathbf{a_1} + n_2\mathbf{a_2} + n_3\mathbf{a_3}$$

Кристаллическую решетку можно построить трансляцией элементарной ячейки

Теорема Блоха

Волновая функция должна удовлетворять условию периодичности

$$\psi_k(x+a) = \exp(ika)\psi_k(x)$$

Волновой вектор k и импульс $\hbar k$ определены неоднозначно

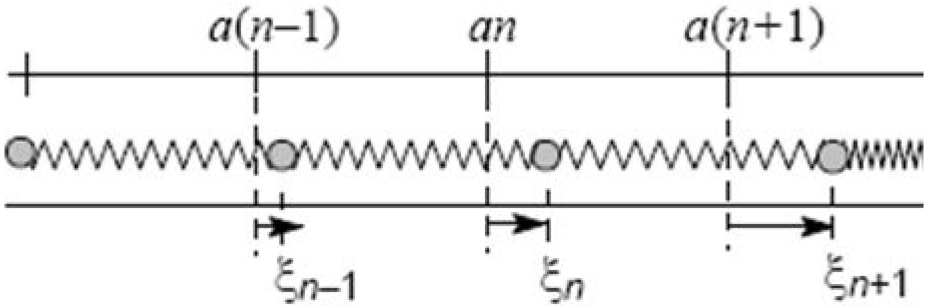
$$k = k + \frac{2\pi n}{a}$$

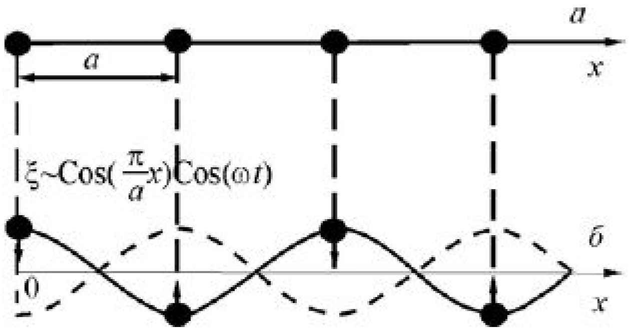
Различные состояния при

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

(Первая зона Бриллюэна)

Колебания одноатомной цепочки





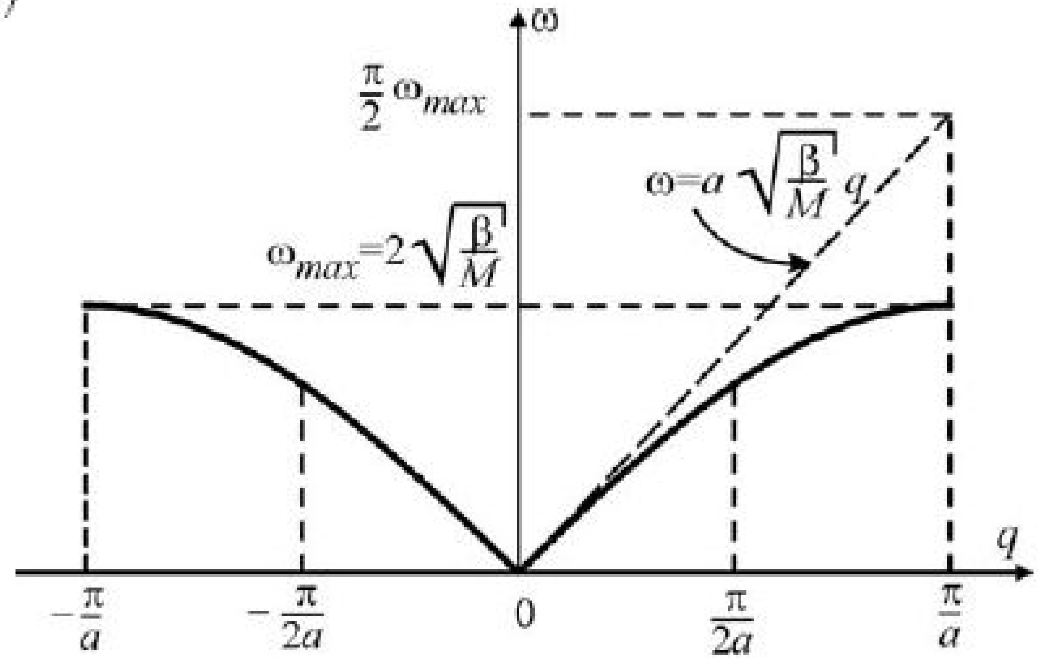
$$M\ddot{\xi}_n = \beta\left(\xi_{n+1} - \xi_n\right) - \beta\left(\xi_n - \xi_{n-1}\right)$$

$$\xi_n = Ae^{i(\omega t + qna)}$$

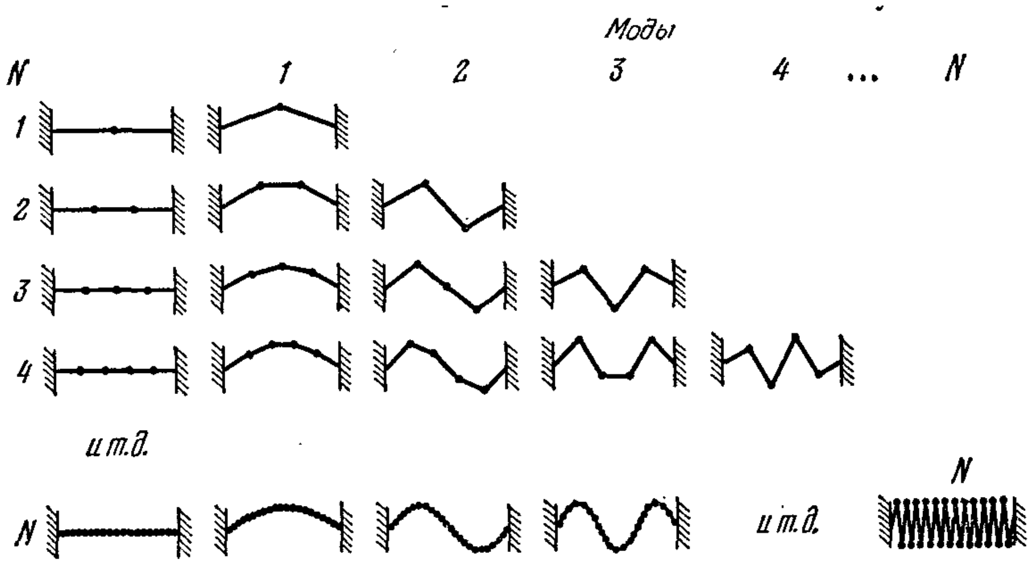
$$\xi(x) = \xi(x + L)$$

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\sin\frac{qa}{2} = \omega_{\max}\sin\frac{\pm qa}{2}$$

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\beta/M}$$



Колебания одноатомной цепочки

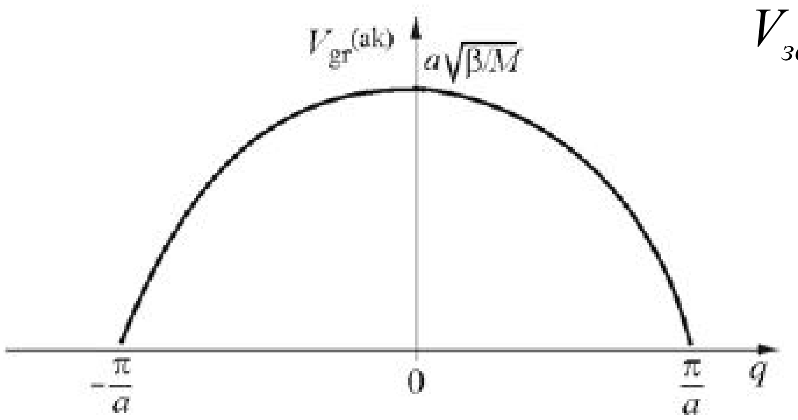


$$\xi_n = Ae^{i(\omega t + qna)}$$

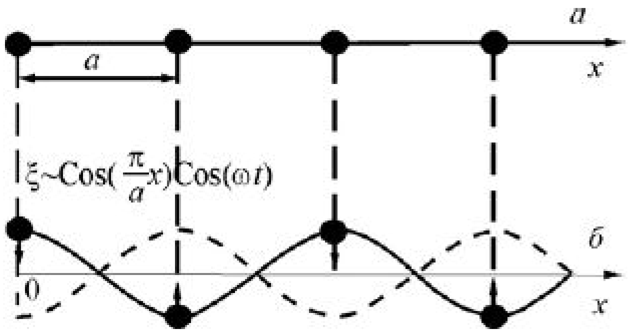
$$\frac{\lambda_n}{2} n = L = Na$$

$$\lambda = 2a \qquad q = \pm \pi / a$$

$$V_{зв} \sim 10^3\, м/с \qquad a \sim 10^{-10}\, м \Rightarrow \nu_{\max} \sim 10^{13}\, с^{-1}$$

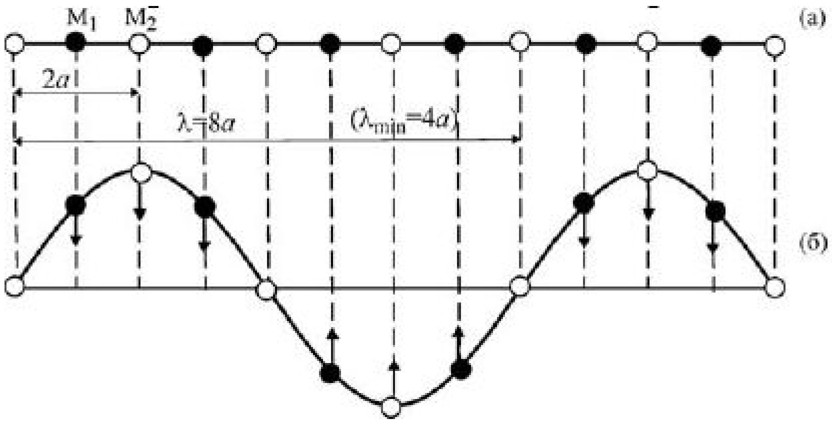


Зависимость групповой скорости фононов от волнового вектора



Смещение атомов для фононов на границе зоны Бриллюэна

Колебания двухатомной цепочки



$$M_1\ddot{\xi}_{2n} = \beta\left(\xi_{2n+1} + \xi_{2n-1} - 2\xi_{2n}\right),$$

$$M_2\ddot{\xi}_{2n+1} = \beta\left(\xi_{2n+2} + \xi_{2n} - 2\xi_{2n+1}\right)$$

$$\xi_{2n} = \zeta e^{i(\omega t + 2nqa)},$$

$$\xi_{2n+1} = \eta e^{i(\omega t + (2n+1)qa)}$$

$$-\omega^2 M_1\zeta = \beta\eta\left(e^{iqa} + e^{-iqa}\right) - 2\beta\zeta$$

$$-\omega^2 M_2\eta = \beta\zeta\left(e^{iqa} + e^{-iqa}\right) - 2\beta\eta$$

$$\begin{vmatrix} 2\beta - \omega^2 M_1 & -2\beta\cos qa \\ -2\beta\cos qa & 2\beta - \omega^2 M_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\omega_{\pm}^2 = \beta\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right) \pm \beta\sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{M_1 M_2}}$$

$$qa \ll 1$$

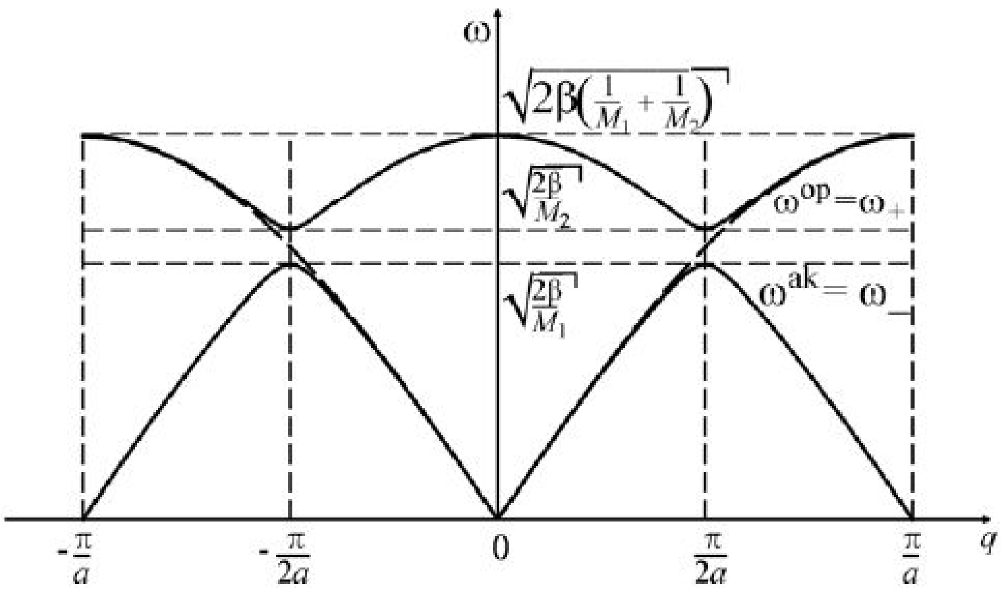
$$\omega_+ \approx \sqrt{2\beta\left(\frac{1}{M_2} + \frac{1}{M_2}\right)}$$

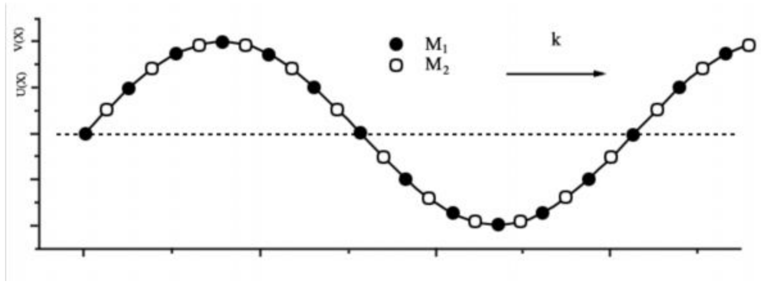
$$\omega_- \approx \left(a\sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}}\right)q$$

Колебания двухатомной цепочки

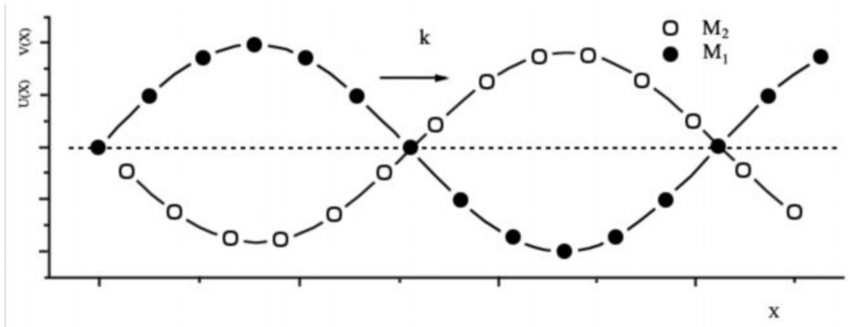
ω_-: $(\eta/\zeta)_- = 1$;

ω_+: $(\eta/\zeta)_+ = -M_1/M_2$.





Акустические колебания



Оптические колебания

Теплоемкость кристаллической решетки

Общий алгоритм вычисление теплоемкости

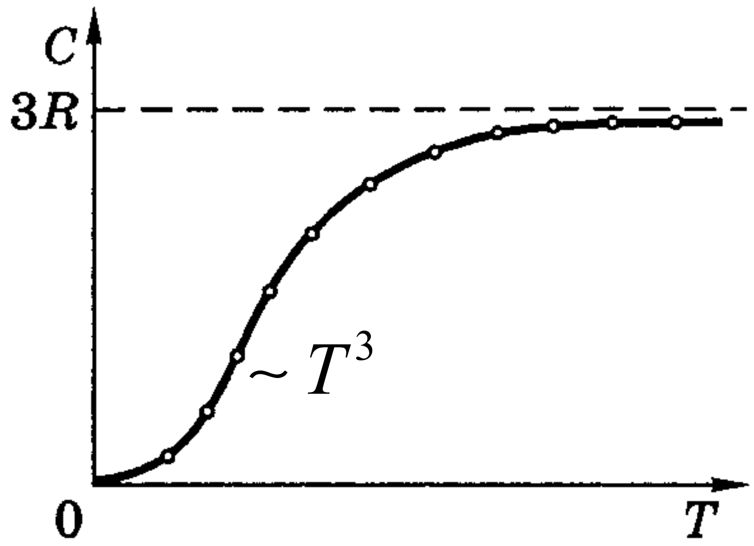
вычисляется внутренняя энергия $\quad U(T) \quad \Rightarrow \quad \boxed{C = \dfrac{\partial U}{\partial T}}$

Классическая модель. Формула Дюлонга и Пти

ТТ – совокупность N независимых атомов, по 3 колебательных степени свободы на атом

$$U(T) = 3N_A 2\frac{kT}{2}$$

$$C(T) = 3R$$



Модель Эйнштейна

ТТ – совокупность N независимых *квантовых* осцилляторов, колеблющихся с *одинаковой частотой* ω

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

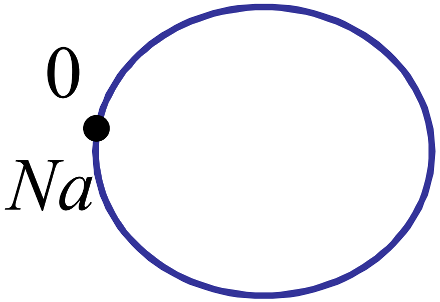
$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$$

При высоких $T \to kT >> \hbar\omega \to C = 3R$

При низких $T \to 0$ $C \sim \frac{1}{T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \to 0$

Модель Дебая

ТТ – совокупность N *связанных* осцилляторов. Колебания – суперпозиция нормальных колебаний (гармонических волн) с *различными частотами*, число которых равно числу степеней свободы системы



- циклические граничные условия

$$e^{i(k\cdot 0-\omega t)} = e^{i(k\cdot Na-\omega t)}$$

$$\Rightarrow k_m \cdot Na = 2\pi m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$ – целое число

$$k_m = \frac{2\pi}{Na} m \;\Rightarrow\; -\frac{N}{2} \le m \le \frac{N}{2} \;\Rightarrow\; \boxed{-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a}}$$

Фононы. Температура Дебая

Для расчета $U(T)$ удобно использовать концепцию квазичастицы акустических колебаний – *фонона* (И.Е.Тамм).

Каждой волне нормальных колебаний с волновым вектором $\vec{k}$ и частотой ω ставится в соответствие *квазичастица – фонон* – с квазиимпульсом $p = \hbar k$ и энергией $E = \hbar\omega$

Фонон – бозон, спин 1, подчиняется статистика БЭ

Вычислим энергию системы фононов

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

- число фононов в каждом состоянии с энергией

$$3 \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}$$

- число состояний в единице объема в интервале значений импульса от p до p+dp

Полная энергия фононного газа

$$U(T) = \int_0^{p_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} 3 \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$p = \frac{\hbar\omega}{\upsilon}$$

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

Найдем $\omega_{\max}$

$\hbar\omega$ - энергия фонона

$$\frac{1}{e^{\frac{E}{kT}}-1}$$ - число фононов в одном состоянии

$\Rightarrow$ остальные множители описывают полное число состояний с энергией $\omega, \omega + d\omega$

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

Общее число состояний (число нормальных мод) равно числу степеней свободы $3N$

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

$$\omega_{\max} = \upsilon (6\pi^2 N)^{1/3}$$

N - число атомов в единице объема

Заменяя $\upsilon \to \omega_{\max}$; $\dfrac{\hbar\omega}{kT} \equiv x$, получим

$$U(T) = 9N\frac{(kT)^4}{(\hbar\omega_{\max})^3}\int_0^{\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT}} \frac{x^3}{e^x - 1}dx$$

Вместо $\omega_{\max}$ используется температура Дебая

$$k\vartheta_D = \hbar\omega_{\max}$$

$$\Rightarrow \quad x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{\vartheta_D}{T}$$

Итак,

$$U(T) = 9N\left(\frac{T}{\vartheta_D}\right)^3 kT\int_0^{\vartheta_D/T}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

$$C = \frac{\partial U(T)}{\partial T}$$

правильно описывает теплоемкость решетки (формула Дебая)

Классическая формула C=3R применима при

$$T \geq \vartheta_D$$

(необязательно $T >> \vartheta_D$)

Температуры Дебая:

алюминий	375К
железо	360К
кремний	650К
медь	340К

Высокие T, $\quad x = \hbar\omega / KT << 1$

$$\int_0^{\vartheta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \approx \int_0^{\vartheta_D/T} \frac{x^3}{x} dx = \frac{1}{3}\left(\frac{\vartheta_D}{T}\right)^3$$

$$\Rightarrow U = 3NKT \Rightarrow C = 3NK$$

$$C^{мол} = C_{|N = \frac{N_A}{V^{мол}}} V^{мол} = 3R$$

Низкие температуры $\quad \dfrac{\vartheta_D}{T} \to \infty$

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

$$U = \frac{3}{5} N\pi^4 \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 kT$$

$$\boxed{C_{реш} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 \sim T^3}$$

Формула Дебая