

### 3. Tepelné kmity atómov kryštálu

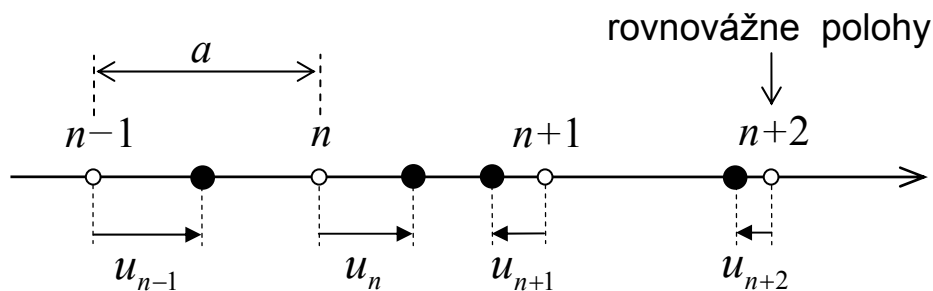
#### 3.1. Kmity a vlny v jednorozmernej mriežke

Charakter tepelných kmitov atómov tuhej látky pri určitej teplote  $T$  je daný charakterom väzbových síl medzi atómami a tiež štruktúrnym usporiadaním častíc v tuhej látke.

Presné riešenie vzájomne viazanej sústavy všetkých častíc TL samozrejme nie je možné. Možno ale uvažovať **jednoduchšie štruktúrne modely** – riešením ktorých získame výsledky, ktoré majú všeobecnú platnosť.

Uvažujme **jednorozmerný kryštál z rovnakých atómov**.

Označme hmotnosti atómov  $m$  a uvažujme ich výchylky z rovnovážnych polôh iba v smere reťazca.



V obr. je:

označenie rovnovážnych polôh  $\dots, n-1, n, n+1, \dots$

označenie okamžitých výchyliek  $\dots, u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, \dots$

*Predpoklad:* na vybraný atóm pôsobia silovo iba najbližší susedia, ich silové pôsobenie je kvázielastické.

Sily na  $n$  – tý atóm:

$$\text{od atómu } n-1 \quad f_{n,n-1} = -\beta(u_n - u_{n-1}) \quad ,$$

$$\text{od atómu } n+1 \quad f_{n,n+1} = -\beta(u_n - u_{n+1}) \quad ,$$

kde  $\beta$  – kvázielastický koeficient.

Výsledná sila na  $n$  – tý atóm:

$$f_n = f_{n,n-1} + f_{n,n+1} = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad .$$

Pohybová rovnica pre  $n$  – tý atóm:  $f_n = m \frac{d^2 u_n}{dt^2}$  , teda

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} + \beta (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) = 0 \quad (*)$$

$\Rightarrow$  riešenie  $u_n(t)$  pre všetky  $n$  .

Pre nekonečný počet atómov reťazca ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\Rightarrow$  nekonečný počet diferenciálnych rovníc typu (\*).

Hľadáme riešenie sústavy rovníc (\*) v tvare postupnej vlny, ktorá pre spojité prostredie má tvar

$$u(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)] .$$

V našom prípade – možné hodnoty  $x = na$  ,

a v našom označení  $u(na, t) \equiv u_n(t) \Rightarrow$

$$u_n(t) = A \exp[i(kna - \omega t)] , \quad (**)$$

kde  $A$  má význam amplitúdy vlny, resp. kmitov,

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – je vlnové číslo (veľkosť vlnového vektora  $\vec{k}$ ),

$\omega = 2\pi f$  – kruhová frekvencia.

Predpokladané riešenie (\*\*) dosadíme do (\*) a upravíme

$$m \frac{d^2}{dt^2} (A e^{i(kna - \omega t)}) + \beta (2A e^{i(kna - \omega t)} - A e^{i(k(n-1)a - \omega t)} - A e^{i(k(n+1)a - \omega t)}) = 0$$

$$mA e^{i(kna - \omega t)} (-i\omega)^2 + \beta (2A e^{i(kna - \omega t)} - A e^{i(kna - \omega t)} e^{-ika} - A e^{i(kna - \omega t)} e^{ika}) = 0$$

po delení výrazom  $A e^{i(kna - \omega t)}$  dostaneme

$$-m\omega^2 + \beta (2 - e^{-ika} - e^{ika}) = 0 .$$

Využitím vzťahu  $\cos \varphi = \frac{e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}}{2}$  a po úprave

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} (1 - \cos ka) .$$

Ďalšou úpravou, použijúc  $\frac{1 - \cos ka}{2} = \sin^2 \frac{ka}{2}$  a po odmocnení

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \cdot \left| \sin \frac{ka}{2} \right| , \quad (***)$$

tzv. *disperzný vzťah*.

Teda funkcia (\*\*), popisujúca postupnú rovinnú vlnu je riešením pohybových rovníc (\*) ak medzi  $\omega$  a  $k$  platí vzťah (\*\*\*) .

### Rozbor disperzného vzťahu

- a) Z predchádzajúceho riešenia plynie  
– v jednorozmernom kryštáli sa môžu šíriť iba vlny s kruhovými

frekvenciami z intervalu od  $\omega_{\min} = 0$  po  $\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$  .

*Pozn.:*

V spojitom prostredí vlny ľubovolnej frekvencie  $\omega \in (0, \infty)$  .

- b) Minimálna vlnová dĺžka vlny, ktorá sa môže šíriť reťazcom sa určí z rovnice (\*\*\*)

$$\left| \sin \frac{ka}{2} \right| = 1 \Rightarrow \frac{ka}{2} = \frac{\pi}{2} ,$$

$$\text{naviac } k = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \boxed{\lambda_{\min} = 2a}$$

- c) K rýchlosti šírenie sa vln v reťazci:

*Dodatok:*

Vo fyzike zavádzame 2 rýchlosti

*fázovú rýchlosť*  $v_f = \frac{\omega}{k}$  – rýchlosť šírenia sa fázy kmitov,

*grupovú rýchlosť*  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$  – rýchlosť prenosu energie.

*V spojitom prostredí* (z riešenia vlnovej rovnice) je *fázová rýchlosť konštantná* (rovnaká pre vlnenia rôznych vln. dĺžok) a platí  $v_f = v_g$  .

Z nášho riešenia diskretného reťazca  $\Rightarrow$

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \frac{\left| \sin \frac{ka}{2} \right|}{k} \quad \Rightarrow \text{ je závislá na } k \text{ a teda i na } \lambda .$$

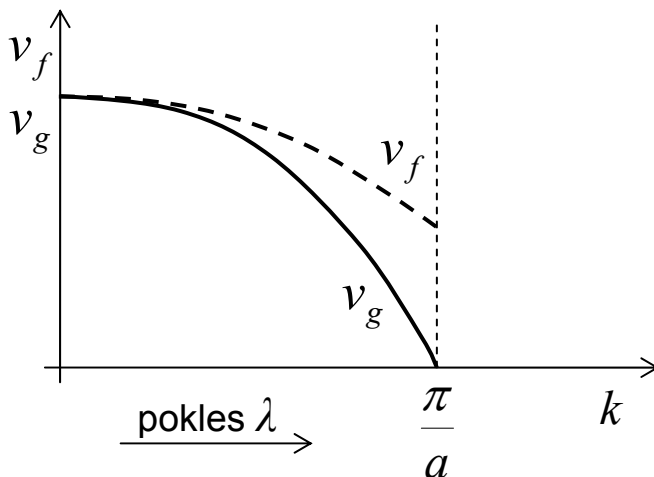
$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \dots \neq v_f$$

Tento jav

– *závislosť rýchlosti šírenia sa vlnenia v kryštále na vlnovej dĺžke* (alebo vlnovom čísle) nazývame ***javom disperzie***.

Analogický jav je možné pozorovať pri šírení sa elm. vln v kryštáli.

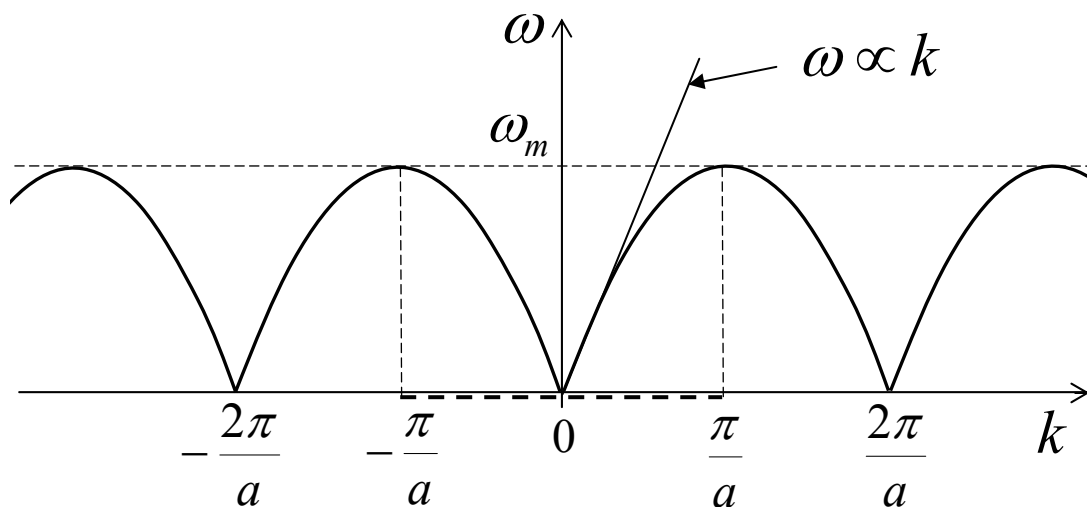
Z nášho riešenia diskretného reťazca:



*Pozn.:*

Jav disperzie nemôže nastať v homogénnom izotropnom prostredí !

d) Vynesme disperzný vzťah (\*\*\*) do grafu  $\omega = f(k)$  :



← postupné vlny šíriace sa →

Pozn.: Podľa obrázku je priradenie  $\omega \leftrightarrow k$  nejednoznačné.

Uvažujme k danej vlne  $u_n$  s vlnovým číslom  $k$  ďalšiu vlnu  $u'_n$  s vlnovým číslom  $k'$ , kde

$$k' = k + \frac{2\pi}{a} \cdot g, \quad \text{a } g - \text{ celé číslo. } \quad \text{Potom}$$

$$u'_n = Ae^{i(k'na - \omega t)} = Ae^{i\left\{\left(k + \frac{2\pi}{a} \cdot g\right)na - \omega t\right\}} = Ae^{i(kna - \omega t)} \cdot e^{i2\pi ng} = u_n$$

$\Rightarrow$  vlna  $u'_n$  je identická s  $u_n \Rightarrow$  hodnoty  $k$  a  $k'$  sú fyzikálne nerozlíšiteľné.

Preto *stačí vyšetřovať kmitové stavy s vlnovými číslami (vektormi) v intervale dĺžky  $\frac{2\pi}{a}$* , obvykle sa volí:

$$\boxed{-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a}},$$

teda  $k$  z prvej Brillouinovej zóny (recipročnej mriežky).

Hore uvedená periodičnosť vo vlastnosti  $\vec{k}$  je priamym dôsledkom periodicity kryštálovej mriežky.

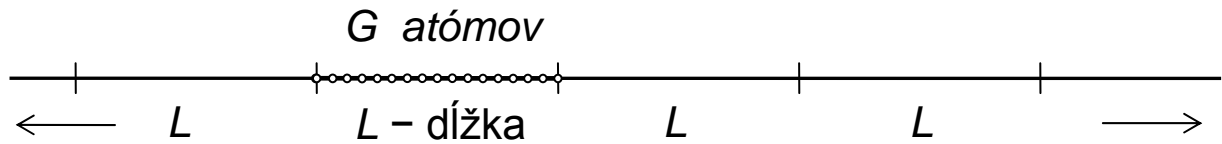
Dosiaľ sme uvažovali nekonečný reťazec vzájomne interagujúcich atómov. V reálnych prípadoch (konečný rozmer kryštálu) obsahuje reťazec *konečný počet atómov* – označme tento počet  $G$ .

V ďalšom rozoberme, ako sa zmenia predtým dosiahnuté výsledky pri uvažovaní konečného počtu  $G$  atómov v reťazci.

Pre veľké  $G$ , atómy na povrchu neovplyvnia kmitanie atómov vo vnútri reťazca. Pre takýto prípad môžeme použiť tzv.

**Born – Kármánove okrajové podmienky:**

Rozšírme reťazec  $G$  identicky do  $\infty$  (pridajme rovnaké časti)  
– vid'. nasledujúci obrázok.



Požadujeme:  $u_{n \pm G} = u_n$

– požiadavka na rovnaký spôsob kmitania častíc vzdialených o  $L$ .

Uvažujme znamienko  $+$  a použijeme rovnicu (\*\*)

$$u_{n+G} = A e^{i\{k(n+G)a - \omega t\}} = A e^{i(kna - \omega t)} \cdot e^{ikGa}$$

Aby platila rovnosť  $u_{n \pm G} = u_n$ , musí byť splnené :

$$kGa = 2\pi \cdot g, \quad \text{kde } g - \text{ celé číslo.} \quad \Rightarrow \text{ pre } \textit{hodnoty } k$$

$$\boxed{k = \frac{2\pi}{Ga} \cdot g}, \quad \text{tj. } \textit{diskrétne hodnoty.} \quad (****)$$

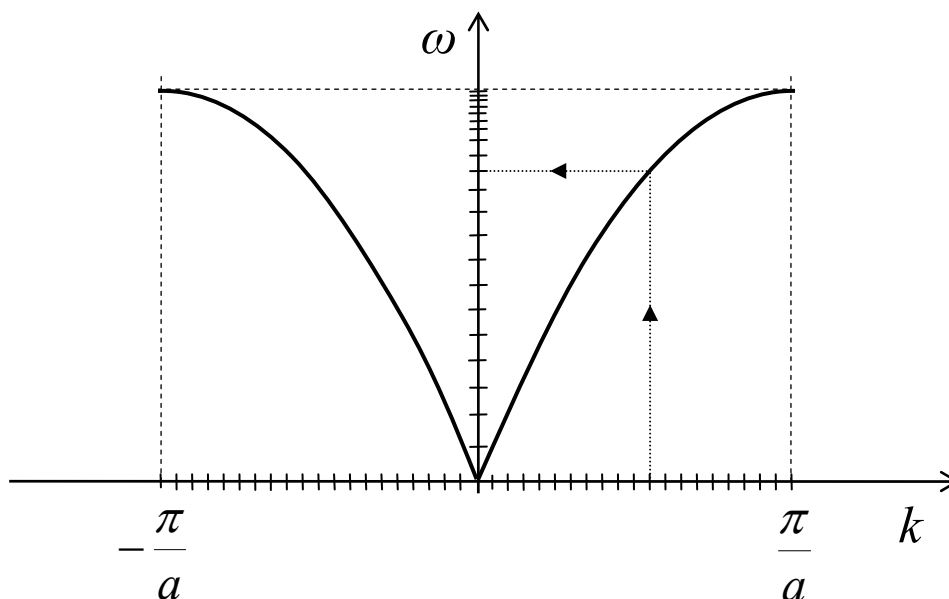
Naviac, hodnoty  $k$  sú ohraničené intervalom  $-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \Rightarrow$

počet rôznych hodnôt  $k$  v 1. Brillouinovej zóne  $N = \frac{2\pi}{\frac{2\pi}{Ga}} = G$ .

*Záver:*

***V prípade konečného reťazca vlnové číslo  $k$  nadobúda iba diskkrétne hodnoty dané vzťahom (\*\*\*\*) – spolu  $G$  ekvidistantných hodnôt (v 1. Brillouinovej zóne).***

V ďalšom obrázku je znovu ukázaný disperzný vzťah v 1. Brillouinovej zóne s diskkrétou množinou dovolených hodnôt  $k$  a im odpovedajúcimi hodnotami frekvencie  $\omega$ .



*Pozn.:* Ekvidistantným hodnotám  $k$  odpovedajú neekvidistantne rozmiestnené hodnoty  $\omega$  ( hustota narastá smerom k  $\omega_{\max}$  ).

### **Frekvenčné spektrum kmitov reťazca**

*Definícia:*

Pod **frekvenčným spektrom** rozumieme funkciu  $f(\omega)$  definovanú ako

$$f(\omega) = \frac{dz}{d\omega},$$

kde  $dz$  – počet rôznych kmitových stavov v intervale  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

Funkciu  $f(\omega)$  je možné interpretovať tiež ako

**hustotu kmitových módov** (pozri ďalšie kapitoly).

Pomocou disperzného vzťahu (\*\*\*) a definičného vzťahu pre frekvenčné spektrum (vid' hore) je možné vyčísliť

**frekvenčné spektrum kmitov lineárneho reťazca atómov:**

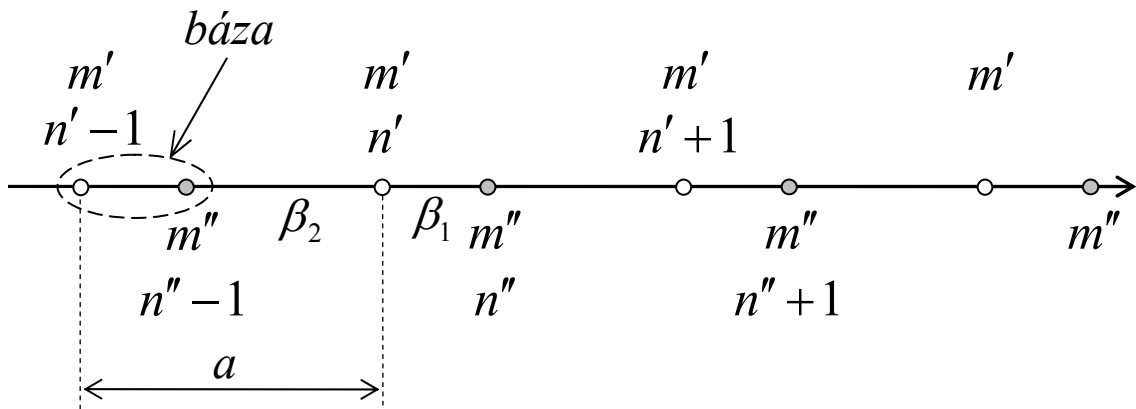
$$f(\omega) = \frac{2G}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}$$

Frekvenčné spektrum tepelných kmitov atómov kryštálu má veľký význam pri štúdiu tepelných i elektrických vlastností tuhých látok.

### 3.2. Akustické a optické kmity

V predchádzajúcej kapitole rozoberaný prípad odpovedá v trojrozmernej analógii kryštálom z jedného typu atómov, kde na elementárnu bunku pripadá jeden atóm.

Jednorozmerným analógom mriežok v ktorých sú zastúpené 2 rôzne typy atómov (mriežka s primitívnou bunkou a bázou) je lineárny reťazec typu



*Pozn.:* V obr. sú znázornené rovnovážne polohy – elementárna bunka obsahuje 2 atómy s hmotnosťami  $m'$  a  $m''$ .

Analogicky ako v predchádzajúcom prípade môžeme sformulovať **pohybové rovnice** pre atómy v polohách  $n'$  a  $n''$  – ich výchylky označme  $u'_n$  a  $u''_n$  :

$$m' \frac{d^2 u'_n}{dt^2} = -\beta_1 (u'_n - u''_n) - \beta_2 (u'_n - u''_{n-1}) \quad (*)$$

$$m'' \frac{d^2 u''_n}{dt^2} = -\beta_1 (u''_n - u'_n) - \beta_2 (u''_n - u'_{n+1})$$

Riešenie hľadáme v tvare postupných vln pre  $u'_n$  a  $u''_n$  rovnakého typu:

$$u'_n = A' \exp[i(kna - \omega t)]$$

$$u''_n = A'' \exp[i(kna - \omega t)]$$

po dosadení do rovníc (\*) a po ďalších úpravách dostávame pre kruhovú frekvenciu  $\omega$  dve reálne riešenia pre dané  $k$  :



$$\omega_-^2 = \frac{1}{2} \omega_0^2 \left( 1 - \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ak}{2}} \right) \quad , \quad (**)$$

$$\omega_+^2 = \frac{1}{2} \omega_0^2 \left( 1 + \sqrt{1 - \gamma^2 \sin^2 \frac{ak}{2}} \right) \quad , \quad (***)$$

kde

$$\omega_0^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)(m' + m'')}{m'm''} \quad \text{a}$$

$$\gamma^2 = 16 \left( \frac{\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \right) \left( \frac{m'm''}{(m' + m'')^2} \right) \quad .$$

### Hlavné závery z riešenia:

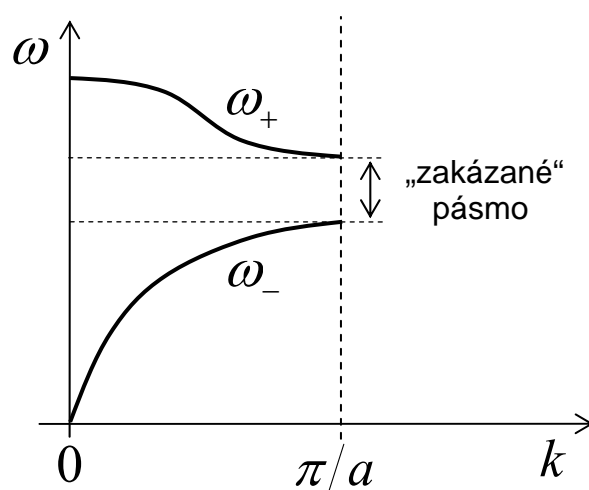
Danému vlnovému číslu  $k$  odpovedajú 2 riešenia  $\rightarrow$  *dve rôzne postupné vlny* s rôznymi frekvenciami, ozn.  $\omega_-$  a  $\omega_+$ ,

$\Rightarrow$  *pre každý typ vlnenia – vlastný disperzný vzťah:*

$$\omega_- = f_-(k)$$

$$\omega_+ = f_+(k) \quad .$$

Graf disperzných vzťahov:



$\Rightarrow$  dve disperzné vetvy:

spodná, tzv. **akustická**  
– odpovedá akustickým kmitom,

horná, tzv. **optická**  
– odpovedá optickým kmitom,

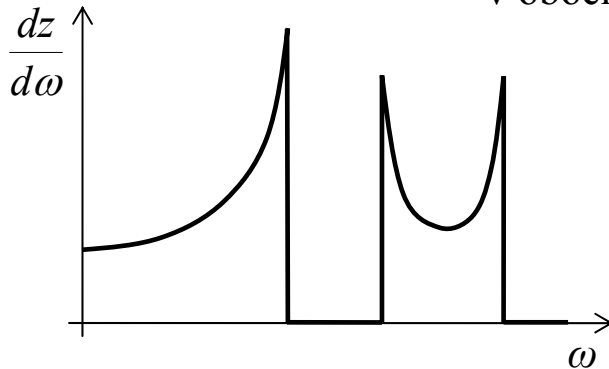
medzi nimi – „zakázané“ pásmo frekvencií.

*Pôvod názvov:*

akustické kmity – pre veľké  $\lambda \rightarrow \omega \propto k$ , ako u zvukových vln,  
optické kmity – elmag. vlny (z oblasti IČ) týchto frekvencií sú absorbované iónových kryštáloch.

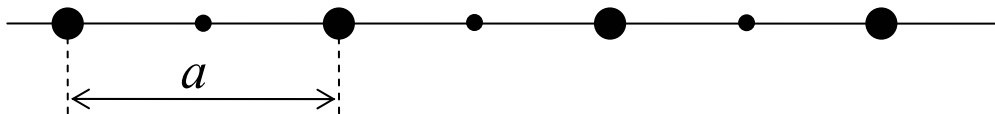
*Frekvenčné spektrum kmitov:*

- získame z dvoch disperzných vzťahov,
- pre konečný reťazec z  $2G$  atómov  $\Rightarrow 2G$  rôznych frekvencií v oboch vetvách (v každej  $G$ )



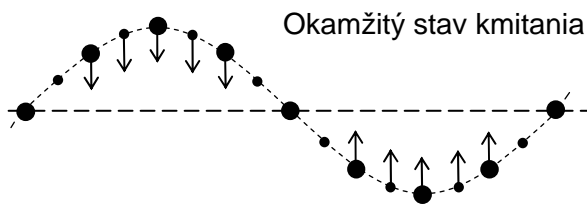
**Akustické a optické kmity „názorne“:**

Rozoberme reťazec z atómov  $M$  a  $m$ , uvažujme priečne kmitanie častíc a podmienku  $M > m$ .



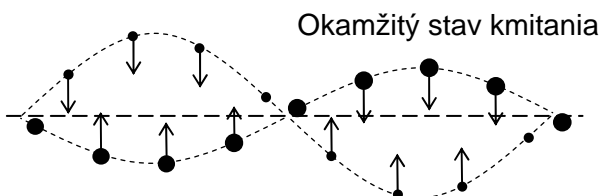
**Stav  $k \approx 0$  :**

*Akustickým kmitom* odpovedá kmitanie reťazca typu:



oba podmriežky kmitajú s rovnakou fázou a rovnakou amplitúdou

*Optickým kmitom* odpovedá kmitanie reťazca typu:



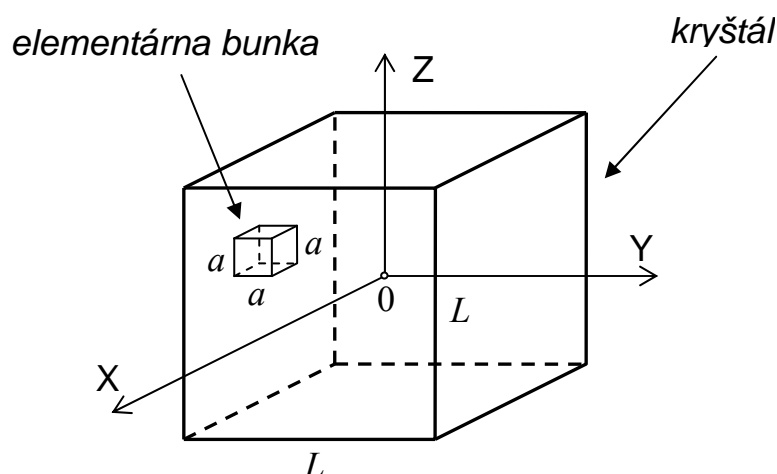
mriežky kmitajú v protifáze – ťažisko báze zostáva v kľude

**Stav  $k = \pi/2$  :**

- akustické kmity* – atómy typu  $m$  v kľude, atómy typu  $M$  kmitajú,
- optické kmity* – atómy typu  $m$  kmitajú, atómy typu  $M$  v kľude.

### 3.3. Kmity trojrozmernej kryštalickej mriežky. Kmitové módy

Rozoberme kmitanie atómov v kryštále s kubickou symetriou, s vonkajšími rozmermi  $L \times L \times L$ , hrany ktorého sú paralelné s hranami elementárnych buniek.



Uvažujme všeobecný tvar **rovinatej postupnej vlny** šíriacej sa v spojitom prostredí v ľubovlnom smere, udanom vlnovým vektorom  $\vec{k}$

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

resp. v ortogonálnom systéme osí XYZ

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}_0 e^{i(k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z - \omega t)}$$

kde  $\vec{u}_0$  – amplitúda vlny (kmitov), udávajúca súčasne polarizáciu vlny (ak  $\vec{u}_0 \parallel \vec{k}$  – pozdĺžne vlnenie, ak  $\vec{u}_0 \perp \vec{k}$  – priečne vlnenie).

Zaveďme súradnicový systém osí XYZ do obrázku hore, potom súradnice mriežkových bodov budú:

$$x_l = l \cdot a \quad l = 0, \pm 1, \dots, \pm G/2$$

$$y_m = m \cdot a \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm G/2$$

$$z_n = n \cdot a \quad n = 0, \pm 1, \dots, \pm G/2$$

a rovnica postupnej vlny (v skalárnom tvare)

$$u_{l,m,n} = u_0 e^{i(k_x \cdot la + k_y \cdot ma + k_z \cdot na - \omega t)}$$

Uvažujme periodické **Born – Kármánove okrajové podmienky**, teda:

$$u_{l+G, m+G, n+G} = u_{l, m, n} \quad .$$

Po dosadení a úprave  $\Rightarrow$  podmienka **pre prípustné hodnoty**  $k_x, k_y, k_z$ :

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi}{L} \cdot g, \dots$$

$$k_y = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi}{L} \cdot g, \dots \quad \rightarrow \text{tj. diskkrétne hodnoty.}$$

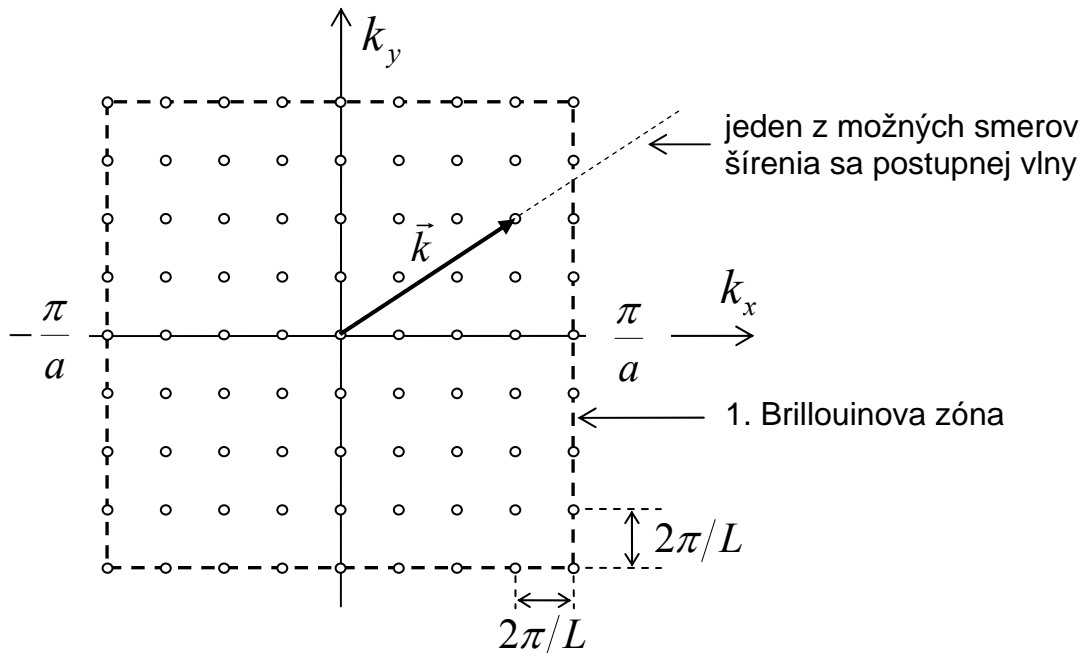
$$k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \frac{2\pi}{L} \cdot g, \dots$$

Ak sa obmedzíme na fyzikálne rôzne kmitové stavy (pozri jedno-rozmerný prípad)  $\Rightarrow$  potom **prípustné hodnoty**  $k_x, k_y, k_z$  ležia vo vnútri 1. Brillouinovej zóny ( v tomto prípade kocka o hrane  $2\pi/a$  ):

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x, k_y, k_z < \frac{\pi}{a} \quad .$$

Znázornenie dovolených hodnôt  $\vec{k}$  v Brillouinovej zóne:

( v reze pre  $k_z = 0$  )



Z rozboru (i z obrázku) vyplýva , že na každú dovolenú hodnotu  $\vec{k}$

prípadá v  $\vec{k}$ - priestore objem  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$  .

**Počet dovolených hodnôt  $\vec{k}$  v celej Brillouinovej zóne:**

$$N = \frac{V_{\text{zóny}}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \left(\frac{L}{a}\right)^3 = G^3 \quad \text{čo sa rovná počtu atómov v celom kryštáli.}$$

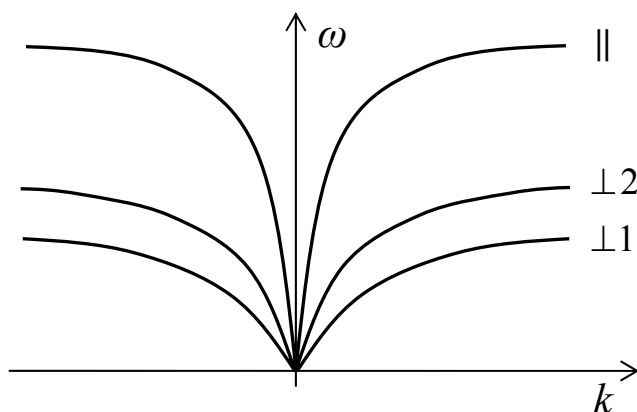
Postupné vlny šíriace sa v kryštáli sa odlišujú nie iba hodnotou vlnového vektora  $\vec{k}$ , ale aj **polarizáciou vlny** (vektor  $\vec{u}_0$ ) – tj. smerom výchýliek atómov voči smeru  $\vec{k}$ .

*Všeobecne platí:*

**Vlnu s ľubovoľnou polarizáciou je možné vždy zapísať ako superpozíciu 3 vln** (s tým istým  $\vec{k}$ ) **so vzájomne ortogonálnymi polarizáciami** – jedna pozdĺžna a dve priečne:

$$\vec{u}(\vec{r}, \vec{k}) = \vec{u}_{\parallel}(\vec{r}, \vec{k}) + \vec{u}_{\perp 1}(\vec{r}, \vec{k}) + \vec{u}_{\perp 2}(\vec{r}, \vec{k}) .$$

Každý z týchto 3 typov vln odpovedá **vlastný disperzný vzťah**



Pozn.:

Na obr. sú znázornené disperzné vzťahy pre akustické kmity

( pre kubický kryštál  
 $\perp 1 \equiv \perp 2$  )

**Definícia: kmitový mód**

Postupnú vlnu, majúcu jednu z troch (ortogonálnych) smerov polarizácie a niektorú dovolenú hodnotu vlnového vektora  $\vec{k}$  nazývame kmitovým módom.

V prenesenom význame za kmitový mód považujeme konkrétny stav kmitania kryštálu, ktorý je generovaný vyššie popísanou postupnou vlnou.

*Otázka: Koľko rôznych kmitových módov má vyššie rozoberaný kubický kryštál s rozmermi  $L \times L \times L$  ?*

Počet dovolených hodnôt  $\vec{k}$  v Brillouinovej zóne je  $N$ ,  
pre každé  $\vec{k}$  – 3 typy polarizácie  $\Rightarrow$  **počet módov** =  $3N$ .

Pre **zložitejšie typy kryštalických mriežok** (nižšia symetria,  $p$  – atómov v báze) je rozbor obtiažnejší.

Pre daný smer  $\vec{k}$  máme  $3p$  disperzných vzťahov, z toho:

- 3 disperzné vzťahy pre akustické vetvy
- $3(p - 1)$  disperzných vzťahov pre optické vetvy.

Celkový počet rôznych kmitových módov kryštálu je tiež  $3N$ ,  
kde  $N$  je počet všetkých častíc kryštálu.

### **Frekvenčné spektrum kmitov trojrozmerného kryštálu**

Frekvenčné spektrum kryštálu sme už definovali vzťahom

$$f(\omega) = \frac{dz}{d\omega},$$

kde  $dz$  – počet rôznych kmitových stavov v intervale  $(\omega, \omega + d\omega)$ .

Podľa definície kmitového módu vyjadruje funkcia  $f(\omega)$  tiež **hustotu kmitových módov** daného kryštálu.

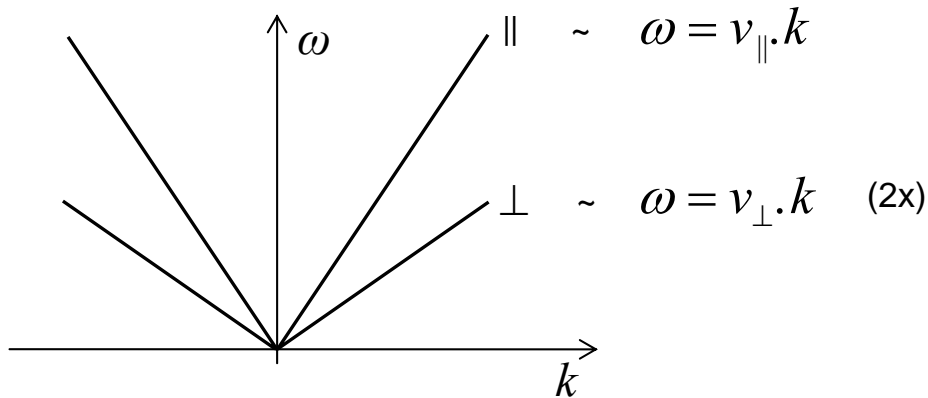
Znalosť frekvenčného spektra kryštálu má rozhodujúcu úlohu pri:

- štúdiu transportných javov,
- štúdiu interakcie kryštálu s elm. vlnením,
- vyčíslení celkovej energie kmitov kryštálu (štúdium tepelných vlastností kryštálu).

Vyčíslenie frekvenčného spektra kryštálu je vo všeobecnosti úloha veľmi zložitá, v ďalšom texte je uvedený výpočet za zjednodušených podmienok.

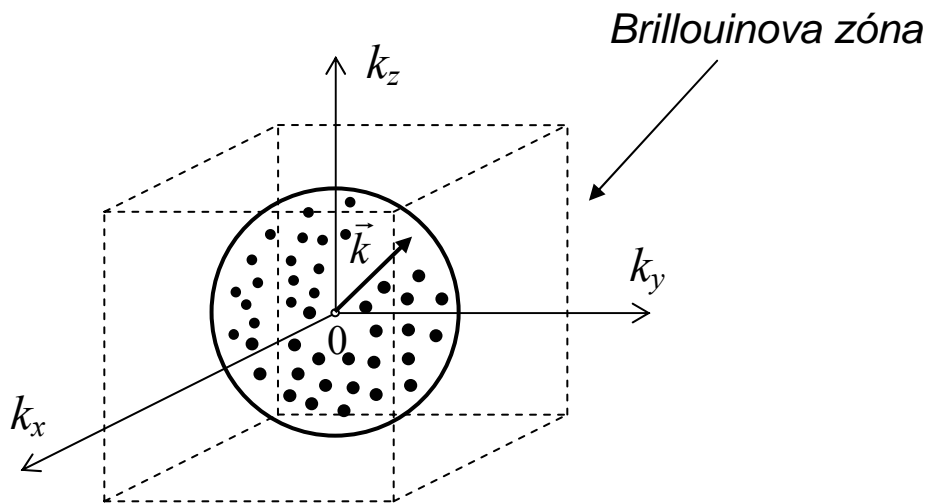
**Výpočet frekvenčného spektra  $f(\omega)$  trojrozmerného kryštálu za zjednodušených podmienok:**

- a) kubický kryštál (primitívna elementárna bunka),
- b) najjednoduchšie disperzné vzťahy  $\omega \propto |\vec{k}|$  (pozri obr.).



Uvažujme najprv **módy odpovedajúce pozdĺžnym vlnám**.

Počet týchto módov v guľi s polomerom  $k$  (v  $\vec{k}$  – priestore):



$$z = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad \begin{array}{l} \text{objem guľe v } \vec{k} \text{ – priestore} \\ \text{objem pripadajúci na 1 dovolenú hodnotu } \vec{k} \end{array} =$$

$$= \frac{k^3 V}{6\pi^2} = \frac{V \omega^3}{6\pi^2 v_{\parallel}^3} \quad , \text{ kde bolo použité } L^3 = V \text{ (} V \text{ – objem kryštálu)} \\ \text{a } \omega = v_{\parallel} \cdot k \text{ .}$$

Diferencovaním  $\Rightarrow dz = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_{\parallel}^3} d\omega$  , čo je počet kmitových módov v intervale  $(\omega, \omega + d\omega)$  .

Teda  $f_{\parallel}(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_{\parallel}^3}$  .

Úplne analogicky, pre *hustotu módov odpovedajúcim priečnym vlnám*

$$f_{\perp}(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_{\perp}^3} \quad - \quad \text{pre jednu disperznú vetvu} \\ \text{(pre jednu z } \perp \text{ polarizácií).}$$

**Výsledné frekvenčné spektrum:**  $f(\omega) = f_{\parallel}(\omega) + 2f_{\perp}(\omega)$ , teda

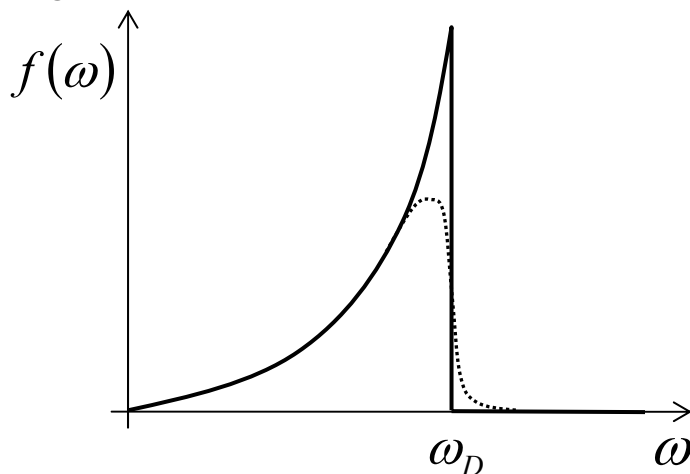
$$f(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_{\parallel}^3} + 2 \cdot \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_{\perp}^3} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left( \frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right).$$

V priblížení

$$v_{\parallel} = v_{\perp} = v \quad \Rightarrow$$

$$f(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3}.$$

V grafe:



horné ohraničenie spektra –

$\omega_D$  – Debye-ova frekvencia

*Pozn.:* V obr. je plnou čiarou znázornený idealizovaný priebeh pre „sférickú“ Brillouinovu zónu,

čiarkovane – so započítaním faktu, že pre  $|\vec{k}| > \pi/a$  sféra  $k$  presahuje Brillouinovu zónu, teda pribúdajú iba stavy z rohov zóny.

**Medznú frekvenciu kmitov**  $\omega_D$  je možné určiť z podmienky, že celkový počet módov kryštálu je  $3N$  (kde  $N$  je počet častíc kryštálu)

$$\int_0^{\omega_D} f(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \cdot \frac{\omega_D^3}{3} = 3N \quad \Rightarrow \quad \omega_D = \sqrt[3]{\frac{6N\pi^2 v^3}{V}}.$$



### 3.4. Energia kmitových módov. Fonóny

Vychádzajúc z definície kmitového módu (postupná vlna šíriaca sa kryštálom, s daným smerom polarizácie a s danou dovolenou hodnotou  $\vec{k}$ ) – pod pojmom **energia kmitového módu** rozumieme:

**súčet energií** (kinetických + potenciálnych) **všetkých častíc kryštálu, ktorými sa uvedená vlna šíri.**

Aké hodnoty energie môže nadobúdať daný kmitový mód?

Kvantovo-mechanickým výpočtom je možné ukázať **ekvivalenciu:**

**kmitový mód**  $\leftrightarrow$  **kvantový lineárny harmonický oscilátor**  
(s tou istou kruhovou frekvenciou  $\omega$ ).

Energetické spektrum kvantového lineárneho oscilátora (v ďalšom KLHO) je známe

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad \text{kde } n = 0, 1, 2, \dots \quad (*)$$

**Teda:** **Energia daného kmitového módu** je kvantovaná (\*) a pre ďalšie úvahy je možné každý kmitový mód (teda kmitanie celého súboru častíc kryštálu pod vplyvom postupnej vlny) nahradiť kmitaním jedného KLHO s odpovedajúcou kruhovou frekvenciou  $\omega$ .

Pretože v kryštáli existuje  $3N$  kmitových módov,  
 $\Rightarrow$  nahradenie s  $3N$  KLHO s rozličnými frekvenciami  $\omega$ .

**Hodnota energie daného kmitového módu pri teplote  $T$ :**

Vychádzajúc z vyššie opísanej ekvivalencie je táto energia totožná so strednou hodnotou energie odpovedajúceho KLHO pri danej teplote  $T$ ,

teda

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}, \quad \text{kde } k - \text{ Boltzmannova konštanta.}$$

**Celková energia kmitov kryštálu (tepelná energia kryštálu) pri teplote  $T$  :**

$$E = \sum_{\substack{\text{všetky} \\ \text{módy}}} \bar{\varepsilon}_{\text{módu}} = \sum_{\omega=0}^{\omega_{\max}} \bar{\varepsilon}(\omega) = \int_0^{\omega_{\max}} f(\omega) \bar{\varepsilon}(\omega) d\omega ,$$

teda pre výpočet tepelnej energie kryštálu je potrebné poznať frekvenčné spektrum.

**Pojem: fonón – kvázičastica tepelných kmitov kryštálu**

**Zavedenie:** energia daného kmitového módu je kvantovaná:

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = E_0 + n\hbar\omega , \quad \text{kde } E_0 - \text{energia nulových kmitov,}$$

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega , \quad \text{teda energia sa mení po kvantách } \hbar\omega .$$

**Definícia:** *Kvázičastica s vyššie uvažovaným elementárnym kvantom energie kmitov  $\hbar\omega$  sa nazýva fonón.*

**Priklad:** Kmitovému módu s frekvenciou  $\omega$  prislúcha pri teplote  $T$

$$n = \frac{\bar{\varepsilon}(\omega)}{\hbar\omega} = \frac{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}} - 1}{\hbar\omega} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad \text{fonónov s frekvenciou } \omega .$$

**Pozn.:** inému kmitovému módu (iné  $\omega$ ) pri tej istej teplote – iný počet fonónov.

Pri zvyšovaní teploty → vzrastá počet fonónov v kryštále ,  
pri poklese teploty → klesá počet fonónov v kryštále.

Kvázičastici fonónu je možné priradiť:

**energiu**  $\boxed{\varepsilon_f = \hbar\omega}$

**hybnosť**  $\boxed{\vec{p}_f = \hbar\vec{k}}$  , kde  $\vec{k}$  – vlnový vektor postupnej vlny.

Kvázicastica *fonón* – veľmi užitočný objekt *pri štúdiu transportných javov:*

pružný, resp. nepružný *rozptyl fotónov, elektrónov*, atď. na tepelných kmitoch mriežky je takto možné rozoberať ako „*zrážky*“ danej častice s fonónmi, napr.:

*fotón – fonón*  
*elektrón – fonón* ,

s uvažovaním odpovedajúcich zákonov zachovania energie  $E$  ,  
resp. hybnosti  $\vec{p}$  .

### 3.5. Tepelné kapacity tuhých látok

Podľa prvej vety termodynamickej sa teplo dodané sústave rovná súčtu prírastku vnútornej energie sústavy a práci vykonanej sústavou.

$$dQ = dE + pdV \quad (*)$$

Energia tuhej látky je jednoznačne určená teplotou a objemom sústavy,

teda

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV .$$

Po dosadení do (\*) a úprave  $\Rightarrow$

$$dQ = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (**)$$

Dôležitými charakteristikami tuhých látok z hľadiska ich tepelných vlastností sú **molárne tepelné kapacity**  $C_V$  a  $C_p$  definované vzťahmi:

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V , \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (***)$$

(*teplo, ktoré je potrebné dodať jednému mólu látky na zvýšenie teploty o 1 K, pri konštantnom objeme, resp. pri konštantnom tlaku*).

Z hľadiska všeobecného rozboru je najvýhodnejšie pracovať s molárnou tepelnou kapacitou  $C_V$ , pre ktorú, podľa (\*\*) a (\*\*\*) platí:

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

pričom, pre malú teplotnú rozdielnosť, platí pre tuhé látky tiež  $C_p \approx C_V$ .

Pretože meranie tepelných kapacít tuhých látok je experimentálne jednoduché  $\Rightarrow$  **vzájomné porovnanie experimentálnej závislosti**  $C_V = C_V(T)$  pre rôzne látky **a teoretickej** – vyčíslenej z daného modelu kmitov atómov látky – môže potvrdiť, alebo vyvrátiť správnosť uvažovaného modelu.

V ďalšom texte sú uvedené rôzne teórie (modely) tepelných kapacít z historického hľadiska, vychádzajúce z rôznych modelov kmitania atómov tuhej látky.

### 3.5.1. Klasický model

Vychádza z týchto predpokladov:

$N$  – atómov kryštálu kmitá nezávisle jeden od druhého v troch navzájom kolmých smeroch

⇒ **aproximácia  $3N$  klasickými oscilátormi**  
(kryštál má  $3N$  stupňov voľnosti).

Podľa klasickej štatistickej fyziky – na každý stupeň voľnosti pripadá stredná hodnota energie  $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_{\text{kin}} + \bar{\varepsilon}_{\text{pot}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$ .

Energia kmitov všetkých častíc kryštálu:

$$E = 3N \cdot kT \quad , \quad \text{vzťahnutá na 1 mol} \quad E = 3N_A kT = 3RT$$

⇒ **molárna tepelná kapacita**

$$\boxed{C_V = 3R} \quad (*)$$

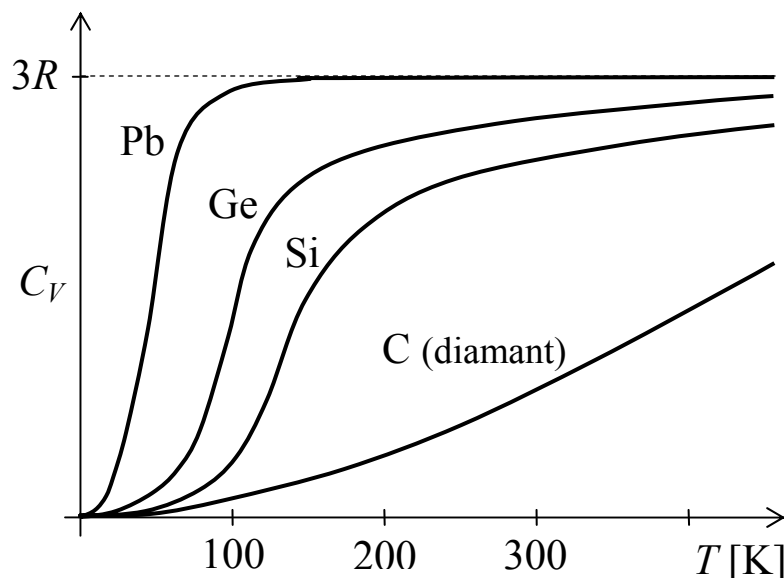
- nezávisí na type látky,
- nezávisí na teplote.

Výsledok z klasického modelu  $C_V = 3R$  – tzv. **Dulong-Petitov zákon**.

Porovnanie s experimentom (vid' aj dolný graf):

- približne dobrý výsledok pri vysokých teplotách,
- nesprávna teplotná závislosť (experim.  $C_V$  klesá k 0 pri  $T \rightarrow 0$ )

Experimentálne závislosti  $C_V = C_V(T)$  pre rôzne kryštály:



### 3.5.2. Einsteinov model

Presnejší popis závislosti  $C_V = C_V(T)$  poskytuje **kvantová štatistika**.

Einsteinov model, využívajúci kvantovú štatistiku, vychádza z týchto predpokladov:

- kmity** jednotlivých atómov sú na seba **nezávislé**,
- pri vychýlení atómov z rovnovážnych polôh – **elastické sily**,
- všetky atómy kmitajú s **rovnakou frekvenciou  $\omega$** ,
- energia** kmitajúcich atómov je **kvantovaná**.

Kmitanie každého atómu je potom možné popísať pomocou troch kvantových lineárnych harmonických oscilátorov (KLHO), kmitanie celého kryštálu – pomocou  $3N$  KLHO.

**Stredná hodnota energie** jedného KLHO pri teplote  $T$  – ak uvažujeme i energiu tzv. nulových kmitov (prvý člen v nasledujúcom vzorci):

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

**kmitová energia 1 mólu atómov** kryštálu:

$$E = 3N_A \left[ \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \right].$$

**Molárna tepelná kapacita  $C_V$** :

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N_A \hbar \omega \frac{\partial}{\partial T} \left( e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^{-1} = \dots \Rightarrow$$

po derivovaní a úprave:

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

Rozbor výsledku:

a) **závislost**  $C_V = C_V(T)$  **pri vysokých teplotách** ( $T \rightarrow \infty$ )

Označme  $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$ ,

Potom  $C_V = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$ . Pre  $T \rightarrow \infty \Rightarrow x \rightarrow 0$

$$\Rightarrow C_V \approx 3R x^2 \frac{1+x}{(1+x-1)^2} \approx 3R x^2 \frac{1}{x^2} = 3R,$$

tj. chovanie sa  $C_V$  pri vysokých teplotách podľa Dulong-Petitovho zákona.

b) **závislost**  $C_V = C_V(T)$  **pri nízkych teplotách** ( $T \rightarrow 0$ )

$C_V = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$  Pre  $T \rightarrow 0 \Rightarrow x \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow C_V \approx 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x)^2} \approx 3R \frac{x^2}{e^x} \rightarrow 0,$$

teda kvalitatívne dobrá zhoda s experimentom, ale kvantitatívne iné chovanie pri nízkych teplotách:

**experiment** (v okolí nízkych teplôt) –  $C_V \approx \text{konšt.} \cdot T^3$  pre izolátory,  
 $C_V \approx \text{konšt.} \cdot T$  pre kovy.

Ďalší nedostatok – ako interpretovať jedinú frekvenciu  $\omega$  s ktorou kmitajú všetky atómy?

---

*Dodatok:* závislost'  $C_V \rightarrow K \cdot T^3$  (v okolí nízkych teplôt) pre izolátory dobre popisuje nasledujúci model kmitov (kap. 3.5.3.),  
závislost'  $C_V \rightarrow K \cdot T$  u kovov súvisí s tepelnou kapacitou elektrónového plynu (pozri kap. 4.2.4.).

### 3.5.3. Debyeov model

Vychádza z modelu kmitov trojrozmernej mriežky, ktorý bol preberaný v kap. 3.3.

**Celková kmitová energia** (podľa tohto modelu):

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} f(\omega) \bar{\varepsilon}(\omega) d\omega \quad , \quad \text{kde} \quad \bar{\varepsilon}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

a frekvenčné spektrum kmitov kryštálu, vyčíslené v priblížení lineárnych disperzných vzťahov ( $\omega = v \cdot k$ )

$$f(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad , \quad \text{pričom} \quad \omega_{\max} \equiv \omega_D = \sqrt[3]{\frac{6N\pi^2v^3}{V}} \quad .$$

Po dosadení, úprave a po zavedení tzv. **Debyovej teploty**  $\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k}$  :

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega = 9NkT \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (*)$$

$\Rightarrow$  pre molárnu tepelnú kapacitu  $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$  :

$$C_V = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \right) d\omega = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v^3kT^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2} d\omega \quad ,$$

resp. vyjadrenie pomocou Debyovej teploty:

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega \quad .$$

*Pozn.:* Rozborom tohto vzťahu ( resp. vzťahu (\*) ) sa dá ukázať, že pre nízke teploty platí  $C_V \approx \text{konšt.} \cdot T^3$ .

*Pozn.:* Presnejšie vzťahy je možné získať dosadením za  $f(\omega)$  korektnějších funkcií (uvažovaním presných tvarov disperzných vzťahov – z vetiev akustických i optických, s rešpektovaním nesférickej Brillouinovej zóny, atď.).