

Kvantová fyzika pevných látek

Přednáška 9: Tepelná kapacita, aproximace, roztažnost

Pavel Márton

30. října 2013

Debyeova aproximace DOS: odvození

- $D(\omega)$ je ovecně komplikovanou funkcí a záleží na fononových disperzích konkrétního materiálu. Lze to zjednodušit?
- Debyeův předpoklad: rychlost zvuku je konstantní pro každou polarizaci, jako by byla pro klasické elastické kontinuum

$$\omega = vK$$

- $D(\omega) = V\omega^2/2\pi^2v^3$
- N primitivních buněk vede k celkovému počtu N fononů. Maximální (cutoff) frekvence je určena jako $\omega_D^3 = 6N\pi^2v^3/V$
- Příslušná maximální frekvence v K-prostoru je $K_D = \omega_D/v = (6\pi^2N/V)^{1/3}$.
- Debyeův mode nepočítá s módy s většími vlnovými vektory než K_D . Tyto mód nemohou být obsazeny fonony.
- Termální energie je tedy

$$U_{\text{lat}} = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \right) \frac{\hbar\omega}{\exp[\hbar\omega_{K,p}/k_B T] - 1}$$

pro každou polarizaci. Proto násobíme faktorem 3 a dostáváme

$$U_{\text{lat}} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp[\hbar\omega_{K,p}/k_B T] - 1}$$

Debyeova aproximace DOS: Tepelná kapacita

- Tepelnou kapacitu nalezneme derivováním energie

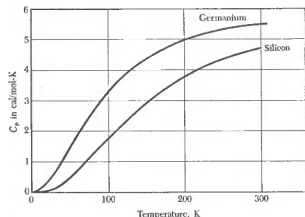
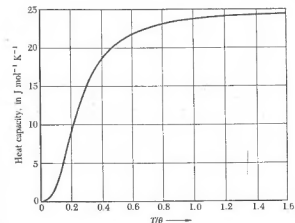
$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2v^3k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 \exp[\hbar\omega_{K,p}/k_B T]}{(\exp[\hbar\omega_{K,p}/k_B T] - 1)^2}$$

- To může být přepsáno jako

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

with $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T}$, i.e. $\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)$.

- θ nazýváme Debyeovou teplotou (viz další slide s tabulkou θ pro různé materiály).
- Pro $T \gg \theta$ se C_V přibližuje klasické limitě $3Nk_B$ známé jako Dulong-Petitova hodnota.



Obrázek: Nahoře: tepelná kapacita C_V v Debyeově aproximaci. Dole: tepelná kapacita silikonu a germania. ISSP

Tabulka Debyeových teplot θ pro různé materiály

TABLE 1 Debye Temperature and Thermal Conductivity*

Low temperature limit of θ , in Kelvin
Thermal conductivity at 300 K, in $W\ cm^{-1}\ K^{-1}$

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|--------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|--|
| Li 344 0.85 | Be 1440 2.00 | | | | | | | | | | | B 0.27 | C 2230 1.29 | N | O | F | Ne 75 | |
| Na 158 1.41 | Mg 400 1.56 | | | | | | | | | | | Al 428 2.37 | Si 645 1.48 | P | S | Cl | Ar 92 | |
| K 91 1.02 | Ca 230 | Sc 360. 0.16 | Ti 420 0.22 | V 380 0.31 | Cr 630 0.94 | Mn 410 0.08 | Fe 470 0.80 | Co 445 1.00 | Ni 450 0.91 | Cu 343 4.01 | Zn 327 1.16 | Ga 320 0.41 | Ge 374 0.60 | As 282 0.50 | Se 90 0.02 | Br | Kr 72 | |
| Rb 56 0.58 | Sr 147 | Y 280 0.17 | Zr 291 0.23 | Nb 275 0.54 | Mo 450 1.38 | Tc 0.51 | Ru 600 1.17 | Rh 480 1.50 | Pd 274 0.72 | Ag 225 4.29 | Cd 209 0.97 | In 108 0.82 | Sn 200 0.67 | Sb 211 0.24 | Te 153 0.02 | I | Xe 64 | |
| Cs 38 0.36 | Ba 110 | La β 142 0.14 | Hf 252 0.23 | Ta 240 0.58 | W 400 1.74 | Re 430 0.48 | Os 500 0.88 | Ir 420 1.47 | Pt 240 0.72 | Au 165 3.17 | Hg 71.9 | Tl 78.5 0.46 | Pb 105 0.35 | Bi 119 0.08 | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | Ce 0.11 | Pr 0.12 | Nd 0.16 | Pm | Sm 0.13 | Eu | Gd 200 0.11 | Tb 0.11 | Dy 210 0.11 | Ho 0.16 | Er 0.14 | Tm 0.17 | Yb 120 0.35 | Lu 210 0.16 | | |
| | | | Th 163 0.54 | Pa | U 207 0.28 | Np 0.06 | Pu 0.07 | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | |

* Most of the θ values were supplied by N. Pearlman; references are given the *A.I.P. Handbook*, 3rd ed. the thermal conductivity values are from R. W. Powell and Y. S. Touloukian, Science **181**, 999 (1973).

Debyeova aproximace DOS: Zákon T^3

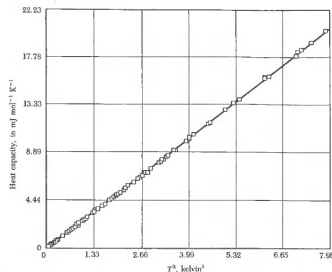
- Zákon T^3 : Pro teploty $T \ll \theta$ platí
 $U_{\text{lat}} = 3\pi^4 N k_B T^4 / 5\theta^3$ a

$$C_V \approx 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

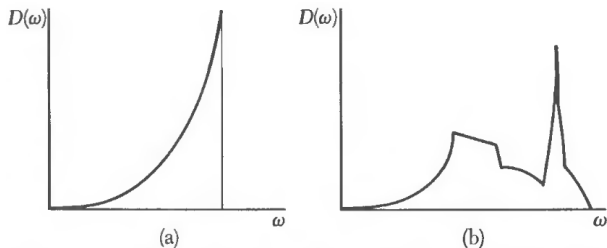
- Dobrá aproximace pro nízké teploty ($T < 0.1\theta$ – viz. předchozí obrázky).
- Pouze dlouhovlnné akustické módy jsou teplotně excitovány.
- Energie krátkovlnných módů je příliš vysoká na to, aby byly obsazeny (viz Bose-Einsteinova statistika).
- Einsteinův mode DOS
 - Tepelná kapacitaje

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2}$$

- Pro vysoké teploty se blíží klasické limitě
- Selhává pro nízké teploty (klesá jako $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$)
- Einsteinův model je často používán k aproximaci příspěvku optické části fononového spektra



Obrázek: Nízkoteplotní tepelná kapacita pevného argonu v závislosti na T^3 . ISSP



- Vlevo: DOS jako funkce teploty pro Debyeovu aproximaci $\approx \omega^2$.
- Vpravo: DOS pro reálnou krystalovou strukturu. Také začíná jako ω^2 , ale má komplikovanější tvar pro vyšší frekvence.
- Původ singulárních bodů: viz odvození v 1D: $D_1(\omega) = \text{const} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dK}$
- Pro placatější disperse $\omega(K)$ je DOS větší. Diverguje pro ploché závislosti v blízkosti hranice IBZ, kde jsou derivace nulové (stojaté vlny, nulová grupová rychlost v_g)

- Harmonická aproximace předpokládá lineární závislost síly na výchylce (síla působící na rovinu s : $F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s)$)
- Důsledky:
 - Fonony neinteragují.
 - Vlna se s časem nemění, neslábne, není utlumená.
 - Neexistuje teplotní roztažnost (mřížka krystalu zůstává neměnná v závislosti na teplotě).
 - Adiabatické a isothermální elasticické konstanty jsou stejné.
 - Elastické konstanty jsou nezávislé na tlaku a teplotě.
 - Tepelná kapacita za vysokých teplot je konstantní.
- V reálných pevných látkách není žádný z těchto důsledků splněn zcela přesně. Odchylku mohou čast jít na vrub zanedbání členů vyšších řádů (anharmonickým) členům v rozvoji závislosti síly na atomových výchylkách.
- Třífononové procesy

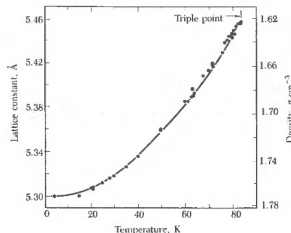
Teplotní roztažnost

- Efekt anharmonických členů v klasickém oscilátoru, tedy $U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$, s kladnými konstantami c , g , a f .
 - Člen x^3 představuje asymetrii v repulzi atomů
 - Člen x^4 představuje měknutí vibrací pro velké amplitudy.
- průměrná výchylka může být vypočítána s využitím Boltzmannovy distribuce, která váží možné hodnoty x jejich termodynamickou pravděpodobností

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx \times \exp[-\beta U(x)]}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-\beta U(x)]}$$

s $\beta = 1/k_B T$

- Taylorův rozvoj pro malé výchylky x vede k
 - $\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T$
- Všimni si, že tato teplotní expanse nejnižšího řádu neobsahuje koeficient f . Proto je teplota lineárně závislá na teplotě a teplotní koeficient roztažnosti je konstantní.



Obrázek: Mřížková konstanta argonu jako funkce teploty ISSP