

# FIZYKA OŚRODKÓW CIĄGŁYCH

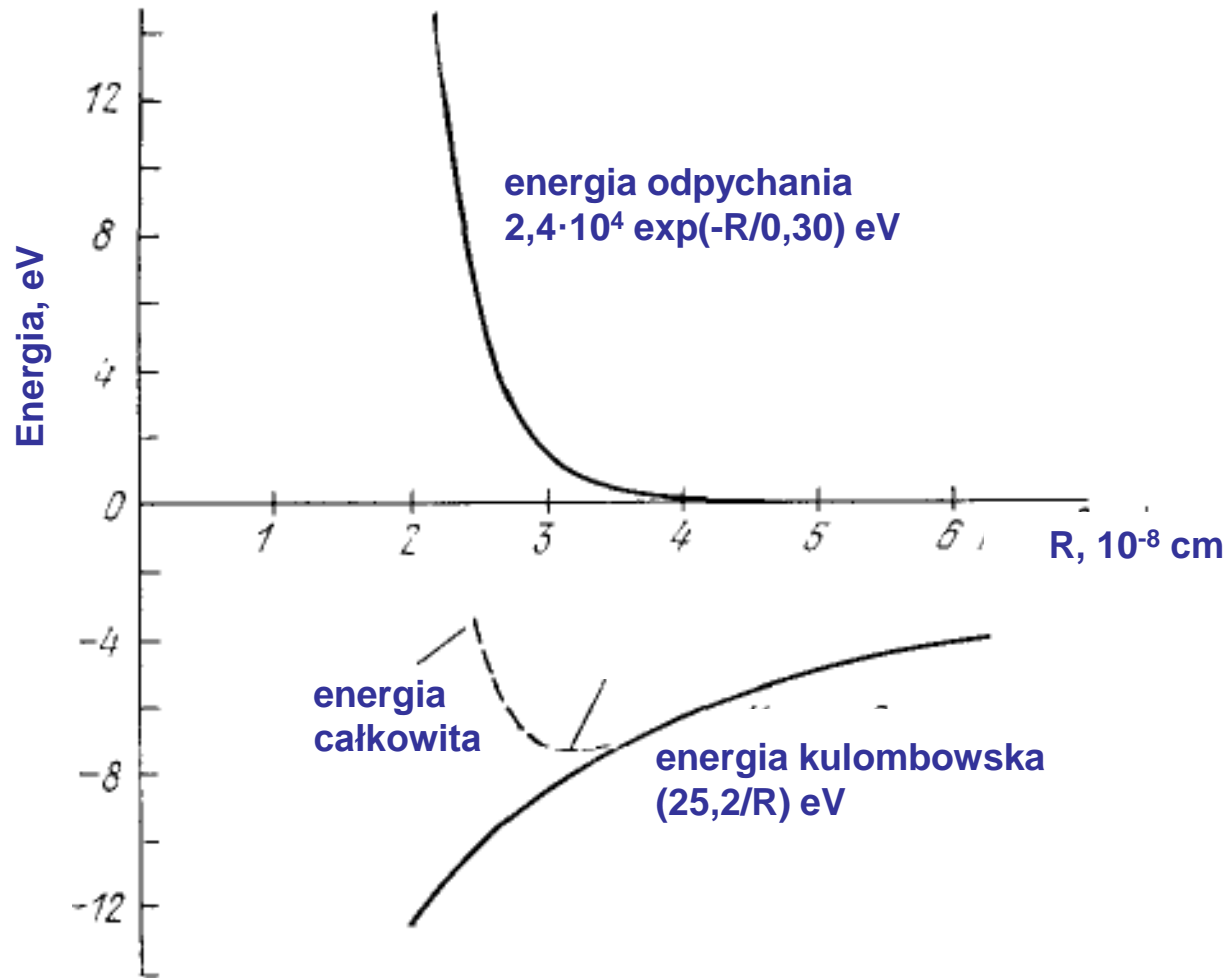
Vitalii Dugaev

*Katedra Fizyki i Inżynierii Medycznej  
Politechnika Rzeszowska*

---

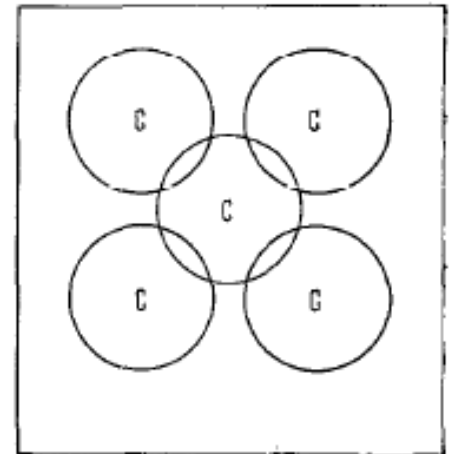
Semestr zimowy, rok 2017/2018



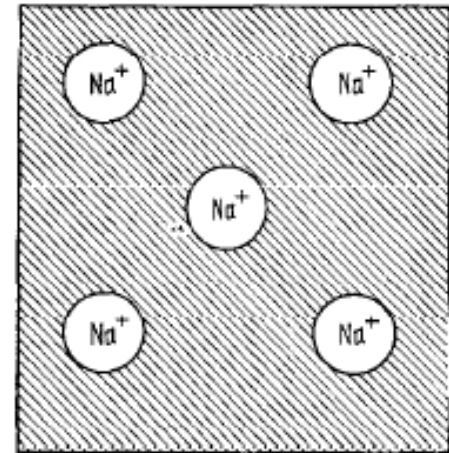


Energia przypadająca na cząsteczkę KCl

- Wiązanie kowalencyjne rozpatrujemy jako klasyczną parę elektronów lub homopolarne wiązanie chemiczne
- Wiązanie kowalencyjne tworzą dwa elektrony, to jest po jednym elektronie z każdego atomu biorącego udział w wiązaniu
- Elektrony, tworzące wiązanie są umieszczone pomiędzy dwoma atomami położonymi w tym samym paśmie
- Dwa elektrony biorące udział w wiązaniu mają spiny skierowane przeciwnie



- Charakterystyczną cechą metali jest duże przewodnictwo elektryczne wywołane wielką ilością swobodnych elektronów. Elektrony te nazwano ***elektronami przewodnictwa***
- W niektórych metalach, takich jak metale alkaliczne, oddziaływanie rdzeni jonowych z elektronami przewodnictwa jest głównie odpowiedzialne za energią wiązania



# Promienie atomowe a jonowe (Å)

Table 9 Atomic and ionic radii

Values approximate only. Units are  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . For original references see W. B. Pearson, *Crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley, 1972.

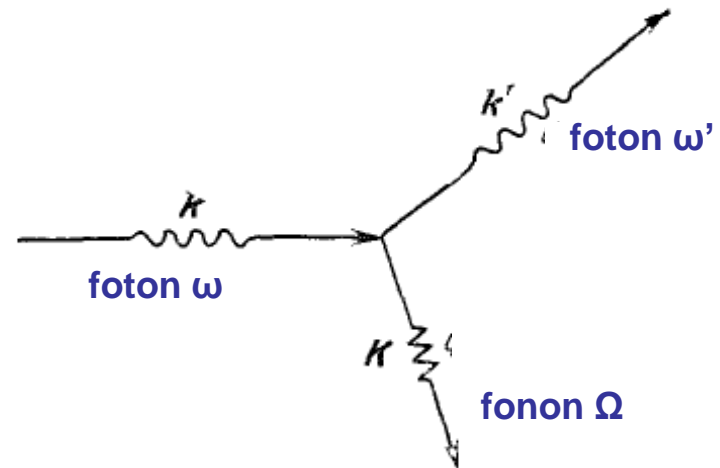
H 2.08																	He																												
Li 0.68 1.56	Be 0.35 1.06 1.13											B 0.23 0.88 0.98	C 0.15 0.77 0.92	N 1.71 0.70	O 1.40 0.66	F 1.36 0.64	Ne 1.58																												
Na 0.97 1.91	Mg 0.65 1.40 1.60	<p>← Standard radii for ions in inert gas (filled shell) configuration →</p> <p>← Radii of atoms when in tetrahedral covalent bonds →</p> <p>← Radii of ions in 12-coordinated metals →</p>																Al 0.50 1.26 1.43	Si 0.41 1.17 1.32	P 2.12 1.10	S 1.84 1.04	Cl 1.81 0.99	Ar 1.88																						
K 1.33 2.38	Ca 0.99 1.98	Sc 0.81 1.64	Ti 0.68 1.46	V 1.35 1.35	Cr 1.28 1.28	Mn 1.26 1.26	Fe 1.27 1.27	Co 1.25 1.25	Ni 1.25 1.25	Cu 1.35 1.31 1.28	Zn 0.74 1.31 1.39	Ga 0.62 1.26 1.41	Ge 0.53 1.22 1.37	As 2.22 1.18 1.39	Se 1.98 1.14	Br 1.95 1.11	Kr 2.00																												
Rb 1.48 2.55	Sr 1.13 2.15	Y 0.93 1.80	Zr 0.80 1.60	Nb 0.67 1.47	Mo 1.40 1.40	Tc 1.36 1.36	Ru 1.34 1.34	Rh 1.35 1.35	Pd 1.38 1.38	Ag 1.26 1.52 1.45	Cd 0.97 1.48 1.57	In 0.81 1.44 1.66	Sn 0.71 1.40 1.55	Sb 2.45 1.36 1.59	Te 2.21 1.32	I 2.16 1.28	Xe 2.17																												
Cs 1.67 2.73	Ba 1.35 2.24	La 1.15 1.88	Hf 1.58 1.58	Ta 1.47 1.47	W 1.41 1.41	Re 1.38 1.38	Os 1.35 1.35	Ir 1.36 1.36	Pt 1.39 1.39	Au 1.37 1.44 1.44	Hg 1.10 1.48 1.57	Tl 0.95 1.72	Pb 0.84 1.75	Bi 1.70	Po 1.76	At	Rn																												
r 1.75	Ra 1.37	Ac 1.11	<table border="1"> <tr> <td>Ce 1.01 1.71- 1.82</td> <td>Pr 1.83</td> <td>Nd 1.82</td> <td>Pm 1.81</td> <td>Sm 1.80</td> <td>Eu 2.04<sup>2+</sup>- 1.80<sup>3+</sup></td> <td>Gd 1.80</td> <td>Tb 1.78</td> <td>Dy 1.77</td> <td>Ho 1.77</td> <td>Er 1.76</td> <td>Tm 1.75</td> <td>Yb 1.94<sup>2+</sup>- 1.74<sup>3+</sup></td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th 0.99 1.80</td> <td>Pa 0.90</td> <td>U 0.83</td> <td>Np 1.56</td> <td>Pu 1.58- 1.64</td> <td>Am 1.81</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>															Ce 1.01 1.71- 1.82	Pr 1.83	Nd 1.82	Pm 1.81	Sm 1.80	Eu 2.04 <sup>2+</sup> - 1.80 <sup>3+</sup>	Gd 1.80	Tb 1.78	Dy 1.77	Ho 1.77	Er 1.76	Tm 1.75	Yb 1.94 <sup>2+</sup> - 1.74 <sup>3+</sup>	Lu	Th 0.99 1.80	Pa 0.90	U 0.83	Np 1.56	Pu 1.58- 1.64	Am 1.81	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce 1.01 1.71- 1.82	Pr 1.83	Nd 1.82	Pm 1.81	Sm 1.80	Eu 2.04 <sup>2+</sup> - 1.80 <sup>3+</sup>	Gd 1.80	Tb 1.78	Dy 1.77	Ho 1.77	Er 1.76	Tm 1.75	Yb 1.94 <sup>2+</sup> - 1.74 <sup>3+</sup>	Lu																																
Th 0.99 1.80	Pa 0.90	U 0.83	Np 1.56	Pu 1.58- 1.64	Am 1.81	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

# FONONY I DRGANIA SIECI KRYSTALICZNEJ

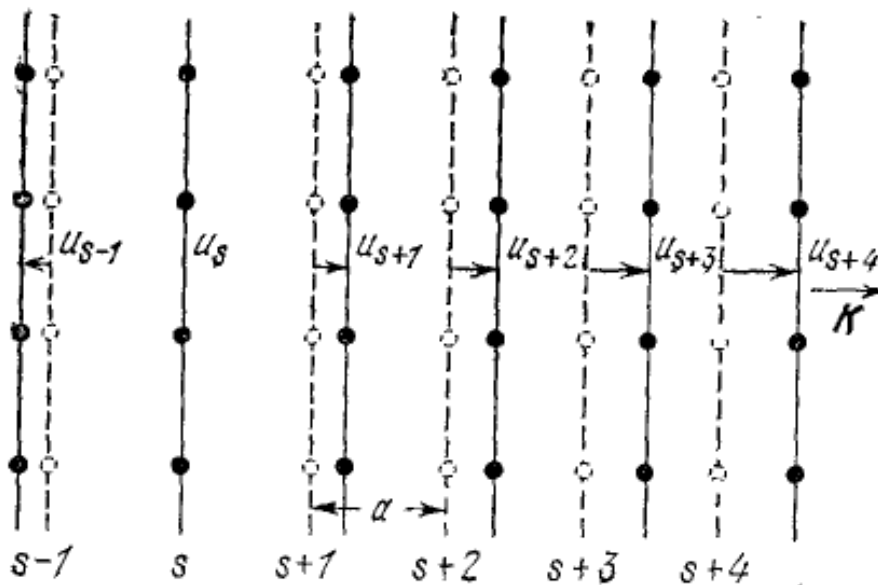
- Energia drgań sieci krystalicznej jest skwantowana  
Kwant energii fali sprężystej nazywany jest **fononem**
- Fonon o wektorze falowym  $\mathbf{K}$  oddziałuje z innymi cząstkami i polami tak, jakby miał pęd równy  $\hbar\mathbf{K}$

$$h\omega = h\omega' + h\Omega$$

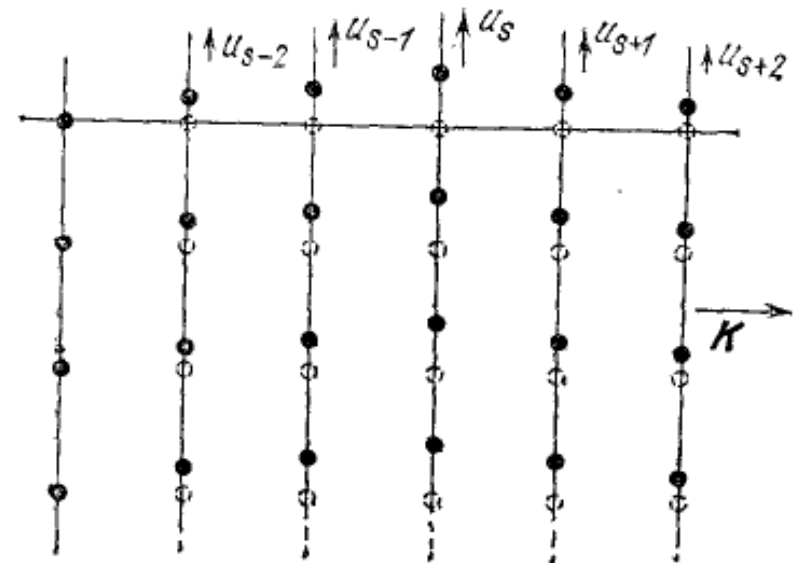
$$h\mathbf{k} = h\mathbf{k}' + h\mathbf{K}$$



- Rozważmy fale sprężyste, rozchodzące się w kierunkach, dla których są one spolaryzowane tylko poprzecznie, albo tylko podłużnie



Fala podłużna



Fala poprzeczna

- Siła działająca na płaszczyznę  $s$

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s)$$

- Równanie ruchu płaszczyzny

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s)$$

gdzie  $M$  jest masą atomu

- Szukamy rozwiązania w postaci fali bieżącej

$$u_{s+p} = u(0) e^{i(s+p)Ka - i\omega t}$$

gdzie  $a$  jest odległością między płaszczyznami

$$\omega^2 M = - \sum_p C_p (e^{ipKa} - 1)$$



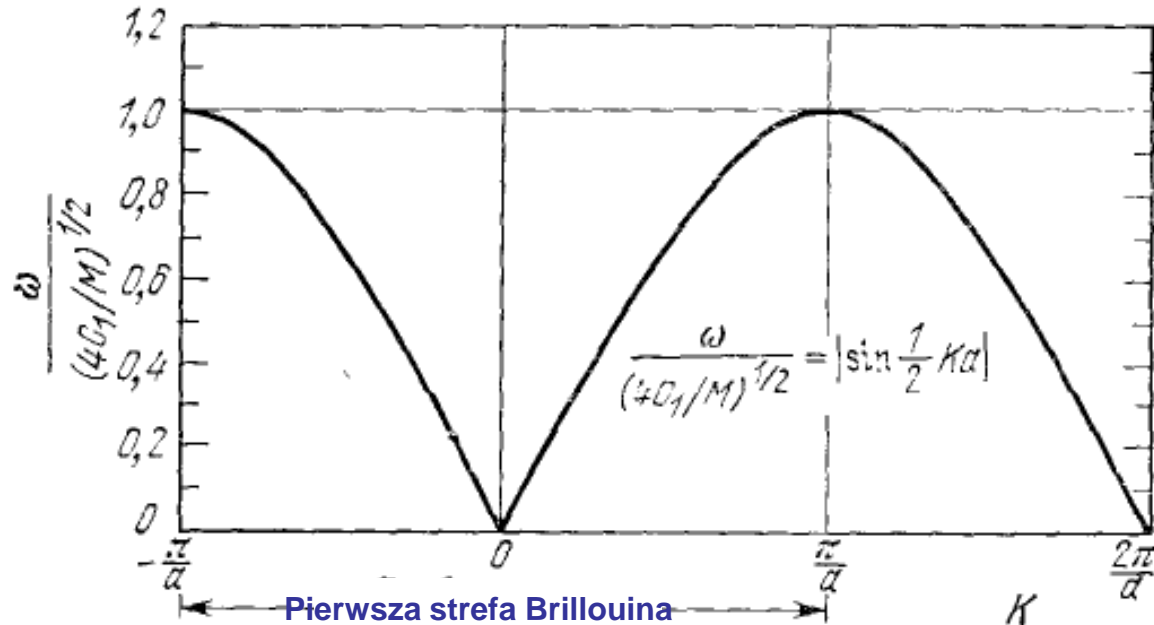
- Ponieważ komórka elementarna zawiera tylko jeden atom, z symetrii translacji wynika, że  $C_p = C_{-p}$

- Zależność dyspersyjna

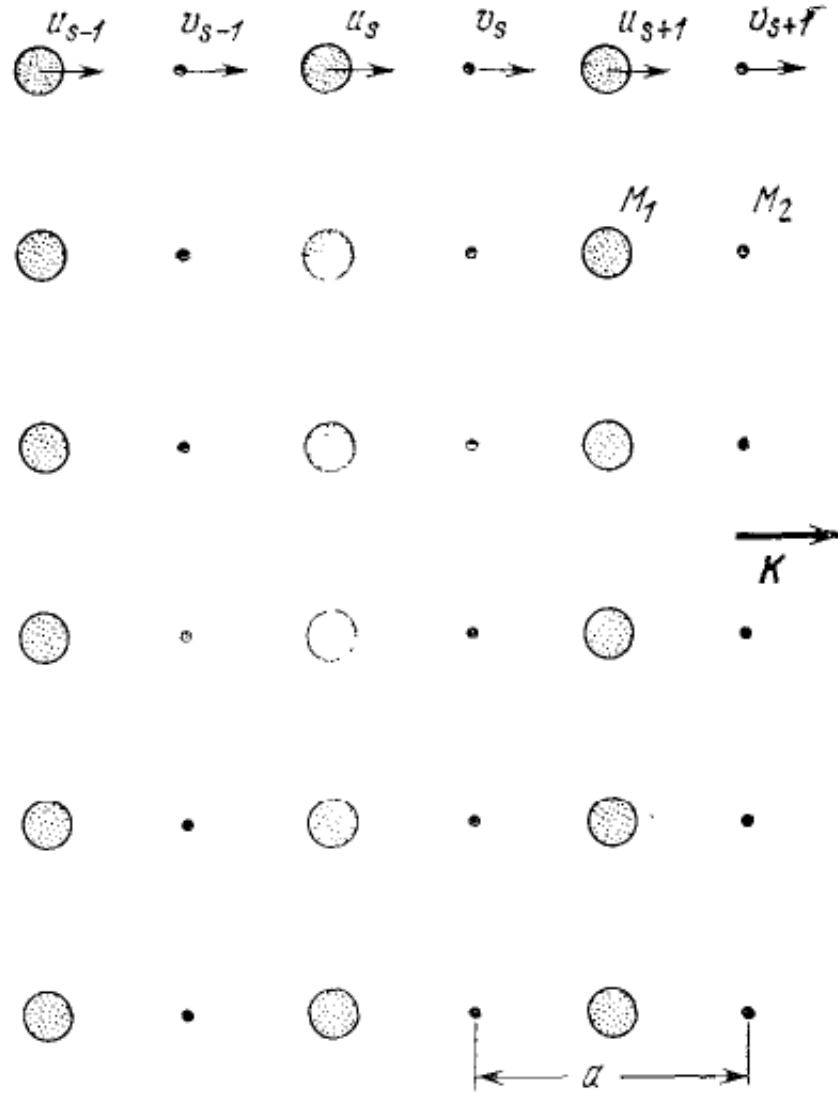
$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p [1 - \cos(pKa)]$$

- Jeśli oddziaływanie zachodzi tylko między najbliższymi płaszczyznami, to

$$\omega = \left( \frac{4C_1}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|$$



- Jeśli prosta komórka zawiera więcej niż jeden atom, to widmo drgań wykazuje nowe właściwości
- W przypadku dwóch atomów na prostą komórkę krzywa zależności dyspersyjnej  $\omega(\mathbf{K})$  rozdziela się – dla każdego rodzaju polaryzacji – na dwie gałęzie: **optyczną i akustyczną**
- Odpowiednio odróżniamy rodzaje fononów: podłużne akustyczne (LA – **longitudinal acoustical**), poprzeczne akustyczne (TA – **transverse acoustical**), podłużne optyczne (LO – **longitudinal optical**) i poprzeczne optyczne (TO – **transverse optical**)
- Rozważmy kryształ układu regularnego, w którym atomy o masach  $M_1$  leżą w płaszczyznach nieparzystych, zaś atomy o masach  $M_2$  leżą w płaszczyznach parzystych



- Przy założeniu, że każda płaszczyzna oddziałuje tylko z najbliższymi sąsiadami równania ruchu przyjmują postać

$$M_1 \frac{d^2 u_{2s+1}}{dt^2} = C(u_{2s+2} + u_{2s} - 2u_{2s+1})$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2s}}{dt^2} = C(u_{2s+1} + u_{2s-1} - 2u_{2s})$$

- Szukamy rozwiązań w postaci równania fal bieżących o amplitudach  $\xi$  i  $\eta$  dla płaszczyzn nieparzystych i parzystych

$$u_{2s+1} = \xi e^{i[(2s+1)Ka - \omega t]}, \quad u_{2s} = \eta e^{i[2sKa - \omega t]}$$

- Otrzymujemy

$$-\omega^2 M_1 \xi = 2C\eta \cos Ka - 2C\xi$$

$$-\omega^2 M_2 \eta = 2C\xi \cos Ka - 2C\eta$$

• Warunek rozwiązania:

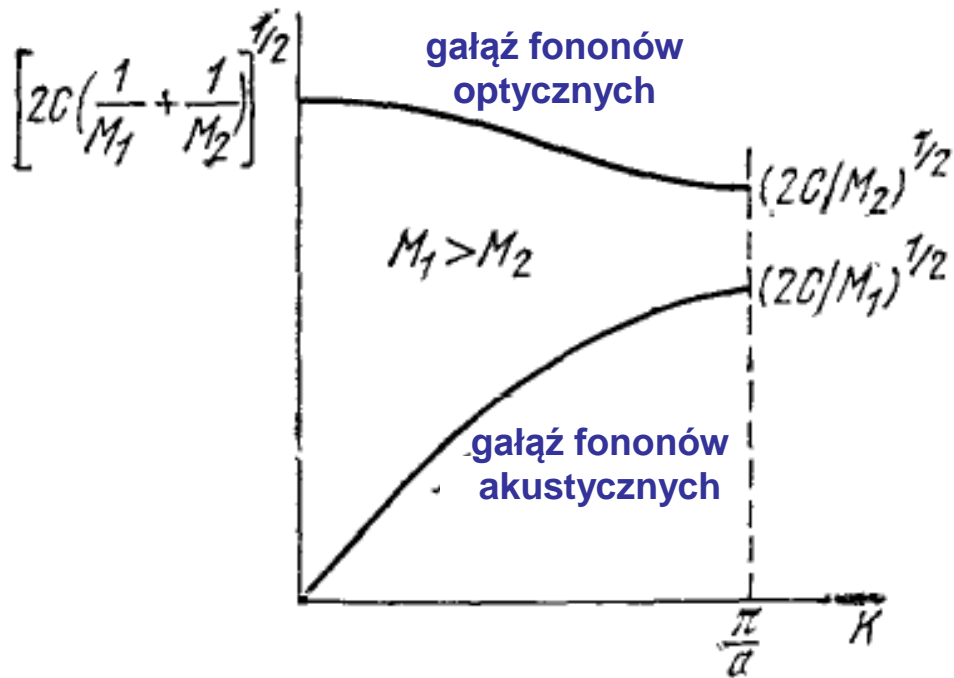
$$\begin{vmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -2C \cos Ka \\ -2C \cos Ka & 2C - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

➔ 
$$\omega^2 = C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \left[ \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 Ka}{M_1 M_2} \right]^{1/2}$$

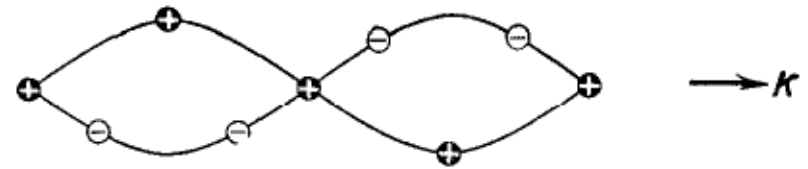
• Dla małych wartości  $K$  ( $Ka \ll 1$ )

$$\omega^2 \approx 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{gałąź optyczna})$$

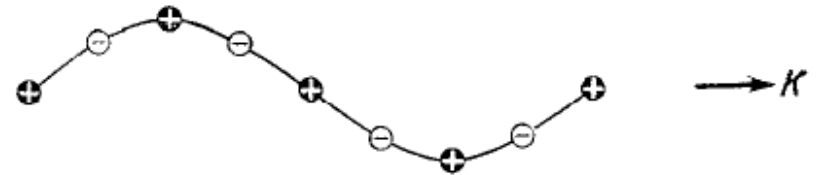
$$\omega^2 \approx \frac{2C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (\text{gałąź akustyczna})$$



Widmo dyspersji fononów



drgania optyczne



drgania akustyczne

- Rozpatrzmy wpływ fotonów podczerwieni na dwuatomowy kryształ o ładunku jonów  $\pm e$
- Równania ruchu w polu elektrycznym  $E_l e^{-i\omega t}$

$$M_1 \frac{d^2 u_{2s+1}}{dt^2} = C(u_{2s+2} + u_{2s} - 2u_{2s+1}) + eE_l e^{-i\omega t}$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2s}}{dt^2} = C(u_{2s+1} + u_{2s-1} - 2u_{2s}) - eE_l e^{-i\omega t}$$

- Szukamy rozwiązań w postaci

$$u_{2s+1} = \xi e^{i[(2s+1)Ka - \omega t]}, \quad u_{2s} = \eta e^{i[2sKa - \omega t]}$$

- Dla wartości granicznej  $K=0$  otrzymujemy

$$-\omega^2 M_1 \xi = 2C(\eta - \xi) + eE_l$$

$$-\omega^2 M_2 \eta = -2C(\eta - \xi) - eE_l$$



$$\xi = \frac{eE_l}{M_1(\omega_T^2 - \omega^2)}, \quad \eta = -\frac{eE_l}{M_2(\omega_T^2 - \omega^2)}$$

gdzie

$$\omega_T^2 = \frac{2C}{\mu}, \quad \frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

odpowiada gałęzi optycznej dla  $K=0$

Rozwiązanie odpowiada **poprzecznej fali elektromagnetycznej**, w której  $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$

🌐 **Polaryzacja dielektryczna  $\mathbf{P}$**  zdefiniowana jest jako moment dipolowy jednostki objętości. Jeżeli w jednostce objętości znajduje się  $N$  dodatnich jonów i  $N$  ujemnych, to

$$P_{(jonowa)} = Ne(\xi - \eta) = \frac{Ne^2}{\mu(\omega_T^2 - \omega^2)} E_l$$



## ● Zależność *stałej dielektrycznej* od częstości

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{S}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

gdzie  $\varepsilon(\infty)$  oznacza wkład pochodzący od elektronów rdzeni jonowych, stała  $S$  jest rzędu  $4\pi Ne^2/\mu$

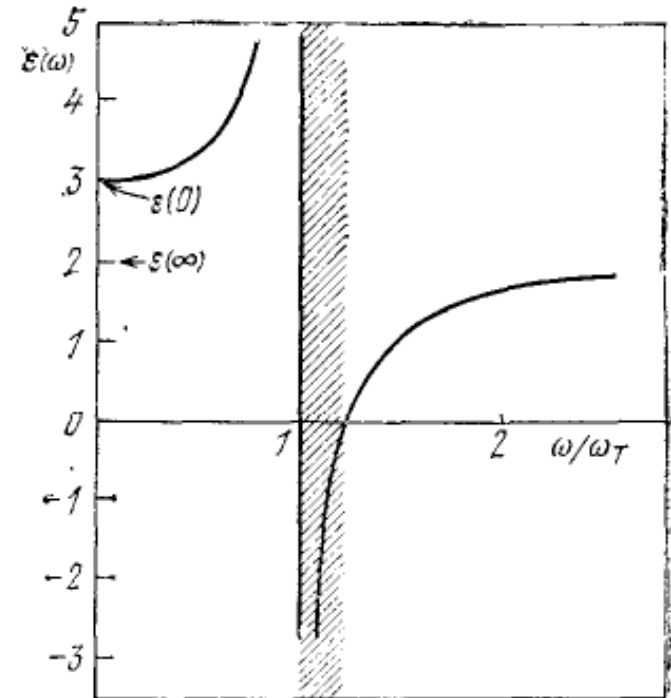
## ● Definicja:

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{S}{\varepsilon(\infty)}$$

W przedziale częstości  $\omega_T^2 < \omega^2 < \omega_L^2$  nie będą się rozchodziły fale elektromagnetyczne

## ● Zależność *Lyddane'a-Sachsa-Tellera*

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$



Zależność  $\varepsilon(\omega)$

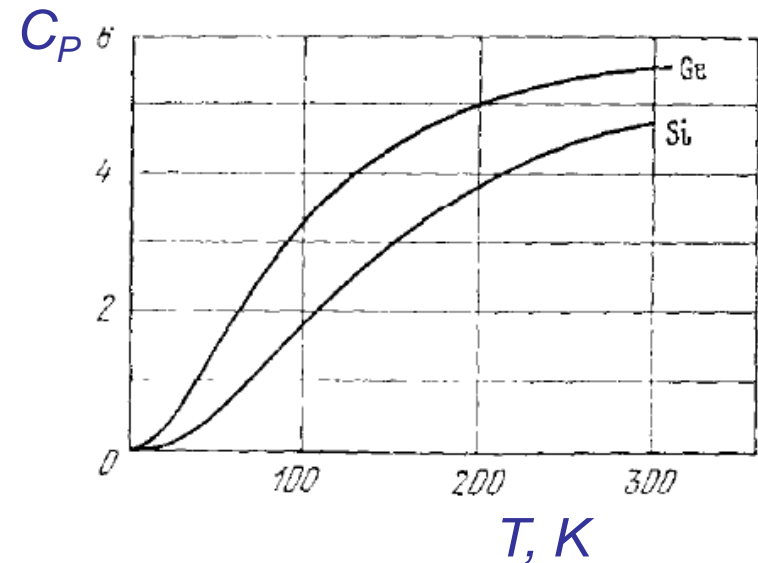
## Ciepło właściwe sieci krystalicznej

- Ciepło właściwe w stałej objętości zdefiniowane jest wzorem

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

gdzie  $S$  jest entropią,  $E$  – energią wewnętrzną, a  $T$  – temperaturą

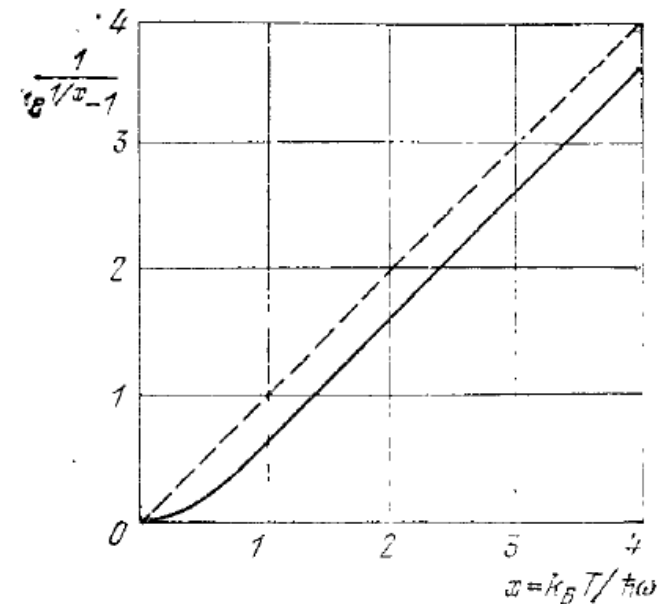
- Wartość ciepła właściwego prawie wszystkich ciał stałych wynosi około  $3Nk_B$  ( $N$  jest liczbą atomów w próbce)
- W niskich temperaturach ciepło właściwe znacznie spada i zbliża się do zera jak  $T^3$  dla izolatorów oraz jak  $T$  dla metali



- Drgania sieci są niezależne, jeżeli spełnione jest prawo Hook'a. Wtedy energia drgań sieci zależy tylko od ich częstości i liczby fononów  $n$
- W równowadze termicznej w temperaturze  $T$  liczba fononów określona jest wzorem Plancka lub **Bosego-Einsteina**

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp[h\omega/k_B T] - 1}$$

gdzie  $\langle \dots \rangle$  oznacza wartość średnią w równowadze termicznej



- Średnia energia oscylatora o częstości  $\omega$  ma wartość  $\langle n \rangle h\omega$
- Dla  $N$  oscylatorów mających **jednakową** częstość rezonansową energia  $E$  równa się

$$E = N \langle n \rangle h\omega = \frac{Nh\omega}{e^{\beta h\omega} - 1}$$

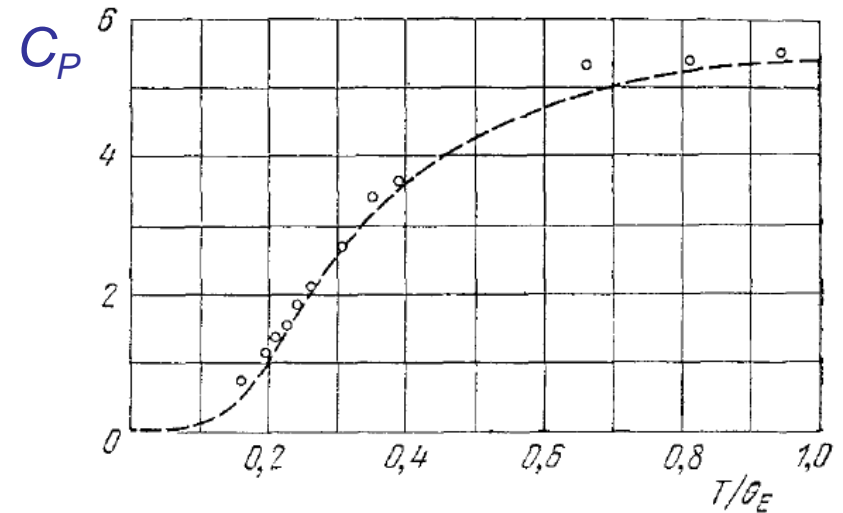
gdzie  $\beta = 1/k_B T$

- Ciepło właściwe wynosi

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

$$= Nk_B (\beta h\omega)^2 \frac{e^{\beta h\omega}}{(e^{\beta h\omega} - 1)^2}$$

- Przybliżony charakter modelu Einsteina polega na tym, że wszystkie fale sprężyste w ciele stałym mają tę samą częstość



- Energia, jaką w równowadze termicznej przybiera zbiór oscylatorów o różnych częstościach  $\omega_{\mathbf{K}}$ , wyraża się wzorem

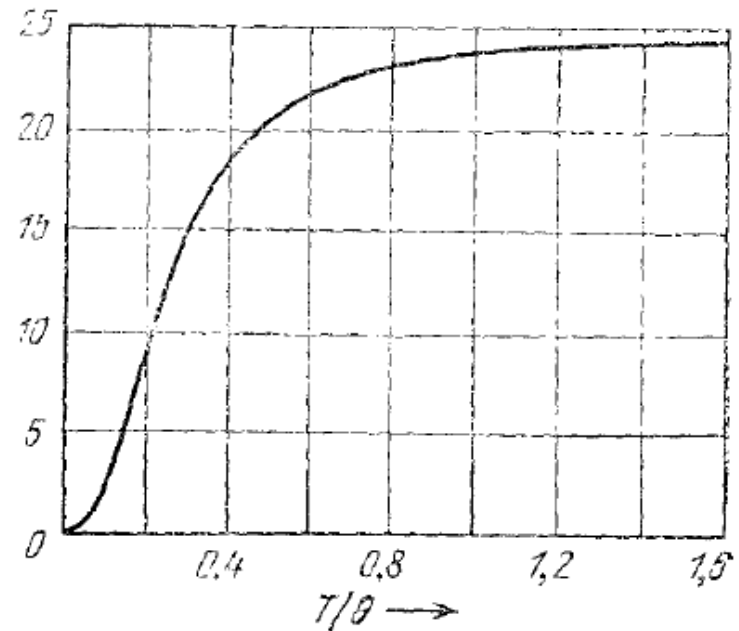
$$E = \sum_{\mathbf{K}} \langle n_{\mathbf{K}} \rangle \hbar \omega_{\mathbf{K}}$$

gdzie  $\langle n_{\mathbf{K}} \rangle$  odnosi się do  $\omega_{\mathbf{K}}$  zgodnie z rozkładem Bosego-Einsteina

- Energię można wyrazić wzorem

$$E = \int D(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar \omega d\omega$$

gdzie  $D(\omega)$  jest **gęstością stanów** czyli gęstością drgań przypadających na jednostkowy przedział częstości



- Zastosujemy metodę okresowych warunków brzegowych do zbioru  $N$  atomów znajdujących się wewnątrz sześcianu o boku  $L$

Każde drganie przedstawia falę stojącą, która spełnia warunek

$$e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} = e^{i[K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L)]}$$

Stąd  $K_x, K_y, K_z = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi N/L$

czyli na objętość  $(2\pi/L)^3$  w przestrzeni  $\mathbf{K}$  przypada jedna dozwolona wartość  $\mathbf{K}$

$$\Rightarrow D(\omega)d\omega = \sum_{\mathbf{K}} = L^3 \int_{\{\omega-d\omega/2 < \omega(\mathbf{K}) < \omega+d\omega/2\}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

- W przybliżeniu Debye'a:  $\omega = vK$ ,  $\omega < \omega_D$

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \int_{\omega/v-d\omega/2v}^{\omega/v+d\omega/2v} k^2 dk = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 4\pi \frac{\omega^2}{v^2} \frac{d\omega}{v} = \frac{\omega^2 L^3 d\omega}{2\pi^2 v^3}$$

● Gęstość stanów albo **funkcja rozkładu**:

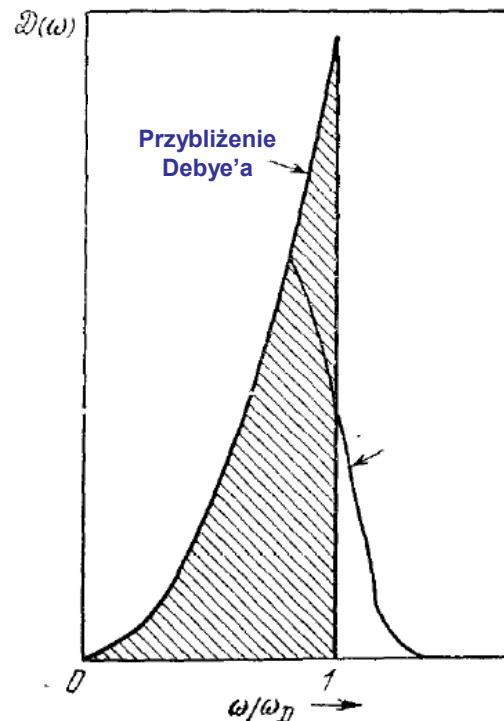
$$D(\omega) = \frac{\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}, \quad \omega < \omega_D$$

● Całkowita liczba stanów dla  $N$  atomów, dla każdego rodzaju polaryzacji wynosi  $N$ :

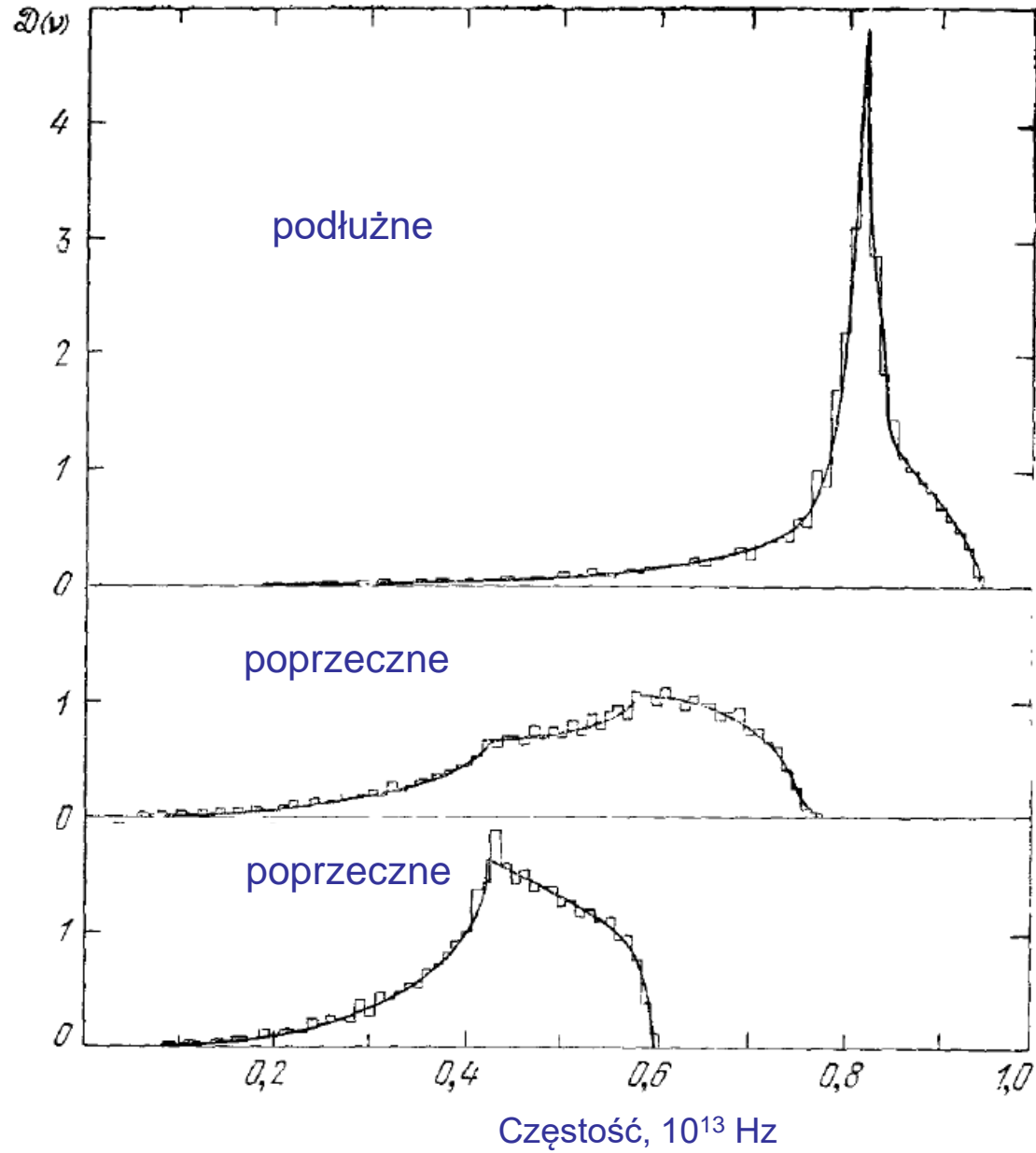
$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3} d\omega = \frac{\omega_D^3 L^3}{6\pi^2 v^3}$$



$$\omega_D = \frac{v}{L} (6\pi^2 N)^{1/3}$$



Funkcje rozkładu dla rzeczywistych sieci krystalicznych mają osobliwości znane jako **osobliwości Van Hove'a**. Powstają one w punktach krytycznych, w których prędkość grupowa  $v_g = |\nabla_{\mathbf{K}} \omega(\mathbf{K})|$  jest równa zero.



Aluminium



- W modelu Debye'a widmo dyspersji fononów jest ograniczone do energii  $\omega = \omega_D$ . Zakładamy że prędkość fononów nie zależy od polaryzacji

$$E = 3 \int_0^{\omega_D} D(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega = \frac{3L^3 \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

gdzie czynnik 3 jest liczbą polaryzacji fononów

$$E = \frac{3L^3 k^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad x_D \equiv \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T}$$

Ten ostatni wzór definiuje **temperaturę Debye'a**  $\theta$

$$\theta = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B L} (6\pi^2 N)^{1/3}$$

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