

6. Kristalldynamik

[HH 2, Kittel 4-5, (AM 22-23)]

Hittills har vi på denna kurs enbart betraktat atomer som inte rör sig, och är antingen i sina jämviktslägen eller (i fallet av defekter) i något metastabilt läge.

Men det är klart att många egenskaper hos material härrör sig ur atomer i rörelse. Materialet i de två senaste kapitlen, och speciellt den harmoniska modellen som användes för att härleda elasticitet, ger en god grund för att förstå de enklaste vibrationerna i gitter.

6.1. Gittervibrationer och fononer

Kristaller presenterades ovan som om atomer skulle ha en exakt plats i rymden vid sin gitterpunkt. Detta strider dock uppenbart mot Heisenbergs osäkerhetsprincip, som ju bl.a. säger att både platsen och rörelsemängden på en partikel kan inte båda vara noggrant bestämda samtidigt. Detta leder till att atomerna alltid, tom. vid 0 K, vibrerar åtminstone lite kring sina jämviktslägen. Denna vibration kallas **nollpunktsvibration** ("zero point vibrations") och energin som denna rörelse leder till **nollpunktsenergi**.

((Notera att denna nollpunktsenergi har ingenting att göra med den något svagt förstådda nollpunktsenergi som finns i vakuum i rymden som science fiction-författare älskar att ta sig till då de behöver en obegränsad energikälla eller dyl... Nollpunktsenergi i materialfysik är väl verifierad och förstådd och möjliggör garanterat inte exotiska energikällor eller laservapen.))

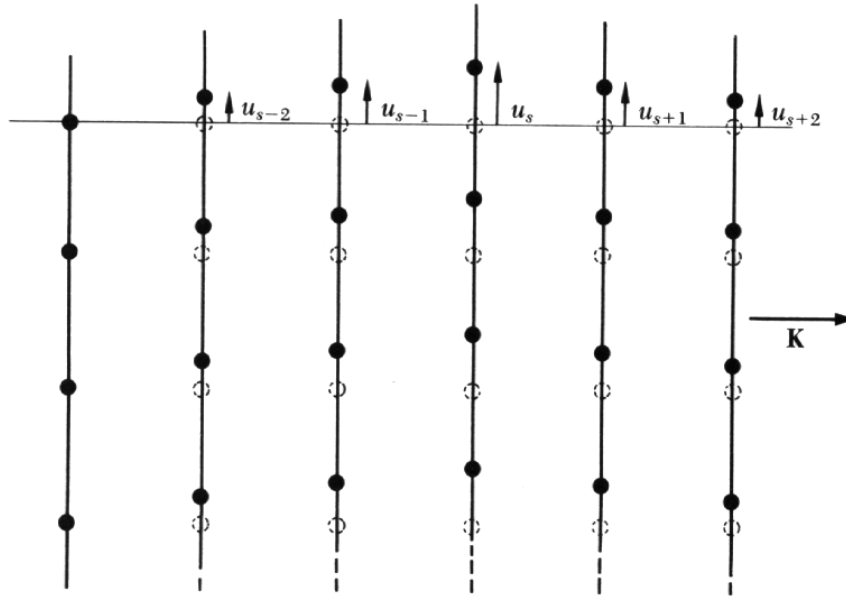
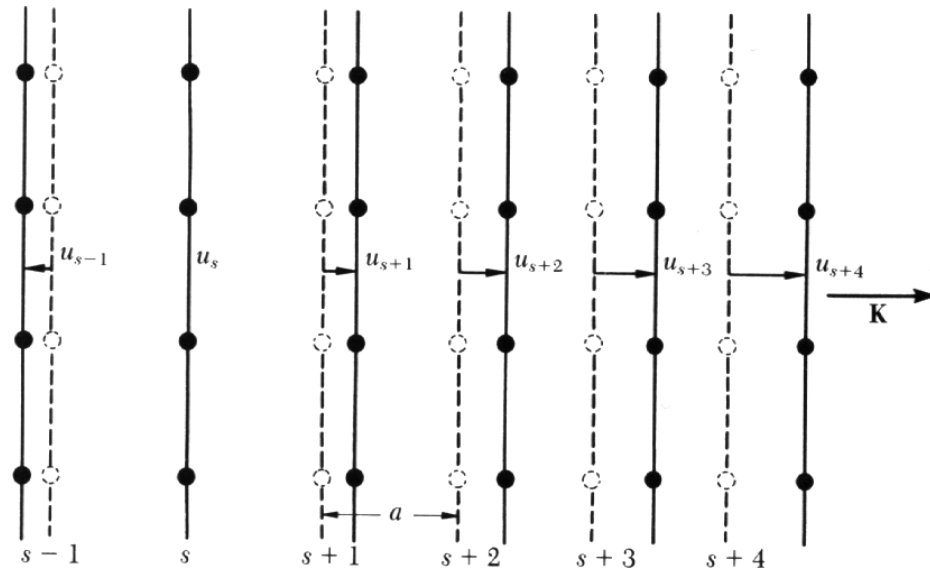
Men med undantag av låga temperaturer ($T \lesssim 300$ K) och kondenserat helium är nollpunktsenergin oftast av relativt liten betydelse. Vid högre temperaturer dominerar atomers värmevibrationer, som i första approximation kan bra förstås som en klassisk process. Vi behandlar först den klassiska modellen, för att sen övergå till kvantmekaniska betraktelser.

I den klassiska modellen utgår man först från samma harmoniska modell som för elasticitetsteorin. Denna kommer säkert att gälla för tillräckligt små vibrationer. I.o.m. att i den harmoniska modellen är energin för en förflyttning ε proportionell mot ε^2 , kan vi utgå från en liknande bild som för vibrationer hos en enkel harmonisk oskillator.

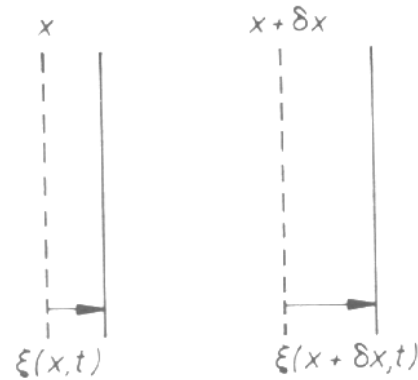
6.1.1. Elastiska ljudvågor

Ett enkelt bevis på att gittervågor kan röra sig i kristaller är helt enkelt det att ljud kan fortplanta sig i fasta ämnen, t.o.m. riktigt bra i t.ex. metaller. Ljudvågor måste motsvara långa våglängders och låga frekvensers vågor i kristaller.

I en given kristallriktning och för en given frekvens är det möjligt att sända tre stycken kristallvågor, som åtskiljs av sin polarisation och oftast också av sin hastighet. I en högsymmetrisk riktning, t.ex. $[100]$ i kubiska system, kan det röra sig en longitudinellt polariserad våg och två transversellt polariserade vågor.



Vi betraktar nu i mer detalj det enkla fallet av en longitudinell våg som rör sig längs med x -axeln:



Betrakta två plan som i jämvikt ligger vid x och $x + \delta x$. Anta att planet vid x förflyttas med $\xi(x, t)$ och planet vid y med $\xi(x + \delta x, t)$. Nu om δx är liten i jämförelse med våglängden kan vi göra Taylor-approximationen

$$\xi(x + \delta x, t) \approx \xi(x, t) + \frac{\partial \xi}{\partial x} \delta x \quad (1)$$

Nu är förflyttningen (utttöjningen, strain) jämfört med lagret bredvid av elementen vid δx helt enkelt

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} \quad (2)$$

och enligt Hookes lag att spänning och tryck Γ har ett linjärt beroende fås

$$\Gamma = C \frac{\partial \xi}{\partial x} \quad (3)$$

där C är någon elastisk modul.

I det här specifika fallet kan vi lätt härleda C för en kubisk kristall. Vi har nu ett fall där $e_{xx} > 0$, och alla andra spänningar $e \equiv 0$. Detta är p.g.a. att hela kristallen kan inte hinna deformeras av en ljudvåg som rör sig i den på samma sätt som i Youngs modul-transformation (informationshastigheten i kristallen är ju just ljudets hastighet !)

Insättning av $e_{yy} = e_{zz} = \dots = 0$ i ekvationerna

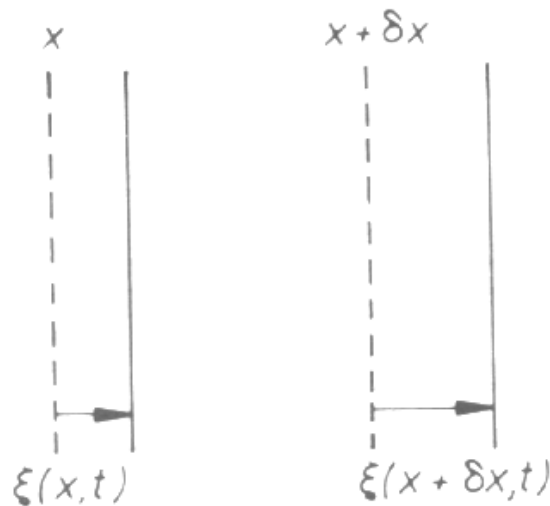
$$\begin{pmatrix} X_x \\ Y_y \\ Z_z \\ Y_z \\ Z_x \\ X_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{pmatrix} \quad (4)$$

ger omedelbart

$$X_x = C_{11}e_{xx}. \quad (5)$$

Alltså är $C = C_{11}$ i detta fall.

För att nu härleda rörelsen hos elementet δx , måste vi beakta det att de två planena har en liten skillnad i krafterna som påverkar dem:



Skillnaden, kraften per enhetsarea $d\Gamma$ (alltså trycket) kan skrivas som

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial x} \delta x \quad (6)$$

om δx är liten jämfört med våglängden, och vi får rörelseekvationen med Newtons lag $F = ma$:

$$\frac{\text{kraft}}{\text{area}} = \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \delta x \stackrel{\text{Newton}}{=} \frac{\text{massa} \times \text{acceleration}}{\text{area}} = \frac{\rho \delta x \delta A}{\delta A} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \rho \delta x \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (7)$$

där ρ är massdensiteten i kristallen och δA en godtycklig area. Detta kan med hjälp av ekvationen 3 ovan för Γ skrivas

$$\frac{C}{\rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (8)$$

som bara är vågekvationen för longitudinella vågor med hastigheten

$$v_L = \sqrt{\frac{C}{\rho}} \quad (9)$$

Insättning av t.ex. $C_{11} = 1.68$ Mbar och $\rho = 8.96$ g/cm³ för koppar ger $v_L = 4330$ m/s. Detta är ett ganska typiskt värde, p.g.a. att de flesta fasta ämnen har elastiska konstanter kring 1 Mbar är också ljudhastigheterna typiskt kring 5000 m/s.

Orsaken till att de longitudinella och transversella vågorna kan ha olika hastighet är nu uppenbar: en transversell deformation (t.ex. e_{yz}) skulle leda till någon annan elastisk modul än C_{11} (t.ex. helt enkelt C_{44}), som sedan i den vidare härledningen skulle leda till olika hastigheter. Vi ser alltså att ljudvågor i kristaller och de elastiska modulerna har ett intimt samband !

Denna härledning gäller ifall våglängden för vibrationerna $\lambda \gg \delta x$, men samtidigt $\lambda \gg d$ och $\delta x \gg d$, där d är avståndet mellan atomplanena. Det senare kriteriet är nödvändigt för att tillåta användning av kontinuitetsapproximationen.

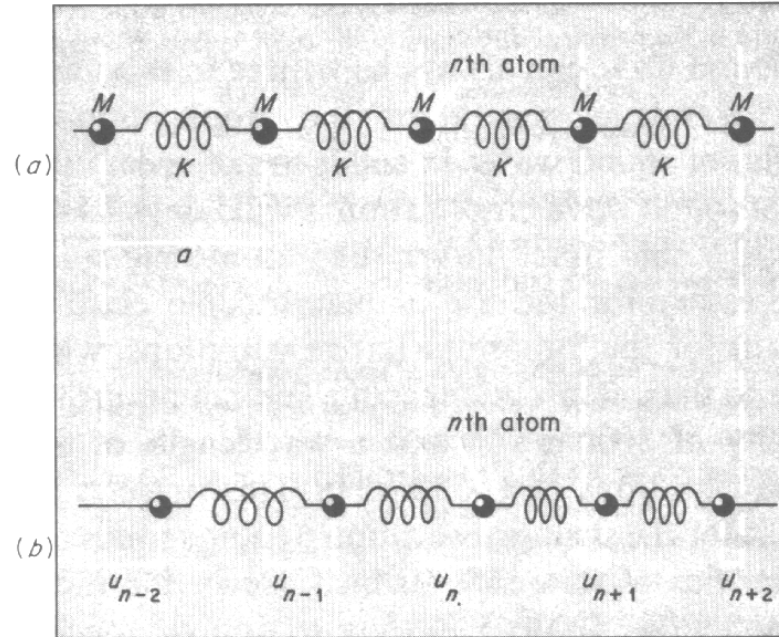
6.1.2. Vibrationer i en 1-dimensionell kristall

Men det är också helt möjligt att härleda vågekvationen för gittervibrationerna som gäller också då våglängderna är jämförbara med avståndet mellan atomer.

Betrakta en en-dimensionell kristall som består av atomer av en typ:



Om nu endast de närmaste grannarna växelverkar, kommer krafterna i den harmoniska klassiska approximationen att bete sig som om atomerna skulle vara en rad av bollar kombinerade med fjädrar:



Fjäderkonstanten K är helt enkelt

$$K = \left(\frac{d^2 V}{dr^2} \right)_{r=a} \quad (10)$$

där V är potentialen mellan atomerna, a gitterkonstanten och r atomernas momentära, förflyttade positioner. Kraften mellan två atomer F är per definitionen på fjäderkonstanten

$$F = K(r - a) \quad (11)$$

Om man tänker sig att den endimensionella kristallen har en elastisk modul C , får man via Hookes

lag ett kraften F som krävs för en förflyttning $\varepsilon = (r - a)/a$ är

$$F = C\varepsilon = C\frac{r - a}{a} \quad (12)$$

Sammanslagning av dessa två kraftekvationer ger

$$C\frac{r - a}{a} = K(r - a) \implies C = Ka \quad (13)$$

Notera dock att p.g.a dimensionalitetsskäl motsvara detta C inte direkt de tredimensionella elastiska konstanterna!

Vi beräknar nu helt klassiskt vibrationerna i denna kedja av atomer. Vi antar att kedjan är mycket lång och är böjd så att den slutar på sig själv, med så stor krökningsradie att den kan negligeras. Detta innebär i praktiken att alla atomer är identiska.

Ett annat sätt att tänka sig systemet är att det har **periodiska** gränsvillkor. Man tänker sig att vid någon punkt i kedjan över N atomer ser en atom en granne som ligger i andra ändan av kedjan, *som om* denna granne skulle ligga alldeles bredvid i samma riktning som kedjan.

Atomens n ursprungliga plats är $x_n^0 = na$, och dess förflyttade plats är $x_n = na + u_n$. Om vi nu betraktar atomen n i systemet, påverkas den av en kraft F som är

- (1) $-K(u_n - u_{n-1})\mathbf{i}$ från grannen till vänster
- (2) $K(u_{n+1} - u_n)\mathbf{i}$ från grannen till höger

Nu fås rörelse-ekvationen

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (14)$$

Alla atomer i systemet är alltså identiska, så det är mycket naturligt att försöka sig på en lösning i vågform, med samma amplitud för alla atomer. Vi använder oss av

$$u_n = Ae^{i(kx_n^0 - \omega t)} \quad (15)$$

och får med insättning

$$-\omega^2 MAe^{i(kna - \omega t)} = KA \left(e^{i(k(n+1)a - \omega t)} - 2e^{i(kna - \omega t)} + e^{i(k(n-1)a - \omega t)} \right) \quad (16)$$

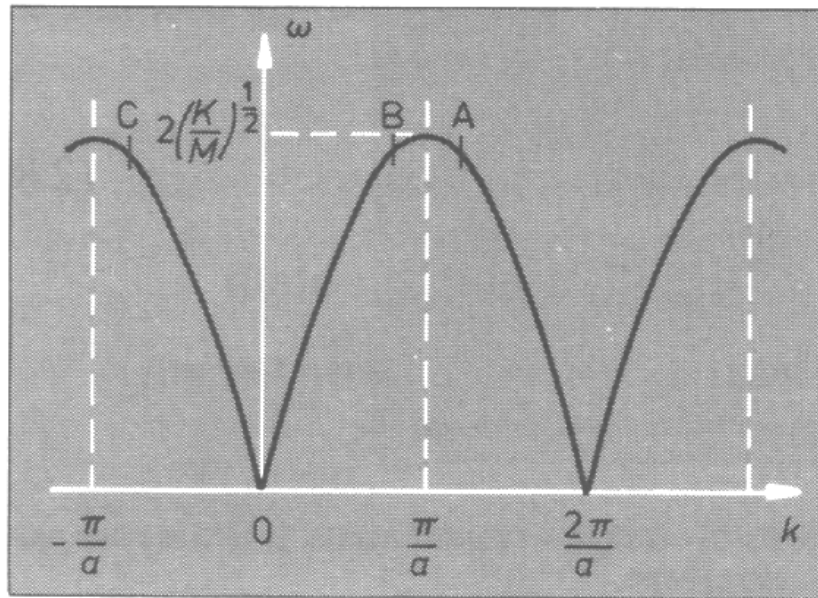
och genom att dividera med $Ae^{i(kna - \omega t)}$

$$-\omega^2 M = K(e^{ika} - 2 + e^{-ika}) = 2K(\cos(ka) - 1) \quad (17)$$

och med hjälp av den trigonometriska identiteten $2 \sin^2 x = 1 - \cos 2x$

$$\omega^2 M = 4K \sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (18)$$

Nu ser alltså vår dispersionsrelation $\omega(k)$ ut på följande sätt:



Termen $\sin^2(\frac{1}{2}ka)$ kan vara högst = 1, så den största möjliga frekvensen i gittret fås genom

$$\omega^2 M = 4K \implies \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} = 2\sqrt{\frac{C}{aM}} \quad (19)$$

Denna frekvens ω_{\max} är känd som gittrets cut-off frekvens.

Det gäller också att inse att vi började med ekvationerna för N kopplade harmoniska oscillatorer. När en atom börjar vibrera, fortsätter den inte med konstant amplitud, utan förflyttar en del av sin energi till nästa atom. Vibrationerna hos individuella atomer är därmed inte enkelt harmoniska. Våra vågliknande lösningar är dock *okopplade* oscillatorer som kallas **normala moder**. Varje k har ett specifikt värde på ω som oscillerar oberoende av de andra moderna.

Antalet moder kan förväntas vara samma som antalet ekvationer N som vi började med. För att se om detta är faktiskt fallet betraktar vi nu kedjan under periodiska gränsvillkor, vilket innebär att atomerna n och $n + N$ måste ha identiska förflyttningar, dvs.

$$u_n = u_{n+N} \quad (20)$$

och att vågfunktionen 15 måst uppfylla detta kriterium.

Alltså kan det finnas bara ett heltalsantal av vågor i vår "ring" av längden Na ,

$$Na = p\lambda \quad (21)$$

och alltså

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{Na} \quad (22)$$

och anta för stunden att heltalet $p < N$. Alltså finns det N stycken möjliga värden för k i ett område som är $2\pi/a$, och som kan väljas t.ex. att vara

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a} \quad (23)$$

Notera att denna ekvation är oberoende av N , och gäller alltså för godtyckligt stora kristaller, inte bara för en viss ändlig storlek N .

Vi noterar här ett enkelt samband med det reciproka gittret: $2\pi/a$ är ju bara längden på den minsta vektorn i det 1-dimensionella reciproka gittret för denna kristall. Samtidigt är det i detta enkla fall, då en godtycklig reciprok vektor

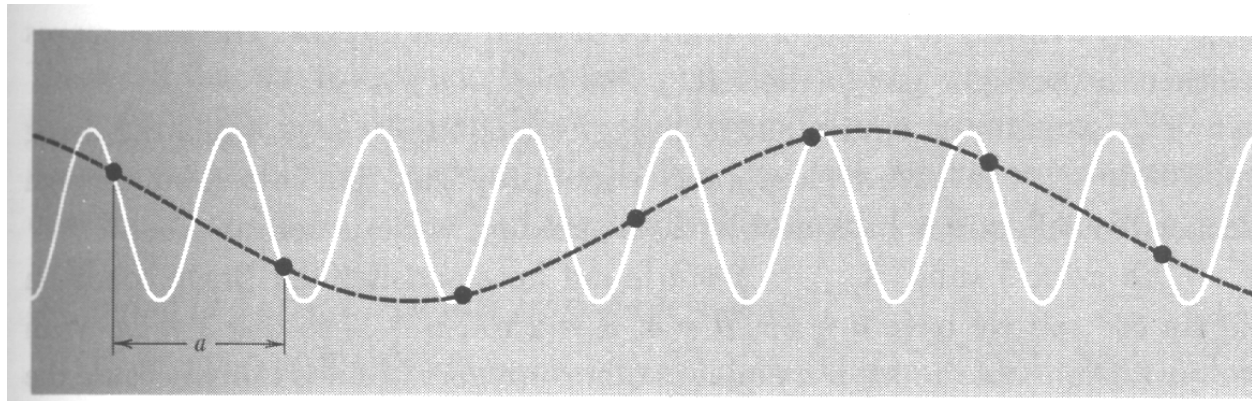
$$K = n \frac{2\pi}{a} \quad (24)$$

avståndet mellan två punkter i gittret. Området (23) är nu helt enkelt Wigner-Seitz-cellen för den reciproka gitterpunkten 0. Detta område kallas också den **första Brillouin-zonen**. Samma gäller också i 3-dimensionella gitter.

Vad är då betydelsen av fallet $p > N$ i ekv. 22? Matematiskt kan man visa att varje våg utanför området är ekvivalent med någon innanför området. Beräkna nämligen förhållandet mellan två förflyttningar på närmaste grannar (deras fasskillnad):

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{Ae^{i(k(n+1)a - \omega t)}}{Ae^{i(kna - \omega t)}} = e^{iKa} = \cos Ka + i \sin Ka \quad (25)$$

P.g.a 2π -periodiciteten på $\sin()$ och $\cos()$ är nu alltså alla fasskillnader utanför området $-\pi < Ka < \pi$ ekvivalent med en skillnad innanför området. Alltså kan man alltid ersätta en våg med en fas utanför området med en innanför:



Ett annat sätt att beskriva samma sak är att vi ersätter en våg med en kort våglängd (motsvarande $k > \pi/a$) med en längre våglängd som fortfarande beskriver rörelsen (som motsvarar $k < \pi/a$).

Orsaken att välja området på båda sidorna om 0 är att man bör kunna beskriva vågor som rör sig både i positiv och negativ riktning.

En annan intressant poäng om området (23) ses om vi betraktar Braggs lag för den endimensionella kristallen:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \implies n \frac{2\pi}{k} = 2a \quad (26)$$

$$\implies k = n \frac{\pi}{a} \quad (27)$$

Alltså motsvarar gränserna $k = \pm\pi/a$ Bragg-reflektion. Vågorna vid dessa k -värden kan förstås

undergå Bragg-reflektion. Gruppshastigheten för vågens framfart är

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{Ka^2}{M}} \cos \frac{1}{2}ka \quad (28)$$

som är = 0 för $k = \pm\pi/a$. Alltså är vågorna $k = \pm\pi/a$ stående vågor som inte avancerar i kristallen.

Vid långa våglängders gräns

$$\lambda/a \gg 1 \Leftrightarrow ka \ll 1 \quad (29)$$

kan vi göra approximationen

$$\omega^2 M = 4K \sin^2(\frac{1}{2}ka) \approx 4K(\frac{1}{2}ka)^2 = Kk^2 a^2 \quad (30)$$

och får för gruppshastigheten

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{K}{M}} \quad (31)$$

Alltså är frekvensen direkt proportionell mot vågvektorn, och vågens fortskridningshastighet oberoende av frekvensen. Detta är ekvivalent med resultatet tidigare som gav hastigheten för ljudvågor

$$v_L = \sqrt{\frac{C}{\rho}} \quad (32)$$

Ovan visade vi ju att $C = Ka$, och i detta 1-dimensionella fall är $\rho = M/a$. Alltså kan ekvationen för v_g skrivas

$$v_g = a\sqrt{\frac{K}{M}} = a\sqrt{\frac{C}{a\rho a}} = \sqrt{\frac{C}{\rho}} = v_L \quad (33)$$

Alltså motsvarar långa våglängders gräns i vår atomistiska beräkning ljudvågorna som härleddes i kapitel 6.1.1. !

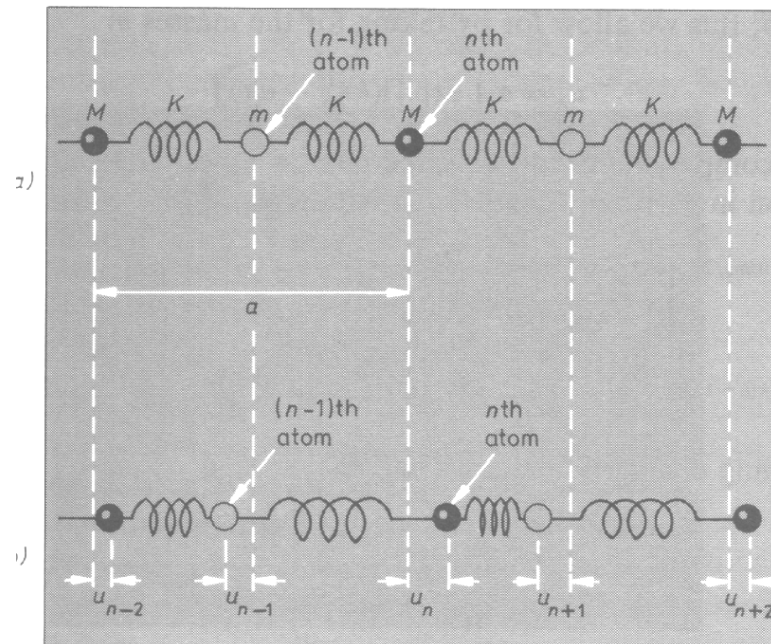
Det kan verka som om kravet vi ställde att atomerna bara växelverkar med sina närmaste grannar är onödigt restriktiv. Man kan dock göra samma beräkning också i ett allmännare fall, med längre växelverkningar inkluderade med någon annan fjäderkonstant K' . Det visar sig dock att alla de väsentliga delarna i resultatet förblir de samma även om man beaktar flera växelverkningar.

Framförallt är k 's periodicitet och gränserna för det periodiska området de samma. Och sambandet med ljudvågor förblir det samma.

6.1.3. Vibrationer i en 1-dimensionell kristall med två atomtyper

Däremot uppstår det nya drag i fononspektret om det finns två olika atomtyper med i kristallen.

Betrakta följande system:



Vi har nu två atomtyper med massorna m och M i alternerande ordning. Antalet fjäderkonstanter är dock fortfarande bara 1, ty alla "bindningar" mellan de närmaste grannarna är mellan en atom m och en M , och med undantag av en spegelsymmetri måste alltså alla bindningar vara lika.

Notera att gitterkonstanten är nu a , så avståndet mellan närmaste grannar är $a/2$.

Men förflyttningarna hos atomerna kan nu vara olika. I del (b) av bilden visas förflyttningar av atomerna $n - 1$ och n i motsatta riktningar.

Nu får vi två rörelse-ekvationer:

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \quad (34)$$

$$m\ddot{u}_{n-1} = K(u_n - 2u_{n-1} + u_{n-2}) \quad (35)$$

För massorna M kan vi som ovan anta lösningen

$$u_n = Ae^{i(kx_n^0 - \omega t)} \quad (36)$$

Men massorna m kan nu ha både en annan amplitud och fas i vibrationerna (tänk dig t.ex. att massorna $m \ll M$. Då är det lätt att tänka sig att de lätta atomerna m kommer att vibrera med mycket större amplitud än de tunga atomerna M).

Vi skriver för massorna m

$$u_{n-1} = \alpha Ae^{i(kx_{n-1}^0 - \omega t)} \quad (37)$$

där α är ett komplextal som ger förhållandet i amplitud och fas.

Substitution ger nu

$$\begin{aligned} -\omega^2 M A e^{i(kna/2-\omega t)} &= K A \left(\alpha e^{i(k(n+1)a/2-\omega t)} - 2e^{i(kna/2-\omega t)} + \alpha e^{i(k(n-1)a/2-\omega t)} \right) \\ -\alpha \omega^2 m A e^{i(k(n-1)a/2-\omega t)} &= K A \left(e^{i(kna/2-\omega t)} - 2\alpha e^{i(k(n-1)a/2-\omega t)} + e^{i(k(n-2)a/2-\omega t)} \right) \end{aligned}$$

och genom att dividera med $A e^{i(kna-\omega t)}$ får vi

$$-\omega^2 M = 2K(\alpha \cos(\frac{1}{2}ka) - 1) \quad (38)$$

$$-\alpha \omega^2 m = 2K(\cos(\frac{1}{2}ka) - \alpha) \quad (39)$$

Nu har vi istället för *en* ekvation för $\omega(k)$ *två* ekvationer för $\omega(k)$ och $\alpha(k)$.

Om vi löser de två ekvationerna för α fås

$$\alpha^{(1)} = \frac{-\omega^2 M + 2K}{2K \cos(\frac{1}{2}ka)} \quad (40)$$

$$\alpha^{(2)} = \frac{-2K \cos(\frac{1}{2}ka)}{\omega^2 m - 2K} \quad (41)$$

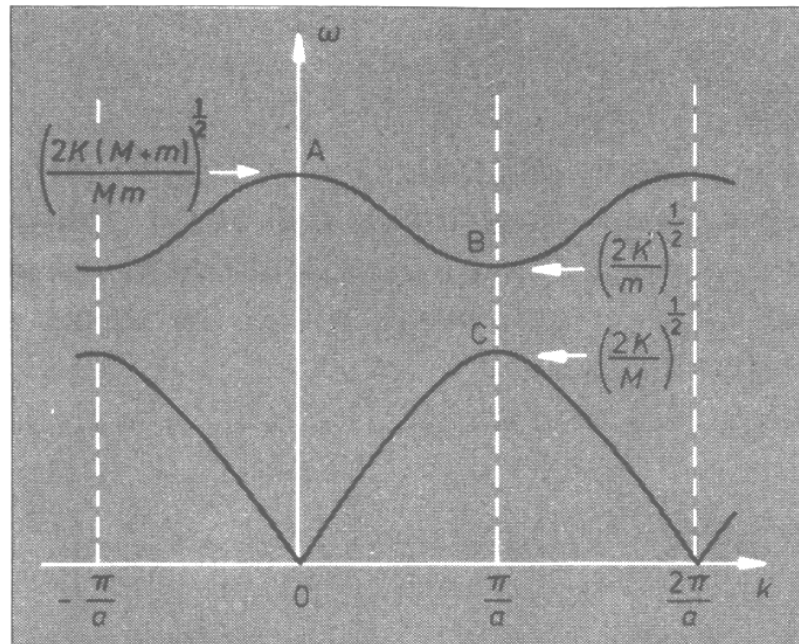
och om vi vidare sätter $\alpha^{(1)} = \alpha^{(2)}$ får vi

$$mM\omega^4 + 2K(M + m)\omega^2 + 4K^2 \sin^2(\frac{1}{2}ka) = 0 \quad (42)$$

Detta är en fjärde grads ekv., men i.o.m. att ω förekommer bara i jämna potenser kan vi lätt lösa den, och får

$$\omega^2 = \frac{K(M + m)}{Mm} \pm K \sqrt{\left(\frac{M + m}{Mm}\right)^2 - \frac{4}{Mm} \sin^2(\frac{1}{2}ka)} \quad (43)$$

De två lösningarna för ekvationen visas i följande graf:



De två delarna (“branches”) i lösningen motsvarar + och - -tecknena i ekvationen. Vi ser att

lösningen för $\omega(k)$ har fortfarande periodiciteten $2\pi/a$, där a är gitterkonstanten. Detta resultat kommer att gälla för godtyckligt många atomer i en kristall.

För att bättre förstå vad det rör sig om tar vi nu gränsvärdena för ekvationen först kring punkterna A och 0 . Nu är $ka \ll 1$, $\sin(\frac{1}{2}ka) \approx \frac{1}{2}ka$ och vi får

$$\begin{aligned}
 \omega^2 &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \pm K \sqrt{\left(\frac{M+m}{Mm}\right)^2 - \frac{4}{Mm}(\frac{1}{2}ka)^2} \\
 &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \pm K \frac{M+m}{Mm} \sqrt{1 - \frac{mM}{(M+m)^2} k^2 a^2} \\
 &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \left[1 \pm \left(1 - \frac{mM}{2(M+m)^2} k^2 a^2 \right) \right]
 \end{aligned} \tag{44}$$

Nu ger + -tecknet:

$$\begin{aligned}
 \omega^2 &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \left[2 - \frac{mM}{2(M+m)^2} k^2 a^2 \right] \\
 &\approx \frac{2K(M+m)}{Mm}
 \end{aligned} \tag{45}$$

ty $ka \ll 2$ och m och M antagligen av samma storleksordningen då det är fråga om atomer.

Vidare ger — -tecknet

$$\omega^2 \approx \frac{Kk^2a^2}{2(M+m)} \quad (46)$$

Nu får vi också för fasskillnaden α genom insättning av ω i den gamla ekvationen

$$\alpha = \frac{-\omega^2 M + 2K}{2K \cos(\frac{1}{2}ka)}$$

och användandet av villkoret $ka \ll 1 \Rightarrow \cos(\frac{1}{2}ka) \approx 1$

$$\alpha^{(1)} = \frac{-\frac{2K(M+m)}{Mm}M + 2K}{2K \cos(\frac{1}{2}ka)} \approx -\frac{M}{m} \quad (47)$$

$$\alpha^{(2)} = \frac{-\frac{Kk^2a^2}{2(M+m)}M + 2K}{2K \cos(\frac{1}{2}ka)} \approx 1 \quad (48)$$

där $\alpha^{(1)}$ alltså motsvarar gränsvärdet mot punkten A och $\alpha^{(2)}$ gränsvärdet mot punkten O .

Värdet $\alpha^{(1)} < 0$ betyder alltså att de två atomtyperna inte bara har olika amplitud, men dessutom också att amplituden är av motsatt tecken ! Detta betyder alltså att de två atomtyperna oskilleter i antifas, med sitt masscentrum i vila. Denna typ av oskillation kallas **optisk**, och hela den övre delen den **optiska moden**. Orsaken är att frekvensen för dessa oskillationer visar sig typiskt ligga i det infraröda området i det elektromagnetiska spektret.

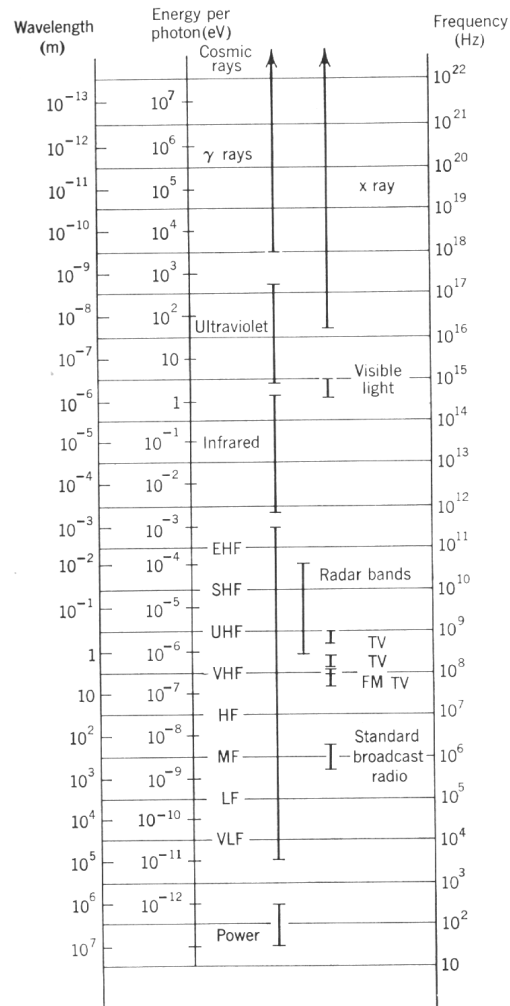
Detta kan man se med en snabb, mycket grov uppskattning. En harmonisk potential mellan atomer är

$$V(r) = K_0(r - r_0)^2$$

och betraktelse av typiska potentialkurvor från tidigare på kursen visar att fjäderkonstanten $K_0 \sim 1 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. Nu om vi vidare antar $m = M = 30u$ fås

$$\omega^2 \sim \frac{2 \times 1 \text{ eV}/\text{\AA}^2}{30u} \sim 6 \times 10^{26} \frac{1}{\text{s}^2} \Rightarrow \omega \sim 2 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

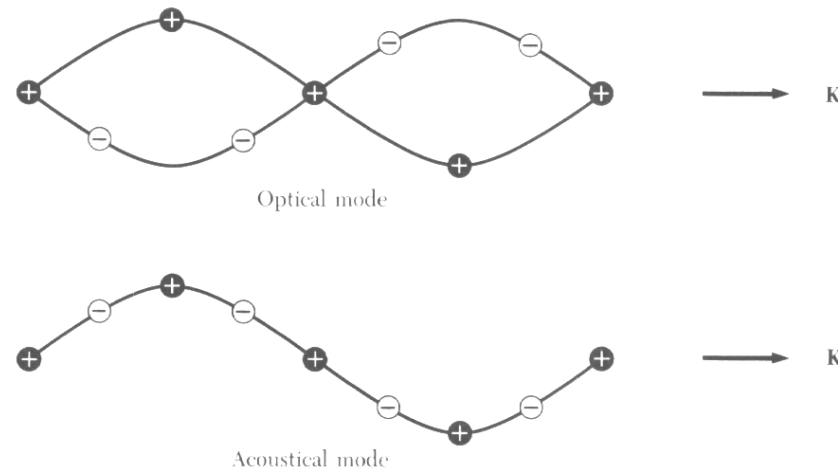
Detta värde ligger i mitten av den infraröda delen av det elektromagnetiska spektret:



Infraröd strålning kan då starkt kopplas till dessa **optiska** gittervibrationer.

Den optiska typen av oskillation illustreras i bilden här (för enkelhets skull ritas vågen som om den

vore transversell. I ett äkta 1-dimensionellt system är rörelsen alltid längs med längdaxeln. Alltså oskillear “+”-atomern i riktningen mitt emot “-”-atomerna i den optiska moden).



Det andra värdet $\alpha^{(2)} \approx 1$ motsvarar uppenbart vibration i fas och med samma amplitud, och kommer alltså att motsvara ljudvågor med en hastighet

$$v_S = \frac{\omega}{k} = a \sqrt{\frac{K}{2(M+m)}} \quad (49)$$

och nu om man beaktar att $\rho = (M+m)/a$ och $C = Ka/2$ får vi igen

$$v_S = a \sqrt{\frac{K}{2(M+m)}} = a \sqrt{\frac{C}{a\rho a}} = \sqrt{\frac{C}{\rho}} = v_L \quad (50)$$

Denna del av lösningen kallas de **akustiska moderna** p.g.a. deras samband med ljudvågor.

Det andra gränsvärdet ligger kring $ka = \pi$, där $\sin(\frac{1}{2}ka) \approx 1$, och vi får

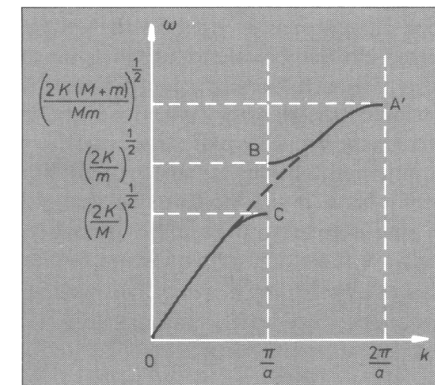
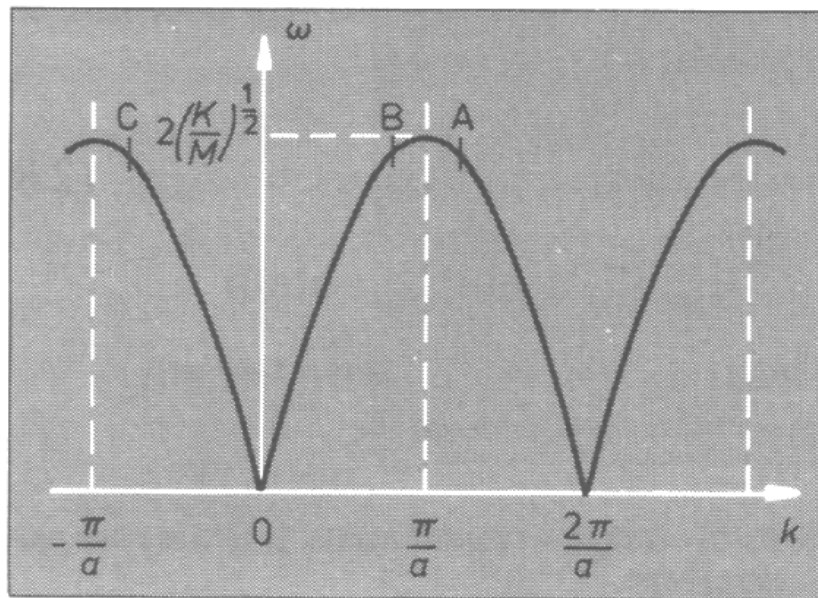
$$\begin{aligned}
 \omega^2 &\approx \frac{K(M+m)}{Mm} \pm K \sqrt{\left(\frac{M+m}{Mm}\right)^2 - \frac{4}{Mm}} \\
 &= \frac{K(M+m)}{Mm} \pm \frac{K}{Mm} \sqrt{(M+m)^2 - 4Mm} \\
 &= \frac{K(M+m)}{Mm} \pm \frac{K}{Mm} \sqrt{M^2 - 2Mm + m^2} \\
 &= \frac{K(M+m)}{Mm} \pm \frac{K}{Mm} (M-m) \\
 &= \frac{K(M+m) \pm K(M-m)}{mM} \\
 &= \frac{2K}{m} \quad \text{eller} \quad \frac{2K}{M}
 \end{aligned} \tag{51}$$

För α får vi lätt (i.o.m. att $\cos(\frac{1}{2}ka) \text{ nu} = 0$),

$$\begin{aligned}
 \alpha^{(1)} &\approx \infty \\
 \alpha^{(2)} &\approx 0
 \end{aligned} \tag{52}$$

Värdet $\alpha^{(1)} = \infty$ betyder att atomerna m oskillerar, medan atomerna M är i vila, och den andra lösningen det motsatta fallet. Därför beror frekvensen ω bara på den ena massan.

Låt oss nu jämföra vårt resultat med det för en atom. Vi ritar $\omega(k)$ mellan 0 och $2\pi/a$, och jämför med det gamla resultatet (till vänster). Kom ihåg att vårt nya $a^{(2 \text{ atomer})} = 2a^{(1 \text{ atom})}$.



Vi ser att det finns ett gap i det nya resultatet för två atomtyper. Men om $m = M$, stängs gapet, som sig bör.

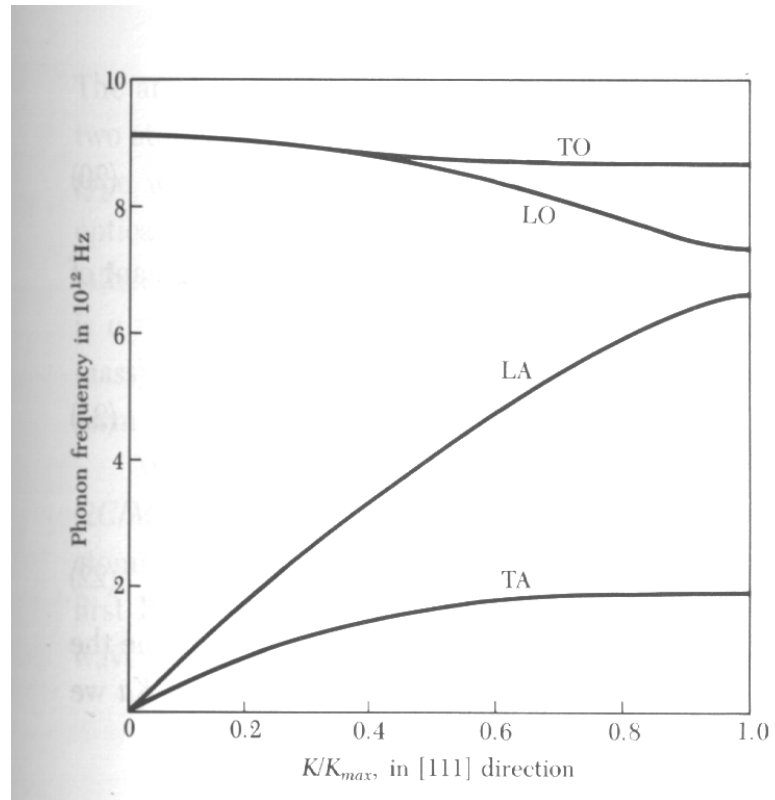
Existensen av gapet, som betyder att vissa frekvenser kan inte förekomma överhuvudtaget, är ett typiskt drag för elastiska vågor i kristaller med många atomtyper. Vågtalet k i gapet kan inte fortplanta sig i kristallen, utan kommer att dämpas i den.

I **tredimensionella** kristaller blir lösningen av ekvationerna givetvis en hel del mer komplicerat, men det visar sig att de flesta dragen i lösningen består.

I en monatomär Bravais-gitter finns det tre olika delar i dispersionsrelationen $\omega(k)$, som alla är akustiska. En allmän tredimensionell kristall med s atomer i basen har alltid tre akustiska moder, och $3(s - 1)$ optiska moder.

När man beskriver dessa gittervibrationer, brukar man beteckna dem med först bokstaven T eller L för transversell eller longitudinell mod, sedan O eller A för optisk eller akustiskt mod.

Här är ett exempel på uppmätta dispersionsrelationer i Ge:



6.1.4. Fononer

Hittills har vi betraktat de elastiska vågorna helt klassiskt. Men på samma sätt som fotoner (kvanta av det elektromagnetiska spektret) beter sig som kvantmekaniska harmoniska oscillatorer som har energinivåerna

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (53)$$

kommer också gittervibrationerna att göra det. I första approximation är de ju också bara objekt som rör sig i harmoniska potentialgropar.

Kvantumen för gittervibrationerna kallas **fononer**, och har alltså energierna

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (54)$$

Denna bild ger också en naturlig förklaring åt **nollpunktsvibrationerna**: de motsvarar det lägsta möjliga energitillståndet $n = 0$, och har alltså energin

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (55)$$

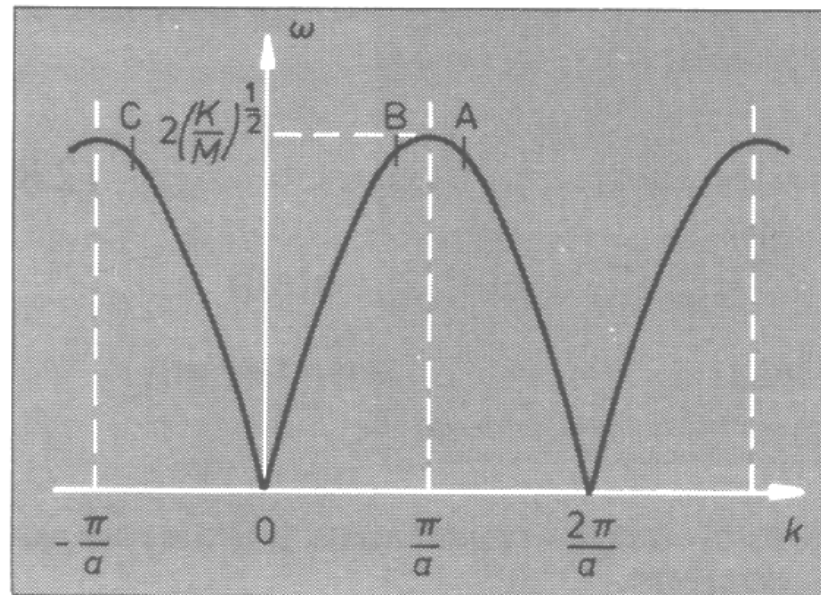
Våra vibrationsmoder är plana vågor som sträcker sig över hela kristallen. P.g.a. att deras rörelsemängd $\hbar\mathbf{k}$ är väl bestämd, kommer deras plats att vara helt obestämd. Men på motsvarande sätt som för fotoner, kan vi också nu konstruera förhållandevis väl lokaliserade vågpaket genom att summera flera vågpaket med lite olika frekvens och våglängd. T.ex. om vi väljer $\Delta k \sim 1/20a$ kan

vi få ett vågpaket vars plats är lokaliserad till unng.

$$\Delta p \Delta x = \hbar \Delta k \Delta x \lesssim \frac{1}{2} \hbar \implies \Delta x \sim 10a \quad (56)$$

Så man kan behandla fononer som lokaliserade partiklar inom osäkerhetsprincipen.

Även om det är mycket behändigt att tolka $\hbar \mathbf{k}$ som en fonons rörelsemängd, är detta strikt taget inte helt korrekt. Vi såg ju tidigare att gittermoderna med ett vågtal k kan också beskrivas med ett vågtal $k + 2\pi n/a$:

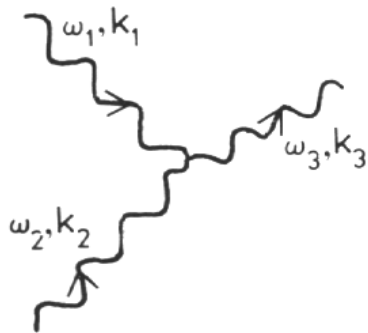


Alltså kan man inte beskriva en fonon med ett unikt vågtal \mathbf{k} , och rörelsemängsdefinitionen är inte heller därför unik.

Ett annat sätt att betrakta saken är att gittervibrationer ju egentligen behandlar bara relativ rörelse av atomer runt sina jämviktslägen, men i.o.m. att atomerna ändå i medeltal hålls kring sina jämviktslägen, och kristallen inte rör på sig, kan man inte överföra en verklig rörelsemängd i kristallen.

Fononer är likt fotoner också i det att de är bosoner: deras antal bevaras inte, och de kan skapas och förstöras i kollisioner. Man kan t.ex. direkta skapa och mäta dem med neutroner som sprids i gitter, och de har en viktig roll i att förstå värmekonduktivitet i icke-ledande material.

Fononernas spridning från varandra kan illustreras som något som liknar ett Feynman-diagram:



(a) A collision in which phonons 1 and 2 coalesce to give phonon 3

och beskrivas med hjälp av två enkla lagar:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (57)$$

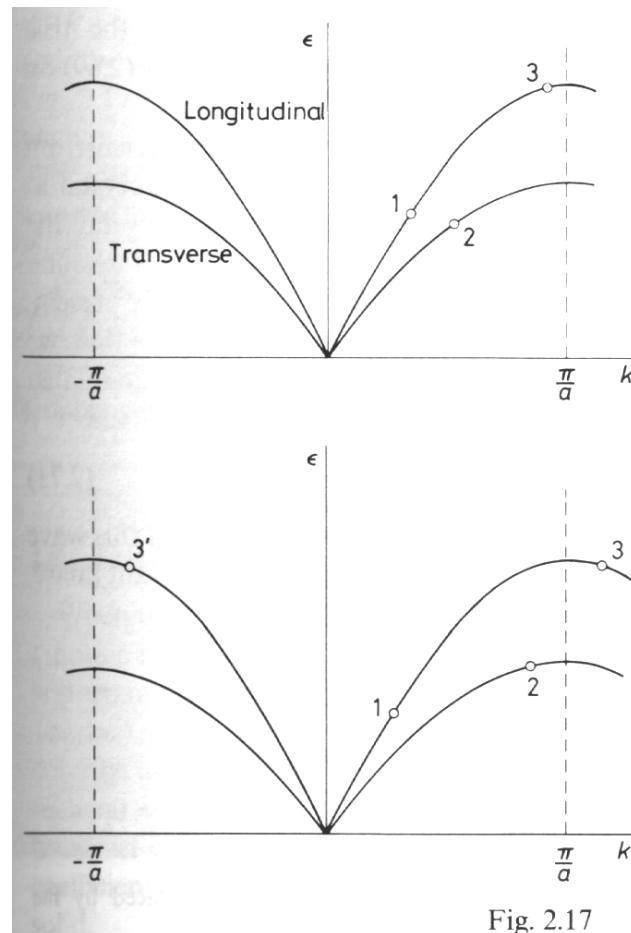
$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (58)$$

vilket visar analogin med energin och rörelsemängd: dessa ekvationer ser ju ut helt som energins och rörelsemängdens bevaringslagar.

Här kommer dock in en liten komplikation. Vi valde ju att vågtalet k alltid skulle ligga i intervallet

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

Nu är det dock klart att vissa additioner (58) kommer att leda till värden på k utanför intervallet:



(b) In a normal process phonon 3 has $|\mathbf{k}| < \pi/a$

(c) In an Umklapp process phonon 3 has $|\mathbf{k}| > \pi/a$ and is equivalent to phonon 3' which has $|\mathbf{k}| < \pi/a$

Fig. 2.17

Om detta sker, kan vi helt enkelt addera eller subtrahera $n2\pi/a$ för att få tillbaks k till intervallet. I en dimension kan den allmänna additionsregeln alltså skrivas

$$k_3 \pm \frac{n2\pi}{a} = k_1 + k_2 \quad (59)$$

Här är ju $\frac{n2\pi}{a}$ längden på en vektor \mathbf{G} i reciproka gittret, så detta kan också skrivas i 3D:

$$\mathbf{k}_3 + \mathbf{G} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \quad (60)$$

I vissa sammanhang skiljer man på summeringar för vilka $n = 0$ och $n \neq 0$. De förra kallas (fantasilöst) **normala processer**, och de senare **Umklapp-processer**. Man använder också notationen N -processer och U -processer.

Rörelsemängden bevaras alltså inte i Umklapp-processer, men energin kommer fortfarande att bevaras, som sig bör.

Denna bild av addition av fonon-vektorer är nyttig också då man betraktar växelverknings mellan fononer och fotoner. I samband med röntgendiffraktion visade vi ju bl.a. att en *elastisk* spridning av en foton \mathbf{k} kan beskrivas som

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad (61)$$

där \mathbf{K} är en vektor i det reciproka gittret. Men nu kan det också förekomma *inelastisk* spridning, där vi i samband med spridningsprocessen skapar en fonon med ett vågtal \mathbf{p} . Nu blir vågtalsekvationen

$$\mathbf{k}' + \mathbf{p} = \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad (62)$$

(notera att det vänstra ledet beskriver sluttillståndet). På liknande sätt kan absorberingen av en fonon beskrivas som

$$\mathbf{k}' = \mathbf{p} + \mathbf{k} + \mathbf{K} \quad (63)$$

6.2. Värmekapacitet från gittervibrationer

[HH 2.6, Kittel 5, (AM 499). Se också Mandl]

Fasta materials värmekapacitet är i de flesta ämnen dominerat av gittervibrationer. I metaller och magnetiska material finns det också bidrag från fria elektroner och magnetisk ordning, men även i dem dominerar gittervibrationer i de flesta fall.

Vi såg ovan att gittervibrationer kan beskrivas som normala moder med frekvenser från noll till något maximumvärde. För att beräkna deras bidrag till värmekapacitet, bör vi först beräkna bidraget från en vibrationsmod, sedan summera över alla existerande moder.

6.2.1. Värmekapacitet från en harmonisk oskillator

Medelenergin $\bar{\varepsilon}$ av en harmoniska oskillator och därmed också en gittermod med frekvensen ω vid temperaturen T är

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_n p_n \varepsilon_n}{\sum_n p_n} \quad (64)$$

där ε_n är energin av en oskillator,

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (65)$$

och p_n sannolikheten att oskillatorn är på denna nivå. Denna sannolikhet ges i Boltzmann-statistik av

$$e^{-\varepsilon_n/kT} \quad (66)$$

(i detta kapitel är $k = k_B$ alltid i samband med temperaturen).

Alltså får vi

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2})\hbar\omega e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT}} \quad (67)$$

För att beräkna detta använder vi oss av följande trick. Beteckna

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} \quad (68)$$

Nu är

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(- (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega / k T^2 \right) e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} = \frac{1}{kT^2} \sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} \quad (69)$$

Alltså kan vi skriva om

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} \quad (70)$$

Nyttan av allt detta kommer ur att vi kan beräkna Z :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega/kT} = e^{-\hbar\omega/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/kT} \quad (71)$$

där

$$x = e^{-\hbar\omega/kT} \quad (72)$$

är garanterat < 1 . Alltså kan summan beräknas som en geometrisk serie,

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (73)$$

och vi får

$$Z = e^{-\hbar\omega/2kT} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \quad (74)$$

Nu fås vidare

$$\ln Z = -\hbar\omega/2kT - \ln \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right) \quad (75)$$

och alltså

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial(\ln Z)}{\partial T} = kT^2 \left(-\frac{\hbar\omega}{2kT^2} - \frac{\hbar\omega/kT^2 e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right) \quad (76)$$

samt med förkortning av $e^{-\hbar\omega/kT}$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (77)$$

Den senare termen är ju ingenting annat än Bose-Einstein-distributionen för bosoner gånger $\hbar\omega$. I.o.m. att fononer ju är bosoner, kan den senare termen tolkas som fononernas kontribution till energin. Den första termen är nollpunktsenergin, som ju inte försvinner med temperaturen.

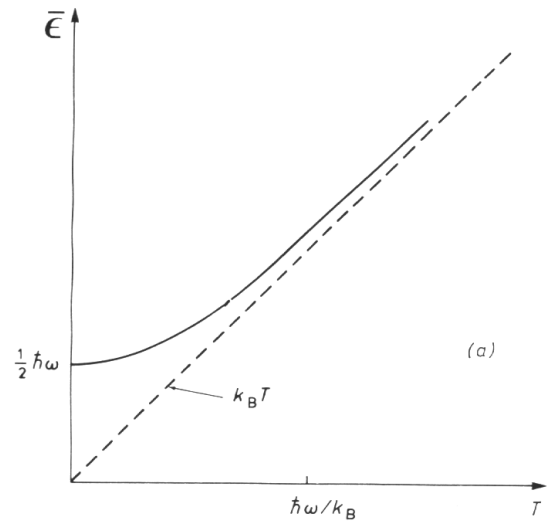
Vid låga temperaturer ($kT \ll \hbar\omega$) blir alltså bara nollpunktsvibrationerna kvar, som väntat. Vid

höga temperaturer $kT \gg \hbar\omega$ är $\hbar\omega/kT \ll 1$ och vi kan expandera exponenten:

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}^{\text{highT}} &= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 + \dots} - 1 \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{kT}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{kT} + \dots\right)} \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + kT\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\hbar\omega}{kT} + \dots\right) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + kT - \frac{1}{2}\hbar\omega + \dots \\ &\approx kT\end{aligned}$$

så vi får bara helt enkelt det klassiska ekvipartitionsteoremet (en en-dimensionell oskillator har termiska energin kT , inte $\frac{1}{2}kT$).

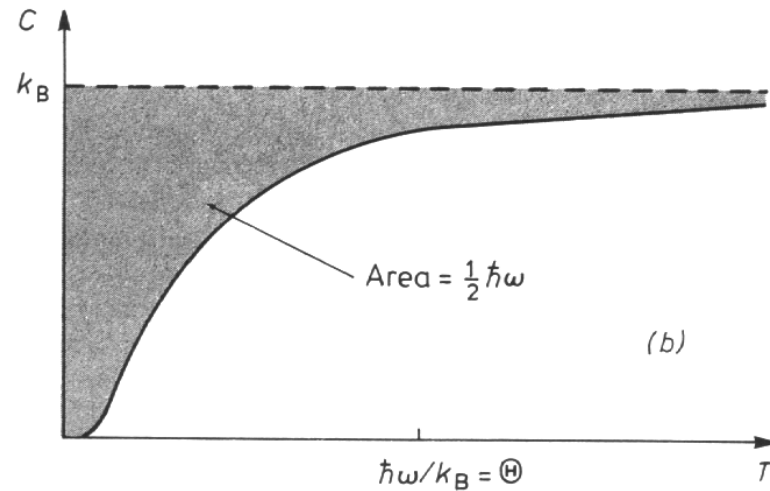
Energins temperaturberoende illustreras här:



Värmekapaciteten C fås från dess definition genom att derivera $\bar{\epsilon}$ med avseende på temperaturen,

$$C = \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = k \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \quad (78)$$

där vi har infört variabeln $\Theta = \hbar\omega/k$ med temperatur-dimensioner. Värmekapaciteten ser ut på följande sätt:



Värmekapaciteten går alltså till 0 vid $T=0$, och ökar mot det klassiska värdet k vid höga temperaturer (detta ser man genast genom att derivera $\epsilon^{\text{high}T}$). Om man integrerar C som funktion av T visar det sig att den försvunna arean (mörk i bilden) blir just nollpunktsenergin $\frac{1}{2}\hbar\omega$.

Men detta gav alltså bara värmekapaciteten för *en* harmonisk oskillator.

Det enklaste tänkbara sättet att härleda hela kapaciteten skulle vara att anta att alla N atomer i en kristall har *samma* vibrationsfrekvens, och sedan helt enkelt multiplicera energin för en vibrationsmod med $3N$ (3 för de 3 dimensionerna). Detta gjordes för första gången av Einstein. Detta ger det korrekta gränsvärdet då man går mot höga temperaturer, en värmekapacitet $3Nk$, men vid låga temperaturer ger det inte korrekt T -beroende. Därför presenterar vi inte Einstein-modellen, men den används nog fortfarande i viss tillämpningar.

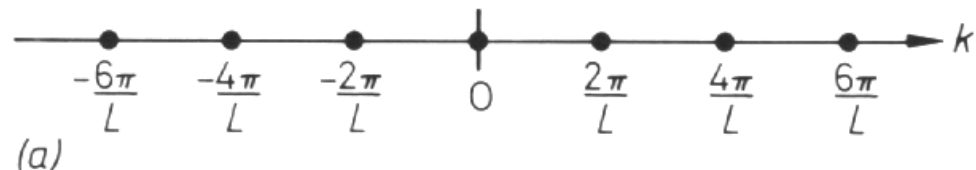
Man bör alltså ta i beaktande distributionen av vibrationsfrekvenser. Vi gör detta först för den 1-dimensionella modellen som behandlades ovan, sedan för en 3-dimensionell kristall.

6.2.2. Tillståndstäthet i 1 dimension

Vi betraktar igen N atomer i en periodisk kedja. Kedjans längd är nu $L = Na$. Som vi såg ovan är bara vibrationsmoder som har ett heltal våglängder i kedjan att vara möjliga. Alltså

$$k = \frac{2\pi p}{Na} = \frac{2\pi p}{L} \quad (79)$$

Vi har nu ett värde per ett intervall $2\pi/L$:



Alltså är densiteten av värden $\rho(k) = L/2\pi$ och antalet värden i ett intervall dk

$$\rho(k)dk = \frac{L}{2\pi}dk \quad (80)$$

För att få energin eller värmekapaciteten genom att summera över normala moder behöver vi **tillståndstätheten** ("density of states") per enhetsfrekvensområde $g(\omega)$, som definieras så att antalet moder med frekvenser mellan ω och $\omega + d\omega$ är $g(\omega)d\omega$.

Vi kan skriva $g(\omega)$ genom att notera att om det finns dn moder som motsvarar frekvens-intervallet $\omega - \omega + d\omega$ och vågtalsintervallet $k - k + dk$ är

$$dn = \rho(k)dk = g(\omega)d\omega \quad (81)$$

och alltså fås

$$g(\omega) = \rho(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{L}{2\pi} \frac{dk}{d\omega} \quad (82)$$

Om vi nu känner till dispersionsrelationen $\omega(k)$ kan detta beräknas. Om vi använder oss av dispersionsrelationen

$$\omega^2 M = 4K \sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (83)$$

som härleddes tidigare får vi

$$\frac{d\omega}{dk} = a \sqrt{\frac{K}{M}} \cos\left(\frac{1}{2}ka\right) \quad (84)$$

och

$$g(\omega) = \frac{L}{2a\pi} \sqrt{\frac{M}{K}} \frac{1}{\cos\left(\frac{1}{2}ka\right)} \quad (85)$$

Detta kan skrivas om genom att använda

$$\sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right) = \frac{\omega^2 M}{4K} \quad (86)$$

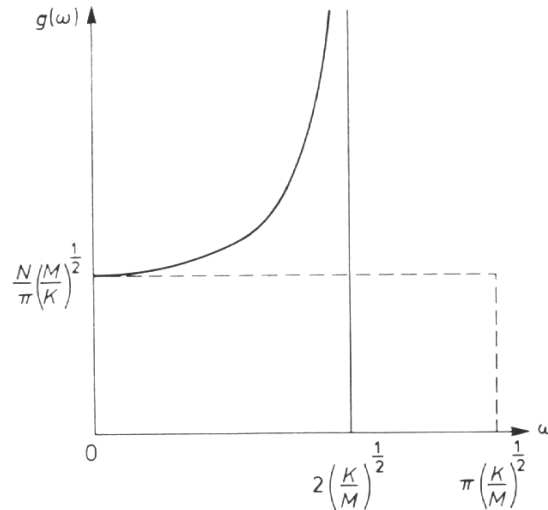
och $L = Na$ till

$$\begin{aligned}g(\omega) &= \frac{L}{2a\pi} \sqrt{\frac{M}{K}} \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2(\frac{1}{2}ka)}} \\&= \frac{L}{2a\pi} \sqrt{\frac{M}{K}} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\omega^2 M}{4K}}} \\&= \frac{L}{a\pi} \frac{1}{\sqrt{\frac{4K}{M} - \omega^2}} \\&= \frac{N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\frac{4K}{M} - \omega^2}}\end{aligned}$$

Ifall vi skulle ha betraktat stående vågor i en kedja med fixerade ändor, skulle vi ha fått samma resultat med undantag av en faktor två:

$$g(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\frac{4K}{M} - \omega^2}} \quad (87)$$

Denna tillståndstäthet visas i bilden här:



Detta kommer att gå mot oändligt då man närmar sig cut-off-frekvensen $\sqrt{2K/M}$. Integralen blir dock ändlig, ty med integreringsregeln

$$\int_0^a \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}} dx = \sin^{-1} \frac{x}{a} \quad (88)$$

får vi

$$\int_0^{\sqrt{4K/M}} \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\frac{4K}{M} - \omega^2}} d\omega = \frac{2N}{\pi} \sin^{-1} \frac{\omega}{\sqrt{4K/M}} \Big|_{\omega=0}^{\omega=\sqrt{4K/M}} = \frac{2N}{\pi} \sin^{-1} 1 = \frac{2N}{\pi} \frac{\pi}{2} = N \quad (89)$$

som väntat.

Detta gällde alltså för en kedja med fixerade gränser. För de periodiska randvillkoren skulle en integral från $-\sqrt{4K/m}$ till $\sqrt{4K/m}$ ge samma svar.

Om man skulle ha ignorerat ljudets frekvensberoende och dispersionsrelationen, skulle vi ha fått den konstanta densiteten som visas av den streckade linjen i bilden. För att komma upp till hela antalet moder N skulle vi ha varit tvungna att gå upp till $\omega = \pi\sqrt{K/M}$.

Nu kunde man beräkna energin och därmed värmekapaciteten genom att integrera energin för en enskild oskillator vägt med $g(\omega)$,

$$E = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (90)$$

men vi bråckar på detta för på denna kurs är de tredimensionella resultaten av mest vikt.

6.2.3. Tillståndsdensitet i 3 dimensioner

Istället beräknar vi nu $g(\omega)$ i tre dimensioner.

Betrakta en kub med sidlängden L med periodiska gränsvillkor i alla tre dimensioner

Nu får vi villkoret

$$u(x + L, y, z) = u(x, y + L, z) = u(x, y, z + L) = u(x, y, z) \quad (91)$$

eller också

$$e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \equiv e^{i(k_x(x+L) + k_y(y+L) + k_z(z+L))} \quad (92)$$

För att denna periodicitet skulle uppfyllas måste det igen gälla att

$$k_x = \frac{2\pi p}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi q}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi r}{L} \quad (93)$$

där p, q och r är heltal. De tillåtna \mathbf{k} -värdena formar ett enkelt kubiskt gitter i \mathbf{k} (reciproka) rummet som har gitterkonstanten $2\pi/L$. Alltså har vi densiteten av punkter

$$\rho = 1 / \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (94)$$

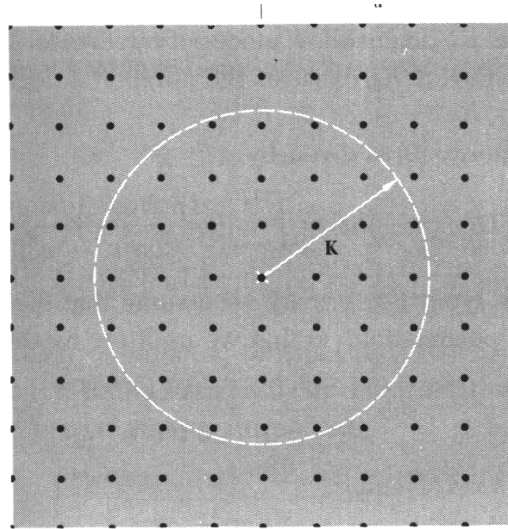
Ett tunt skal mellan k och $k + dk$ har nu volymen

$$4\pi k^2 dk \quad (95)$$

och antalet punkter i det, tillståndstätheten $g(k)dk$, blir nu

$$g(k)dk = 4\pi k^2 dk \times \rho = \frac{Vk^2}{2\pi^2} dk \quad (96)$$

Detta resultat är för övrigt exakt samma också om vi betraktar fallet med fixerade gränsvillkor.



På liknande sätt som ovan får vi också

$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega} \quad (97)$$

Nu kan vi i princip igen beräkna energin om vi känner dispersionrelationen $\omega(k)$ med ekvationen

$$E = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (98)$$

Men tredimensionella kristaller har ju oftast både transversella och longitudinella moder, och flera olika grenar i dispersionrelationen. Så integralen borde göras för alla olika steg, och energin skulle bli den totala summan av alla dem.

Vi går inte in på att göra detta. Istället ser vi först skiljt på låga och höga temperaturer, och ser sedan på interpolations- formler mellan dessa områden.

6.2.4. Hög- och lågtemperaturgränserna

Som redan tidigare konstaterades, reduceras värmekapaciteten vid höga temperaturer i en kristall med N atomer som alla kontribuerar kT per vibrationsmod till

$$C = 3Nk_B \quad (99)$$

där villkoret för att detta skulle gälla är att $T \gg \Theta = \hbar\omega/k_B$ för alla vibrationsmoder.

Vid låga temperaturer är endast moderna med låga energier, dvs. låga frekvenser, exciterade. Dessa är de långa våglängdernas akustiska moder (ljudvågor), för vilka gäller

$$\omega = v_S k \quad (100)$$

där k är vågtalet och v_S ljudhastigheten. Nu är $dk/d\omega = 1/v_S$ och alltså

$$g(\omega) = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2 d\omega} = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v_S^3} \quad (101)$$

Men vi konstaterade ju tidigare att ljudvågorna kommer i allmänhet i tre moder: två transversa och en longitudinell, med olika ljudhastigheter. Detta kan man beakta genom att helt enkelt använda

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \quad (102)$$

Nu genom att sätta in detta i uttrycket för energi

$$E = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (103)$$

får vi

$$E = E_Z + \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \int_0^\infty \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \omega^2 d\omega \quad (104)$$

där E_Z är nollpunktsenergin.

Variabelbyte till

$$x = \frac{\hbar \omega}{kT} \Rightarrow \omega = \frac{kT x}{\hbar} \quad (105)$$

ger vidare

$$E = E_Z + \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (106)$$

Integralen är bara ett tal som kan visas bli $\pi^4/15$ (se Mandl appendix A.2). Alltså blir

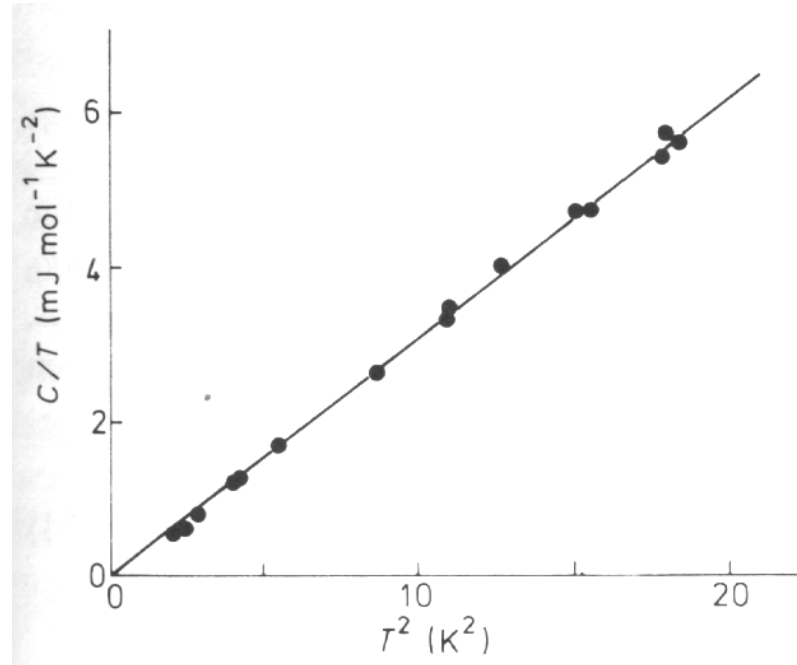
$$E = E_Z + \frac{V \pi^2}{30} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \quad (107)$$

och

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2V \pi^2 k_B}{15} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \frac{(k_B T)^3}{\hbar^3} \quad (108)$$

Värmekapaciteten hos fasta ämnen beror alltså på T^3 vid låga temperaturer; detta beroende kallas ofta Debyes T^3 lag.

I följande bild illustreras detta beroende för en ickemagnetisk isolator, KCl:



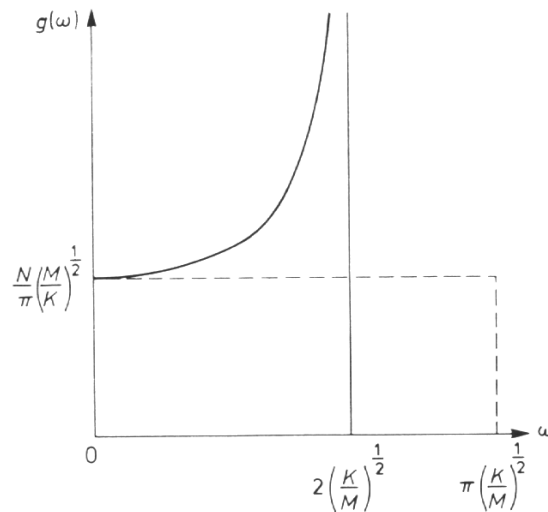
Notera att grafen är i enheter av C/T vs. T^2 , som ger det linjära beroendet, och att temperaturerna är faktiskt mycket låga.

En annan intressant parallell här är att svartkroppsstrålning ju också har ett energiberoende $\sim T^4$. Men denna gäller för alla temperaturer, p.g.a. att för fotoner är dispersionsrelationen $\omega = ck$ för alla k .

6.2.5. Debyemodellen

Som sagt är den allmänna beräkningen av $g(\omega)$ en mycket komplicerad beräkning. I **Debye-modellen** antar man helt enkelt att $\omega = v_S k$ för godtyckliga vågtal upp till något cutoff-värde.

Detta var ju i *endimensionella* kristaller ekvivalent med att använda den streckade linjens approximation:



I detta *tredimensionella* fall kommer g att ha ett ω^2 -beroende p.g.a. k^2 -termen, så kurvan är inte längre jämn, men den saknar fortfarande det asymptotiska ω -beroendet.

Cutoff-värdet för frekvensen är ω_D och kallas **Debye-frekvensen**. Ansatsen $\omega = v_S k$ är ju ekvivalent med låga temperaturernas approximation som behandlades just. Genom att kräva att

hela antalet moder är $3N$ får vi

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad (109)$$

och med insättning av

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \quad (110)$$

får vi

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N \quad (111)$$

eller

$$\frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \omega_D^3 = 3N \quad (112)$$

Alltså kan $g(\omega)$ också skrivas

$$g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2 \quad (113)$$

Insättning av detta i energiekvationen

$$E = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) g(\omega) d\omega \quad (114)$$

ger

$$\begin{aligned} E &= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) \omega^2 d\omega \\ &= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega \end{aligned}$$

Den första termen är Debye-modellens uppskattning av nollpunktsenergin.

Nu får vi än en gång värmekapaciteten med att derivera detta med avseende på temperaturen:

$$C = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 e^{\hbar \omega / kT} \frac{\hbar \omega}{kT^2}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} d\omega$$

vilket med införandet av variablerna

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \tag{115}$$

och

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \tag{116}$$

kan skrivas

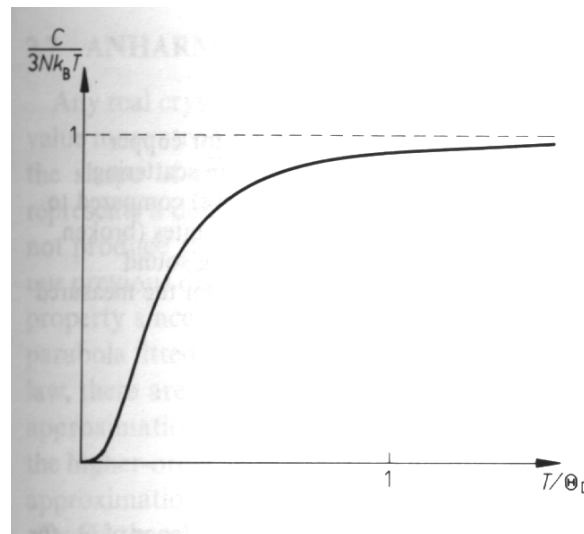
$$C = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (117)$$

Storheten Θ_D kallas **Debye-temperaturen**.

Vid låga temperaturer blir integralens övre gräns väsentligen oändlig, och vi får igen Debyes T^3 -lag

$$C \approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (118)$$

För värden $T \sim \Theta_D$ kan integralen alltid åtminstone utföras numeriskt, och vi får följande typs kurva för värmekapaciteten:



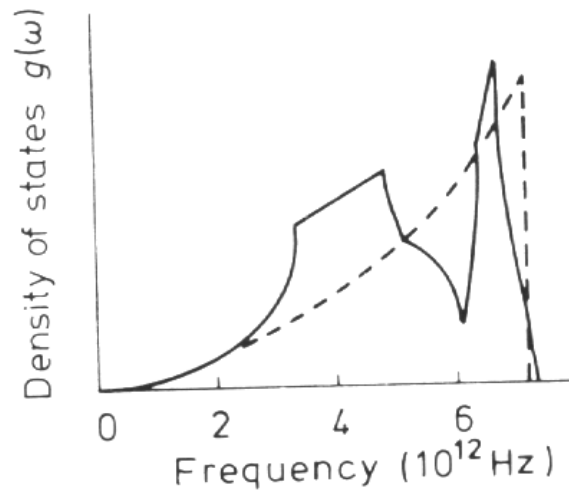
Från ekv. (112) ser vi klart att Debye-frekvensen och därmed Θ_D -temperaturen är proportionella mot ljudets hastigheter. Dessa var ju i sin stor beroende på de elastiska konstanterna, så starka material kommer att ha stora Debye-temperaturer. Stora värden på Θ_D innebär alltså också svaga gittervibrationer och (jfr. ekv. 118) låg värmekapacitet vid låga temperaturer.

Debye-temperaturen är empiriskt bestämd i de flesta material, och är typiskt några hundra K (t.ex. Ashcroft-Mermin listar värden på Θ_D). Här är värden i några ämnen, som är konsistenta med vår diskussion ovan (diamant är hårt, bly mjukt osv.):

Solid	Ar	Na	Cs	Fe	Cu	Pb	C (diamond)	KCl
$\Theta_D(\text{K})$	93	158	38	457	343	105	2230	235

(Data from the *American Institute of Physics Handbook*, 3rd edn, McGraw-Hill, New York (1972))

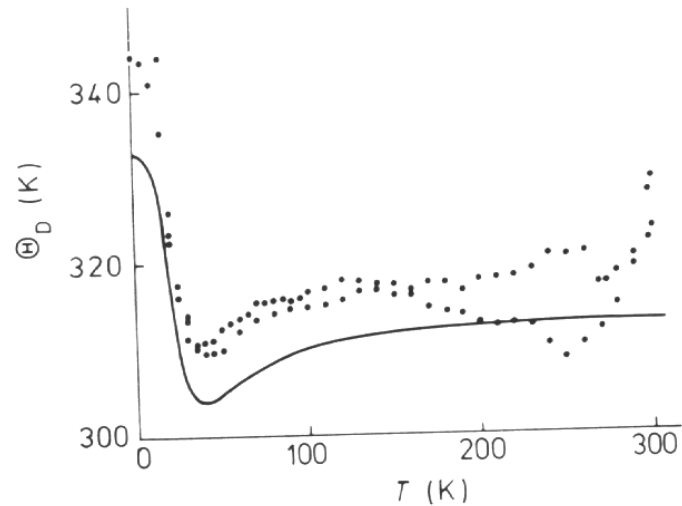
För att Debye-modellen är exakt både för låga och höga temperaturer fungerar den alltså tämligen bra som ett nånsorts medeltal i de flesta ämnen. I tillståndstätheten $g(\omega)$ kan det nog finnas ganska stora variationer från Debye-modellen. Detta illustreras i följande bild för koppar:



Orsaken till avvikelserna kommer från problem med approximationen $\omega = v_S k$, och från att kristallstrukturen leder till “struktur” i g .

Men vi ser ändå att maximi-frekvensen är ganska nära Debye-modellens värde. Därför kan man ofta använda **Debye-energin** $\hbar\omega_D$ som en första approximation på den maximala fonon-energin i ett gitter.

Avvikelser från Debye-modellen i värmekapaciteten kan analyseras genom att från ekvationen från $C(\Theta_D)$ räkna bakåt ett temperaturberoende värde på $\Theta_D(T)$ från den verkliga tillståndstätheten. Då kommer avvikelser från Debyes teori att synas som ett icke-konstant Θ_D . Detta har gjorts för koppar i följande bild:



Vi ser en klar variation, men den är ändå bara högst kring 10 % av den absoluta temperaturen, och mindre kring rumstemperatur. Alltså kan Debye-modellen nog användas som en hyfsad första approximation av värmekapacitet i många material.