

Curs 8

Caldura specifica a rețelei

- **Cristalul cu N atomi = un sistem de N oscilatori de amplitudini mici;**
- pentru tratarea cuantica, se inlocuieste tratamentul clasic al oscilatorilor cuplati, cu cel cuantic al coordonatelor normale, **pozitia si impulsul**, definite astfel incat oscilatorii sa fie independenti.
- modul normal de vibratie reprezinta unda stationara in cadrul careia toti atomii oscileaza cu aceeasi frecventa, in faza, dar cu amplitudini diferite;
- lantisorul linear monoatomic cu N atomi, are N moduri normale de vibratie;
- lantisorul linear cu 2 atomi in baza, cu N baze, are 2N moduri normale; dintre acestea N sunt acustice (in care cei doi atomi oscileaza in faza), si N optice (in care atomii oscileaza in opozitie de faza);
- un cristal 3D cu 1 atom in baza, cu N baze (celule elementare), are 3N moduri normale; daca s este numarul de atomi din baza, atunci pe celula elementara sunt $3s$ moduri normale, din care 3 acustice si $3s - 3$ optice; pentru cristalul cu N celule elementare, sunt active ($3sN$) moduri normale, din care $3N$ acustice si $3N(s-1)$ optice;
- cuantic, rezolvand ecuatia Schrödinger se obtin functiile de unda proprii care descriu stari stationare, iar valorile proprii sunt starile de energie ale sistemului in aceste stari. Starile stationare ale solidului sunt superpozitii ale starilor fundamentale ale atomilor (mici oscilatori).
- energia unui oscilator armonic de frecventa unghiulara ω , este data de expresia:
$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right); n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

– n este numar cuantic asociat diverselor stari de vibratie (ptr $n = 0$, $E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$ reprezinta energia de zero a oscilatorului);
- undele pentru care $(\vec{u} \parallel \vec{q})$ (\vec{u} fiind elongatia oscilatiei) descriu oscilatii longitudinale (unde de compresie); undele pentru care $(\vec{u} \perp \vec{q})$, descriu oscilatii transversale;

- indexam modurile normale prin (q, λ) , unde q indica directia de propagare, iar λ indica ramura de vibratie (acesti indici caracterizeaza frecvente cu legi de dispersie specifice);
- energia unui mod de vibratie:

$$\mathcal{E}_{q,\lambda} = \hbar \omega_{q,\lambda} \left(n_{q,\lambda} + \frac{1}{2} \right); n_{q,\lambda} = 0, 1, 2, 3, \dots$$

❖ energia cristalului:

$$E_{crist} = \sum_{q,\lambda} \mathcal{E}_{q,\lambda} = \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} \left(n_{q,\lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

unde

$$n_{q,\lambda} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1}$$

reprezinta **numarul mediu de oscilatori** din cristal, in starea de oscilatie (q, λ) , cu energia $\hbar \omega_{q,\lambda}$; acesta ia valori de la 0 (T=0K), la valori foarte mari (statistica Bose-Einstein), care cresc cu cresterea temperaturii; pentru $n_{q,\lambda} = 0, \mathcal{E}_{q,\lambda} = \frac{1}{2} \omega_{q,\lambda}$ reprezinta energia de zero a oscilatorului (q, λ) .

Oscilatiile atomilor cristalului determina proprietatile termice, mecanice si elastice ale cristalelor

❖ **Caldura specifica a retelei (caldura specifica fononica)**

✓ Energia retelei cristaline:

$$E_{crist} = \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} \left(n_{q,\lambda} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

✓ Prin definitie, caldura specifica la volum constant (izocora),

$$C_V = \left(\frac{\partial E_{crist}}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{q,\lambda} \left(\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

- ✓ pentru substantele solide in conditii normale, $C_V \approx C_P$, deoarece volumul variaza slab cu temperatura;
- ✓ pentru evaluarea caldurii specifice, trebuie cunoscute legile de dispersie $\omega(q)$ pentru fiecare ramura λ ;

➤ **Aproximatii**

• **Modelul Einstein**

- ✓ **ipoteza:** $\omega_{q,\lambda} = \omega_E = \text{const.}$, pe oricare ramura de oscilatie λ ;
- ✓ pentru cristalul cu N atomi si cu un atom in baza, numarul total de oscilatii este $3N$; se obtine caldura specifica:

$$C_V = 3Nk_B f_E \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)$$

Unde s-a notat:

$$f_E \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right) = \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

- ✓ la limita temperaturilor foarte inalte,

$(\hbar\omega_E) \ll k_B T$; $e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} \rightarrow 1$; $\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1 \right)^2 \cong \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2$; se obtine expresia caldurii specifice:

$$C_V = 3Nk_B$$

- ✓ aceasta relatie exprima **legea Dulong-Petit**, la temperaturi foarte inalte, toate substantele au aceeasi caldura specifica molară;

Modelul Einstein nu este validat la temperaturi joase si la temperaturi intermediare, unde caldura specifica depinde de temperatura.

• **Modelul Debye**

- ✓ **ipoteza:** in functie de legea de dispersie, deosebim intre oscilatii acustice si oscilatii optice; acestea aduc contributii distincte, aditive, la caldura specifica fononica, astfel incat:

$$C_f = C_f^{ac} + C_f^{op}$$

✓ din cele $3N$ oscilatii, 3 sunt acustice, iar $3N - 3$ sunt optice, astfel incat:

$$C_f^{ac} = k_B \sum_{\lambda=1}^3 \sum_q^N \left(\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

$$C_f^{op} = k_B \sum_{\lambda=4}^{3N} \sum_q^N \left(\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega_{q,\lambda}}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Caldura specifica acustica C_f^{ac}

✓ Legea de dispersie a oscilatiilor acustice, $\omega_{q,\lambda} = v_{q,\lambda}(\theta_{\vec{q}}, \varphi_{\vec{q}}) \cdot q$, unde $v_{q,\lambda}(\theta_{\vec{q}}, \varphi_{\vec{q}})$ este viteza sunetului pe ramura λ , si depinde de directia de propagare \vec{q} , caracterizata de unghiurile polare $(\theta_{\vec{q}}, \varphi_{\vec{q}})$;

✓ **Ipoteza aproximatiei Debye:** oscilatiile acustice au legea de dispersie $\omega_{ac} = v_s \cdot q$ in toata zona Brillouin; pe intervalul $[0, \frac{\pi}{a}]$, $\sum_{\vec{q}} 1 \rightarrow \int d\vec{q}$; astfel incat:

$$C_f^{ac} = k_B \sum_{\lambda=1}^3 \sum_q^N f(\omega_{q,\lambda}) \rightarrow k_B \sum_{\lambda=1}^3 \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \int f(\omega_{q,\lambda}) d\vec{q}$$

Utilizand coordonate polare, putem scrie:

$$d\vec{q} = q^2 d\Omega_q dq = q^2 d\Omega_q \frac{1}{\frac{d\omega_{q,\lambda}}{dq}} d\omega_{q,\lambda} = q^2 d\Omega_q \frac{1}{v_{q,\lambda}} d\omega_{q,\lambda}$$

$$d\Omega_q = \sin\theta_{\vec{q}} d\theta_{\vec{q}} d\varphi_{\vec{q}} \text{ si } q^2 = \frac{\omega_{q,\lambda}^2}{v_{q,\lambda}^2}$$

$$k_B \sum_{\lambda=1}^3 \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \int f(\omega_{q,\lambda}) d\vec{q} = k_B \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{1}{v_{q,\lambda}^3} d\Omega_q \int \omega_{q,\lambda}^2 f(\omega_{q,\lambda}) d\omega_{q,\lambda}$$

✓ pentru $\omega_{q,\lambda} = \omega$ pentru toate ramurile de vibrație,

$$C_f^{ac} = k_B \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \int \omega^2 f(\omega) d\omega \sum_{\lambda=1}^3 \int \frac{1}{v_\lambda^3} d\Omega_q = k_B \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \int \omega^2 f(\omega) d\omega \sum_{\lambda=1}^3 \frac{4\pi}{v_\lambda^3}$$

$$C_f^{ac} = k_B \frac{V_{crist}}{2\pi^2} \frac{3}{v_s^3} \int \omega^2 \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega$$

- definim viteza medie v_s , pentru o direcție de propagare a oscilațiilor acustice în cristalul 3D:

$$\frac{3}{v_s^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{1}{v_{T1}^3} + \frac{1}{v_{T2}^3}$$

Se obține:

$$C_f^{ac} = k_B \frac{V_{crist}}{2\pi^2} \frac{3}{v_s^3} \int \omega^2 \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega$$

$$C_f^{ac} = k_B \frac{V_{crist}}{2\pi^2} \frac{3}{v_s^3} \left(\frac{\hbar}{k_B T} \right)^2 \int \omega^4 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega$$

- **ipoteza:** frecvențele oscilațiilor cristalului sunt distribuite într-un interval $[0, \omega_{max}]$, iar ω_{max} se determină din condiția ca numărul total de stări de vibrație acustice să fie $3N$:

$$\begin{aligned} 3N &= \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{\vec{q}}^N 1 = \sum_{\lambda=1}^3 \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} = \sum_{\lambda=1}^3 \frac{V_{crist}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{v_\lambda^3} \int_0^{\omega_{max}} \omega_\lambda^2 d\omega_\lambda \\ &= \frac{V_{crist}}{2\pi^2} \frac{3}{v_s^3} \frac{1}{3} \omega_{max}^3 \end{aligned}$$

Se obține:

$$\omega_{max} = v_s \sqrt[3]{\frac{6N\pi^2}{V_{crist}}}$$

- se definește **temperatura Debye** Θ_D , ca fiind temperatura asociată cuantei de energie de vibrație la $\omega = \omega_{max}$:

$$\hbar\omega_{max} = k_B\Theta_D; \omega_{max} = \frac{k_B}{\hbar}\Theta_D$$

Se obține:

$$C_f^{ac} = \frac{9Nk_B}{\omega_{max}^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^2 \int_0^{\omega_{max}} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^4 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} d\omega$$

Dupa schimbarea de variabila, $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$; $dx = \frac{\hbar}{k_B T} d\omega$

$$\int_0^{\omega_{max}} d\omega \rightarrow \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx$$

- Se obține expresia dependenței caldurii specifice de temperatura:

$$C_f^{ac} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot J_4\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$$

Unde

$$J_4\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx$$

- Reprezintă integrala Bloch-Grüneisen de indice 4.

Comentariu asupra dependenței de temperatura $C_f^{ac}(T)$

- **Limita temperaturilor foarte joase:** $\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty$;

$$I_4\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \int_0^{\infty} \frac{x^4}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \cong \frac{4\pi^2}{15}$$

$$C_f^{ac} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot \frac{4\pi^2}{15} = a(\Theta_D)T^3$$

- Aceasta dependenta de T este validata experimental; din date experimentale de caldura specifica la temperaturi foarte joase, se poate determina temperatura Debye Θ_D , din valoarea pantei dependentei lineare in T^3 ; Θ_D reprezinta un parametru fenomenologic caracteristic fiecărei structuri cristaline.
- **Limita temperaturilor foarte inalte:** $\frac{\Theta_D}{T} \ll 1$; $e^x \cong 1 + x$; $e^{-x} \cong 1 - x$;

$$I_4\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \cong \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^4}{x^2} dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$$

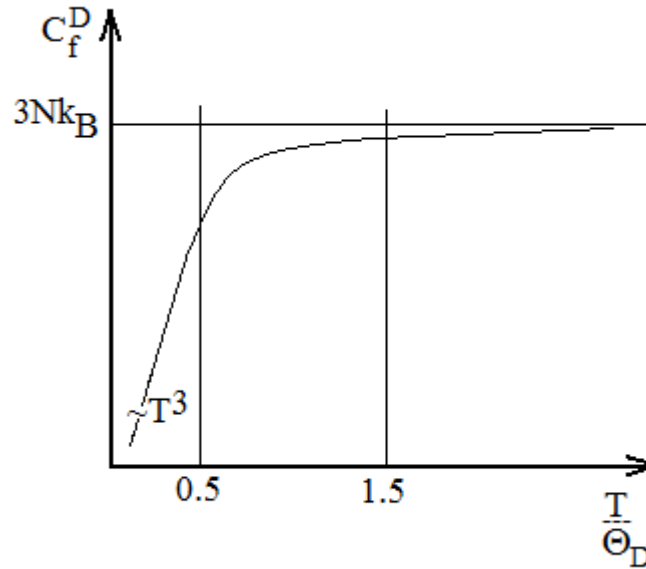
$$C_f^{ac} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3Nk_B$$

- Ceea ce reprezinta legea Dulong-Petit.
- **In domeniul temperaturilor intermediare:** $0.5 \leq \frac{\Theta_D}{T} \leq 1.5$;
 $e^x \cong 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!}$; $e^{-x} \cong 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!}$;
- dupa rezolvarea integralelor, se obtine:

$$I_4\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right]$$

$$C_f^{ac} = 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right]$$

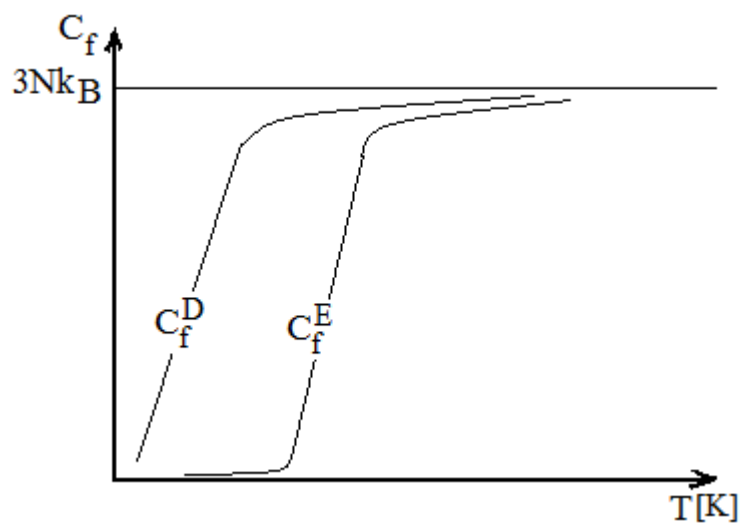
- Reprezentarea grafica a valorilor $C_f^{ac} = C_f^D$



Dependenta de temperatura a caldurii specifice Debye

Comentariu asupra dependentei de temperatura a caldurii specifice a rețelei

- la temperaturi inalte, cele doua modele conduc la acelasi rezultat: legea Dulong –Petit $C_f^D = C_f^E = 3Nk_B$;
- la temperaturi joase:
 - ✓ modelul Debye conduce la $C_f^D = C_f^{ac}(T)$, rezultate validate de experiment;
 - ✓ modelul Einstein conduce la $C_f^E = const.$, nevalidat de experiment.



Dependenta de temperatura a caldurii specifice fononice

- ✓ In practica, pentru evaluarea caldurii specifice a solidului, se utilizeaza un model mixt , in care oscilatiile acustice sunt tratate in aproximatia Debye, iar cele optice in aproximatia Einstein.