

Temat 8. Drgania sieci krystalicznej. Monoatomowy łańcuch liniowy.

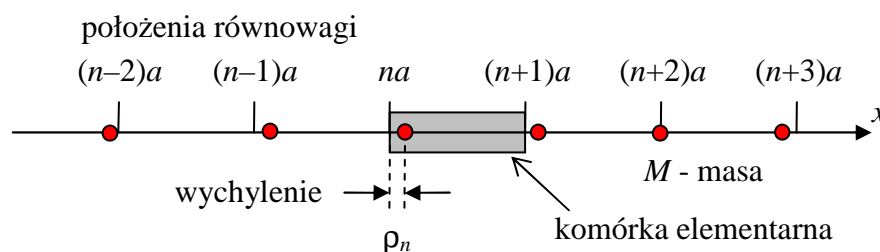
Do tej pory nie rozważaliśmy ruchu atomów w sieci krystalicznej. Z mechaniki kwantowej wynika jednak, że nawet w temperaturze zera bezwzględnego drgania sieci nie mogą całkowicie ustać. Energia oscylatora o częstotliwości ν to

$$(n + \frac{1}{2}) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.1)$$

Dalej rozważymy drgania sprężyste sieci atomowej (jonowej) w ujęciu klasycznym. Założymy, że:

1. Średnie położenie równowagowe każdego atomu nadal leży w węźle sieci Bravais'go.
2. Wychylenia atomów z położenia równowagi są małe w porównaniu z odległościami między atomami. Założenie to prowadzi do *przybliżenia harmonicznego* pozwalającego na uproszczenie rachunków.
3. Wykorzystamy *przybliżenie adiabatyczne Borna-Openheimera*: prędkości ruchu elektronów są rzędu 10^8 cm/s, natomiast prędkości jąder w atomach rzędu co najwyżej 10^5 cm/s. Rozważając ruch całych atomów lub jonów można więc przyjąć, że elektrony znajdują się zawsze w swym stanie podstawowym dla określonej pozycji atomów.

Jeżeli fale rozchodzą się w kryształach o strukturze regularnej w kierunkach [100], [110] i [111], to całe płaszczyzny sieciowe poruszają się zgodnie w fazie, w kierunku albo równoległym albo prostopadłym do kierunku rozchodzenia się fali. Takie drgania można więc rozważyć w jednym wymiarze. Stosując inne moduły sztywności można opisać w analogiczny sposób drgania podłużne oraz poprzeczne. Rozpatrzmy zbiór jednakowych atomów o masie M rozmieszczonych wzdłuż pewnej osi x w równych odstępach a dla położenia równowagowych. Oznaczmy przez ρ_n wychylenie n -tego atomu z położenia równowagi na .



Rys. 8.1. Drgający łańcuch liniowy atomów. Chwilowe położenie n -tego atomu o położeniu równowagi na opisuje jego wychylenie ρ_n .

Chwilowe położenie n -tego atomu

$$x_n = na + \rho_n. \quad (8.2)$$

Dla uproszczenia założymy, że w sieci oddziałują ze sobą jedynie najbliżsi sąsiedzi, zatem energia potencjalna sieci

$$U = \sum_n u(x_{n+1} - x_n), \quad (8.3)$$

gdzie

$$x_{n+1} - x_n = a + \rho_{n+1} - \rho_n. \quad (8.4)$$

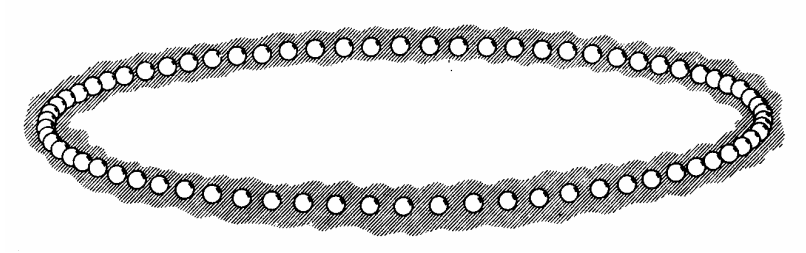
Rozwińmy każdą z energii potencjalnych $u(x_{n+1} - x_n)$ we wzorze (8.3) w szereg Taylora wokół odległości równowagowej a

$$U = \sum_n u(a) + \frac{du(a)}{da}(\rho_{n+1} - \rho_n) + \frac{1}{2!} \frac{d^2u(a)}{da^2}(\rho_{n+1} - \rho_n)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3u(a)}{da^3}(\rho_{n+1} - \rho_n)^3 + \dots \quad (8.5)$$

Wyznaczenie sumy wyrazów liniowych w powyższym wzorze wymaga rozważenia atomów na końcach łańcucha. Jeżeli liczba atomów N jest duża i nie interesują nas efekty brzegowe, to wygodnie jest przyjąć **periodyczne warunki brzegowe Borna-Karmana**. Jeżeli sumowanie po numerach atomów ma zakres od 1 do N , to odpowiedni warunek brzegowy można zapisać

$$\rho(N+1) \equiv \rho(1). \quad (8.6)$$

co można interpretować np. jako zamknięcie łańcucha atomów w okrąg.



Rys. 8.2. Jedna z możliwych realizacji periodycznych warunków brzegowych Borna-Karmana dla łańcuch liniowego.

Z warunku (8.6)

$$\sum_{n=1}^N \frac{du(a)}{da}(\rho_{n+1} - \rho_n) = \frac{du(a)}{da}(\rho_{N+1} - \rho_1) = 0. \quad (8.7)$$

Wobec znikania wyrazu liniowego w rozwinięciu (8.5) pierwszą poprawką do energii równowagowej $u(a)$ jest wyraz kwadratowy. W przybliżeniu harmonicznym pomijamy wszystkie wyrazy wyższego stopnia, zatem całkowita energia potencjalna

$$U \approx U^{\text{równ}} + U^{\text{harm}}, \quad (8.8)$$

gdzie $U^{\text{równ}}$ oznacza równowagową energię potencjalną

$$U^{\text{równ}} = \sum_n u(a) = Nu(a), \quad (8.9)$$

zaś

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n (\rho_{n+1} - \rho_n)^2. \quad (8.10)$$

gdzie przez K oznaczono moduł sprężystości dla oddziaływania między dwoma sąsiednimi atomami

$$K = \frac{\partial F(a)}{\partial a} = \frac{d^2u(a)}{da^2}. \quad (8.11)$$

Wiemy, że siła działająca na n -ty atom

$$F_n = -\frac{\partial U}{\partial \rho_n} = -K(2\rho_n - \rho_{n-1} - \rho_{n+1}). \quad (8.12)$$

Równanie ruchu n -tego atomu

$$M \frac{\partial^2 \rho_n}{\partial t^2} = F_n = -K(2\rho_n - \rho_{n-1} - \rho_{n+1}). \quad (8.13)$$

Zaproponujmy rozwiązanie w postaci

$$\rho_n(t) = A \exp[i(kna - \omega t)]. \quad (8.14)$$

gdzie i oznacza jedność urojoną, A – amplituda drgań, k – liczba falowa ($2\pi/\lambda$, λ – długość fali), ω – częstość kołowa. Po podstawieniu wzoru (8.14) do (8.13) otrzymujemy

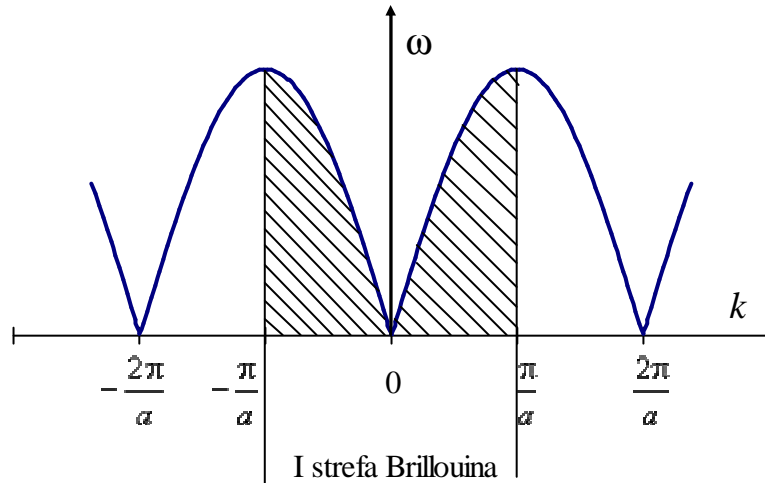
$$-MA\omega^2 \exp[i(kna - \omega t)] = -KA[2 - \exp(-ika) - \exp(+ika)] \exp[i(kna - \omega t)], \quad (8.15)$$

$$M\omega^2 = 2K(1 - \cos ka). \quad (8.16)$$

Stąd częstość drgań

$$\omega = \sqrt{\frac{2K(1 - \cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{1}{2}ka \right|. \quad (8.17)$$

Zależność $\omega(k)$ nazywamy **związkiem dyspersyjnym**.



Rys. 8.3. Krzywa dyspersji dla monoatomowego łańcucha liniowego.

Zauważmy, że rozwiązanie w postaci (8.14) spełnia warunek Borna-Karmana (8.6) gdy

$$\exp[i kNa] = 1, \quad (8.18)$$

co z kolei sprowadza się do warunku

$$k = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad (8.19)$$

gdzie n jest dowolną liczbą całkowitą. Wartości k różniące się o $2\pi/a$ odpowiadają takim samym wychyleniom ρ_n opisanym wzorem (8.14). W rezultacie istnieje tylko N wartości k odpowiadających różnym rozwiązaniom $\rho_n(t)$. Ponieważ tylko I strefa Brillouina ma znaczenie fizyczne nałożymy warunek, że wszystkie wartości k

$$-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}. \quad (8.20)$$

Stąd wynika, że istnieje minimalna długość fali, która może wystąpić w łańcuchu (rys. 8.4)

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi}{k_{\max}} = 2a. \quad (8.21)$$