

7. Właściwości termiczne ciał stałych

W trakcie zajęć będziemy omawiać podstawowe własności termiczne ciał stałych, a szczególnie skupimy się na cieple właściwym. Klasyczna definicja ciepła właściwego wygląda następująco:

$$C_w = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad (7.1)$$

Jak można zauważyć jest to definicja doświadczalna. Teoretycznie wyprowadzenie tej wielkości fizycznej rozpoczniemy od pewnego modelowego przypadku - oscylatora harmonicznego, który jest całkiem dobrym przybliżeniem atomu drgającego wokół położenia równowagowego.

7.1. Ciepło właściwe oscylatora harmonicznego

Wyprowadźmy ciepło właściwe dla oscylatora (tutaj mała uwaga - wszędzie będziemy zakładać stałą objętość układu, co w przypadku nieściśliwych ciał stałych jest bardzo dobrym przybliżeniem). Wykorzystamy do tego parę narzędzi z fizyki statystycznej, które jednak nie będą nam już dalej potrzebne. Na początek zapiszmy wyrażenie na energię oscylatora harmonicznego:

$$U_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{gdzie } n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.2)$$

Zwróćmy uwagę, że nawet dla $n=0$, wartość energii jest niezerowa - jest to tzw. energia drgań zerowych.

Policzmy tzw. funkcję rozdziału, (sumę wszystkich stanów):

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{U_n}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{\hbar\omega n}{kT} + \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right) = \dots = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \quad (7.3)$$

Z definicji, średnia energia oscylatora wynosi:

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial(kT)} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (7.4)$$

Z rozwinięcia w szereg wiemy, że $e^x \approx 1 + x$, zatem (dla wysokich temperatur, czyli nasze "x" $\rightarrow 0$):

$$\bar{U} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \quad (7.5)$$

Zgodnie z definicją ciepła właściwego:

$$C_w = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = k \quad (7.6)$$

Rozważaliśmy oscylator jednowymiarowy, żeby przejść na trzy wymiary konieczne jest dodanie mnożnika 3. Dodatkowo rozważaliśmy tylko pojedynczy atom, zatem ciepło molowe wynosi:

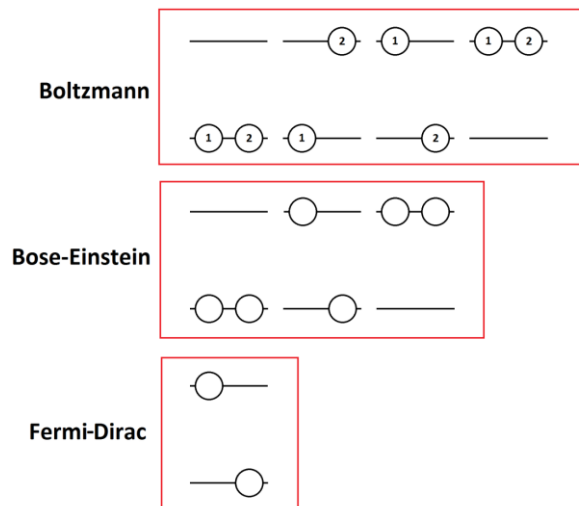
$$C_m = 3N_A k = 3R = 24,93 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (7.7)$$

Gdzie: N_A - liczba Avogadro

Na podstawie powyższego wyprowadzenia, otrzymaliśmy wartość ciepła molowego, która powinna charakteryzować ciała stałe. Jest to tzw. **prawo Dulonga-Petita**. Wartość ta w wielu przypadkach daje bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi, np.: Fe - 25,1; Mg - 24,9; Pb - 26,4; Au - 25,42, Cu - 24,47. Istnieją jednak również liczne wyjątki od tej reguły, takie jak: Diament - 6,115; Be - 16,4; Parafina - 900, Si - 42,2. Pamiętajmy tutaj o przybliżeniu które zastosowaliśmy w równaniu (7.5): stała wartość ciepła molowego otrzymana w równaniu (7.7) występuje przy wysokich temperaturach, im niższa temperatura tym mniejsza wartość ciepła molowego.

7.2. Statystyki kwantowe

Aby móc kontynuować nasze rozważania, konieczne jest wprowadzenie (przypomnienie) tzw. statystyk kwantowych, czyli rozkładów opisujących średnią liczbę cząstek w danym stanie kwantowym (o danej energii). Istnieje kilka typów statystyk, poniżej zaprezentowano trzy najczęściej spotykane.



Rys.7.1. Obsadzenie stanów energetycznych w różnych typach statystyk.

Rozkład Boltzmann jest opisem klasycznym, rozważamy w nim rozróżnialne cząstki, które nie obowiązują zakaz Pauliego. **Statystyka Bose'go-Einsteina** (z której będziemy korzystać) dotyczy bozonów, do których wliczamy min. fotony, fonony czy gluony. Traktujemy tu cząstki jako nierozróżnialne, przy czym nadal nie obowiązują je zakaz Pauliego:

$$\langle n_i(\varepsilon_i) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1} \quad (7.8)$$

Gdzie: $\langle n_i(\varepsilon_i) \rangle$ - liczba cząstek o energii ε_i

μ - potencjał chemiczny (w przypadku fononów wynosi 0)

Ostatnia statystyka - Fermiego-Diraca, dotyczy fermionów (kwarki, elektrony, neutrino itd.). Cząstki traktujemy jako nierozróżnialne, przy czym obowiązują je zakaz Pauliego:

$$\langle n_i(\varepsilon_i) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1} \quad (7.9)$$

7.3. Ciepło właściwe - modele Einsteina i Debye'a

Model oscylatora harmonicznego, mimo iż pozwala na w miarę poprawny opis ciepła właściwego w pewnych przypadkach, nie jest jednak modelem "docelowym". Lepszy opis umożliwiają nieco bardziej zaawansowane modele, np. modele Einsteina i Debye'a które krótko omówimy.

Zapiszmy teraz ogólny wzór na całkowitą energię wewnętrzną:

$$U = \sum_K \sum_p \hbar \omega_{K,p} \langle n_{K,p} \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (7.10)$$

Gdzie: K - wektory falowe

p - wskaźnik określający polaryzację

$D(\omega)$ - Liczba stanów (modów) przypadających na jednostkowy przedział częstości (funkcja gęstości stanów)

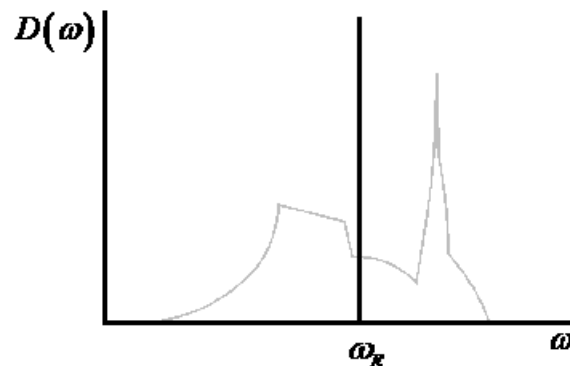
Powyższy wzór jest sumą energii po wszystkich rodzajach drgań w kryształach. Funkcja $D(\omega)$ określa ile fononów znajduje się w przedziale częstości od ω do $\omega + d\omega$.

7.3.1. Model Einsteina

W modelu Einsteina **drżania sieci złożonej z N atomów, rozpatrujemy jako N niezależnych oscylatorów o identycznej częstotliwości ω_E** :

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E) \quad (7.11)$$

Gdzie: $\delta(\omega - \omega_E)$ - delta Diraca



Rys.7.2. Funkcja $D(\omega)$: szary kolor-przykładowa funkcja rzeczywista, czarny-przybliżenie Einsteina.

Z funkcji danej wzorem (7.11) wynika, że dla wszystkich wartości ω innych od ω_E , przyjmuje ona wartość 0, podczas gdy dla $\omega=\omega_E$ jej wartość wynosi $3N\omega_E$. Podstawiając do (7.10) otrzymujemy energię układu w modelu Einsteina:

$$U = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (7.12)$$

Zgodnie z definicją (7.6) ciepło właściwe wynosi:

$$C_w = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (7.13)$$

Dla wysokich temperatur wartość ciepła właściwego dąży do wartości przewidywanych przez prawo Doulonga-Petita. Słabością modelu Einsteina jest stosunkowo słaba zgodność z wynikami eksperymentalnymi w niskich temperaturach (w stosunku do następnego modelu).

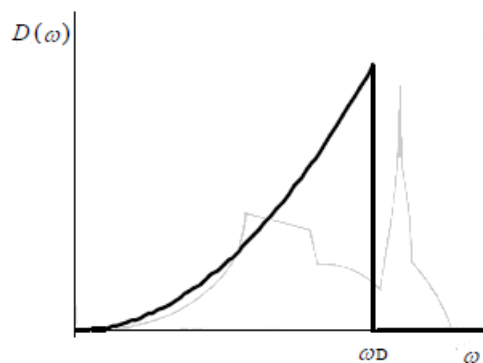
7.3.2. Model Debye'a

W modelu Debye'a (który omawiamy bardzo pobieżnie), możliwe jest wyprowadzenie **funkcji gęstości stanów o ogólnej postaci**:

$$D(\omega) = \begin{cases} \text{const} \cdot \omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (7.14)$$

Gdzie: ω_D - częstość Debye'a (odcięcia)

Wykres tej funkcji przedstawiony jest na poniższym wykresie:



Rys.7.3. Funkcja $D(\omega)$: szary kolor-przykładowa funkcja rzeczywista, czarny-przybliżenie Debye'a.

W modelu Debye'a zakładamy relację dyspersji o postaci (patrz zadanie 7.2):

$$\omega = v \cdot K \quad (7.15)$$

Gdzie: v - prędkość dźwięku w ciele stałym

Dokładne wyprowadzenia pozwalają na otrzymanie funkcji gęstości stanów o postaci:

$$D(\omega) = \frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \quad (7.16)$$

Gdzie: V - objętość kryształu

Pojawiającą się we wzorze (7.14) częstość Debye'a opisuje wzór:

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v \quad (7.17)$$

Z modelem Debye'a związana jest jeszcze jedna wielkość charakterystyczna, tzw. temperatura Debye'a, dana równaniem:

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k} \quad (7.18)$$

Wielkość ta wyznaczana jest eksperymentalnie dla różnych materiałów. Model Debye'a można rozpisać na przypadki przybliżeń wysoko- i nisko-temperaturowych, którymi zajmiemy się na zajęciach, temperatura Debye'a informuje nas natomiast, które z nich możemy w danym przypadku zastosować.