

10. Właściwości termiczne

Na poprzednich zajęciach, zaczęliśmy rozważać zjawiska którym podlegają materiały w podwyższonych temperaturach. Na bieżących, zajmiemy się tymi właściwościami, które opisują relację pomiędzy stanem materiału a temperaturą. Większość z tych właściwości, wynika z termicznie wzbudzonego przesunięcia atomów z pozycji równowagowych .

Musimy tutaj pamiętać o jednej istotnej rzeczy - energia pojawiających się drgań sieci, podobnie jak ma to miejsce w elektromagnetyzmie, jest skwantowana. Analogicznie zatem, pojawia się nam **kwant energii fali sprężystej - fonon**, będący odpowiednikiem kwantu energii fali EM - fotonu. Mówiąc inaczej, fale rozchodzące się w ośrodkach stałych, w tym drgania cieplne kryształów, składają się z fononów.

10.1. Podstawowe właściwości termiczne

Jednym z najbardziej elementarnych pojęć związanych z właściwościami termicznymi jest **pojemność cieplna** (ciepło właściwe C_w , dla stałego ciśnienia C_p). Charakteryzuje ona ilość ciepła potrzebną do zmiany temperatury danego ciała stałego o jednostkę temperatury. Klasyczna definicja ciepła właściwego wygląda następująco:

$$C_w = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad (10.1)$$

Jak można zauważyć jest to definicja doświadczalna. Istnieje możliwość teoretycznego wyprowadzenia tej wielkości, przy czym jednak prawie zawsze korzystamy z pewnego poziomu przybliżenia. Jednym z najbardziej podstawowych jest modelowy przypadek oscylatora harmonicznego, który jest całkiem dobrym przybliżeniem atomu drgającego wokół położenia równowagowego.

10.1.1. 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:

$$U_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{gdzie } n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.2)$$

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

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

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{U_n}{kT}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{\hbar\omega n}{kT} + \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right) = \dots = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \quad (10.3)$$

Z definicji, średnia energia oscylatora wynosi:

$$\bar{U} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial (kT)} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (10.4)$$

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

$$\bar{U} = \frac{\hbar\omega}{2} + kT \quad (10.5)$$

Zgodnie z definicją ciepła właściwego:

$$C_w = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = k \quad (10.6)$$

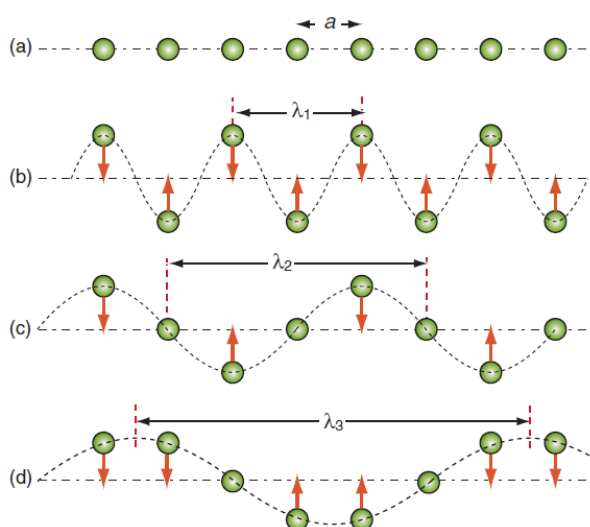
Rozważaliśmy oscylator jednowymiarowy, żeby przejść na trzy wymiary konieczne jest dodanie mnożnika 3. Dodatkowo rozważaliśmy tylko pojedynczy atom, zatem ciepło molowe wynosi:

$$C_m = 3N_A k = 3R = 24,93 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (10.7)$$

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.

Do podobnych wniosków można dojść na drodze znacznie prostszej analizy. Wyobraźmy sobie drgający łańcuch N atomów, w którym każdy atom może drgać w trzech kierunkach:



Rys. 10.1. Przykładowe sposoby realizacji drgań łańcucha.

Widzimy, że przy N atomach, istnieje N różnych długości fali, przy czym każda może być realizowana w jednym z 3 kierunków, dając nam razem $3N$ modów drgań. Średnia energia drgania termicznego wynosi kT . Przy objętości na atom wynoszącej Ω , energia przypadająca na jednostkę objętości wynosi:

$$\rho C_p = \frac{3k_B}{\Omega} \quad (10.8)$$

Przy średniej objętości na atom wynoszącej około $2 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$, daje to wartość:

$$\rho C_p \approx 2 \cdot 10^6 \left[\text{J} / \text{m}^3 \text{K} \right] \quad (10.9)$$

10.1.2. Pozostałe właściwości

Na poprzednich zajęciach omawialiśmy różne przypadki zależności temperaturowych np. liniowe czy eksponencjalne. Jednym z podstawowych parametrów cechujących się liniowym charakterem zależności, jest **rozszerzalność cieplna** α :

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (10.10)$$

gdzie L - liniowy wymiar materiału. Zazwyczaj podajemy rozszerzalność w jednostkach 10^{-6}K^{-1} . Rozszerzalność termiczna jest wynikiem drgań termicznych atomów, wokół położenia równowagi, zatem będzie zależała od siły wiązania, a poprzez to, będzie powiązana z właściwościami mechanicznymi materiału. Pojawiające się tu relacje empiryczne mają następujący charakter:

$$\alpha = \frac{1.6 \cdot 10^{-3}}{E} \quad (10.11)$$

gdzie E - moduł Younga, oraz:

$$\alpha \approx \frac{0.02}{T_m} \quad (10.12)$$

Przewodność cieplna λ [W/mK] informuje nas, jak szybko zachodzi w materiale przewodzenie ciepła. Wiąże ona ze sobą strumień ciepła q i gradient temperatury, poprzez prawo Fouriera:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (10.13)$$

Przewodność cieplną możemy również opisać jako:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho C_p l_m c_0 \quad (10.14)$$

gdzie c_0 - prędkość rozchodzenia się dźwięku (fononu) w materiale $c_0 = \sqrt{E / \rho}$, l_m - średnia droga swobodna (odległość przebyta przez fonon nim ulegnie rozproszeniu). Warto zauważyć, że do pewnego stopnia jesteśmy w stanie manipulować wartością przewodności. Najbardziej podatną na to wielkością w równaniu (10.14) jest l_m . Aby na nią wpłynąć, możemy np. wprowadzić do materiału

dodatkowe punkty rozpraszania, np. w postaci innych atomów. Przykładem może tu być różnica w przewodności pomiędzy czystym żelazem (80 W/mK) a stałą nierdzewną (18 W/mK).

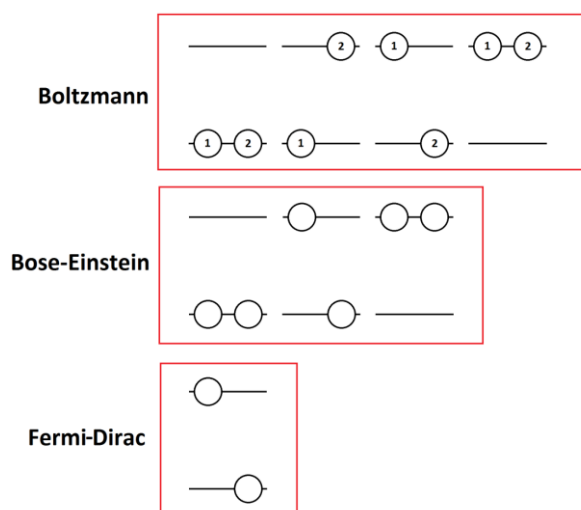
Wielkością bezpośrednio powiązaną z przewodnością cieplną, jest **współczynnik wyrównywania temperatur** (dyfuzyjność termiczna) a :

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (10.15)$$

10.2. Bonusik

10.2.1. 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.10.2. Obsadzenie stanów energetycznych w różnych typach statystyk.

Rozkład Boltzmanna 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 obowiązuje je zakaz Pauliego:

$$\langle n_i(\varepsilon_i) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} - 1} \quad (10.16)$$

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, neutrina itd.). Cząstki traktujemy jako nierozróżnialne, przy czym obowiązuje je zakaz Pauliego:

$$\langle n_i(\varepsilon_i) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1} \quad (10.17)$$

10.2.2. 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:

$$U = \sum_K \sum_p \hbar \omega_{K,p} \langle n_{K,p} \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (10.18)$$

Gdzie: K - wektory falowe

p - wskaźnik określający polaryzację

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

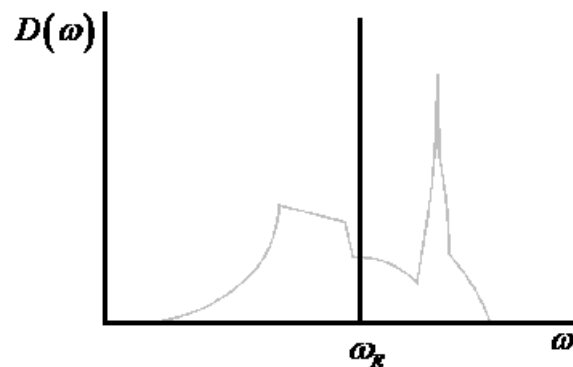
Powyższy wzór jest sumą energii po wszystkich rodzajach drgań w kryształ. Funkcja $D(\omega)$ określa ile fononów znajduje się w przedziale częstości od ω do $\omega + d\omega$.

10.2.2.1. Model Einsteina

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

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E) \quad (10.19)$$

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



Rys.10.3. Funkcja $D(\omega)$: szary kolor-przykładowa funkcja rzeczywista, czarny-przybliżenie Einsteina.

Z funkcji danej wzorem (8.11) 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 (10.18) otrzymujemy energię układu w modelu Einsteina:

$$U = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (10.20)$$

Zgodnie z definicją:

$$C_w = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \quad (10.21)$$

ciepło właściwe wynosi:

$$C_w = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (10.22)$$

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).

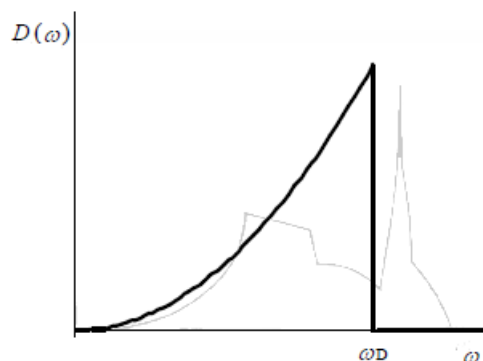
10.2.2.2. Model Debye'a

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

$$D(\omega) = \begin{cases} \text{const} \cdot \omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (10.23)$$

Gdzie: ω_D - częstość Debye'a (odcięcia)

Wykres tej funkcji przedstawiony jest na poniższym wykresie:



Rys.10.4. Funkcja $D(\omega)$: szary kolor-przykładowa funkcja rzeczywista, czarny-przybliżenie Debye'a.