

7. Właściwości termiczne ciał stałych

Jednym ze szczególnych przypadków drgań zachodzących w ciele stałym, są drgania termiczne, których zachowanie możemy ściśle powiązać z właściwościami cieplnymi materiału. Szczególnie istotnym parametrem, będzie tutaj **ciepło właściwe**, dla którego klasyczna definicja prezentuje się następująco:

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

Jak można zauważyć jest to definicja doświadczalna – wiąże nam mierzalne wartości ciepła i zmiany temperatury we wspólne wyrażenie. Możemy jednak podejść do kwestii ciepła właściwego również od strony teoretycznej. W tym celu zaczniemy 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:

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

gdzie: \hbar - stała Plancka, ω – częstość drgań. Zwróćmy uwagę, że nawet dla $n = 0$, wartość energii jest niezerowa - jest to tzw. **energia drgań zerowych**.

Następnie policzmy tzw. **funkcję rozdziału Z** (sumę wszystkich stanów):

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

gdzie: k – stała Boltzmann, T – temperatura. Z definicji, średnia energia oscylatora \bar{U} 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 Maclaurina wiemy, że $e^x \approx 1 + x$ (dla wysokich temperatur, czyli nasze "x" = $\frac{\hbar\omega}{kT} \rightarrow 0$), zatem:

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

Wprowadzimy teraz **definicję ciepła właściwego przy stałej objętości**:

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

W naszych rozważaniach skupialiśmy się na przypadku oscylatora jednowymiarowego, żeby przejść na trzy wymiary konieczne jest dodanie mnożnika 3. Dodatkowo, braliśmy pod uwagę tylko pojedynczy atom, zatem ciepło molowe wynosi:

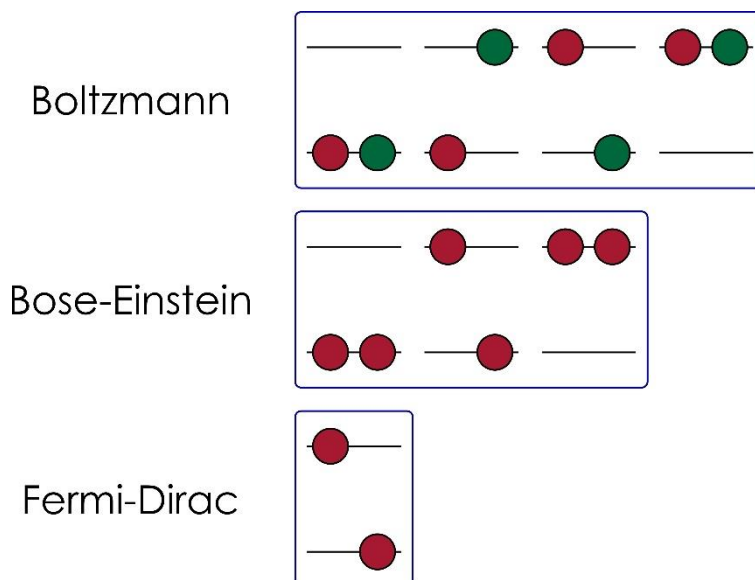
$$C_m = 3N_A k = 3R = 24.93 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (7.7)$$

gdzie: N_A - liczba Avogadro, R - stała gazowa.

Na podstawie powyższego wyprowadzenia, otrzymaliśmy wartość ciepła molowego, która powinna charakteryzować ciała stałe spełniające założenia modelu oscylatora harmonicznego. 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 również o przybliżeniu które zastosowaliśmy w równaniu (7.5): **stała wartość ciepła molowego otrzymana w równaniu (7.7) występuje tylko w wysokich temperaturach**, zaś przedstawiona teoria nie opisuje przypadku niskich temperatur.

7.2. Statystyki kwantowe

Aby móc kontynuować nasze rozważania, konieczne jest wprowadzenie 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 **rozdzielalne cząstki, które nie obowiązuje zakaz Pauliego**. **Statystyka Bose'go-Einsteina** bozonów, do których wliczamy m.in.

fotony, fonony czy gluony. **Traktujemy tu cząstki jako nierozróżnialne, przy czym nadal nie obowiązuje je zakaz Pauliego:**

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

gdzie: $\langle n_i(\varepsilon_i) \rangle$ - liczba cząstek o energii ε_i (którą możemy wyrazić jako $\hbar\omega$)

μ - potencjał chemiczny (w przypadku fononów wynosi 0)

Ponieważ tak jak wspomnieliśmy, statystyka ta obejmuje fonony, to **właśnie z niej będziemy korzystać aby opisywać drgania sieci**, dla których fonony spełniają analogiczną rolę kwantów energii jak fotony w elektromagnetyzmie. Ostatnia statystyka - **Fermiego-Diraca**, dotyczy fermionów (kwarki, elektrony, neutrina itd.). **Cząstki traktujemy w niej jako nierozróżnialne, przy czym obowiązuje je zakaz Pauliego:**

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

7.3. Gęstość stanów w linowym kryształ monoatomowym

Ponieważ rozważania dotyczące właściwości cieplnych ciał stałych mają swoje podstawy w dynamice kryształów, powróćmy teraz na chwilę do modelu łańcucha monoatomowego, który rozważaliśmy w sekcji 6.1. poprzedniego wstępu teoretycznego. Jak było powiedziane, możemy wykorzystać w jego opisie tzw. **periodyczne warunki brzegowe Brona Karama** (równanie (6.9)):

$$u(n=0) = u(n=N)$$

gdzie: u – wychylenie z pozycji równowagi, n – numer węzła, N – liczba atomów w kryształ. Po wstawieniu funkcji falowych otrzymujemy równania (6.10):

$$A \exp[-i\omega t] = A \exp[i(kNa - \omega t)]$$

Rozwiązując teraz to równanie (zadanie 6.3), dostajemy zależność:

$$k = \frac{2\pi m}{Na} = \frac{2\pi m}{L} \quad (7.10)$$

gdzie: m – liczba całkowita, L – długość kryształu (period identyczności pomnożony przez liczbę węzłów). Zależność ta mówi nam, jakie są możliwe wartości wektora falowego k w naszym kryształ. Jak widzimy, są one skwantowane – mogą przyjmować tylko określone wartości, różniące się co najmniej o Δk :

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L} \quad (7.11)$$

Stąd, gęstość stanów przypadająca na jednostkowy przedział wartości liczby falowej będzie wynosiła:

$$W(k) = \frac{1}{\Delta k} = \frac{L}{2\pi} \quad (7.12)$$

dla wartości k w obrębie I strefy Brillouina. Poza nią, jak pamiętamy, gęstość stanów z definicji będzie równa 0. Korzystając z (7.12) możemy teraz obliczyć liczbę stanów przypadającą na jednostkowy przedział częstotliwości, określaną jako funkcja gęstości stanów $D(\omega)$:

$$2W(k)dk = D(\omega)d\omega \quad (7.13)$$

Pojawiający mnożnik 2 wynika tutaj z faktu, że jak pamiętamy, w relacji dyspersji dana wartość ω występuje dla dwóch wartości liczby falowej k (wartość bezwzględna w równaniu (6.7)). Łącząc teraz równania (7.12) i (7.13) dostajemy:

$$D(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} \quad (7.14)$$

Dla modelu trójwymiarowego (N^3 komórek w sześcianie o boku L), relacja ta przybiera postać:

$$D(\omega) = \frac{Vk^2}{2\pi^3} \frac{dk}{d\omega} \quad (7.15)$$

7.4. 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 teraz krótko omówimy.

Zapiszmy na początek ogólny wzór na całkowitą energię wewnętrzną:

$$U = \sum_K \sum_p \hbar \omega_{K,p} \langle n_{K,p} \rangle = \int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega \quad (7.16)$$

gdzie: K - wektory falowe

p - wskaźnik określający polaryzację

$D(\omega)$ - funkcja gęstości stanów

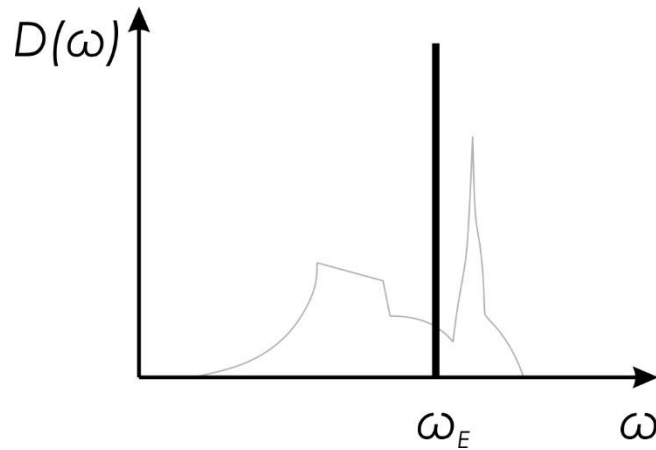
Powyższy wzór jest sumą energii po wszystkich rodzajach drgań w kryształ. Funkcja $D(\omega)$ określa ile fononów znajduje się w przedziale częstotliwości od ω do $\omega + d\omega$.

7.4.1. Model Einsteina

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

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E) \quad (7.17)$$

gdzie: $\delta(\omega - \omega_E)$ - delta Kroneckera



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

Z funkcji danej wzorem (7.17) 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 (7.16) otrzymujemy energię układu w modelu Einsteina:

$$U = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (7.18)$$

Zgodnie z definicją (7.6) **ciepło właściwe w modelu Einsteina** wynosi:

$$C_w = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (7.19)$$

Jak możemy pokazać, dla wysokich temperatur wartość ciepła właściwego dąży do wartości przewidywanych przez prawo Dulonga-Petita. Słabością modelu Einsteina jest stosunkowo niska zgodność z wynikami eksperymentalnymi w niskich temperaturach.

7.4.2. Model Debye'a

W modelu Debye'a (który omawiamy bardzo pobieżnie), zakłada się proporcjonalność częstości i liczby falowej:

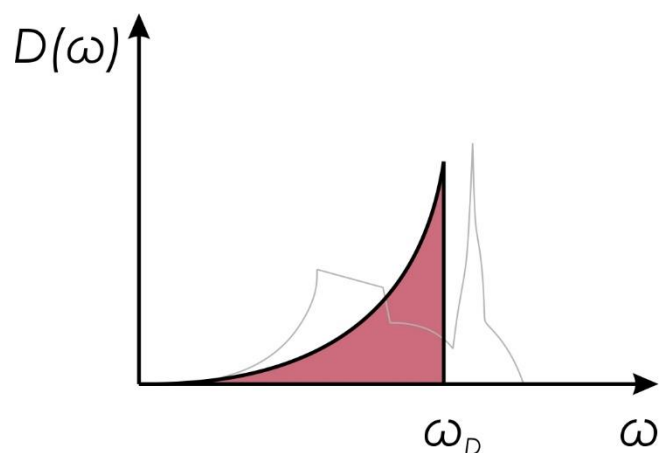
$$\omega = vk \quad (7.20)$$

gdzie: v – prędkość dźwięku, będąca wartością stałą, niezależną od częstotliwości fali (patrz równanie (6.13)). Wstawiając to do równania (7.15) możliwe jest wyprowadzenie **funkcji gęstości stanów o ogólnej postaci**:

$$D(\omega) = \begin{cases} \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} = \text{const} \cdot \omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (7.21)$$

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. Zakolorowane pole opisuje sumę wszystkich stanów.

Pojawiającą się w zależności (8.21) częstość Debye'a opisuje wzór:

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v \quad (7.22)$$

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

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k} \quad (7.23)$$

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, który z nich możemy w danym przypadku zastosować. Model ten pozwala z relatywnie dużą dokładnością opisywać właściwości ciał stałych w zakresie niskich temperatur.