

## Temat 12. Energia i ciepło właściwe kryształu (izolatora) - model Einsteina i model Debye'a.

Energię drgań cieplnych kryształu wyznaczymy ze wzoru

$$E = \int D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega d\omega, \quad (12.1)$$

gdzie  $D(\omega)$  jest liczbą stanów (*modów*) drgań przypadających na jednostkowy przedział częstości wokół  $\omega$ . Obsadzenie stanów dla fononów jest opisane statystyką Bosego-Einsteina:

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (12.2)$$

### 12.1. Przybliżenie Einsteina

W modelu Einsteina drgania sieci złożonej z  $N$  atomów rozpatruje się jako  $N$  niezależnych oscylatorów (dla jednego typu polaryzacji) o identycznych częstościach  $\omega_E$ . W sieci trójwymiarowej każdy oscylator może wykonywać drgania o trzech typach polaryzacji, więc

$$D(\omega) = 3N \cdot \delta(\omega - \omega_E). \quad (12.3)$$

Energia termiczna układu wynosi więc

$$E = 3N \langle n(\omega_E) \rangle \hbar \omega_E \quad (12.4)$$

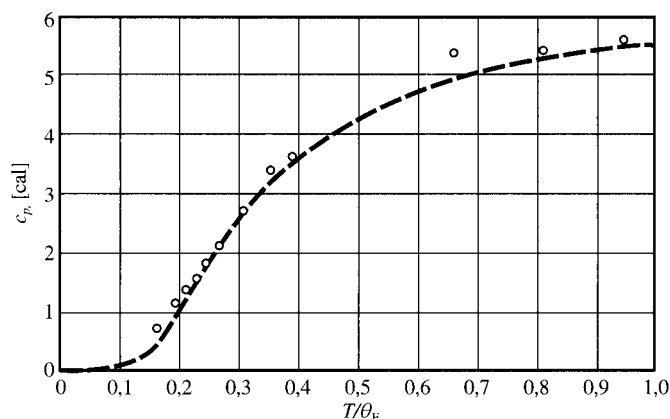
i po podstawieniu rozkładu Plancka (11.3) w miejsce  $\langle n(\omega_E) \rangle$  otrzymujemy

$$E = \frac{3N \hbar \omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1}. \quad (12.5)$$

Stąd pojemność cieplna przy stałej objętości

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}\right) - 1\right]^2}. \quad (12.6)$$

- Dla wysokich temperatur pojemność cieplna dąży do stałej wartości  $3Nk_B$ , co jest zgodne z **prawem Dulonga-Petita** dla pierwiastków.
- W niskich temperaturach  $C_V$  według tego prawa jest proporcjonalne do  $\exp(-\hbar\omega_E/k_B T)$ , co jest niezgodne z wynikami doświadczalnymi, które wskazują na proporcjonalność do  $T^3$ .



**Rys. 12.1.** Porównanie doświadczalnych i teoretycznych wartości ciepła właściwego diamentu  $c_p = C_p/m$ :  
 (o) – wartości doświadczalne,  
 (---) – obliczenia na podstawie modelu Einsteina dla  $\theta_E = \hbar\omega_E/k_B = 1320$  K [2].

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu  $C_P$  wynika z zależności

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 BVT, \quad (12.7)$$

gdzie:  $\alpha$  – współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej,  $B$  – moduł sprężystości objętościowej,  $V$  – objętość. Dla większości ciał stałych  $(C_P - C_V)/C_P$  nie przekracza rzędu  $10^{-4}$ , więc można przyjąć  $C_P \approx C_V$ .

## 12.2. Przybliżenie Debye'a

Poprzednio wyznaczyliśmy (wzór 11.32), że gęstość stanów w przybliżeniu Debye'a dla jednej polaryzacji

$$D_1(\omega) = \frac{\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}, \quad (12.8)$$

przy czym dozwolone stany kończą się na częstotliwości odcięcia

$$\omega_D = \left(6\pi^2 N\right)^{1/3} \frac{v}{L}. \quad (12.9)$$

Dla uproszczenia założmy, że prędkość fononu jest niezależna od jego polaryzacji, zatem dla wszystkich polaryzacji

$$D(\omega) = \frac{3\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3}. \quad (12.10)$$

Po podstawieniu wzorów (12.2) i (12.10) do (12.1) otrzymujemy

$$E = \int_0^{\omega_D} \left( \frac{3\omega^2 L^3}{2\pi^2 v^3} \right) \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega. \quad (12.11)$$

W przybliżeniu Debye'a prędkość dźwięku  $v$  jest stała i w takim przypadku

$$E = \frac{3L^3 \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega = \frac{3L^3 k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx, \quad (12.12)$$

gdzie

$$x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad (12.13)$$

$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T}. \quad (12.14)$$

Ostatnie równanie definiuje temperaturę Debye'a  $\theta$  poprzez częstość odcięcia  $\omega_D$  daną wzorem (12.9). Stąd

$$\theta \equiv \frac{\hbar v}{k_B L} \left(6\pi^2 N\right)^{1/3} \quad (12.15)$$

i równanie (12.12) możemy zapisać w postaci

$$E = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx. \quad (12.16)$$

Dla wysokich temperatur przedział całkowania  $0 \dots x_D$  jest na tyle mały, że możemy zastosować przybliżenie  $\exp(x) \approx 1 + x$ . Wtedy

$$E \approx 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} x^2 dx = 3Nk_B T. \quad (12.17)$$

Stąd pojemność cieplna przy stałej objętości  $V = L^3$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B. \quad (12.18)$$

### Przypadek niskich temperatur

Ponieważ

$$\lim_{T \rightarrow 0} x_D = \infty, \quad (12.19)$$

zatem dla niskich temperatur można przesunąć do nieskończoności górną granicę całkowania

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp(x)-1} dx = \int_0^{\infty} x^3 \sum_{s=1}^{\infty} \exp(-sx) dx = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (12.20)$$

i wzory (12.16) i (12.17) upraszczają się do postaci

$$E \approx \frac{3\pi^4 Nk_B}{5\theta^3} T^4, \quad (12.21)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5\theta^3} T^3 \approx 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \quad (12.22)$$

Ostatni wzór jest nazywany **prawem Debye'a**  $T^3$ . Prawo to jest dość dobrze spełnione w niskich temperaturach. Charakterystyczna dla danego pierwiastka temperatura Debye'a typowo zmniejsza się w ramach danej grupy układu okresowego wraz ze wzrostem masy atomowej (Tabela 12.1).

**Tabela 12.1.** Temperatury Debye'a [K] dla wybranych pierwiastków [2].

grupa I		grupa IB		grupa IV	
Li	344	Cu	343	C (diament)	2230
Na	158	Ag	225	Si	645
K	91	Au	165	Ge	374

## Temat 13. Rozszerzalność cieplna i przewodnictwo cieplne ciał stałych.

W temacie 8 wykazaliśmy przy wykorzystaniu warunków brzegowych Borna-Karmana, że wyraz liniowy w rozwinięciu energii potencjalnej w szereg potęgowy w funkcji odległości między atomami zeruje się i wyraz kwadratowy jest pierwszym niezerowym składnikiem szeregu. Przybliżenie polegające na obcięciu szeregu za wyrazem kwadratowym, zwane przybliżeniem harmonicznym, okazało się wystarczające np. do znalezienia związku dyspersyjnego  $\omega(k)$ , jednakże istnieje szereg zjawisk, których wyjaśnienie wymaga rozpatrzenia wpływu członów anharmonicznych – jest to między innymi rozszerzalność cieplna i rozpraszanie fononów na innych fononach będące przyczyną oporu cieplnego gazu fononowego.

### 13.1. Fononowe przewodnictwo cieplne ciał stałych

W ciałach stałych ciepło jest przenoszone przez fonony i swobodne elektrony. W metalach przewodnictwo elektronowe może być dominujące. Rozważmy zatem izolatory, w których za przewodnictwo cieplne odpowiedzialne są fonony.

Fonon o wektorze falowym  $\mathbf{k}$  i częstości  $\omega$  oddziałuje z innymi cząstkami (fotony, neutrony, elektrony, inne fonony) jak cząstka o pędzie:

$$\mathbf{p} = \hbar \cdot \mathbf{k} \quad (13.1)$$

oraz energii

$$E = \hbar \cdot \omega. \quad (13.2)$$

Współrzędne fononu opisane są przez względne współrzędne położenia atomów. W konsekwencji, fonony nie są nośnikami pędu kryształu, tzn. wzbudzenie fononu w sieci krystalicznej nie wpływa na pęd całego kryształu liczony jako suma pędów wszystkich atomów. Z tego powodu pęd fononu nazywany jest **kwazipędem**. Wyjątkowa sytuacja występuje tylko w przypadku  $k=0$ , który odpowiada jednorodnej translacji całego kryształu i z ruchem tym związany jest pewien niezerowy pęd.

#### Definicja 13.1

**Współczynnik przewodnictwa cieplnego**  $K$  [ $J/(m \cdot K)$ ] ciała stałego w warunkach ustalonego przepływu ciepła przez długi pręt zdefiniowany jest równaniem

$$J_U = -K \frac{dT}{dx}, \quad (13.3)$$

gdzie  $J_U$  jest strumieniem energii cieplnej [ $J/(m^2 \cdot s)$ ] = [ $W/m^2$ ], czyli energią przechodzącą przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu,  $dT/dx$  jest gradientem temperatury wzdłuż osi pręta  $x$ .

Gdyby nośniki energii rozchodziły się przez próbkę bez odchyień, to strumień ciepła byłby zależny nie od gradientu temperatury, lecz od różnicy temperatur na końcach próbki. Obserwowana w doświadczeniach zależność od gradientu wskazuje na to, że fonony dyfundują przez próbkę ulegając licznym zderzeniom.

Traktując fonony jak gaz zachowujący się zgodnie z założeniami modelu gazu doskonałego znajdziemy wyrażenie opisujące współczynnik przewodnictwa cieplnego. Rozważmy przemieszczenie pojedynczego fononu wzdłuż osi  $x$ , z miejsca o temperaturze  $T + \Delta T$  do miejsca o temperaturze  $T$ . Cząstka ta odda energię  $c\Delta T$ , gdzie  $c$  oznacza ciepło właściwe liczone na jedną cząstkę. Analogicznie cząstka poruszająca się w przeciwną stronę pobierze energię  $c\Delta T$ , jednak kierunek transportu energii będzie w obu przypadkach taki sam. Wypadkowy strumień energii przenoszony przez wszystkie fonony wynosi więc

$$J_U = -nc \langle v_x \Delta T \rangle, \quad (13.4)$$

gdzie: