

4. TOPLINSKA SVOJSTVA MATERIJALA

4.1 Uvod

Pri termodinamičkom razmatranju efekta dovođenja topline nekom tijelu ili sustavu, uveli smo *toplinski kapacitet* kao veličinu koja mjeri “odziv” sustava na taj način da sustav mijenja temperaturu. I upravo količina dovedene topline potrebna da se tijelu (sustavu) promijeni temperatura za jedan stupanj zove se toplinski kapacitet. Ako mjerimo tu energiju tijelu koje ima masu 1 kg onda govorimo o *specifičnom toplinskom kapacitetu*, a ako se radi o 1 molu govorimo o *molarnom toplinskom kapacitetu* i o njemu je bilo govora u uvodnom dijelu poglavlja o statističkim metodama.

Ovdje ćemo pokušati putem kvantnomehaničkih mehanizama izvesti zakon promjene toplinskog kapaciteta $C_{p,V}$ kristalnog tijela s temperaturom. Slika 3.6 prikazuje promjenu (molarnog) toplinskog kapaciteta s temperaturom, a ako se promatra promjena kvocijenta C/T^3 na niskim temperaturama, dobije se konstanta, tj. C pada s trećom potencijom temperature. Rezultat (klasične) kinetičke teorije dao je *Dulong-Petitovo pravilo* - zakon

$$C_{p,V} \simeq 3R \quad (4-1)$$

(vidjeti relaciju (3-28)) koji dobro slijedi eksperimentalnu krivulju, ali samo za visoke temperature. Za niske temperature klasična teorija u potpunosti zataji!

4.2 Einsteinov model kristala

Pri izvodu ponašanja molarnog toplinskog kapaciteta kristalnog tijela s obzirom na promjene temperature, Einstein je pretpostavio da je kristal građen od (golemog) skupa trodimenzionalnih harmoničkih oscilatora. Oscilatori titraju međusobno nezavisno, od frekvencije jednake nuli do neke velike (uzet ćemo beskonačne) frekvencije. Nadalje, titranje oscilatora je kvantizirano prema Planckovoj ideji, pa je prema tome energija jednaka $E_i = n_i h\nu = n_i \hbar\omega$, a n_i ide od nule do ∞ . Prema Boltzmannovoj raspodjeli, gdje je funkcija vjerojanosti dana ovako

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i^\infty e^{-E_i/kT}} \quad (4-2a)$$

gdje možemo uvesti *funkciju particije*

$$Z = \sum_i^\infty e^{-E_i/kT} \quad (4-3a)$$

(početno slovo dolazi od njemačkog izraza “Zustandsumme” tj. suma po stanjima). Ako u stanju s energijom E_i ima više mogućih stanja g_i , onda pišemo

$$Z = \sum_i^{\infty} g_i e^{-E_i/kT} \quad (4-3b)$$

i g_i zovemo stupanj degenracije (uveden ranije pri razmatranju degeneracije u kvantnomehaničkim računima, u kojima se pojavilo $g_i^{(n)}$ valnih fukcija koje su dale istu energiju E_i). Tako i vjerojatnost sada možemo poopćiti na slučaj degeneracije

$$P_i = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i^{\infty} g_i e^{-E_i/kT}} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z}. \quad (4-2b)$$

Za slučaj kvantnog harmoničkog oscilatora je $g_i = 1$ (tj. nema degeneracije).

Ovdje je dobro napomenuti da se u naprednijem tretmanu harmoničkog oscilatora uvode kvanti titranja kristalne rešetke - harmoničkog oscilatora koji se zovu *fononi*. Kažemo da kristal sadrži r fonona frekvencije ν , ako je (ukupna) energija kristala jednaka $E = r \cdot h\nu$. Tako se problem rješavanja harmoničkog oscilatora i njegove primjene, svodi na baratanje fononima, njihovim stvaranjem i poništavanjem. To se postiže tzv. *drugom kvantizacijom*, gdje se uvode operatori stvaranja i poništavanja kvanata, a to je put prema kvantnoj teoriji polja.

Sada za račun srednje vrijednosti energije jednog harmoničkog oscilatora rabimo uobičajene izraze iz statističke fizike, kada znamo funkciju raspodjele vjerojatnosti P_i , tj.

$$\langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} E_i e^{-E_i/kT}}{Z} \quad (4-3)$$

uz $E_n = n \cdot \hbar\omega$, pa je

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar\omega e^{-n \hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar\omega/kT}}. \quad (4-4a)$$

Ako u gornji izraz uvedemo (raniju) oznaku $\beta = 1/kT$, tj.

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar\omega e^{-n \hbar\omega \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar\omega \beta}}, \quad (4-4b)$$

onda brojnik možemo napisati ovako

$$\sum n \hbar\omega e^{-n \hbar\omega \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum e^{-n \hbar\omega \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z, \quad (4-5)$$

što vodi na slijedeći izraz

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z, \quad (4-6)$$

a to je prema pravilu o deriviranju funkcije

$$\frac{d}{dx} \ln(f(x)) = \frac{1}{f(x)} \frac{d}{dx} f(x) \quad (4-7)$$

dalje jednako

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (4-8)$$

Derivaciju po β možemo “prevesti” na derivaciju po T

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (4-9)$$

pa možemo napisati

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z. \quad (4-10)$$

Nazivnik, partionu funkciju Z možemo lako izračunati preko sume beskonačnog geometrijskog reda uz kvocijent $q = \exp(-\hbar\omega/kT)$, tj.

$$\begin{aligned} Z &= 1 + e^{-\hbar\omega/kT} + \left(e^{-\hbar\omega/kT}\right)^2 + \left(e^{-\hbar\omega/kT}\right)^3 + \dots \\ &= 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-q} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \end{aligned} \quad (4-11)$$

i to možemo uvrstiti u izraz (4-10)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln (1 - e^{-\hbar\omega\beta}) = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} e^{-\hbar\omega\beta} (-1)(-\hbar\omega) = \\ &= \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \\ &= \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}. \end{aligned} \quad (4-12)$$

To je srednja vrijednost energije jednog harmoničkog oscilatora koji titra frekvencijom ω . Einstein je, zbog jednostavnosti, pretpostavio da svi oscilatori titraju istom frekvencijom $\omega = \omega_E$. Takvih oscilatora u kristalu ima N , a svaki može titrati u 3 smjera, pa je ukupna energija titranja U svih oscilatora u kristalu jednaka

$$U = 3N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/kT} - 1}. \quad (4-13)$$

Ako uzmemo 1 mol tvari onda imamo N_A (Avogadrov broj) oscilatora, pa možemo iz ukupne energije jednog mola tvari U_m izračunati molarni toplinski kapacitet (pri stalnom volumenu) C_V , tj.

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial}{\partial T} U_m = 3N_A \frac{\hbar\omega_E}{(e^{\hbar\omega_E/kT} - 1)^2} (-1) e^{\hbar\omega_E/kT} (-1) \frac{\hbar\omega_E}{kT^2} \\ &= 3N_A \left(\frac{\hbar\omega_E}{kT^2} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/kT}}{(e^{\hbar\omega_E/kT} - 1)^2}. \end{aligned} \quad (4-14)$$

Uvedemo Einsteinovu temperaturu preko relacije $\hbar\omega_E = kT_E$ i molarni toplinski kapacitet možemo napisati ovako

$$C_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2}. \quad (4-15)$$

Za visoke temperature trebali bismo dobiti klasični rezultat, tj. Dulong-Petiteovo pravilo $C_V = 3R$. Doista, za T jako veliko, razlomak T_E/T je mali, pa u nazivniku i brojniku napišemo

$$e^{T_E/T} \simeq 1 + T_E/T \quad (4-16)$$

i dobijemo

$$C_V \simeq 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{1 + T_E/T}{(1 + T_E/T - 1)^2} = 3R \frac{(T_E/T)^2 + (T_E/T)^3}{(T_E/T)^2} = 3R \frac{(T_E/T)^2}{(T_E/T)^2} = 3R. \quad (4-17)$$

Za male temperature je omjer T_E/T vrlo velik, pa je $e^{T_E/T} \gg 1$ i nazivnik možemo napisati ovako

$$e^{T_E/T} - 1 \simeq e^{T_E/T} \quad (4-18)$$

pa dobijemo

$$\begin{aligned} C_V &\simeq 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{e^{2T_E/T}} \\ &= 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}, \end{aligned} \quad (4-19)$$

i vidimo da smo dobili dobro *kvalitativno* ponašanje toplinskog kapaciteta, tj.

$$C_V \rightarrow 0 \quad \text{za} \quad T \rightarrow 0. \quad (4-20)$$

Međutim, C_V ide u nulu brže (eksponencijalno) nego to pokazuje eksperiment koji daje T^3 ponašanje. Očigledno je Einsteinovo pojednostavljenje načina titranja harmoničkih oscilatora dovelo do krivog *kvantitativnog* ponašanja. Prema tome, konceptualne zamjerke Einsteinovom modelu su prvenstveno u tome što su u tom modelu atomi vezani harmoničkom silom koja “izvire” iz mjesta njihovog ravnotežnog položaja, dok međudjelovanja nema. Međutim, da bi se postigla termodinamička ravnoteža, nužno je da atomi izmjenjuju energiju, a ta izmjena energije dovodi kroz neko vrijeme do ravnoteže. Dakle, međudjelovanje je nužno za postizanje ravnoteže (koja u stvarnosti i postoji). Nadalje, harmonička sila koja veže atome za “njegovo” mjesto u kristalu ne postoji, već postoje sile između atoma u kristalnoj rešetci i te sile uzrokuju elastičnu stabilnost kristala. Einsteinovu pretpostavku popraviti će Debyeov model kristala.

4-3 Debyeov model kristala

Debye je pretpostavio (i predložio) da je kristal nekla vrsta kontinuiranog izotropnog sredstva kojim se šire longitudinalni i transverzalni valovi i pri tome longitudinalni valovi imaju jednu komponentu brzine, a transverzalni dvije.

Gustoća stanja Da bismo izračunali gustoću stanja u kristalu - kocki stranice a , moramo “pobrojati” načine titranja tj. broj mogućih stojnih valova koji se stvaraju u kocki, a koji su rješenje valne jednadžbe

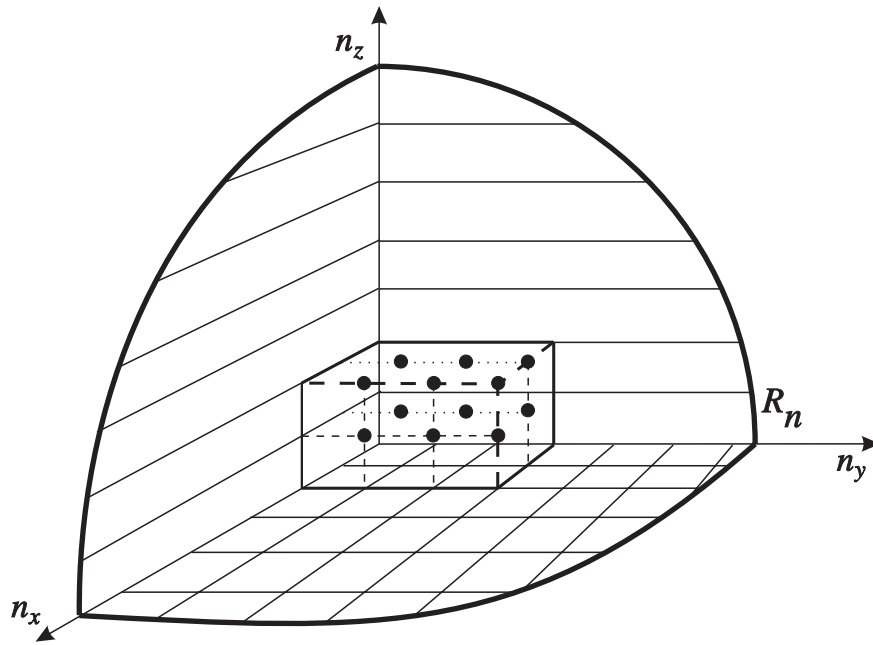
$$\left(\Delta - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \phi(t, \vec{r}) = 0 \quad (4-21)$$

čije opće rješenje možemo napisati (vidi D. Horvat, *Fizika 2*)

$$\phi(t, \vec{r}) \sim f(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (4-22a)$$

odnosno

$$\phi(t, \vec{r}) = A_{x,x,z} \sin\left(\frac{\pi n_x}{a} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{a} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{a} z\right) e^{-i\omega t} \quad (4-23)$$



Slika 4.1 - Osmiina kugle u n prostoru unutar koje je prikazano nekoliko "dozvoljenih" stanja.

pri čemu su svi brojevi n_x, n_y, n_z uvijek veći od nule. Dakle, tražimo broj stanja unutar $1/8$ kugle polumjera $R_n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ u n -prostoru

$$V_n = \frac{4\pi}{3} R_n^3 = \frac{4\pi}{3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{3/2}. \quad (4-24)$$

n -prostor je određen osima n_x, n_y i n_z , prema slici.

Gornji izraz za kuglu možemo napisati i u k -prostoru, tj. u prostoru valnog vektora \vec{k} čije su komponente dane ovako

$$k_{n_i} = \frac{2\pi}{\lambda_{n_i}} = \frac{2\pi}{\lambda} n_i, \quad \lambda = \lambda_1, \quad (4-25)$$

pri čemu za stojni val u kocki stranice a vrijedi (vidi D. Horvat, *Fizika 2*)

$$\lambda_1 = 2a, \quad \lambda_2 = 2a/2, \quad \lambda_3 = 2a/3, \dots \quad \text{itd. uz} \quad \lambda_i = \frac{2a}{i} = \frac{\lambda}{i}, \quad (4-26)$$

pa je za k_x npr.

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda} n_x = \frac{\pi}{a} n_x. \quad (4-27)$$

Veza n i k prostora dana je ovako

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{a}{\pi}\right)^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (4-28)$$

a volumen je

$$V_k = \frac{4a^3}{3\pi^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{3/2} = \frac{4a^3}{3\pi^2} (k^2)^{3/2} = \frac{4V}{3\pi^2} k^3, \quad (4-29)$$

gdje je $V = a^3$ “pravi” volumen. Broj dozvoljenih stanja - stojnih valova sadržan u $1/8$ volumena kugle jednak je

$$\Phi(k) = \frac{1}{8} V_k = \frac{V}{6\pi^2} k^3. \quad (4-30)$$

Gustoća stanja, tj. broj stanja $\Delta\phi$ po intervalu valnog vektora Δk jednak je

$$D(k) = \frac{\Delta\Phi}{\Delta k} \rightarrow \frac{d\Phi}{dk} = \frac{V}{2\pi^2} k^2, \quad (4-31a)$$

ili

$$D(k) dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = d\Phi. \quad (4-31b)$$

Gustoću stanja možemo izraziti i preko (kružne) frekvencije ω , pomoću “disperzione” relacije $k = \omega/v$, tj. $dk = d\omega/v$, pa je

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^2} \frac{d\omega}{v} = \frac{V}{2\pi^2 v^2} \omega^2 d\omega. \quad (4-32)$$

Ako uvedemo komponente transverzalne v_T i longitudinalne v_L brzine, pri čemu v_T ima 2 (međusobno okomite) komponente, a te dvije komponente su okomite na v_L , onda gornji izraz za raspodjelu stanja po frekvencijama možemo napisati ovako

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \omega^2 d\omega \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right), \quad (4-33)$$

tj. kao zbroj longitudinalnih i transverzalnih komponenti. Umjesto v_L i v_T možemo uvesti aproksimativnu srednju brzinu \bar{v} širenja elastičnih valova kroz kristal, pa zato pišemo

$$\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} = \frac{3}{\bar{v}^3} \quad (4-34)$$

pa je

$$D(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \omega^2 d\omega = d\Phi. \quad (4-35)$$

Ukupan broj stanja jednak je “zbrotu” (integralu) po svim valnim duljinama, odnosno po svim frekvencijama ω i ako kristal ima N oscilatora, onda može biti $3N$ mogućih načina titranja, tj.

$$\int d\Phi = 3N. \quad (4-36)$$

S druge strane, međutim, Debye je pretpostavio da “sumacija” po energijama nede po frekvencijama od nula do beskonačno, već je pretpostavio postojanje neke granične, maksimalne frekvencije ω_D kojom može titrati kristal. Ta je pretpostavka bila bazirana na eksperimentalnim opažanjima. Dakle,

$$\int d\Phi = 3N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \frac{V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \omega_D^3, \quad (4-37)$$

pa je

$$\omega_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3} \bar{v}, \quad (4-38)$$

i uvedemo (slično kao ranije u Einsteinovom modelu) Debyeovu temperaturu relacijom $kT_D = \hbar\omega_D$, što daje

$$T_D = \frac{\hbar \bar{v}}{k} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (4-39)$$

Sada gustoću stanja $D(\omega)$ možemo uvrstiti u izraz za ukupnu energiju kristala

$$U = \int \overline{E}(\omega) D(\omega) d\omega \quad \text{tj.}$$

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} D(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega. \quad (4-40)$$

Brojnik podintegralne funkcije možemo prikazati ovako

$$\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^3 \frac{(kT)^4}{\hbar^3} d\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right), \quad (4-41)$$

pa uvođenjem nove varijable $x = \hbar\omega/kT$ dobijemo slijedeći izraz

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{v}^3} \frac{(kT)^4}{\hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (4-42)$$

uz $x_D = T_D/T$. Integrali gornjeg tipa mogu se rješavati u zatvorenom obliku samo ako je gornja granica beskonačna. To može biti ispunjeno (samo) za vrlo male temperature T jer $x_D = T_D/T \rightarrow \infty$ za $T \rightarrow 0$. Valja u toj situaciji uočiti da se nazivnik može shvatiti kao suma geometrijskog reda, tj.

$$\begin{aligned} e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots &= e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) \\ &= e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} \cdot \frac{e^x}{e^x} \\ &= \frac{1}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (4-43)$$

pa je sam integral jednak (za općeniti p koji je ovdje jednak 4)

$$\begin{aligned} I(p) &= \int_0^\infty \frac{x^p dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^p e^{-nx} dx \\ &= \sum_{n=0}^\infty \int_0^\infty x^p e^{-(n+1)x} dx, \end{aligned} \quad (4-44a)$$

što uz zamjenu $x = y/(n+1)$ i $dx = dy/(n+1)$ daje

$$\begin{aligned} I(p) &= \sum_{n=0}^\infty \int_0^\infty \frac{y^{p-1}}{(n+1)^3} e^{(n+1)y/(n+1)} \frac{dy}{(n+1)} = \int_0^\infty y^{(p-1)} e^{-y} dy \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{(n+1)^p} \\ &= , (p)\zeta(p) = (p-1)!\zeta(p). \end{aligned} \quad (4-45)$$

gdje rabimo definiciju ζ -funkcije i njezinu vrijednost za cjelobrojni argument p , nadalje, Riemannovu ζ funkciju, čije su vrijednosti dane u tablici 4.2. Prema gornjem postupku, općenit integral možemo za naš slučaj ($p = 4$) izvrijedniti

$$I(4) = 3! \frac{\pi^4}{90}. \quad (4-46)$$

Tablica 4.2

z	$\zeta(z)$	$\eta(z)$	$\lambda(z)$
1	∞	∞	∞
2	$\pi^2/6$	$\pi^2/12$	$\pi^2/8$
3	1.20206	0.82247	1.05180
4	$\pi^4/90$	$7\pi^4/720$	$\pi^4/96$
5	1.03693	0.94703	1.00453
6	$\pi^6/945$	$31\pi^6/30240$	$63\pi^6/60480$

Riemannova ζ funkcija i njoj srodne funkcije:
 $\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^z$, $\eta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1}/n^z =$
 $(1 - 2^{1-z})\zeta(z)$ i $\lambda(z) = \sum_{n=1}^{\infty} 1/(2n+1)^z =$
 $(1 - 2^{-z})\zeta(z)$.

Ukupna energija je, prema jednažbi (4-42) jednaka

$$U = 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} \quad (4-47a)$$

a za $n = 1$ mol tvari, tj. za $N \rightarrow N_A$ i $kN_A = R$ je

$$U = \frac{3\pi^4 R}{5T_D^3} T^4, \quad (4-47b)$$

i molarni toplinski kapacitet $C_V = \partial U / \partial T$ je

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5T_D^3} T^3 \quad (4-48)$$

što je u skladu s ekperimentalnim rezultatima da toplinski kapaciteti tvari prema nuli padaju s T^3 .

Za visoke temperature toplinski kapacitet trebao bi dati Dulong-Petiteovo pravilo. Kada je, dakle T jako velik, onda $x = \hbar\omega/kT \rightarrow 0$, pa eksponencijalnu funkciju u nazivniku izraza (4-42) možemo razviti do linearnog člana, tj.

$$e^x - 1 \simeq 1 + x - 1 = x \quad \text{pa integral postaje}$$

$$I \rightarrow \int_0^{x_D} \frac{x^3}{x} dx = \int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{1}{3} x_D^3 \quad (4-49)$$

što uz definiciju x_D odnosno ω_D daje poznati izraz

$$U \simeq 3NkT \quad \text{ili, uz } n = 1 \text{ mol } N \rightarrow N_A, \quad N_A k = R$$

$$U = 3RT \quad \text{pa je } C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \quad (4-50)$$

odnosno, dobili smo Dulong-Petiteovo pravilo i za visoke temperature taj je rezultat, kao što znamo od ranije, u skladu s ekperimentalnim rezultatima.

Gornje račune mogli smo provesti i tako da smo prvo izračunali ukupnu energiju, zatim našli C_V iz relacije (4-14), tj. $C_V = \partial U / \partial T$, a zatim proveli račun za niske i visoke temperature. Pri deriviranju

ukupne energije U treba voditi računa da se tu radi o derivaciji (integrala) po parametru T , prema formuli iz matematičke analize

$$g(\alpha) = \int_{\phi_1(\alpha)}^{\phi_2(\alpha)} f(x, \alpha) dx \quad \text{i}$$

$$\frac{\partial g(\alpha)}{\partial \alpha} = \int_{\phi_1(\alpha)}^{\phi_2(\alpha)} \frac{\partial f(x, \alpha)}{\partial \alpha} dx + \phi_2'(\alpha) f(\phi_2(\alpha), \alpha) - \phi_1'(\alpha) f(\phi_1(\alpha), \alpha). \quad (4-51)$$

Rezultat gornje procedure vodi, naravno, na iste rezultate koji su ovdje dobijeni.

Popravke Debyeovom modelu valja prvo usmjeriti na realističniji opis gustoće stanja. Nadalje, valjalo bi riješiti (kvantnomehanički) problem anharmoničkog oscilatora, tj. model u kojem se osim potencijalne energije $V(x) \sim x^2$ pojavljuju anharmonički članovi poput $V(x) = kx^2 + ax^3 + bx^4 + \dots$.

Slijedeća popravka ukupnom molarnom toplinskom kapacitetu koju ćemo riješiti ovdje je doprinos kapacitetu od (vodljivih) elektrona.

Elektronski doprinos toplinskom kapacitetu kristala Prema (klasičnom) teoremu o ekviparticipiji energije, doprinos od (slobodnih) elektrona, kako ih opisuje Drude-Lorentzova teorija (vidjeti poglavlje 5), je prevelik. Problem tog modela je što je na elektrone - fermione primijenjena klasična statistika, dok su elektroni u stvari (slabo ali ipak) vezani fermioni. Prema tome, u ovom trenutku već imamo dovoljno znanja da taj problem tretiramo korektno.

Ukupna srednja energija fermiona na nekoj temperaturi T dana je poznatim izrazom

$$U(T) = \int_0^\infty E f_{\text{FD}}(E) Z(E) dE, \quad (4-52)$$

gdje je $f_{\text{FD}}(E)$ Fermi-Diracova funkcija vjerojatnosti zaposjednuća stanja energije E , $Z(E)$ je gustoća stanja (u volumenu V), izvedena ranije i dana (uz malu pokratu) ovako

$$Z(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} = A\sqrt{E}. \quad (4-53)$$

Za energiju na niskim temperaturama, gdje je $kT \ll E_F$, rabit ćemo formulu dobijenu u dodatku DP1 ovog poglavlja, formula (DP4-1-11)

$$\int_0^\infty f_{\text{FD}}(E) \frac{dF(E)}{dE} dE = F(E_F) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 F}{dE^2} (kT)^2 \Big|_{E=E_F}, \quad (\text{DP4-1-11})$$

uz vrijednost Fermijeve energije na $T \neq 0$, formula iz dodatka (DP4-1-18)

$$E_F(T) \simeq E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (\text{DP4-1-18})$$

U gornjim izrazima “prepoznamo” funkciju $F(E)$, tj.

$$\begin{aligned}\frac{dF(E)}{dE} &= E Z(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{3/2} \\ &= A E^{3/2}, \quad \text{pa je} \\ F(E) &= \int A E^{3/2} dE = \frac{2}{5} A E^{5/2}.\end{aligned}\tag{4-54}$$

U formuli (DP4-1-11) javlja se i druga derivacija funkcije $F(E)$, tj.

$$\frac{d^2 F(E)}{dE^2} = \frac{3}{2} A E^{1/2}\tag{4-55}$$

i te izraze sada uvrstimo u formulu za $U(T)$, tj.

$$\begin{aligned}U(T) &= \int E f_{\text{FD}}(E) Z(E) dE = \int f_{\text{FD}}(E) \frac{dF(E)}{dE} dE \\ &\simeq F(E_F(T)) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{d^2 F(E)}{dE^2} \right|_{E=E_F(T)} \\ &= \frac{2}{5} A E_F^{5/2}(T) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} A E_F^{1/2}(T) \\ &= \frac{2}{5} A E_F^{5/2}(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} A E_F^{1/2}(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]^{5/2} \\ &= \frac{2}{3} A E_F^{5/2}(0) + \frac{\pi^2}{6} A E_F^{1/2}(0) (kT)^2.\end{aligned}\tag{DP4-56}$$

Ovaj izraz za ukupnu srednju energiju ovisnu o (niskoj) temperaturi možemo već neposredno rabiti za račun molarnog toplinskog kapaciteta, međutim, pogodno je $U(T)$ napisati i u alternativnoj formi tako da uvedemo Fermijevu temperaturu $E_F = kT_F$, tj.

$$\begin{aligned}U(T) &= A E_F^{5/2}(0) \left[\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \\ &= \rho_0 E_F(0) \left[\frac{3}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \\ &= \frac{2}{5} E_F^2(0) D(E_F(0)) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 D(E_F(0)).\end{aligned}\tag{DP4-57}$$

Toplinski kapacitet (elektronski) sada dobijemo deriviranjem po T

$$\begin{aligned}C_V^{(el)} &= \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F(0)) T \\ C_V^{(el)} &= \gamma T,\end{aligned}\tag{DP4-58}$$

pa ukupni molarni toplinski kapacitet pišemo kao doprinos od kristalne rešetke i od elektrona

$$C = \alpha T^3 + \gamma T.\tag{DP4-59}$$

Gornja relacija pokazuje vrlo dobro slaganje s eksperimentom.

DODACI 4. POGLAVLJU

Dodatak DP4.1 Sommerfeldov razvoj

Neku funkciju $F(E)$ možemo razviti u okolini Fermijeve energije E_F u Taylorov razvoj ovako

$$F(E) = F(E_F) + (E - E_F) \frac{\partial F(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F} + \frac{1}{2!} (E - E_F)^2 \frac{\partial^2 F(E)}{\partial E^2} \Big|_{E=E_F} + \dots \quad (\text{DP4-1-1})$$

Neka funkcija $F(E)$ ima svojstvo da je $F(E = 0) = 0$. Gornji razvoj trebat će nam za izvrijednjivanje integrala poput

$$I = \int_0^{\infty} f_{FD}(E) \frac{dF(E)}{dE} dE. \quad (\text{DP4-1-2})$$

Iz oblika funkcije vjerojatnosti $f_{FD}(E)$ vidimo da vrijedi da je $f_{FD}(\infty) = 0$. Nadalje, derivacija funkcije $f_{FD}(E)$ ima oblik sličan δ -funkciji (vidjeti dodatak D6).

Sada možemo izvrijedniti integral I parcijalnom integracijom

$$I = f_{FD}(E)F(E) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F(E) \frac{df_{FD}(E)}{dE} dE \quad (\text{DP4-1-3})$$

i prvi član desne strane jednak je nuli iz svojstava funkcija F i f_{FD} . U drugom integralu donju granicu integracije možemo produljiti do $-\infty$, jer je derivacija funkcije f_{FD} od nule različita samo u maloj okolini energije E_F . Uvrstimo u preostali integral desne strane derivaciju funkcije f_{FD}

$$\frac{df_{FD}(E)}{dE} = -\frac{1}{kT} \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2} \quad (\text{DP4-1-4})$$

i razvoj $F(E)$ (DP4-1-1), pa dobijemo

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n F(E)}{dE^n} \Big|_{E=E_F} \frac{1}{n!} (E - E_F)^n \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2} = \\ &= \frac{1}{kT} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n F(E)}{dE^n} \Big|_{E=E_F} \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(E - E_F)^n e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2} dE. \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-5})$$

Uz zamjenu $(E - E_F)/kT = d$ i $dE = dy/kT$, možemo napisati

$$\begin{aligned} I &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n F(E)}{dE^n} \Big|_{E=E_F} \frac{(kT)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y^n e^y}{(e^y + 1)^2} dy \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n F(E)}{dE^n} \Big|_{E=E_F} \frac{(kT)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y^n}{(e^{y/2} + e^{-y/2})^2} dy. \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-6})$$

Za $n = 0$ sam integral je jednak 4. S obzirom na simetrično područje integracije, za neparan broj n je integral jednak nuli $I = 0$, pa zato možemo napisati

$$I = F(E_F) + \sum_{j=1}^{j=\infty} \frac{d^{2j} F(E)}{dE^{2j}} \Big|_{E=E_F} K_j, \quad (\text{DP4-1-7})$$

gdje je

$$K_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^{2j}}{e^{-y/2} + e^{y/2}} dy = 2 \int_0^{+\infty} \frac{y^{2j} e^{-y}}{e^{-y} + 1} dy. \quad (\text{DP4-1-8})$$

Pošto je $e^{-y} < 1$ za $y > 0$, nazivnik možemo razviti u red (uz $x = e^{-y}$) ovako

$$(1 + x)^{-2} = 1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 + \dots = \sum_{r=1}^{\infty} r(-1)^{r-1} x^{r-1}, \quad (\text{DP4-1-9})$$

što vodi na

$$K_j = 2 \sum_{r=1}^{\infty} r(-1)^{r-1} \int_0^{\infty} y^{2j} e^{-ry} dy. \quad (\text{DP4-1-10})$$

Prema definiciji , -funkcije (vidjeti dodatak D1), uz supstituciju $ry = t$ i $dy = dt/r$ dobijemo

$$\begin{aligned} K_j &= 2 \sum_{r=1}^{\infty} r(-1)^{r-1} \frac{1}{r^{2j+1}} \int_0^{\infty} t^{2j} e^{-t} dt = 2 \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^{r-1}}{r^{2j}}, (2j+1) \\ &= 2(-1) \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^{r-1}}{r^{2j}} (2j)!. \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-10})$$

U tablici 4.1 definirana je funkcija $\eta(z)$ i dane su njene vrijednosti, a tu funkciju možemo prepoznati u gornjem izrazu. Za $j = 1$ možemo napisati vrijednost integrala I ovako

$$\begin{aligned} I &= F(E_F) + \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d^2 F}{dE^2} (kT)^2 2 \frac{(-1)^{r-1}}{r^2} = F(E_F) + \frac{d^2 F}{dE^2} (kT)^2 2\eta(2) \\ &= F(E_F) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 F}{dE^2} (kT)^2 + \dots \quad \text{odnosno} \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-11})$$

$$\boxed{\int_0^{\infty} f_{FD}(E) \frac{dF(E)}{dE} dE = F(E_F) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 F}{dE^2} (kT)^2 \Big|_{E=E_F} .}$$

To je važna formula koja se često rabi pri računu s Fermijevom funkcijom.

Temperaturna ovisnost Fermijeve funkcije Kao primjer primjene gornje formule (DP4-1-11) izračunat ćemo vrijednost Fermijeve energije na nekoj temperaturi T . Krenimo od računa broja čestica $\Phi = N$ na $T \neq 0$ i na $T = 0$. Dakle, za $T \neq 0$

$$\Phi = N = \int_0^{\infty} f_{FD}(E) Z(E) dE. \quad (\text{DP4-1-12})$$

Ovdje će Fermijeva energija (u izrazu za Fermi-Diracovu funkciju raspodjele vjerojatnosti $f_{FD}(E)$) biti ovisna o temperaturi, tj. $E_F \rightarrow E_F(T)$. Uspoređujući gornji rezultat, tj. formulu (DP4-1-11) i formulu za N možemo napisati

$$\begin{aligned} Z(E) &= \frac{dF(E)}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} \quad \text{odakle je} \\ F(E) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \frac{2}{3} E^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-13})$$

Druga derivacija je

$$\frac{d^2 F(E)}{dE^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\pi^2} \right)^{3/2} V \frac{1}{2} E^{-1/2}, \quad (\text{DP4-1-14})$$

pa je

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\pi^2} \right)^{3/2} V \frac{2}{3} E^{3/2} + \frac{\pi^2 (kT)^2}{6} \cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\pi^2} \right)^{3/2} V \frac{1}{2} E^{-1/2} + \dots \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\pi^2} \right)^{3/2} V \frac{2}{3} E^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F(T)} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-15})$$

Za broj čestica N na $T = 0$ (koji je, naravno, jednak onom na $T \neq 0$, ali koji je sada izračunat s Fermijevom funkcijom na $T = 0$ tj. $E_F \rightarrow E_F(0)$) imamo

$$N = \int f_{FD}(E) Z(E) dE = \int_0^{E_F(0)} \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\pi^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} dE = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\pi^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} V E_F^{2/2}(0), \quad (\text{DP4-1-16})$$

i sada dva računa za N izjednačimo i dobijemo

$$\begin{aligned} E_F^{3/2}(0) &= E_F^{3/2}(T) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F(T)} \right)^2 \right] \quad \text{ili} \\ E_F(T) &= E_F(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F(T)} \right)^2 \right]^{-2/3} \\ &\simeq E_F(0) \left[1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F(T)} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{DP4-1-17})$$

Ako je $E_F(T) \gg kT$, onda možemo napisati da je $E_F(T) \simeq E_F(0)$, jer drugi član u uglatoj zagradi iščezava, pa je

$$E_F(T) \simeq E_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]. \quad (\text{DP4-1-18})$$

Npr. na $T = 300 \text{ K}$ je $E_F(T = 300 \text{ K}) \simeq 0.99998 \cdot E_F(0)$. Time smo dobili temperaturnu ovisnost Fermijeve energije.