

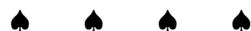
## FIZIKA MATERIJALA

### 1. Pitanja iz fizike materijala - 1. ciklus

- (1) Zračenje crnog tijela i Planckov zakon zračenja
- (2) De Broglieva jednakost (relacija)
- (3) Schrödingerova jednadžba - formalni "izvod"
- (4) Postulati kvantne mehanike
- (5) Interpretacija valne funkcije
- (6) Operatori i njihove vlastite vrijednosti
- (7) Srednje vrijednosti fizičkih veličina
- (8) Čestica u jednodimenzionalnoj, beskonačnoj, potencijalnoj jami. Kvantizacija. Valne funkcije i energija.
- (9) Čestica u trodimenzionalnoj pravokutnoj potencijalnoj jami. Valne funkcije i energija. Degeneracija
- (10) Harmonički oscilator u kvantnoj mehanici. Valne funkcije i energija.
- (11) Skok potencijala.
- (12) Gustoća vjerojatnosti i struja vjerojatnosti.
- (13) Tunel efekt. Koeficijent transmisije i refleksije
- (14) Valni paket
- (15) Relacije neodređenosti
- (16) Emisija poljem.
- (17) Vodikov atom. Vlastite funkcije i energija.
- (18) Kutna količina gibanja. Vlastite funkcije i vlastite vrijednosti.
- (19) Kvantni brojevi. Fermioni i bozoni. Paulijev princip i periodni sustav elemenata.
- (20) Vrste molekulskih veza.
- (21) Ionska veza. Molekula NaCl. Madelungova konstanta.
- (22) Klasične i kvantne raspodjele.
- (23) Fermi-Diracova raspodjela. Fermijeva energija, brzina i temperatura.
- (24) Toplinska svojstva materijala - toplinski kapacitet u klasičnoj teoriji
- (25) Einsteinovo rješenje toplinskog kapaciteta
- (26) Debyeovo rješenje toplinskog kapaciteta
- (27) Doprinos elektrona toplinskom kapacitetu

### 2. Zadaci za 1. ciklus

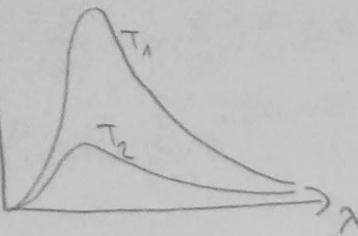
Iz "žute zbirke" poglavlja 1, 2, 3, 4, 5 i 8.



# 1. ZRAČENJE CRNOG TIJELA I PLANCKOV ZAKON ZRAČENJA

CRNO TIJELO - tijelo koje gotovo potpuno upija (apšorbuje) vidljivu svjetlost, tj. kojemu je koefficijent apšorpcije za sve valne duljine svjetlosti gotovo jednake broju 1.

$$I(\lambda, T)$$



$I(\lambda, T)$  - spektralna gustoća zračenja

$T_i$  - temperaturna

$$T_2 < T_1$$

S PADOM TEMPERATURE, PADA VERSNA  
VRIJEDNOST INTENZITETA ZRAČENJA

KLASIČNO RAZMATRANJE:  $\Delta E(\lambda) = I(\lambda) \cdot \Delta\lambda$

$\Delta E(\lambda)$  - razvarena energija

$I(\lambda)$  - spektar; iznos energije po jedinici frekvencije

KVANTNO RAZMATRANJE:

PLANCK "ENERGIJA ZRAČI U PAKETIMA - KVANTIMA"

$$E = h \cdot \nu \quad E' = m \cdot E \Rightarrow E' = m \cdot h \cdot \nu \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

- "ENERGIJA JE DISKRETNA, TJ. NIJE KONTINUIRANA"

$$E = h \cdot \nu \cdot \frac{2\pi}{2\pi} = \frac{h}{2\pi} \cdot \nu \cdot 2\pi = \underbrace{h\nu}_{\text{KVANT}} \cdot \underbrace{\nu}_{\text{ENERGIJE}}$$

$$\langle E \rangle = \frac{h \cdot \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

↳ PROSJEČNA ENERGIJA OSUŠAUJA

## (2) De Broglieva jednakost (relacija)

De Brogljeva relacija je izraz pomoću kojeg se iz poznatog zaleta čestice računa njezina valna duljina.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\gamma mv} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

$$p = \hbar * k$$

$\lambda$  – valna duljina čestice

$h$  – Planckova konstanta

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  - reducirana Planckova konstanta

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$  – iznos valnog vektora

$p$  – impuls sile čestice (količina gibanja)

$m$  – masa mirovanja čestice

$v$  – brzina čestice

$\gamma$  – Lorentzov faktor

$c$  – brzina svjetlosti u vakuumu

Što je veći impuls čestice ili veća količina gibanja, tim je kraća čestična valna duljina.

SCHLÖDINGEROVÁ JEDNAČKA

$e^{-i\omega t} \Rightarrow$  VALNA FUNKCJA

$$EH - \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \cdot E(x,t) = 0$$

$$E(x,t) = E_0 \cdot e^{i(kx - \omega t)} \quad e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx \Rightarrow \operatorname{Re}[e^{ikx}] = \cos kx$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \omega = 2\pi f$$

$$\frac{\partial}{\partial x} E = ik E(x,t)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^2} E = (ik)^2 E(x,t) = -k^2 E(x,t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} E = -i\omega E$$

$$\frac{\partial}{\partial t^2} E = (i\omega)^2 E = -\omega^2 E$$

$$-k^2 E - \frac{1}{c^2} \omega^2 E = 0$$

$$k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} = 0 \rightarrow \text{disperzijska relacija između } k \text{ i } \omega$$

$e^{-}$

$$E_{0k} = E_k + E_p = \frac{1}{2} mv^2 + V(x) = \frac{(mv)^2}{2m} + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

$$\text{kada je } V(x) = 0 : \quad \psi \sim e^{i(kx - \omega t)}$$

$$(v = 0 \Rightarrow p = 0)$$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega \quad (\text{Planck})$$

$$= \frac{k}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{2\pi} = \frac{k}{\lambda} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} = \hbar \cdot k$$

$$\frac{p^2}{2m} - \hbar\omega = 0$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar\omega = 0 \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \hbar\omega = 0$$

$$\psi = A_0 e^{i(kx - \omega t)}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = i k \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k^2 \psi / \frac{-\hbar^2}{2m}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega \Psi / i$$

$$\frac{i\partial \Psi}{\partial t} = \omega \Psi / \hbar$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hbar \omega \Psi$$

$$\left( \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\frac{\hbar^2 k^2}{2m}} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi = 0$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \hbar \omega$$

$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}}_{\text{kinetic energy}} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi$$

$$\epsilon_k | V(x) = \epsilon_p = \phi$$

↓

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

SCHröDINGEROVU JEDNAZBU U 1-D ZA EFSTIKU  
MASA M I POTENCIJALNO KNEFICIJE V(x)



## (4.) Postulati kvantne mehanike

### POSTULAT 1

Svakom fizikalnom stanju kvantomehaničkog sustava pripada *valna funkcija* (u jednoj dimenziji  $\psi(x, t)$ , a u tri dimenzije  $\psi(\mathbf{r}, t)$ ) koja sadrži sve podatke o stanju fizikalnog sustava odnosno u potpunosti određuju kvantni sustav. Valna funkcija pripada (beskonačno dimenzionalnom) Hilbertovom prostoru  $\mathcal{H}^{(\infty)}$  funkcija i ona je kvadratno integrabilna kompleksna funkcija svojih argumenata.

### POSTULAT 2

Svakoj fizikalnoj veličini pridružujemo operator. Operatori fizikalnih veličina su linearni i Hermitski. Fizikalne jednadžbe u kojima se nalaze te fizikalne veličine postaju operatorske jednadžbe (diferencijalne jednadžbe) najčešće vlastitih vrijednosti. Vlastite vrijednosti Hermitskih operatora koji pripadaju fizikalnim veličinama su mogući rezultati mjerena tih fizikalnih veličina. Odmah nakon mjerena fizikalne veličine, sustav će biti u stanju koje je opisano vlastitom valnom funkcijom koja odgovara izmjerenoj vlastitoj vrijednosti.

### POSTULAT 3

Srednja ili očekivana vrijednost neke fizikalne veličine  $A$  u nekom stanju fizikalnog sustava  $\psi$  dobije se tako da se izračuna srednja vrijednost pripadnog Hermitskog operatora  $\hat{A}$ , tj.

$$\langle A \rangle_{\psi} = \overline{A}_{\psi} = \int \psi^* \hat{A} \psi dV$$

gdje se integral proteže preko područja u kojem promatramo fizikalni sustav.

### POSTULAT 4

Vremensko odvijanje fizikalnog sustava opisanog valnom funkcijom (napisanoj u jednoj dimenziji)  $\psi(x, t)$  dano je rješenjem Schrödingerove jednadžbe

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H}(x, t) \psi(x, t)$$

gdje je  $H(x, t)$  ukupna energija - *hamiltonian* sustava, a  $\hat{H}$  je odgovarajući Hermitski operator.

## 5. INTERPRETACIJA VALNE FUNKCIJE

MAX BORN JE 1926. DAO FIZIKALNU INTERPRETACIJU VALNE FUNKCIJE. VALOVI MATERIJE SU VALOVI VJEROJATNOSTI, ODNOŠNO VAL INFORMACIJE koji kaže kolika je vjerojatnost nalaženja čestice u nekom kvantnom stanju.

$|\psi|^2 \rightarrow$  predstavlja vjerojatnost  $\epsilon R$

$\psi(t, x)^* \psi(t, x) = |\psi(t, x)|^2 \rightarrow$  gustota vjerojatnosti

vjerojatnost da se čestica valne funkcije  $\psi(t, x)$  može naći u intervalu  $dx$

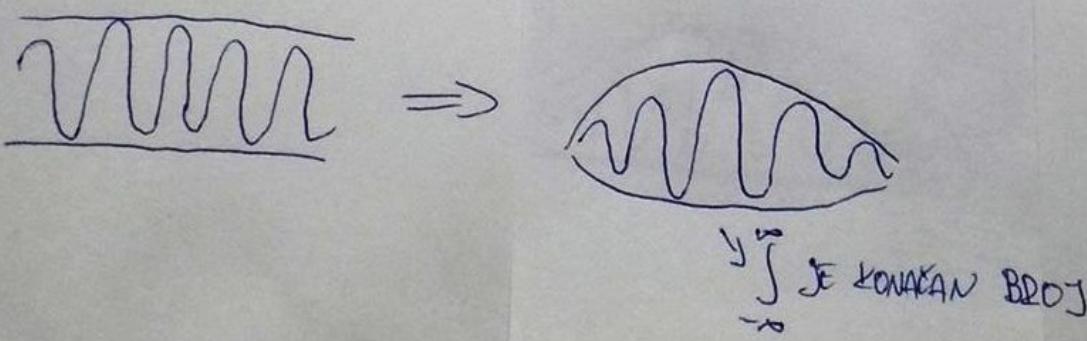
Ako čestica postoji, ona se mora naći negdje u prostoru te postoji uvjet normalizacije

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(t, x)|^2 dx = 1 \quad \psi(t, x)^* \psi(t, x) = A^* \cdot e^{-i(\omega x - \omega t)} \cdot A e^{i(\omega x - \omega t)} = |A|^2$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |A|^2 dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = |A|^2 \cdot \infty = |A|^2 \cdot 2\infty$$

ZNAMO DA SE ČESTICA SIGURNO NAČI U TOM PROSTORU ALI NE MOŽEHO PRECIZNO DEFINIDATI NJEN POLOŽAJ.

DA BI DOBILI KONAKAN INTEGRAL VALNA FUNKCIJA MORA BITI KHADATNO INTEGRABILNA



## (6) OPERATORI I NJIHOVE VLASTITE VRJEDNOSTI

→ Dinamičke veličine klasične mehanike kao što su upr. koordinata, vrijeme, kinetička energija i količina gibanja u kvantnoj meh. Zauvijek su operatorima koji predstavljaju matematičko upuštenje kako djelovati na valnu funkciju odnosno s ciljem da se izračuna vrijednost neke fizičke veličine.

Operatori koji predstavljaju fizičke veličine uvijek su linearni, tj. talići  $\hat{A}$  koje vrijedi:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1 \underbrace{\hat{A}\psi_1}_{\text{konstante}} + c_2 \underbrace{\hat{A}\psi_2}_{\text{operator}} \quad \xrightarrow{\text{funkcije}}$$

Osim uvjeta linearnosti kvantomehanički operatori moraju biti i hermitovi. ( $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ ) te

da su njihove f-je međusobno ortogonalne

Ako je  $\hat{A}$  kvantomehanički operator dinamičke veličine  $A$  i njegovim djelovanjem na valnu funkciju dobivamo istu valnu funkciju ponovo ženumekom konstantom  $c_i$ :  $\hat{A}\psi_i = c_i\psi_i$  i kažemo da je  $\psi_i$  svojstvena (lastita) funkcija operadora  $\hat{A}$ , koja pripada svojstvenoj vrijednosti  $c_i$ .

Jednačba  $\hat{A}\psi_i = c_i\psi_i$  zove se jednačba svojstvenih vrijednosti.

Potpuni skup čine sve svojstvene f-je jednog operadora.

To znači da se bilo koja f-ja u tom prostoru može prikazati kao linearna kombinacija tih svojstvenih funkcija

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots + c_n\psi_n$$

Kada n funkcija pripada istoj svojstvenoj vrijednosti kažemo da je to stave u-struktu degenirano.

Neki osnovni kvantomehanički operatori i njihove vlastite vrijednosti:

XII

KOLIČINA

GIBANJA :

$$\hat{P}_x = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad ; \quad \hat{P} \Psi = \pi \Psi$$

nj. oblika:

$$\Psi = C e^{inx/\pi} \quad | \Psi_n(x) |$$

→ za svaki  $n \in \mathbb{R}$  dobijemo po 1 rješenju → svi realni brojevi su svojstvene vrijednosti operatora količine gibanja

POTENCIJALNA  
ENERGIJA

$$\hat{V}(x) = V(x)$$

UKUPNA ENERGIJA  
FACESTICI  
(3D)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$

KUTNA KOLIČINA  
GIBANJA u  
SFERNIM KOORDINATAMA

operator  $\vec{L}^2$ :

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

↳ vl. funkcija operatera  $\vec{L}^2$ :

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

operator  $L_z$ :

$$L_z = -\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

↳ vl. funkcija operatera  $L_z$ :

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi)$$

## 7. SREDNJA VRIJEDNOST FIZIKALIH VELIČINA

Počevši od fizikalnog značenja valne funkcije, moguće je dobiti srednju vrijednost neke fizikalne veličine pri velikom broj mjeranja, a u pojedinacnom je ona neodređena.

Srednja vrijednost koordinate  $x$  (početka čestice) u intervalu  $x, x+dx$  gdje je vjerojatnost nalazeњa čestice  $\psi(x)\psi^*(x)dx$ :

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \psi \psi^* dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \psi \psi^* dx}{\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx}_{=1}}$$

Srednja vrijednost ukupne eng.  $E$ :

$$\text{Schrödinger: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi = E\psi \quad | \cdot \psi / \int$$

$$\bar{E} = \int E \psi^* \psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi \right) dx$$

$$\bar{E} = \underbrace{-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx}_{\text{projektivna kinetička eng. } \bar{E}_k} + \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} U\psi^* \psi dx}_{\text{projektivna potencijalna eng. } \bar{U}}$$

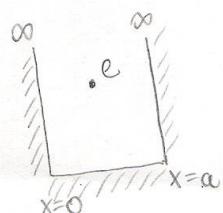
$$\psi(x) \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad \text{kada } x \rightarrow \pm\infty$$

$$\Rightarrow \bar{E}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx$$

Kinetička eng. određena kvadratom prve derivacije valne funkcije, a posljedica tega je da je i količina gibanja tako određena.

$$E_k = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| i\hbar \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx$$

## 8- Čestica u 1D, beskonačnoj, potencijalnoj jami. Kvantizacija, valne funkcije i energija.



$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x > a \end{cases}$$

- krećemo od Schrödingerove jednadžbe (vrem. neovisne)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi = E \Psi$$

- izvan kutije  $V(x) = \infty \Rightarrow \Psi(x) = 0 \quad (x < 0, x > a)$

- treba rješiti  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E \Psi$

- uvođimo  $K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -K^2 \Psi \quad$  (jednadžba harmoničkog oscilatora)

$$\Psi(x) = A \sin(Kx) + B \cos(Kx) \quad A, B = \text{konst.}$$

- koristimo granične uvjete: te svojstvo neprekidnosti valne funkcije:

$$\Psi(0) = 0 \rightarrow B = 0 \quad (\text{nema cos člana})$$

$$\Psi(a) = A \sin(Ka) = 0 \rightarrow \sin(Ka) = 0 \rightarrow Ka = n\pi, \pm \pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \dots$$

$\rightarrow A$  je konst, ponistava  $\pm$

$$Ka = n\pi \quad K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \cdot a = n\pi \rightarrow 2mEa^2 = n^2\pi^2\hbar^2$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad \rightarrow \text{diskretni skup dozvoljenih energija}$$

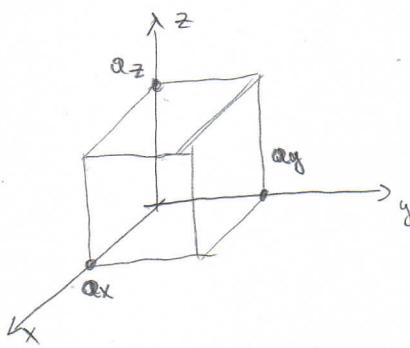
$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \rightarrow \text{valna funkcija}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = 1 \rightarrow \int_0^a A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1 \quad \left( \sin^2(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2x) \right)$$

$$A^2 \cdot \frac{1}{2} \cdot a = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\left\{ \Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \right\} \rightarrow \text{normalizirana valna funkcija}$$

(9) ČESTICA U TRODIMENZIONALNOJ PRAVOKUTNOJ POTENCISALNOJ JAMI.  
VALNE FUNKCIJE I ENERGIJA, DEGENERACIJA.



$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & \text{unutar kutije} \\ \infty, & \text{izvan kutije} \end{cases}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, t) + V(x, y, z) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t)$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi(t, x, y, z) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x, y, z)$$

$$\Psi(t, x, y, z) = \chi(t) \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z)$$

$$\chi(t) = e^{-\frac{t}{\hbar} + E} \quad (E = ?)$$

$$(1) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi_x(x) = E_x \psi_x(x) \quad V(x) = \begin{cases} 0, & \text{za } 0 < x < \alpha_x \\ \infty, & \text{za } \alpha_x \leq x \leq 0 \end{cases}$$

$$(2) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y) \right] \psi_y(y) = E_y \psi_y(y) \quad V(y) \text{ i } V(z) \rightarrow \text{kao } V(x)$$

$$(3) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \psi_z(z) = E_z \psi_z(z)$$

→ rješenja (1), (2) i (3):

$$\psi_x(x) = \psi_{n_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{\alpha_x}} \sin \frac{n_x \pi}{\alpha_x} x$$

$\psi_y(y) = \dots$  (samo zamjena oznake  $x$  sa  $y$ )

$\psi_z(z) = \dots$  (samo zamjena oznaka  $x$  sa  $z$ )

$$\rightarrow \Psi(t, x, y, z) = \sqrt{\frac{2 \cdot 2 \cdot 2}{\alpha_x \alpha_y \alpha_z}} \sin \left( \frac{n_x \pi}{\alpha_x} x \right) \sin \left( \frac{n_y \pi}{\alpha_y} y \right) \sin \left( \frac{n_z \pi}{\alpha_z} z \right) \chi(t)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{\alpha_x^2} + \frac{n_y^2}{\alpha_y^2} + \frac{n_z^2}{\alpha_z^2} \right)$$

$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

→ slučaj kocke:  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = a$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{(2m a^2)} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \Rightarrow \quad E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

→ DEGENERACIJA → za različitu kombinaciju kvantnih brojeva ( $n_x, n_y, n_z$ ) dobiju se iste energije. [npr.  $(1, 2, 1)$  i  $(2, 1, 1)$ ]

$$E_1 = 6E_0 \quad E_2 = 6E_0$$

→ STUPANJ DEGENERACIJE → broj kombinacija kvantnih brojeva za istu energiju

(10) HARMONIČKI OSCILATOR U KVANTNOJ MEHANICI.  
VALNE FUNKCIJE I ENERGIJA

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(t, x) = i\hbar \dot{\psi}(t, x)$$

$$\psi(t, x) = \chi(t) \psi(x) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(x)$$

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2$$

$$m \ddot{x} = -kx \Rightarrow \ddot{x} + \left( \frac{k}{m} \right) x = 0 ; \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} ; \quad k = m \cdot \omega^2$$

$$V(x) = \frac{1}{2} m \cdot \omega^2 \cdot x^2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + \frac{1}{2} k x^2 \psi = E \psi \Rightarrow \psi'' - \frac{1}{2} k x^2 \cdot \frac{2m}{\hbar^2} \psi + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0$$

$$\begin{cases} y = \left( \frac{mk}{\hbar^2} \right)^{1/4} \cdot x & \frac{d}{dx} = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/4} \frac{d}{dy} \\ x^2 = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/2} y^2 & \frac{d^2}{dx^2} = \left( \frac{\hbar^2}{mk} \right)^{1/2} \frac{d^2}{dy^2} \end{cases}$$

$$\lambda = \frac{2E \cdot m^{1/2}}{\hbar \cdot k^{1/2}} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \Rightarrow \lambda = \frac{2E}{\hbar \omega}$$

$$\boxed{\psi'' + (\lambda - y^2) \psi = 0}$$

$$\psi(x \rightarrow \pm \infty) \rightarrow 0$$

$$\psi \rightarrow \psi_{\pm \infty} \cdot \psi_{\text{OKO NULE}}$$

$$h''(y) - 2y h'(y) + \underbrace{(\lambda - 1)}_{\text{HERMITOVI POLINOMI}} h(y) = 0$$

HERMITOVI POLINOMI  $\rightarrow$  UMET: red polinoma n  $\Rightarrow \lambda - 1 = n$

$$H_n''(y) - 2y H_n'(y) + n H_n(y) = 0 \quad \psi = \psi_{\pm \infty} \cdot \psi_{\text{OKO NULE}} \hookrightarrow e^{-\beta y^2}$$

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2, \quad H_3(y) = 8y^3 - 12y$$

$$\boxed{\psi_n(x) = C_n \cdot e^{-\beta x^2} \cdot H_n(x)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \lambda = \frac{2E}{\hbar \cdot \omega} \\ \lambda - 1 = n \end{array} \right\} \frac{2E}{\hbar \omega} - 1 = n$$

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar \omega}{2} (n+1)}$$

ENERGIJA JE  
KVANTIZIRANA!

**Pitanje 11.**

Potencijalni skok proučit ćemo na primjeri potencijalne jame s beskonačno visokim zidovima. Potencijala nema u intervalu  $0 < x < a$ . Izvan tog intervala, potencijal je neizmjerno visok. U području neizmjerno visokog potencijala valna funkcija iščezava. To se lako vidi počevši od konačno visokog potencijala u kojem bi valna funkcija to jače trnula, što je barijera viša. Dakle u limesu neizmjerne visine, valna funkcija iščezava. Unutar opisanog intervala imamo oscilatorna rješenja jednodimenzionalne varijante jednadžbe:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

gdje je valni broj  $k$ :

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Radi iščezavanja valne funkcije na zidovima barijere rješenja su oblika:

$$\psi_n(x) = A \sin k_n x$$

$$k_n = \frac{n\pi}{a}$$

## GUSTOĆA VJEROJATNOSTI I STRUJA VJEROJATNOSTI

Schrödingerova jednadžba i vjerna kompleksno konjugirana:

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + U \Psi^*$$

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \left( \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) \Psi$$

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left[ \Psi^* \nabla^2 \Psi - (\nabla^2 \Psi^*) \Psi \right] \frac{i\hbar}{2m} \nabla [ \Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi ]$$

Ovdje smo pretpostavili da je potencijalna energija realna.

Uvodimo gustoću vjerojatnosti  $\varrho = |\Psi|^2$  i gustoću toka vjerojatnosti

$$\vec{j} = \frac{-i\hbar}{2m} [\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi]$$

U jednoj dimenziji sada imamo:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad \text{ili}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t,x)|^2 + \left( -\frac{i\hbar}{2m} \right) \left[ \Psi^*(t,x) \frac{\partial}{\partial x} \Psi(t,x) - \left( \frac{\partial}{\partial x} \Psi^*(t,x) \right) \Psi(t,x) \right] = 0$$

Za ravni val vrijedi  $\Psi = A \exp(ikx)$

Zbog toga je:  $\varrho = |A|^2$  i  $j = |A|^2 (i\hbar k)/m = |A|^2 v$

Iz Gaussovog zakona dobiva se:

$$\frac{d}{dt} \int |\Psi|^2 d^3r = - \int \vec{j} \cdot \hat{n} dS$$

Gdje je  $dS$  segment površine, a  $\hat{n}$  je jedinični vektor na  $dS$

Ako je  $|\Psi| \sim t^{-3/2}$  za  $t \rightarrow \infty$ , onda je desna strana jednaka nuli

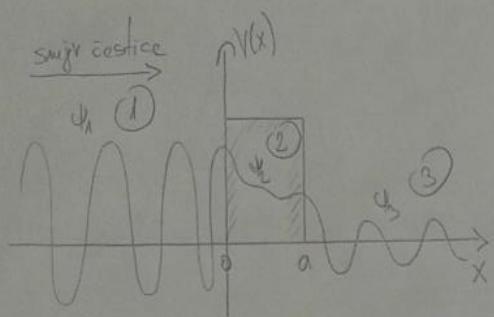
Tako dobivamo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int |\Psi|^2 d^3r = 0$$

To jest, vjerojatnost je u vremenu očuvana.

PITANJE 13  $\Rightarrow$  TUNEL EFEKT, KOFICIENT TRANSMISIJE I REFLEKCIJE

- izog srojstva valne funkcije da prođe : u klasično  
zabranjeno području, kada je mehanička čestica potražila srojstvo  
"probijajuću" prepreku



$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ V_0 & 0 \leq x \leq a \\ 0 & x > a \end{cases}$$

$E < V_0$

$$\textcircled{1} \quad \Psi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x}$$

$$\textcircled{2} \quad \Psi_2(x) = A_2 e^{-k_2 x} + B_2 e^{k_2 x}$$

$$\textcircled{3} \quad \Psi_3(x) = A_3 e^{ik_1(x-a)} + \underbrace{B_3 e^{-ik_1(x-a)}}_{\text{ne postoji}}$$

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$$

- prema shi, čestica nailazi na prepreku
- prepreku dešifira a
- čestica je trenula s leve strane,  
usla u prepreku ; izasla s desne  
strane
- amputir prepreke valna funkcija čestice  
trne, no u izlazu još nij zamršavio  
mota
- stoga postoji vjagost da pri ulazu  
na jednoj strani, čestica izasle na  
drugoj ; ta je vjagost veća što je  
površina prepreke a manja

### KOEFICIENT TRANSMISIJE

$$T = \frac{\text{prošli}}{\text{dosli}} \begin{cases} \rightarrow \text{transfirani val} \\ \rightarrow \text{a-debljina baranje} \\ \rightarrow \text{upadni val} \end{cases}$$

$$x=0; \psi_1 = \psi_0$$

$$\psi_2' = \psi_0'$$

$$T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{16m^2}{(n^2-1)^2} e^{-2k_2 a}$$

$$x=a; \psi_{II} = \psi_{III}$$

$$\psi_{II}' = \psi_{III}'$$

$$T = \frac{16 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2}{\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 + 1\right]^2} e^{-2k_2 a} \quad - \text{koeficijent transmisije}$$

### KOEFICIENT ZAPLEĆENJA

$$R = \frac{\text{reflektirani val}}{\text{upadni val}}$$

- Valnu funkciju upadnog vala prema šrđdingrovu jednačbu možete je zapisati kao

$$\textcircled{1} \quad \psi(x) = \underbrace{e^{ik_1 x}}_{\text{upadni val}} + \underbrace{(1)}_{\text{reflectirani val}} \underbrace{e^{-ik_1 x}}_{\text{reflektirani val}}$$

$\rightarrow$  koeficijent refleksije

$$\textcircled{2} \quad \psi_2(x) = A \cdot e^{k_2 x} + B \cdot e^{-k_2 x}$$

- Uz  $x=0$  :

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \Rightarrow 1 + T = B$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \Rightarrow ik_1 + ik_2 T = -k_2 B$$

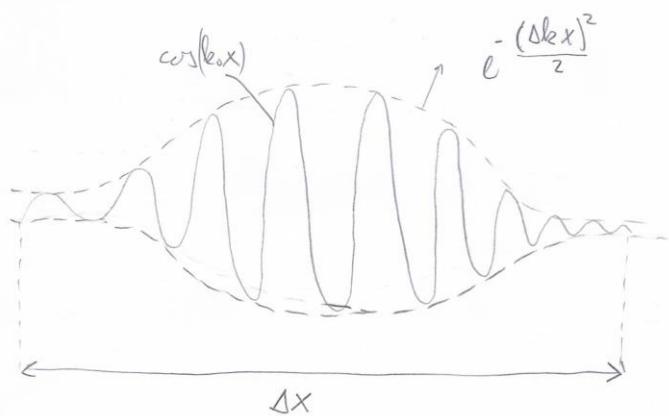
## VALNI PAKET

Valni paket je valno jemanje lokalizirano u prostoru. Linearni superpozicijenim sastava valova koji imaju bliske, ali različite valne duljine možemo dobiti veliku "spaljivu" val koja je posebna na čestici.

$$Y(x,t) = \sum A_i \sin(k_i x - \omega_i t)$$

$$Y(x,t) = \int A(k) \sin(kx - \omega t) dk$$

Primer takvog valnog paketa dan je na sliri:



Gaušev valni paket  $y(x) = \sqrt{2\pi} \Delta k e^{\left[ -\frac{(\Delta k x)^2}{2} \right]} \sin(k_0 x)$

ne razvija se

$$A(k) = e^{\left[ -\frac{(k-k_0)^2}{2(\Delta k)^2} \right]}$$

Širenje valnog paketa je karakterizirano konstantom  $\Delta k$ . Što veći je  $\Delta k$ , manje je prostorno širenje valnog paketa  $\Delta x$ .

Takvi paket se zove grupnom brzinom:

$$v_g = \frac{dw}{dk}$$

Posebni valovi u paketu imaju faznu brzinu:

$$v_p = \frac{w}{k}$$

Mozemo prenacrtati oblik niste valova, valove snijegosti i valove motenja. Za svjetlosne valove (u vakuumu),  $w = ck$ .

Buduci da je  $\frac{dw}{dk} = c$  poeno; grupna brzina je oblik jednake  $c$ .

Energijski valnog paketa se zove grupnum brzinu.

## 15. Relacije neodređenosti

U nekakvom procesu određivanja kvantomehaničkih veličina mi istovremeno mjerimo  $x$  – položaj elektrona i  $p$  – količinu gibanja elektrona dok je  $\lambda$  – valna duljina kojom gledamo elektron.

Postoji donja granica mogućnosti mjerena.

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Mjerenjem elektrona (gledanjem fotonom) remeti se njegova fizikalna slika jer mu predajemo valnu količinu gibanja. Ako je  $\lambda$  velika onda mu predamo malu količinu gibanja ali imamo veliku neodređenost. Smanjivanjem  $\lambda$  bolje određujem  $x$  ali elektronu automatski predajem veću količinu gibanja- „čim ga bolje vidim jače sam ga lupio“. Kad ja pogledam elektron, lupim ga, dobijem podatak ali on više nije tamo gdje je bio.

Dakle smanjivanjem  $\Delta x$  ( $\lambda$ ) povećava se raspršenje  $\Delta p$ . Ne može se smisliti procedura gdje bi se smanjila i  $\Delta x$  i  $\Delta p$  kojom bi se nadmašila granica koju nam daje Heisenbergova relacija neodređenosti.

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\Delta p_x$  – standardna devijacija, neodređenost  $p_x$ -a

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$$

$$\Delta p_x = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \underbrace{\langle p_x \rangle^2}_{=0}} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$$

$$p_x = m \cdot v_x$$

klasična relacija

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad \text{Q.Meh. - operator } \hat{p}_x$$

$\langle \hat{p}_x \rangle_k$  srednja vrijednost u stanju k

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x \rangle_k &= \int_0^a \Psi_k^* \hat{p}_x \Psi_k dx = \\ &= \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{k\pi}{a} x \times (-i\hbar \frac{d}{dx}) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{k\pi}{a} x dx \\ &= -i\hbar \frac{2}{a} \int_0^a \sin \frac{k\pi}{a} x \times \cos \frac{k\pi}{a} x \times \frac{k\pi}{a} dx = 0 \end{aligned}$$

$$\hat{p}_x^2 = \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \left( -i\hbar \frac{d}{dx} \right) = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} = 2m \hat{H}$$

$$\langle \hat{p}_x^2 \rangle_k = 2m \langle \hat{H} \rangle_k = 2m E_k = 2m \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot k^2$$

$$\langle \hat{p}_x^2 \rangle_k = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} k^2$$

$$\Delta p_x = \frac{\hbar \pi}{a} k$$

$$\Delta x = \sqrt{\langle \hat{x}^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad \text{u potencijalna jama}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \hat{x} \rangle = \int_0^a \Psi_k^* \hat{x} \Psi_k dx = \frac{2}{\alpha} \int_0^a x \sin^2\left(\frac{k\pi x}{\alpha}\right) dx \\ = \frac{a}{2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \langle \hat{x}^2 \rangle_k = \dots \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2k^2\pi^2} \right.$$

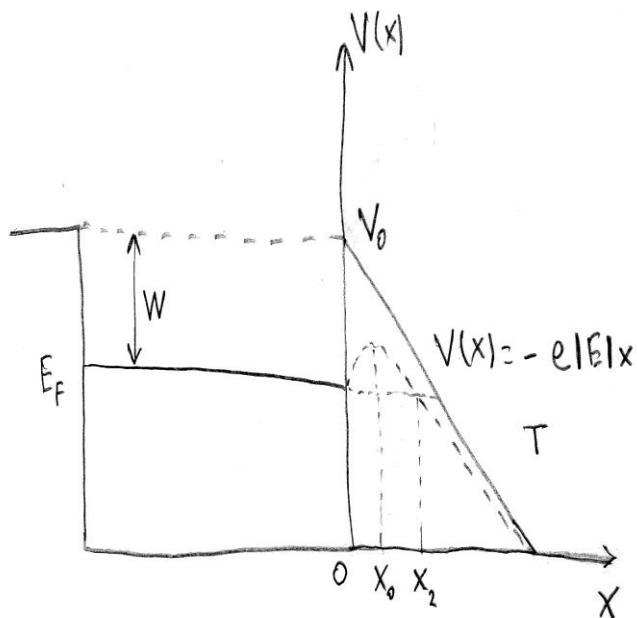
$$\Delta x = \alpha \sqrt{\frac{k^2\pi^2}{12k^2\pi^2} - \frac{6}{12k^2\pi^2}} = \sqrt{\frac{k^2\pi^2 - 6}{12k^2\pi^2}} \alpha$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \frac{\alpha}{k\pi} \cdot \sqrt{\frac{k^2\pi^2 - 6}{12}} \cdot \frac{k\pi}{\alpha} \cdot \hbar \\ = \hbar \sqrt{\frac{k^2\pi^2 - 6}{12}}$$

$\rightarrow$  najmanja nesigurnost  $k=1$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = \hbar \cdot 0,5679 \geq \hbar \cdot 0,5$$

## 16. Emisija poljem



Emisija poljem je omogućavanje tuneliranja elektronima djelovanjem vanjskog polja koje proizvodi potencijalnu energiju  $V(x) = -e|\vec{E}|x$  i zbog koje se deformira potencijal  $V(x)$ . Crtežana krivulja je konačna potencijalna energija nastala zbog inducirana naboja na površini metala. No javlja se i inducirani naboј suprotnog predznaka od naboja vanjskog električnog polja. Zato se početna potencijalna energija  $V_0$  prvo promjeni na  $V(x) = V_0 - e|\vec{E}|x$ , a zatim zbog zrcalnog naboja na  $V(x) = V_0 - e|\vec{E}|x - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 4x^2}$ . Kada je  $dV(x)/dx = 0$ , krivulja potencijalne energije ima maksimum, a to je u  $X_0$ .

## 17. VODIKOV ATOM - vlastite funkcije i energija

- potencijalna energija :  $V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}$   $Q_1 = e^- = -1.6 \cdot 10^{-19} C$   $Q_2 = |e^-| = 1.6 \cdot 10^{-19} C$   
 $= z \cdot |e^-|$

sferno simetrični potencijal

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_{r,\theta,\varphi} + V(r) \right] \Psi(t, r, \theta, \varphi) = i\hbar \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}}_{R'' \rightarrow e^{-\frac{i}{\hbar} Et}} \Psi(t, r, \theta, \varphi)$$

$$\hookrightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \quad \left[ \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]$$

$$\Psi(t, r, \theta, \varphi) = X(t) \cdot R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_{r,\theta,\varphi} + V(r) \right] R(r) Y(\theta, \varphi) = E \cdot R(r) Y(\theta, \varphi)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} X(t) = E X(t)$$

$$X(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

- kolutna kočljina gibanja  $\Rightarrow \underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \Rightarrow \underline{\hat{L}} = \underline{r} \times \underline{\hat{p}}$   $\underline{\hat{p}} = -i\hbar \nabla$

$$\underline{\hat{L}} = \underline{r} \times (-i\hbar \nabla)$$

## (18) Kutna količina gibanja. Vlastite funkcije i vlastite vrijednosti

### Kutna količina gibanja

Kutna količina gibanja vektorska je fizikalna veličina koja postoji kod kružnog gibanja. Za materijalnu točku mase  $m$  koja se giba brzinom  $v$  definira se kao vektorski umnožak radijus-vektora  $r$  i količine gibanja  $p$ :

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m\vec{v}$$

Za kruto se tijelo može prikazati kao umnožak momenta tromosti tijela  $I$  i kutne brzine  $\omega$ :

$$\vec{L} = I \cdot \vec{\omega}$$

Za ovu se veličinu u literaturi koristi veliki broj različitih naziva: moment količine gibanja, moment vrtnje, moment impulsa, impulsni moment, kutni impuls, moment naleta, moment veličine gibanja, zamah, kutna količina gibanja

### Zakon očuvanja količine gibanja

Zakon očuvanja količine gibanja je zakon fizike u kojem se objašnjava da je kutna količina gibanja (moment količine gibanja), nekog zatvorenog sustava, konstantna bez djelovanja zakretnog momenta

$$M = 0 \Rightarrow \Delta L = 0$$

odnosno da ako je ukupni moment vanjskih sila koje djeluju na taj sustav jednak nuli, moment količine gibanja se ne mijenja.

Iz ovih jednakosti i primjene zakona očuvanja količine gibanja slijedi:

$$M = \frac{I\Delta\omega}{\Delta t} = \frac{\Delta L}{\Delta t} \Rightarrow I_1\omega_1 = I_2\omega_2$$

(gdje je  $I$  moment tromosti, a  $\omega$  kutna brzina, dok oznake 1 i 2 označuju te vrijednosti o dvama različitim trenucima za vrijeme vrtnje).

Tako da ovaj zakon možemo izraziti na sljedeći način: Umnožak momenta tromosti i kutne brzine nekog sustava za vrijeme vrtnje se ne mijenja.

## Vlastite funkcije i vlastite vrijednosti

Valna jednadžba

$$\rho(x) \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = p(x) \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} + f(x, t)$$

opisuje oscilacije žice, longitudinalne oscilacije štapa i torzijske oscilacije štapa. Prepostavimo da ne

djeluje vanjska sila,  $f(x, t) = 0$ , da su  $\rho$  i  $p$  konstante, i neka su zadani homogeni rubni uvjeti.

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}, \\ u(0, t) = 0, \quad u(\ell, t) = 0, \end{cases} \quad (2.17)$$

$$c^2 = \frac{p}{\rho}.$$

gdje je  $c$ . Budući da su oscilacije u pravilu periodična gibanja u odnosu na vrijeme, potražimo rješenja ovog rubnog problema u obliku

$$u(x, t) = X(x) \cos \omega t, \quad \text{ili} \quad u(x, t) = X(x) \sin \omega t.$$

Imamo

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = -X(x) \omega^2 \cos \omega t,$$

dok je

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} = X''(x) \cos \omega t.$$

Uvrstimo u jednadžbu

$$-X(x) \omega^2 \cos \omega t = c^2 X''(x) \cos \omega t,$$

i ako uzmemos u obzir rubne uvjetne

$$\boxed{u(0, t) = X(0) \cos \omega t = 0, \quad u(\ell, t) = X(\ell) \cos \omega t = 0,}$$

dobivamo sljedeći rubni problem za običnu diferencijalnu jednadžbu

$$\boxed{X''(x) + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 X(x) = 0, \quad X(0) = 0, X(\ell) = 0,}$$

$$\boxed{\begin{cases} X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0, \\ X(0) = 0, \quad X(\ell) = 0, \end{cases}} \quad (2.18)$$

$$\boxed{\lambda = \frac{\omega}{c}.}$$

gdje je  $\lambda = \frac{\omega}{c}$ . Ovo je obična linearna homogena diferencijalna jednadžba 2. reda. Njezina karakteristična jednadžba je

$$\boxed{r^2 + \lambda^2 = 0, \quad r_{1,2} = \pm i \lambda}$$

pa je opće rješenje

$$\boxed{X(x) = A e^{i \lambda x} + B e^{-i \lambda x},}$$

odakle, pomoću Eulerove formule

$$\boxed{e^{\pm i \lambda x} = \cos \lambda x \pm i \sin \lambda x,}$$

dobivamo opće rješenje

$$\boxed{X(x) = C_1 \cos \lambda x + C_2 \sin \lambda x.}$$

Iz  $\boxed{X(0) = 0}$  slijedi  $\boxed{C_1 = 0,}$  pa je

$$\boxed{X(x) = C_2 \sin \lambda x.}$$

Iz  $\boxed{X(\ell) = 0}$  slijedi

$$\boxed{C_2 \sin \lambda \ell = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda \ell = n\pi, \quad n \in \mathbb{Z}.}$$

Dakle imamo zapravo diskretan skup vrijednosti za  $\lambda$

$$\boxed{\lambda = \frac{n\pi}{\ell} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots}$$

Za  $n = 0$  dobivamo trivijalno rješenje (nulfunkciju), a negativni  $n$ -ovi ne daju ništa novo, jer je sinus neparna funkcija. Tako imamo

$$\boxed{\lambda_n = \frac{n\pi}{\ell}, \quad n = 1, 2, 3, \dots}$$

Brojevi  $\lambda_n^2, n = 1, 2, 3, \dots$  se zovu **vlastite vrijednosti**, a pripadne funkcije

$$\boxed{X_n(x) = \sin \frac{n\pi}{\ell} x, \quad n = 1, 2, 3, \dots}$$

se zovu **vlastite funkcije** rubnog problema (2.19).

Tako rješenja problema (2.18) imaju oblik

$$\boxed{u_n(x, t) = X_n(x) \cos c \lambda_n t, \quad \text{ili} \quad u_n(x, t) = X_n(x) \sin c \lambda_n t.}$$

19. Kvantni brojevi, Fermioni i bozoni. Paulijev princip i periodični sustav elemenata.

### 1) Kvantni brojevi

Za opis elektrona u atomu trebamo specificirati 4 kvantna broja:

- (1) glavni kvantni broj  $n$  ( $n=1,2,3,\dots$ )
- (2) orbitalni kvantni broj  $l$  ( $l=0,1,2,\dots,n-1$ )
- (3) magnetski kvantni broj  $m_l$  ( $m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ )
- (4) spinski kv. br. (projekcija)  $m_s$  ( $m_s = +1/2, -1/2$ ).

Za dati glavni kvantni broj  $n$ , uzetiši u obzir pre kuantne brojeve, elektron se može nalaziti u  $2n^2$  različitih stanja.

Vatna funkcija koja ovisi o 4 kvantna broja  $\Psi_{n,l,m_l,m_s}(t, r, \theta, \varphi)$  preko vjenog apsolutnog kvadrata  $|\Psi(t, x)|^2$  služi za račun gustoće vjerovatnosti nalazeњa elektrona.

Najveća vjerovatnost nalazeњa elektrona je upravo u području  $r_1 = a_0 t^{1/2}$  na udaljenosti prvego Bohrovog polukruga, odnosno ne  $r_2 = 4a_0$ . Dakle, elektron se ne nalazi na "točno određenim putanjama", već se govori o vjerovatnosti nalazeњa elektrona na nekoj udaljenosti.

### 2) Fermioni i bozoni

FERMIONI → čestice s poluciјelim spinom ( $s=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ )  
→ imaju striktno očuvan broj u reakcijama

BOZONI → čestice s cijelobrojnim spinom ( $s=0, 1, 2, \dots$ )  
→ njegovo stvaranje ovisi samo o energiji

### 3) Paulijev princip isključenja. Periodski sustav elemenata.

PRINCIJ ISKLUČENJA → rukovodi rasporedima elektronskih konfiguracija u atomima i tako objašnjava njihova hemijska i fizikalna svojstva  
↳ kaže: "dva fermiona u vezanom stanju nemogu imati sve kvantne brojeve jednake"

Periodski sustav elemenata pokazuje zajedničke hemijske i fizikalna svojstva elemenata baza ih se poreda po rednom broju. Ta se svojstva ponavljaju periodički. Primjeri grupa elemenata sličnih svojstava su halogeni elementi (flor, klor, brom, jod), plameniti plinovi (helij, neon, argon, kripton, ksenon, radon), alkalijski elementi (litij, natrij, kalij, rubidij, cezij) itd.

## (20) Vrste molekulske veze

Molekulske veze su spoj dvaju ili više atoma u kojem sudjeluju valentni elektroni. Može biti između istovrsnih ili raznovrsnih atoma čime se stvara molekula određenih osobina.

Postoje ionska, kovalentna i metalna veza, te slabe veze.

Duljina i energija veze karakteristični su parametri molekulske veze. Duljina veze je ravnotežni razmak između jezgri atoma koji sudjeluju u tvorbi veze. Energija veze (osim za dvoatomske molekule) hipotetičke su vrijednosti definirane postulatom, prema kojem je energija atomizacije nekog spoja (energija rastavljanja spoja u sastane atome) jednaka zbroju energija veza u tom spolu. Energija veze jednak je energiji potrebnoj za disocijaciju, tj. kidanje veze. Jakost molekulske veze smanjuje se povećanjem duljine veze. Udaljenost atoma ne može, osim nasilno, postati manja od duljine veze jer djeluju jake sile odbijanja. Udaljenost se neće niti spontano povećati. Po tome, duljina veze je ravnotežno stanje između privlačnih i odbojnih sila među atomima koji tvore tu vezu. Imajući u vidu da je udaljenost atoma bitan preduvjet za formiranje molekulske veze, atomi moraju doći blizu jedan drugome. To se postiže sudarima, a od mnogih sudara samo malo njih pobuđuje stvaranje molekulske veze.

### Ionska veza

Ionska veza nastaje između atoma elemenata s malom energijom ionizacije i atoma s velikim elektronskim afinitetom. Atom male energije ionizacije (elektropozitivan atom) lako predaje elektron (elektron donor), i pri tome postaje kation - pozitivno nabijen ion. Atom prima elektron (elektron akceptor) i pri tom postaje anion - negativno nabijen ion. Elektronske konfiguracije kationa i aniona poprimaju energijski povoljnije konfiguracije plemenitih plinova. To znači da ionska veza omogućuje atomima koji sudjeluju u njenoj tvorbi, da postignu niže, stabilnije energijsko stanje od njihova normalna stanja. Ionsku vezu vrlo lako ostvaruju alkalijski i zemnoalkalijski elementi - kao elektron-donori, s halogenim elementima - elektron akceptorima (čime se stvaraju alkalijski i zemnoalkalijski halogenidi). Kako takvi spojevi nastaju čistom ionskom vezom - nazivaju se ionskim spojevima.

### Kovalentna veza

Kovalentnu vezu tvore nemetalni međusobnim spajanjem, a ona nastaje stvaranjem zajedničkih elektronskih parova, pa oba atoma koji sudjeluju u tvorbi veze imaju zajedničku elektronsku konfiguraciju, koja je energijski povoljnija (stabilnija) od konfiguracije samih atoma. Ako spomenuti uvjeti nisu ispunjeni, ne stvara se molekulska veza. Svaki elektronski par čini jednu kovalenciju, koja se u grafičkim prikazima kemijskih formula označuje crticom npr. H-H. Karakteristike kovalentne veze su valentnost, zasićenost i usmjerenost. Valentnost je svojstvo atoma da tvori molekulsку vezu. Zasićenost kovalentne se pokazuje u postizanju energijski najpovoljnije elektronske konfiguracije kovalentnog spoja. Kovalentna veza pokazuje izrazitu usmjerenost. Svojstvo usmjerenosti najčešće vodi do visoke simetrije kovalentnih spojeva.

## Metalna veza

Karakteristična fizička svojstva metala i veliki koordinacijski broj pokazuju da je veza između atoma u metalu različita od kovalentne i ionske veze. Ta veza je vrlo jaka, jer je kristalna rešetka metala vrlo stabilna. Takva veza se naziva metalna veza. Razlikuje se od ionske jer ne može formirati ione, a od kovalentne jer ne može formirati kovalentne veze između susjednih atoma. Linus Pauling iskazuje da je naročita građa metala rezultat rezonancije mnogobrojnih struktura u kojima je par elektrona uvijek smješten između neka druga dva atoma. Kako ima više mogućih veza nego parova elektrona, rezonancija uzrokuje potpunu delokalizaciju elektrona, pa je zbog toga red metalne veze uvijek manji od jedan. Red veze je kvantomehanički indeks, koji je mjera raspodjele elektrona među atomima koji tvore vezu, a poprima vrijednost jedan za potpunu jednostruku vezu, dva za dvostruku vezu i tri za potpunu trostruku vezu.

## Slabe molekulske veze

### Van der Waalsova veza

Često postoji jaka elektrostatska interakcija  $F$  (sila privlačenja) između molekula s dipolnim momentom kao dipolno privlačenje, između dipolnih molekula i iona kao ion-dipolno privlačenje, između jakih dipolnih molekula i inducirano dipolnih molekula kao dipol-inducirano privlačenje te između iona i inducirano dipolnih molekula kao ion-dipolno privlačenje. Dipolno privlačne sile između molekula nazvane su van der Waalsovim silama (Johannes Diderik van der Waals), a slaba veza koja nastaje tim privlačenjem naziva se van der Waalsovom vezom. Karakteristika je tih sila da rastu s porastom veličine molekule (i molekularne mase), odnosno s porastom broja elektrona u molekuli. Van der Waalsove sile brzo opadaju s povećanjem dužine veze i djeluje samo kada su molekuli blizu, a postoji udaljenost kada su te sile maksimalne. Na manjoj udaljenosti djeluju odbojne - Bornove sile, koje poništavaju van der Waalsove. Van der Waalsove sile su naveće u čvrstom stanju. Kristali u kojima van der Waalsove sile drže na okupu molekule su molekularni kristali.

### Vodikova veza

Vodikova veza nastaje između molekula u kojima je vodikov atom vezan na atom velike elektronegativnosti (F, O, N). Vodikova veza je jača od van der Waalsove, ali je slabija od ionske i kovalentne veze. Zbog vodikove veze molekule kao HF ili H<sub>2</sub>O asociraju se ili polimeriziraju u veće molekularne agregate. Vodikova veza se sastoji od sljedećih interakcija: elektrostatsko privlačenje, delokalizacija elektrona, disperzno privlačenje, odbijanje elektronskih oblaka. Vodikove veze se javljaju u mnogim grupama spojeva kao što su: alkoholi, amini, organske kiseline. Vodikova veza je vrlo značajna u biološkim molekulama kao što je dvolančana deoksiribonukleinska kiselina (DNK) gdje su lanci povezani intermolekularnim vodikovim vezama, koje su relativno slabe.

## **21. Ionska veza. Molekula NaCl . Madelungova konstanta**

### Ionska veza

Ionska veza nastaje u reakciji izrazitih metala koji u valentnoj razini imaju mali broj elektrona (Ia i IIa grupa) i nemetala koji u valentnoj razini imaju veliki broj elektrona (VIIa grupa) periodnog sustava elemenata. Atomi metala otpuštaju elektrone koje primaju atomi nemetala. Broj primljenih elektrona jednak je broju otpuštenih elektrona. Tipično iznosi oko 5eV/atom.

### Molekula NaCl

Natrij je izrazit metal, a klor izrazit nemetal. Atom natrija u valentnoj razini sadrži jedan, a klor sedam elektrona. Prilikom sudara atoma natrija i klora, klor privlači i prima valentni elektron natrija kako bi postigao stabilnu oktetnu konfiguraciju plemenitog plina. Stabilan oktet elektrona natrij postiže otpuštanjem jednog elektrona, jer u L sloju ima osam elektrona. Potpunim prelaskom elektrona sa atoma natrija (metal) na atom klora (nemetal) dobivaju se nanelektrizirane čestice - ioni. Atom natrija ostaje pozitivno nanelektriziran, a atom klora negativno nanelektriziran ion. Između nastalih iona djeluju elektrostatičke sile privlačenja. Ostvarena veza između natrija i klora naziva se ionska veza. Ioni natrija i klora su u prostoru pravilno raspoređeni.

### Madelungova konstanta

Madelungova konstanta je energija međudjelovanja iona sa svim ostalim ionima u kristalu iskazana u jedinicama međudjelovanja dva susjedna iona.

Madelungova konstanta u slučaju 1D kristalne rešetke sastavljene od naizmjenično poredanih pozitivnih i negativnih iona je:

$$\alpha_M = 2 * \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k} = 2 * \ln 2 = 1.386$$

Madelungova konstanta za kristal tipa NaCl (kubična rešetka,plošno i volumno centrirana)

$$\alpha_M(NaCl) = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} = 1.6335$$

## **22. Klasična i kvantna raspodjela**

U klasičnoj raspodjeli svaka čestica se smatra prepoznatljivom odnosno svaka čestica se može pratiti.

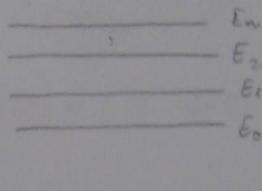
Ako bi se zamjenili položaji dvije čestice u klasičnoj raspodjeli kompletno bi se promjenio sustav. U raspodjeli se prati broj čestica u određenom energetskom stanju. Ova raspodjela se još zove Maxwell-Boltzmannova.

Kvantna raspodjela je drukčija od klasične jer se prati određena vrsta čestice pa kad bi se jedna zamjenila drugom ne bi bilo nikakve razlike. Traži broj identičnih čestica raspodjeljenog u određena kvantna stanja.

## 23. FERMI - DIRACOVA RASPODJEKA. FERNIJEVA ENERGIJA, BROJNA I TEMPERATURA

- Promatramos sustav fermiona u kojem postoji

- $N_i$  stanja energije  $E_i$
- $N_{i+1}$  stanja energije  $E_{i+1}$
- $N_{i+2}$  stanja energije  $E_{i+2}$
- $\vdots$
- $\vdots$



Promatramos samo jedan energetski nivo  $E_i$ . Od  $N_i$  kvantnih stanja te energije  $N_i$  kvantnih stanja bit će popunjeno, dok će ih  $(N_i - n_i)$  biti prazno.

- Ukupan broj permutacija  $N_i!^{n_i}$
- Broj permutacija praznih stanja  $(N_i - n_i)!$
- Broj permutacija popunjениh stanja  $n_i!^{N_i}$

Dakle broj mogućih različitih manješta ni čestica u  $N_i$  stanja je:

$$l_i = \frac{N_i!}{N_i!(N_i - n_i)!}$$

- Tražimo stanje maksimalne entropije, za zadane konstantne vrijednosti ukupnog broja čestica  $N$  i ukupne energije  $U$ . Stavimo se metodom Lagrangeovih množilnika

$$\ln B_{FO} = \sum_{i=0}^M \left[ \ln N_i! - \ln (N_i - n_i)! - \ln n_i! \right]$$

Sterling  
 $\rightarrow N! \approx N^N e^{-N}$

$$\mathcal{H}_{FO} = \ln B_{FO} - \lambda \left( \underbrace{\sum_{i=1}^M n_i - N}_N \right) - \beta \left( \underbrace{\sum_{i=1}^r n_i E_i - E}_U \right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{FO}}{\partial n_i} = 0 = \ln(N_i - n_i) + \frac{N_i - n_i}{N_i - n_i} - 1 - \ln n_i - \lambda - \beta E_i = 0$$

$$\ln \left( \frac{N_i - n_i}{N_i} \right) = \lambda + \beta E_i$$

$$\frac{n_i}{N_i} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - \mu}{k_B T}}} = f_{FD}(E)$$

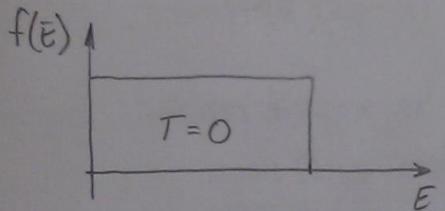
Fermi-Dirakova  
funkcija raspodjele

Za funkciju raspodjele vrijedi

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \mu = -\frac{\partial}{k_B T}$$

- Jako degenerirani fermionski plin - fermionski plin na jako niskim temperaturama  
 $\mu \gg k_B T$

funkcija raspodjele  $f(E) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} = \begin{cases} 0, & E > \mu \\ 1, & E < \mu \end{cases}$



↳ funkcija daje vjerojatnost da ta energija bude pobudena

• Kenijski potencijel na apsolutnoj nuli,  $\mu(T=0) = \mu_0$ .  
zove se fermijeva energija ( $E_F$ )

- Na apsolutnoj nuli sva kvantna stanja energije manje od  $E_F$  su popunjene, a kvantna stanja energije veće od  $E_F$  su prazna.

Fermijev impuls ( $p_F$ ) odgovara fermijevoj energiji

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

Fermijevu impulsu može se pridružiti fermijeva brzina

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{\hbar k_F}{m}$$

Fermijev valni broj i valne duljine

$$p_F = \hbar k_F = \hbar \frac{2\pi}{\lambda_F}$$

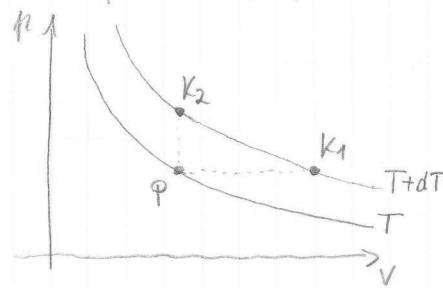
fermijeva temperature

$$k_B \cdot T_F = E_F$$

## (24) - TOPLINSKA SVOJSTVA MATERIJALA - TOPLINSKI KAPACITET U KLASIČNOJ TEORIJI

### Toplinski kapacitet PLINOVITIH tijela (klasična teorija)

- Toplinski kapacitet je u termodynamici definiran kao  $C_{p,V} = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_{p,V}$  delle promjene unutarnje energije  $U$  za promjenu temperature  $T$ , kod stalnog tlaka p otnomo stalnog volumena  $V$ .
- MAYER-ova relacija povezuje ta dva toplinska kapaciteta  $C_p - C_V = R$
- na  $p-V$  dijagramu to izgleda:



$P \rightarrow$  početno stanje plina

$K_1, K_2 \rightarrow$  nova stanja

$P - K_1 \rightarrow$  odgovara povećanju vr staln. tlak.,  $C_p$

$P - K_2 \rightarrow$  odgovara povećanju vr staln. volum.,  $C_V$

- Uzmemo li općeniti izraz za unutarnju energiju  $U = \frac{i}{2} N k T$  i derivirano po temperaturi, kako gledi definicija topl. kap. dobivamo:

$$C_V = \frac{i}{2} R \quad i \quad C_p = \left(1 + \frac{i}{2}\right) R \quad , \text{ gdje je } i - \text{broj stupnjeva slobode}$$

- Time možemo definisati adiabatsku konstantu plina  $\gamma = C_p/C_V$

$$\boxed{\gamma = 1 + \frac{2}{i}}$$

jednoatomni plini ( $i=3$ )  $C_p = \frac{5}{2} R$ ,  $C_V = \frac{3}{2} R$ ,  $\gamma_1 = 1,667$

dvoatomni plini ( $i=5$ )  $C_p = \frac{7}{2} R$ ,  $C_V = \frac{5}{2} R$ ,  $\gamma_2 = 1,400$

troatomni plini ( $i=6$ )  $C_p = \frac{8}{2} R$ ,  $C_V = 3R$ ,  $\gamma_3 = 1,333$

### Toplinski kapacitet KRUTIH tijela (klasična teorija)

$$\boxed{C_p \approx C_V}$$

- Kod krutih tijela topl. kapacitet pri stalnom pr i V je vrlo malu razliku i aproksimativno slijedi DUNLONG-PETITOVO pravilo.
- ta razliku od plinova ovde se ne smije iskoristiti međudjelovanje molekula pa usimano u oblik kinetičku i potencijalnu energiju.
- Za m molova, otnomo N čestica ukupna unutarnja energija gledi:  $U = 3NkT = 3m \cdot R \cdot T$

- po definiciji  $C = \frac{\partial U}{\partial T} = \underline{3R} \Rightarrow$  DUNLONG-PETITOVO pravilo

[ 25. EINSTEINOVO RJEŠENJE  
TOPLINSKOG KAPACITETA ]

PRETPOSTAVKE: ① svaki atom u kristalu je rezonansni 3D harmonički oscilator  
 ② svi atomi u kristalu osciliraju istom frekvencijom  $\omega_0$

Preduži vrijednost energije cesteće u jednoj dimenziji:

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

→ funkcija raspodjele (Maxwell-Boltzmann;  $\beta = \frac{1}{kT}$ )  
 ↓ portnička funkcija ( $z$ )

$$z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}; g_i \text{ je stupanj degeneracije (za horiz osc = 1)}$$

Fotoni: (kvant pribrojenja harmoničkih oscilatora):  $E_n = n \cdot \hbar \omega_0$

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega_0 e^{-\hbar \omega_0 \beta}}{\left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar \omega_0 \beta} \right)} = z$$

Za logaritam od  $\bar{E}$  vrijedi:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega_0 e^{-\hbar \omega_0 \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar \omega_0 \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \cdot z$$

Poznate tenu je:

$$\bar{E} = -\frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial \beta} z \quad ; \quad \left[ \frac{d}{dx} \ln(f(x)) = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx} \right]$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$$

Potrebno je  $\frac{\partial}{\partial \beta}$  pretvoriti u  $\frac{\partial}{\partial T}$ :  $\beta = \frac{1}{kT} \Rightarrow d\beta = -\frac{1}{kT^2} dT \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} = -k \frac{\partial}{\partial T}$

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z$$

Potrebno je izračunati  $z$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar \omega_0 / kT} = 1 + e^{-\hbar \omega_0 / kT} + (e^{-\hbar \omega_0 / kT})^2 + (e^{-\hbar \omega_0 / kT})^3 + \dots =$$

$$= 1 + x + x^2 + \dots = (\text{geometrijski red}) = \frac{1}{1-x}$$

$$x = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}}$$

Uvrštanje u  $\bar{E}$ :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= kT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}}} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega_0 \beta}} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( 1 - e^{-\hbar \omega_0 \beta} \right) = \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega_0 \beta}} \cdot e^{-\hbar \omega_0 \beta} (-1) \cdot (\hbar \omega_0) = \frac{\hbar \omega_0 e^{-\hbar \omega_0 \beta}}{e^{\hbar \omega_0 \beta} - 1} \end{aligned}$$

Premda pretpostavci  $\omega = \omega_E$ . U kristalu imu  $> 1$  takoch oscilatora koji mogu vibrati u 3 razini. Ukupna energija titrajuca je:

$$U = 3N_A \frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E/kT} - 1} \Rightarrow U_m = 3N_A \frac{\hbar \omega_E}{e^{\hbar \omega_E/kT} - 1}$$

(1 mol tozi  $\rightarrow N_A$  oscilatora). Po definiciji je molarni toplinski kapacitet pri stalnom volumenu:

$$C_V = \frac{\partial U_m}{\partial T} = 3N_A \frac{\hbar \omega_E}{(e^{\hbar \omega_E/kT} - 1)^2} (-1) e^{\hbar \omega_E/kT} (-1) \cdot \frac{\hbar \omega_E}{kT^2} =$$

$$C_V = 3N_A \left( \frac{\hbar \omega_E}{kT^2} \right) \frac{e^{\hbar \omega_E/kT}}{(e^{\hbar \omega_E/kT} - 1)^2}$$

Einsteinova temperatura:  $T_E = \frac{\hbar \omega_E}{k}$   $\Rightarrow \hbar \omega_E = kT_E$ :

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

Proujera slaganja s eksperimentima:

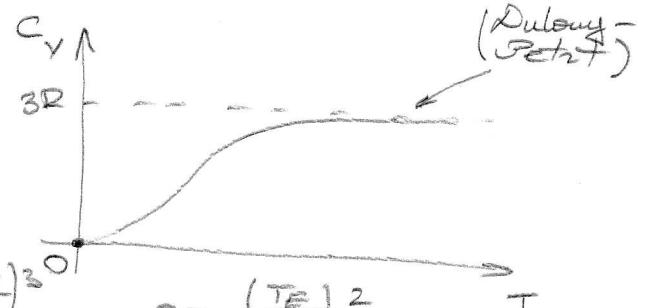
$$e^{\frac{T_E}{T}} \approx 1 + \frac{T_E}{T}$$

$$C_V \approx 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{T_E}{T}}{\left( \frac{T_E}{T} - 1 \right)^2} = 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 + \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \underset{0}{\cancel{1}} = 3R \frac{\left( \frac{T_E}{T} \right)^2}{\left( \frac{T_E}{T} \right)^2} = \underline{\underline{3R}} \quad (\text{za } T \rightarrow \infty)$$

$$e^{\frac{T_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{T_E}{T}}$$

$$C_V \approx 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{e^{2T_E/T}} = 3R \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T} \rightarrow \underline{\underline{0}}$$

Funkcija  $C_V$  ne naruši kvalitativnu pravu dobro.  $C_V$  ide u 0 brzo (eksponentno) nego što pokazuje eksperiment koji deje  $T^3$  pravotu. Izravno daje Debyeov model u logumu je  $\omega_E \neq \text{const.}$



## 26. Debyeov rješenje toplinskog kapaciteta

DEBYEOV MODEL KRISTALA: Kristal je neka vrsta kontinuiranog izotropskog sredstva kojim se šire longitudinalni valovi - imaju jednu komponentu brzine i transverzalni valovi - imaju dve komponente brzine.

$$\rightarrow \text{gustota stanja} : D(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 V^3} \omega^2 \quad | \quad V = a^3 \rightarrow \text{volumen}$$

$$\rightarrow \text{ukupna energija kristala} :$$

$$U = \int \bar{E}(\omega) D(\omega) d\omega$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 V^3} \int_0^{\omega_p} \frac{\omega^3 \hbar \omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1} d\omega = gNkT \left( \frac{T}{T_0} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

$$\rightarrow \text{za } n = 1 \text{ mol travi } (N \rightarrow N_A, kN_A = R):$$

$$U = \frac{3\pi^4 R}{5 T_0^3} T^3$$

$$\rightarrow \text{molarni toplinski kapacitet:}$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 R}{5 T_0^3} T^3$$

$$\rightarrow \text{za visoke temperature } (T \text{ jake velike}):$$

$$U \approx 3NkT \text{ ili u2 m = 1 mol, } N \rightarrow N_A, N_A k = R$$

$$U = 3RT \Rightarrow C_V = 3R$$

$$\rightarrow \text{elektronski doprinos toplinskom kapacitetu kristala:}$$

$$U(T) = \frac{2}{5} E_F^2(0) D(E_F(0)) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 D(E_F(0)) \quad E_F \rightarrow \text{Fermijeva energija}$$

$$C_V^{(el)} = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = -\frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F(0)) T$$

$$C_V^{(el)} = \gamma T$$

$$\rightarrow \text{ukupni molarni toplinski kapacitet - doprinos kristalne veštice i elektrona:}$$

$$C = \alpha T^3 + \gamma T$$

## 27.- Doprinos elektrona toplinskem kapacitetu

Ukupna srednja energija fermiona na temperaturi  $T$ :

$$U(T) = \int_0^{\infty} E f_{FD}(E) Z(E) dE$$

$f_{FD}(E)$  - Fermi-Diracova funkcija vjeroatnosti  
 $Z(E)$  - gustoća stanja

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

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

Uz vrijednost Fermijeve energije na  $T \neq 0$ :

$$E_F(T) \approx E_F(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]$$

$$F(E) : \frac{dF(E)}{dE} = E Z(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{3/2} = A E^{3/2} \Rightarrow F(E) = \int A E^{3/2} dE = \frac{2}{5} A E^{5/2}$$

$$\frac{d^2 F(E)}{dE^2} = \frac{3}{2} A E^{1/2} \quad \text{Te izraze uvrstimo u formulu za } U(T)$$

$$U(T) = \int E f_{FD}(E) Z(E) dE = \int f_{FD}(E) \frac{dF(E)}{dE} dE \approx F(E_F(T)) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d^2 F(E)}{dE^2} \Big|_{E=E_F(T)}$$

$$= \frac{2}{5} A E_F^{5/2}(T) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} A E_F^{1/2}(T) = \frac{2}{5} A E_F^{5/2}(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]^{5/2} +$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} A E^{1/2}(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right]^{5/2} = \frac{2}{3} A E_F^{5/2}(0) + \frac{\pi^2}{6} A E_F^{1/2}(0) (kT)^2$$

Alternativna forma sa  $E_F = kT_F$ :

$$U(T) = A E_F^{5/2}(0) \left[ \frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] = f_0 E_F(0) \left[ \frac{3}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] = \frac{2}{5} E_F^2(0) D(E_F(0)) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 D(E_F(0))$$

Toplinski kapacitet (elektronski) sada dobijeno deriviranjem po  $T$ :

$$C_V^{(el)} = \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F(0)) T \quad C_V^{(el)} = \gamma T$$

Ukupni molarni toplinski kapacitet pišemo kao doprinos od kristalne rešetke i od elektrona.  $C = \alpha T^3 + \gamma T$