

Eðlisfræði þéttefnis I:

Varmafræðilegir eiginleikar

Kaflí 5

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

5. vika haust 2016

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Gerum ráð fyrir sveifli sem er í jafnvægi við varmabað við hitastigið T
- Við getum aðeins sagt með vissu líkurnar p_n á því að sveifillinn sé í ástandi n
- Þessar líkur ráðast af Boltzmann dreifingunni

$$p_n = A \exp(-E_n/k_B T) \propto \exp(-E_n/k_B T)$$

- Sveifillinn verður að vera í einu af mögulegum ástöndum eða

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1$$

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Nú er $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ svo að

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) &= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^n \\ &= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right)^{-1}\end{aligned}$$

þar sem við höfum notað að

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Til að finna stuðulinn A notum við að kórsumman er

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/k_B T) \text{ þannig að}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} = A &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/k_B T) \right)^{-1} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \\ &= \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right) \end{aligned}$$

SVO

$$\underbrace{\exp\left[-\left(\frac{1}{2} + n\right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right]}_{\exp(-n\hbar\omega/k_B T)} \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right) = p_n$$

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Þess vegna er

$$p_n = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right)$$

- Meðalorkan $\mathcal{E}(\omega, T)$ er síðan gefin með

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\omega, T) &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n p_n = \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right) \\ &\times \hbar\omega \sum \left(n + \frac{1}{2}\right) \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^n \end{aligned}$$

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Með því að diffra summuna

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

þ.a.

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

má sýna að meðalorkan er

$$\mathcal{E}(\omega, T) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right)$$

Varmaorka í hreintóna sveifli

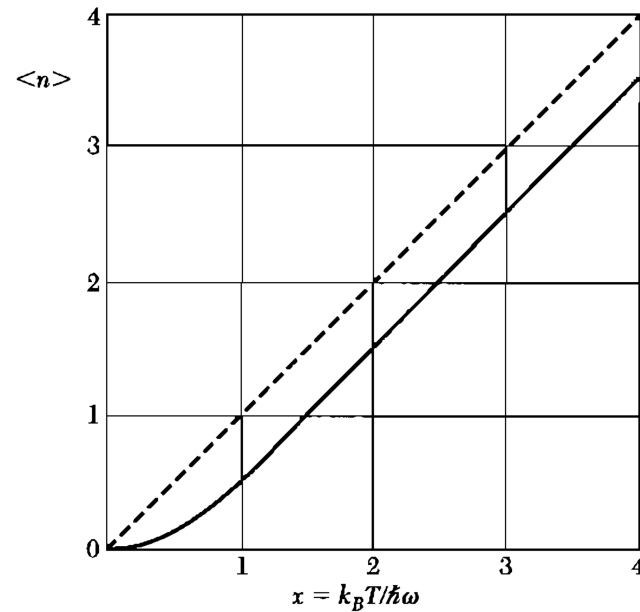
- Þá má rita

$$\langle n \rangle_T = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

sem væntigildi skammtatölunnar n fyrir sveifil í varmajafnvægi við hitastig T – stundum nefnt dreififall Planck

- Tölfræði slíkra óvíxlverkandi agna þegar ekki eru efri mörk á fjölda agna er nefnd tölfræði Bose – þetta eru því Bose agnir
- Við höfum áður rætt að það er hægt að lýsa bylgjueiginleikum frumeinda sem óvíxlverkandi agna (hljóðeinda), þar sem ástand er ákvarðað með bylgjuvigrí \mathbf{q} og grein j

Varmaorka í hreintóna sveifli



Frá Kittel (2005)

- Dreififall Planck
- Brotna línan sýnir sígilda niðurstöðu

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Við höfum því

$$p_n \propto \exp(-E_n/k_B T)$$

sem er Boltzmann dreifing og

$$\langle n \rangle_T = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

sem er Bose dreifing

- Boltzmann dreifing gefur líkur á að tiltekin ögn sitji í tilteknu ástandi
- Bose tölfræði segir til um meðaltal óvíxlverkandi agna sem sitja í tilteknu ástandi og getur verið setið með fjölda agna

Varmarýmd

- Með varmarýmd er yfirleitt vísað til varmarýmdar við fast rúmmál

$$C_V \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

þar sem U er innri orka og T er hitastig

- Heildarorka hljóðeinda við hitastig T í kristalli má rita sem summu yfir alla hljóðeindahætti

$$U = \sum_q \sum_p U_{q,p} = \sum_q \sum_p \langle n_{q,p} \rangle \hbar \omega_{q,p}$$

þar sem q er bylgjuvígur og p er skautun

$$\langle n \rangle_T = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Varmarýmd

- Orka safns sveifla við tíðnir $\omega_{q,p}$ í varmajafnvægi er

$$U = \sum_q \sum_p \frac{\hbar\omega_{q,p}}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{q,p}}{k_B T}\right) - 1}$$

og oft er hentugt að rita summuna yfir q sem tegur

- Gerum ráð fyrir að kristallurinn hafi $D_\lambda(\omega)d\omega$ hætti með tiltekna skautun λ á tíðnibilinu ω til $\omega + d\omega$ þá er orkan

$$U = \sum_\lambda \int d\omega D_\lambda(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

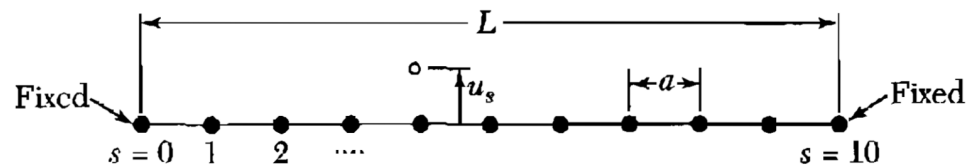
Varmarýmd

- Setjum $x = \hbar\omega/k_B T$ og finnum varmarýmd grindar

$$\frac{dU}{dT} = C_V = k_B \sum_{\lambda} \int d\omega D_{\lambda}(\omega) \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2}$$

- Ákvarða þarf $D(\omega)$ eða fjölda sveifluháttanna á tíðni, háttapéttleika eða ástandspéttleika
- Þetta er einfaldast að gera með því að ákvarða tvístrunarsambandið ω sem fall af q í tiltekna kristallastefnu
- Gerum ráð fyrir einvíðri keðju af lengd L sem inniheldur $N + 1$ ögn sem eru aðskildar með a

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika



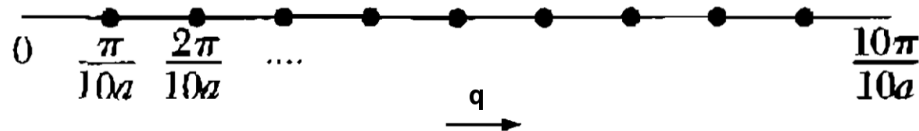
Frá Kittel (2005)

- Ef agnir við $s = 0$ og $s = N$ eru fastar þá er hver sveifluháttur af skautun p standbylgja

$$u_s = u_o \exp(-j\omega_{q,p}t) \sin qas$$

þar sem $\omega_{q,p}$ er tengt q um viðeigandi tvístrunarsamband

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika



Frá Kittel (2005)

- Bylgjuvígurinn q er takmarkaður vegna þess að jaðrarnir eru fastir

$$q = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(n-1)\pi}{L}$$

og

$$u_s \propto \sin\left(\frac{s\pi a}{L}\right)$$

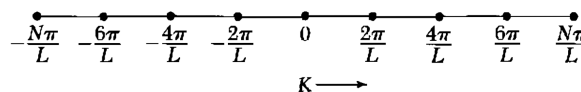
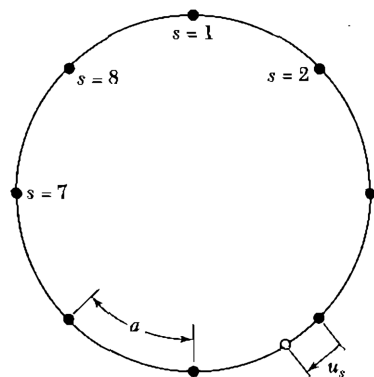
sem núllast við $s = 0$ og $s = N$ eins og krafist er

- Það eru því $N - 1$ leyfð gildi á q , sem svarar til fjölda agna sem leyfist að færast úr stað

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Það er einn háttur fyrir sérhvert bil $\Delta q = \pi/L$, svo að fjöldi hátta er L/π ef $q \leq \pi/a$ en 0 ef $q > \pi/a$
- Það eru þrjár skautunarstefnur p fyrir sérhvert gildi á q , tvær þversum og ein langsum

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika



Frá Kittel (2005)

- Það má líta á þetta á annan hátt
- Við getum gert ráð fyrir efni sem hefur engin ytri mörk, en krefjumst þess að lausnin sé lotubundin yfir vegalengdina L þannig að $u(sa) = u(sa + L)$

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Þetta er aðferð lotubundina jaðarskilyrða með lausn

$$u_s = u(0) \exp [js\mathbf{q}a - \omega_{\mathbf{q}}(t)]$$

og leyfð gildi á q eru

$$q = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L}$$

- Þessi aðferð gefur sama fjölda háttá og áður, en hefur bæði jákvæð og neikvæð gildi á q
- Fyrir lotubundin jaðarskilyrði er fjöldi háttá milli q gilda $L/2\pi$ á bilinu $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ en annar 0

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Fjöldi háttu $D(\omega)d\omega$ í $d\omega$ við ω er gefinn í einni vídd með

$$D(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dq}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{d\omega}{d\omega/dq}$$

- Við getum ákvarðað **hneppishraðann** (e. group velocity)

$$v_g = \frac{d\omega}{dq}$$

útfrá tvístrunarsambandinu $\omega(q)$

- Það kemur fram sérstöðupunkturur í $D(\omega)$ hvar sem tvístrunarsambandið $\omega(q)$ er lárétt, hneppishraðinn er núll

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Í þremur víddum skoðum við N^3 einingagrindur

$$q_x, q_y, q_z = 0$$

og

$$\pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots, \pm \frac{N\pi}{L};$$

þar með er eitt leyft gildi á q á rúmmálinu $(2\pi/L)^3$ í q rúminu eða

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}$$

fyrir sérhverja skautunarstefnu og hverja grein

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Rúmmálið er $V = L^3$
- Heildar fjöldi háttanna með bylgjuvígur sem er minni en q er þá $(L/2\pi)^3$ sinnum rúmmál kúlu af radía q þannig að

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi q^3}{3}\right)$$

fyrir hverja skautun

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Ástandspéttleiki fyrir hverja skautun er þá

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{V q^2}{2\pi^2} \frac{dq}{d\omega} \right)$$

- Í nálgun Debye er hljóðhraðinn tekinn sem fasti fyrir hverja skautunarstefnu
- Tvístrunarsambandið er þá

$$\omega = c_s q$$

þar sem c_s er hljóðhraðinn

- Ástandspéttleikinn er þá

$$D(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 c_s^3}$$

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Ef fyrir hendi eru N grindareiningar í sýninu er heildarfjöldi hljóðeindahátta N
- Afskurðar (e. cut off) tíðni Debye ω_D er ákvörðuð sem

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 c_s^3 N}{V}$$

sem svarar til afskurðar bylgjuvígurs í \mathbf{q} -rúminu

$$q_D = \frac{\omega_D}{c_s} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

og ekki eru leyfðir sveifluhættir með bylgjuvígur stærri en q_D

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Varmaorkan er þá

$$U = \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_s^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right)$$

fyrir sérhverja skautunarstefnu

- Til einföldunar gerum við ráð fyrir að hljóðeindahraðinn sé óháður skautuninni og margföldum með 3 og fáum

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} = \frac{3V\hbar k_B^4 T^4}{2\pi^2 c_s^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp x - 1}$$

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

- Hér hafa verið framkvæmd hafa verið breytuskiptin $x = \hbar\omega/k_B T$ og

$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\Theta}{T}$$

sem skilgreinir **hitastig Debye** sem fall af ω_D eða

$$\Theta = \frac{\hbar c_s}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

þannig að heildar hljóðeindaorkan er

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp x - 1}$$

þar sem N er fjöldi frumeinda í sýninu og $x_D = \Theta/T$

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika

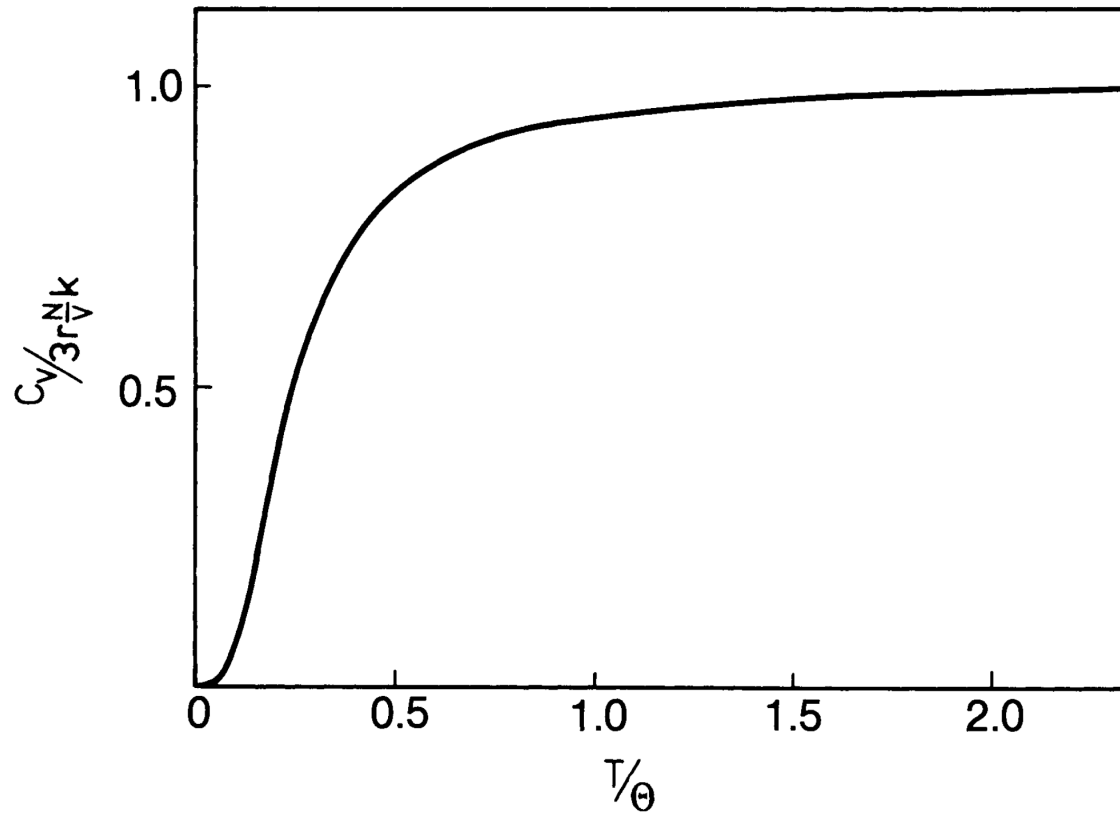
- Varmarýmdin er síðan ákvörðuð með

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 c_s^3 k_B T} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2}$$

- Þegar $T > \Theta$ þá nálgast varmarýmdin $3Nk_B$
- Þetta er stundum ritað

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2}$$

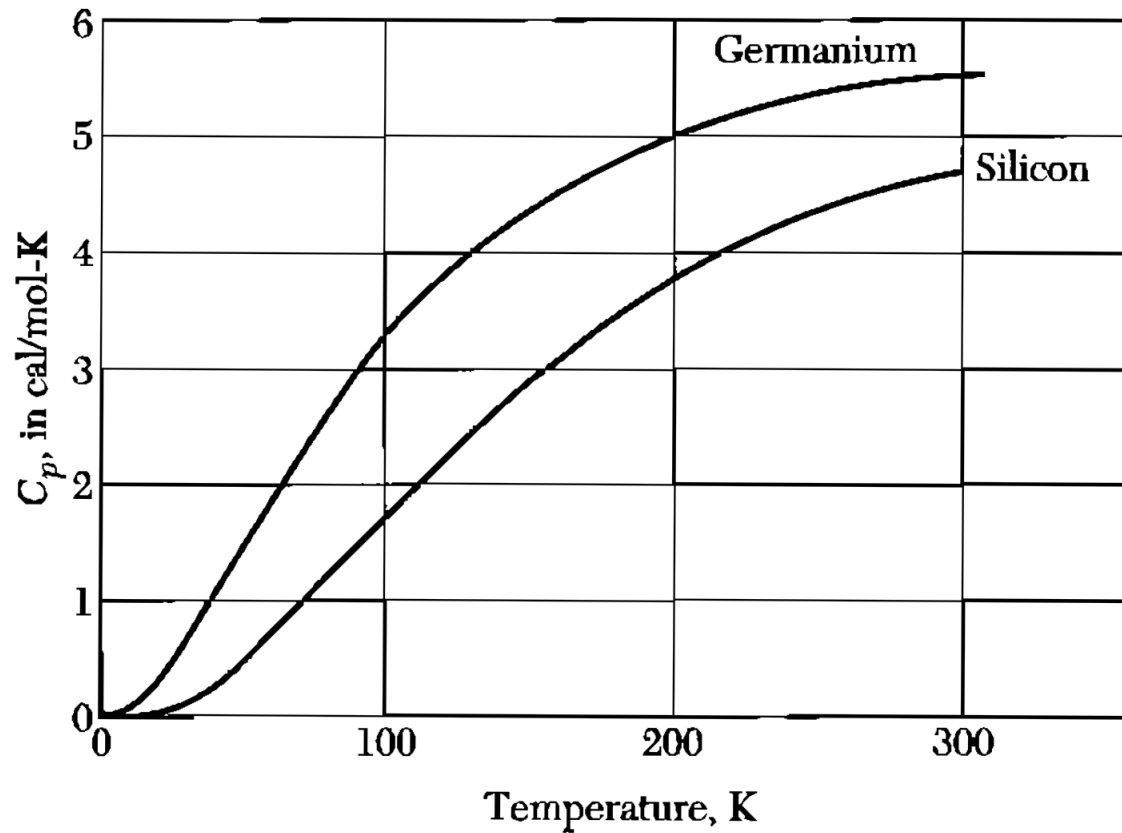
Líkan Debye fyrir ástandspéttleika



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Varmarýmd á rúmmálseiningu samkvæmt líkani Debye.

Líkan Debye fyrir ástandspéttleika



Frá Kittel (2005)

- Varmarýmnd kísils og german

T^3 nálgun Debye

- Við mjög lág hitastig má gera þá nálgun að efri mörkin stefni á ∞
- Þá notum við

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{\exp x - 1} = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=0}^{\infty} \exp(-sx) = 6 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

- Þar með höfum við

$$U \simeq \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\Theta^3}$$

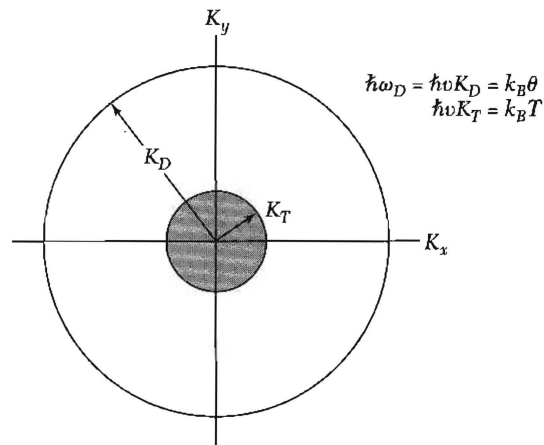
og ef $T \ll \Theta$

$$C_V \simeq \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \simeq 234 N k_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

sem er T^3 nálgun Debye

T^3 nálgun Debye

- Þetta er mjög góð nálgun við lág hitastig, það er þegar aðeins eru örvaðar langar bylgjulengdir hljóðeinda



Frá Kittel (2005)

- Gerum ráð fyrir að allar hljóðeindir með bylgjuvígur neðan við q_T hafi sígilda varmaorku $k_B T$ og að hættir sem liggja milli q_T og afskurðartíðni Debye q_D séu ekki örvaðir

T^3 nálgun Debye

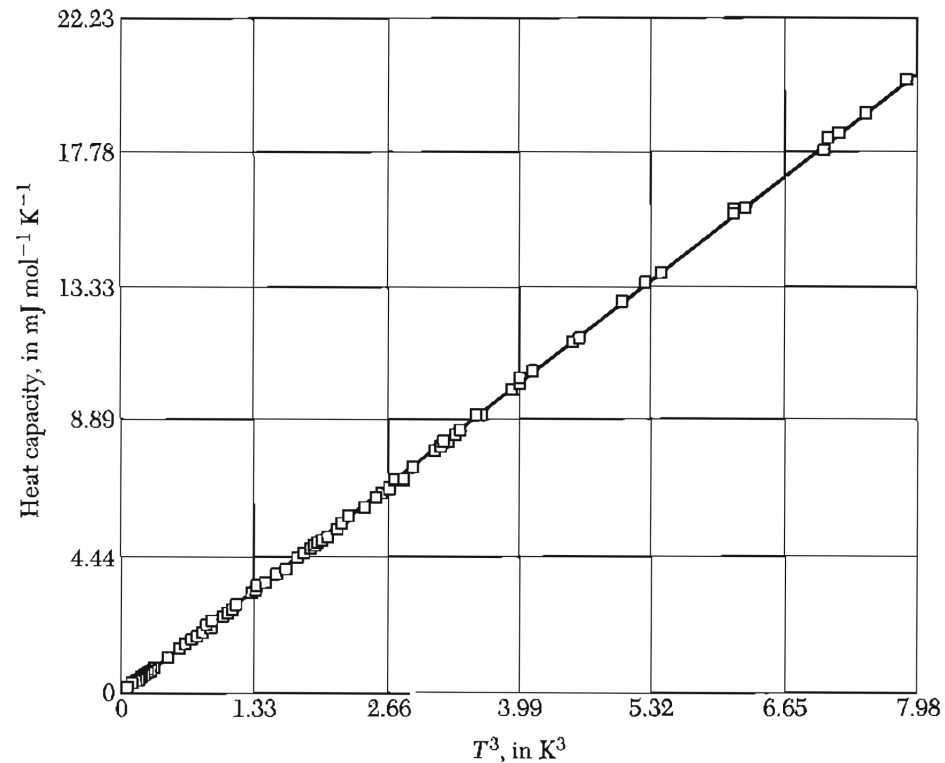
- Í q -rúminu er hlutfall örvaðra háttá $\sim (\omega_T/\omega_D)^3$ eða $\sim (q_T/q_D)^3$ þar sem q_T er varmabylgjutala skilgreind þannig að

$$\hbar c_s q_T = k_B T$$

og q_D er afskurðar bylgjuvígur Debye

- Hlutfallið af rúmmáli q -rúmsins sem setið er er gefið með $(T/\Theta)^3$
- Þá eru um $3N(T/\Theta)^3$ örvaðir hættir, sem hver um sig hefur orku $k_B T$
- Orkan er $\sim 3Nk_B T(T/\Theta)^3$ og varmarýmdin $\sim 12Nk_B(T/\Theta)^3$
- Þörf er á að fara niður fyrir $T = \Theta/50$ til að fá hreina T^3 hegðan

T^3 nálgun Debye



Frá Kittel (2005)

- Varmarýmd storkins argon við lág hitastig sem fall af T^3
- Mæld varmarýmd fellur vel að T^3 -lögmáli Debye með $\Theta = 92.0 \text{ K}$

Líkan Einstein fyrir ástandspéttleika

- Gerum ráð fyrir N sveiflum við sömu tíðni ω_0 og í einni vídd
- Ástandspéttleiki Einstein er

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$$

þar sem delta fallið er miðjað um ω_0

- Varmaorka kerfisins er

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

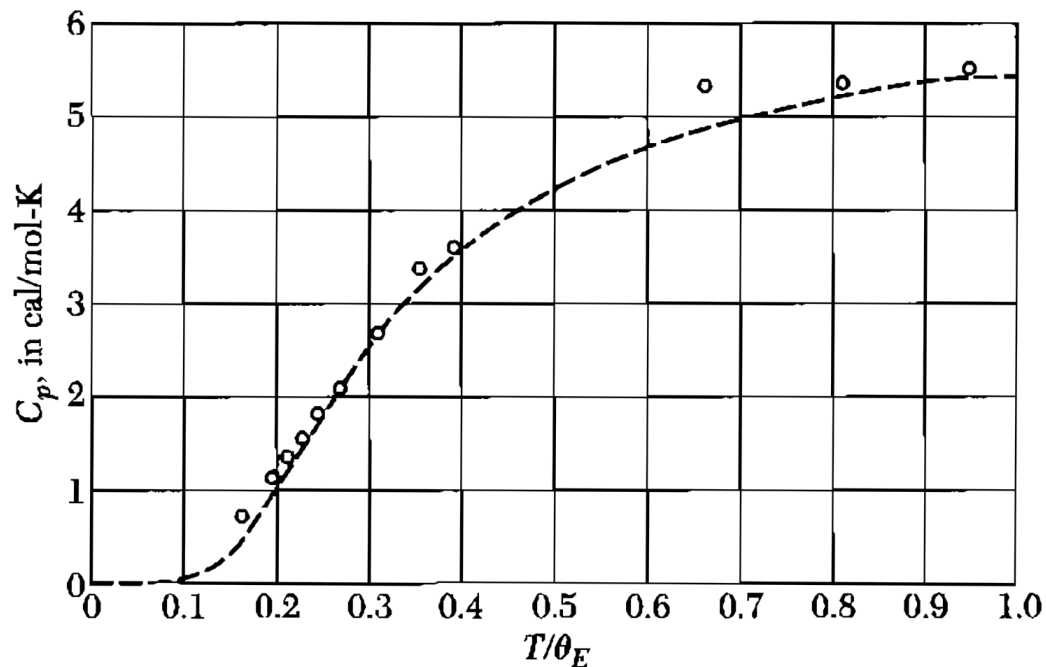
og varmarýmdin

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

Líkan Einstein fyrir ástandsþéttleika

- Í Einstein líkaninu er þetta framlag N eins sveifla til varmarýmdar þéttfnis
- Í þremur víddum þarf að skipta á N með $3N$
- Við há hitastig stefnir C_V á $3Nk_B$, sem er þekkt sem Dulong og Petit gildið
- Við lægri hitastig fellur varmarýmdin með $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$, tilraunir sýna að hegðunin er T^3 eins og Debye líkanið gefur

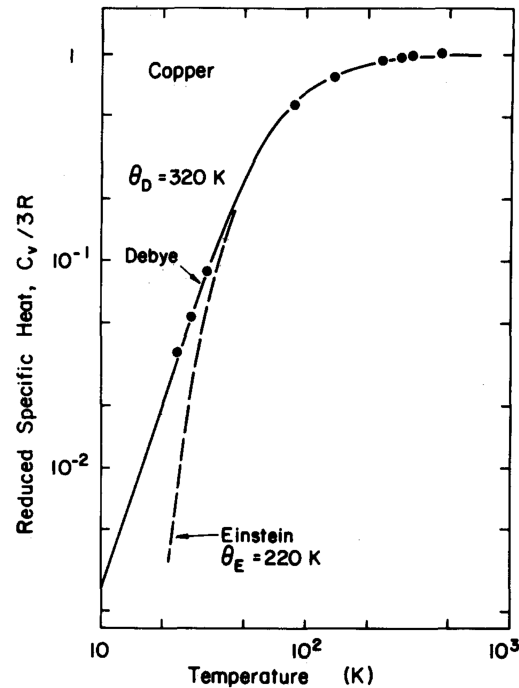
Líkan Einstein fyrir ástandspéttleika



Frá Kittel (2005)

- Samanburður á mældum gildum fyrir demant og Einstein líkaninu þegar $\Theta_E = 1320$ K

Líkan Einstein fyrir ástandspéttleika



Frá Pohl (1987)

- Varmarýmd Cu sem fall af hitastigi.
- Samanburður á líkani Einstein og Debye.

Almennt um ástandsþéttleika

- Í þremur víddum er skipt á N og $3N$
- Einstein líkanið er stundum notað sem nálgun fyrir ljósgreinina í hljóðeindalitrófum
- Fjöldi leyfðra gilda á \mathbf{q} fyrir hljóðeindatíðni á milli ω og $\omega + d\omega$ er

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{skel}} d^3\mathbf{q}$$

þar sem tegrið er tekið yfir rúmmál skeljar í \mathbf{q} -rúminu sem myndað er af tveimur yfirborðum þar sem hljóðeindatíðnin er föst annars vegar ω og hins vegar $\omega + d\omega$

⇒ Dæmi 5.1.

⇒ Dæmi 5.2.

Almennt um ástandsþéttleika

- Ef dS_ω er bútur úr yfirborði á \mathbf{q} -rúminu þá er rúmmálið

$$\int_{\text{skel}} d^3\mathbf{q} = \int dS_\omega d\mathbf{q}_\perp$$

þar sem $d\mathbf{q}_\perp$ er hronrétt fjarlægð milli yfirborða ω og $\omega + d\omega$

- Stærðin $\nabla_q\omega$ sem er einnig normal á yfirborðið $\omega = \text{fasti}$ og

$$|\nabla_q\omega| \cdot d\mathbf{q}_\perp = d\omega$$

þannig að

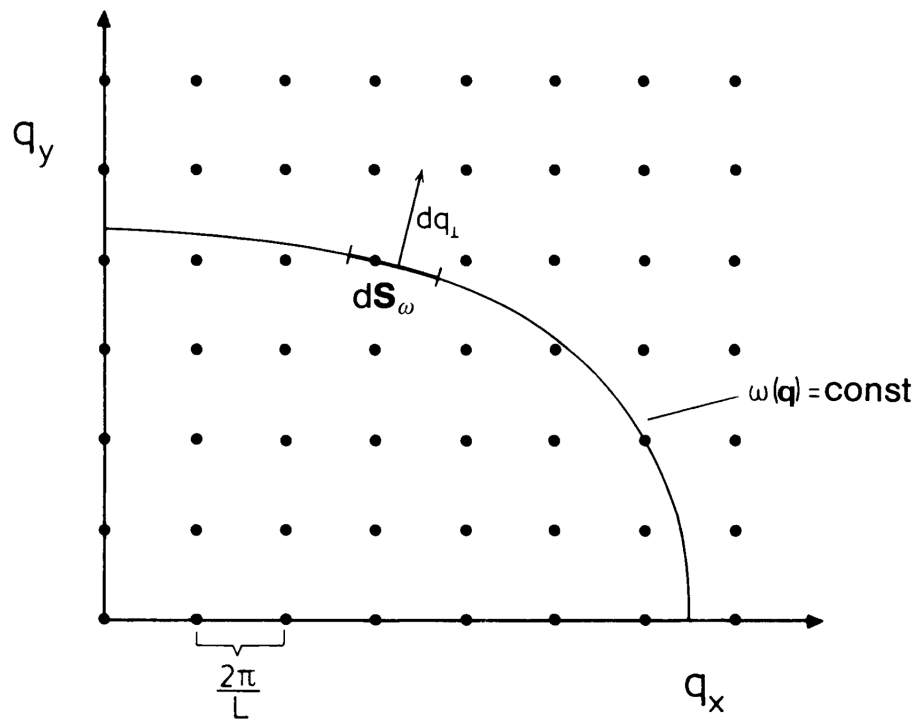
$$dS_\omega d\mathbf{q}_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_q\omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}$$

þar sem

$$v_g = |\nabla_q\omega|$$

er stærð hneppishraða hljóðeindarinnar

Almennt um ástandspéttleika



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Leyfð gildi á vigrinum \mathbf{q} í nykurrúminu fyrir ferningslaga grind

Almennt um ástandsþéttleika

- Þá er

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega|} d\omega$$

og ef deilt er í gegn með $d\omega$ og ritað $V = L^3$ fyrir rúmmál kristalls

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS'_\omega}{v_g}$$

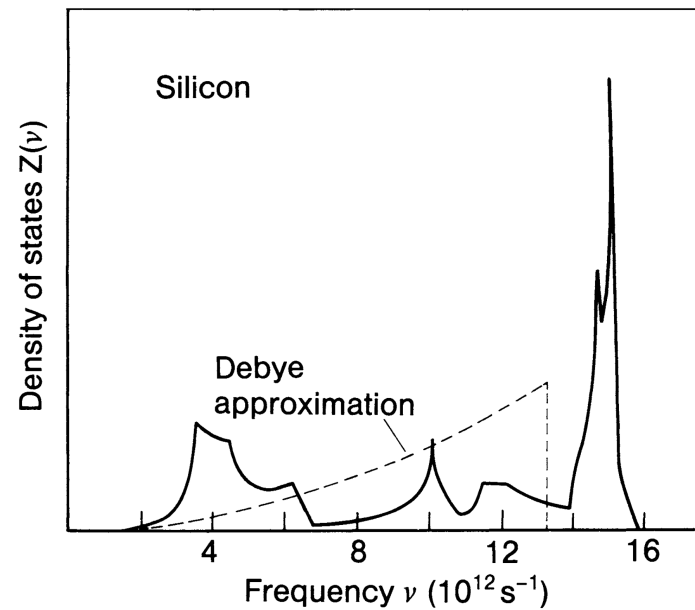
og tegrið er tekið yfir yfirborðið þar sem ω er fasti í \mathbf{q} -rúminu

⇒ Dæmi 5.3.

⇒ Dæmi 5.4.

⇒ Dæmi 5.5.

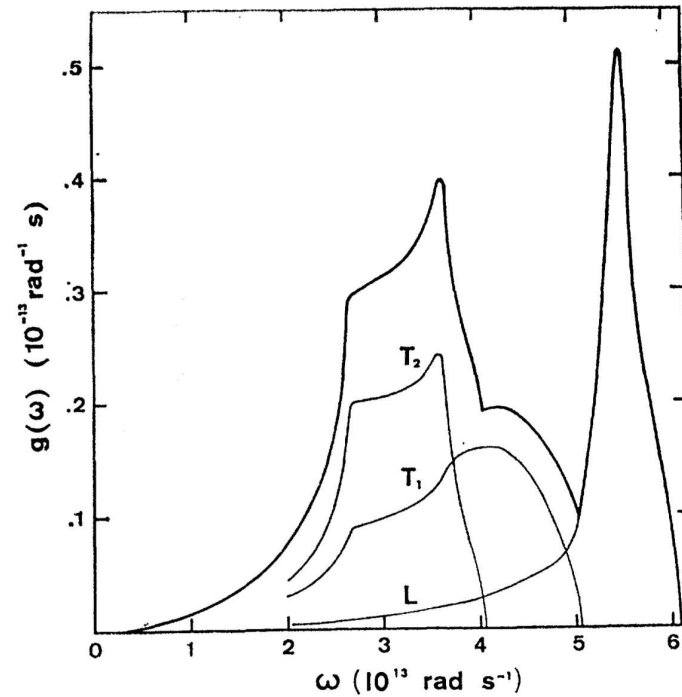
Almennt um ástandspéttleika



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Ástandspéttleiki hljóðeinda í kísli.
- Brotna línan sýnir ástandspéttleika sem fengist með nálgun Debye

Almennt um ástandspéttleika



Frá Stedman et al. (1967)

- Ástandspéttleiki hljóðeinda í áli

Mistóna víxlverkanir í kristöllum

- Hingað til hefur aðeins verið rætt um hreintóna sveifla og litið hefur verið framhjá hærri liðum
- Eintóna nálgunin hefur í för með sér að
 - Tvær bylgjur í grindinni víxlverka ekki
 - Engin varmaþennsla
 - Óvermnir og jafnhita fjaðurstuðlar eru jafnir
 - Fjaðurstuðlar eru óháðir þrýstingi og hitastigi
 - Varmarýmd er fasti við há hitastig $T > \Theta$

Mistóna víxlverkanir í kristöllum

- Í raunverulegum kristöllum er engu þessara skilyrða fullnægt
- Dæmi um mistóna hrif eru þegar víxlverkun tveggja hljóðeinda myndar þriðju hljóðeindina af tíðni $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
- Þriggja hljóðeinda ferli stafar af þriðjugráðu liðum í mættisorku kristallagrindarinnar

Varmþennsla

- Öll efni breyta rúmmáli eða víddum sínum með hitastigi
- Þessar breytingar eru tiltölulega litlar í þéttfni en eru samt mikilvægar, sér í lagi þegar skeyta á saman efnum með ólíka eiginleika
- Línulegur þennslustuðull er skilgreindur sem

$$\alpha = \frac{1}{\ell} \frac{d\ell}{dT}$$

fyrir einsleitt efni og teningskristalla er α 1/3 af rúmmáls þennslustuðlinum

$$\alpha_V = 3\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$$

- Dæmigert gildi fyrir þéttfni er 10^{-5} K^{-1}

Varmabrensla

- Þennslustuðulinn má aðeins mæla ef þéttefnið er í álagsfríu ástandi
- Varmafræðin segir

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p = 0$$

þar sem F er frjálsa orkan

- Frjálsa orku kerfis má rita sem fall af kórsummunni Z

$$F = -k_B T \ln Z$$

þar sem

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$$

þar sem vísirinn i hleypur yfir öll mismunandi ástönd
(skammtafræðileg)

Varmapennsla

- Fyrir hreintóna sveifil

$$Z = \sum_n \exp \left(-\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) / k_B T \right) = \frac{\exp(-\hbar\omega/k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}$$

- Þannig að fyrir titring

$$F_s = \frac{1}{2} \hbar\omega + k_B T \ln [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]$$

- Heildar frjálsa orkan inniheldur einnig Φ fyrir stöðuorku í jafnvægi svo

$$F = \Phi + \frac{1}{2} \hbar\omega + k_B T \ln [1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)]$$

- Fyrir hreintóna sveifil er tíðnin ω óháð færslunni u frá jafnvægisstöðu og jafnvægisstyrkið leiðir til engrar þennslu

Varmapennsla

- Skoðum nú mistóna sveifil þar sem tíðnin breytist með færsluvigrinum
- Í mistóna tilfellinu er tímameðaltal stöðu sveifilsins ekki lengur a_0 og er hér táknað með a
- Gerum ráð fyrir

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

þekkt sem quasi-harmonic nálgunin

- Ritum þá mættið

$$\Phi = \Phi_0(a_0) + \frac{1}{2} f (a - a_0)^2$$

þar sem a_0 er staðsetning minnstu orku f er kraftstuðull

Varmapennsla

- Einnig

$$F_s = F_s(a_0) + \left. \frac{\partial F_s}{\partial a} \right|_{a=a_0} (a - a_0)$$

- Jafnvægisskilyrðið $-(\partial F / \partial V)_T = p = 0$ gefur þá

$$f(a - a_0) + \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial a} \mathcal{E}(\omega, T) = 0$$

sem gefur sambandið milli færslu og hitastigs

- Færslan er í réttu hlutfalli við varmaorkuna $\mathcal{E}(\omega, T)$ sveifilsins

Varmþennsla

- Þá er línulegur varmaþennslustuðull

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dT} = - \frac{1}{a_0^2} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln a} \frac{\partial \mathcal{E}(\omega, T)}{\partial T}$$

- Til að gera þessa jöfnu almenna fyrir þéttfni setjum við í stað

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dT} \longrightarrow \alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T)}{\partial T}$$

og tökum summu yfir alla vigra \mathbf{q} og greinar j

Varmþennsla

- Í stað $a_0^2 f$ ritum við $V\kappa$ þar sem

$$\kappa = V \frac{\partial p}{\partial V}$$

er rýmisfjöðrunarstuðull

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V(T)}{\partial T} = \alpha_V = \frac{1}{V\kappa} \sum_{q,j} \frac{\partial \ln \omega(q, j)}{\partial \ln V} \frac{\partial \mathcal{E}(\omega(q, j), T)}{\partial T}$$

- Við lág hitastig er

$$\alpha_V \propto T^3$$

og við há hitastig er $\alpha_V = \text{fasti}$

Varmþennsla

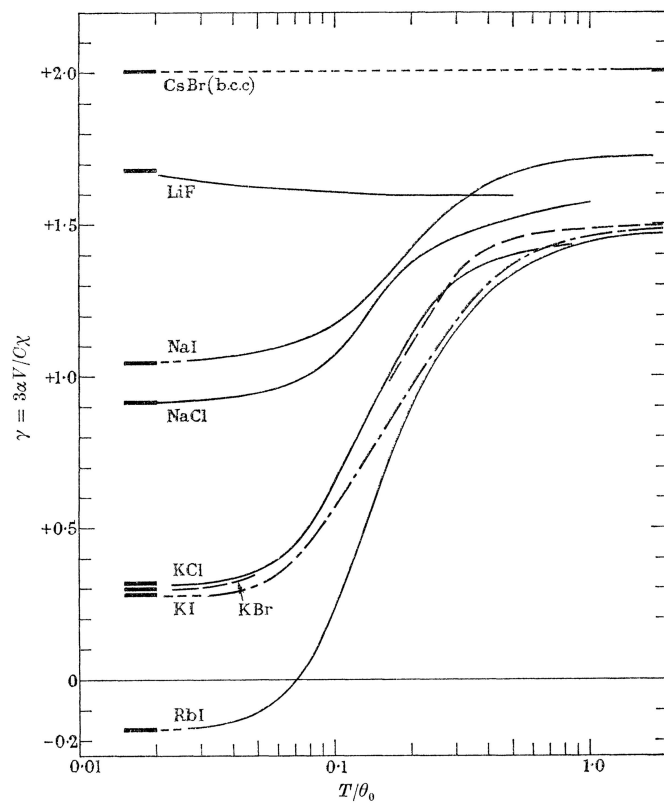
- Fyrir margar kristallagerðir er Grüneisen talan

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \omega(\mathbf{q}, j)}{\partial \ln V}$$

aðeins mjög veikt háð tíðninni $\omega(\mathbf{q}, j)$

- Það má gefa Grüneisen tölunni meðalgildi og taka hana út fyrir summuna
- Við það verður þennslustuðullinn nálega í réttu hlutfalli við varmarýmdina fyrir öll hitastig
- Dæmigert gildi á Grüneisen tölunni er $\langle \gamma \rangle$ er um 2, nánast óháð efni

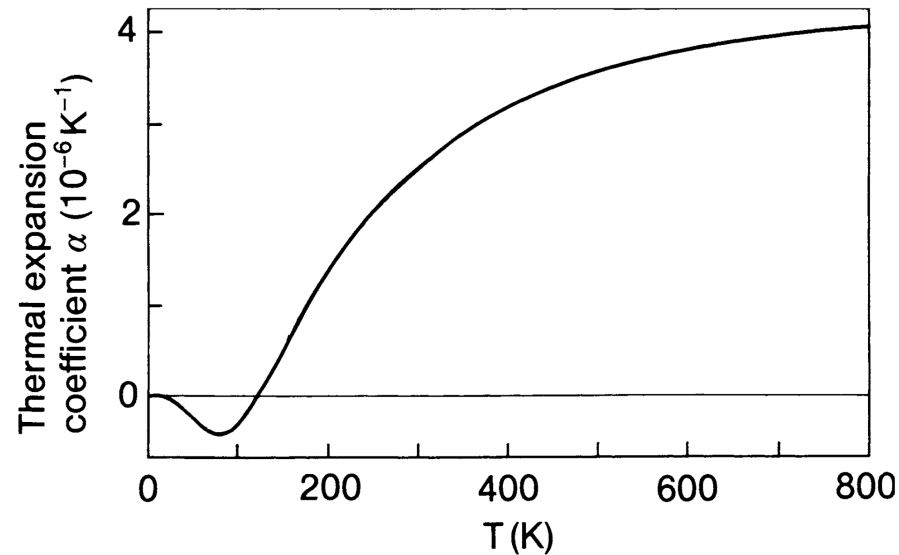
Varmapennsla



Frá White (1965)

- Grüneisen stuðullinn sem fall af hitastigi fyrir nokkra kristalla

Varmþennsla



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Það að α_V sé í réttu hlutfalli við varmarýmd heldur ekki fyrir allar kristallagerðir
- Fyrir tetrahedral byggingu breytir α_V um formerki við lág hitastig
- Dæmi um það er línulegur þennslustuðull sem fall af hitastigi fyrir kísil

Varmaleiðni

- Varmaleiðnistuðull κ þéttfnis er skilgreindur með tilliti til æstæðs flæðis varma eftir langri stöng með hitastigli dT/dx

$$j_V = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

þar sem j_V er flæði varmaorku, eða orka sem flyst um flatareiningu á tímaeiningu

- Þetta form bendir til þess að varmaorkuflutningur sé tilviljanakennt ferli – sveimar um sýnið og verður fyrir tíðum árekstrum
- Ef orkan flyttist beint um sýnið án árekstra væri flæðið ekki í réttu hlutfalli við stigulinn, aðeins hitamuni milli enda sýnis ΔT óháð lengd

Varmaleiðni

- Út frá kvikfræði (e. kinetic theory) gasa er varmaleiðni

$$k = \frac{1}{3} C v \lambda$$

þar sem C er varmarýmd, v er meðalhraði agna og λ er meðalspölur (e. mean free path) milli árekstra

- Þessi jafna var fyrst notuð af Debye til að lýsa varmaleiðni í rafsvörum þar sem C er varmarýmd hljóðeinda, v er hraði hljóðeinda og λ er meðalspölur hljóðeinda
- Flæði agna í x stefnu er $\frac{1}{2} n \langle |v_x| \rangle$ þar sem n er þéttleiki sameinda og $\langle \dots \rangle$ táknar meðalgildi

Varmaleiðni

- Ef C er varmarýmd agnar, þá er ef við færum okkur frá hitastiginu $T + \Delta T$ til svæðis við hitastig T þá gefur ögnin frá sér orkuna $C\Delta T$
- Nú er

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} \lambda_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

þar sem τ er meðaltími á milli árekstra

Varmaleiðni

- Heildar orkuflæðið er þá

$$j_V = -n\langle v_x^2 \rangle C\tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3}C\langle v^2 \rangle\tau \frac{dT}{dx}$$

og ef v er fasti (fyrir hljóðeindir)

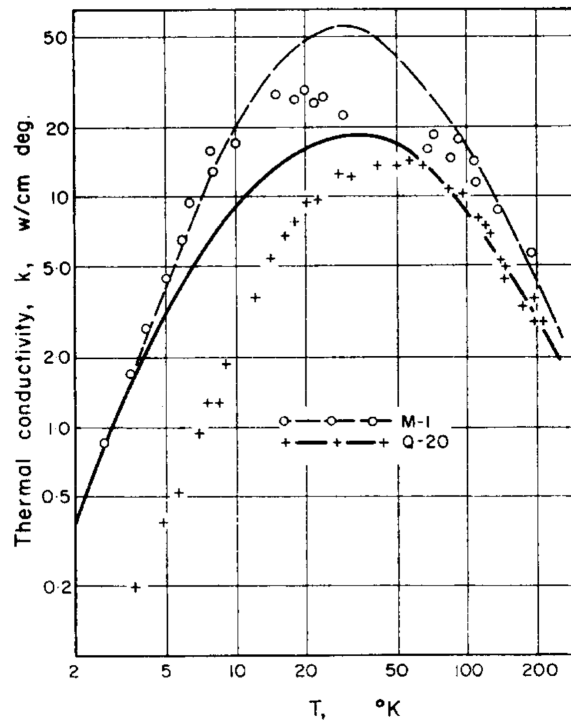
$$j_V = -\frac{1}{3}Cv\lambda \frac{dT}{dx}$$

þar sem $\lambda = v\tau$ og $C = nc$ þar með er

$$\kappa = \frac{1}{3}Cv\lambda$$

⇒ Dæmi 5.6.

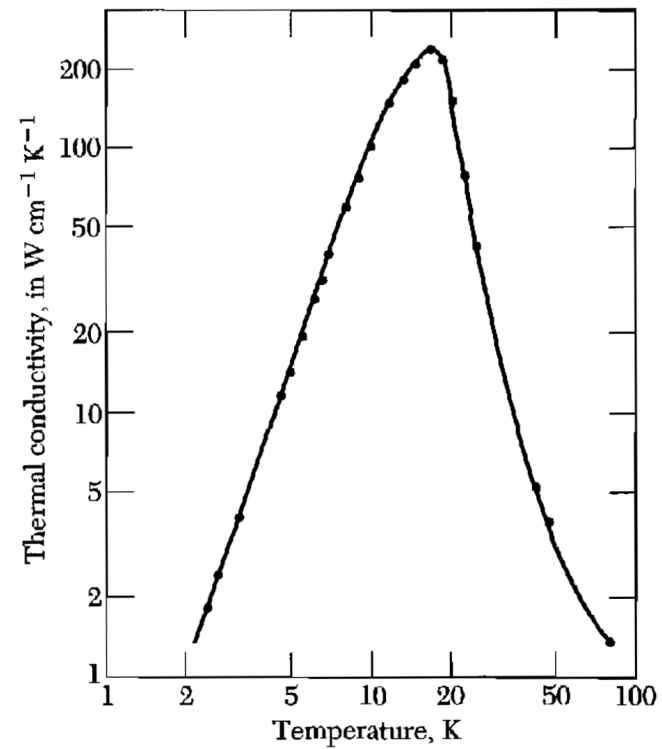
Varmaleiðni



Frá Thompson and Younglove (1961)

- Varmaleiðni kísils sem fall af hitastigi

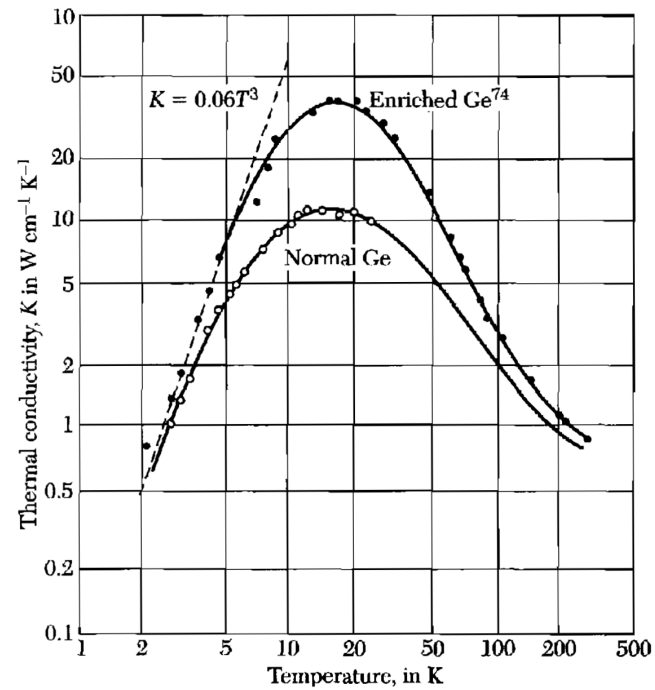
Varmaleiðni



Frá Kittel (2005)

- Varmaleiðni sodium fluoride sem fall af hitastigi

Varmaleiðni



Frá Kittel (2005)

- Varmaleiðni germans sem fall af hitastigi

Frekari upplýsingar

- Þessi kafli er að mestu byggður á kafla 5 hjá Kittel (2005). Sambærileg umfjöllun er í kafla 5 hjá Ibach and Lüth (2009) og í kafla 2 hjá Simon (2013). Frumheimildirnar fyrir þessum útleiðslum eru Einstein (1906) og Debye (1912).

Heimildir

Debye, P. (1912). Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annalen der Physik* 344(14), 789–839.

Einstein, A. (1906). Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annalen der Physik* 327(1), 180–190.

Ibach, H. and H. Lüth (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science* (4 ed.). Berlin Heidelberg: Springer Verlag.

Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8 ed.). New York: John Wiley & Sons.

Pohl, R. O. (1987). Lattice vibrations of solids. *American Journal of Physics* 55(3), 240–246.

Simon, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. Oxford: Oxford University Press.

Stedman, R., L. Almqvist, and G. Nilsson (1967). Phonon-frequency distributions and heat capacities of aluminum and lead. *Physical Review* 162(3), 549–557.

Thompson, J. C. and B. A. Younglove (1961). Thermal conductivity of silicon at low temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 20(1-2), 146–149.

White, G. K. (1965). The thermal expansion of alkali halides at low temperatures. *Proceedings of the Royal Society A* 286(1405), 204–217.