Eðlisfræði þéttefnis I:

Varmafræðilegir eiginleikar

Kafli 5

Jón Tómas Guðmundsson

tumi@hi.is

5. vika haust 2018

Inngangur

- Við þekkjum frá varmafræði að varmarýmd einsatóma gass (eðalgass) er

  $$C_{\rm v} = \frac{3k_{\rm B}}{2}$$

  á hvert atóm

- Það var líka þekkt mjög snemma að fyrir mörg þéttefni er varmarýmdin gefin með

  $$C = 3k_{\rm B}$$

  eða

  $$C = 3R$$

  á hvert atóm, sem er þekkt sem **lögmál Dulong Petit** og R eðalgasfastinn

Inngangur

Material	C/R
Aluminum (Al)	2.91
Antimony (Sb)	3.03
Copper (Cu)	2.94
Gold (Au)	3.05
Silver (Ag)	2.99
Diamond (C)	0.735

- Ef undan er skilinn demantur, þá virðist $C/R = 3$ gilda fyrir flest þéttefni við stofuhita
- Við lægri hitastig koma fram frávik frá þessu lögmáli, og C fellur hratt með lækkandi hitastigi

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

$$p_n = A \exp\left(-E_n/k_\mathrm{B}T\right) \propto \exp\left(-E_n/k_\mathrm{B}T\right)$$

- 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

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n}{k_\mathrm{B}T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_\mathrm{B}T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)\right]^n$$

$$= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_\mathrm{B}T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)\right)^{-1}$$

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

$$\frac{1}{Z} = A = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/k_\mathrm{B}T) \right)^{-1} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)}{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_\mathrm{B}T}\right)}$$

$$= \exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_\mathrm{B}T}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)\right)$$

svo

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

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Þess vegna er

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

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

$$\mathcal{E}(\omega, T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n p_n = \left(1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right)$$

$$\times\hbar\omega \sum \left(n + \frac{1}{2}\right)\left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\right]^n$$

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Með því að diffra summuna

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

þ.a.

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

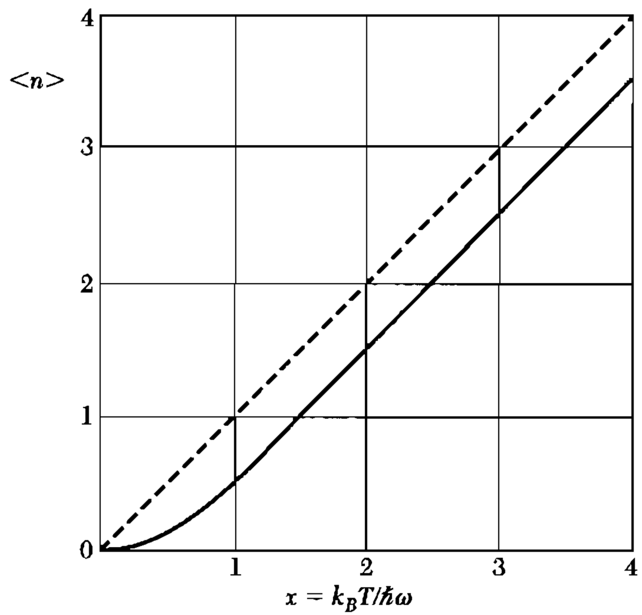
má sýna að meðalorkan er

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

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Þá má rita
$$\langle n\rangle_T = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1}$$
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 bylgjuvigri $\mathbf{q}$ og grein j

Varmaorka í hreintóna sveifli



Frá Kittel (2005)

- Dreififall Planck
- Brotna línan sýnir sígilda niðurstöðu

Varmaorka í hreintóna sveifli

- Við höfum því

$$p_n \propto \exp\left(-E_n/k_\mathrm{B}T\right)$$

  sem er Boltzmann dreifing og

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

  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

- Árið 1912 áttaði Peter Debye sig á því að sveiflur atóma eru það sama og hljóð

- Þessar hljóðbylgjur voru skammtaðar á sama hátt og Planck hafði lýst skömmtun ljósbylgja nokkrum árum fyrr (1900)

- Munurinn liggur í að ljóshraðinn er mun hærri en hljóðhraðinn og fyrir ljós eru tvær skautanir, en fyrir hljóðbylgju eru þrír sveifluhættir (einn langsum og tveir þversum)

Varmarýmd

- Við getum þess vegna talað um hljóðeindir og hljóðeindahætti
- 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 bylgjuvigur og p er skautun

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

Varmarýmd

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

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

  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

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

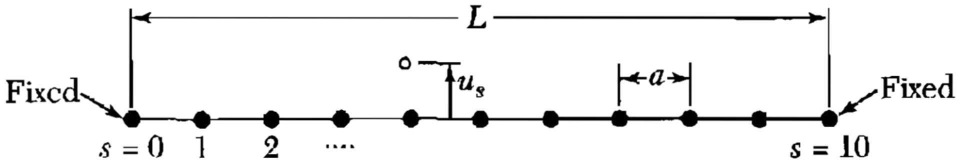
Varmarýmd

- Setjum $x = \hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T$ og finnum varmarýmd grindar

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

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

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika



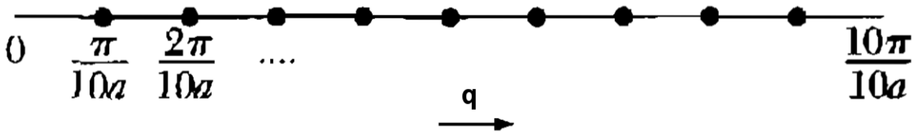
Frá Kittel (2005)

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

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

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

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika



Frá Kittel (2005)

- Bylgjuvigurinn q er takmarkaður vegna þess að jaðrarnir eru fastir

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

og

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

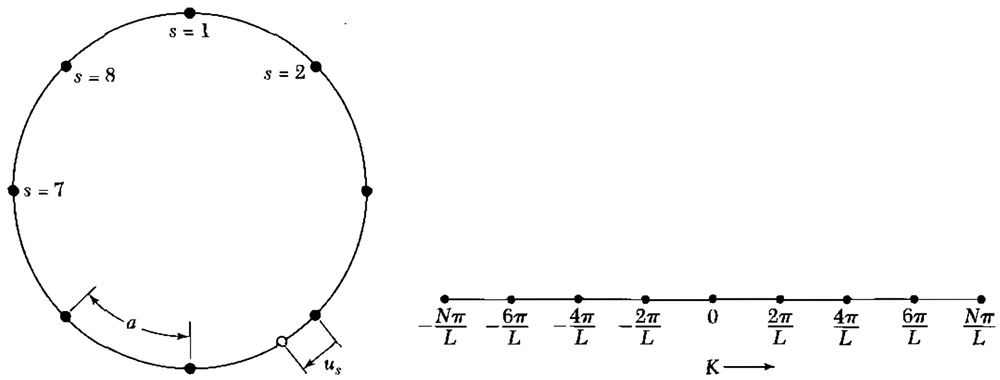
sem núllast við $s = 0$ og $s = N$ eins og krafist er

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

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- 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 ástandsþéttleika



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 ástandsþéttleika

- Þetta er aðferð lotubundina jaðarskilyrða með lausn

$$u_s = u(0)\exp\left[jsqa - \omega_{\mathbf{q}}(t)\right]$$

  og leyfð gildi á q eru

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

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

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- Fjöldi hátta $D(\omega)d\omega$ 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)

$$v_{\mathrm{g}} = \frac{d\omega}{dq}$$

útfrá tvístrunarsambandinu $\omega(q)$

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

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- Í þremur víddum skoðum við N^3 einingagrindur

$$q_x, q_y, q_z = 0$$

og

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

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

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

fyrir sérhverja skautunarstefnu og hverja grein

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

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

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

fyirir hverja skautun

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- Ástandsþéttleiki fyrir hverja skautun er þá

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

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

$$\omega = c_{\mathrm{s}} q$$

  þar sem c_{s} er hljóðhraðinn

- Ástandsþéttleikinn er þá

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_{\mathrm{s}}^3}$$

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- Ef fyrir hendi eru N grindareiningar í sýninu er heildarfjöldi hljóðeindaháttta N
- Afskurðar (e. cut off) tíðni Debye ω_{D} er ákvörðuð sem

$$\omega_{\mathrm{D}}^3 = \frac{6\pi^2 c_{\mathrm{s}}^3 N}{V}$$

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

$$q_{\mathrm{D}} = \frac{\omega_{\mathrm{D}}}{c_{\mathrm{s}}} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

og ekki eru leyfðir sveifluhættir með bylgjuvigur stærri en q_{D}

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- Varmaorkan er þá

$$U = \int d\omega D(\omega)\langle n(\omega)\rangle\hbar\omega = \int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2 c_{\mathrm{s}}^3}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1}\right)$$

fyrir sérhverja skautunarstefnu

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

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c_{\mathrm{s}}^3}\int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} d\omega \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1} = \frac{3V\hbar k_{\mathrm{B}}^4 T^4}{2\pi^2 c_{\mathrm{s}}^3 \hbar^3}\int_0^{x_{\mathrm{D}}} dx \frac{x^3}{\exp x - 1}$$

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

- Hér hafa verið framkvæmd hafa verið breytuskiptin $x = \hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T$ og

$$x_{\mathrm{D}} \equiv \frac{\hbar\omega_{\mathrm{D}}}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{\Theta}{T}$$

sem skilgreinir **hitastig Debye** sem fall af ω_{D} eða

$$\Theta = \frac{\hbar c_{\mathrm{s}}}{k_{\mathrm{B}}} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

þannig að heildar hljóðeindaorkan er

$$U = 9Nk_{\mathrm{B}}T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_{\mathrm{D}}} dx \frac{x^3}{\exp x - 1}$$

þar sem N er fjöldi frumeinda í sýninu og $x_{\mathrm{D}} = \Theta/T$

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika

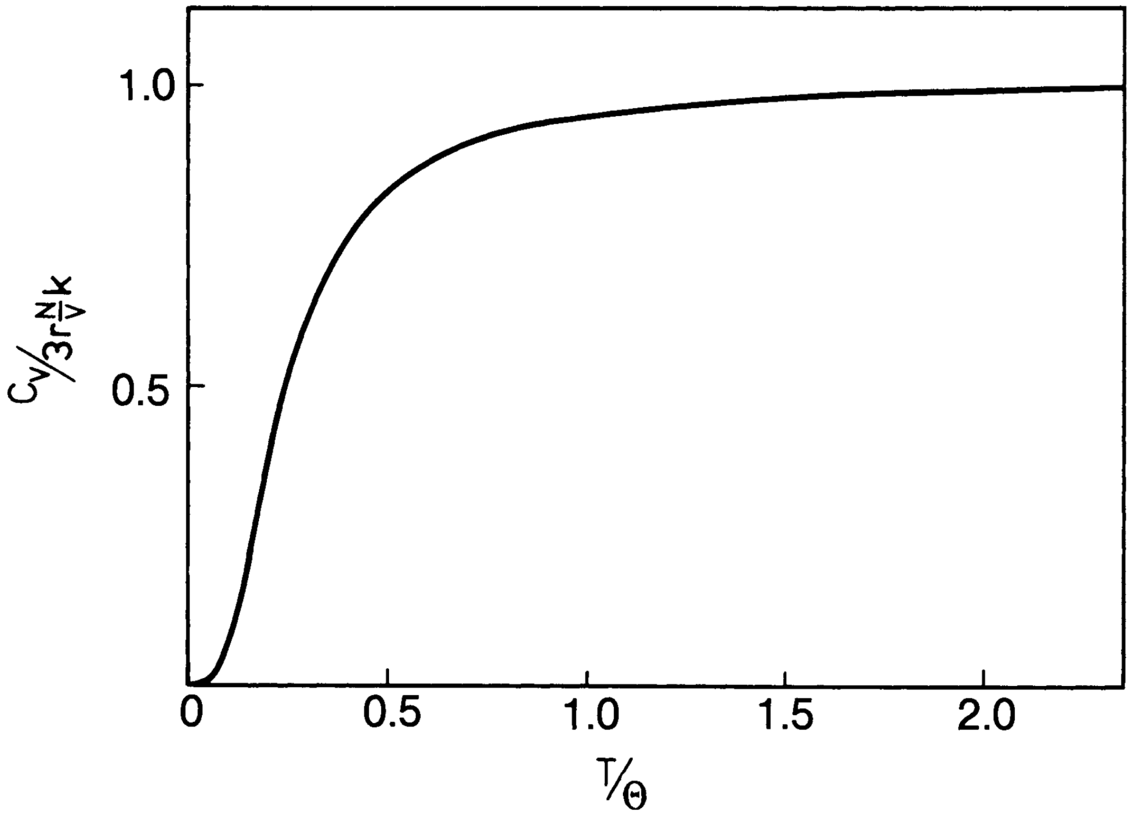
- Varmarýmdin er síðan ákvörðuð með

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 c_{\mathrm{s}}^3 k_{\mathrm{B}} T} \int_0^{\omega_{\mathrm{D}}} d\omega \frac{\omega^4 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\mathrm{B}}T}\right) - 1\right)^2}$$

- Þegar $T > \Theta$ þá nálgast varmarýmdin $3Nk_{\mathrm{B}}$
- Þetta er stundum ritað

$$C_V = 9Nk_{\mathrm{B}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{x_{\mathrm{D}}} \mathrm{d}x \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2}$$

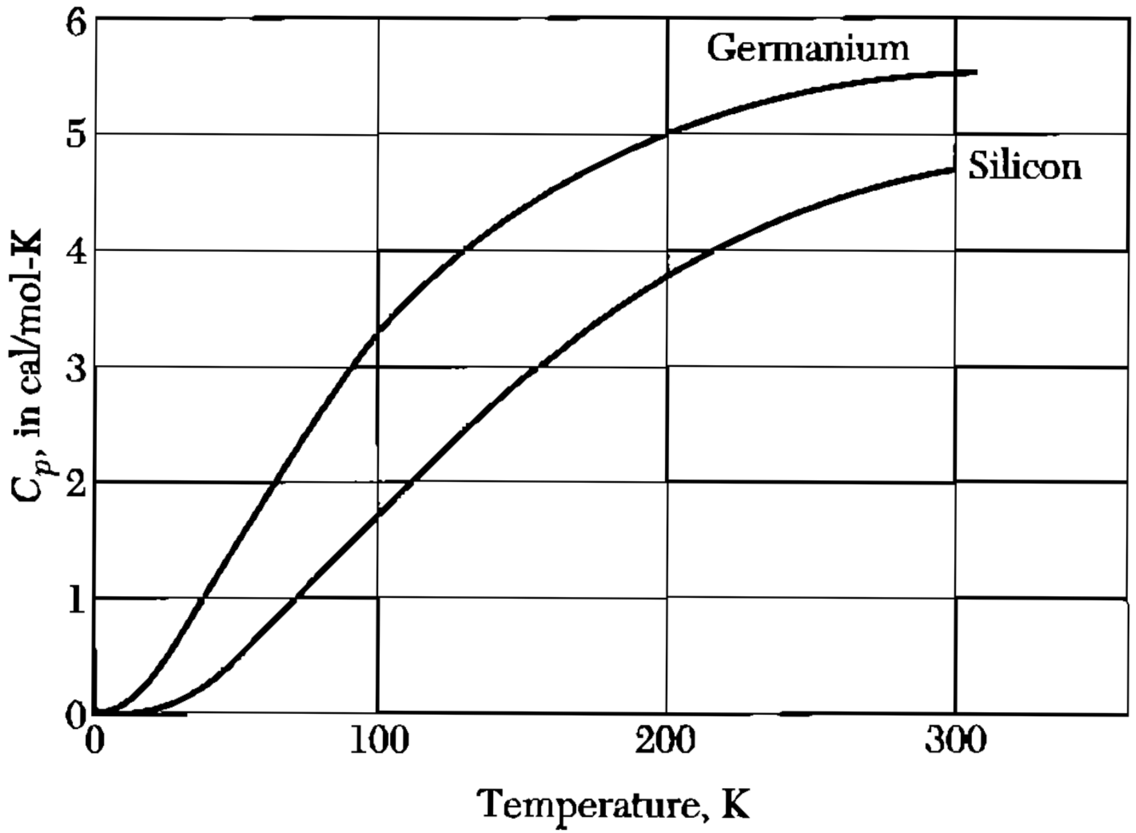
Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Varmarýmd á rúmmálseiningu samkvæmt líkani Debye.

Líkan Debye fyrir ástandsþéttleika



Frá Kittel (2005)

- Varmarýmd 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

$$U \simeq \frac{3\pi^4 N k_\mathrm{B} T^4}{5\Theta^3}$$

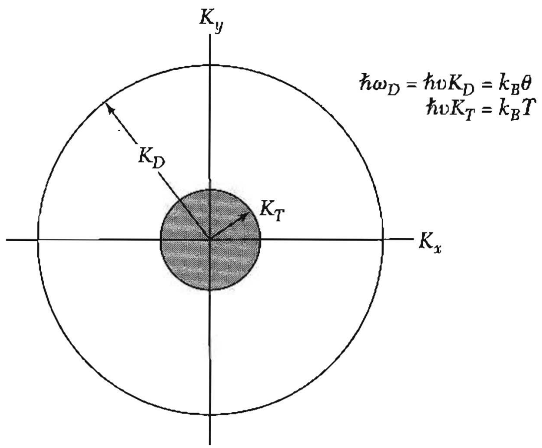
og ef $T \ll \Theta$

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

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 bylgjuvigur neðan við $\mathbf{q}_T$ hafi sígilda varmaorku $k_\mathrm{B}T$ og að hættir sem liggja milli $\mathbf{q}_T$ og afskurðartíðni Debye $\mathbf{q}_D$ séu ekki örvaðir

T^3 nálgun Debye

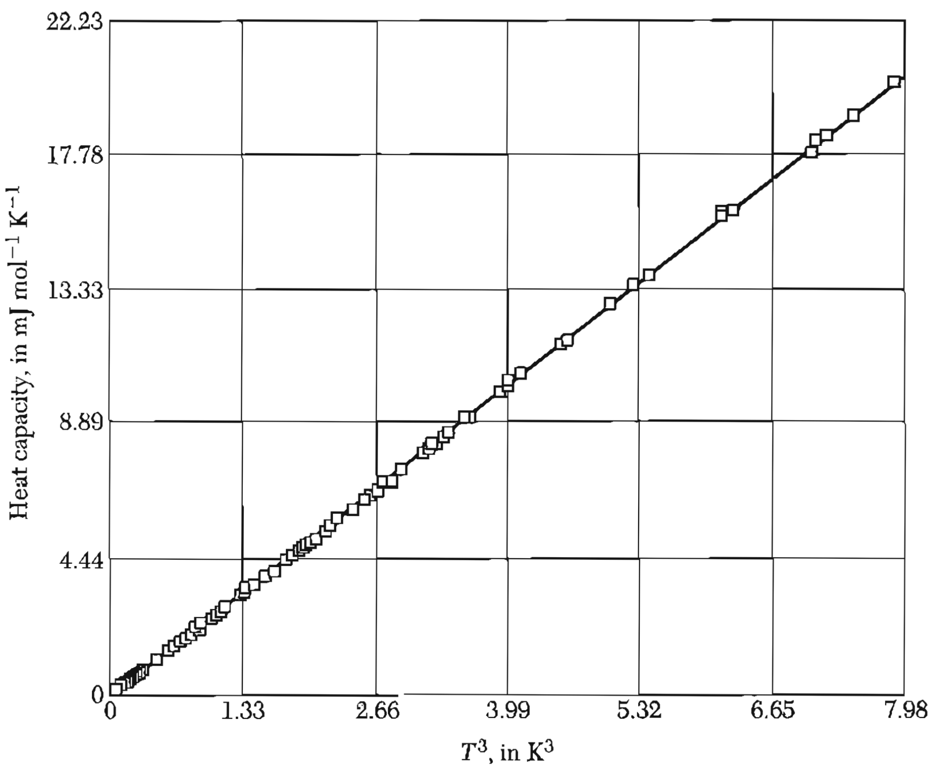
- Í $\mathbf{q}$-rúminu er hlutfall örvaðra hátta $\sim (\omega_{\mathrm{T}}/\omega_{\mathrm{D}})^3$ eða $\sim (q_{\mathrm{T}}/q_{\mathrm{D}})^3$ þar sem q_{T} er varmabylgjutala skilgreind þannig að

$$\hbar c_{\mathrm{s}} q_{\mathrm{T}} = k_{\mathrm{B}} T$$

  og q_{D} er afskurðar bylgjuvigur 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 $k_{\mathrm{B}}T$
- Orkan er $\sim 3Nk_{\mathrm{B}}T(T/\Theta)^3$ og varmarýmdin $\sim 12Nk_{\mathrm{B}}(T/\Theta)^3$
- 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 $\Theta = 92.0$ K

Líkan Einstein fyrir ástandsþéttleika

- Gerum ráð fyrir N sveiflum við sömu tíðni ω_{E}, tíðni Einstein, og í einni vídd

- Ástandsþéttleiki Einstein er

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_{\mathrm{E}})$$

  þar sem delta fallið er miðjað um ω_{E}

- Varmaorka kerfisins er

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

Líkan Einstein fyrir ástandsþéttleika

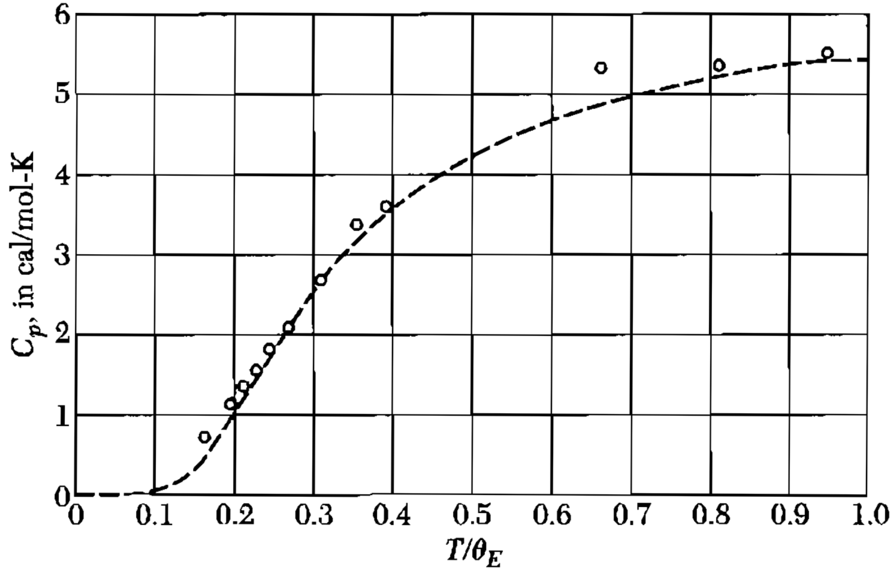
- Varmarýmdin er þá

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nk_\mathrm{B}\left(\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}\right)-1}$$

- Í Einstein líkaninu er þetta framlag N eins sveifla til varmarýmdar þéttefnis

- Í þremur víddum þarf að skipta á N með $3N$
- Við há hitastig stefnir C_V á $3Nk_\mathrm{B}$, sem er Dulong og Petit gildið
- Við lægri hitastig fellur varmarýmdin með $\exp(-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T)$, tilraunir sýna að hegðunin er T^3 eins og Debye líkanið gefur

Líkan Einstein fyrir ástandsþéttleika



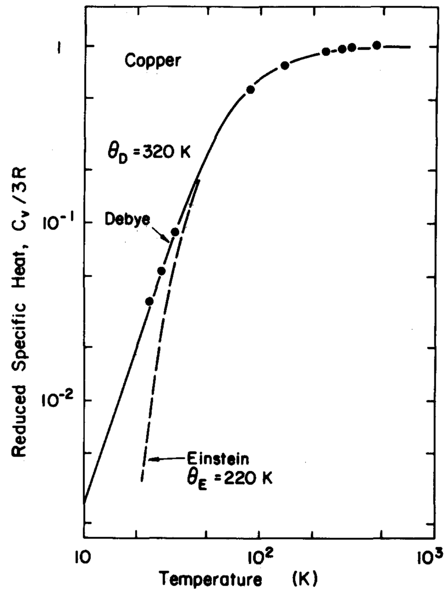
Frá Kittel (2005)

- Samanburður á mældum gildum fyrir demant og Einstein líkaninu þegar $\Theta_{\mathrm{E}} = 1320$ K
- Mynd þessi er úr tímamótaverki Einstein (1907)
- Hér er $3R \approx 5.96$

Líkan Einstein fyrir ástandsþéttleika

- Með líkan Einstein er hægt að útskýra nokkuð nákvæmlega hegðun varmarýmdar sem fall af hitastigi með aðeins einum parameter, tíðni Einstein ω_{D} (sem stundum er rituð sem Einstein hitastigið $\hbar\omega_{\mathrm{E}} = k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{E}}$)
- Fyrir flest þéttefni er ω_{E} lítil í samanburði við stofuhita þannig að lögmál Dulong og Petit heldur vel
- Fyrir demant er ω_{E} stórt í samanburði við stofuhita , svo að varmarýndin er lægri en gildi Dulong og Petit $3R$ við stofuhita
- Ástæðan er sú að tengi milli atóma í demanti eru sterk og massi kolefnisatóma lítill þannig að tíðnin $\omega = \sqrt{\kappa/M}$ er há

Líkan Einstein fyrir ástandsþéttleika



Frá Pohl (1987)

- Varmarýmd Cu sem fall af hitastigi.
- Samanburður á líkani Einstein og Debye.
- Athugið að líkan Debye hefur enga frjálsa parametera en í líkani Einstein er Einstein tíðnin ω_{E} frjáls parameter

Almennt um ástandsþéttleika

- Í þremur víddum er skipt á N og $3N$
- Stærstur hluti varmarýmdar þéttefnis stafar af hreyfingu atóma
- Líkön Boltzman of Einstein meðhöndla þessar sveiflur sem N eintóna sveifla
- Sígilt líkan Boltzmann gefur lögmál Dulong og Petit

$$C = 3Nk_{\mathrm{B}} = 3R$$

- Einstein líkanið er stundum notað sem nálgun fyrir ljósgreinina í hljóðeindalitrófum

Almennt um ástandsþéttleika

- Debye líkanið meðhöndlar sveiflur sem hljóðbylgjur án þess að til komi fitting parameters
  - $\omega = v|k|$, sem svipar til ljóss (en hér eru skautanir þrjár)
  - skömmtun er svipuð og fyrir ljós, sem lýst var af Planck
  - afskurður við hæstu tíðni $(\hbar\omega_{\mathrm{D}} = k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{D}})$ er nauðsynlegur til að enda með aðeins $3N$ frelsisgráður
  - gefur okkur Dulong og Petit gildið við há hitastig og $C \propto T^3$ við lág hitastig
- Málmar hafa í varmarýmdinni að auki (lítinn) lið sem er línulegur með T

$\Longrightarrow$ Dæmi 5.1.

$\Longrightarrow$ Dæmi 5.2.

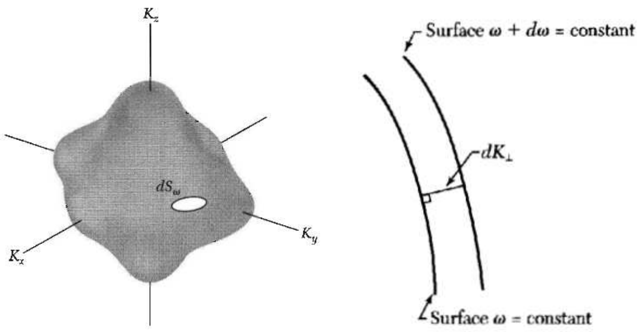
Almennt um ástandsþéttleika

- 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 $\omega + d\omega$

- Við viljum finna rúmmál þessarar skeljar



Frá Kittel (2005)

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 normall á yfirborðið $\omega =$ fasti og

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

þannig að

$$dS_\omega d\mathbf{q}_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_q \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_{\mathrm{g}}}$$

þar sem

$$v_{\mathrm{g}} = |\nabla_q \omega|$$

er stærð hneppishraða hljóðeindarinnar

Almennt um ástandsþéttleika

- Þá er

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

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

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

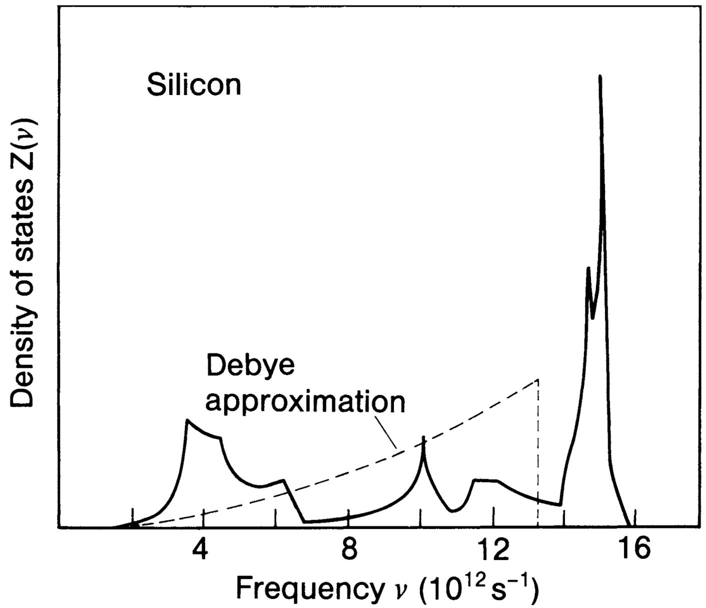
og tegrið er tekið yfir yfirborðið þar sem ω er fasti í **q**-rúminu

$\Longrightarrow$ Dæmi 5.3.

$\Longrightarrow$ Dæmi 5.4.

$\Longrightarrow$ Dæmi 5.5.

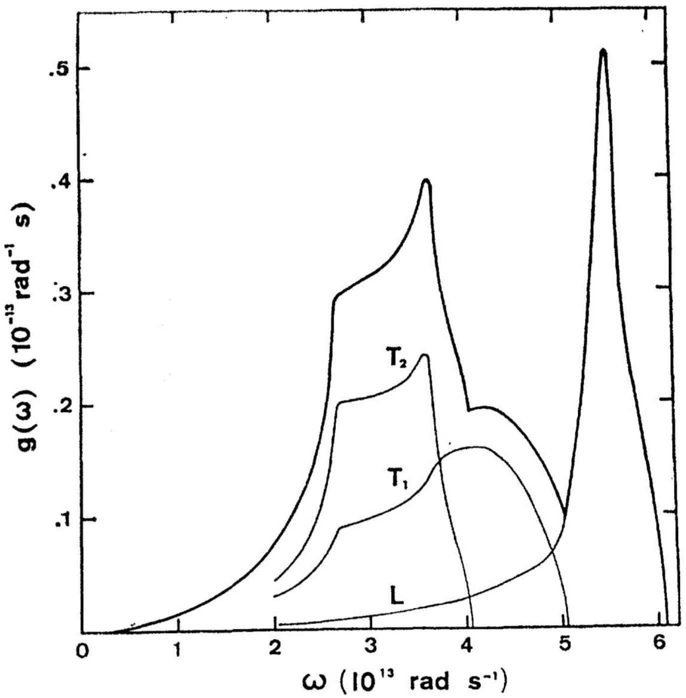
Almennt um ástandsþéttleika



Frá Ibach and Lüth (2009)

- Ástandsþéttleiki hljóðeinda í kísli.
- Brotna línan sýnir ástandsþéttleika sem fengist með nálgun Debye

Almennt um ástandsþéttleika



Frá Stedman et al. (1967)

- Ástandsþéttleiki 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

Varmaþennsla

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

$$\alpha = \frac{1}{\ell}\frac{\mathrm{d}\ell}{\mathrm{d}T}$$

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

$$\alpha_{\mathrm{V}} = 3\alpha = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

- Dæmigert gildi fyrir þéttefni er $10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$

Varmaþennsla

- 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 orka Helmholtz $F = U - TS$
- Frjálsa orku kerfis má rita sem fall af kórsummunni Z
$$F = -k_{\mathrm{B}} T \ln Z$$
þar sem
$$Z = \sum_i \exp\left(-E_i / k_{\mathrm{B}} T\right)$$
þar sem vísirinn i hleypur yfir öll mismunandi ástönd (skammtafræðileg)

Varmaþennsla

- Fyrir hreintóna sveifil

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

- Þannig að fyrir titring

$$F_\mathrm{s} = \frac{1}{2}\hbar\omega + k_\mathrm{B}T\ln\left[1-\exp\left(-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T\right)\right]$$

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

$$F = \Phi + \frac{1}{2}\hbar\omega + k_\mathrm{B}T\ln\left[1-\exp\left(-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T\right)\right]$$

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

Varmaþennsla

- 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
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$
þekkt sem quasi-harmonic nálgunin
- Ritum þá mættið
$$\Phi = \Phi_0(a_0) + \frac{1}{2}\kappa(a - a_0)^2$$
þar sem a_0 er staðsetning minnstu orku κ er kraftstuðull

Varmaþennsla

- Einnig

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

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

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

  sem gefur sambandið milli færslu og hitastigs

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

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

Varmaþennsla

- Þá er línulegur varmaþennslustuðull

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

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

$$\alpha = \frac{1}{a_0}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}T} \longrightarrow \alpha_V = \frac{1}{V}\frac{\partial V(T)}{\partial T}$$

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

Varmaþennsla

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

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

er rýmisfjöðrunarstuðull

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

- Við lág hitastig er

$$\alpha_V \propto T^3$$

og við há hitastig er $\alpha_V =$ fasti

Varmaþennsla

- Fyrir margar kristallagerðir er Grüneisen talan

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

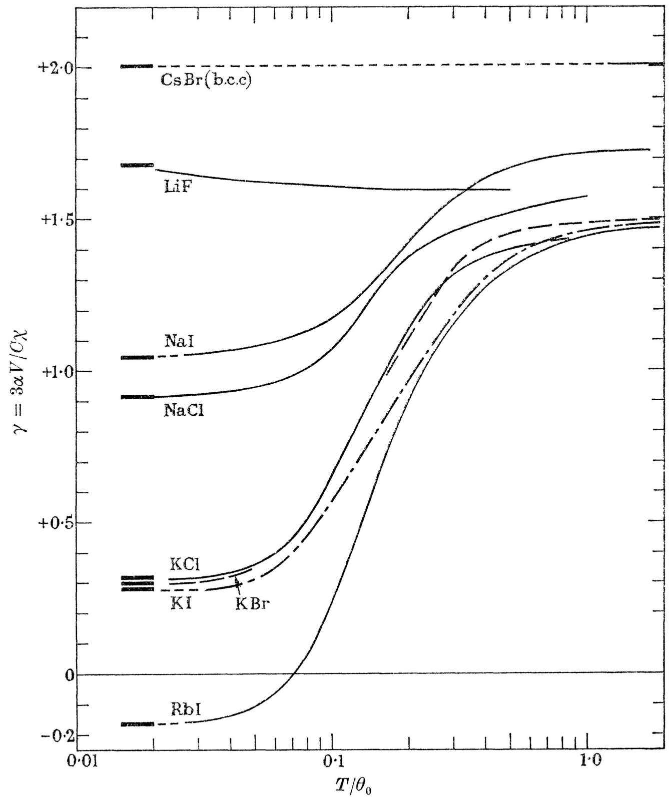
  aðeins mjög veikt háð tíðninni $\omega(\mathbf{q}, j)$

- 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

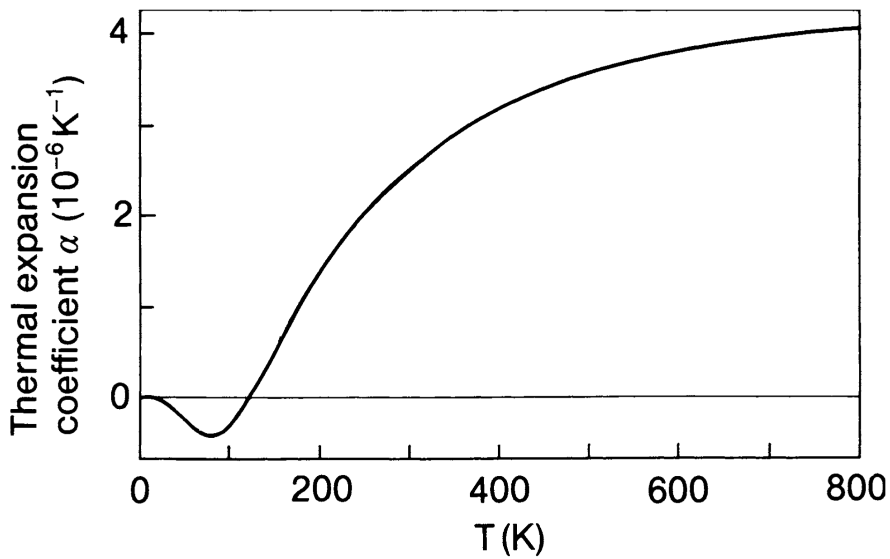
Varmaþennsla



Frá White (1965)

- Grüneisen stuðullinn sem fall af hitastigi fyrir nokkra kristalla

Varmaþennsla



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 þéttefnis er skilgreindur með tilliti til æstæðs flæðis varma eftir langri stöng með hitastigli $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$

$$j_V = -\kappa \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

  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

- Útfrá 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 $\langle \ldots \rangle$ 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

$$\Delta T = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\lambda_x = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}v_x\tau$$

  þar sem τ er meðaltími á milli árekstra

Varmaleiðni

- Heildar orkuflæðið er þá

$$j_V = -n\langle v_x^2\rangle C\tau\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = -\frac{1}{3}C\langle v^2\rangle\tau\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

og ef v er fasti (fyrir hljóðeindir)

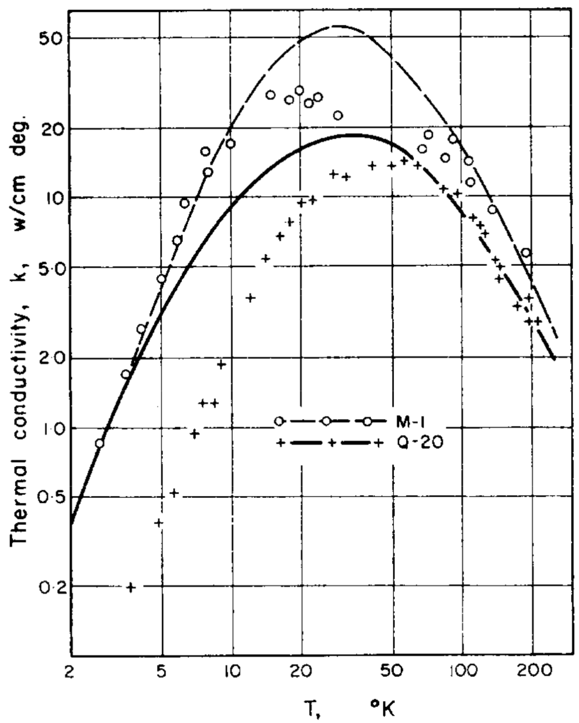
$$j_V = -\frac{1}{3}Cv\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

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

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

$\Longrightarrow$ Dæmi 5.6.

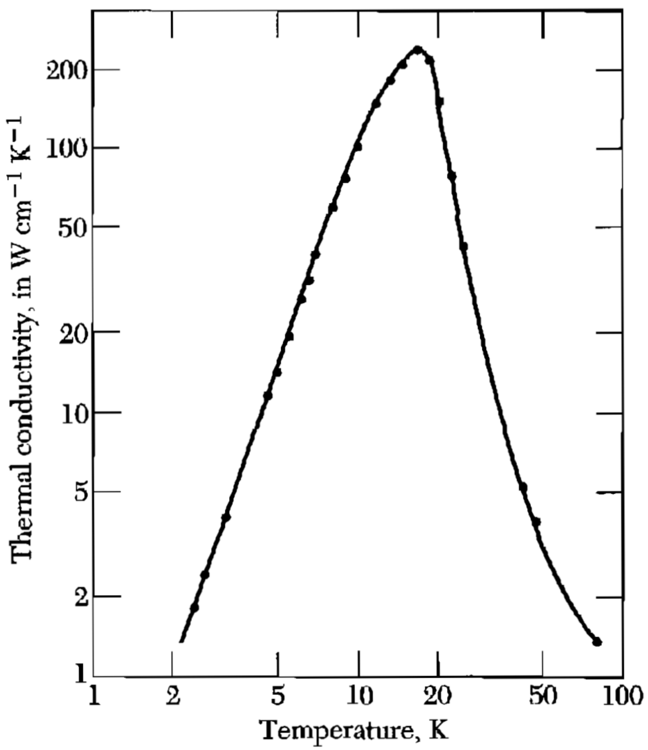
Varmaleiðni



Frá Thompson and Younglove (1961)

- Varmaleiðni kísils sem fall af hitastigi

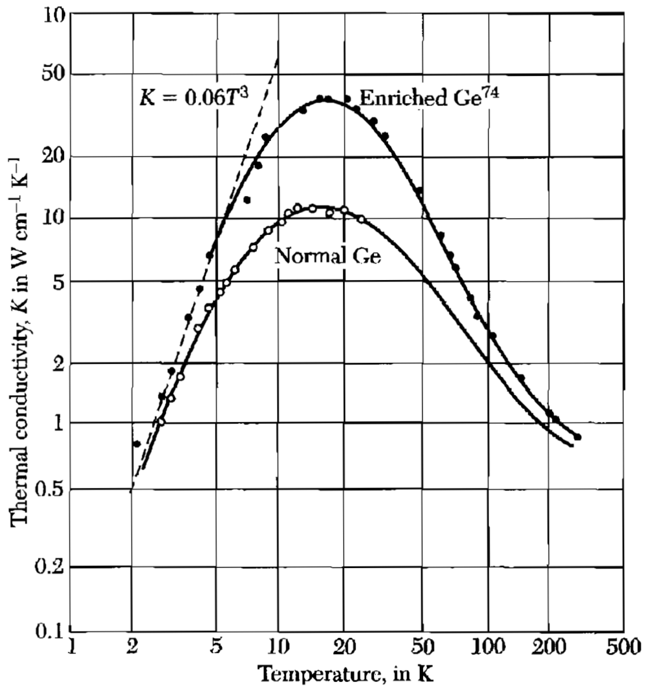
Varmaleiðni



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) og kafla 2 hjá Simon (2013). Sambærileg umfjöllun er í kafla 5 hjá Ibach and Lüth (2009). Frumheimildirnar fyrir þessum útleiðslum eru Einstein (1907) og Debye (1912).

Heimildir

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

Einstein, A. (1907). 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.