

2007-10-08

Värmekapacitet hos fasta ämnen

Ett fast ämne består av atomer, som kan vibrera runt jämviktspositioner.

Figur 1.

Vibration (klassiskt):

$$\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} \kappa x^2$$

där κ är fjäderkonstanten.

Energien: $\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT$ från ekvipartition.

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_x + \bar{\varepsilon}_y + \bar{\varepsilon}_z = 3kT$$

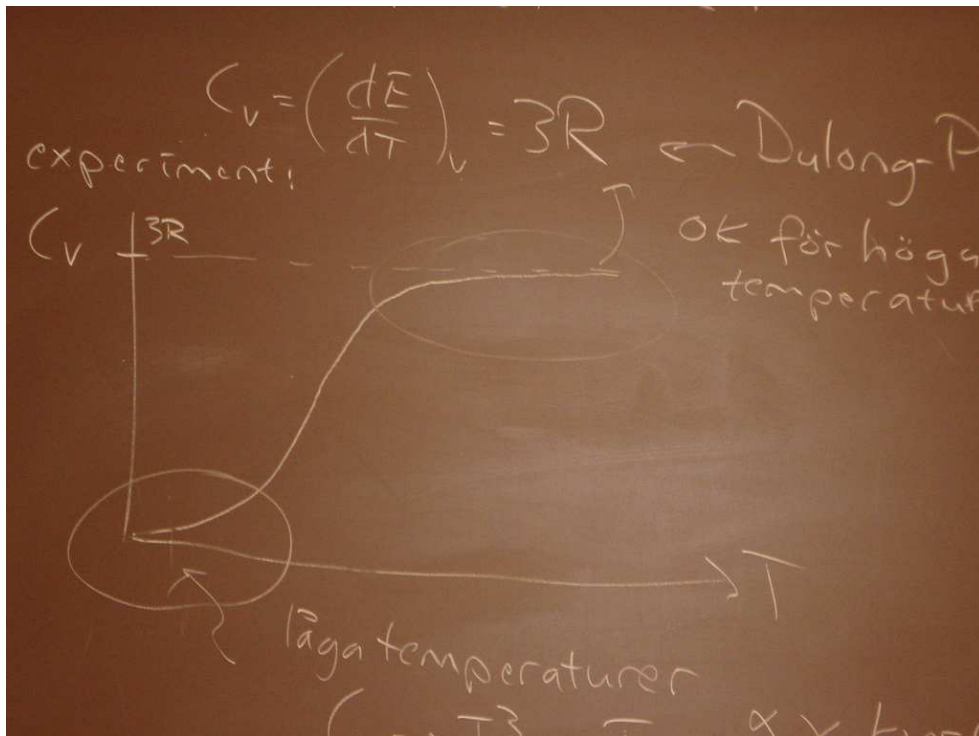
per mol:

$$\Rightarrow E = N_A \cdot 3kT = 3RT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3R$$

(Detta är Dulong-Petits lag. OK för höga temperaturer.)

Experiment:



Figur 2.

För låga temperaturer: $C_V = \alpha T^3 + \gamma T$ där α och γ är konstanter ($\gamma \neq 0$ endast för metaller).

Einstein (1907): vibrationerna är kvantiserade, ekvipartition inte OK för låga temperaturer. Antag att varje atom utför oberoende vibrationer runt jämviktsläget. Harmonisk oscillator: $\varepsilon_r = \hbar\omega \left(r + \frac{1}{2}\right)$, $r \in \mathbb{N}^0$, $\omega_E = \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$.

Vi har $3 N_A$ harmoniska oscillatorer med frekvens ω_E , där värdet på ω_E är materialberoende. Beräkna Z :

$$Z = (Z_1)^{3N_A} \quad \text{där} \quad Z_1 = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_E\left(\frac{1}{2}+r\right)}$$

(här inget $\frac{1}{N!}$, ty oscillatorerna är särskiljbara).

$$\begin{aligned} Z_1 &= e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E} \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_E r} = \left[x = \beta\hbar\omega_E = \frac{\hbar\omega_E}{kT} = \frac{T_E}{T}, \text{ där } T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k} \right] = \\ &= e^{-\frac{1}{2}x} \sum_{r=0}^{\infty} (e^{-x})^r = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}} \end{aligned}$$

Energi per oscillator:

$$\bar{\varepsilon}_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = \frac{1}{2} \hbar\omega_E + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1}$$

$$T \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0: \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \hbar\omega_E + \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} \hbar\omega_E + kT.$$

$$T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty: \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \hbar\omega_E.$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dE}{dT} = [E = 3 N_A \bar{\varepsilon}] = \frac{dE}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \cdot \frac{dE}{d\beta} = \\ &= -\frac{3 N_A}{kT^2} \left(\frac{\hbar\omega_E}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} (-\hbar\omega_E e^{\beta\hbar\omega_E}) \right) = \dots = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned}$$

där $x = \beta\hbar\omega_E = T_E/T$ där T_E är Einsteintemperaturen.

För höga temperaturer: $x \ll 1$, d.v.s. $T \gg T_E$. $C_V \rightarrow 3R$.

För låga temperaturer: $x \gg 1$, d.v.s. $T \ll T_E$.

$$C_V \rightarrow 3R x^2 e^{-x} = 3R \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-T_E/T} \rightarrow 0 \quad \text{då } T \rightarrow 0.$$

T_E uppskattas genom passning till experiment:

diamant: $T_E \approx 1200$ K

aluminium: $T_E \approx 240$ K

bly: $T_E \approx 70$ K.

Kan också uppskattas via $T_E = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{K}{m}}$, där K kan uppskattas ur mekaniska egenskaper.

C_V för låga temperaturer:

$C_V \sim e^{-T_E/T}$ från Einsteinmodellen. Experiment säger $C_V \sim T^3$.

Problemet är att vi antar att atomerna vibrerar oberoende av varandra. Lös istället problemet med kopplade atomer:

Figur 3.

Ger $3 N_A$ harmoniska oscillatorer med olika frekvens ω_α där $\alpha = 1, \dots, 3 N_A$. (Kvantiserade gittervibrationer kallas *fononer*.)

$$\Rightarrow E = \sum_{\alpha}^{3 N_A} \bar{\epsilon}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha} + \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \right)$$

(Einstien: $\omega_{\alpha} = \omega_E \forall \alpha$)

$$= \int \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha} + \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \right) f(\omega) d\omega$$

$f(\omega) d\omega$ = antal tillstånd i intervallet $[\omega, \omega + d\omega]$.

Tillståndstätheten:

Ofta har man (eller kan utveckla i) planvågslösningar $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t}$.

Schrödingerekvationen (i vakuum):

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = 0 \quad \Rightarrow \quad \hbar \omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Vågekvationen

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \nabla^2 u$$

$$\omega^2 = v^2 k^2, \quad \omega = v |\mathbf{k}|$$

Man antar periodsika randvillkor:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z)$$

där L är linjära dimensionen.

Figur 4.

$$e^{ik_x x} = e^{ik_x(x+L)} = e^{ik_x x} e^{ik_x L} \quad \Rightarrow \quad k_x L = 2\pi n, \quad n \text{ heltal.}$$

$$\Rightarrow \quad k_x = \frac{2\pi}{L} \cdot n$$

Antal tillstånd i $[k_x, k_x + dk_x]$?

$$f(k_x) dk_x = \frac{dk_x}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)} = \frac{L}{2\pi} dk_x$$

Antal tillstånd i $dk_x dk_y dk_z$:

$$f(\mathbf{k}) d^3 k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 k$$

Antal tillstånd i $[k, k + dk]$ där $k = |\mathbf{k}|$:

$$f(k)dk = \int_{\substack{\text{sfären med} \\ \text{radie } k}} f(\mathbf{k})d^3k = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

speciellt: EM-vågor i vakuum:

$$\frac{\partial^2 \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \boldsymbol{\varepsilon}$$

där $\boldsymbol{\varepsilon}$ är elektriskt fält. $\nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0 \rightarrow 2$ polarisationsriktningar. $\omega = ck$

Tillståndstäthet (2:an p.g.a. två polarisationsriktningar):

$$f(\omega)d\omega = 2 f(k)dk \Big|_{k=\frac{\omega}{c}} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

Ljudvågor: samma som EM-vågor med 3 polarisationsriktningar (och i princip olika hastigheter i olika riktningar):

$$f(\omega)d\omega = 3 \cdot f(k)dk \Big|_{k=\frac{\omega}{v_s}} = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_s^3}$$

där v_s är ljudhastigheten.

Detta gäller bara vid låga frekvenser, sätt stopp vid någon frekvens ω_D (Debye-frekvensen):

$$\int_0^{\omega_D} f(\omega)d\omega = 3 N_A$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \cdot \frac{1}{3} \omega_D^3 = 3 N_A$$

$$\Rightarrow \omega_D = 6\pi^2 \frac{N_A}{V} v_s^3$$

Nu kan vi räkna ut E !:

$$\int_0^{\omega_D} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \frac{3V}{2\pi v_s^3} \omega^2 d\omega$$

Skriv $T_D = \hbar \omega_D / k$ (Debye-temperatur). $x_D = T_D / T$

$$\Rightarrow E = \dots = \frac{9}{8} R T_D + \frac{9 R T}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \dots = 3 R \left(\frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right)$$

Höga T : $T \gg T_D$: $x_D \ll 1$:

$$\int_0^{3x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \rightarrow \frac{1}{3} x_D^3$$

Låga T : $T \ll T_D$, $x_D \rightarrow \infty$:

$$C_V \sim x_D^{-3} = \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

Korrekt lågtemperaturbeteende.