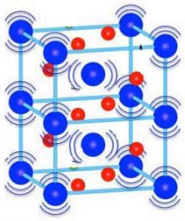
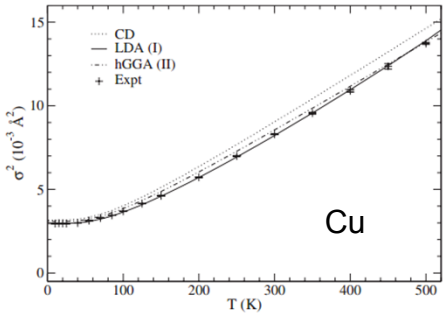
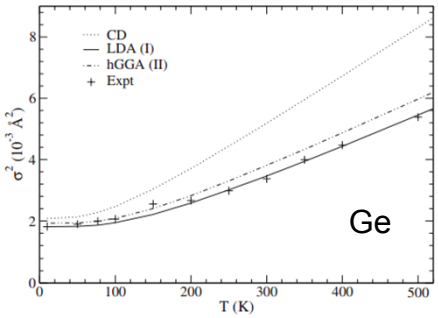
Szilárd testek fajhője



Zérusponti rendezetlenség (fluktuáció):

PHYSICAL REVIEW B **76**, 014301 (2007)





σ ≈ 0.04-0.05 Å

Szilárd testek fajhője

harmonikus oszcillátor szabadsági fokai

$$\frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}mv^2$$

Klasszikus tárgyalásmód (harmonikus közelítés)

3N db független oszcillátor → ekvipartíció tétel → $U = 3N * 2 * \frac{1}{2} k_B T = 3Nk_B T$

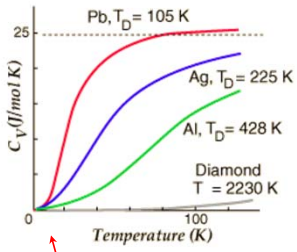
oszcillátorok száma

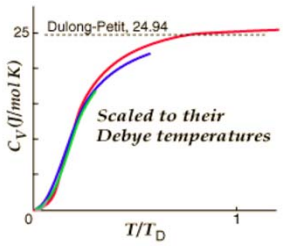
ekvipartíció tétel: az egy szabadsági fokra jutó energia

a fajhő nem függ a hőmérséklettől

$$c = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B$$

Kísérleti eredmények





$3Nk_B$ ← magas hőmérséklet **Dulong-Petit érték**

A klasszikus leírásmód koncepcionálisan hibás, amin nem lehet javítani egy-egy konkrét rendszer jobb közelítésével (pl. anharmonikus tagok figyelembe vételével).

alacsony hőmérsékleten univerzális T-függés $c \propto T^3$

Az alacsony hőmérsékletű viselkedés univerzális, megértéséhez már kvantummechnaikai tárgyalás kell.

Statisztikus fizikai megfontolások

Legyen egy ε energiájú állapot valószínűsége $f = f(\varepsilon)$ $\int_0^\infty f(\varepsilon)d\varepsilon = 1$

független alrendszerek

ε_1 ε_2 együttes rendszer → ε_1 ε_2

f_1 f_2 f_1 f_2

$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

$f = f_1 f_2$

$$f(\varepsilon) = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z}$$

β és Z
a függvény
két paramétere

Diszkrét energiaspektrum esetén
Az m-edik állapot valószínűsége

$$f_n = f(\varepsilon_n) = \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{Z} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_n}}{\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n}}$$

Az energia várható értéke:

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum_n^n \varepsilon_n f_n$$

Harmonikus oszcillátor (kvantummechanika):

$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ azaz $\langle\varepsilon\rangle = \sum_n \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) f_n$ ahol $f_n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega n}}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega n}}$

Harmonikus oszcillátor (kvatummechanika):

$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ azaz $\langle\varepsilon\rangle = \sum_n \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) f_n$ ahol $f_n = \frac{e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)}} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega n}}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega n}}$

Az energia várható értéke:

ε

$\langle\varepsilon\rangle = \sum_n \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) f_n = \hbar\omega\left[\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right]$ ahol $\langle n\rangle = \sum_n n f_n$

egy oszcillátor: az n-edik nívó betöltési valószínűsége

sok oszcillátor: az n-edik nívó átlagos betöltöttsége

$$\langle n\rangle = \sum_n n f_n = \frac{\sum_n n e^{-\beta\hbar\omega n}}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega n}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial s}\sum_n e^{-sn}}{\sum_n e^{-sn}} = -\frac{\partial}{\partial s}\ln\sum_n \left(e^{-s}\right)^n = \frac{\partial}{\partial s}\ln\left(1 - e^{-s}\right) = \frac{e^{-s}}{1 - e^{-s}} = \frac{1}{e^s - 1}$$

$s = \beta\hbar\omega$ segédváltozó

Bose-Einstein eloszlásfüggvény $= \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$

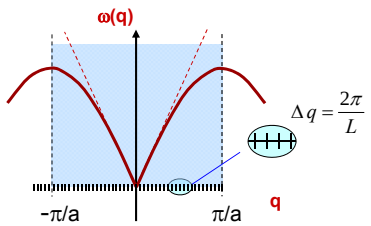
$$\langle\varepsilon\rangle = \hbar\omega\left[\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right] = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Klasszikus határeset (ekvipartíció tétel)

$$U\Big|_{\hbar\to 0} = \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} = \frac{1}{\beta} \longrightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Szilárd testek fajhőjének Debye-modellje

kvatummechanikai leírás (1 dimenzió)



Az energia:

Bose-Einstein statisztika

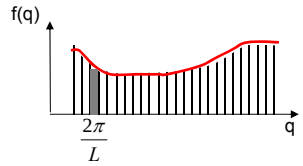
$$U = \sum_q \hbar\omega(q) \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(q)} - 1} + U_0$$

rezgési módus energiája

rezgési módus betöltöttsége

$$U = \int g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + U_0$$

Összegzésből integrálásra való áttérés tetszőleges f(q) függvényre



$$\sum_q f(q) = \frac{L}{2\pi} \int f(q)\, dq = N(q) \int f(q)\, dq$$

q helyett frekvencia szerinti integrálásra való áttérés

$$\int f(\omega(q))\, N(q) dq = \int f(\omega)\, g(\omega) d\omega$$

mivel az állapotsűrűség definiciója (1 dimenzió):

$$N(q)dq = g(\omega)d\omega$$

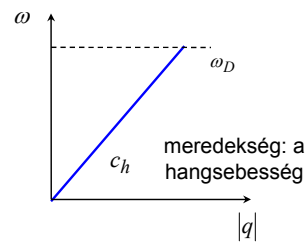
3 dimenzióban:

$$N(\vec{\mathbf{q}})d^3\mathbf{q} = g(\omega)d\omega$$

Szilárd testek fajhőjének Debye-modellje

Debye-modell feltevései (3 dimenzió):

1. izotróp anyag, minden csak $|\mathbf{q}| = q$ -tól függ
2. lineáris diszperziós reláció ω_D -ig
3. módusok száma 3N (N az atomok száma)



rezgési módus energiája

Az energia:

Bose-Einstein statisztika

$$U = 3\int_0^{\omega_D} g(\omega)\, \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + U_0$$

állapotsűrűség

fonon ágak száma

$$N_s(\mathbf{q})d^3\mathbf{q} = g_s(\omega)d\omega$$

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = g_s(\omega)d\omega$$

$$\boxed{g_s(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} q^2 \left(\frac{d\omega}{dq}\right)^{-1} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_h^3}}$$

ω_D megválasztása

$$3N = 3\int_0^{\omega_D} g_s(\omega) d\omega \qquad \omega_D = c_h \sqrt[3]{\frac{6\pi^2}{V} N}$$

3-szor annyi különböző rezgési módus, mint ahány darab atomból áll a lánc

Debye-modell (3 dimenzió):

ω_D heyes megválasztása biztosítja a szabadsági fokok számának megfelelő klasszikus határértéket

Az energia:

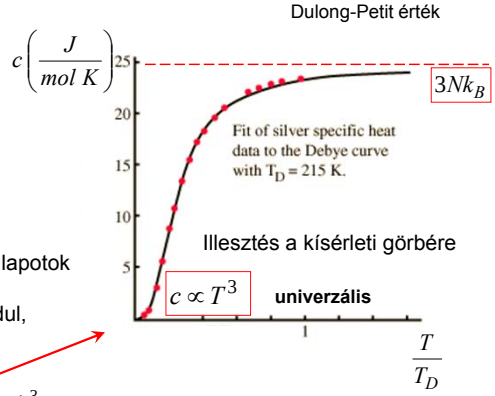
$$U = 3\int_0^{\omega_D} \frac{V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{c_h^3}\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}d\omega \quad + U_0$$

A fajhő:

$$\boxed{c = \frac{dU}{dT} = 9Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\left(e^x-1\right)^2}dx}$$

Debye-hőmérséklet: $k_B T_D = \hbar\omega_D$

magas hőmérséklet
Dulong-Petit érték



Illesztés a kísérleti görbére

Az alacsony hőmérsékleten a nagy energiájú állapotok betöltöttsége eltűnik, a kis energiájú fononok diszperziós relációja pedig mindig lineárisan indul, ezért univerzális a T→0 viselkedés.

$$c_{T\to 0} = \frac{12\pi^4}{5}Nk_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

Fajhő – általános eset (egyatomos kristály)

Az energia:

$$U = \sum_{s=1}^{3}\sum_{\mathbf{q}=1}^{N}\hbar\omega_s(\mathbf{q})\left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q})}-1}+\frac{1}{2}\right) = \sum_{s=1}^{3}\int\frac{V}{(2\pi)^3}d^3\mathbf{q}\ \hbar\omega_s(\mathbf{q})\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q})}-1} \quad + U_0$$

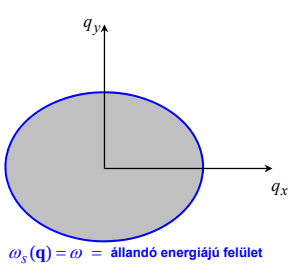
$$U-U_0 = \sum_{s=1}^{3}\int\frac{V}{(2\pi)^3}d^3\mathbf{q}\ \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q})}-1}\underbrace{\int d\omega\,\delta(\omega-\omega_s(\mathbf{q}))}_{\text{1-gyel való szorzás}} = \sum_{s=1}^{3}\int d\omega\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\underbrace{\int\frac{V}{(2\pi)^3}d^3\mathbf{q}\ \delta(\omega-\omega_s(\mathbf{q}))}_{g_s(\omega)}$$

$$U-U_0 = \sum_{s=1}^{3}\int d\omega\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}g_s(\omega)$$

A fajhő:

$$\boxed{c = \frac{d}{dT}\int d\omega\,\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}g(\omega)}\ \text{, ahol} \quad g(\omega) = \sum_{s=1}^{3}g_s(\omega)$$

Az állapotsűrűség számolása:



$\omega_s(\mathbf{q}) = \omega$ = állandó energiájú felület

$$N_{TOT} = \sum_{s=1}^{3}\sum_{\mathbf{q}=1}^{N}\Theta(\omega-\omega_s(\mathbf{q}))$$

$$= \sum_{s=1}^{3}\int d^3\mathbf{q}\,\frac{V}{(2\pi)^3}\Theta(\omega-\omega_s(\mathbf{q}))$$

$$= \sum_{s=1}^{3}\int d\omega\, g_s(\omega)$$

$$\frac{dN_{TOT}}{d\omega} = \sum_{s=1}^{3}\int d^3\mathbf{q}\,\frac{V}{(2\pi)^3}\delta(\omega-\omega_s(\mathbf{q}))$$

$$= \sum_{s=1}^{3}g_s(\omega) = g(\omega)$$

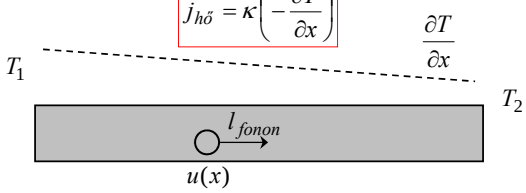
Szilárd testek hővezetése (fonon)

$$j_{hő} = \kappa\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$

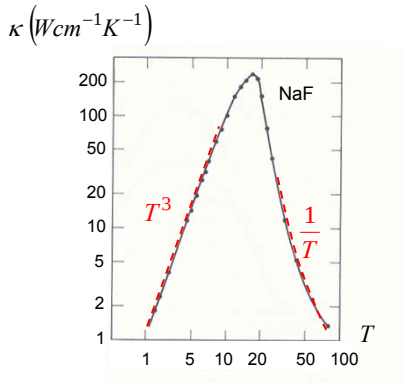
$u(x)$ termikus energia (helyfüggő)

l_{fonon} szabad úthossz

c_{hang} hangsebesség



$$j_{hő} \sim c_{hang}\, u(x - l_{fonon}) \approx -c_{hang}\frac{\partial u}{\partial x} l_{fonon} \approx -c_{hang}\underbrace{\frac{\partial u}{\partial T}}_{c_{hő}}\frac{\partial T}{\partial x} l_{fonon}$$



$$\kappa \sim c_{hő}\, c_{hang}\, l_{fonon}$$

T^3 → alacsony hőmérsékleten

$\frac{1}{T}$ → magas hőmérsékleten

→ hőmérséklettől független