3.7. Toplinski kapacitet kristalne rešetke

Znamo: Svaka jedinična ćelija sadrži *N/G* atoma i ukupan broj titranja rešetke je tri puta veći od broja atoma u ćeliji, tj. *3N/G*. Tri titranja su akustična, a 3(*N/G*–1) optička. Za cijeli kristal sa *G* kristalnih ćelija, imamo 3*G* akustička titranja i 3*G(N/G*-1) optičkih.

Toplinskom kapacitetu pridonosit će optička i akustička titranja

$$C_V = C_{Vo} + C_{Va}$$

Za optička titranja uzimamo Einsteinov model ($\omega = \omega_o$), a za akustička Debye-ov.

Po definiciji $C_V = \dfrac{\partial U}{\partial T}$ a energija linearnog harmoničkog osilatora

odnosno unutarnja energija iznosi $\overline{E}_{HO}(T) = \dfrac{\hbar\omega}{2} + \dfrac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1}$

Deriviranje dobivamo (IZRAČUNATI, **Zadatak 8**.)

$$\Rightarrow \frac{d\overline{E}}{dT} = K\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1\right)^2}$$

Slijedi za cijeli kristal:

Optički doprinos:

$$C_{Vo} = 3KG(\frac{N}{G} - 1)\left(\frac{\hbar\omega_o}{KT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}} - 1\right)^2}$$

Dok za akustički doprinos moramo množiti s 3 i sumirati po svim valnim vektorima

$$C_{Va} = 3K\sum_{\vec{k}}\left(\frac{\hbar\omega}{KT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1\right)^2}$$

podijelimo s G i pređimo sa sume na integral

$$\frac{C_{Va}}{G} = 3K\frac{\int(\frac{\hbar\omega}{KT})^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{KT}} - 1)^2} d^3k}{\int d^3k}$$

integracijsko područje aproksimiramo s kuglom radiusa k_m

$$\int d^3k = \frac{4\pi}{3}k_m^3$$

i koristimo vezu $\omega = v_o k$

i integral u brojniku postaje

Nova varijabla $\frac{\hbar\omega}{KT} = x$, uočiti da je $\omega_{mak} = v_o k_{mak,}$, uvesti Deb. temp. $\hbar\omega_{mak} = K\theta$

Dobiva se (IZRAČUNATI, **Zadatak 9.**)

$$C_{Va} = 9KG\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

Ukupni toplinski kapacitet je $C_V = C_{Vo} + C_{Va}$

$$C_V = 3KG\left[(N - G)\left(\frac{\hbar\omega_o}{KT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}} - 1\right)^2} + 3G\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}\right]$$

Diskutirajmo relaciju za visoke i niske temperature

$$C_V = 3K\left[(N - G)\left(\frac{\hbar\omega_o}{KT}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}} - 1\right)^2} + 3G\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}\right]$$

a) Visoke temperature $KT \triangleright\triangleright \hbar\omega_o$ $e^x \approx 1 + x \Rightarrow \frac{1+(x\approx 0)}{(1+x-1)^2} = x^{-2} \Rightarrow (\frac{KT}{\hbar\omega})^2$

$$\left[\int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}\right] = \int_0^{\theta/T} x^2 dx = \frac{1}{3}\left(\frac{\theta}{T}\right)^3$$

$\Rightarrow C_V = 3K[(N-G)+G] = 3NK = 3R$

Dulong –Petitovo pravilo

b) Niske temperature $KT \triangleleft\triangleleft \hbar\omega_o$

$$\left[\frac{e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{KT}} - 1\right)^2}\right] \approx e^{-\frac{\hbar\omega_o}{KT}} \quad \text{i} \quad \left[\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}\right] = \frac{4\pi^4}{15} \Rightarrow C_V = 3K\left[(N - G)\left(\frac{\hbar\omega_o}{KT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_o}{KT}} + \frac{4\pi^4 G}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\right]$$

doprinos optičkih   doprinos akustičkih

$T \rightarrow$ O K $\Rightarrow C_V \rightarrow 0$ slaganje sa 3.ZT ; optički doprinos uslijed eksponencijalne funkcije trne mnogo brže prema nuli nego akustički s $T^3 \Rightarrow$ na vrlo niskim temperaturama

$$C_V = \frac{12\pi^4 KG}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

slaganje s eksperimentima