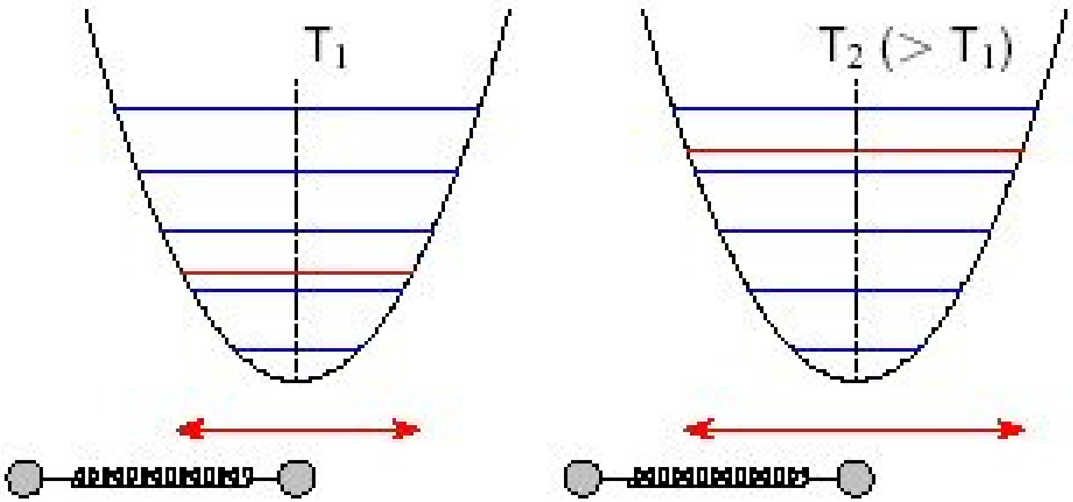
3.8. Toplinsko širenje kristala

Promjenom temperature tijela mijenjaju volumen.

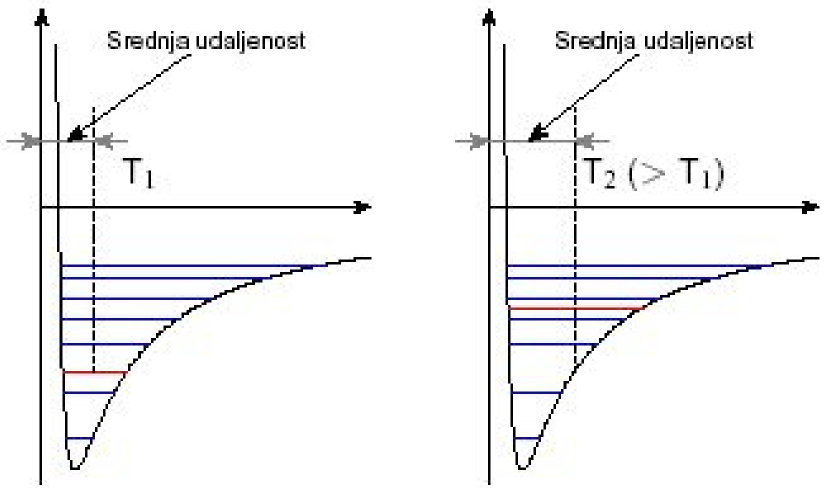
Tipično, volumen se povećava s povećavanjem temperature, ali postoje izuzeci (led).

Promjenu volumena nije moguće razumjeti unutar harmoničkog modela: amplituda titranja se povećava, ali srednja udaljenost (centar titranja) među atomima ostaje ista.



Da bi se moglo objasniti toplinsko širenje kristala potrebno je uzeti u obzir **prave sile** među atomima, a one nisu harmoničke.

Crvena linija prikazuje srednje područje titranja. Centar titranja označen sivom crtkanom linijom raste s porastom temperature.



r

r_o

Potencijalna energija harmoničkog oscilatora $E_p = \frac{M\omega^2}{2}(r-r_0)^2$

Da bi potencijalna energija harmoničkog oscilatora postala asimetrična oduzmimo asimetrični član A $(r-r_o)^3$, koji, da bi narušenje harmoničnosti oscilacije bilo slabo, mora biti manji pa apsolutnom iznosu od $\frac{M\omega^2}{2}(r-r_0)^2 \Rightarrow E_p = \frac{M\omega^2}{2}(r-r_0)^2 - A\,(r-r_o)^3$

i pripadna jednadžba gibanja je onda

$$M\ddot{r} = -\frac{\partial E_p}{\partial r} = -M\omega^2(r-r_o) + 3A(r-r_o)^2$$

Stavimo $q = r - r_o$

Stavimo $\quad q = r - r_o \quad \Rightarrow M\ddot{q} = -M\omega^2 q + 3Aq^2$ (*)

rješenje potražimo u obliku zbroja vremenski oscilirajuće komponente i konstantnog člana (ne ovisi o vremenu); $q_{osc}(t)$ *je* harmonički oscilirajuće rješenje; C mala korekcija

$$q = q_{osc}(t) + C \Rightarrow r - r_o = q_{osc}(t) + C \quad **$$

Srednja vrijednost energije harmoničkog oscilatora dvostruko je veća od srednje vrijednosti potencijalne energije harmoničkog osilatora, koja iznosi

$$\frac{M\omega^2}{2}(r - r_0)^2 \qquad \text{dakle} \quad \overline{E} = M\omega^2\,\overline{(q_{osc(t)} + C)^2}$$

nakon usrednjenja jednadžbe (*) uslijed

$$\overline{q}_{osc} = 0 \quad \overline{\ddot{q}}_{osc} = 0 \qquad 0 = -M\omega^2 C + 3A\,\overline{(q_{osc(t)} + C)^2}$$

te $\quad 0 = -M\omega^2 C + 3A\,\overline{E}/(M\omega^2)$ odnosno $\quad C \approx \frac{3A}{M^2\omega^4}\overline{E}$

Imamo iz ** $\quad \overline{r}(T) = r_0 + \frac{3A}{M^2\omega^4}\overline{E}$

Kako je toplinski kapacitet sustava N jednakih atoma

$$C_V = N \, \mathrm{d}\overline{E} / \mathrm{d}T$$

Koeficijent toplinskog širenja:

$$\alpha \equiv \frac{1}{r_0}\frac{d\overline{r}}{dT} = \frac{3A}{r_0 M^2 \omega^4}\frac{d\overline{E}}{dT} = \frac{3A}{r_0 N M^2 \omega^4} C_V$$

Ponašanje na niskim i visokim temperaturama

Niske temperature: Budući da $C_V \xrightarrow{T \to 0} 0$ (3. *zakon termodinamike*) slijedi:

$$\alpha \xrightarrow{T \to 0} 0$$

U donjem dijelu krivulje potencijalne energije krivulja je praktički simetrična i nema toplinskog širenja.

Na visokim temperaturama vrijedi Dulong-Petitovo pravilo

$$C_V = 3\ Nk_B$$

što daje konstantan koeficijent toplinskog širenja

$$\alpha \longrightarrow \frac{9A\ k_B}{r_0 M^2 \omega^4}$$

U granici visokih temperatura anharmonički efekti postaju suviše veliki te stoga i sam izvod (uzeli smo malu korekciju) više nije dobar.

3.9. Amplitude titranja

Amplitudu titranja možemo usporediti s konstantom rešetke:

$$\gamma = \frac{\sqrt{\overline{u^2}}}{a}$$

$\overline{u^2}$ srednja vrijednost kvadrata amplitude titranja međuatomskog razmaka.

γ je bezdimenzionalna veličina koja nam govori valjanosti hamoničke aproksimacije kod razmatranja atomskih gibanja u kristalu.

Srednju kvadratnu amplitudu titranja $\overline{u^2}$ možemo procijeniti iz srednje energije harmoničkog oscilatora:

$$\overline{u^2} = \frac{\overline{E}}{M\omega^2}$$

Prosječna/srednja energija jednodimenzijskog harmoničnog oscilatora (imali smo u pogl. 3.6. ‘’Fononi’’):

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

Uvrštavajući u izraz dobivamo:

$$\overline{u^2} = \frac{\hbar}{M\omega}\left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}-1}+\frac{1}{2}\right) \quad \text{odnosno} \quad \gamma = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}\left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{KT}}-1}+\frac{1}{2}\right)}$$

Veća atomska masa $\Rightarrow$ manje amplitude titranja

a)Vrlo niske temperature $\approx$ 0 K

prvi sumand pod korijenom je uslijed $k_B T \ll \hbar\omega$ ≈ 0,

preostaje (i uz M= 10^{-25} kg, ω= $10^{-13\ \mathrm{Hz}}$, a= 2•10^{-4})

$$\gamma = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \approx 3{,}6\ 10^{-4}$$

$\Rightarrow$ atomi titraju vrlo malim amplitudama, t.z. nul-oscilacije rešetke $\Rightarrow$ posljedica Heisenbergovih relacija neodređenosti

Povišenjem temperature parametar γ se povećava

b) Dovoljno visoke temperature

uslijed $k_B T \gg \hbar\omega$ možemo koristiti $e^x \approx 1 + x$

Što nam daje $k_B T/\hbar\omega + ½ =$ (½ možemo zanemariti)$= k_B T/\hbar\omega$

dakle $\gamma = \frac{1}{a\omega}\sqrt{\frac{k_B T}{M}} \approx 0{,}26$ (za T=2000K)

Kada γ postane dovoljno velik ($\approx$ 0,1) dolazi do taljenje kristala.

Taljenjem se razbija dugodosežno kristalno uređenje, ali još uvijek postoji kratkodosežno (u tekučinama).

Toplina taljenja troši se na entropijsku promjenu iz uređenog i manje uređeno stanje.