

Chemie a fyzika pevných látek – přednáška 10

TEPELNÉ VLASTNOSTI PEVNÝCH LÁTEK

Vlastnosti pevných látek

fyzikální vlastnost: odezva na určitý podnět, fyzikální rovnice definuje vztah mezi nimi

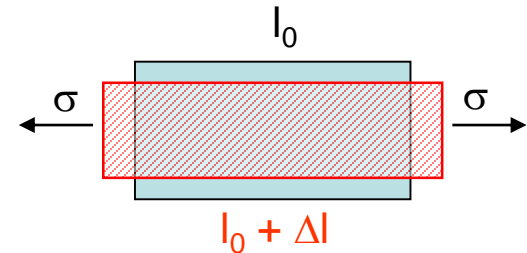
(fyzikální veličiny – skaláry, vektory, tenzory)

Příklad: elastická deformace izotropního pružného tělesa

(Hookův zákon) $\sigma = E \varepsilon$

tahové napětí $\sigma = F/A$ vyvolá deformaci $\varepsilon = \Delta l/l_0$

→ makroskopický projev



vlastnosti jsou důsledkem reálné struktury pevných látek (anizotropie, poruchy)

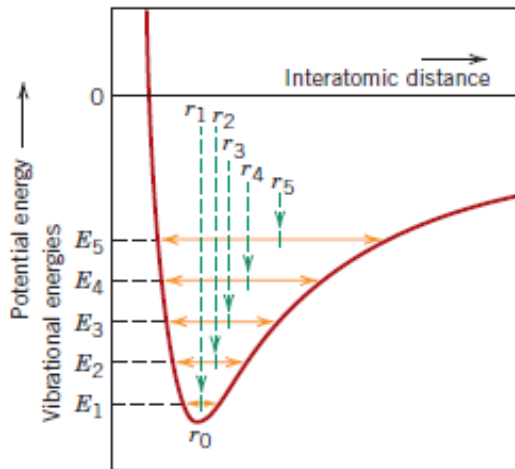
pevná látka = makroskopický systém tvořený velkým počtem různých mikročástic (atomy, elektrony, ...)

makroskopické veličiny představují časově střední hodnoty mikroskopických veličin → statistická fyzika

Mikrostav a makrostav systému

každá mikročástice má určitou energii (definovaná hybností a polohou vůči okolí
→ 6 parametrů: x, y, z, p_x, p_y, p_z)

mikrostav – rozmístění určitého počtu částic na energetické hladiny (přípustný stacionární kvantový stav systému)



energeticky totožné mikrostavy se liší pouze výměnou částic mezi energetickými hladinami, počet částic je stejný

makrostav – definován určitou hodnotou makroskopické veličiny (p, V, T, \dots)

daný makrostav lze realizovat velkým počtem mikrostavů, které se liší pouze rozdělením, energie systému je stejná

Statistická fyzika

exaktní výpočet energie systému – detailní informace o všech mikrostavech velkých souborů částic a interakcích mezi nimi → prakticky nemožné

statistická fyzika – **vlastnosti makroskopického systému vychází z vlastností mikročástic**

velký počet mikročástic v souboru → statistická povaha výsledku (makroskopické veličiny jsou časově středními hodnotami mikroskopických veličin)

předpoklad: všechny mikrostavy jsou stejně pravděpodobné

→ **hledá se takové rozdělení energie na jednotlivé částice systému, které daný makrostav realizuje největším počtem mikrostavů**

klasická statistika (Maxwellova-Boltzmannova) – částice tvořící systém jsou rozlišitelné (atomy)

kvantová statistika – částice nelze rozlišit

Fermiho-Diracova – částice s poločíselným spinem (*fermiony*, např. elektrony)

Boseho-Einsteinova – částice s celočíselným spinem (*bosony*, např. fotony)

Maxwellova-Boltzmannova statistika

system N nezávislých rozlišitelných atomů, dostatečně vzdálených od sebe, bez vzájemné interakce

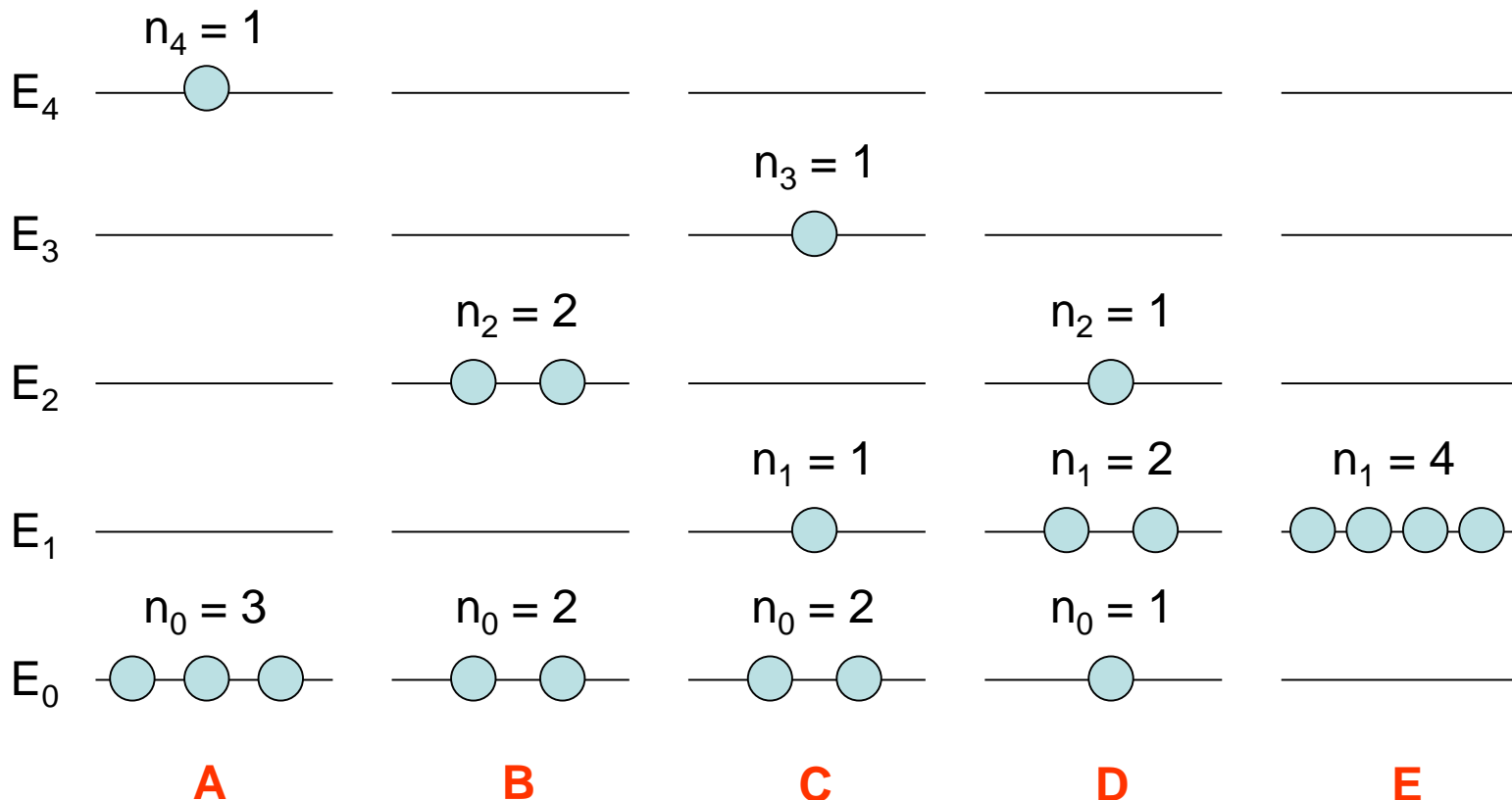
vnitřní energie systému $U = \sum_j n_j E_j$

E_j – energie jednoho atomu na hladině j ; n_j – počet atomů v energetickém stavu E_j (obsazovací číslo)

$$N = \sum_j n_j$$

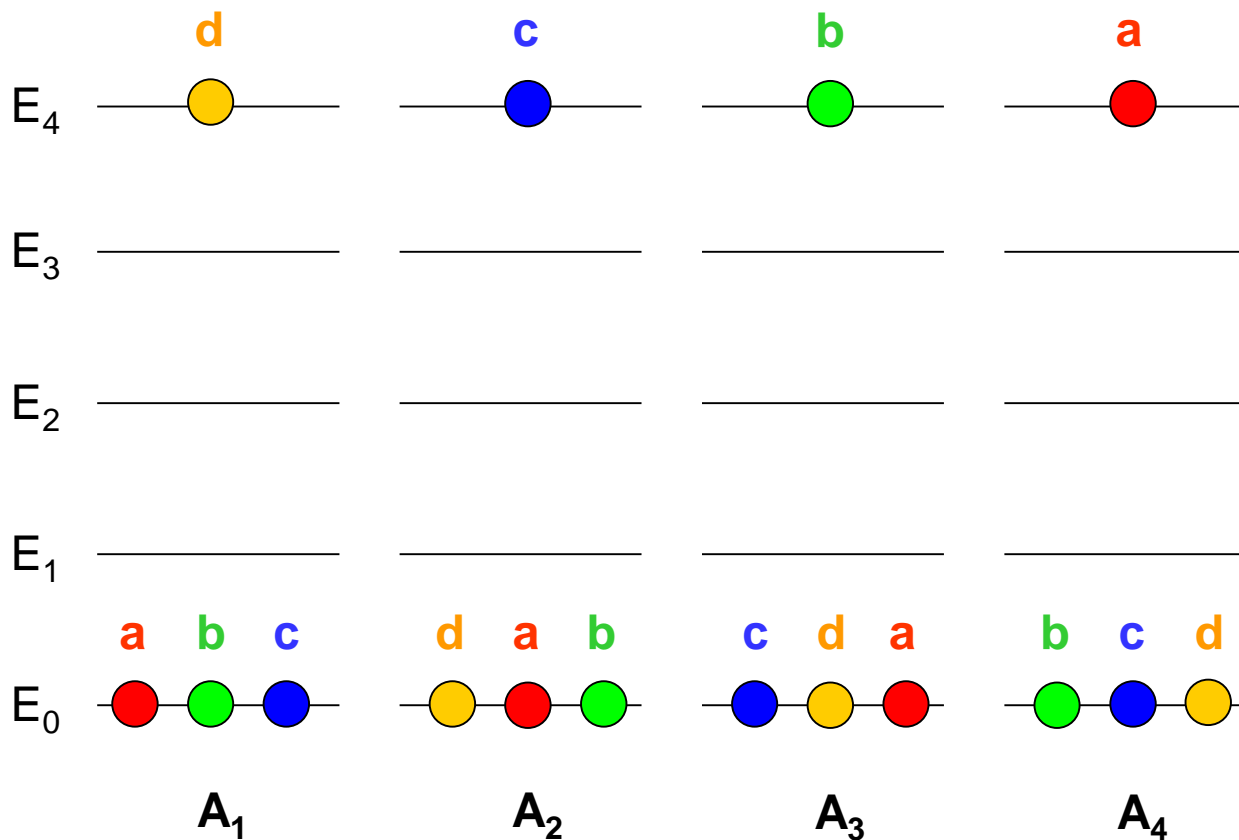
počet rozdělení N atomů na energetické hladiny je velmi vysoký, pravděpodobnost jednotlivých rozdělení ale není stejná!

Příklad: systém o vnitřní energii $U = 4$ tvořený 4 rozlišitelnými atomy jednoho druhu ($N = 4$), obsahuje 5 energetických hladin, rozdíl mezi sousedními hladinami je roven jedné ($E_0 = 0, E_1 = 1, E_2 = 2, E_3 = 3, E_4 = 4$), počet atomů na jedné energetické hladině není omezen



možná rozdělení energie v systému, makrostavu ($U = 4$) vyhovuje 5 rozdělení (A-E)

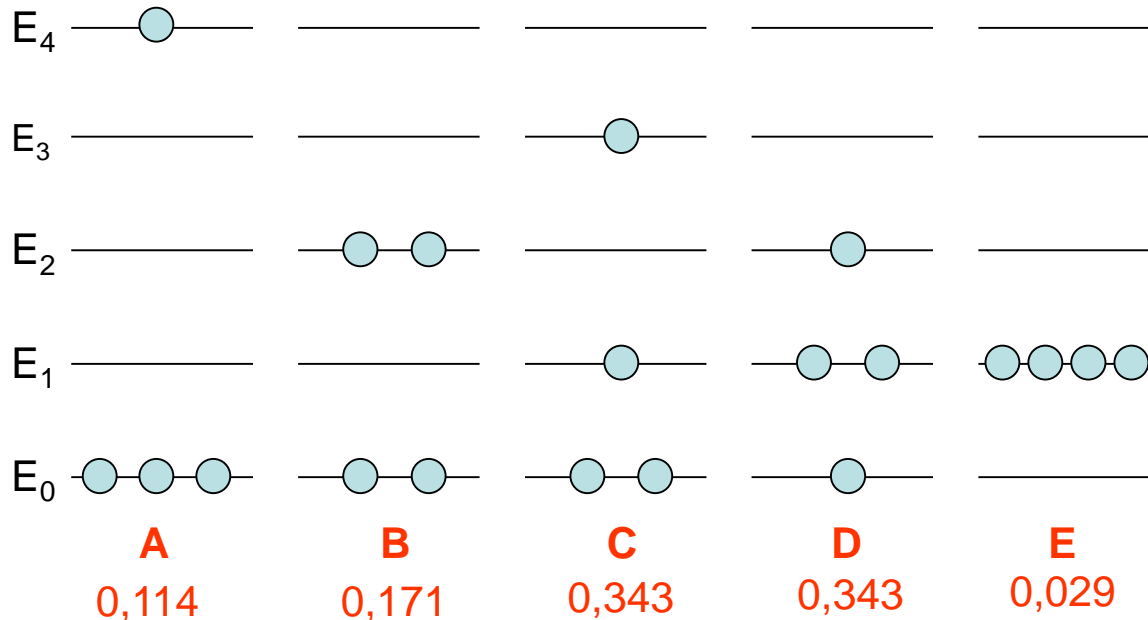
atomy jsou rozlišitelné, nutno vyřešit počet mikrostavů v jednotlivých rozděleních energie



rozdělení energie A odpovídají 4 mikrostavy (A_1 - A_4)

počet mikrostavů, jimiž lze uskutečnit určité rozdělení

$$W_m = \frac{N!}{\prod_j n_j!}$$



A: $W_m = \frac{4!}{1! 3!} = 4$

B: $W_m = 6$

C: $W_m = 12$

D: $W_m = 12$

E: $W_m = 1$

celkem 35 mikrostavů
v 5 rozděleních

pravděpodobnost výskytu
rozdělení v systému

$$P = \frac{W_m}{\sum W_m}$$

→ nejpravděpodobnější rozdělení C a D
(nejvyšší počet mikrostavů)

počet mikrostavů v jednotlivých rozděleních
→ Gaussova křivka

system s velkým počtem atomů ($\sim 10^{23}$) $\rightarrow \Sigma W_m \sim 10^{28}$, Gaussova křivka s extrémně úzkým a vysokým maximem, odpovídá nejpravděpodobnějšímu rozdělení mikrostavů

nalezení maxima W_m při zachování celkové energie a celkového počtu částic \rightarrow **určení n_j**

$$W_m = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad U = \sum_j n_j E_j \quad N = \sum_j n_j \quad (\text{vazné podmínky, } U \text{ a } N \text{ jsou konstanty})$$

(řešení s využitím Lagrangeovy metody neurčitých multiplikátorů – viz skripta)

\rightarrow **Maxwellova-Boltzmannova rozdělovací funkce (f_{MB})**

$$n_j = N \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)} = f_{MB} \quad \text{partiční funkce } Q = \sum_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

f_{MB} udává hodnotu obsazovacích čísel n_j pro energetické hladiny E_j při teplotě T pro nejpravděpodobnější rozdělení mikrostavů v systému

Tepelné vlastnosti pevných látek

→ odezva na působení tepelné energie

absorpce tepla → zvýšení teploty

tepelná kapacita

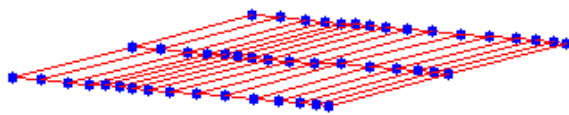
→ zvětšení objemu

tepelná roztažnost

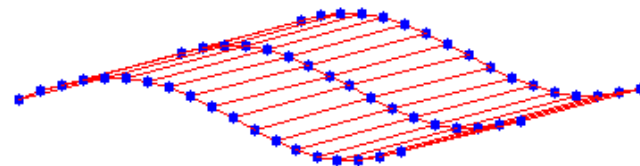
přenos tepla do oblastí s nižší teplotou

tepelná vodivost

→ vychází z tepelně-vibračního pohybu atomů kolem rovnovážných poloh
uspořádané vibrace atomů v krystalu → krystalem se šíří vlnění (poměrně
malé amplitudy, vysoké frekvence; kvantum energie vlnění = fonon)



podélné vlnění

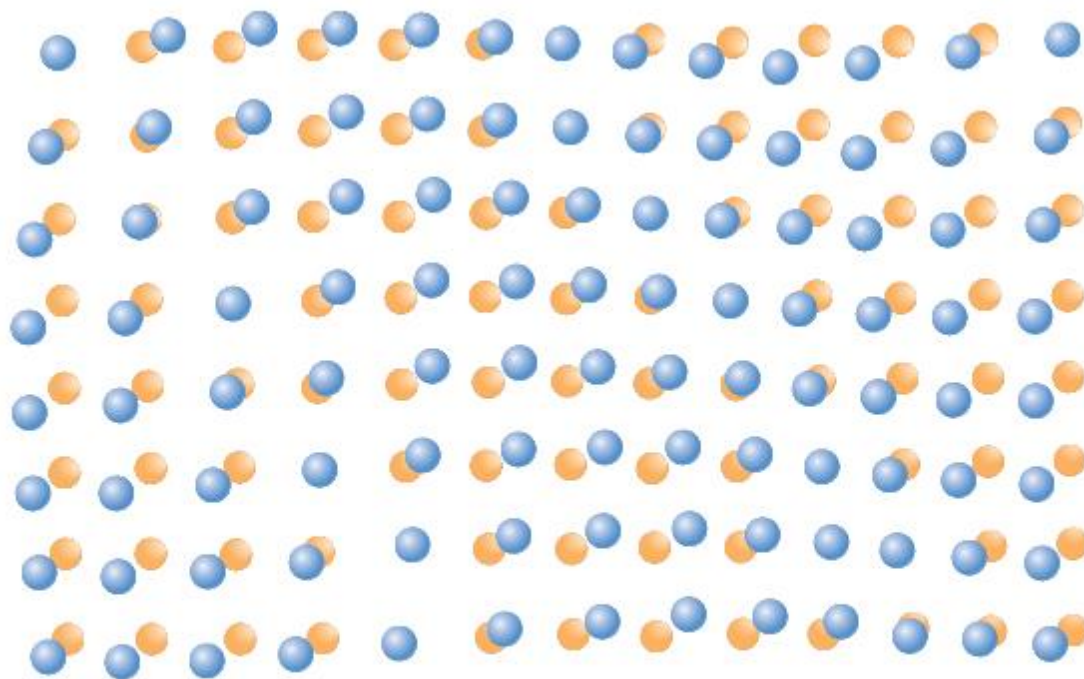
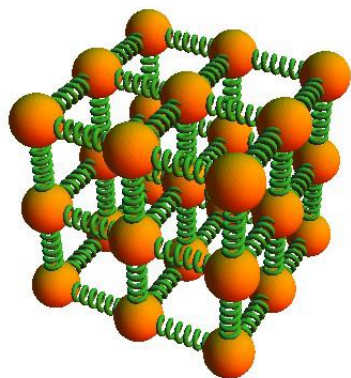


příčné vlnění

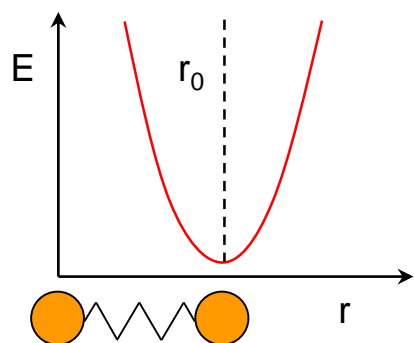
krystal složený z pravidelně uspořádaných atomů (harmonických oscilátorů)

oscilace atomů → minimální vlnová délka, kdy sousedící atomy mohou vůči sobě kmitat $\lambda_{min} = 2r_0$ a maximální frekvence vlnění $\nu_{max} = \nu_s/2r_0$

(ν_s – rychlost zvuku v pevné látce, $\nu_{max} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$)



- Normal lattice positions for atoms
- Positions displaced because of vibrations



šíření vln krystalovou mřížkou v důsledku vibračního pohybu atomů

Vibrační pohyb atomů

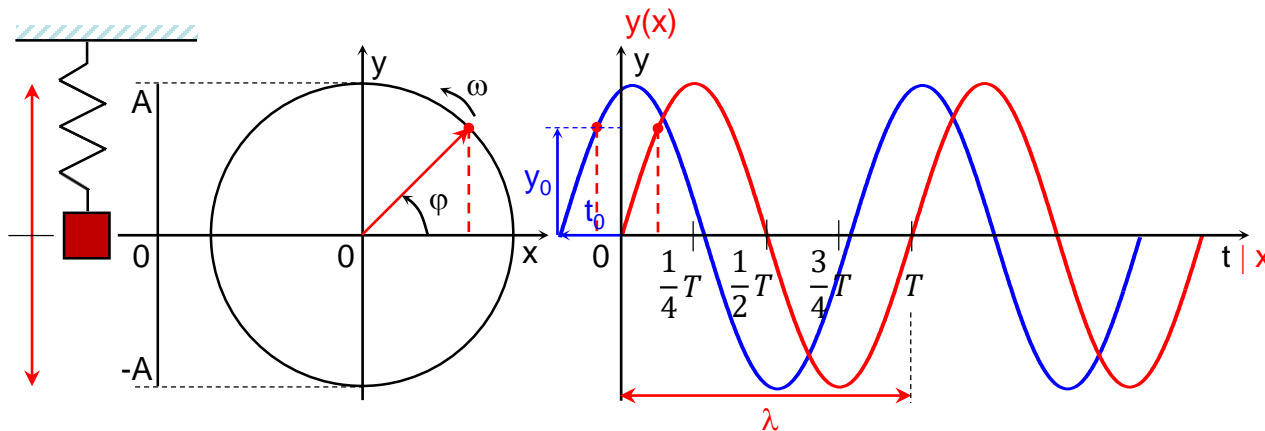
Harmonický oscilátor

hmotný bod periodicky kmitá kolem rovnovážné polohy, síla působící na hmotný bod a jeho zrychlení jsou úměrné okamžité výchylce od rovnovážné polohy

$$F = ma = m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -Ky \quad (m - \text{hmotnost}, K - \text{silová konstanta})$$

$$y(t) = y_0 \cos(\omega t) + \frac{v_0}{\omega} \sin(\omega t) \rightarrow y(t) = A \cos(\omega t - \varphi)$$

A - amplituda, $\varphi = \omega t + \varphi_0$ - fáze, φ_0 - počáteční fáze v $t = 0$, $\omega = \sqrt{\frac{K}{m}} = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$ úhlová frekvence, T - perioda, rychlost $v(t) = \frac{\partial y}{\partial t} = -A\omega \sin(\omega t - \varphi)$



→ **jednorozměrná postupná vlna** $\psi(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \varphi)$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ - úhlový vlnčet (velikost vlnového vektoru), λ - vlnová délka

Šíření a rozptyl vlnění v krystalu

rovnice používané k popisu postupného vlnění

- v jednorozměrném prostoru $\psi(x, t) = A \cos[2\pi(kx - vt) + \varphi]$
- v třírozměrném prostoru $\psi(\vec{r}, t) = A \cos[2\pi(\vec{k} \cdot \vec{r} - vt) + \varphi]$

nebo $\psi(\vec{r}, t) = \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$

(ν - frekvence, $2\pi\nu = \omega$; \vec{r} - polohový vektor; \vec{k} - vlnový vektor, má směr identický se směrem šíření vlny a velikost $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$)

rozptyl vlnění – vlna definovaná vlnovou funkcí ψ se mění na vlnu ψ' se stejnou frekvencí a jiným vlnovým vektorem $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{\Delta k}$ ($\vec{\Delta k}$ - vektor rozptylu)

amplituda rozptylu je určena integrálem $\int d\vec{r} \psi' * V\psi$

veličina V popisuje některou fyzikální vlastnost (např. elektronovou hustotu, hustotu náboje, potenciální energii uvnitř krystalu apod.), má periodický charakter

jednorozměrná periodická funkce

$V(x) = V(x \pm a)$, a – periodičita mřížky (meziatomová vzdálenost)

periodickou funkci $V(x)$ lze vyjádřit Fourierovou řadou

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n \exp\left[i\left(\frac{2\pi n x}{a}\right)\right]$$

$n \geq 0$, koeficient Fourierovy řady V_n lze získat vynásobením $\exp\left[-i\left(\frac{2\pi m x}{a}\right)\right]$ a integrací v mezích prostorové periodicity

$$\int_0^a \exp i \left[\frac{2\pi(n-m)x}{a} \right] dx = a \delta_{m,n}$$

$\delta_{m,n} = 1$ pro $m = n$ a $\delta_{m,n} = 0$ pro $m \neq n$ (Kroneckerovo delta)

$$V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) \exp \left[-i \left(\frac{2\pi n x}{a} \right) \right] dx$$

analogicky, třírozměrná periodická funkce $V(\vec{r})$ je invariantní vůči mřížkovým translacím, které nechávají krystal beze změny

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}), \quad \text{kde} \quad \vec{T} = n_1 \vec{u}_1 + n_2 \vec{u}_2 + n_3 \vec{u}_3$$

$(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$ - elementární translační vektory v mřížce, n_1, n_2, n_3 - celá čísla)

Reciproká mřížka

definujeme elementární vektory reciproké mřížky $\vec{g}_1, \vec{g}_2, \vec{g}_3$ pro které platí

$$\vec{g}_i \cdot \vec{u}_j = 2\pi\delta_{i,j} \quad i = 1, 2, 3, \quad j = 1, 2, 3$$

$$\vec{g}_1 = \frac{\vec{u}_2 \times \vec{u}_3}{\vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \times \vec{u}_3)}, \quad \vec{g}_2 = \frac{\vec{u}_3 \times \vec{u}_1}{\vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \times \vec{u}_3)}, \quad \vec{g}_3 = \frac{\vec{u}_1 \times \vec{u}_2}{\vec{u}_1 \cdot (\vec{u}_2 \times \vec{u}_3)}$$

každý z vektorů \vec{g}_1, \vec{g}_2 a \vec{g}_3 je kolmý ke dvěma translačním vektorům v přímém (reálném) prostoru

$$\vec{g}_1 \cdot \vec{u}_1 = 2\pi, \quad \vec{g}_2 \cdot \vec{u}_1 = 0, \quad \vec{g}_3 \cdot \vec{u}_1 = 0$$

$$\vec{g}_1 \cdot \vec{u}_2 = 0, \quad \vec{g}_2 \cdot \vec{u}_2 = 2\pi, \quad \vec{g}_3 \cdot \vec{u}_2 = 0$$

$$\vec{g}_1 \cdot \vec{u}_3 = 0, \quad \vec{g}_2 \cdot \vec{u}_3 = 0, \quad \vec{g}_3 \cdot \vec{u}_3 = 2\pi$$

obecný vektor reciproké mřížky lze vyjádřit lineární kombinací elementárních vektorů reciproké mřížky

$$\vec{G} = j_1 \vec{g}_1 + j_2 \vec{g}_2 + j_3 \vec{g}_3 \quad j_1, j_2, j_3 - \text{celá čísla}$$

Poznámka: pokud je soubor koeficientů (j_1, j_2, j_3) dělitelný celým číslem (např. 2, 4, 6) $\rightarrow \vec{G}$ je redukovatelný, pokud ne, (např. 1, 2, 3) $\rightarrow \vec{G}$ je nerdukovatelný

Fourierův rozvoj periodické funkce $V(\vec{r})$

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$$

V_G - soubor koeficientů Fourierovy řady; kvůli periodicitě platí

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} V_G \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{T})] = \sum_{\vec{G}} V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T})$$

$$\begin{aligned} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) &= \exp[i(j_1\vec{g}_1 + j_2\vec{g}_2 + j_3\vec{g}_3) \cdot (n_1\vec{u}_1 + n_2\vec{u}_2 + n_3\vec{u}_3)] \\ &= \exp[i2\pi(j_1n_1 + j_2n_2 + j_3n_3)] \end{aligned}$$

součet $j_1n_1 + j_2n_2 + j_3n_3$ je celé číslo $\rightarrow \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T}) = 1$

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = \sum_{\vec{G}} V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) = V(\vec{r})$$

Fourierův rozvoj prostorově periodické funkce obsahuje pouze složky $V_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})$ odpovídající vektorům reciproké mřížky $\vec{G} = j_1\vec{g}_1 + j_2\vec{g}_2 + j_3\vec{g}_3$

Fourierův rozvoj periodické funkce $V(\vec{r})$ nemůže obsahovat jiné body v reciprokém prostoru

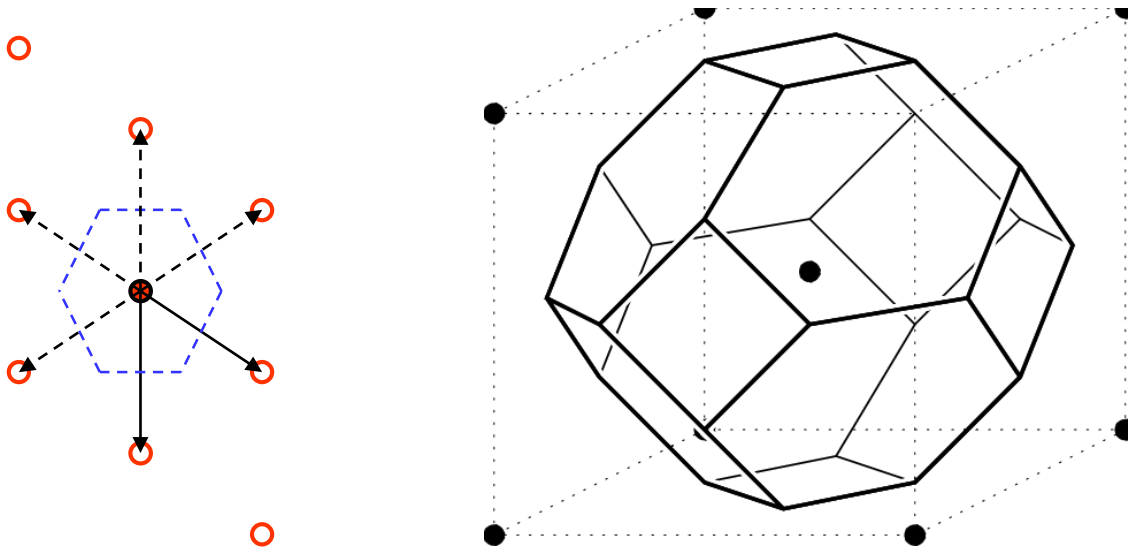
jednorozměrný případ elementární buňky \rightarrow interval $0 < x < a$

analogický objem v třírozměrném prostoru \rightarrow **Wignerova-Seitzova buňka**

definice: jeden bod v krystalu je zvolen jako počátek; vzdálenost všech bodů uvnitř Wignerovy-Seitzovy primitivní buňky od počátku je menší než jejich vzdálenost od libovolného jiného mřížkového bodu získaného všemi možnými translačními vektory \vec{T}

ohraničení primitivní Wignerovy-Seitzovy buňky \rightarrow polyedr, každý bod na stěně polyedru má odpovídající bod na protilehlé stěně dosažitelný elementárním translačním vektorem

alternativní konstrukce Wignerovy-Seitzovy buňky: středy spojnic daného mřížkového bodu se všemi blízkými mřížkovými body vedeme roviny kolmé k těmto spojnicím \rightarrow kolem daného mřížkového bodu vznikne polyedr; takové buňky vyplní celý prostor



Wignerova-Seitzova primitivní buňka zkonstruovaná v prostorově centrované kubické mřížce

Vztah mezi mřížkami v reciprokém a přímém prostoru

soubor bodů v přímé mřížce je popsán polohovými vektory \vec{r} vycházejícími z počátku (O) a pro které platí

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi \rightarrow \hat{G} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad (\vec{G} - \text{neredukovatelný vektor reciproké mřížky, } \hat{G} - \text{jednotkový vektor})$$

lineární rovnice ve tvaru $G_x X + G_y Y + G_z Z = 2\pi$ definuje rovinu v přímé mřížce ve vzdálenosti

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \text{ od počátku O, normála k této rovině je orientována shodně s vektorem } \vec{G}$$

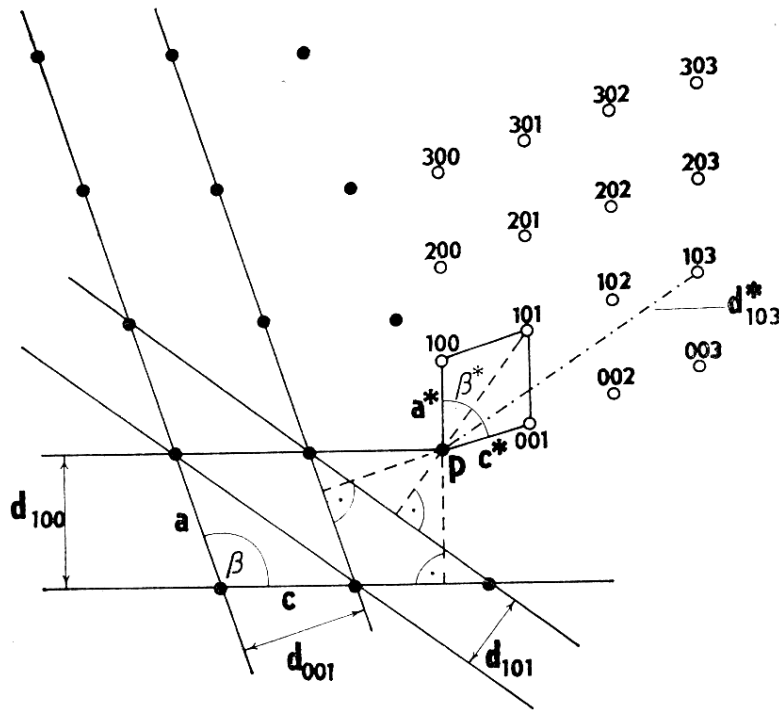
existuje soubor nekonečného počtu rovnoběžných rovin: $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi N \rightarrow \hat{G} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi N}{|\vec{G}|}$
(\vec{G} - redukovatelný, N – libovolné celé číslo)

vzdálenost mezi sousedícími rovinami $\rightarrow d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}$ kde \vec{G} je neredukovatelný

průsečík roviny definované vztahem $\vec{G} \cdot \vec{r} = 2\pi$ a osami definovanými vektory $\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3$

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = \frac{2\pi j_1}{h} = 2\pi \text{ pro } \vec{r} = \frac{\vec{u}_1}{h} \rightarrow j_1 = h ; \text{ analogicky pro } j_2 = k \text{ a } j_3 = l$$

\rightarrow roviny definované Millerovými indexy (hkl) \rightarrow **difrakce rentgenového záření**



mřížka v přímém prostoru je definována vektory \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} ; mřížku v reciprokém prostoru lze definovat vektory \vec{a}^* , \vec{b}^* a \vec{c}^*

vektor \vec{a}^* je kolmý k rovině definované vektory \vec{b} a \vec{c} , atd.

každý vektor v reciproké mřížce je kolmý k souboru rovnoběžných rovin v přímé mřížce

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}|}, \text{ kde } \vec{G} = h \vec{g}_1 + k \vec{g}_2 + l \vec{g}_3$$

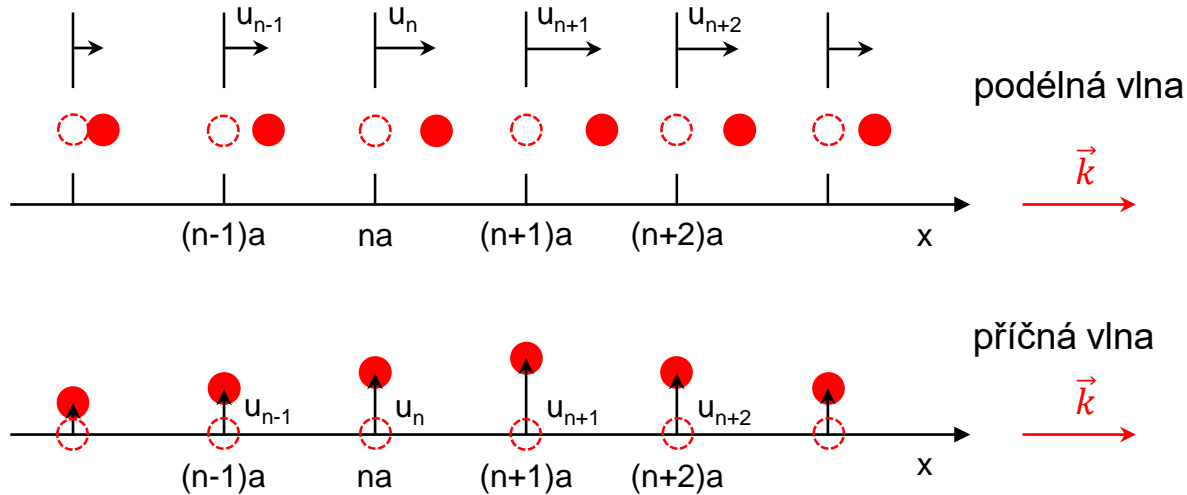
Interakce vlnění s pravidelně uspořádanými atomy v pevné látce

struktura v reciprokém prostoru analogická Wignerově-Seitzově buňce v reálném prostoru (mřížkové body v reciprokém \vec{k} -prostoru)

→ **první Brillouinova zóna** → šíření vln v pevných látkách

Vibrace atomů v jednorozměrné jednoatomové mřížce

předpoklad: pružné kmity krystalu s jedním atomem v primitivní buňce → řetězec N identických atomů, vzdálenost mezi sousedními atomy je rovna a



mřížka s postupnou podélnou vlnou → souřadnice n -tého atomu s výchylkou $u_n(t)$ od rovnovážné polohy

$$x_n(t) = na + u_n(t), \quad n = 1, 2, \dots, N$$

pohybová rovnice (K - silová konstanta, M - hmotnost atomu)

$$M \frac{\partial^2 u_n}{\partial t^2} = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1}), \quad n = 1, 2, \dots, N$$

vlna postupující mřížkou vyvolá výchylku oscilujícího atomu spojenou s vychýlením předcházejícího atomu

$$u_n(t) = A_j \exp[i(k_j n a - \omega_j t)]$$

periodická okrajová podmínka $u_n(t) = u_{n+N}(t)$

splněna, je-li fázový posun roven celočíselnému násobku $2\pi \rightarrow$ vlnový vektor je dán vztahem

$$k_j = \frac{2\pi j}{Na} \quad \text{kde } j = 1, 2, \dots, N$$

pohybová rovnice pro atom v mřížce

(aproximativní předpoklad: frekvence kmitů dvojjatomové molekuly $\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}$)

$$-M\omega_j^2 A_j = K A_j [\exp(ik_j a) + \exp(-ik_j a) - 2]$$

\rightarrow úhlová frekvence jako funkce vlnového vektoru

$$\omega_j = \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \frac{k_j a}{2} \right|$$

pro velké hodnoty N mohou být hodnoty k_1 a ω_1 pokládány za libovolně malé
maximální frekvence kmitů nastává pro $k_j = \pm \frac{\pi}{a}$ (tedy pro $j = \frac{N}{2}$)

$$\omega_{max} = 2 \sqrt{\frac{K}{M}}, \text{ maximální frekvence v pevných látkách } \omega_{max} \approx 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$$

→ frekvence kmitů mřížky se spojitě mění od 0 do ω_{max}

j se mění od $-\frac{N}{2}$ do $\frac{N}{2}$, dovolený rozsah vlnových vektorů k od $-\frac{\pi}{a}$ do $\frac{\pi}{a}$

(první Brillouinova zóna) → vlny postupující v libovolném směru se chovají stejně

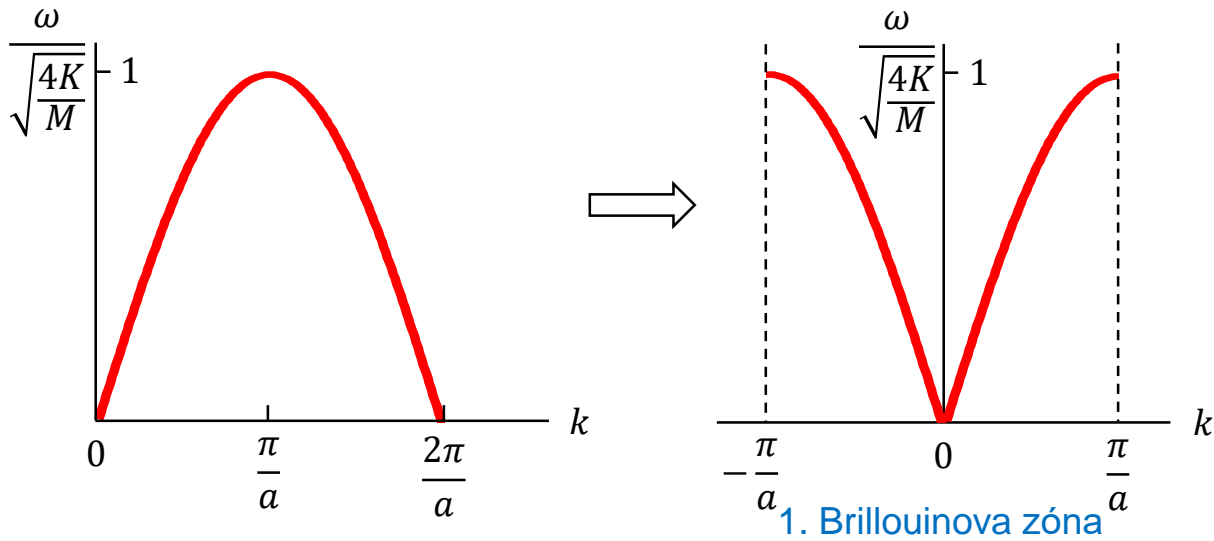
index j lze vynechat v případě velkých hodnot N → získá se **disperzní relace**

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

Poznámka: počet možných hodnot k je roven počtu buněk v mřížce (N)

lineární disperzní relace pro malé hodnoty k : $\omega(k) = |k|a \sqrt{\frac{K}{M}} = |k|v_s$

v_s interpretována jako rychlost zvuku (v pevných látkách $10^3 - 10^4 \text{ m s}^{-1}$)



disperzní relace $\omega(k)/\sqrt{\frac{4K}{M}}$ pro oscilace jednorozměrné jednoatomové mřížky

Grupová rychlost

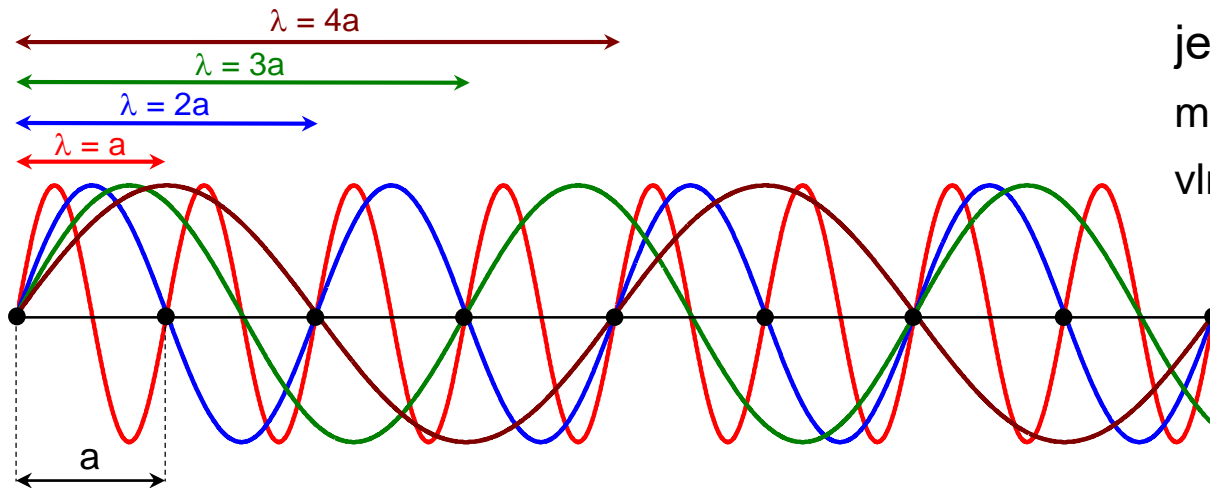
rychlost přenosu energie v prostředí; impuls se šíří podél řetězce atomů rychlostí

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = v_s \cos \frac{ka}{2} \operatorname{sgn}(k) \quad , \quad \operatorname{sgn}(k) = 1 \text{ pro } k > 0 \text{ a } \operatorname{sgn}(k) = -1 \text{ pro } k < 0$$

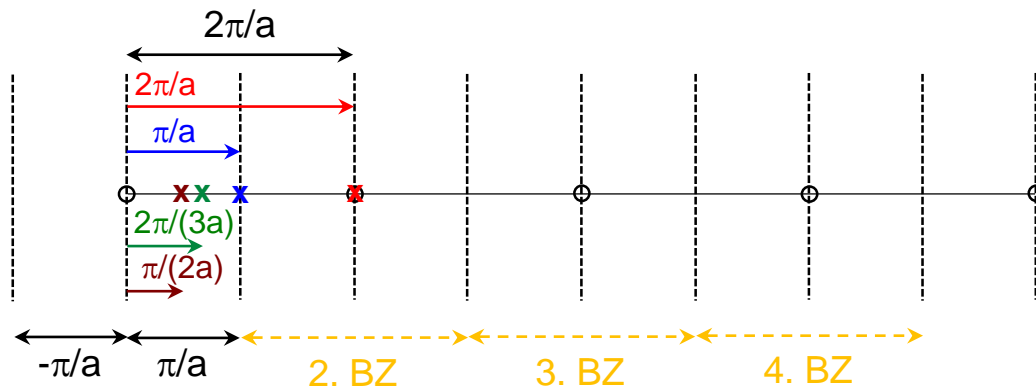
směrnice křivky disperzní relace na hranicích zóny je nulová ($k = -\frac{\pi}{a}$ a $k = \frac{\pi}{a}$)

grupová rychlost $v_g = 0$ (postupná vlna se mění ve stojatou)

Brillouinovy zóny a šíření vln v pevné látce



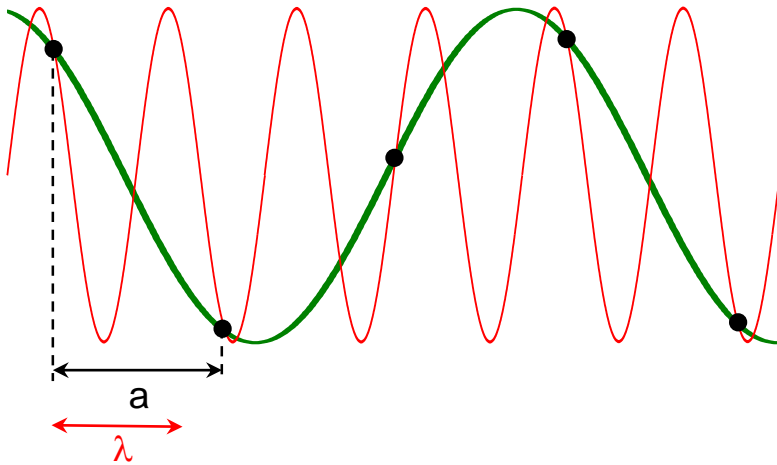
jednorozměrná mřížka
mřížkový parametr a
vlnová délka λ



reciproká mřížka
mřížkový parametr (periodicita) $2\pi/a$
velikost vlnového vektoru $k = 2\pi/\lambda$
Brillouinova zóna – primitivní buňka v recipročném prostoru

1. Brillouinova zóna

vlnové vektory uvnitř první Brillouinovy zóny popisují všechny unikátní vlny interagující s uspořádanou pevnou látkou (reprezentovanou mřížkou v reálném prostoru); vlny s $\lambda = 2a$ a $\lambda = a$ nelze rozlišit



červeně znázorněná vlna obsahuje stejnou informaci jako vlna znázorněná zeleně

mřížkové vlny s vlnovou délkou kratší než meziatomová vzdálenost postrádají smysl

nulová grupová rychlost na hranicích Brillouinovy zóny – Braggův odraz oscilací uspořádané krystalové struktury

vlna s vlnovým vektorem o velikosti $|k| = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda}$, vlnová délka $\lambda = 2a$

pro $|k| = \frac{\pi}{a}$ se sousední atomy pohybují s opačnými fázemi ($\varphi = 180^\circ$), splněna Braggova podmínka, postupná vlna se v mřížce nemůže pohybovat → stojatá vlna

Poznámka: rozdíl fází oscilací sousedních atomů větší než π je možný, ale nerozlišitelný od jiného (např. relativní fázový rozdíl $1,2\pi$ nebo $4,2\pi$ je shodný rozdílem $-0,8\pi$ resp. $0,2\pi$)

elastické vlny s velkou vlnovou délkou: $ka \rightarrow 0$, $\lambda \gg a \rightarrow$ diskretní struktura krystalové mřížky přechází v kontinuum

Tepelná kapacita pevných látek

vnitřní energie systému: kinetická a potenciální energie všech strukturních elementů (atomů/iontů, elektronů, poruch); nelze přímo měřit

měrná tepelná kapacita: schopnost látky přijímat teplo z okolí v závislosti na teplotě (množství tepla dodaného jednotkovému množství látky nutné k jednotkovému zvýšení teploty)

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad c_P - c_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Dulongovo-Petitovo pravidlo

molární tepelné kapacity prvků v krystalickém stavu jsou přibližně konstantní

$c_V \sim 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (kromě Be, B, C a Si)

vibrační energie atomu ve třech navzájem kolmých směrech (x, y, z) je rovna $3kT$

$U = 3NkT = 3RT$ ($N = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R$$

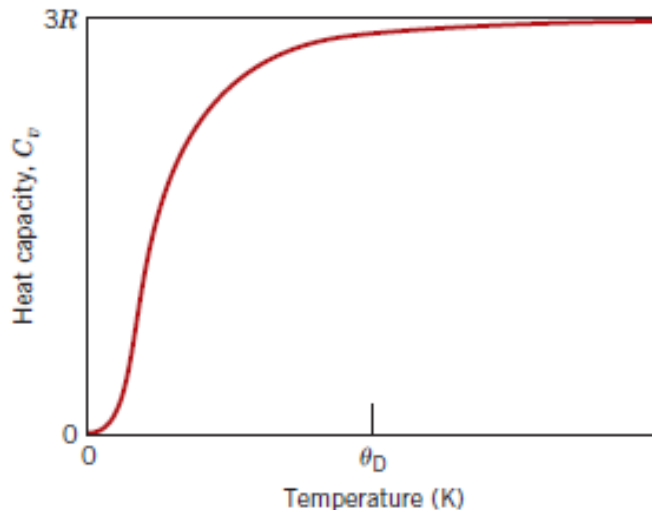
Rozpory s realitou

1) v krystalech kovů se neprojevuje příspěvek elektronového plynu

→ minimálně jeden elektron z každého atomu, střední translační kinetická energie $3kT/2$ (ideální plyn), příspěvek elektronů k vnitřní energii 1 molu kovu $U_{el} = 3RT/2$

měrná kapacita 1 molu kovu by měla být $c_v = 3R + 3R/2 = 9R/2$

2) v oblasti nízkých teplot (< 150 K) je c_v závislá na teplotě – mění se s T^3



θ_D – Debyeova teplota

nelze vysvětlit zákonitostmi klasické fyziky

→ modelování dynamiky krystalových struktur s využitím kvantové mechaniky

vibrační energie atomů popsány pomocí lineárních harmonických oscilátorů

(Einsteinův model, Debyeův model)

Einsteinův tepelný model krystalu

Předpoklady:

- kmitání každého atomu má 3 stupně volnosti (3 navzájem kolmé lineární harmonické oscilátory o diskrétních hodnotách energie)

system N atomů $\rightarrow 3N$ nezávislých oscilátorů, $E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu$, $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$
(kvantové číslo)

- při dané teplotě všechny atomy kmitají se stejnou frekvencí
- rozdělení energie je dáno Maxwellovou-Boltzmannovou statistikou

$$U = \sum_j E_j n_j = N \frac{\sum_j E_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Q}, \text{ po úpravě } U = NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

N atomů je ekvivalentní $3N$ lineárním harmonickým oscilátorům

$$U = 3NkT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \rightarrow \text{pro výpočet } U \text{ je nutná znalost partiční funkce } Q \text{ systému}$$

energie atomu v krystalu je součtem potenciální energie v rovnovážné poloze a energie vibrace kolem rovnovážné polohy

$$E_j = E_0 + E_N$$

po dosazení do partiční funkce, úpravě a derivaci (viz skripta):

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{E_0}{kT^2} + \frac{h\nu}{2kT^2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \frac{h\nu}{kT^2}$$

vnitřní energie krystalu

$$U = 3NE_0 + \frac{3}{2}Nh\nu + \frac{3Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

měrná tepelná kapacita

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]^2}$$

$$U = 3NE_0 + \frac{3}{2}Nh\nu + \frac{3Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

pro vysoké teploty platí $kT \gg h\nu$ $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \sim 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^3 + \dots$

$$U = 3NE_0 + \frac{3}{2}Nh\nu + 3NkT \text{ a } c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk = 3R \text{ (Dulongovo-Petitovo pravidlo)}$$

pro nízké teploty platí $h\nu \gg kT$ $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \gg 1$

$$U = 3NE_0 + \frac{3}{2}Nh\nu + \frac{3Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

exponenciální pokles T neodpovídá
experimentu – $f(T^3)$

→ příliš zjednodušené předpoklady

(stejná frekvence kmitání atomů,
nezávislé kmitání jednotlivých atomů)

Debyeův tepelný model krystalu

vzájemně vázané vibrující atomy považovány za vázané oscilátory – krystal jako spojitě elastické kontinuum

krystalem se šíří spojitě spektrum vln omezené maximální frekvencí ν_{max}

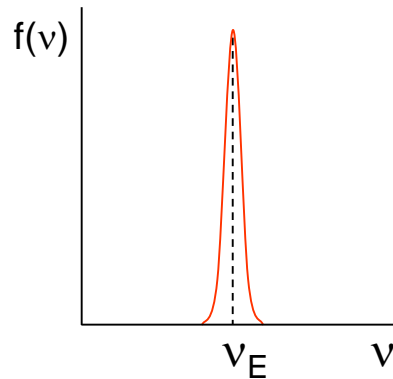
tvář spektra je funkcí frekvence \rightarrow z teorie elasticity vyplývá parabolická závislost

$$f(\nu) = a\nu^2 \quad (a - \text{konstanta, závisí na rychlosti šíření podélných a příčných vln})$$

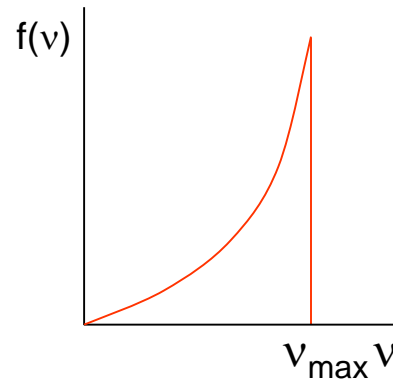
pro N atomů je možných pouze $3N$ frekvencí, pro ν_{max} platí

$$\int_0^{\nu_{max}} f(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_{max}} a\nu^2 d\nu = 3N$$

fononové spektrum



Einsteinův model



Debyeův model

$$f(\nu) = \frac{9N}{\nu_{max}^3} \nu^2$$

energie fononů ve frekvenčním intervalu $\langle \nu, \nu + d\nu \rangle$ je $Ef(\nu)d\nu$

$$U = \int_0^{\nu_{max}} Ef(\nu)d\nu, \text{ kde } E = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \text{ (střední energie lineárního oscilátoru)}$$

$$U = \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu \quad \rightarrow \quad U = \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

substituce $x = \frac{h\nu}{kT}$, $d\nu = \frac{kT}{h} dx$ a $\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k}$

Debyeova teplota důležitý parametr krystalové struktury; čím nižší molární hmotnost, tím vyšší θ_D (C 2230 K, Fe 470 K, Pb 105 K)

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

pro vysoké teploty platí $T \gg \theta_D$, $e^x \sim 1 + x$

$$U = \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 = 3NkT$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk = 3R \quad (\text{Dulongovo-Petitovo pravidlo})$$

pro nízké teploty platí $\theta_D \gg T$ a $\theta_D/T \rightarrow \infty$

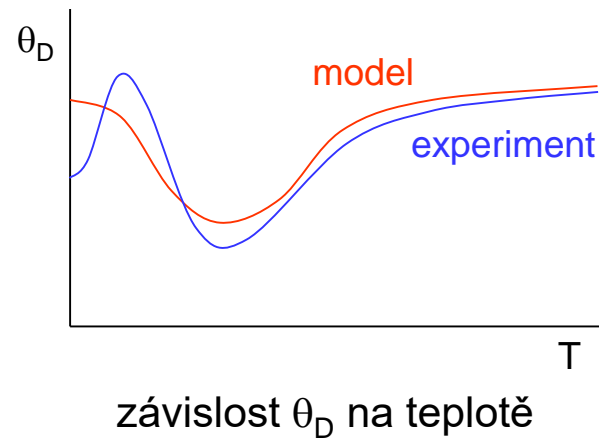
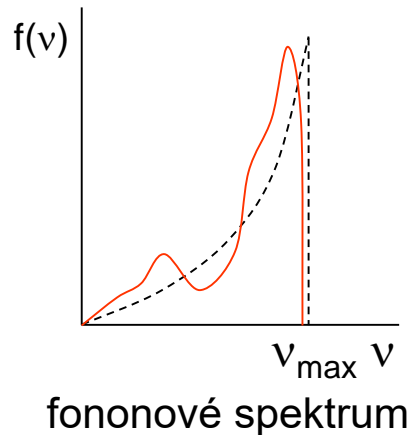
$$U = \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{9NkT^4}{\theta_D^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{3NkT^4 \pi^4}{5\theta_D^3} \quad \text{a} \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Příspěvek elektronového plynu k měrné tepelné kapacitě

$$c_V(el) = \frac{\pi^2 R}{2} \frac{T}{T_F} \quad \text{kritická teplota } T_F \sim 5 \cdot 10^4 \text{ K, při běžné teplotě } c_V(el) \sim R/300$$

Zpřesněné modely

parabolické frekvenční spektrum pro elastické kontinuum je idealizované
výpočet na základě dynamiky konkrétní krystalové struktury, porovnání s
experimentálním průběhem (např. Bornův-Kármánův model)



Debyeova teplota závisí na teplotě i na tlaku, nutno vzít v úvahu tepelnou kapacitu elektronů: $c_V(\text{mřížka}) = f(T^3)$, $c_V(\text{elektrony}) = f(T)$

anharmonické efekty při oscilaci atomů: $E_r = E_{r_0} + A(r - r_0)^2 + B(r - r_0)^3 + \dots$

pouze harmonické oscilace \rightarrow nekonečně dlouhá volná dráha fononů, žádné fononové interakce, neexistence tepelné roztažnosti

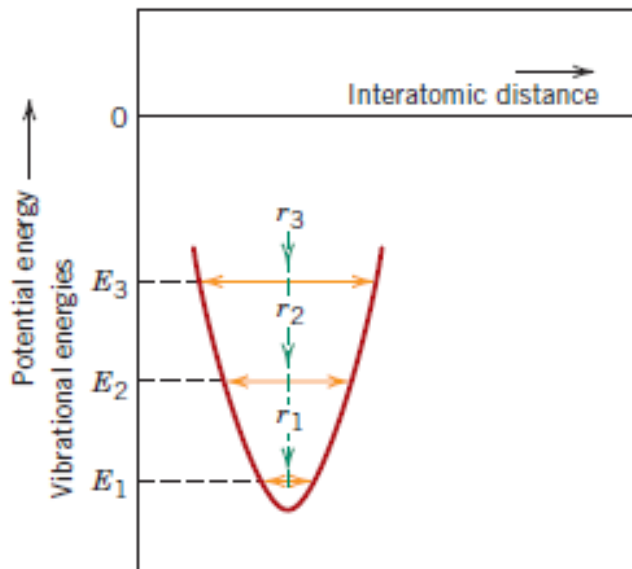
Tepelná roztažnost

při změně teploty se mění objem pevných látek

prodloužení vzorku při zvýšení teploty: $l_1 = l_0[1 + \alpha(T_1 - T_0)]$

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T \quad \alpha - \text{koeficient tepelné roztažnosti}$$

tepelná roztažnost souvisí s dynamikou krystalové struktury

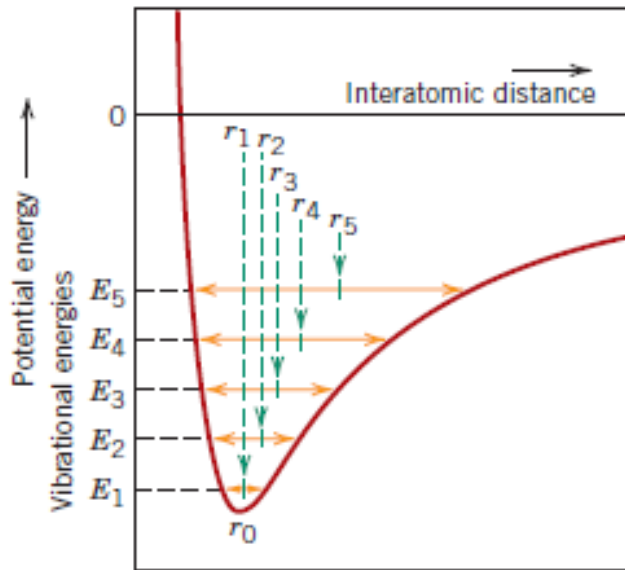


závislost energie atomu na meziatomové vzdálenosti – minimum při $T = 0 \text{ K}$ ($r = r_0$)

zvyšování vibrační energie s rostoucí teplotou – atomy přecházejí na vyšší energetické hladiny (E_1, E_2, E_3, \dots) o rovnovážných vzdálenostech r_1, r_2, r_3, \dots

symetrická parabolická závislost $E_r = f(r^2)$
→ střední hodnota meziatomové vzdálenosti se nemění

(tepelnou roztažnost nelze vysvětlit)



zahrnutí anharmonických členů

$$E_r = E_{r_0} + A(r - r_0)^2 + B(r - r_0)^3 + \dots$$

→ Morseho křivka

(střední hodnota meziatomové vzdálenosti se zvětšuje s rostoucí teplotou)

látky se silnou chemickou vazbou (iontové a kovalentní krystaly) – malá tepelná roztažnost

koeficient tepelné roztažnosti (10^{-6} K^{-1}): keramické materiály 0,5 – 15 , kovy 5 – 25, polymery 50 – 400

objemová tepelná roztažnost $\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_V \Delta T$

α_V ovlivněn anizotropií krystalové struktury; izotropní materiály $\alpha_V \sim 3\alpha$

$$c_P - c_V = \frac{\alpha_V^2 v_0 T}{\beta} \quad (v_0 - \text{molární objem, } \beta - \text{objemová stlačitelnost})$$

Tepelná vodivost

přenos tepla pevnou látkou mezi místy s rozdílnou teplotou

vektor hustoty tepelného toku $\vec{q} = \text{grad } T$ (Fourierův zákon)

(hustota tepelného toku se šíří ve směru nejrychleji se snižující teploty)

λ - měrná tepelná vodivost ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)

obvyklé hodnoty: kovy 20 – 400, keramické materiály 2 – 50, polymery ~ 0,3

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (\text{analogie přenosu hmoty difúzí – 1. Fickův zákon})$$

Nositelé tepla v pevných látkách

fonony (izolanty), elektrony (kovy), excitony (vázané páry elektron-díra),
fotony (při vysokých teplotách)

měrná tepelná vodivost kovů (elektronová vodivost) je úměrná měrné
elektrické vodivosti

$$\lambda_e = L\sigma T \quad (\text{Wiedemanův-Franzův zákon})$$

L – konstanta (Lorentzovo číslo), teoretická hodnota $L = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \text{WK}^{-2}$

Odpor tepelného proudu

vedení tepla – elektronová a vibrační složka

odpor krystalové struktury proti tepelnému toku (analogie elektrického odporu), zpomaluje ustavení tepelné rovnováhy v krystalu

- interakce nositelů tepelného proudu (fonon-fonon, elektron-elektron, fonon-elektron)
- rozptyl nositelů tepelného proudu na bodových a čárových poruchách
- rozptyl nositelů tepelného proudu na hranicích zrn a na povrchu krystalu

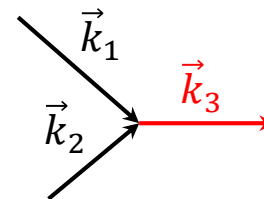
Příklad: třífononový proces

interakcí fonon-fonon vzniká další fonon, musí být zachována celková energie a kvazihybnost systému

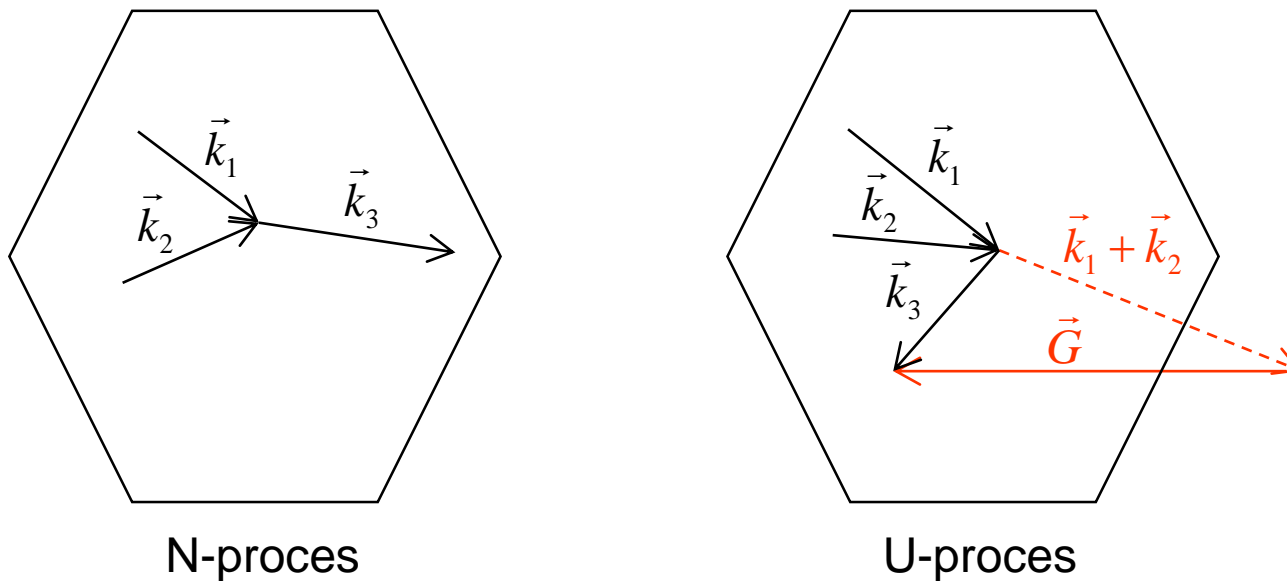
frekvence $\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$

vlnové vektory $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G}$

(\vec{G} - vektor reciproké mřížky)



při vzájemném působení vln v krystalu musí být zachován celkový vlnový vektor \rightarrow vektor reciproké mřížky \vec{G} o délce $\frac{2\pi}{a}$ vrací celkový vlnový vektor krystalu do první Brillouinovy zóny, pokud vlnový vektor vzniklého fononu \vec{k}_3 leží mimo zónu



N-procesy: bez změny toku energie, $\vec{G} = 0$

U-procesy: tok energie se obrací, $\vec{G} \neq 0$, vektor \vec{k}_3 je překlopen vůči vektorům \vec{k}_1 a \vec{k}_2

Tepelné napětí a tepelný šok

mechanické napětí v pevné látce vyvolané změnami teplot → může vést k plastické deformaci (kujné materiály, polymery) až destrukci (křehké materiály)

1) napětí vyvolané omezením tepelné roztažnosti (síla působící proti expanzi nebo smrštění vzorku vyvolaným změnou teploty)

je úměrné $E\alpha\Delta T$ (E – modul pružnosti)

2) napětí vyvolané teplotními gradienty v pevné látce

rozložení teplot uvnitř pevné látky závisí na velikost a tvaru, tepelné vodivosti a rychlosti zahřívání nebo ochlazování → vnější změny teploty jsou rychlejší než uvnitř (rozdílná expanze/smrštění materiálu)

odolnost proti tepelnému šoku závisí na tepelných a mechanických vlastnostech

je úměrná $\frac{\sigma_{kr}\lambda}{E\alpha}$ (σ_{kr} – kritická mez pevnosti)

Příklad: zvýšení odolnosti proti tepelnému šoku změnou koeficientu tepelné roztažnosti skla (sodno-vápenaté sklo $\alpha \sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, borosilikátové sklo $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2021