RNDr. Jan Prokleška Ph.D.
prokles@mag.mff.cuni.cz
(22191) 1653, 2772, 2736
`kfes.troja.mff.cuni.cz/fyzikaIV`

cvičení FIV 14.4.2022

9.1 *Určete asymptotické chování Debyeova a Einsteinova měrného tepla, srovnejte s experimentem, diskutujte.*

$$C_{\mathrm{V\ Debye}} = 9R\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_{\mathrm{D}}}{T}} \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x - 1\right)^2}\,\mathrm{d}x$$
$$C_{\mathrm{V\ Einstein}} = 3R\left(\beta\hbar\omega_{\mathrm{E}}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{E}}}}{\left(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_{\mathrm{E}}} - 1\right)^2}$$

Nejprve se budeme věnovat prvnímu modelu (Debye) v nízkých[1] a vysokých teplotách

$$\lim_{T\to 0} C_{\mathrm{V\ Debye}}(T) = \lim_{T\to 0} 9R\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{D}}}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x - 1\right)^2}\,\mathrm{d}x \approx T^3$$
$$\lim_{T\to\infty} C_{\mathrm{V\ Debye}}(T) = \lim_{y\to 0} 9Ry^{-3}\int_0^{y} \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{\left(\mathrm{e}^x - 1\right)^2}\,\mathrm{d}x = \lim_{y\to 0} 9Ry^{-3}\int_0^{y} x^3 + x^2\,\mathrm{d}x$$
$$= \lim_{y\to 0} 9R\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{4}y\right) = 3R$$

a dále limitám Einsteinova modelu

$$\lim_{T\to 0} C_{\mathrm{V\ Einstein}}(T) \approx T^{-2}\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega_{\mathrm{E}}}{k_{\mathrm{B}}T}}$$
$$\lim_{T\to\infty} C_{\mathrm{V\ Einstein}}(T) \approx 3R\ .$$

Diskuse:

• Oba modely dle očekávání ze znalosti jejich konstrukce vedou na klasickou hodnotu z Dulong Petitova zákona ve vysokých teplotách.

• Einsteinův podel nepopisuje dobře chování ve velmi nízkých teplotách, neb pracuje s populováním pouze jedné frekvence, naopak Debyeův model je schopný pří libovolně nízké teplotě "najít populovatelnou frekvenci".

9.2 *V nejjednodušší harmonické approximaci vykazují modely mřížek absenci teplotní roztažnosti (tj. střední hodnota výchylky je teplotně nezávislá (nulová), ukažte). Ukažte, že toto jde v modelovém přiblížení napravit přidáním dalšího členu do rozvoje potenciální energie*

$$U(x) = ax^2 - bx^3\ ,$$

[1] integrál $\int_0^{\infty} \frac{x^4 \mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2}\,\mathrm{d}x = \frac{4\pi^4}{15}$ buď známe či najdeme nebo přesvědčivě zdůvodníme že je konečný

kde $a,\ b > 0$ (b je zvoleno tak, aby anharmonický příspěvek k energii byl malý) a člen úměrný x^3 vyjdřuje asymetrii vzájemného odpuzování atomů.

Vyjdeme ze střední hodnoty výchylky (Boltzmannovo rozdělení)

$$<x>= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{e}^{-\beta U(x)}\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta U(x)}\mathrm{d}x} \ .$$

Pokud za $U(x)$ dosadíme pouze harmonické přiblížení, tak ihned vidíme (integrál z liché fce), že střední hodnota je nulová a tudíž teplotně nezávislá. Při dosazení včetně kubického členu máme[2]

$$\begin{aligned}
<x> &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{e}^{-\beta(ax^2-bx^3)}\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta(ax^2-bx^3)}\mathrm{d}x} \doteq \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{e}^{-\beta ax^2}\left(1+\beta bx^3\right)\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta ax^2}\left(1+\beta bx^3\right)\mathrm{d}x} \\
&= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x\mathrm{e}^{-\beta ax^2}\left(1+\beta bx^3\right)\mathrm{d}x}{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta ax^2}\left(1+\beta bx^3\right)\mathrm{d}x} \\
&= \frac{0+\beta b\frac{3}{4\beta^2a^2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}+0} = \frac{3}{4}\frac{b}{a^2\beta} \sim T \ ,
\end{aligned}$$

a tedy teplotní roztažnost je v prvním přiblížení úměrná teplotě, v dobré shodě s realitou (viz známý vztah $l = l_0(1+\alpha\Delta T)$).

[2]Vzniklý potenciál má pouze mělké lokální minimum, které je pro účely ilustrace postačující. Vzniklý matematický problém ("nenanormovatelnost"v prvním řádku před rozvojem potenciálu) lze odstranit přidáním vhodných členů vyšších řádu, omezením se na integrování pouze v okolí minima, dřívější aproximací či použitím reálného potenciálu, např. Lennard–Jones.