

Termodinamička svojstva kristalne rešetke

« Fizika čvrstog stanja »

Ivo Batistić

Fizički odsjek, PMF
Sveučilište u Zagrebu

predavanja 2014/2015 (zadnja inačica 6. veljače 2015.)

Pregled predavanja

Harmonički oscilator

Kvantna mehanika titranja kristalne rešetke

Fononska gustoća stanja

Toplinski kapacitet kristalne rešetke

Jednadžba stanja kristala

Harmonički oscilator

Kvantna mehanika harmoničkog oscilatora

Hamiltonijan harmoničkog oscilatora:

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{K}{2} x^2 \right]$$

Frekvencija titranja HO je:

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad \Rightarrow \quad K = M\omega^2$$

Rješenja Schödingerove jednadžbe su valne funkcije:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{M\omega}{\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{M\omega x^2}{2\hbar} \right) H_n\left(\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} x \right)$$

a energije su:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{gdje je } n = 0, 1, 2, \dots \text{ kvantni broj stanja HO}$$

Operatori stvaranja i poništenja

Uvodimo operatore stvaranja i poništenja:

$$\begin{aligned}a^\dagger &= \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \frac{d}{dx} = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} x - \frac{i}{\sqrt{2M\omega\hbar}} p \\a &= \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}} \frac{d}{dx} = \sqrt{\frac{M\omega}{2\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{2M\omega\hbar}} p\end{aligned}$$

za koje vrijedi:

$$\begin{aligned}a^\dagger \psi_n(x) &= \sqrt{n+1} \psi_{n+1}(x) \\a \psi_n(x) &= \sqrt{n} \psi_{n-1}(x) \\a \psi_0(x) &= 0\end{aligned}$$

Komutator operatora je:

$$[a, a^\dagger] = 1$$

Operatori stvaranja i poništenja

- ▶ Operatore a^\dagger i a zovemo redom operatorima stvaranja i poništenja
- ▶ Operator a^\dagger iz kvantnog stanja ψ_n stvara slijedeće pobuđeno stanje
- ▶ Operator a iz pobuđenog kvantnog stanja ψ_n stvara kvantnog stanje manjeg kvantnog broja (poništava pobuđeno kvantno stanje).

Hamiltonijan se može zapisati pomoću operatora stvaranja i poništenja:

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} (a^\dagger a + a a^\dagger) = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

Za kvantna stanja vrijedi:

$$a^\dagger a \psi_n(x) = n \psi_n(x)$$

Harmonički oscilator na konačnoj temperaturi

- ▶ Harmonički oscilator koji se nalazi u kontaktu s okolinom na konačnoj temperaturi T te može razmjenjivati energiju s tijelima u okolini, nalazi se u mješavini kvantnih stanja različitih kvantnih brojeva n .
- ▶ Srednja vrijednost kvantnog broja n HO frekvencije ω :

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

Srednja vrijednost operatora prikazanih u prostornoj reprezentaciji može se izračunati iz **matrice gustoće**:

$$\begin{aligned}\rho(x, y) &= \sum_{n=0,1,\dots} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \psi_n(x) \psi_n(y) \\ &= \sqrt{\frac{M\omega}{2\pi\hbar \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}} \exp\left\{-\frac{M\omega}{2\hbar \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} \left[(x^2 + y^2) \cosh\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 2xy \right]\right\}\end{aligned}$$

Harmonički oscilator na konačnoj temperaturi

Particijska funkcija:

$$Z = \text{Tr}[\rho] = \int dx \rho(x, x) = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}$$

Srednja vrijednost operatora:

$$\bar{A} = \frac{1}{Z} \text{Tr}[A\rho] = \int dx dy A(x, y) \rho(y, x)$$

Srednja vrijednost kvadrata položaja:

$$\overline{x^2} = \frac{1}{Z} \int dx x^2 \rho(x, x) = \frac{\hbar}{2M\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$$

ili npr.

$$\overline{e^{-\alpha x}} = \exp\left[\frac{\alpha^2 \hbar}{4M\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right]$$

$$\overline{e^{q^2 x}} = \exp\left[-\frac{q^2 \hbar}{4M\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right]$$

Kvantna mehanika titranja kristalne rešetke

Kristalna rešetka

- ▶ Dinamiku kristalne rešetke čini gibanje svih iona.
- ▶ Zbog međudjelovanja atoma/iona radi se međusobno ovisnom gibanju.
- ▶ Kvantnu mehanika kristalne rešetke podrazumijeva rješavanje Schrödingerove jednačbe s ogromnim brojem varijabli.
- ▶ Umjesto rješavanja Schrödingerove jednačbe uobičajeno je koristi Heisenbergov pristup u kojem operatori imaju vremensku ovisnost.
- ▶ Svakom čvorištu rešetke pridružuje se operator relativnog položaja atoma/iona i operator impulsa atoma/iona koji sjedi u tom čvorištu.
- ▶ Kvantna mehanika ovog mnoštva operatora naziva se još kvantna teorija polja.
- ▶ Jednačbe gibanja operatora polja (relativni položaji atoma) slijedi iz komutatora polja s hamiltonijanom.

Kristalna rešetka

- ▶ Budući da atomi međudjeluju, jednačbe gibanja su međusobno povezane pa rješenje jedne ovisi o rješenju druge.
- ▶ Ideja je uvesti nova polja, koji su linearna kombinacija starih, i koji su međusobno neovisni u jednačbama gibanja.
- ▶ Ovi novi međusobno neovisni stupnjevi slobode su u stvari vlastiti vektori dinamičke matrice.
- ▶ Svaki vlastiti vektori dinamičke matrice (valnog broja \vec{k}) titra vlastitim frekvencijom, a kojoj je kvadrat vlastita vrijednost dinamičke matrice.
- ▶ Problem određivanja novih koordinata posebno je jednostavan u rešetci s jednim ionom/atomom u jediničnoj ćeliji. Tada je dinamička matrica 3×3 .
- ▶ Još jednostavniji je slučaj 1d rešetke s jednim atomom koji titra samo u jednom smjeru.

1d lanac

Hamiltonijan:

$$H = \sum_n \left[\frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} (u_n - u_{n+1})^2 \right]$$

Uvodimo operatore:

$$u_k = \sum_n \frac{e^{-ikx_n}}{\sqrt{N}} u_n \quad (\text{novi operator opisuje val valnog broja } k)$$

$$p_k = \sum_n \frac{e^{+ikx_n}}{\sqrt{N}} p_n \quad (\text{pripadni operator impulsa})$$

Hamiltonijan u novim operatorima:

$$H = \sum_k \left[\frac{p_k^\dagger p_k}{2M} + \frac{M\omega_k^2}{2} u_k^\dagger u_k \right]$$

gdje je:

$$\omega_k = \sqrt{\frac{4K}{M}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right| \quad (\text{frekvencija titranja vala valnog broja } k)$$

1d lanac

- ▶ Hamiltonijan u novim koordinatama je zbroj hamiltonijana nezavisnih HO.
- ▶ Svaki nezavisni HO opisuje titranje vala jednog određenog valnog broja.

Ako za operatore relativnog položaja i impulsa atoma/iona vrijedi:

$$[u_n, p_m] = +i\hbar \delta_{nm}$$

tada vrijedi:

$$[u_k, p_q] = +i\hbar \delta_{kq}$$

Mogu se uvesti operatori stvaranja i poništenja pobuđenja:

$$\begin{aligned} a_k^\dagger &= \sqrt{\frac{M\omega_k}{2\hbar}} u_k^\dagger - \frac{i}{\sqrt{2M\omega_k\hbar}} p_k \\ a_k &= \sqrt{\frac{M\omega_k}{2\hbar}} u_k + \frac{i}{\sqrt{2M\omega_k\hbar}} p_k^\dagger \end{aligned}$$

Fononi u 1d lancu

- ▶ Operatori a_k^\dagger i a_k stvaraju i poništavaju pobuđenje valnog broja k .
- ▶ Ove operatore još nazivamo operatorima stvaranja i poništavanja **fonona** valnog broja k . Fononi su kvanti pobuđenja titranja kristalne rešetke.
- ▶ U osnovnom stanju nema fonona te vrijedi:

$$a_k|0\rangle = 0 \quad (\forall k)$$

Vremenska ovisnost operatora stvaranja i poništenja:

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_k &= [a_k, H] = +\hbar\omega_k a_k &\Rightarrow & a_k(t) = a_k e^{-i\omega_k t} \\ i\hbar \dot{a}_k^\dagger &= [a_k^\dagger, H] = -\hbar\omega_k a_k^\dagger &\Rightarrow & a_k^\dagger(t) = a_k^\dagger e^{+i\omega_k t} \end{aligned}$$

Fononska pobuđenja općenito

Hamiltonijan kristalne rešetke:

$$H = \left[\sum_{m,i,\alpha} \frac{p_{\alpha}^{\dagger}(m,i)p_{\alpha}(m,i)}{2M_i} + \sum_{m,i,\alpha,n,j,\beta} \frac{K_{\alpha\beta}^{ij}(n,m)}{2} u_{\alpha}^{\dagger}(m,i) u_{\beta}(n,j) \right]$$

Hamiltonijan prikazan preko fononskih pobuđenja

$$H = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega_{\vec{k},\lambda} \left(\mathbf{a}_{\vec{k},\lambda}^{\dagger} \mathbf{a}_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

gdje su $\omega_{\vec{k},\lambda}$ frekvencije koje se dobiju iz vlastitih vrijednosti dinamičke matrice:

$$D_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum_n K_{\alpha\beta}^{ij}(n,m) e^{i(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \cdot \vec{k}}$$

Kristalna rešetka na konačnoj temperaturi

Prosječna energija kristalne rešetke je:

$$E = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}, \lambda} \left(\bar{n}_{\vec{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right)$$

gdje je:

$$\bar{n}_{\vec{k}, \lambda} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}, \lambda}}{k_B T}} - 1}$$

prosječni broj fononskih pobuđenja na temperaturi T .

Za makroskopski velik sustav sumacija po valnim brojevima može se zamijeniti s integracijom po prvoj Brillouinovoj zoni:

$$\sum_{\vec{k}} \Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d\vec{k}$$

Kristalna rešetka na konačnoj temperaturi

Gustoća stanja fononskih pobuđenja:

$$D(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1.BZ} d\vec{k} \left(\sum_{\lambda} \delta(\omega - \omega_{\vec{k},\lambda}) \right)$$

Tada je energija kristalne rešetke jednaka:

$$E(T) = \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} + E_0$$

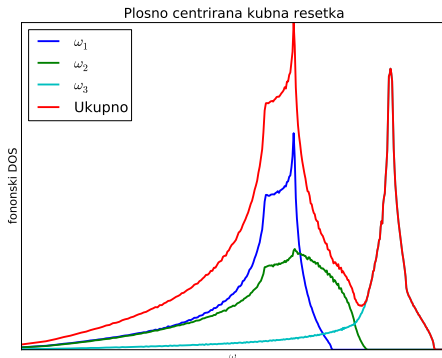
gdje smo s E_0 označili temperaturno neovisnu energiju *nultog kvantnog gibanja* rešetke koja postoji i apsolutnoj nuli.

Iz unutrašnje energije može se izračunati toplinski kapacitet:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(k_B T)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Fononska gustoća stanja

Gustoća stanja FCC rešetke



Dinamička matrica za FCC rešetku:

$$D_{\alpha\beta} = \frac{2K_1}{M} \begin{bmatrix} 2 - \cos x(\cos y + \cos z) + \frac{2K_2}{K_1} \sin^2 x & \sin x \sin y & \sin x \sin z \\ \sin x \sin y & 2 - \cos y(\cos x + \cos z) + \frac{2K_2}{K_1} \sin^2 y & \sin y \sin z \\ \sin x \sin z & \sin y \sin z & 2 - \cos z(\cos x + \cos y) + \frac{2K_2}{K_1} \sin^2 z \end{bmatrix}$$

gdje su x, y, z redom $0.5k_x a, 0.5k_y a$ i $0.5k_z a$

Fononska gustoća stanja, $D(\omega)$, za plošno centriranu kubnu rešetku s međudjelovanjem između prvih i drugih susjednih atoma. Elastična konstanta između drugih susjednih atoma: $K_2 = 0.3 K_1$. Svaki valni broj unutar 1.BZ doprinosi fononskom spektru s trima frekvencijama čije su parcijalne gustoće stanja prikazane redom s **plavom**, **zelenom** i **svijetlo plavom**. Ukupna gustoća stanja je prikazana **crvenom** krivuljom.

Fononska gustoća stanja

- ▶ Za proračun doprinosa fononskih titranja ukupnoj energiji i toplinskom kapacitetu potrebno je znati gustoću stanja fononskih pobuđenja.
- ▶ Gustoća stanja fononskih pobuđenja može se izračunati iz vlastitih vrijednosti dinamičke matrice.
- ▶ Kao i kod proračuna elektronske gustoće stanja u fononskoj gustoći stanja postoje van Hove singulariteti koji se pojavljuju kada je grupna brzina fononskih pobuđenja jednaka nuli:

$$\frac{\partial \omega_{\vec{k}, \lambda}}{\partial \vec{k}} = 0 \quad (\text{van Hove singulariteti})$$

To su točke gdje frekvencija je ili maksimalna ili minimalna ili ima sedlenu točku.

- ▶ Ista klasifikacija van Hove singulariteta koja vrijedi za elektronsku gustoću stanja može se primijeniti i na fononsku.

Fononska gustoća stanja

- ▶ Specifičnost fononske gustoće stanja (3d rešetke) je da u području niskih frekvencija (energija) gustoća stanja raste kvadratno s frekvencijom:

$$D(\omega) \sim \omega^2$$

- ▶ To dolazi od akustičkih fononskih pobuđenja kojima u dugovalnoj granici je frekvencija linearno proporcionalna valnom broju:

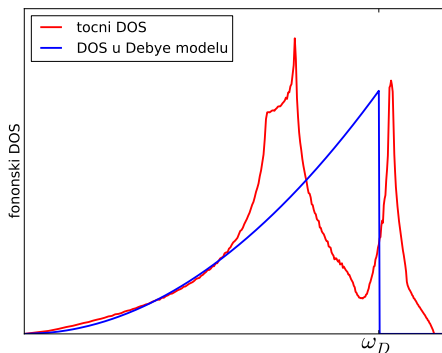
$$\omega_{\vec{k},\lambda} = c_{\lambda} |\vec{k}| \quad \text{za } |\vec{k}| \ll \frac{\pi}{a}$$

Debyeove aproksimacija fononske gustoće stanja

U Debyeovoj aproksimaciji gustoća stanja akustičkih fononskih pobuđenja aproksimira se onom koja vrijedi u područje malih frekvencija:

$$D(\omega) \approx D_D(\omega) = \begin{cases} N \frac{9}{\omega_D^3} \omega^2 & \text{za } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{za } \omega > \omega_D \end{cases}$$

gdje je N broj jediničnih ćelija.



A u području viših frekvencija ($\omega > \omega_D$) gustoća stanja je određena na nulu, tako da je ukupni broj fononskih stanja isti kao i u točnoj gustoći stanja:

$$\int_0^{\infty} d\omega D(\omega) = \int_0^{\infty} d\omega D_D(\omega) = 3N$$

Toplinski kapacitet kristalne rešetke

Debyeove aproksimacija toplinskog kapaciteta

$$\begin{aligned} C_V &= k_B \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(k_B T)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \approx k_B \int_0^{\infty} d\omega D_D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(k_B T)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \\ &= \frac{9Nk_B}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^2 (\hbar\omega)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(k_B T)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned}$$

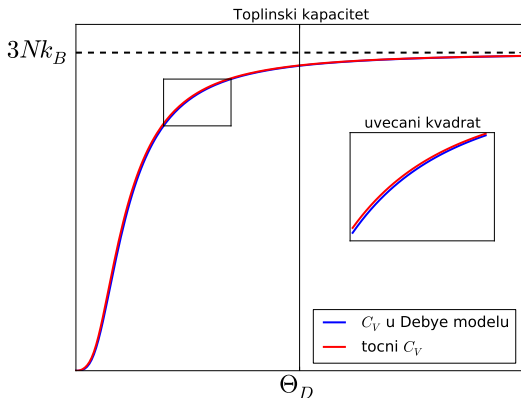
gdje:

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

označava Debyeovu temperaturu.

U Debyeovoj aproksimaciji Θ_D potpuno određuje temperaturno ponašanje toplinskog kapaciteta!

Debyeove aproksimacija toplinskog kapaciteta



Razlike u toplinskom kapacitetu točno izračunatom i izračunatom u Debyeovoj aproksimaciji pojavljuju se u području srednjih temperatura između $T = 0$ i $T = \Theta_D$. U ovom specifičnom primjeru postoji oštar vrh u točnoj gustoći stanja ispod Debyeove frekvencije ω_D pa je pravi toplinski kapacitet, **crvena linija**, nešto viši od onoga u Debyeovoj aproksimaciji u srednjem području temperatura.

Toplinski kapacitet u granici niskih temperatura

$$C_V(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

U granici niskih temperatura ($T \ll \Theta_D$):

$$\begin{aligned} C_V(T) &\approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= N \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \sim T^3 \end{aligned}$$

$\overbrace{\int_0^{\infty} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}}^{=4\pi^4/15}$

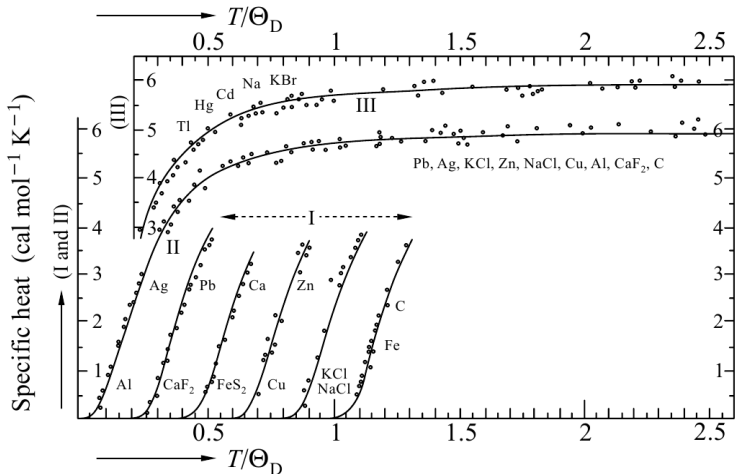
Toplinski kapacitet u granici visokih temperatura

U granici visokih temperatura ($T \gg \Theta_D$):

$$\begin{aligned} C_V(T) &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} dx \overbrace{\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}}{\approx x^2} \\ &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3Nk_B = z \cdot 3R \end{aligned}$$

što je poznato kao Dulong–Petitov zakon (1819).
z je množina tvari.

Univerzalnost ponašanja toplinskog kapaciteta



Ako se na istom grafikonu nacrtaju temperaturna ovisnost toplinskog kapaciteta raznih supstanci kao funkcija reducirane temperature, T/Θ_D , svi podaci približno (u okviru eksperimentalne greške) *sjedaju* na istu krivulju. Iz knjige M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford (1954).

Debyeove temperature

Tvar	Θ_D (K)
Na	158
K	91
Cu	343
Ag	225
Au	165
Al	428

Tvar	Θ_D (K)
Fe	467
dijamant	2230
grafit	420
Ge	370
SiO ₂	470
Nb ₃ Sn	228

Tvar	Θ_D (K)
LiF	732
NaCl	321
KCl	235
CsCl	175
MgO	946
Fe ₂ O ₃	660

Debyeove temperature

Pretpostavi li se da je u dugovalnoj granici titranje rešetke opisano jednim longitudinalnim i dva transverzalna akustička pobuđenja:

$$\omega_{\vec{k},L} = c_L |\vec{k}| \quad \omega_{\vec{k},T} = c_T |\vec{k}|$$

tada je gustoća stanja u granici malih frekvencija:

$$D(\omega) = 3N \overbrace{\left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)}^{= \frac{3}{\omega_D^3}} \frac{V_c}{6\pi^2} \omega^2$$

gdje je:

$$V_c = \frac{V}{N}$$

volumen jedinične ćelije. Debyeove temperature je:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \frac{1}{\left(\frac{V_c}{18\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \right)^{1/3}} \neq \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2}{V_c} \right)^{\frac{1}{3}} \times \text{srednja brzina}$$

Toplinki kapacitet

Izračunati toplinski kapacitet je doprinos akustičkih fononskih titranja ukupnom toplinskom kapacitetu. U visokotemperaturnoj granici on je jednak $3Nk_B$, gdje je N broj jediničnih ćelija.

- ▶ Ukoliko postoje optička titranja (jedinične ćelije s više od jednog atoma) ona također mogu doprinositi ukupnom toplinskom kapacitetu.
- ▶ Njihov doprinos se aktivira na temperaturama reda veličine frekvencija optičkih titranja:

$$T_{\text{optička}} \sim \frac{\hbar\omega_{\text{optička}}}{k_B} \quad (> \Theta_D)$$

Budući da frekvencije optičkih titranja slabo ovise o valnom broju, za izračun doprinosa optičkih titranja ukupnom toplinskom kapacitetu prikladno je koristiti Einsteinov model.

Einsteinov model

Einstein (1907) je predložio model toplinskog kapaciteta kristala u kojem se fononska gustoća stanja aproksimira s jednom δ -funkcijom:

$$D(\omega) \approx D_E(\omega) = 3N_o \delta(\omega - \omega_o)$$

pa je:

$$C_V = 3N_o k_B \frac{(\hbar\omega_o)^2 e^{\frac{\hbar\omega_o}{k_B T}}}{(k_B T)^2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$
$$= 3N_o k_B \times \begin{cases} \left(\frac{\hbar\omega_o}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_o}{k_B T}} & \text{za } k_B T \ll \hbar\omega_o \\ 1 & \text{za } k_B T \gg \hbar\omega_o \end{cases}$$

U području niskih temperatura Einsteinov model predviđa eksponencijalno brzo trnjenje toplinskog kapaciteta koje nije eksperimentalno uočeno. Ako se Einsteinov model rabi za opis doprinosa samo optičkih fonona tada je:

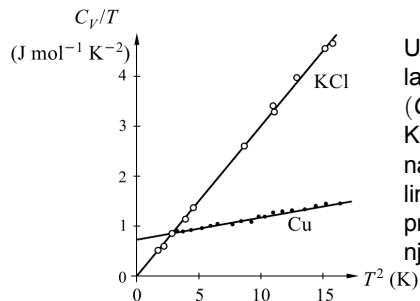
$$N_o = N(p - 1) \quad \text{gdje ne } p \text{ broj atoma u jediničnoj ćeliji.}$$

Toplinski kapacitet

- ▶ Osim fonona razna druga pobuđenja u sustavu, ako postoje, mogu doprinositi toplinskom kapacitetu:
 - elektroni u metalu
 - magnoni u magnetski uređenim tvarima (FM,AFM,...)
 - ekscitoni
 - ...
- ▶ Međutim, akustički fononski doprinos toplinskom kapacitetu uvijek postoji.
- ▶ U metalima na niskim temperaturama fononski doprinos toplinskom kapacitetu je zasjenjen elektronskim doprinosom.

Napomena: U amorfnim (neuređenim) tvarima T^3 ponašanje toplinskog kapaciteta je zamijenjen linearnim u T ponašanjem.
(P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma, Philosophical Magazine **25** (1972) 1)

Toplinski kapacitet metala



Usporedba toplinskog kapaciteta izolatora i metala. Na slici je prikazan (C_V/T) kao funkcija T^2 . U izolatoru, KCl, toplinskog kapaciteta slijedi T^3 ponašanje, dok u metalu postoji doprinos linearni u temperaturi. Linearni u T doprinos dolazi od elektronskih pobuđenja.

Jednadžba stanja kristala

Jednadžba stanja kristala

Općenito:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

U Debyeovoj aproksimaciji:

$$p = - \frac{\partial E_0}{\partial V} + \gamma \frac{E(T)}{V}$$

gdje bezdimenzionalni koeficijent γ

$$\gamma = - \frac{V}{\Theta_D} \frac{\partial \Theta_D}{\partial V} = - \frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V}$$

opisuje promjenu Debyeove temperature s volumenom. γ je poznat je kao **Grüneisenov parametar**. E_0 je energija sustava na apsolutnoj nuli koja uključuje energiju kohezije i nulto vibracijsko gibanje.

Jednadžba stanja kristala

U harmoničkoj aproksimaciji frekvencije titranja ne ovise o volumenu, pa je tako i Debyeove temperatura je neovisna o volumenu. Tada je:

$$p = -\frac{\partial E_0}{\partial V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$$

U harmoničkoj aproksimaciji je:

$$C_p = C_V - \frac{T(\partial p/\partial T)_V^2}{V(\partial p/\partial V)_T}$$

Koeficijent γ dolazi zbog anharmoničnosti kristala.