

FIZYKA OŚRODKÓW CIĄGŁYCH

Vitalii Dugaev

*Katedra Fizyki i Inżynierii Medycznej
Politechnika Rzeszowska*

Semestr zimowy, rok 2017/2018



● Ciepło właściwe:

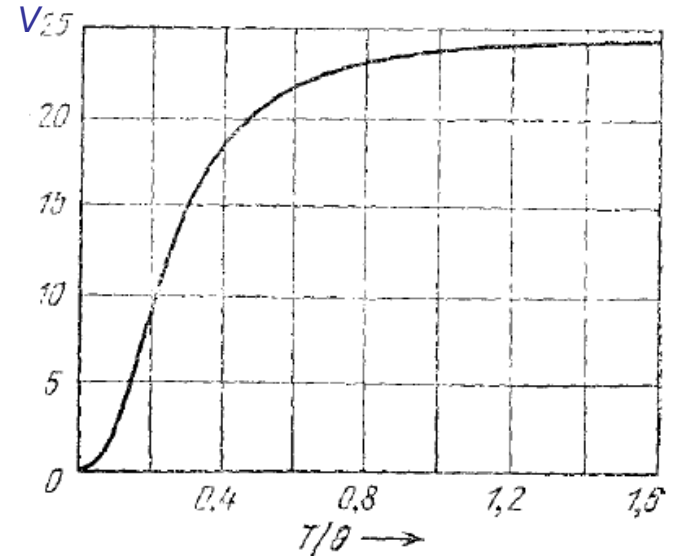
$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

● Dla niskich temperatur, $T \ll \theta$,

$$E \approx 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \quad T \ll \theta$$

C



$$I_1 = \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} x^3 dx \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} \int_0^{\infty} t^3 e^{-t} dt$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots = e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots)$$

$$= \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} t^3 e^{-t} dt = -\int_0^{\infty} t^3 de^{-t} = -t^3 e^{-t} \Big|_0^{\infty} + 3 \int_0^{\infty} t^2 e^{-t} dt = -3 \int_0^{\infty} t^2 de^{-t}$$

$$= -3t^2 e^{-t} \Big|_0^{\infty} + 6 \int_0^{\infty} t e^{-t} dt = -6 \int_0^{\infty} t de^{-t} = -6t e^{-t} \Big|_0^{\infty} + 6 \int_0^{\infty} e^{-t} dt$$

$$= -6 \int_0^{\infty} de^{-t} = -6e^{-t} \Big|_0^{\infty} = 6$$

$$I_1 = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = 6 \zeta(4) = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15} \quad \boxed{I_1 = \frac{\pi^4}{15}}$$

Zeta-funkcja Riemanna: $\zeta(x) = \sum_{s=1}^{\infty} s^{-x}$

Dla $x=2n$

$$\zeta(2n) = \frac{(2\pi)^{2n}}{2(2n)!} |B_{2n}|, \quad n = 1, 2, \dots$$

gdzie B_n są liczbami Bernulliego:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}$$

- Zgodnie z modelem elektronów swobodnych większość elektronów słabo związanych z atomami tworzącymi dany metal porusza się swobodnie
- Elektrony walencyjne w atomach stają się nośnikami elektryczności w metalu i nazywane są elektronami przewodnictwa
- Dlaczego ściśle upakowana materia jest przenikliwa dla elektronów przewodnictwa?
 - Elektron przewodnictwa nie zostaje odchylony przez jony rozmieszczone w sieci **periodycznej**
 - Elektron przewodnictwa jest bardzo rzadko rozpraszany przez inny elektron przewodnictwa – właściwość ta wynika z zasady Pauliego
- **Gazem Fermiego elektronów swobodnych** nazywamy gaz nie oddziaływających elektronów swobodnych, które podlegają zasadzie Pauliego

Poziomy energetyczne i gęstość stanów w modelu jednowymiarowym

- Rozpatrzmy elektron o masie m znajdujący się na linii o długości L ograniczonej na obu końcach nieskończonymi barierami

- Równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = E_n \psi_n$$

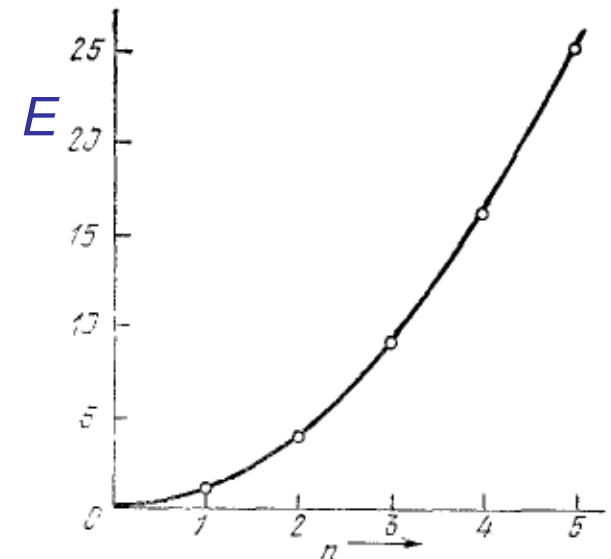
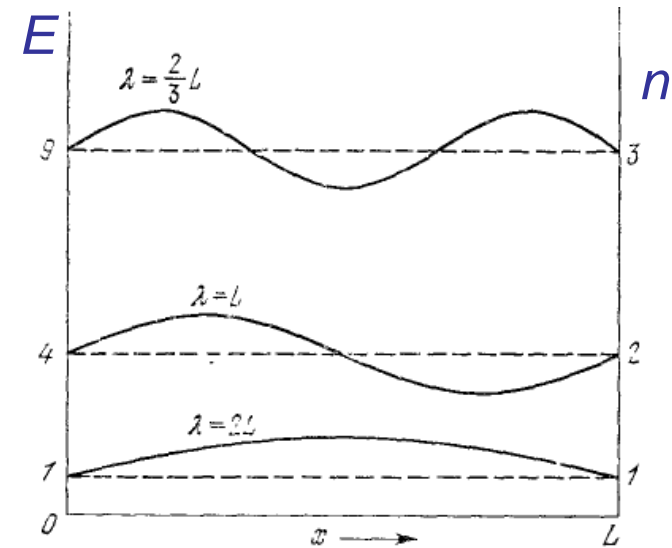
Warunki brzegowe: $\psi_n(0) = \psi_n(L) = 0$

- Rozwiązanie:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

Wartość własna energii

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$



- Załóżmy, że umieściliśmy na linii N elektronów.

Według **zasady Pauliego dwa elektrony nie mogą mieć dwóch jednakowych wszystkich liczb kwantowych.**

Liczby kwantowe: $n = 1, 2, \dots$ i $m_s = \pm 1/2$ (spin)

- Dla N elektronów najwyższy obsadzony poziom n_F spełni zależność

$$2n_F = N$$

- Energię najwyższego obsadzonego poziomu nazywamy energią Fermiego E_F

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N\pi}{2L} \right)^2$$

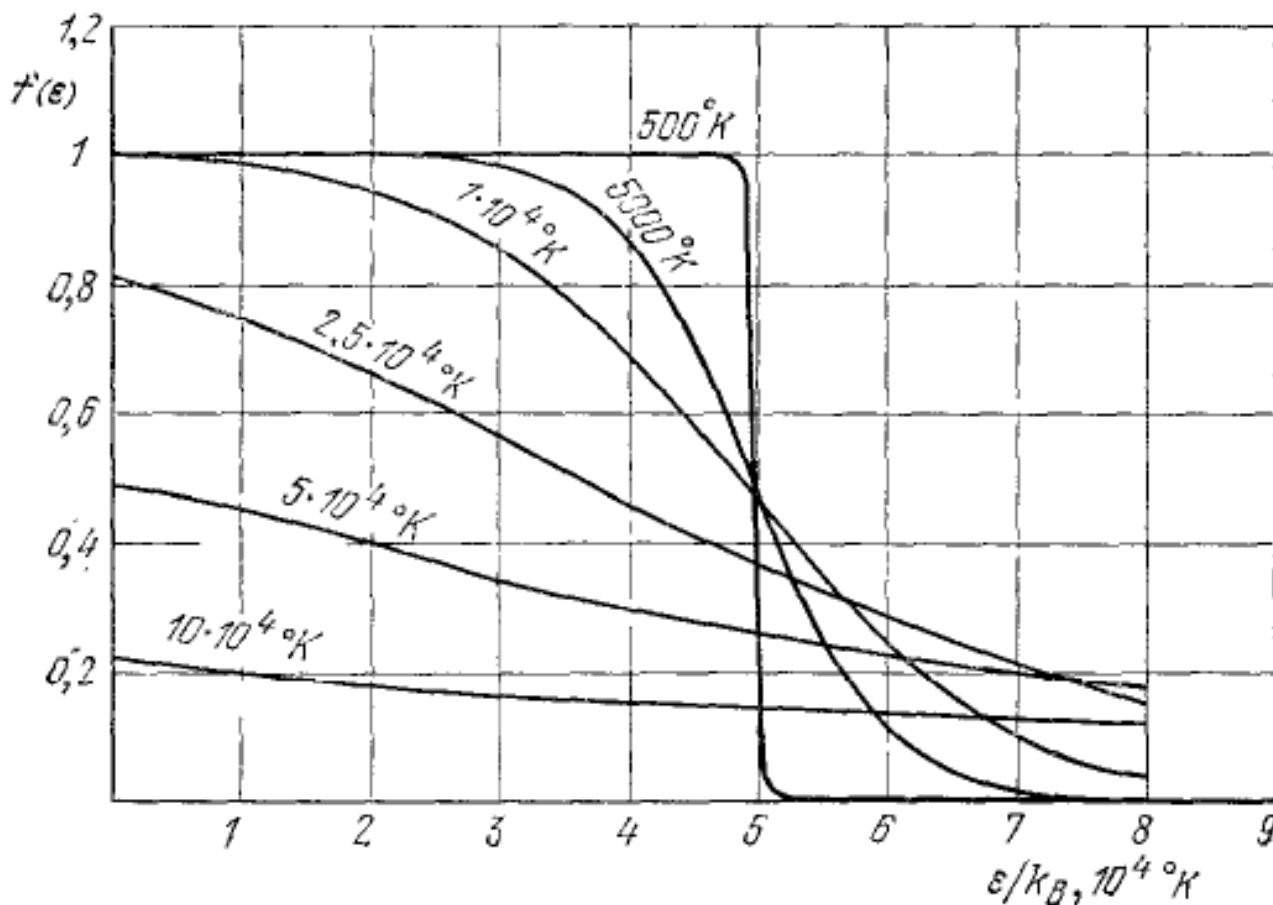
- Gęstość stanów gazu elektronów swobodnych w modelu jednowymiarowym

$$D(E) = 2 \frac{dn}{dE} = \frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{n}$$

Funkcja rozkładu:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}$$

μ nazywamy **potencjałem chemicznym**



$$\frac{E_F}{k_B} = 50000 \text{ K}$$

Równanie Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Jeśli elektrony znajdują się w sześcianie o krawędzi L , to funkcja falowa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \sin \frac{n\pi y}{L} \sin \frac{n\pi z}{L}$$

Funkcje falowe, które spełniają okresowe warunki brzegowe

$$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z), \dots$$

będą miały postać bieżącej fali płaskiej

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \frac{4\pi}{L}, \dots, \quad k_y = \dots$$

• Wartości własnej energii

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$$

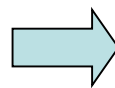
- W stanie podstawowym układu o N swobodnych elektronach stany odsadzone można przedstawić jako punkty wewnątrz kuli w przestrzeni \mathbf{k}

Energia na powierzchni tej kuli jest energią Fermiego E_F ; wektor falowy na powierzchni Fermiego ma wartość k_F

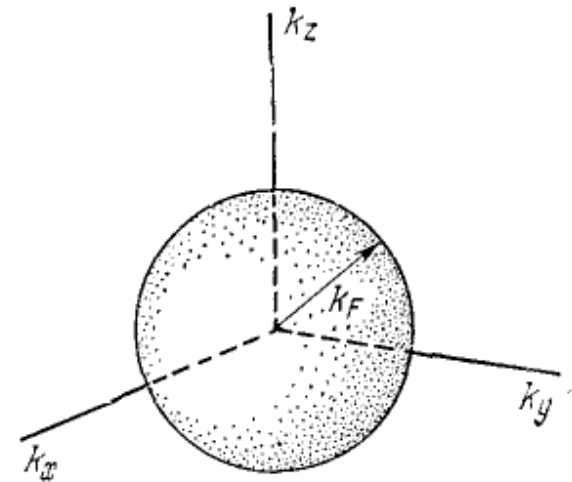
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

- Wewnątrz kuli o objętości $4\pi k_F^3/3$ całkowita dozwolona liczba stanów wynosi

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V k_F^3}{3\pi^2} = N$$



$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$



Zależność energii Fermiego od koncentracji elektronów N/V

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

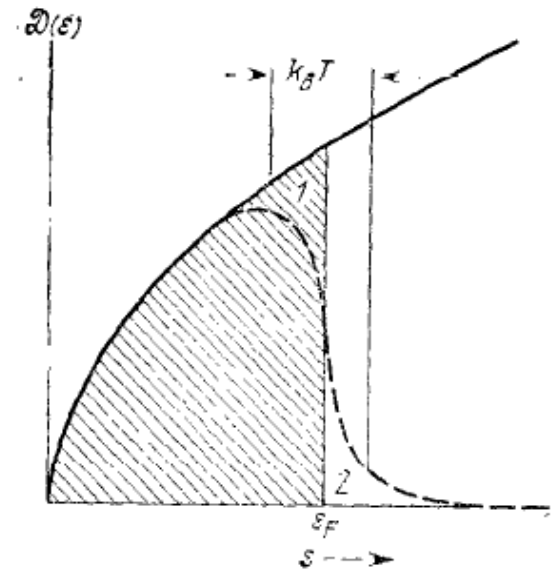
Prędkość elektronu na powierzchni Fermiego

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

$$\begin{aligned}
 2V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \dots &= \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 dk \dots = \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{km}{h^2} d\left(\frac{h^2k^2}{2m}\right) \dots \\
 &= \frac{Vm}{\pi^2 h^2} \int_0^\infty k(E) dE \dots \equiv \int D(E) dE \dots
 \end{aligned}$$

$$D(E) = \frac{Vm k(E)}{\pi^2 h^2} = \frac{Vm}{\pi^2 h^2} \left(\frac{2mE}{h^2}\right)^{1/2} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$

$$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{E}$$



		N/V 10^{22} cm^{-3}	$r_s=r_0/r_H$	k_F 10^8 cm^{-1}	v_F 10^8 cm/s	E_F eV	$T_F=E_F/k_B$ 10^4 K
1	Li	$4,70 \times 10^{22}$	3,25	$1,11 \times 10^8$	$1,29 \times 10^8$	4,72	$5,48 \times 10^4$
	Na	2,65	3,93	0,92	1,07	3,23	3,75
	K	1,40	4,85	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	5,20	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	5,63	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	2,67	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	3,02	1,20	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	3,01	1,20	1,39	5,51	6,39
2	Be	24,2	1,88	1,93	2,23	14,14	16,41
	Mg	8,60	2,65	1,37	1,58	7,13	8,27
	Ca	4,60	3,27	1,11	1,28	4,68	5,43
	Sr	3,56	3,56	1,32	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	3,69	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	2,31	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	2,59	1,40	1,62	7,46	8,66
3	Al	18,06	2,07	1,75	2,02	11,63	13,49
	Ga	15,30	2,19	1,65	1,91	10,35	12,01
	In	11,49	2,41	1,50	1,74	8,60	9,98
4	Pb	13,20	2,30	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn (w)	14,48	2,23	1,62	1,88	10,03	11,64

Zmiana E_{el} całkowitej energii układu N elektronów wskutek ogrzania od 0 do T wynosi

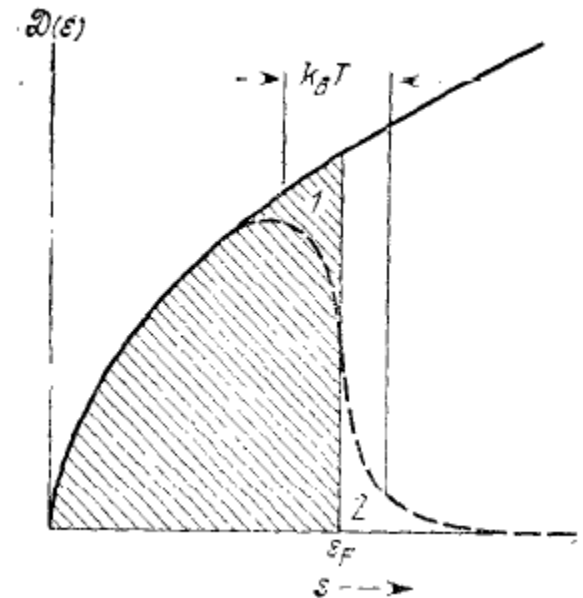
$$E_{el}(T) = \int_{E_F}^{\infty} (E - E_F) f(E) D(E) dE + \int_0^{E_F} (E_F - E) [1 - f(E)] D(E) dE$$

Elektronowe ciepło właściwe

$$C_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial T} = \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} D(E) dE$$

W niskich temperaturach, $k_B T \ll E_F$

$$C_{el} \approx D(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$



$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{e^{(E-E_F)/k_B T}}{\left(e^{(E-E_F)/k_B T} + 1\right)^2} \quad (\mu = E_F)$$

$$C_{el} = D(E_F) k_B^2 T \int_{-E_F/k_B T}^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{\left(e^x + 1\right)^2}, \quad x \equiv \frac{E - E_F}{k_B T}$$

$$\approx D(E_F) k_B^2 T \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{\left(e^x + 1\right)^2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{\left(e^x + 1\right)^2} = \frac{\pi^2}{3}$$

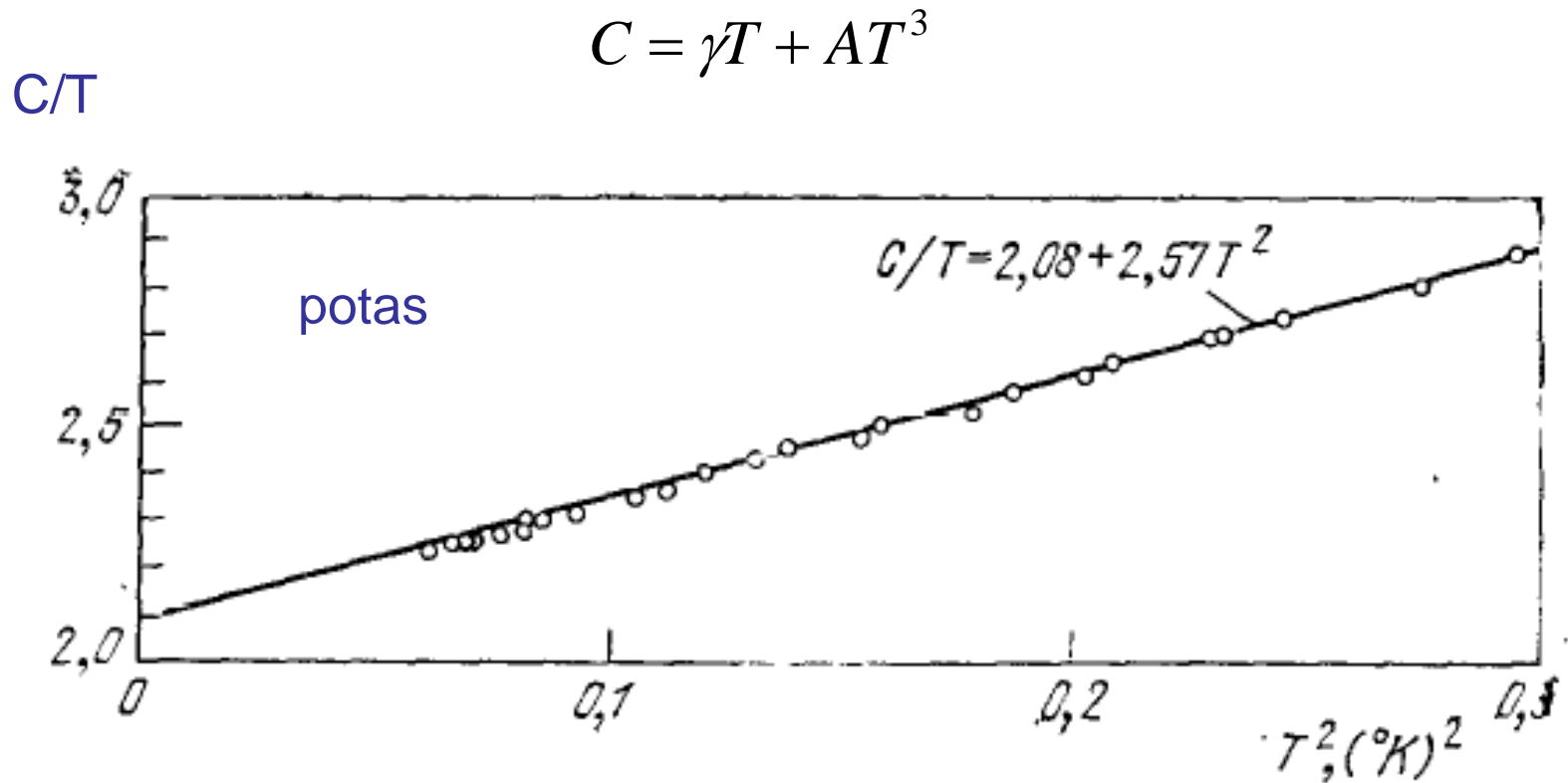
$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k_B^2 T$$

Elektronowe ciepło właściwe jest wprost proporcjonalne do temperatury T

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = 2 \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x + 1)^2} = -2 \frac{d}{da} \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^{ax} + 1} \Big|_{a=1} = -\frac{d}{da} \frac{1}{a^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t dt}{e^t + 1} \Big|_{a=1} \\
 &= 4 \int_0^{\infty} \frac{t dt}{e^t + 1} = 4 \int_0^{\infty} \frac{t e^{-t} dt}{1 + e^{-t}} = 4 \int_0^{\infty} t e^{-t} dt \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n e^{-nt}
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots$$

$$\begin{aligned}
 I &= 4 \sum_{n=0}^{\infty} (-)^n \int_0^{\infty} t e^{-t(n+1)} dt = 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-)^n}{(n+1)^2} \int_0^{\infty} y e^{-y} dy = 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-)^n}{(n+1)^2} \\
 &= 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-)^{n+1}}{n^2} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = 2\zeta(2) = \frac{\pi^2}{3}
 \end{aligned}$$



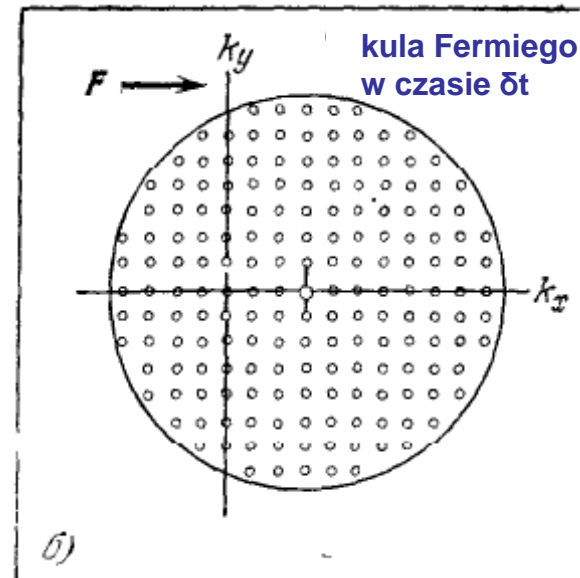
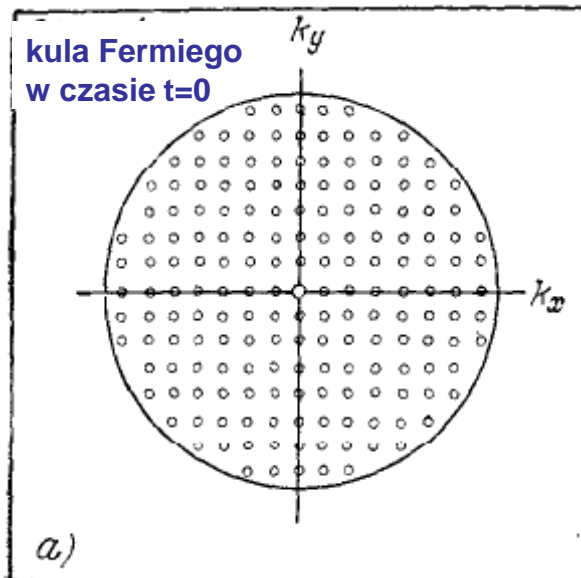
Doświadczalny przebieg wartości ciepła właściwego potasu

Zależność między pędem elektronu swobodnego a wektorem falowym

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

Siła \mathbf{F} działająca na elektron w polu elektrycznym \mathbf{E} wynosi $e\mathbf{E}$
 Drugie prawo Newtona wyrazi się wzorem

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e\mathbf{E}$$



- Przesunięcie kuli Fermiego w czasie τ (czas między kolejnymi zderzeniami z domieszkami, niedoskonałościami sieci, fononami) 18

$$\delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \tau$$

Przesunięcie kuli nadaje każdemu elektronowi dodatkową prędkość

$$\delta \mathbf{v} = \frac{\hbar}{m} \delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{F} \tau}{m} = \frac{e \mathbf{E} \tau}{m}$$

- Jeżeli w jednostce objętości mamy n elektronów, to gęstość prądu elektrycznego

$$\mathbf{j} = ne \delta \mathbf{v} = \frac{ne^2 \tau}{m} \mathbf{E}$$

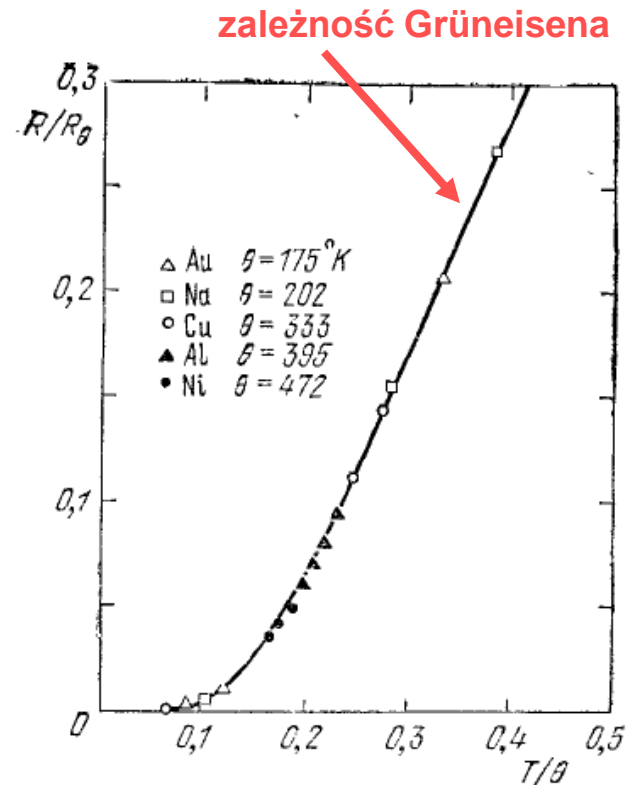
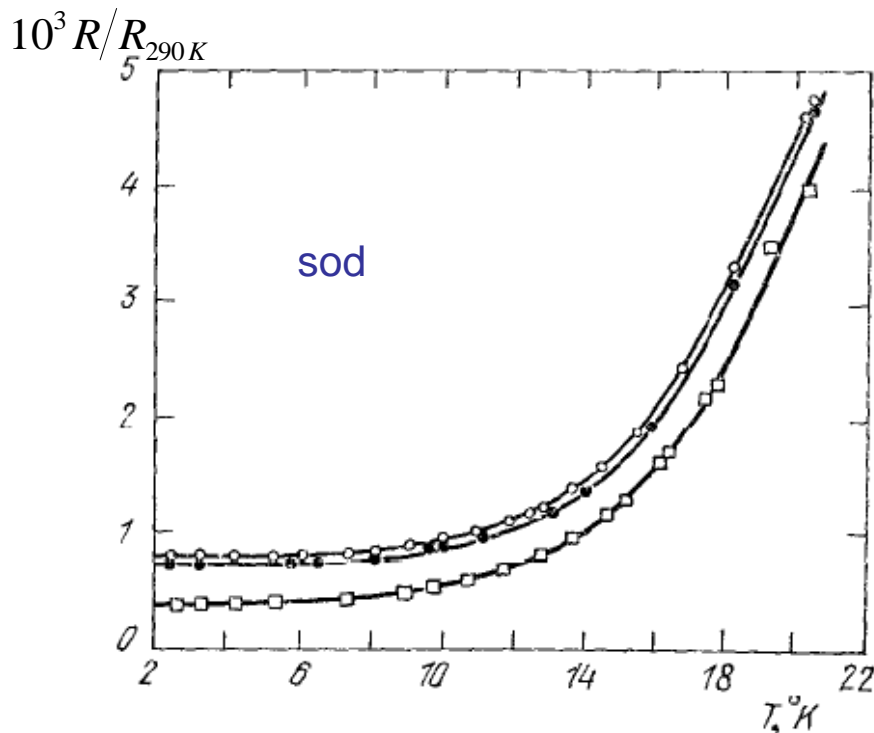
- Przewodnictwo elektryczne definiowane jest przez $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, skąd

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}$$

- Średnia droga swobodna elektronu: $l = v_F \tau$

- Główna przyczyna oporu elektrycznego większości metali w temperaturze 300K są zderzenia elektronów z fononami, natomiast w temperaturze ciekłego helu (4K) zderzenia z atomami domieszek

$$\rho = \rho_L + \rho_i$$



- ρ_L jest oporem wywołanym przez termiczny ruch sieci.
 ρ_L znika, gdy $T \rightarrow 0$ (nie ma fononów)
- ρ_i jest oporem wywołanym przez rozproszenie fal elektronowych na atomach domieszkowych zaburzających periodyczność sieci krystalicznej

Jeżeli koncentracja atomów domieszkowych jest mała, ρ_i jest niezależne od temperatury (**reguła Matthiessena**)

- Udział sieci, czyli fononów, w oporze elektrycznym metali prostych zależy od temperatury w następujący sposób:

$$\rho_L \propto T \quad \text{dla } T \gg \theta$$

$$\rho_L \propto T^5 \quad \text{dla } T \ll \theta$$

- **Grüneisen** wykazał, że obserwowaną zależność oporu od temperatury dobrze opisuje wzór

$$\rho \propto T G(\theta/T), \quad \text{gdzie } G(x) = \frac{1}{x^4} \int_0^x \frac{s^5 ds}{(e^s - 1)(1 - e^{-s})}$$

- Współczynnik przewodnictwa cieplnego K ciała stałego jest zdefiniowany wzorem

$$Q = K \frac{dT}{dx}$$

gdzie Q jest strumieniem energii cieplnej (energia przenoszona przez jednostkę powierzchni w jednostkę czasu)

- W kinetycznej teorii gazów

$$K = \frac{1}{3} C v l$$

gdzie C jest ciepłem właściwym, przypadającym na jednostkę objętości, v – średnia prędkość cząstki, l – średnia droga swobodna, jaką cząstka przebywa między zderzeniami

Wyprowadzenie wzoru dla K

Strumień cząstek w kierunku x wynosi nv_x

Energia przenoszona jedną cząstką na odległość $v_x\tau$ wynosi

$$c\Delta T = c \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

gdzie c jest ciepło właściwe cząstki

Strumień energii:

$$Q = \langle nv_x c \Delta T \rangle = n \langle v_x^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} nv^2 c \tau \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}$$

gdzie $l = v\tau$, $C = nc$

→
$$K = \frac{1}{3} C v l$$

- Postępując wyrażeniem na ciepło właściwe gazu elektronowego

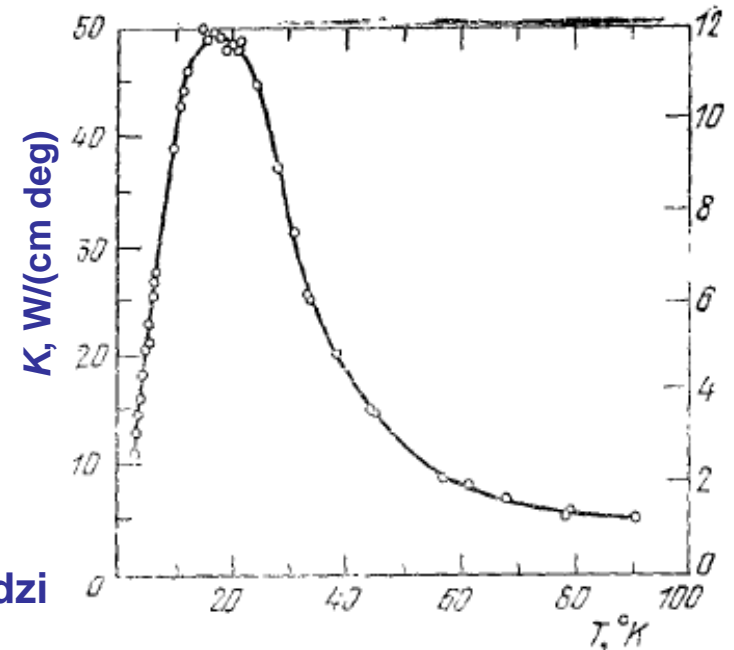
$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k_B^2 T$$

znajdziemy przewodnictwo cieplne metali

$$K_{el} = \frac{\pi^3}{3} \frac{nk_B^2 T}{mv_F^2} v_F l = \frac{\pi^2 nk_B^2 T \tau}{3m}$$

gdzie $l = v_F \tau$

- W przewodnictwie cieplnym czystych metali niezależnie od temperatury biorą udział głównie elektrony



Przewodnictwo cieplne miedzi

Stosunek przewodnictwa cieplnego do przewodnictwa elektrycznego

- **Prawo Wiedemanna – Franza** stwierdza, że dla metali w niezbyt niskich temperaturach stosunek przewodnictwa cieplnego do przewodnictwa elektrycznego jest wprost proporcjonalny do temperatury, przy czym wartość stałej proporcjonalności jest niezależna od rodzaju metalu
- Ten wynik potwierdza model gazu elektronowego:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{ne^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

- Liczba Lorentza L określona jest przez związek:

$$L = \frac{K}{\sigma T}$$



$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$