

MIT Açık Ders Malzemeleri
<http://ocw.mit.edu>

5.62 Fizikokimya II

2008 Bahar

Bu materyallerden alıntı yapmak veya Kullanım Şartları hakkında bilgi almak için <http://ocw.mit.edu/terms> ve <http://tuba.acikders.org.tr> sitesini ziyaret ediniz.

Einstein ve Debye Katıları

Okuma: Hill, sayfa 98-105, 490-495

Einstein (kuantum) modeli (tüm titreşim modları aynı frekansdadır) deneyle Dulong- Petit (klasik) modelinden (eşpaylaşım) çok daha iyi uyum göstermiştir. Ancak T azaldıkça, Einstein modeli C_v, C_v 'nin deneysel olarak gözlenen (yaklaşık T^3 bağılılığı) davranışına göre çok hızlı azalır. Belki, titreşim frekanslarının makul, hesaplama için elverişli, fakat sabit olmayan olasılık dağılımlı, $\rho(\nu)$ olmasına izin vermek daha gerçekçi olacaktır.

Debye İncelemesi

Debye, normal mod frekans dağılımının ses dalgalarınınkine eşdeğer olduğunu varsayarak katıların termodinamik özellikleri için gelişmiş bir model türetmiştir.

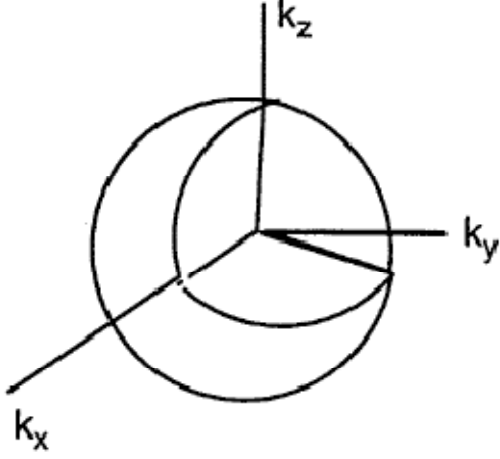
$$C_v = k \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu_i/kT}}{(1 - e^{-h\nu_i/kT})^2}$$

$$C_v^{Debye} = k \int_0^{\nu_{max}} d\nu \rho(\nu) \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2}$$

↑
titreşim frekansları yoğunluğu

Üç boyutlu katıda dolaşan ses dalgaları için $\rho(\nu) \propto \nu^2$ [Aşağıda, Ders dışı türetmeye bakın]. Bunu görmenin bir yolu, dalganın $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ve $\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|}$ ile tanımlandığı \mathbf{k} dalga vektörü olmak üzere $\nu = \frac{c}{2\pi} |\mathbf{k}| = \frac{c}{2\pi} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$, dir. Belli bir ν değerli hallerin yoğunluğu, karşı gelen büyüklüğü $|\mathbf{k}|$ olan \mathbf{k} 'yi seçme yolu sayısıdır.

Gazların kinetik teorisinde (5.62'de daha sonra göreceğiniz gibi) belli bir hız halinin dejenereliğinin c^2 ile orantılı olması gibi büyüklüğü $k = |\mathbf{k}|$ olan \mathbf{k} 'yi bulma yolları sayısı da k^2 ile orantılıdır.



Bu nedenle, $\rho(v) \propto k^2 \propto v^2$

Bu şeklin yarıçapı $|k|$ ve kalınlığı dk olan küresel bir kabuğu gösterdiği kabul edilir. $|k|$ ve $|k| + dk$ arasındaki $|k|$ 'li \vec{k} hallerinin sayısı bu kabuğun hacmi, $4\pi|k|^2$ ile orantılıdır.

Problem: Esnek bir katıda akustik frekansların dağılımı nedir? 3N en düşük frekanslarla ilgileniyoruz.

Çözüm: Hacmi V olan kristal yüzeyinde yer değiştirmelerin sıfır olduğu sınır şartını sağlayan harmonik frekansları bulun. Bu problem için dalga eşitliği, 3B'lu sonsuz kübik kuyudaki tanecek için Schrödinger Eşitliğine çok benzer.

Konumun, x , fonksiyonu olarak yer değiştirmeli, $t = 0$ 'da başlangıç dalgası düşünün:

$$\Phi_0(x) = \Phi(x, t = 0).$$

$t \neq 0$ 'da, başlangıç dalgası $+x$ yönünde v_s , sesin bu ortamda hızı olmak üzere $v_s t$ kadar ilerlemiştir.

$$\Phi(x, t) = \Phi_0(x - v_s t).$$

Harmonik yaklaşımı yaparak:

$$\Phi_0(x) = A \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) &= A \cos\left[\frac{2\pi(x - v_s t)}{\lambda}\right] \\ &= A \cos\left[\frac{2\pi v_s x}{v_s} - 2\pi v t\right] \end{aligned}$$

$$\frac{v_s}{\lambda} = v \text{ iken}$$

X, V hacimli kristal yüzeyinde olmak üzere $\phi(x, t) = 0$ olan v değerlerini bulunuz.

$$\text{Schrödinger Eşitliği: } \nabla^2(x, y, z) = \frac{-2m\varepsilon}{\hbar^2} \psi(x, y, z)$$

Her bir kenarı a uzunluğunda, 3-B sonsuz kübik kutu için, kübün tüm altı yüzeyinde $\psi(x,y,z)=0$ olmak üzere $\{\varepsilon_{n_x n_y n_z}\}$ 'nin sınır şartını sağladığı

$$\frac{2m\varepsilon_{n_x n_y n_z}}{\hbar^2} = \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{dir.}$$

Şimdi izin verilen v'ler için çözmekte $\{\varepsilon\}$ 'nin gerekli değerlerini kullanın:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi(x, t)}{dx^2} &= \frac{d^2}{dx^2} \left[A \cos \left(\frac{2\pi v x}{v_s} - 2\pi v t \right) \right] \\ &= - \left(\frac{2\pi v}{v_s} \right)^2 \Phi(x, t). \end{aligned}$$

3 boyuta genişletin

$$\nabla^2 \Phi(x, y, z, t) = - \left(\frac{2\pi v}{v_s} \right)^2 \Phi(x, y, z, t).$$

Schrödinger eşitliği ve dalga eşitliği için ön faktörleri kıyaslayarak

$$\left(\frac{2\pi v}{v_s} \right)^2 = \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Böylece şimdi v'nün üç kristal yönünün herbirinde durağan dalga sayısına nasıl bağlı olduğunu biliyoruz. Titreşim mod yoğunluğunu frekansın fonksiyonu, $\rho(v)$, olarak bilmek istiyoruz, ancak

$$n^2 \equiv (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

olmak üzere, mod yoğunluğunu, n'nin fonksiyonu, $\rho(n)$, olarak türetmek daha kolaydır.

Bu, küre için eşitliktir. n ve n + dn arasındaki mod sayısı, yarıçapı n ve kalınlığı dn olan küresel kabuğun sekizde birlik (n_x, n_y, n_z) ve n, hepsi pozitif) hacmi ile verilir.

$$\rho(n)dn = \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn$$

$\rho(v)$ 'yü istiyoruz

$$\rho(v) = \rho(n) \frac{dn}{dv}$$

n ve bağımsız değişken olarak v arasındaki değişim için Jacobien, $\frac{dn}{dv}$, değerini bulmada

$$\begin{aligned} n &= (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \\ \frac{2\pi v}{v_s} &= \frac{\pi}{a} n = \frac{\pi}{a} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \\ n &= \frac{2av}{v_s} \\ \frac{dn}{dv} &= \frac{2a}{v_s} \\ \rho(v) &= \rho(n) \frac{dn}{dv} = \frac{1}{8} (4\pi n^2) \frac{2a}{v_s} = \frac{4\pi a^3 v^2}{v_s^3} \\ a^3 &= V. \end{aligned}$$

Her bir örgü modu için 3 polarizasyon (x,y,z) vardır, böylece

$$\rho(v) = 3 \frac{4\pi V}{v_s^3} v^2$$

Bu, Debye modeline götüren frekans dağılım fonksiyonudur.

Böylece frekansın fonksiyonu olarak titreşim hal yoğunluğu, $\rho(v)$ için fiziksel olarak anlamlı bir modelimiz oluyor.

Ancak Debye, makroskobik termodinamik özelliklerin istatistiksel mekanik hesabına $\rho(v)$ ' yü katmadan önce girişimine bir ustalık daha katmıştır.

Sonsuz sayıda mod olamaz; sadece $3N-6 \approx 3N$. Bu nedenle, Debye, modların doğru sayısını vermek üzere mod dağılımını keyfi olarak v_{maks} 'da kesmiştir.

A, v_{maks} 'da Debye'nin sonlandırması ile saptanan olmak üzere $\rho(v) = Av^2$ 'dir.

$$3N = \int_0^{v_{\text{maks}}} \rho(v) dv = A \int_0^{v_{\text{maks}}} v^2 dv = \frac{Av_{\text{maks}}^3}{3} \Rightarrow A = \frac{9N}{v_{\text{maks}}^3} \Rightarrow \rho(v) = \frac{9N}{v_{\text{maks}}^3} v^2$$

NOT: Hala v_{maks} 'ın ne olduğunu bilmiyoruz, sadece mod dağılımının bu parametreye normalize edildiğini biliyoruz.

Şimdi bazı yığın özelliklerini hesaplayın:

$$C_v = k \int_0^{\infty} \frac{(h\nu / kT)^2 e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} \rho(\nu) d\nu$$

$$C_v^{Debye} = k \int_0^{\nu_{\text{maks}}} \frac{9N}{\nu_{\text{maks}}^3} \nu^2 \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} d\nu$$

$$\text{Debye Sıcakl.} \equiv \theta_D \equiv \frac{h\nu_{\text{maks}}}{k} \quad x = \frac{h\nu}{kT} \quad d\nu = \frac{kT}{h} dx$$

ν 'den x 'e değişken değiştirin

$$\begin{aligned} C_v^{Debye} &= k \int_0^{\theta_D/T} \frac{9N}{\nu_{\text{maks}}^3} x^2 \left(\frac{kT}{h} \right)^2 x^2 \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} \left(\frac{kT}{h} \right) dx \\ &= 9Nk \left(\frac{kT}{h\nu_{\text{maks}}} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx \\ &= 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \xrightarrow{y = \theta_D/T} \frac{9Nk}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned}$$

genellikle tabloda
verilmeyen bir fonksiyon

Kısımlar halinde integral alın

$$u = x^4$$

$$v = \frac{-1}{(e^x - 1)}$$

$$du = 4x^3 dx \quad dv = \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$\begin{aligned} C_v^{debye} &= \frac{9Nk}{y^3} \left[\frac{-x^4}{e^x - 1} \Big|_0^y + \int_0^y \frac{4x^3 dx}{e^x - 1} \right] = 3Nk \cdot \frac{3}{y^3} \left[4 \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{y^4}{e^y - 1} \right] \\ &= 3Nk \cdot \left[4 \cdot \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3y}{e^y - 1} \right] \end{aligned}$$

$$C_v^{Debye} = 3Nk \cdot \left[4D(y) - \frac{3y}{e^y - 1} \right]$$

↑ ↑
Debye Einstein
Fonksiyonu Fonksiyonu

C_V^{Debye} , nin *yüksek* ve *düşük* sıcaklık sınırlarını kontrol edin:

yüksek T sınırı

$$\begin{aligned} \frac{C_V^{Debye}}{3Nk} &= \frac{12}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3y}{e^y - 1} & x &= \frac{h\nu}{kT} & y &= \frac{\theta_D}{T} = \frac{h\nu_{maks}}{kT} \\ &\approx \frac{12}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{(1+x+\dots-1)} dx - \frac{3y}{(1+y+\dots-1)} & T &\gg \theta_D \Rightarrow x, y \rightarrow 0 \\ &= \frac{12}{y^3} \int_0^y x^2 dx - 3 = \frac{12}{y^3} \cdot \frac{y^3}{3} - 3 = 4 - 3 = 1 \end{aligned}$$

$\therefore T \gg \theta_D$ için $C_V^{Debye} \rightarrow 3Nk$
(klasik ve Einstein işlemleriyle uyumlu)

düşük T sınırı

$$\begin{aligned} \frac{C_V^{Debye}}{3Nk} &= \frac{12}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3y}{e^y - 1} & T \rightarrow 0 &\Rightarrow x, y \rightarrow \infty \\ &\approx \frac{12}{y^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx - 0 \\ &= \frac{12}{y^3} \left(\frac{\pi^4}{15} \right) \end{aligned}$$

$$T \rightarrow 0 \text{ iken} \quad \therefore C_V^{Debye} = 3Nk \cdot \frac{4}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \boxed{\text{düşük T sınırı}}$$

(Deneyle uyuşan doğru T^3 davranışını not edin)

Not: Debye T^3 ısı kapasitesi kanunu
gerçek verilerle tüm sıcaklıklarda
mükemmel uyum içerisindedir!

DEBYE MODELİNDE HESAPLANAN DİĞER TERMODİNAMİK FONKSİYONLAR

$$\begin{aligned}
 (U - E_0)_{\text{tit}} &= kT \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i / kT}{e^{h\nu_i / kT} - 1} \\
 &= kT \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{(h\nu_i / kT) e^{-h\nu_i / kT}}{1 - e^{-h\nu_i / kT}} \\
 &= kT \int_0^{\infty} \frac{(h\nu / kT) e^{-h\nu / kT}}{1 - e^{-h\nu / kT}} \rho(\nu) d\nu
 \end{aligned}$$

$$\rho(\nu) = \frac{9N}{v_{\text{maks}}^3} \nu^2$$

$$(U - E_0)_{\text{tit}} = kT \int_0^{\nu_{\text{maks}}} \frac{9N}{v_{\text{maks}}^3} \nu^2 \frac{(h\nu / kT) e^{-h\nu / kT}}{1 - e^{-h\nu / kT}} d\nu \quad x = h\nu / kT, \theta_D = \frac{h\nu_{\text{maks}}}{k}$$

$$= 3NkT \cdot \frac{3}{v_{\text{maks}}^3} \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^3 \left(\frac{kT}{h}\right)^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx$$

$$= 3NkT \cdot 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx$$

$$= 3NkT \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 3NkT \cdot D(y) \quad y = \frac{\theta_D}{T}$$

$$D(y) = 3y^{-3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$\begin{aligned}
 (A - E_0)_{\text{tit}} &= kT \sum_{i=1}^{3N-6} \ln(1 - e^{-h\nu_i / kT}) = kT \int_0^{\nu_{\text{maks}}} \rho(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu / kT}) d\nu \\
 &= \frac{9NkT}{v_{\text{maks}}^3} \int_0^{\nu_{\text{maks}}} \nu^2 \ln(1 - e^{-h\nu / kT}) d\nu \\
 &= 3NkT \cdot \frac{3}{v_{\text{maks}}^3} \int_0^{\theta_D / T} x^2 \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \ln(1 - e^{-x}) dx \\
 &= 3NkT \cdot \frac{3}{y^3} \int_0^y x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \\
 &= 3NkT \cdot \frac{3}{y^3} \left[\frac{x^3}{3} \ln(1 - e^{-x}) \Big|_0^y - \int_0^y \frac{x^3}{3} \frac{dx}{e^x - 1} \right]
 \end{aligned}$$

Kısımlar halinde integral alın:

$$u = \ln(1 - e^{-x}) \quad v = \frac{x^3}{3}$$

$$du = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \frac{dx}{e^x - 1} \quad dv = x^2 dx$$

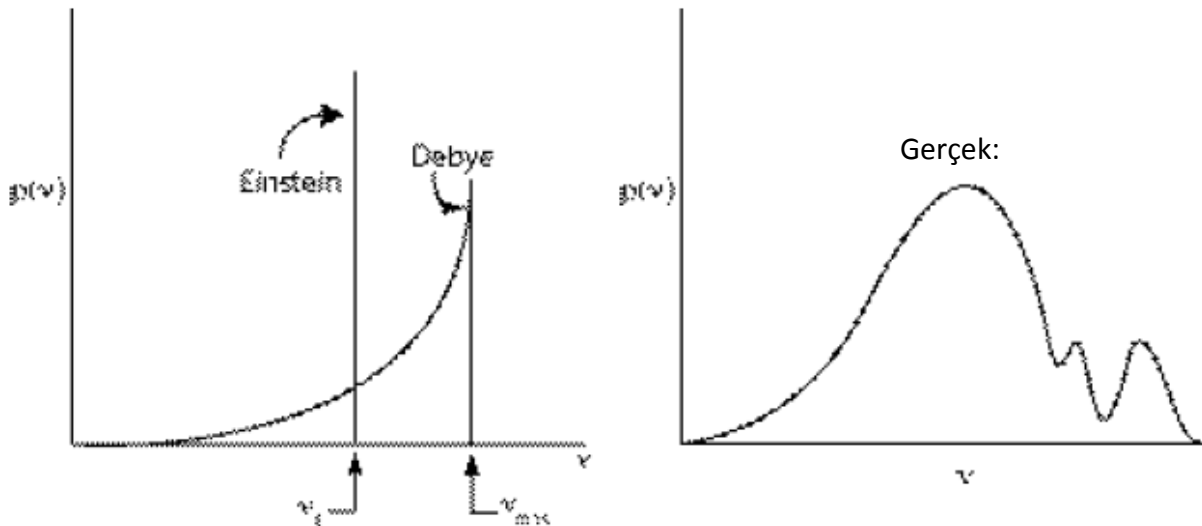
$$= 3NkT \left[\ln(1 - e^{-y}) - \frac{1}{3} \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] = 3NkT \left[\ln(1 - e^{-y}) - \frac{1}{3} D(y) \right]$$

$$S_{\text{tit}} = \frac{(U - A)_{\text{tit}}}{T} = \frac{(U - E_0)_{\text{tit}} - (A - E_0)_{\text{tit}}}{T}$$

$$= 3Nk \left[D(y) - \ln(1 - e^{-y}) + \frac{1}{3} D(y) \right]$$

$$= 3Nk \left[\frac{4}{3} D(y) - \ln(1 - e^{-y}) \right]$$

NOT: Debye modeli, gerçek katıların fonon mod dağılımına çok iyi uymaz ; fakat C_v bu farklılıklara çok duyarlı değildir. Yalıtıcı kristaller için iyi iş görür, ama metaller için çok başarısızdır. **Metallere özgü olan nedir?** Keza, katı erime noktası yakınında da başarısızdır, çünkü harmonik yaklaşım başarısızdır. Niçin? Büyük yer değiştirmeler zorunlu olarak harmonik değildirler.



Gerçek $\rho(v)$ 'de, yüksek v 'de rezonanslar nedir?