

## Model A. Einsteina pojemności cieplnej kryształu doskonałego

### Prawo Dulonga-Petita

Energia  $i$ -tego poziomu energetycznego ( $i = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) pojedynczego harmonicznego oscylatora kwantowego wynosi:

$$\varepsilon_i = hv \left( i + \frac{1}{2} \right) = ihv + \frac{1}{2} hv = ihv + \frac{hv}{2}$$

Wyznamy cząsteczkową sumę statystyczną  $q$  dla pojedynczego harmonicznego oscylatora kwantowego (dostępnych poziomów energetycznych jest nieskończenie wiele).

$$q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta(ihv + \frac{hv}{2})} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta ihv - \frac{\beta hv}{2}} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta ihv} e^{-\frac{\beta hv}{2}} = e^{-\frac{\beta hv}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\beta hv}$$

Iloczyn trzech stałych  $\beta hv$  stanowi kolejną stałą (dla  $T = \text{constans}$ ), oznaczmy ją literą  $x$ .

$$q = e^{-\frac{x}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ix} = e^{-\frac{x}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{e^{ix}}$$

Pojawia się nieskończona suma  $S$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{e^{ix}} = 1 + \frac{1}{e^x} + \frac{1}{e^{2x}} + \frac{1}{e^{3x}} + \frac{1}{e^{4x}} + \dots = S$$

$$\frac{1}{e^x} + \frac{1}{e^{2x}} + \frac{1}{e^{3x}} + \frac{1}{e^{4x}} + \dots = S - 1$$

$$\frac{1}{e^x} \left( 1 + \frac{1}{e^x} + \frac{1}{e^{2x}} + \frac{1}{e^{3x}} + \frac{1}{e^{4x}} + \dots \right) = S - 1$$

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

$$S = e^x(S - 1)$$

$$S = e^x S - e^x$$

$$e^x S - S = e^x$$

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

A więc:

$$\sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{e^{ix}} = S = \frac{e^x}{e^x - 1} = \frac{e^x}{e^x - 1} \cdot \frac{e^{-x}}{e^{-x}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

Cząsteczkowa suma statystyczna  $q$  harmonicznego oscylatora kwantowego wynosi więc:

$$q = e^{-\frac{x}{2}} \left( \frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}}$$

Powracamy do relacji  $x = \beta h\nu$ .

$$q = \frac{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

W ten sposób wyznaczyliśmy **cząsteczkową sumę statystyczną**  $q$  dla harmonicznego oscylatora kwantowego! Kanoniczna suma statystyczna  $Q$  wynosi:

$$Q = q^N$$

↓

$$Q = \left[ \frac{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right]^N = \frac{e^{-\frac{N\beta h\nu}{2}}}{(1 - e^{-\beta h\nu})^N}$$

Obliczmy ile wynosi logarytm naturalny z kanonicznej sumy statystycznej  $Q$ .

$$\ln Q = \ln e^{-\frac{N\beta h\nu}{2}} - \ln(1 - e^{-\beta h\nu})^N$$

$$\ln Q = -\frac{N\beta h\nu}{2} \ln e - N \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) = -\frac{N\beta h\nu}{2} - N \ln(1 - e^{-\beta h\nu})$$

Zgodnie z definicją czynnika  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\ln Q = -\frac{N h\nu}{2 k_B T} - N \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right)$$

Obliczmy ile wynosi pochodna cząstkowa  $\ln Q$  względem temperatury  $T$ .

$$\frac{d}{dT} \ln Q = \frac{N h\nu}{2 k_B T^2} - N \left[ \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \left( -\frac{h\nu}{k_B T^2} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \right] = \frac{1}{2} \frac{N h\nu}{k_B T^2} + \frac{N h\nu}{k_B T^2} \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$$

$$\frac{d \ln Q}{dT} = \frac{N h\nu}{k_B T^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right)$$

Na podstawie definicji energii całkowitej  $E$  układu:

$$E = k_B T^2 \frac{d \ln Q}{dT}$$

$$E = k_B T^2 \frac{N h\nu}{k_B T^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right) = N h\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right)$$

Stosujemy pusty iloczyn.

$$E = Nh\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}} \right) = Nh\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right) = \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Średnia energia  $\langle \varepsilon \rangle$  przypadająca na pojedynczy oscylator harmoniczny wynosi:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N}$$

---


$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$


---

Gdy temperatura dąży do zera ( $T \rightarrow 0$ )

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \rightarrow \infty \quad \text{a więc} \quad \langle \varepsilon \rangle \rightarrow \frac{h\nu}{2} = \varepsilon_0$$

Średnia energia drgań  $\langle \varepsilon \rangle$  kwantowego oscylatora harmonicznego w temperaturze zbliżającej się do zera bezwzględnej dąży do **energii drgań zerowych!**

Przypadek wysokotemperaturowy ( $T \rightarrow \infty$ )

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \rightarrow 1$$

Dobrym przybliżeniem funkcji  $e^x$  dla małych wartości argumentów  $x$  jest funkcja liniowa:

$$e^x \approx 1 + x$$

A więc

$$e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle \varepsilon \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1} \right) = \frac{h\nu}{2} + k_B T$$

Dla  $T \rightarrow \infty$  również iloczyn  $k_B T$  przyjmuje dużą wartość! W związku z tym:

$$k_B T \gg \frac{h\nu}{2} = \varepsilon_0$$

Możemy więc zapisać

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle \varepsilon \rangle \approx k_B T$$

Wiemy, że pojemność cieplna  $C$  jest pochodną energii całkowitej  $E$  układu względem temperatury  $T$ .

$$C = \frac{dE}{dT}$$

Energia całkowita  $E$  układu  $N$  identycznych kwantowych oscylatorów harmoniczych wynosi

$$E = \frac{N h \nu}{2} + \frac{N h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1}$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{N h \nu}{2} + \frac{N h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1} \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{N h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1} \right) = N h \nu \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1} \right)$$

$$C = -N h \nu \frac{\frac{d}{dT} \left( e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1 \right)}{\left( e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} = N \frac{h^2 \nu^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{h \nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} = N k_B \left( \frac{h \nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h \nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Z definicji mola  $n$

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = nN_A$$

$$C = nN_A k_B \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Iloczyn stałej Boltzmann  $k_B$  i liczby Avogadra  $N_A$  to uniwersalna stała gazowa  $R$ .

$$R = N_A k_B$$

$$C = nR \left[ \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} \right] = nR f_E \left( x = \frac{h\nu}{k_B T} \right)$$

Gdzie  $f_E(x)$  to tzw. **funkcja Einsteina** (jak wygląda jej wykres?)

$$f_E(x) = x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Zauważmy, że stała  $x$  stanowi ułamek, którego licznik odpowiada energii kwantowej ( $h\nu$ ) a mianownik energii cieplnej ( $k_B T$ ). Pojemność cieplna  $C$  kryształu doskonałego zapisana w postaci skondensowanej ma postać:

$$C = nR x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = nR \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Dla  $T \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow 0$ . Dla małych wartości  $x$  zachodzi relacja:  $e^x \approx 1 + x$ . A więc

$$C \approx nR \frac{x^2(1+x)}{(1+x-1)^2} \approx nR \frac{x^2(1+x)}{x^2} \approx nR(1+x)$$

... ale  $x \rightarrow 0$ . Ostatecznie  $C \approx nR$ . Dla jednego mola ( $n = 1$ ) kwantowych oscylatorów harmoniczych  $C \approx R$ . Dla wysokich temperatur pojemność cieplna kryształu doskonałego składającego się z jednego mola atomów (kwantowych oscylatorów harmoniczych) dąży do wartości przewidywanych przez empiryczne (doświadczalne) **prawo Dulonga-Petita**.

**Prawo Dulonga-Petita** - w 1819 roku dwaj francuscy fizycy P. Dulong i A. Petit odkryli doświadczalnie, że w temperaturach pokojowych (i wyższych) pojemność cieplna jednego mola większości pierwiastków występujących w stałym stanie skupienia (jakie pierwiastki występują w temperaturze pokojowej w ciekłym stanie skupienia?) nie zależy od temperatury i jest równa w przybliżeniu trzykrotnej wartości uniwersalnej stałej gazowej  $R$ . Uwaga! Rozważania dotyczące pojemności cieplnej kryształu doskonałego dotyczyły jednowymiarowego harmonicznego ruchu drgającego: kryształ stanowi jednak strukturę trójwymiarową, a drgania każdego z atomu wchodzącego w skład kryształu mogą odbywać się w trzech prostopadłych względem siebie kierunkach, wyznaczonych przez osie kartezjańskiego układu współrzędnych, dlatego:  $C \approx 3R$ .

Dla  $T \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow \infty$  i  $e^x \gg 1$ . Możemy więc pominąć jedynkę, która występuje w def. pojemności cieplnej  $C$ . Otrzymamy wtedy:

$$C = nR \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx nR \frac{x^2 e^x}{(e^x)^2} \approx nR \frac{x^2 e^x}{e^x e^x} \approx nR x^2 e^{-x}$$

Dla jednego mola kwantowych oscylatorów harmoniczych  $C \approx R x^2 e^{-x}$ . Słabością modelu A. Einsteina pojemności cieplnej kryształu doskonałego jest słaba zgodność z wynikami eksperymentalnymi w dla niskich temperatur ( $T \rightarrow 0$ ). Dlaczego?

**Problem** Ile wynosi energia swobodna  $F$  kryształu doskonałego? Ile wynosi entropia  $S$  kryształu doskonałego?

Wiemy, że dla kryształu doskonałego zachodzi związek:

$$\ln Q = -\frac{Nh\nu}{2k_B T} - N \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right)$$

Korzystamy z def. energii swobodnej  $F = -k_B T \ln Q$ .

$$F = -k_B T \left[ -\frac{Nh\nu}{2k_B T} - N \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \right] = Nh\nu + k_B T N \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right)$$

Obliczmy pochodną energii swobodnej względem temperatury.

$$\frac{dF}{dT} = k_B N \frac{d}{dT} \left[ T \cdot \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) \right]$$

↓

$$\frac{dF}{dT} = k_B N \left[ 1 \cdot \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) - T \frac{\frac{h\nu}{k_B T^2} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right]$$

↓

$$\frac{dF}{dT} = k_B N \left[ \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) - \frac{\frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{k_B T}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right]$$

↓

$$\frac{dF}{dT} = k_B N \left[ \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) - \frac{h\nu e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{k_B T \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right)} \right]$$

↓

$$\frac{dF}{dT} = k_B N \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) - \frac{Nh\nu e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) T}$$

Wiemy jednak, że entropia  $S$  jest zdefiniowana jako ujemna pochodna energii swobodnej  $F$  względem temperatury:



$$S = -\frac{dF}{dT} = \frac{Nhve^{-\frac{hv}{k_B T}}}{\left(1 - e^{-\frac{hv}{k_B T}}\right)T} - k_B N \ln\left(1 - e^{-\frac{hv}{k_B T}}\right)$$

Wprowadzamy pusty iloczyn

$$S = \frac{Nhve^{-\frac{hv}{k_B T}}}{\left(1 - e^{-\frac{hv}{k_B T}}\right)T} \cdot \frac{e^{\frac{hv}{k_B T}}}{e^{\frac{hv}{k_B T}}} - k_B N \ln\left(1 - e^{-\frac{hv}{k_B T}}\right) = \frac{Nhv}{\left(e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1\right)T} - k_B N \ln\left(1 - e^{-\frac{hv}{k_B T}}\right)$$

W przypadku niskotemperaturowym ( $T \rightarrow 0$ ).

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{Nhv}{\left(e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1\right)T} - k_B N \ln\left(1 - e^{-\frac{hv}{k_B T}}\right) \right]$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{Nhv}{\left(e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1\right)T} - \lim_{T \rightarrow 0} k_B N \ln\left(1 - \frac{1}{e^{\frac{hv}{k_B T}}}\right)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = Nhv \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\left(e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1\right)T} - k_B N \lim_{T \rightarrow 0} \ln\left(1 - \frac{1}{e^{\frac{hv}{k_B T}}}\right)$$

$$\frac{1}{e^{\frac{hv}{k_B T}}} \rightarrow 0$$

A więc

$$k_B N \lim_{T \rightarrow 0} \ln\left(1 - \frac{1}{e^{\frac{hv}{k_B T}}}\right) = k_B N \ln 1 = 0$$

Do wyznaczenia pozostaje jedynie pierwszy składnik rozważanej przez nas różnicy

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = N h \nu \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\left( \frac{h \nu}{e^{k_B T}} - 1 \right) T} = N h \nu \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\frac{1}{T}}{\frac{h \nu}{e^{k_B T}} - 1} \right) = \left[ \frac{\infty}{\infty} \right]$$

W wyniku przeprowadzonych obliczeń otrzymujemy **symbol nieoznaczony**. Możemy więc zastosować **twierdzenie de l'Hospitala** (czytaj: *delopitala*):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = N h \nu \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\frac{1}{T^2}}{\frac{h \nu}{k_B T^2}} \right) = N h \nu \lim_{T \rightarrow 0} \frac{k_B}{h \nu} \left( \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}}} \right) = \frac{N k_B h \nu}{h \nu} \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}}} = 0$$

Entropia  $S$  kryształu doskonałego dąży do zera, gdy temperatura dąży do zera bezwzględnego ( $T \rightarrow 0$  K), co stanowi treść **III zasady termodynamiki**, która w odróżnieniu od pozostałych zasad termodynamiki (I i II) nie jest aksjomatem/postulatem, ale wynika bezpośrednio z przeprowadzonych przez nas obliczeń. III zasada termodynamiki nie ma również charakteru ogólnego: jest słuszna jedynie dla kryształu doskonałego!