

Drgania harmoniczne i kryształ doskonały

Ruch drgający harmoniczny stanowi rzut na prostą X ruchu jednostajnego po okręgu. W związku z tym konieczne jest wprowadzenie kilku kluczowych pojęć.

Miara łukowa kąta α - stosunek długości łuku l , na którym oparty jest kąt α do promienia okręgu R (łac. *radius*: promień).

$$\alpha = \frac{l}{R}$$

Prędkość kątowna ω (gr. minuskuła *omega*) - stosunek kąta α do czasu t , w którym kąt ten został zakreślony.

$$\omega = \frac{\alpha}{t} = \alpha \frac{1}{t} = \frac{l}{Rt}$$

Okres drgań T - czas jaki potrzebuje punkt aby zakreślić kąt pełny ($\alpha = 2\pi$), przebyć drogę $l = 2\pi R$ (obwód okręgu) i powrócić do położenia początkowego.

$$\omega = \frac{l}{Rt} = \frac{(l = 2\pi R)}{R(t = T)} = \frac{2\pi}{T}$$

Często(tliwo)ść drgań ν (gr. litera *ni*) - odwrotność okresu drgań T .

$$\nu = \frac{1}{T}$$

A więc

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi \frac{1}{T} = 2\pi\nu$$

Kwantowy oscylator harmoniczny - układ o rozmiarach atomowych, który wykonuje drgania (oscylacje) pod wpływem siły F (ang. *Force*: siła) proporcjonalnej do jego wychylenia x z położenia równowagi. Energia i -tego poziomu energetycznego ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$) kwantowego oscylatora harmonicznego przyjmuje wartości dyskretne (gdzie h to stała Plancka):

$$\varepsilon_i = h\nu \left(i + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(\frac{2i + 1}{2} \right)$$

Ponieważ indeks i odpowiada liczbie naturalnej to w nawiasie okrągłym występuje zawsze połowa liczby nieparzystej $2i + 1$. Gdy zastosujemy pusty iloczyn pojawia się kolejna stała zwana zredukowaną stałą Plancka \hbar .

$$\varepsilon_i = h\nu \left(i + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{2\pi}{2\pi} = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu \left(i + \frac{1}{2} \right) = \hbar \frac{2\pi}{T} \left(i + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(i + \frac{1}{2} \right)$$

Ile wynosi energia drgań oscylatora kwantowego dla $i = 0$?

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

Jest to **energia drgań zerowych** $\varepsilon_0 \neq 0$: najniższa i niezbywalna energia, jaką może posiadać harmoniczny oscylator kwantowy (drgania w mikroświecie nigdy nie ustają!). W przypadku kwantowego oscylatora harmonicznego sąsiadujące ze sobą **poziomy energetyczne są równoodległe** z odstępem, który jest równy iloczynowi stałej Plancka i często(tliwo)ści drgań.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_{i-1} = h\nu \left(i + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left(i - 1 + \frac{1}{2} \right) = ih\nu + \frac{1}{2}h\nu - (ih\nu - h\nu + \frac{1}{2}h\nu)$$

$$\Delta\varepsilon = h\nu$$

Model teoretyczny opisujący pojemność cieplną kryształu doskonałego został sformułowany przez A. Einsteina już w 1906 roku. Model ten zakłada, że krystaliczne ciało stałe ma stałą objętość V (ang. *Volume*) oraz stanowi regularną sieć złożoną z N identycznych atomów, z których każdy wykonuje harmoniczne oscylacje wokół pozycji równowagi z identyczną często(tliwo)ścią ν . Cechą charakterystyczną kryształu doskonałego (struktura izotropowa) jest brak defektów sieci. Atomy wchodzące w skład kryształu nie mogą opuszczać swoich pozycji węzłowych (brak swobody translacji) oraz nie mogą wykonywać ruchu obrotowego: są zatem rozróżnialne! Pozycję każdego atomu możemy precyzyjnie określić podając jego współrzędne np. w kartezjańskim układzie współrzędnych. Atomy w kryształach wykonują jedynie drgania (harmoniczne) wokół swoich położenia równowagowych.

Literatura uzupełniająca

[1] David Hayward, *Mechanika kwantowa dla chemików*, PWN, Warszawa, 2018.

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 βhv 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 (pusty iloczyn):

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

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 β

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

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

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 harmonicznycy 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:

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

Wprowadzamy pusty iloczyn

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

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

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

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

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

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

A więc

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

Do wyznaczenia pozostaje jedynie pierwszy składnik rozważanej przez nas różnicy

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

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

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

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!