

19. ročník, úloha II. 4 ... tepelná vodivost kovu (5 bodů; průměr 2,05; řešilo 21 studentů)

Odvodte, jakým způsobem závisí tepelná vodivost kovu na teplotě, pokud znáte závislost jeho elektrické vodivosti na teplotě.

Pro vodivostní elektrony můžete použít model ideálního plynu, tj. elektrony se pohybují volně (přítomnost iontových zbytků vůbec neuvažujeme) a přímočaře až na občasné srážky s jinými elektrony, které změni směr i velikost jejich rychlosti.

Teplu přenesené krystalovou mřížkou kovu je zanedbatelné oproti teplu přenesenému vodivostními elektrony. Každý elektron má tepelnou kapacitu c , která nezávisí na teplotě.

Úloha napadla Honzu Prachaře při čtení učebnice pevných látek.

Úlohu vyřešíme v rámci Drudeho teorie kovů, která pochází z přelomu 19. a 20. století. Budeme předpokládat, že když přiblížíme atomy tak, aby vytvořily kovový krystal, stanou se valenční elektrony nevázanými a budou se moci volně pohybovat skrze krystal. Tyto elektrony budeme nazývat *vodivostní*. Iontové zbytky tvoří krystalovou mřížku a představují prakticky veškerou hmotu krystalu, proto pohyb iontů vzhledem k pohybu vodivostních elektronů zanedbáme.

Přestože mezi elektrony navzájem a mezi elektrony a ionty působí silná elektromagnetická interakce, na vodivostní elektrony aplikujeme kinetickou teorii ideálního plynu s jen drobnými modifikacemi. Hlavní předpoklady jsou:

1. *Aproximace nezávislých a volných elektronů*. Mezi srážkami je interakce vodivostních elektronů mezi sebou navzájem a s ionty zanedbána. To znamená, že se elektrony mezi srážkami pohybují rovnoměrně přímočaře nebo podle druhého Newtonova zákona, pokud se kov nachází ve vnějším silovém poli.
2. Srážky elektronů jsou okamžité události, které skokově změni směr a velikost rychlosti vodivostních elektronů. Pro pochopení vodivosti je jedno, zda se jedná o srážky mezi elektrony nebo o srážky elektronů s ionty.
3. Střední doba mezi srážkami¹ τ nezávisí na poloze ani rychlosti elektronu. V teorii pevných látek se ukazuje, že tento předpoklad je překvapivě dobrý v celé řadě aplikací.
4. Elektrony dosahují tepelné rovnováhy s okolím jenom prostřednictvím srážek. Tento proces lze jednoduše popsat: okamžitě po každé srážce má elektron rychlost, která nijak nezávisí na jeho rychlosti před srážkou, náhodného směru a velikosti, která odpovídá teplotě v místě srážky.

Číselnou hustotu vodivostních elektronů budeme značit n , tyto hustoty jsou typicky tisíckrát větší než u ideálního plynu při normálním tlaku a teplotě.

Elektrická vodivost kovů

Diferenciální Ohmův zákon²

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

říká, že proud tekoucí kovem je přímo úměrný vnějšímu elektrickému poli. Konstantu úměrnosti σ nazýváme *elektrická vodivost*, směr vektoru proudové hustoty \mathbf{j} je rovnoběžný se směrem proudu v daném místě a jeho velikost odpovídá velikosti proudu vztaženého na jednotku plochy kolmé na směr tečení proudu.

¹) Střední doba od poslední srážky je τ a střední doba do následující srážky je rovněž τ .

²) Tento zákon můžeme odvodit z Ohmova zákona $U = RI$, pokud sejmeme závislost této rovnice na tvaru vodiče.

V každém bodě krystalu kovu se elektrony pohybují různými rychlostmi, jejich průměrnou rychlost v daném bodě označme \mathbf{v} . Za nepřítomnosti vnějšího elektrického pole a při tepelné rovnováze by tato rychlost byla ve všech bodech nulová. Za přítomnosti vnějšího pole \mathbf{E} však elektrony budou mít nenulovou průměrnou rychlost opačného směru, než je směr vnějšího elektrického pole. Pro proudovou hustotu můžeme napsat

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}.$$

Zrychlení elektronu v době mezi srážkami je podle druhého Newtonova zákona $-e\mathbf{E}/m$. Je-li t doba od poslední srážky a \mathbf{v}_0 jeho rychlost okamžitě po srážce, pak pro rychlost elektronu máme $\mathbf{v}_0 - e\mathbf{E}t/m$. Jelikož předpokládáme, že elektron má po srážce náhodný směr rychlosti, nepřispěje \mathbf{v}_0 nijak do průměrné rychlosti, ta je proto dána střední hodnotou $-e\mathbf{E}t/m$. Jenomže střední hodnota t je τ , proto

$$\mathbf{v} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m} \Rightarrow \mathbf{j} = \frac{ne^2\tau}{m} \mathbf{E}.$$

Pro elektrickou vodivost jsme tedy dostali

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (1)$$

Tepelná vodivost kovů

Je dobře známo, že elektrické vodiče vedou teplo mnohem lépe než izolátory. To Drude vysvětluje tím, že tepelná energie je přenášena elektrony mnohem spíše než ionty.

Představte si kovovou tyč, která má jeden konec teplý a druhý chladný. Díky tepelné vodivosti se bude teplejší konec ochlazovat a chladnější ohřívat, dokud se jejich teploty nevyrovnají. Tok tepelné energie je tedy způsoben rozdílem (gradientem) teplot. Pokud budeme chladný konec ochlazovat stejně rychle, jako se zahřívá, a teplý konec zahřívá, stejně rychle jako se ochlazuje, dosáhneme rovnovážného stavu, kde gradient teploty i tok tepelné energie jsou konstantní. Definujeme hustotu toku tepla \mathbf{j}_q jako vektor rovnoběžný se směrem toku tepla, jehož velikost odpovídá tepelné energii přenesené za jednotku času jednotkovou plochou kolmou na směr toku tepla. Pro malé teplotní gradienty je hustota toku tepla přímo úměrná rozdílu teplot (Fourierův zákon)

$$\mathbf{j}_q = -\kappa \text{grad } T.$$

Konstantu úměrnosti κ nazýváme tepelná vodivost.

Pro kvantitativní odhad tepelné vodivosti budeme uvažovat jednorozměrný model, ve kterém se elektrony mohou pohybovat jen podél osy x . Teplota se mění spojitě podél osy x , takže platí $j_q = -\kappa dT/dx$. Připomeňme, že rychlost elektronu po srážce odpovídá teplotě mřížky v bodě srážky. Elektrony přicházející z teplejší strany budou mít vyšší energii než elektrony, přicházející z chladnější strany. V daném bodě x přichází polovina elektronů zleva a polovina zprava.

Označíme-li $\mathcal{E}(T)$ tepelnou energii na elektron v kovu, který je v tepelné rovnováze a má teplotu T , potom elektron, jehož poslední srážka se odehrála na souřadnici x' , bude mít tepelnou energii $\mathcal{E}(T[x'])$. Elektron přicházející zleva měl srážku v průměru na souřadnici $x - v\tau$, a nese proto průměrnou tepelnou energii $\mathcal{E}(T[x - v\tau])$. Podobně elektron přicházející zprava nese průměrnou tepelnou energii $\mathcal{E}(T[x + v\tau])$. Celkovou hustotu toku tepla dostaneme jako

počet elektronů na jednotku objemu krát jejich rychlost³ krát energie přenášená jedním elektronem

$$j_q = \frac{1}{2}nv[\mathcal{E}(T[x - v\tau]) - \mathcal{E}(T[x + v\tau])].$$

Za předpokladu, že střední volná dráha $v\tau$ je velice malá, provedeme rozvoj kolem bodu x

$$j_q = nv^2\tau \frac{d\mathcal{E}}{dT} \left(-\frac{dT}{dx} \right).$$

Při přechodu do třech dimenzí musíme nahradit rychlost v x -ovou složkou rychlosti \mathbf{v} elektronu. Jelikož pro střední hodnotu x -ové složky (i ostatních) rychlosti platí $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}v^2$, kde v^2 je střední kvadratická rychlost, máme

$$\mathbf{j}_q = -\frac{1}{3}v^2\tau c \text{grad } T,$$

kde c je měrná tepelná kapacita elektronového plynu

$$c = \frac{1}{V} \frac{dE}{dT} = \frac{N}{V} \frac{d\mathcal{E}}{dT} = n \frac{d\mathcal{E}}{dT}.$$

Pro tepelnou vodivost jsme tedy dostali

$$\kappa = \frac{1}{3}v^2\tau c. \quad (2)$$

Elektrická i tepelná vodivost závisí lineárně na střední době mezi srážkami τ , jejich podíl tedy na této veličině, o které bychom těžko uměli něco říci, nezávisí

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}cmv^2}{ne^2}. \quad (3)$$

Dále se pokusíme odvodit, jak tento podíl závisí na teplotě. Vydeme z Drudeho modelu, tj. použijeme zákony pro ideální plyn

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT, \quad c = \frac{3}{2}nk, \quad (4)$$

kde k je Boltzmannova konstanta. Výsledek je

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T.$$

Poměr tepelné a elektrické vodivosti je přímo úměrný teplotě, což je hledaný výsledek, na který jsme se v zadání ptali. Říká se mu Wiedemannův-Franzův zákon.

Poslední vztah dává Lorentzovo číslo

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}. \quad (5)$$

³⁾ Můžete namítnout, že jsme přehlédli skutečnost, že elektron přicházející zleva má jinou střední rychlost než elektron přicházející zprava (ze stejného důvodu přenášejí různou tepelnou energii). Rigorózním postupem lze však ukázat, že naše chyba se kompenzuje s jiným přehlédnutím (střední doba τ závisí na rychlosti), a náš výsledek je proto správnější.

Toto číslo je konstanta nezávislá na teplotě a stejná pro všechny kovy. Jeho hodnota je asi poloviční než typické hodnoty Lorentzova čísla uvedené v následující tabulce. Ve svém původním

	$\kappa/\sigma T$ [10^{-8} W· Ω ·K $^{-2}$] při teplotě 273 K	$\kappa/\sigma T$ [10^{-8} W· Ω ·K $^{-2}$] při teplotě 373 K
Cu	2,20	2,29
Ag	2,31	2,38
Fe	2,61	2,88
Zn	2,28	2,30
Al	2,14	2,19
Sn	2,48	2,54
Bi	3,53	3,35

Experimentální hodnoty Lorentzova čísla $\kappa/\sigma T$ pro vybrané kovy při dvou různých teplotách.

chybném výpočtu (vodivost (1) mu vyšla poloviční) došel Drude k dvojnásobné hodnotě, než je (5), což bylo ve výjimečném souhlasu s experimentem. Jenomže se experimentálně nepovedlo ověřit elektronový příspěvek $c = 3nk/2$ k tepelné kapacitě kovu. Dokonce se zdálo, že elektrony k tepelné kapacitě nijak nepřispívají.

Správné vysvětlení dala až kvantová mechanika, podle které stavy elektronu s ostrou hodnotou energie mají pouze diskrétní spektrum. Elektrony jsou fermiony, proto se navíc v každém takovém stavu může nacházet nejvýše jeden elektron. Rozdělení energie elektronů potom popisuje Fermiho-Diracova statistika, která pro volné elektrony dává zcela jiné výsledky než (4)

$$\frac{1}{2}mv^2 = \mathcal{E}_F, \quad c = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{kT}{\mathcal{E}_F} \right) nk,$$

kde \mathcal{E}_F je Fermiho energie⁴. Pak dosazením do (3) dostaneme

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}.$$

Tato hodnota Lorentzova čísla již odpovídá experimentálním datům.

Je vlastně náhoda, že ač Drudeho model nedokázal předpovědět správnou hodnotu Lorentzova čísla, vysvětlil, že nezávisí na teplotě.

Honza Prachař

honzik@fykos.mff.cuni.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty UK MFF. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci UK MFF a podporován Ústavem teoretické fyziky UK MFF, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

⁴) Energie elektronu v nejvyšším zaplněném stavu při teplotě 0 K.