

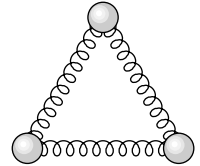
19. ročník, úloha IV. S ... čtvrtý díl (5 bodů; průměr 4,09; řešilo 11 studentů)

- a) Jakou tepelnou kapacitu plynu složeného z tříatomových molekul s atomy uspořádanými do vrcholů trojúhelníku předpovídá klasická fyzika? Na jakou hodnotu tato kapacita poklesne při snížení teploty na 100 K?
- b) Zjistěte chování výrazů pro vnitřní energii krystalu a energetické spektrum záření černého tělesa pro malé teploty. Odvoďte dále tzv. Wienův posunovací zákon. Ten říká, že frekvence ω_m , pro níž má závislost intenzity záření černého tělesa na teplotě maximum, je přímo úměrná teplotě.
- c) Vypracujte lepší teorii tepelné kapacity krystalu, aby uvažovala kolektivní kmity atomů. Případné integrály nemusíte počítat.
- Nápověda.* Uvědomte si, že se krystalem šíří zvukové vlny (jak příčné, tak podélné, a to různými rychlostmi). Počet módů nemůže být větší, než je počet stupňů volnosti $3N$ krystalu (N je počet částic).

Zadal autor seriálu Matouš Ringel.

- a) Při řešení budeme postupovat naprosto stejně jako v seriálu. Víme, že na každý kinetický stupeň volnosti jedné molekuly připadá střední kinetická energie $kT/2$, a z viriálového teorému je nám také známo, že na každou harmonickou interakci mezi dvěma částicemi připadá střední potenciální energie $kT/2$.

Naši tříatomovou molekulu si můžeme představit tak, jako to ukazuje obrázek 1; pružiny znamenají harmonickou interakci mezi částicemi. Pružiny jsou tři, proto je střední potenciální energie molekuly rovna $3kT/2$.



Obr. 1

Střední kinetickou energii molekuly můžeme určit velice snadno. Jelikož pracujeme se třemi atomy a každý se může hýbat ve třech směrech, máme dohromady devět stupňů volnosti. Proto střední kinetická energie molekuly bude $9kT/2$. Počet stupňů volnosti jsme mohli určit i poněkud jiným způsobem, a sice rozložit si pohyb molekuly na jisté elementární pohyby. Jedním z nich je pohyb těžiště molekuly – tři stupně volnosti, dále rotace molekuly jako celku kolem svislé osy a dvou os procházejících vždy jednou molekulou a středem protější strany (tři stupně volnosti); nakonec jsou to tři kmitavé pohyby, podmíněné pružinami. Celkem rovněž dostáváme devět kinetických stupňů volnosti.

Jelikož se v jednom molu plynu nachází N_A molekul, molární tepelná kapacita plynu je rovna

$$c = N_A \cdot \left(\frac{9}{2} + \frac{3}{2} \right) kT = 6RT.$$

Pokud plyn ochladíme na teplotu 100 K, „zamrznou“ vibrační stupně volnosti molekuly; tuhost pružin klesá k nule. Tepelná kapacita se zmenší právě o příspěvek potenciální a kinetické energie kmitů, tedy o $3kT/2 + 3kT/2$ na molekulu. Nová měrná tepelná kapacita proto bude rovna

$$c_{100\text{ K}} = N_A \cdot \frac{6}{2} kT = 3RT.$$

- b) Nyní se podíváme, jak se chovají inkriminované v seriálu odvozené vzorce pro nízké teploty. Nejprve prozkoumáme závislost tepelné kapacity krystalu

$$c = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{kT^2} \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{(\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^2}.$$

Při malých teplotách je poměr $\hbar\omega/kT$ velice velký. Ve jmenovateli tedy můžeme s klidným svědomím zanedbat jedničku, čímž dostaneme

$$c \approx R \frac{\hbar^2 \omega^2}{kT^2} \exp(-\hbar\omega/kT).$$

Einsteinův model řeší zásadní rozpor s třetím termodynamickým zákonem – tepelná kapacita jde se snižující se teplotou k nule. Předpovězený pokles je v zásadě exponenciální. Experimentálně pozorovaná závislost ovšem klesá k nule mnohem pomaleji, a to jako T^3 . Situaci poněkud napravíme v další podúloze.

Pro spektrální hustotu energie záření černého tělesa jsme v seriálu odvodili vztah

$$u(\omega) = V \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}.$$

Malé teploty odpovídají velkým β . Stejně jako v předchozím odstavci lze zanedbat jedničku ve jmenovateli oproti exponenciále, čímž získáme

$$u(\omega) \approx V \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp(-\hbar\omega/kT).$$

Opět jsme došli k téměř exponenciální závislosti na frekvenci. V tomto případě je však tento závěr v naprostém souhlasu s experimentem.

Dalším úkolem bylo najít maximum spektrální hustoty energie, respektive určit jeho závislost na teplotě. To provedeme snadným derivováním vzorce pro $u(\omega)$. Nejprve si však pro přehlednost označíme $x = \hbar\omega/kT$. Podmínka nulové derivace zní

$$0 = \frac{d}{d\omega} \frac{1}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \sim \frac{d}{dx} \frac{x^3}{e^x - 1},$$

kde jsme vynechali všechny na frekvenci nezávislé faktory. Vypočítáme poslední derivaci

$$0 \sim \frac{3x^2}{e^x - 1} - \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

čili

$$3(e^x - 1) = x e^x.$$

Poslední rovnice má jisté řešení x^* , jež nejde určit analyticky¹ (pro zajímavost $x^* \approx 2,82$). My jej však ani znát nemusíme. Spokojíme se s faktem, že v maximu platí $x = x^*$, čili

$$\omega = x^* \frac{kT}{\hbar} \approx 2,82 \frac{k}{\hbar} \cdot T.$$

¹⁾ Nicméně jde odhadnout analyticky. Rovnici přepíšeme na tvar $1 - e^{-x} = x/3$ a exponenciálu rozložíme do Taylorovy řady $e^x = 1 + x + x^2/2 + x^3/6 + \dots$. To znamená $x - x^2/2 + x^3/6 + \dots = x/3$, tedy $2/3 = x/2 - x^2/6 + \dots$. Zanedbáme-li člen s druhou mocninou, dostaneme odhad $x^* \approx 4/3 \approx 1,33$. Ponecháme-li jej a vezmeme-li kladný kořen příslušné kvadratické rovnice, náš odhad bude $x^* \approx 3,56$. Po chvilce přemýšlení o zanedbaných členech si snadno uvědomíte, že tyto dvě hodnoty omezují x^* shora i zdola.

Odvodili jsme Wienův posunovací zákon.

- c) Naším posledním úkolem je vylepšit teorii tepelné kapacity krystalu. Jak jsme již naznačili v seriálu i v zadání úlohy, hlavním problémem Einsteinova modelu je předpoklad, že každý atom kmitá nezávisle na všech ostatních. Představme si například dvě spřažená kyvadla (jakožto model krystalu o dvou atomech). Zkušenost dokonce již s tímto triviálním modelem nás učí, že není vhodné uvažovat kmity obou kyvadel samostatně, nýbrž uvažovat kmity coby superpozici dvou normálních kmitů (jeden z nich odpovídá situaci, kdy se kyvadla kývají ve fázi, a druhý v protifázi).

Potřebovali bychom tedy zjistit, jakého druhu jsou kolektivní kmity v krystalu. Nápo- věda nás nasměrovala na zvukové vlny. Představme si například stojatou zvukovou vlnu v krystalu. Každá taková vlna o určité frekvenci odpovídá vpravdě kolektivním kmitům, neboť stačí znát pohyb jediného atomu, abychom mohli určit pohyb všech ostatních. Taková stojatá vlna ovšem nemůže být libovolná, nýbrž platí pro ni známá kvantovací podmínka, totiž že do rozměru krystalu se musí vejít celý počet půlvln. Skutečné kmity pak odpovídají superpozici jednotlivých stojatých vln (modů).

Závěr zní: Místo individuálních kmitů uvažuj jednotlivé mody zvukových vln. Odteď jsme v přesně stejné situaci jako při odvozování hustoty záření černého tělesa. Můžeme jej doslova zopakovat, pouze musíme vhodně zaměnit rychlost světla (elektromagnetických vln) za rychlost zvukových vln.

Pokud si osvěžíme zmíněný postup, snadno poznáme, že vhodným místem k nahrazení c za rychlost zvuku je rovnice pro $g(E) dE$. Nynější situace je však poněkud složitější. Máme totiž jak příčné vlny, šířící se rychlostí v_{\perp} se dvěma možnými polarizacemi, tak podélné vlny s jednou polarizací a rychlostí v_{\parallel} . Každé z těchto vlnění přispěje příslušným způsobem do celkové hustoty stavů. Správná hustota stavů bude proto dána vztahem

$$g(E) dE = V \frac{E^2 dE}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{2}{v_{\perp}^3} + \frac{1}{v_{\parallel}^3} \right).$$

Porovnejme tento vzorec s hustotou stavů pro světlo. Snadno nahlédneme, že naše $g(E)$ získáme záměnou

$$\frac{2}{c^3} \rightarrow \frac{2}{v_{\perp}^3} + \frac{1}{v_{\parallel}^3} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{3}{v^3},$$

kde jsme definovali jakousi efektivní rychlost šíření vln v (jež odpovídá třem modům – dva příčné a jeden podélný). Až na jeden dále diskutovaný drobný detail stačí ve všech formulích pro záření černého tělesa provést tuto záměnu a získáme tím odpovídající vzorec pro kmity atomů v krystalu.

Onen drobný detail spočívá v otázce celkového počtu modů. Tento počet není pro elektromagnetické záření v krabici nijak omezený. Ovšem celkový počet modů v krystalu bude jistě omezen počtem stupňů volnosti atomů v uzlech krystalové mříže. Každý atom se může pohybovat ve třech směrech (má tři stupně volnosti), krystal jako celek má tedy $3N$ stupňů volnosti. Počet vybuzených modů musí být (alespoň přibližně) roven tomuto číslu. Řešením je neuvážovat mody s frekvencí větší než nějaká určitá frekvence ω_D (Debyeova frekvence). Ta je dána rovností celkového počtu modů a $3N$

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\omega_D^3}{3},$$

odkud

$$\omega_D = 2\pi v \left(\frac{3\rho}{4\pi} \right)^{1/3},$$

kde jsme zavedli hustotu atomů $\rho = N/V$. Nyní bychom například mohli vypočítat vnitřní energii, a to jako

$$E = \int_0^{\omega_D} u(\omega) d\omega = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} = 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

kde jsme zavedli tzv. Debeyeovu teplotu T_D , splňující $\hbar\omega_D = kT_D$.

Snadno prozkoumáme limitní vlastnosti tohoto výrazu. Pro velké teploty je horní mez integrálu velice malá, hlavní příspěvek k integrálu pochází od malých x . Tehdy můžeme místo exponenciály napsat první dva členy Taylorova rozvoje a odhadnout integrál jako $\int x^2 dx = (T_D/T)^3/3$. Potom $E \approx 3NkT$ a molární tepelná kapacita je $c = dE/dT = 3N_A kT = 3RT$, což identifikujeme jako Dulongův-Petitův zákon. Pro malé teploty je naopak horní mez integrálu velmi velká. Integrand exponenciálně klesá, takže hlavní příspěvek k integrálu pochází z oblastí nevelkých x . Integrál je proto téměř nezávislý na teplotě. Závislost energie na teplotě bude tedy dána pouze předintegrálním faktorem, a to jako $E \sim T^4$. Tepelná kapacita je derivací energie, proto $c \sim T^3$ zcela ve shodě s experimentem.

Matouš Ringel

matous@fykos.mff.cuni.cz