

## Tepelná kapacita

$$C_x = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x = T \left( \frac{dS}{dT} \right)_x$$

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$$

Dulong-Petitovo pravidlo:  $U = 3kTN \Rightarrow C_V = 3kN$

### Tepelná kapacita mřížky

Oscilátor s kvantovanou energií  $E_n = (n + \frac{1}{2}) h\nu$  má střední hodnotu energie (po označení  $x = h\nu/kT$ )

$$\bar{E} = \frac{\sum E_n e^{-E_n/kT}}{\sum e^{-E_n/kT}} = \frac{1}{2}h\nu + h\nu \frac{\sum n e^{-nx}}{\sum e^{-nx}}$$

Použitím

$$\frac{\sum n e^{-nx}}{\sum e^{-nx}} = -\frac{d}{dx} \left( \ln \sum e^{-nx} \right) = -\frac{d}{dx} \left( \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} \right) = \frac{1}{e^x - 1}$$

dostaneme

$$\bar{E} = \frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Einsteinův výpočet (1907): Soustava  $N$  nezávislých oscilátorů se stejnou vlastní frekvencí má vnitřní energii  $U = 3N\bar{E}$ , jejíž derivací získáme tepelnou kapacitu

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

Tento jednoduchý výpočet sice ukazuje, že tepelná kapacita musí za nízkých teplot klesat k nule, průběh spočítaného poklesu ale neodpovídá realitě.

Debye počítal s tím, že excitacemi krystalové mřížky jsou stojaté vlny s maximální frekvencí  $\nu_D$ . Počet vln  $g(\nu)d\nu$  v oblasti frekvencí mezi  $\nu$  a  $\nu + d\nu$  je přímo úměrný  $\nu^2$ . Debyeova frekvence  $\nu_D$  je definovaná vztahem

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N$$

( $N$  je počet atomů mřížky). Po spočítání vnitřní energie

$$U = \int_0^{\nu_D} \bar{E}g d\nu = \frac{9}{8}Nh\nu_D + \frac{9N}{\nu_D^3} h \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

a její derivaci vychází

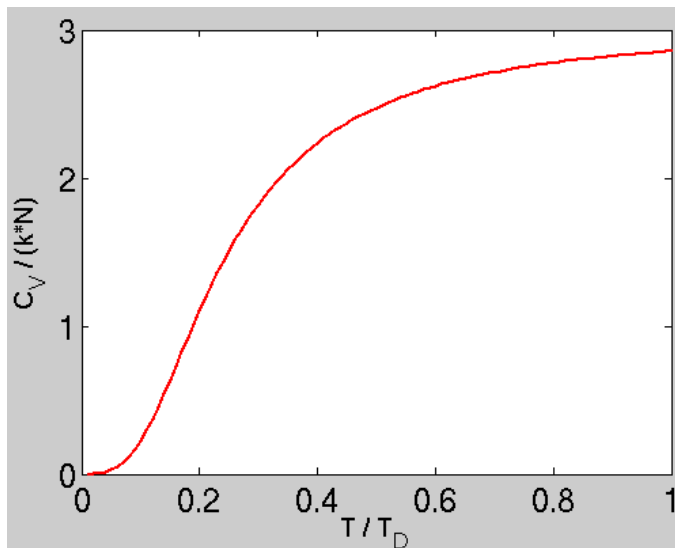
$$C_V = 9kN \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

kde  $T_D = h\nu_D/k$  se nazývá Debyeova teplota. Pro nízké teploty platí limita

$$C_V \propto \left(\frac{T}{T_D}\right)^3,$$

pro vysoké teploty  $C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3kN$ . Nedokonalosti modelu lze částečně odstranit tím, že se Debyeova teplota považuje za funkci teploty.

Born a von Kármán doplnili Debyeův model tím, že započítali rozdílnou rychlost podélných a příčných fononů. Blackman a Parkinson dále započítali i interakce mezi vzdálenějšími atomy.



*Tepelná kapacita mřížky spočítaná podle Debyeova modelu.*

Tepelnou kapacitu ovlivňuje také povrch krystalu, přítomnost vakancí a intersticiálů, dislokací nebo např. uspořádávání struktury slitin. Například vliv bodových poruch s energií  $E_p$  a hustotou

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

způsobí příspěvek k tepelné kapacitě

$$C = \frac{d(\varrho E_p)}{dT} = \varrho_0 \frac{E_p^2}{kT^2} e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

### **Tepelná kapacita vodivostních elektronů**

Elektrony se řídí Fermi-Diracovou statistikou. Pro jejich střední energii proto platí přibližně

$$U \propto \int_0^{\infty} E \frac{\sqrt{E} dE}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

Za dostatečně nízkých (i pokojových) teplot platí pro jejich tepelnou kapacitu

$$C = \frac{dU}{dT} \propto T$$

## Jiné příspěvky k tepelné kapacitě

V magnetických materiálech přispívá k tepelné kapacitě také excitace magnonů. Za velmi nízkých teplot je často dominantní tepelná kapacita způsobená interakcí jader s jejich okolím. Tepelná kapacita způsobená existencí několika diskrétních energetických hladin se obecně nazývá Schottkyho příspěvek k tepelné kapacitě. Ten lze jednoduše spočítat pomocí vnitřní energie Schottkyho systému

$$U = \sum_i n_i E_i$$

$$n_i = N \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

kde  $E_i$  je energie  $i$ -té hladiny,  $n_i$  její populace a  $N$  celkový počet částic. V případě nejjednoduššího systému dvou hladin oddělených energií  $E$  dostaneme

$$U = EN \frac{e^{-E/kT}}{1 + e^{-E/kT}} = \frac{EN}{e^{E/kT} + 1}$$

$$C = \frac{dU}{dT} = N \frac{E^2}{kT^2} \frac{e^{E/kT}}{(e^{E/kT} + 1)^2}$$

Zejména v amorfních látkách se může projevit časová závislost měrné tepelné kapacity, jev svázaný s relaxací ochlazené látky. Při ochlazení může látka zůstat v metastabilním stavu, který během času přechází do nižšího stavu a uvolněná energie vzorek ohřívá.

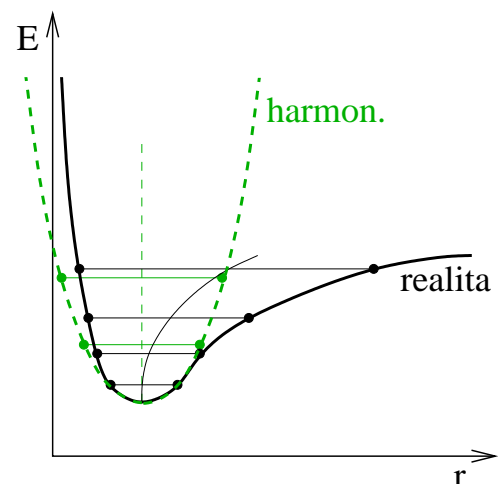
## Tepelná roztažnost

Tepelná roztažnost je způsobena anharmonicitou kmitů mřížky a také (slabším) vlivem elektronů. Tepelná roztažnost se popisuje koeficientem lineární tepelné roztažnosti

$$\alpha = \frac{1}{3V} \frac{dV}{dT},$$

který je funkcí teploty:

$$\alpha = c_1 T^3 + c_2 T.$$



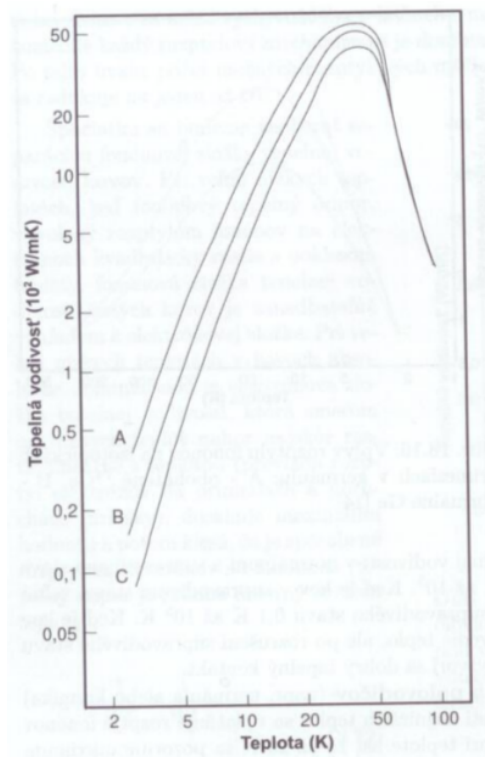
## Tepelná vodivost

$$\begin{aligned} \vec{j}_Q &= -\lambda \vec{\nabla} T && \lambda \text{ je tepelná vodivost} \\ R &= \frac{1}{\lambda} && \text{tepelný odpor} \\ \lambda &= \lambda_F + \lambda_e && \text{fononová a elektronová vodivost} \\ \frac{1}{\lambda_F} &= \sum_i R_{Fi} = \sum_i \frac{1}{\lambda_{Fi}} \\ \frac{1}{\lambda_e} &= \sum_i R_{ei} = \sum_i \frac{1}{\lambda_{ei}} \end{aligned}$$

Každá ze složek ( $R_i$ ) tepelného odporu je způsobena konkrétním srážkovým procesem, který brzdí přenos energie fonony, elektrony, event. magnony. Často lze pro konkrétní rozptylový proces použít vztah odvozený z kinetické teorie plynů  $\lambda_i = \frac{1}{3}c_v v l_i$ , kde  $c_v$  je tepelná kapacita jednotkového objemu plynu,  $v$  střední velikost rychlosti částic plynu a  $l_i$  střední volná dráha částic mezi srážkami  $i$ -tého typu.

**Přenos tepla fonony** je zpomalován srážkami fononů s povrchem vzorku a hranicemi krystalových zrn, srážkami s příměsemi a nečistotami a prostřednictvím tzv. reverzních procesů (U-procesů) i srážkami s ostatními fonony. Dále se uplatňují srážky s vodivostními elektrony, dislokacemi, vakancemi, intersticiály atd.

Pomocí zmíněného vztahu  $\lambda_i = \frac{1}{3}c_v v l_i$  lze odvodit, že tepelný odpor způsobený rozptylem fononů na povrchu a hranicích zrn je přímo úměrný  $T^{-3}$ , protože tepelná kapacita fononů je úměrná  $T^3$  a rychlost fononů ani rozměry látky na teplotě prakticky nezávisí. Normální srážky fononů s fonony nemají na tepelnou vodivost přímý vliv, protože při nich nedochází ke změně toku hybnosti. Pokud je ale celková hybnost srážejících se fononů dostatečně velká, může dojít k reverznímu procesu a část hybnosti je předána krystalové mřížce jako celku. Pravděpodobnost srážky s fononem s dostatečnou hybností je za nízkých teplot úměrná  $e^{-\mathcal{E}/T}$  a za vysokých teplot  $T^4$ . Za nízkých teplot bude proto tepelný odpor způsobený fonon-fononovými srážkami přibližně úměrný  $T^{-3} e^{-\mathcal{E}/T}$ , za vysokých teplot bude přímo úměrný teplotě  $T$ .



*Závislost tepelné vodivosti safíru na teplotě pro tři různé průměry vzorku (A: 3 mm, B: 1,55 mm, C: 1,02 mm).*

*Převzato z L. Skrbek a kol.: Fyzika nízkých teplot, Matfyzpress, 2011.*

Výpočet teplotní závislosti tepelného odporu pocházejícího od srážek fononů s příměsemi, vakancemi a intersticiály je obtížnější, protože pravděpodobnost rozptylu silně závisí na vlnové délce fononu. Přibližně ale platí, že tento příspěvek tepelného odporu je úměrný  $T^{3/2}$ .

Vidíme tedy, že za nízkých teplot je tepelná vodivost fononů omezena rozptylem na površích, zatímco za vysokých teplot ji omezují rozptyly na bodových poruchách a fononech. Z toho vyplývá nemonotónní závislost tepelné vodivosti na teplotě s maximem, viz obr.

Za nízkých teplot je výraznou překážkou vedení tepla fonony tzv. **Kapicův odpor**. Jde o tepelný odpor rozhraní dvou materiálů lišících se rychlostí zvuku. Od takového rozhraní se může většina fononů odrazit a nepřispěje proto k vedení tepla do sousedního materiálu. Přibližně platí

$$r_K = \frac{\Delta T S}{\dot{Q}} \propto T^{-3}$$

kde  $r_K$  je měrný Kapicův odpor,  $\Delta T$  rozdíl teplot obou materiálů,  $\dot{Q}$  tok tepla rozhraním a  $S$  plocha rozhraní.

Dominantními procesy omezujícími **tepelnou vodivost elektronů** jsou rozptyl elektronů na bodových poruchách (příměsích a pod.) a rozptyl elektronů na fononech. Protože tepelná kapacita elektronů je přímo úměrná teplotě, je odpor způsobený příměsemi nepřímo úměrný teplotě, zatímco odpor vyvolaný srážkami s fonony roste s druhou mocninou teploty. I pro tepelnou vodivost elektronů tak dostáváme teplotní závislost vykazující maximum v oblasti relativně nízkých teplot.

Pro některé teploty lze tepelnou vodivost elektronů spočítat z elektrické vodivosti ( $\sigma$ ) podle Wiedemannova-Franzova zákona

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L_0 \approx 2.5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}\Omega}{\text{K}^{-2}}$$

Tepelná vodivost elektronů prudce poklesne při přechodu kovu do supravodivého stavu, čehož se využívá při konstrukci tepelných klíčů.