BAB V

SIFAT THERMAL KRISTAL

INDIKATOR

Mahasiswa harus dapat :

- Menentukan rapat keadaan model Debye.
- Menghitung temperatur Debye.
- Menghitung kapasitas panas fonon.
- Menggunakan persamaan Debye untuk kapasitas panas fonon.

Materi :

- 5.1. Kapasitas panas fonon
- 5.2. Rapat keadaan model Debye
- 5.3. Temperatur Debye
- 5.4. Persamaan Debye T^3

TIK

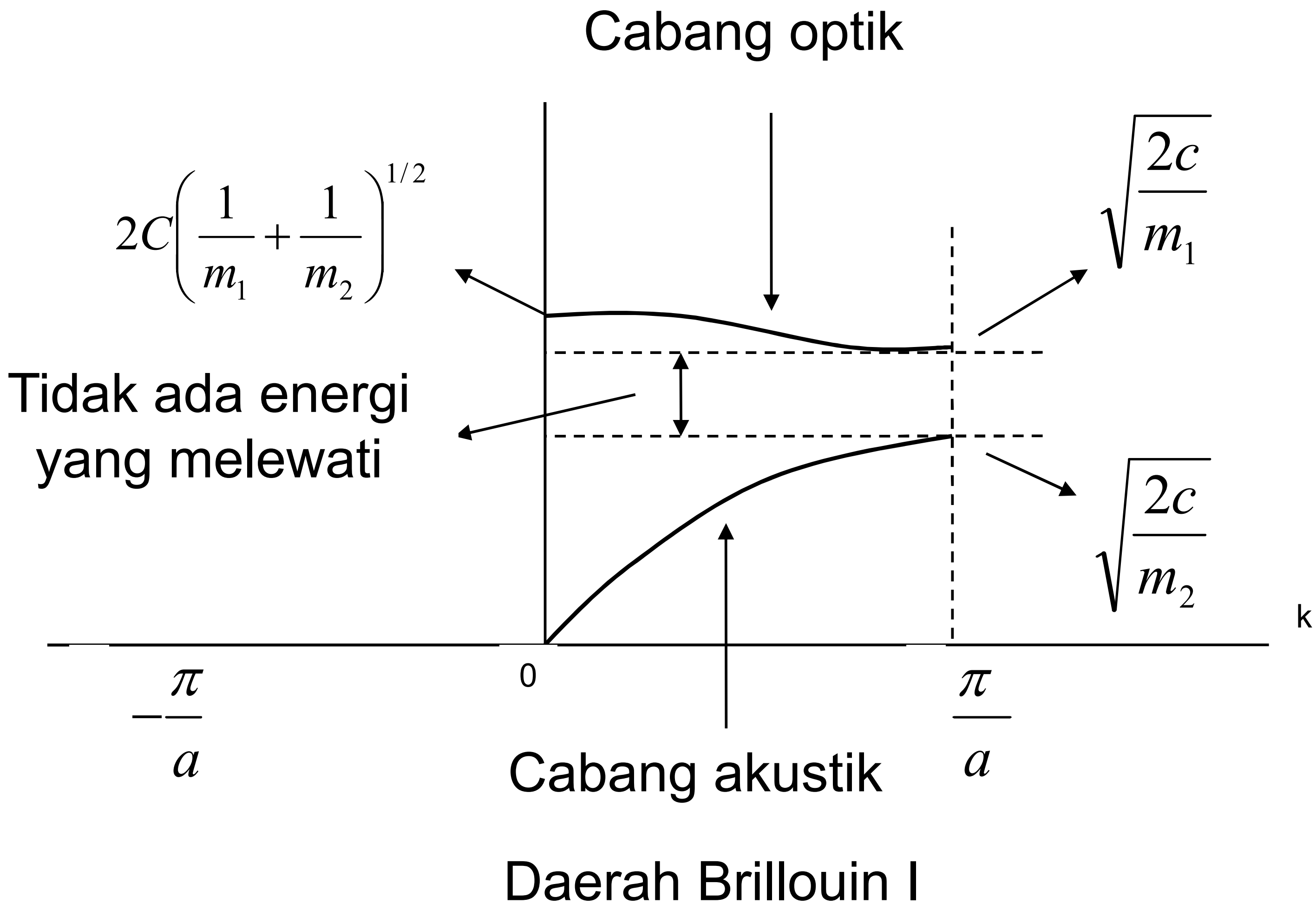
- Untuk menentukan : Capasitas panas jenis phonon (Cv pada volume konstant) untuk temperatur tinggi dan temperatur rendah menurut model Eintein dan model Debye

Kapasitas Panas Phonon

- Model Einstein
- Model Debye

Pada BAB IV

- jika dalam kristal terdapat phonon maka akan terjadi hubungan dispersi (diatomik)



Gambar tersebut menunjukkan cabang akustik dan cabang optik dari hubungan dispersi untuk kisi linear diatomik, menunjukkan limit frekuensi sudut pada k = 0 dan $k_{maks} = \pi/a$, dimana massa atom m1 < m2.

Kapasitas panas phonon

Kapasitas panas dengan volume konstan didefinisikan sebagai

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

dimana U adalah energi kristal dan T adalah temperatur.

- Apabila partikel phonon yang mempunyai frequensi υ , maka menurut kuantum Planck besarnya energi adalah

$$E = h\upsilon = \hbar \, . \, \omega$$

Energi kristal untuk vektor panjang gelombang k = k1 adalah

$$U_{k_1,p} = \sum_{p=1}^{3} \left(\eta_{k_1,p}\right) \hbar \omega_{k_1,p}$$

Artinya :

Setiap harga 1 k mempunyai 3 jenis polarisasi.

- Secara umum energi kristal untuk satu k ditulis :

$$U_{k,p} = \sum_{p} \eta_{k,p} \hbar \omega_{k,p}$$

Sehingga :

Energi Total Kristal Untuk seluruh nilai k

$$U_{tot} = \sum_{k}^{p} U_{k,p} = \sum_{k} \left(\sum_{p} U_{k,p} \right)$$

$$U_{tot} = \sum_{k} \left(\sum_{p} (\eta_{k,p}) \hbar \omega_{k,p} \right)$$

- Dimana

$\eta_{kp} \approx$ probabilitas penempatan tingkat energi phonon

Dari fungsi distribusi Planck didapat harga η_{kp}

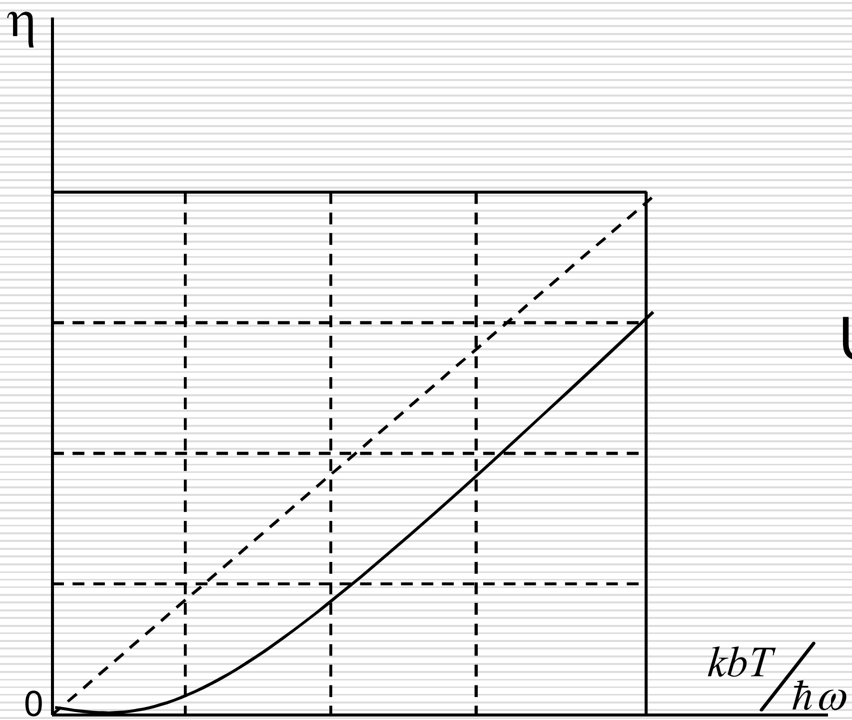
$$\eta_{k,p} = \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_b T} - 1}$$

Dengan

k_b = 1,381 . 10^{-23} joule/K

Distribusi Planck

- Grafik Fungsi Distribusi Plank



Untuk T>> mendekati linier

- Suatu osilator harmonik yang sama pada keseimbangan termal memiliki perbandingan antara jumlah keadaan N pada keadaan kuantum n + 1 ke keadaan kuantum n Sehingga

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega / k_b T}$$

pecahan dari total N pada keadaan kuantum n adalah

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-\hbar\omega / k_b T}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega / k_b T}}$$

- Maka

$$\langle \eta \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega / k_b T}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega / k_b T}}$$

Kita misalkan $x = e^{-\hbar\omega / k_b T}$ maka

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x} dan \sum_s s x^4 = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Sehingga Persamaan menjadi

$$\langle \eta \rangle = \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s} = \frac{\frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \frac{x}{(1-x)^2} . \frac{1-x}{1} = \frac{x}{1-x}$$

- Kemudian ganti kembali harga x-nya dan hasilnya subtitusikan ke persamaan energi kristal, maka persamaannya menjadi

$$\langle \eta \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{e^{-\hbar\omega/k_bT}}{1-e^{-\hbar\omega/k_bT}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_bT}\left(1-e^{-\hbar\omega/k_bT}\right)} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_bT}-e^{0}}$$

$$\langle \eta \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_bT}-1}$$

Maka Energi Kristal dapat dituliskan :

$$U = \sum_{kp} \eta_{k,p}\hbar\omega_{k,p}$$

$$U = \sum_{kp} \frac{\hbar\omega_{k,p}}{e^{\hbar\omega_{kp}/k_bT}-1}$$

Kapasitas Panas pada Temperatur Tinggi (T>>)

Energi kristal berdasarkan fungsi distribusi planck yaitu

$$U = \sum_{kp} \frac{\hbar\omega_{k,p}}{e^{\hbar\omega_{kp}/k_b T} - 1}$$

Dengan menggunakan deret taylor maka persamaan di atas menjadi

$$e^{\pm x} = 1 \pm x \pm x^2 \pm x^3 \ldots.., maka$$

$$e^{\hbar\omega/k_b T} = 1 + \frac{\hbar\omega}{k_b T} + \ldots..$$

Sehingga U dapat dinyatakan

$$U = \sum_{kp} \frac{\hbar\omega_{kp}}{1 + \dfrac{\hbar\omega_{kp}}{k_b T} - 1} = \sum_{kp} \frac{1}{\dfrac{1}{k_b T}}$$

$$U = \sum_{kp} k_b T$$

A. Sehingga Menurut Einsten

- Atom-atom kristal dianggap bergetar satu sama lain di sekitar titik setimbangnya secara bebas.

● Getaran atomnya dianggap harmonik sederhana yang bebas sehingga mempunyai frekuensi sama

$$\left(\upsilon = \frac{\omega}{2\pi}\right)$$

sehingga di dalam zat padat terdapat sejumlah N atom maka ia akan mempunyai 3N osilator harmonik yang bergetar bebas dengan frekuensi (ω).

$$U = \sum_{kp} k_b T = 3Nk_b T$$

Maka Kapasitas Panas

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{d}{dT}\left[3Nk_b T\right]$$

$$C_V = 3Nk_b \rightarrow Nk_b = R \quad \Longrightarrow \quad C_v = 3R$$

R adalah konstanta universal gas.

Jadi kapasitas panas phonon untuk temperatur tinggi menurut model Einstein adalah

$$C_V = 3Nk_b = 3R$$

Sesuai dengan eksperiment Dulong & Petit.

Kapasita Panas pada Temperatur rendah

Untuk T<< maka $\frac{\hbar\omega}{k_b T} >> 1$

Bila $\omega_{kp} = \omega$ maka model Einstein 3N jadi

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / k_b T} - 1}$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{d}{dT}\left[\frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / k_b T} - 1}\right]$$

$$C_V = 3Nh\omega . \frac{-1}{\left[e^{h\omega / k_bT} - 1\right]^2}\left[-\frac{h\omega}{k_bT^2}e^{h\omega / k_bT}\right]$$

$$= \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_bT^2} . \frac{e^{\hbar\omega / k_bT}}{\left(e^{\hbar\omega / k_bT} - 1\right)^2}$$

$$= \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_bT^2} . \frac{e^{\hbar\omega / k_bT}}{\left(e^{2\hbar\omega / k_bT} - 2e^{\hbar\omega / K_bt} + 1\right)}$$

$$= \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_bT} . \frac{1}{e^{\hbar\omega / k_bT} - 1}$$

Sehingga C_v untuk Suhu rendah

$$C_v = \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_bT} . e^{-\hbar\omega / k_bT}$$

jika $\Theta_E = \dfrac{\hbar\omega_E}{k_B}$ maka

$$c_v = \frac{3N\hbar^2\omega^2}{k_b T^2} \cdot \frac{e^{\hbar\omega/k_b T}}{(e^{\hbar\omega/k_b T} - 1)^2}$$

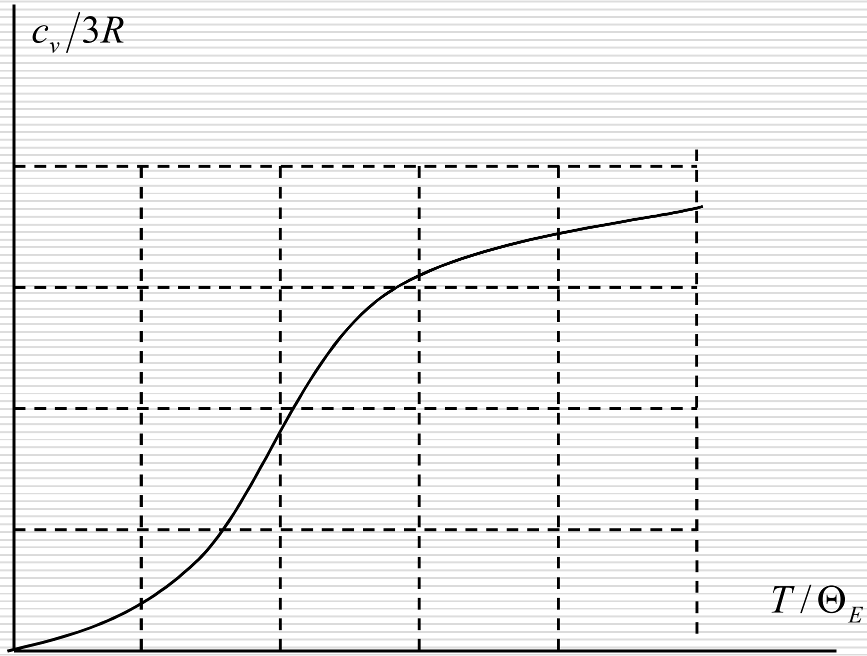
$$c_v = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B}\right)^2 \frac{1}{T^2} \frac{e^{\hbar\omega/k_b T}}{(e^{\hbar\omega/k_b T} - 1)^2}$$

$$c_v = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_b T}}{(e^{\hbar\omega/k_b T} - 1)^2}$$

$$c_v = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_b T}}{(e^{\hbar\omega/k_b T} - 1)^2}$$

$$\frac{c_v}{3R} = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_b T}}{(e^{\hbar\omega/k_b T} - 1)^2}$$

Gambar. Variasi temperature dari c_v/3R untuk 1 mol intan



$$T \rightarrow \infty, maka \frac{c_v}{3R} \rightarrow 1$$

$$T \rightarrow 0, maka \frac{c_v}{3R} \rightarrow 0$$

B. Model Debye

- Atom-atom dianggap sebagai osilator harmonis yang tak bebas

- Gerakan atom-atom dipengaruhi oleh atom tetangga

- Menyempurnakan Model Einstein terutama : T <<

  untuk T<< maka υ << berada pada cabang akustik

Model Debye untuk Rapat Keadaan (Density of State) D(w) didefinisikan : jumlah keadaan (dN) tiap rentang energi (dW)

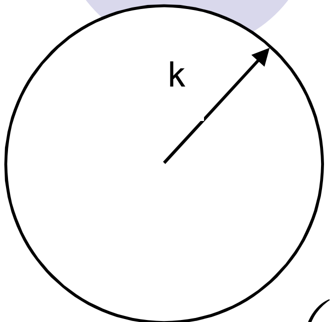
$$D(\omega) = \left\{ \frac{(dN)}{(d\omega)} \right\} \longrightarrow dN = D(\omega)d\omega$$

Energi total

$$U = \sum_k \left[\sum_p \frac{\hbar\omega_{kp}}{e^{\hbar\omega_{kp}/k_b T} - 1} \right]$$

$$U = \sum_p \int \frac{\hbar\omega_{kp}}{e^{\hbar\omega/k_b T} - 1} . D(w)dw$$

Rapat Keadaan dalam 3 dimensi



$$V_{bola} = \frac{4\pi}{3}k^3 \longrightarrow N = \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

dimana $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ **Volume sel primitive kubus dengan sisi L**

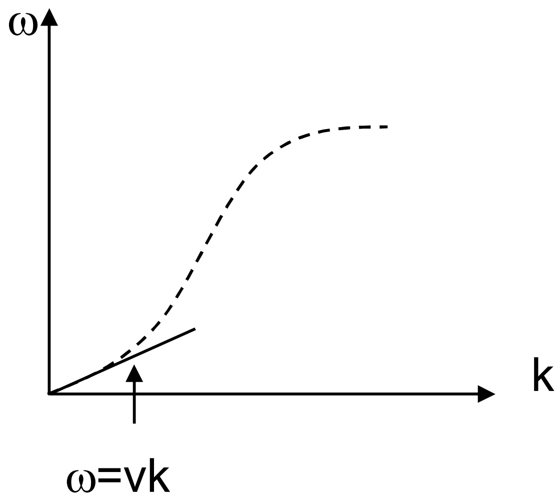
sehingga $$N = \frac{L^3.k^3}{6\pi^2} \Rightarrow N = \frac{V.k^3}{6\pi^2} \longrightarrow V = L^3$$

$$D(k) = \frac{dN}{dk} = \frac{Vk^2}{2\pi^2}$$

$$D(w) = \frac{dN}{dw} = \frac{dN}{dk} \cdot \frac{dk}{dw} = \frac{Vk^2}{2\pi}\left(\frac{dk}{dw}\right)$$

contoh

$$\omega = vk \Rightarrow \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v}$$



$$D(\omega) = \frac{Vk^2}{2\pi}\frac{1}{v} = \frac{V\omega^2}{2\pi v^3}$$

$$U = 3\int_0^{W_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1} \frac{V\omega^2}{2\pi v^3} d\omega$$

$$N = \frac{V \cdot k^2}{6\pi^2}$$

$$U = 3\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 V / 2\pi^2 v^3}{e^{\hbar\omega / k_b \mathrm{T}} - 1} d\omega$$

Sehingga limit dari integral diatas didapat : ω_D

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k_D{}^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \rightarrow \omega_D = v k_D$$

$$c_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{3\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 V \Big/ 2\pi^2 v^3}{e^{\hbar\omega / k_B \mathrm{T}} - 1} d\omega\right\}$$

$$c_v = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{1}\left\{\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega / k_B \mathrm{T}} - 1}\right)\right\} d\omega$$

dimana

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}-1}\right)=\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}-1}\right)^2\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B}\right)e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}\left(-\frac{1}{k_B T^2}\right)$$

$$c_v=\frac{3\hbar V}{2\pi^2 v^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^3}{1}\left\{\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}-1}\right)^2\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B}\right)e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}\left(-\frac{1}{k_B T^2}\right)\right\}d\omega$$

$$c_v=\frac{3\hbar^2 V}{2\pi^2 v^3}\frac{1}{k_B \mathrm{T}^2}\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^4\cdot e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}}{\left(e^{\hbar\omega/k_B \mathrm{T}}-1\right)^2}d\omega$$

Misalkan :

$$x = \frac{h\omega}{k_B T} \Rightarrow \omega = \frac{x k_B T}{h} \Rightarrow \frac{dx}{d\omega} = \frac{h}{k_B T} \Rightarrow d\omega = \frac{k_B T}{h} dx$$

$$c_v = \frac{3h^2 V}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\frac{h\omega_D}{k_B T}} \frac{\left(\frac{x k_B T}{h}\right)^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} \frac{k_B T}{h} dx$$

$$c_v = \frac{3h^2 V T^4}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\frac{h\omega_D}{k_B T}} \frac{\left(\frac{k_B}{h}\right)^4 x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} \frac{k_B T}{h} dx$$

$$c_v = \frac{3V k_B{}^4 T^3}{2\pi^2 v^3 h^3} \int_0^{\frac{h\omega_D}{k_B T}} \frac{x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

Bila didefinisikan : $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ dan

$$N = \frac{V \cdot k_D^{\ 3}}{6\pi^2} = \frac{V \cdot \left(\frac{\omega_D}{v}\right)^3}{6\pi^2} \Rightarrow V = \frac{6\pi^2 N v^3}{\omega_D^{\ 3}}$$

sehingga

$$c_v = \frac{3\left(\frac{6\pi^2 N v^3}{\omega_D^{\ 3}}\right) \cdot k_B^{\ 4} \cdot \mathrm{T}^3}{2\pi^2 \cdot \hbar^3 v^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

$$c_v = \frac{18\pi^2 N v^3 k_B{}^4 T^3}{2\pi^2 v^3 \hbar^3 \omega_D{}^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

$$c_v = \frac{9 N k_B{}^4 T^3}{\hbar^3 \omega_D{}^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

$$c_v = 9 N k_B \left(\frac{k_B}{\hbar\omega_D}\right)^3 T^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx \Rightarrow \frac{k_B}{\hbar\omega_D} = \frac{1}{\Theta_D}$$

$$c_v = 9 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{\left(e^x - 1\right)^2} dx$$

- Kapasitas panas untuk temperatur tinggi

$$T << \Theta_D \Rightarrow X_D >> 1$$

$$\frac{e^x \cdot x^4}{(e^x - 1)^2} = \frac{e^0 \cdot x^4}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} = \frac{x^4}{2\left\{\frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + ...\right\}}$$

Untuk daerah integrasi 0 ≤ x ≤ x_D dengan x_D << 1 $\longrightarrow$ $\frac{x^4}{\cancel{2} \cdot \frac{\cancel{x^2}}{\cancel{2}!}} \approx x^2$

Jadi : $$c_v = 9 \cdot N \cdot k_B \cdot \frac{T^3}{\Theta_D^{\ 3}} \int_0^{x_D} x^2 dx$$

$$c_v = 9 \cdot N \cdot k_B \cdot \frac{T^3}{\Theta_D^{\ 2}} \cdot \frac{1}{3} x^3$$

$$c_v = 9 \cdot N \cdot k_B \cdot \frac{T^3}{x^3 \cdot T^3} \cdot \frac{x^3}{3}$$

Jadi model Debye : untuk suhu tinggi : $$c_v = 3 \cdot Nk_B = 3 \cdot R$$

- Kapasitas panas untuk temperatur rendah

$$T << \Theta_D \Rightarrow X_D >> 1$$

$$c_v = 9 \cdot N \cdot k_B \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{e^x \cdot x^4}{\left(e^x - 1\right)} dx$$

$$c_v = 9 \cdot N \cdot k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{e^x \cdot x^4}{\left(e^x - 1\right)} dx$$

Integral parsial : $\int U dV = UV - V \int dU$

misalkan $U = x^4 \Rightarrow dU = 4x^3 dx$

$$dV = \frac{e^x}{\left(e^x - 1\right)} dx \Rightarrow V = \frac{-1}{\left(e^x - 1\right)}$$

maka $c_v = 9 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \left\{ \frac{-x^4}{e^x - 1} + \int_0^{\infty} \frac{4x^3}{e^x - 1} dx \right\}$

Dimana

$$\frac{-x^4}{e^x - 1} \approx \frac{-\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\left\{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right\}} \Rightarrow T = 0$$

dan

$$4\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 4\{3!\xi(4)\}$$

Dengan fungsi Zeta Reaman

$$\xi(4) = \frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} .... = \frac{\pi^4}{90}$$

maka

$$c_v = 9Nk_b \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 4\{3!\xi(4)\}$$

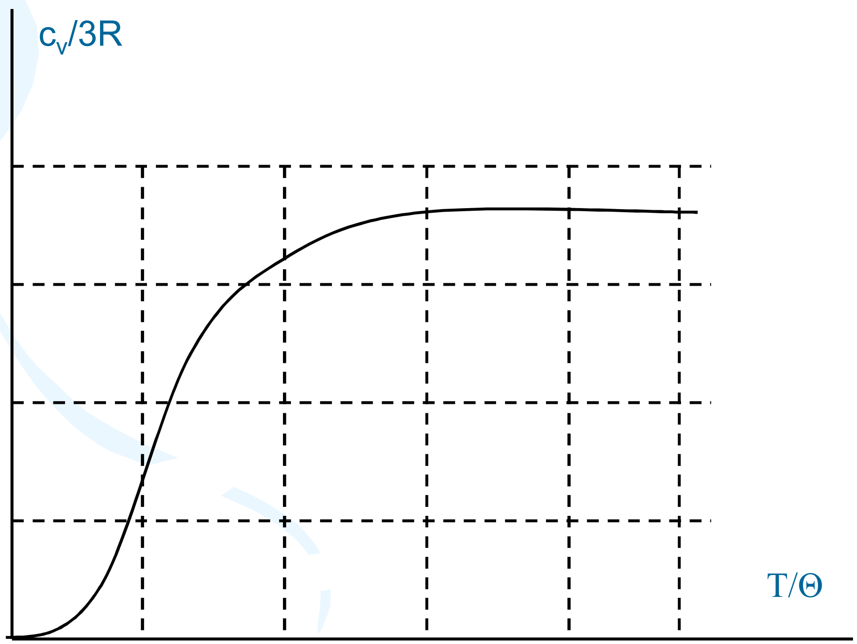
$$c_v = 9Nk_b \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \left\{4.6.\frac{\pi^4}{90}\right\}$$

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 NK_B \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

$$C_V = 234 \frac{NK_B}{\Theta^3} T^3$$ ....**Hukum T^3 Debye**

atau

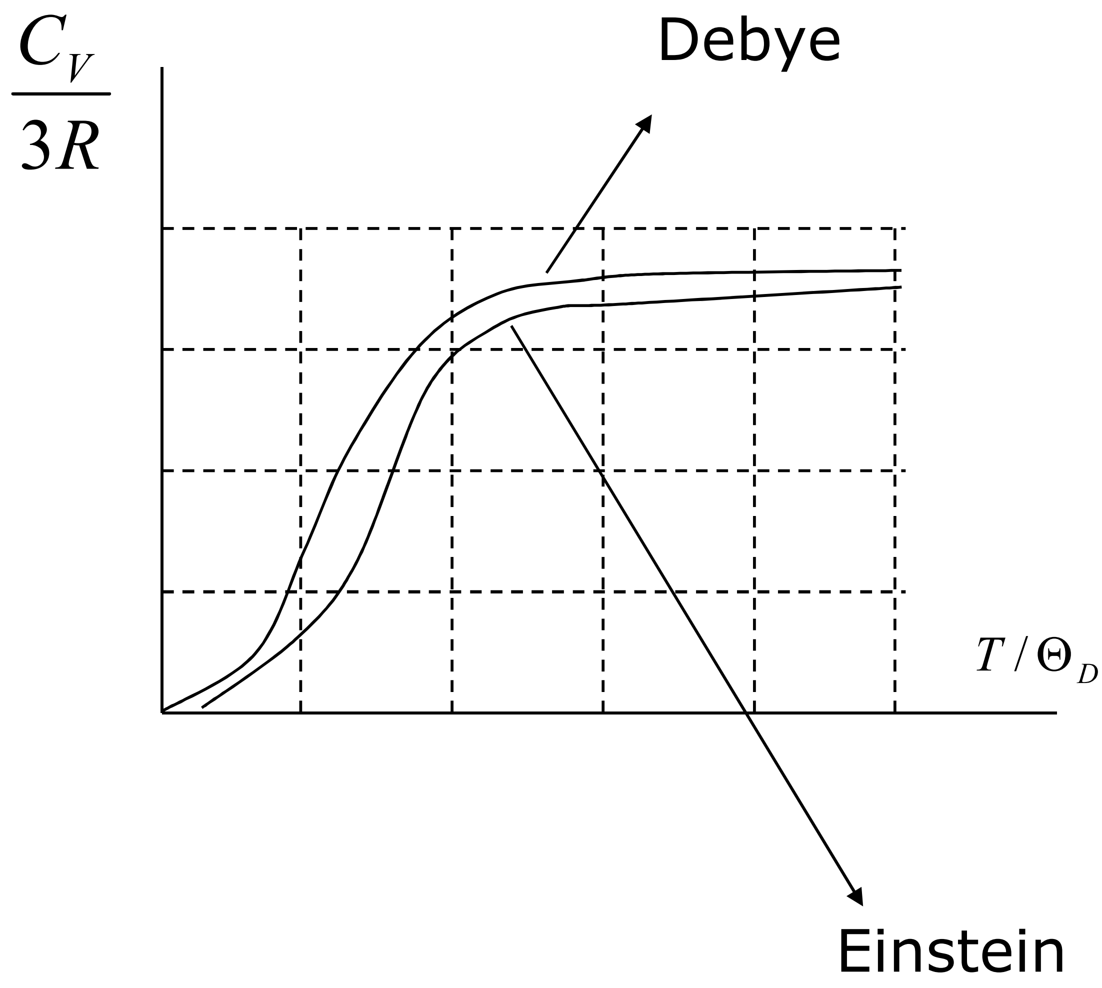
$$\frac{c_v}{3R} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$



$$T \to \infty, maka \frac{c_v}{3R} \to 1$$

$$T \to 0, maka \frac{c_v}{3R} \to 0$$

- Perbandingan fungsi Einstein dan Debye berdasarkan grafik :



Latihan Soal

1. Jelaskan dan tuliskan persamaan tentang capasitas panas jenis (Cv) phonon pada temperatur rendah dan temperatur tinggi menurut model

   a. Einstein

   b. Debye

2. Jelaskan anggapan yang dipakai untuk model Einstein dan Debye.

3. Pada keadaan suhu rendah, diketahui temperatur Debye untuk logam tembaga adalah 340K

   Hitunglah kapasitas panas phonon pada suhu 4 K dan 27 C

Latihan Soal :

1. Tentukan rapat keadaan model Debye.
2. Menghitung temperatur Debye.
3. Menghitung kapasitas panas fonon.
4. Gunakan persamaan Debye untuk kapasitas panas fonon.