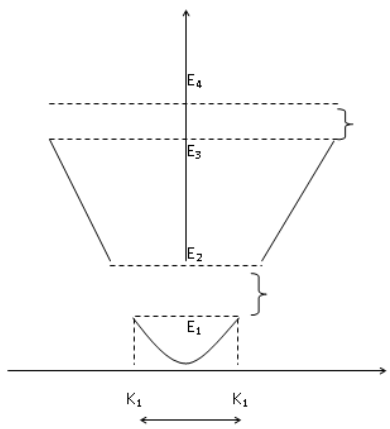
BAB V

THERMAL PROPERTIES (SIFAT TERMAL KRISTAL)

TIK : Untuk menentukan kapasitas panas jenis (pada volume konstan - C_v) phonon pada temperatur tinggi dan temperatur rendah Model Einstein dan Model Debye

<u>Di dalam BAB IV</u>

Jika dalam kristal terdapat phonon, maka akan terjadi hubungan dispersi (diatomik) yang dinyatakan:



$-\pi/a \leq k \leq \pi/a \longrightarrow$ Daerah Brillouin

Sehingga partikel phonon yang mempunyai frekuensi $\vartheta = h\frac{c}{\lambda}$ menurut kuantum Planck $E = h\vartheta = \hbar\omega$. Energi kristal untuk k = k_1 adalah :

$$U_{k_1,p} = \sum_{p=1}^{3} < \eta_{k_1,p} > \hbar\omega_{k_1,p}$$

Harga k ditentukan oleh vektor panjang gelombang serta p menunjukkan jenis polarisasinya

Artinya : setiap harka 1 k kita akan mempunyai 3 jenis polarisasi (1 Longitudinal dan 2 Transversal)

Secara umum, energi kristal untuk k : $U_{kp} = \sum_p \eta_{kp}\hbar\omega_{kp}$

Untuk seluruh nilai k, energi total kristal yang dimiliki adalah :

$$U_{total} = \sum_{k}^{p} U_{kp} = \sum_{k}\sum_{p} U_{kp} = \sum_{k}\left(\sum_{p} < \eta_{kp} > \hbar\omega_{kp}\right)$$

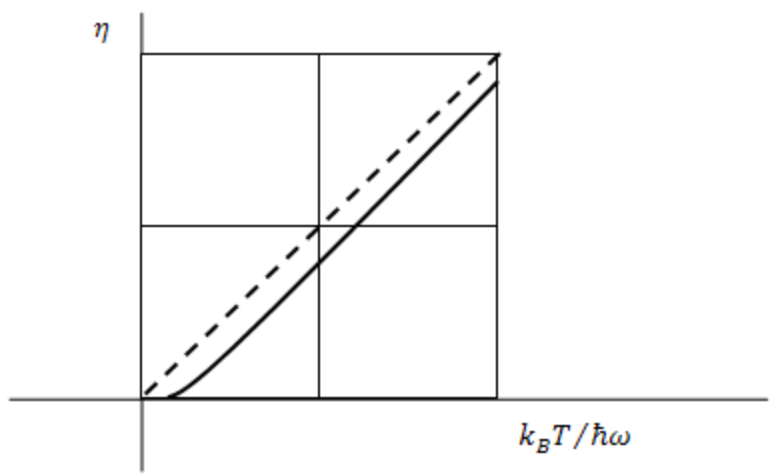
η_{kp} = Probabilitas penempatan tingkat energi phonon

= distribusi Planck = peluang pengisi tingkat energi phonon yang ≠ suhu.

$$< \eta > = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_bT} - 1}$$

Dengan k_b = konstanta Boltzman = 1,381 x 10^{-23} J/K

<u>Grafik Fungsi Distribusi Planck</u>



$$U_{total} = \sum_{kp} \frac{\hbar\omega_{kp}}{e^{\hbar\omega_{kp}/k_bT} - 1}$$

Untuk temperatur yang tinggi (T >>) maka $\hbar\omega/k_bT \ll 1$

Ingat : $e^{\pm x} \approx 1 \pm x \pm x^2 \pm x^3 \pm \cdots$

Maka : $e^{\hbar\omega/k_bT} \approx 1 + \hbar\omega/k_bT + \left(\hbar\omega/k_bT\right)^2 + \cdots$

$$U_{total} = \sum_{kp} \frac{\hbar\omega_{kp}}{1 + {\hbar\omega_{kp}}/{k_b T} - 1} = \sum_{kp} k_b T$$

<u>Sehingga menurut Einstein</u>

Atom-atom kristal dianggap bergetar satu sama lain di sekitar titik setimbangnya secara bebas. Getaran atomnya dinaggap harmonik sederhana yang bebas sehingga mempunyai frekuensi sama ($\upsilon = \frac{\omega}{2\pi}$) sehingga di dalam zat padat terdapat sejumlah N atom maka ia akan mempunyai 3N osilator harmonik yang bergetar bebas dengan frekuensi ω.

$$U_{total} = \sum_{kp} k_b T = 3Nk_b T$$

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

Model Einstein untuk T>>

$C_v = 3Nk_b = 3R$ ⟹ sesuai dengan eksperimen Dulong & Petit

Untuk T<< ${\hbar\omega}/{k_b T} \gg 1$

Bila $\omega_{kp} = \omega$ maka $U_{total} = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_b T} - 1}$

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

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

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

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

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

Untuk T<< ⟹ $\hbar\omega/k_bT \gg 1$, maka:

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

<u>B) Model Debye</u>

- Atom-atom dianggap sebagai oscilator harmonis yang tidak bebas. Artinya gerakanatom-atom yang dipengaruhi oleh atom tetangga.
- Menyempurnakan Model Einstein terutama untuk T<<. Menurut Debye, untuk T<< maka $\vartheta \ll$ (berada pada cabang akustik).

RAPAT KEADAAN (DENSITY OF STATES) ⟹ D (ω)

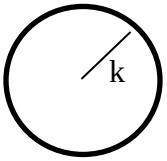
{D (ω)} didefinisikan : $\left\{\frac{Jumlah\ Keadaan\ (dN)}{Rentang\ Energi\ (d\omega)}\right\}$

Maka Jumlah Keadaan : dN = D (ω) dω

<u>ENERGI TOTAL:</u>

$$U_{total} = \sum_k \sum_p \frac{\hbar\omega_{kp}}{e^{\hbar\omega_{kp}/k_bT}-1}$$

$$U_{total} = \sum_p \int \frac{\hbar\omega_{kp}}{e^{\hbar\omega_{kp}/k_bT}-1} D(\omega)\, d\omega$$



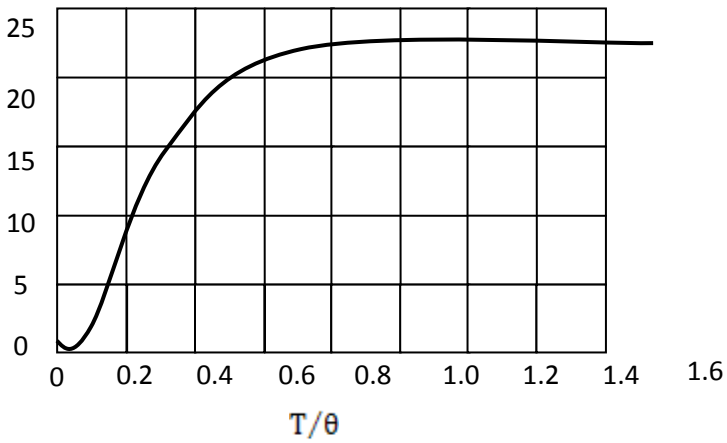
$$N(Number\ of\ modes) = \frac{Volume\ bola\ berjari-jari\ k}{Volume\ sel\ primitif\ kubus} = \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

$$N = \frac{L^3k^3}{6\pi^2} = \frac{Vk^3}{6\pi^2}$$

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

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{dN}{dk} \times \frac{dk}{d\omega} = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \times \frac{dk}{d\omega}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$



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

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

$$U_{total} = 3\int \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_bT} - 1} \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}\, d\omega$$

$$U_{total} = 3\int \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_bT} - 1} \frac{V}{2\pi^2 v^3}\, d\omega$$

Sehingga limit dari integraldi atas didapat : ω_D

$$N(\omega) = N(total)$$

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

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{d}{dT}\left[3\int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_bT} - 1} \frac{V}{2\pi^2 v^3}\, d\omega\right]$$

$$= \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{d}{dT} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_bT} - 1}\, d\omega$$

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

Misalkan $x = \hbar\omega/k_b T$ ⟹ $\frac{dx}{d\omega} = \hbar/k_b T$ ⟹ $d\omega = k_b T/\hbar \; dx$

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3}\frac{1}{k_b T^2}\int_0^{\hbar\omega_D/k_b T}\frac{\left(\frac{k_b T}{\hbar}\right)^4 x^4}{(e^x-1)^2}e^x \, k_b T/\hbar \; dx$$

Bila didefinisikan : $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_b$ dengan Θ_D merupakan temperatur Debye

Jadi :

$$C_v = \frac{3V{k_b}^4 T^3}{2\pi^2\hbar^3 v^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^4}{(e^x-1)^2}e^x \, dx$$

$$V = \frac{N6\pi^2 v^3}{{\omega_D}^3}$$

Sehingga :

$$C_v = 9Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^4}{(e^x-1)^2}e^x \, dx$$

UNTUK T TINGGI ⟹ $T \gg \Theta_D$ ⟹ $x_D \ll 1$

Maka :

$$\frac{x^4}{(e^x-1)^2}e^x = \frac{x^4}{2\left\{\frac{x^2}{2!}+\frac{x^4}{4!}+\cdots\right\}} \approx x^2$$

Jadi $C_v = 9Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T} x^2 \, dx$

$$= 9Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\frac{1}{3}x^3 = 3Nk_b$$

Model Debye untuk suhu tinggi

$C_v = 3Nk_b = 3R$ ⟹ sesuai dengan eksperimen Dulong & Petit

<u>UNTUK T RENDAH</u> $\Longrightarrow$ $T \ll \Theta_D$ $\Longrightarrow$ $\mathrm{x}_D \gg 1$

$$C_v = 9Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\mathrm{x}_D} \frac{x^4}{(e^x-1)^2} e^x\, dx$$

$$C_v = 9Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\sim} \frac{x^4}{(e^x-1)^2} e^x\, dx$$

Gunakan integral parsial

$$U = x^4 \rightarrow dU = 4x^3 dx$$

$$dV = \frac{e^x}{(e^x-1)^2}\, dx \rightarrow V = \frac{-1}{(e^x-1)}$$

$$\int UdV = UV - \int VdU$$

$$C_v = 9Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \left\{\frac{-x^4}{(e^x-1)} + \int_0^{\sim} \frac{4x^3}{(e^x-1)}\, dx\right\}$$

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

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

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

$$C_v = \frac{12}{5}\pi^4 Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

$$C_v = 234\, Nk_b\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$