

BEŞİNCİ BÖLÜM TERMAL ÖZELLİKLER

5. TERMAL ÖZELLİKLER

5.1. ÖZISI

Bir katının mol gramı başına C özısı; sıcaklık küçük bir ΔT aralığı kadar artırıldığında, bu katının bir mol gramı tarafından yutulan ΔQ ısı ölçülerek,

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (5.1)$$

eşitliğinden hesaplanır. Buna göre, *sıcaklığını artırmak için bir katının her mol gramına verilmesi gereken Kelvin cinsinden birim sıcaklık başına ısı miktarına özısı* denir.

Katıların oldukça iyi kontrol edilebilen birçok fiziksel özelliği ısıtma-soğutma işlemleri sırasında değişebilir. Buna örnek olarak; ısıtılan bir cismin çevresine karşı iş yapması gösterilebilir. Yine ısıtma sırasında örneğin mıknatıslanması veya elektriksel kutuplanması değişebilir. Böylece de, elektromanyetik alanda depo edilen enerji değişir.

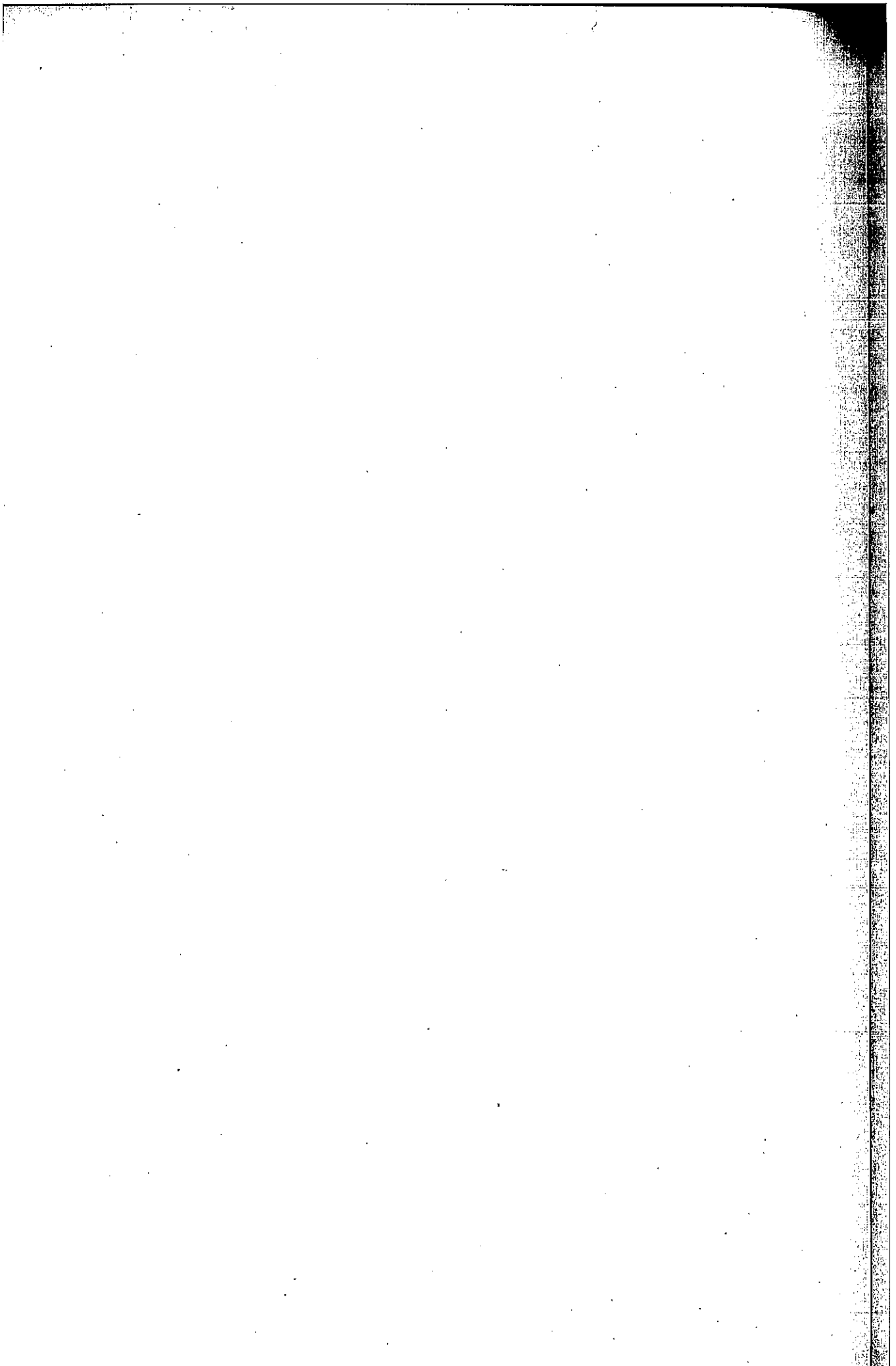
Sonuç olarak, her madde için değişik bir kaç özısı tanımlamak mümkündür. Yaygın şekilde, *sabit hacim altındaki özısı* ve *sabit basınç altındaki özısı* kavramları kullanılmaktadır.

Şimdi sadece titreşim ve elektron enerjileri değişebilen bir cisim alalım. Böyle bir cismin sabit hacim ve sabit basınç altındaki özısı, sırasıyla,

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \text{ ve } C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (5.2)$$

'dir. *Bir cisim ısıtılırken onun hacmini sabit tutmak güç olduğundan, genellikle sabit hacim altında özısı ölçülmez. Öte yandan, mod frekansları ve elektron enerji seviyeleri atomlar arası uzaklığa bağlı olduğundan da, sabit basınç altındaki özısı hesaplamak zordur. Bu yüzden, özısı; sabit basınç altında ölçülür ve sabit hacim altında hesaplanır.*

Deneyssel olarak elde edilen ve hesaplanan özısı değerlerini karşılaştırmak için



$$C_p - C_v = \frac{V_o a^2 T}{K} \quad (5.3)$$

eşitliği kullanılır. Burada:

V_o , örneğin hacmi

$a = (1/V_o)(\partial V_o / \partial T)_p$, genleşme katsayısı

$K = -(1/V_o)(\partial V_o / \partial P)_T$, sıkıştırılabilirlik katsayısı

'dır.

Termodinamiğin birinci yasasına göre; bir cismin yuttuğu dQ ısısı,

$$dQ = dE_T + PdV \quad (5.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada dE_T terimi cismin toplam enerjisindeki artmayı, $P dV$ terimi ise ısıyı yutan cisim tarafından yapılan işi göstermektedir.

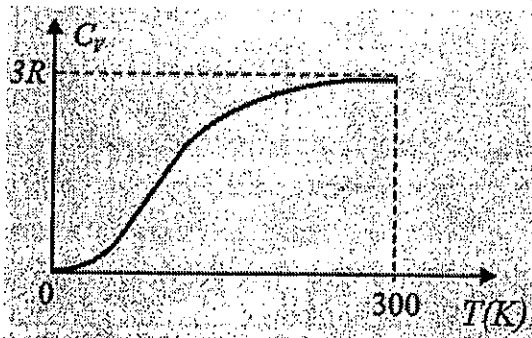
Sabit hacim altındaki özısı, parçacıkların hareketlerine çok basit bir şekilde bağlanabildiğinden, (5.4) eşitliğinde $dV=0$ seçilerek; **sabit hacim altında**,

$$C_v = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_v$$

veya

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (5.5)$$

elde edilir. Burada S entropiyi, E sistemim iç enerjisini ve T Kelvin cinsinden sıcaklığı göstermektedir.



Şekil 5.1. İnorganik katıların özısılarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

İnorganik katılardaki ölçmeler özısının sıcaklığa bağlı olarak **Şekil 5.1**'de gösterildiği gibi değiştiğini göstermektedir. Bu, deneysel bir sonuçtur ve önemli özelliklere sahiptir. Bu özellikler aşağıda sıralanmaktadır:

1. Tek atomlu hemen hemen bütün katıların özısıları oda sıcaklığı bölgesinde

$$C_V = 3 R = 3 N_A k_B \text{ veya } 25 \text{ (jul/mol)/K}$$

değerine yaklaşmaktadır. Burada ;

$$R = N_A k_B \text{ evrensel gaz sabiti,}$$

$$N_A = 6,02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ Avogadro sayısı ve}$$

$$k_B = 1,38062 \times 10^{-16} \text{ erg/K Boltzmann sabiti}$$

'dir. Kalori cinsinden $R \approx 2 \text{ Kal}/(\text{mol-K})$ olduğundan, oda sıcaklığı bölgesinde

$$C_V \approx 6 \text{ Kal} / (\text{mol} - K)$$

olur.

2. Özısının, incelenen cisme bağlı olmadan, yüksek sıcaklıklarda hemen hemen $3R$ 'ye eşit olması, **Dulong-Petit Yasası** olarak bilinmektedir.
3. Düşük sıcaklıklarda, özısı anlamlı bir şekilde düşer. *Bu düşme, yalıtkanlarda T^3 ile, metallerde ise T ile doğru orantılı olarak mutlak sıfır sıcaklığına gider.*
4. Mıknatıslık özelliğine sahip katılarda, manyetik momentlerin düzenli hale geçtiği sıcaklık bölgesinde, özısıya büyük bir katkı olur. Düzenin derecesindeki değişme entropiyi değiştirir ve böylece de özısı değişir. 1 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, çekirdeklerin manyetik momentlerinin düzenli olması çok büyük özısı verebilir.

Yukarıda sıralanan özellikler deney sonuçları olduğu için, katıların özısını açıklamak isteyen her model sonuçta bu özellikleri vermelidir.

Şimdi, özısıyı teorik olarak açıklayan önemli birkaç modeli inceleyelim ve bu modellere dayalı olarak elde edilen sonuçlarla yukarıda sıralanan deneysel sonuçları karşılaştıralım.

5.2. ÖZISI MODELLERİ

5.2.1. Klasik Özısı Modeli

Katıların özısını açıklamak için geliştirilen ilk model, *Klasik Özısı Modelidir*. Bu modele göre katıdaki her atom bulunduğu yere harmonik bir kuvvetle bağlıdır. Katı ısıtıldığında, atomlar kendi denge konumları civarında harmonik titreşicilere benzer şekilde hareket ederler. Bu hareketin enerjisi, (5.5) eşitliğindeki E 'dir.

Bir-boyutlu harmonik titreşicinin ortalama enerjisini bulmak için, klasik istatistik mekanikten yararlanılır. Klasik istatistik mekanikte, verilen bir T sıcaklığındaki bir titreşicinin enerjisi E ile $E+dE$ arasında bulunan bir modunun uyarılma olasılığı

$$\exp\{-E/(k_B T)\} dE$$

Boltzmann çarpanı ile verilir. Buna göre, bir-boyutlu titreşici için, ortalama enerji,

$$E_{or} = \frac{\int_0^{\infty} dE E \exp\{-E/(k_B T)\}}{\int_0^{\infty} dE \exp\{-E/(k_B T)\}} = k_B T \quad (5.6)$$

olur. Bu, *enerjinin eş-bölüşümü teoreminin* ifadesidir.

Üç-boyutlu harmonik titreşici gibi davranan atomlar için, atom başına ortalama enerji

$$E_{or} = 3k_B T \quad (5.7)$$

olduğundan, katının mol gramı başına ortalama enerji

$$E_{or} = 3N_A k_B T = 3RT \quad (5.8)$$

bulunur. (5.8) eşitliği, (5.5) de yerine yazılarak ta

$$C_V = \left(\frac{\partial E_{or}}{\partial T} \right)_V = \frac{d}{dT} (3RT) = 3R \quad (5.9)$$

elde edilir. (5.9) eşitliğindeki özısı, **Şekil 5.1**'de verilen deneysel eğrinin yüksek sıcaklık bölgesi ile uyuşmaktadır. Bununla beraber, (5.9) ifadesindeki sonuç, T sıcaklığına bağlı değildir. Bu yüzden de, **Klasik Özısı Modeli**, düşük sıcaklık bölgesinde de özısının sabit kalması gerektiğini söyler. Bu ise deney sonuçları ile uyuşmamaktadır. Dolayısıyla, bu model düşük sıcaklıklarda geçerli olamaz.

Klasik Özısı Modeli ile deney sonuçları arasındaki bu uyumsuzluk, 1905 yılına kadar sürdü ve o zaman için daha çok yeni olan Planck'ın **kuantum kavramını** kullanan Einstein tarafından kısmen ortadan kaldırıldı.

5.2.2. Einstein Özısı Modeli

Einstein, özısı modelini kurarken *katıdaki atomların bağımsız harmonik titreşiciler gibi hareket ettiğini* fakat bu titreşicilerin ortalama enerjilerinin artık (5.7) eşitliği ile verilen ortalama enerji olmadığını, bunun yerine kesikli enerji kavramı kullanılarak hesaplanan ortalama enerji ifadesinin kullanılması gerektiğini kabul etti. Bu yaklaşım, aşağıda açıklanmaktadır.

Eğer bir titreşim hareketini sağlayan geri çağırıcı kuvvet Hooke yasasına uyarsa, yani $F = -kx$ olursa; o zaman, *bu titreşim hareketinin normal modları bağımsızdır*. Yani, bu modlar birbirlerini etkilemezler. Bu, doğrusallık (lineerlik) şartı olarak ta bilinir. *Yalıtılmış böyle bir titreşicinin sahip olduğu modların enerjileri*

$$E_n = (n + 1/2) \hbar \omega, (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.10)$$

eşitliği ile verilir ve *bu harmonik titreşicinin enerjileri kuantumlanmıştır* denir.

(5.10) eşitliğine göre, titreşicinin en küçük enerji durumu $n = 0$ durumuna karşı gelir ve n 'nin daha büyük değerleri öteki modları temsil eder. $n = 0$ için, (5.10) eşitliğinden elde edilen $E_0 = (1/2) \hbar \omega$ en küçük enerji değeri, bu durumda bile titreşicinin hareket ettiğini gösterir. Bu harekete *sıfır nokta hareketi* denir. Sıfır nokta hareketi, özısı tartışmasını etkilemediği için, ihmal edilebilir (sabitin türevi sıfır olduğundan). Böylece, $n = 0$ durumu için $E_0 = 0$ seçilmiş olur. Öteki durumlar için, E_n enerjisi eşit aralıklarla sıralanır.

Bir örgü titreşiminin normal modları bağımsız kabul edildiğinden, *bir modun enerjisi* sadece sabit ω açısal frekansına ve o modun kuantum durumunu belirleyen n kuantum sayısına bağlıdır fakat öteki modların uyarılıp uyarılmadığına bağlı değildir. Bundan dolayı, *yalıtılmış bir titreşici*, n 'nin özel bir değerine karşı gelen,

$$E_n = n \hbar \omega, (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.11)$$

enerjisini korur.

Bir katıdaki atomik titreşiciler ele alınırsa; bu titreşicilerin çevrelerindeki titreşicilerle termal yoldan devamlı enerji alış verişinde bulundukları, bu yüzden

de, *yalıtılmış kabul edilemeyecekleri* sonucu çıkar. Bunun sonucu olarak ta, ele alınan bir titreşicinin enerjisi (veya n kuantum durumu) devamlı değişir. O halde, *yalıtılmamış böyle bir titreşicinin ortalama enerjisi nasıl bulunur?* Bu soruyu cevaplandırmak için, Einstein; verilen bir titreşicinin E_{or} ortalama enerjisi için, (5.6) eşitliği ile verilen *enerjinin klasik eş-bölüşümü* ifadesi yerine Planck'ın *kesikli enerji değerleri için kullandığı*

$$E_{or} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n\hbar\omega/(k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/(k_B T)}} = \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \quad (5.12)$$

ifadesini aldı. Böylece, her biri aynı ω açısal frekansına ve aynı E_{or} ortalama enerjisine sahip N_A tane titreşiciden (atomdan) oluşan bir katının *toplam termal enerjisi*, (5.12) eşitliği kullanılarak

$$E = N_A E_{or} = \frac{N_A \hbar \omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \quad (5.13)$$

elde edilir. Burada N_A , Avogadro sayısıdır. (5.13) eşitliği (5.5) eşitliğinde yerine yazılarak, bir-boyutlu hareket için, verilen bir katının mol gramı başına özısı

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2} \quad (5.14)$$

bulunur. Bu, *tamamı ω açısal frekanslı N_A tane bir-boyutlu titreşici için, Einstein Özısı Modelinin verdiği sonuçtur.*

Üç-boyutlu uzayda, her titreşici (atom) üç serbestlik derecesine sahip olduğundan, bağımsız titreşicilerin sayısı bir-boyutlu uzaydaki sayının üç katı olur. Bunun sonucu olarak ta, (5.14) eşitliğindeki N_A yerine $3 N_A$ gelir ve

$$C_V = 3 N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{(e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1)^2} \quad (5.15)$$

olur.

5.2.2.1. Einstein Özısı Modelinin Sonuçları

(5.15) eşitliği ile verilen özısının sıcaklığa bağlı olarak değişimi, genel yapı olarak, deneysel sonuçları temsil eden **Şekil 5.1**'deki eğri ile uyushmaktadır. Özellikle,

$$T \rightarrow 0 \text{ K için } C_V \rightarrow 0$$

olmaktadır. Bu, *Klasik Özısı Modelinde* görülmeyen önemli bir sonuçtur ve deney sonuçlarıyla da uyuşmaktadır.

$\theta_E = \hbar \omega / k_B$ Einstein sıcaklığı tanımlanarak, (5.15) eşitliğinden

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (5.16)$$

elde edilir. Bu ifade ile deney arasındaki en iyi uyuma bakır için $\theta_E = 240 \text{ K}$ sıcaklığında elde edilmiştir. Bu sıcaklıktan yararlanılarak

$$\omega = \frac{\theta_E k_B}{\hbar} = 2,5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

bulunur. Bu açısal frekans, infrared bölgesindedir.

Şimdi, (5.16) eşitliği ile verilen özısının değişik sıcaklık sınırlarındaki davranışlarını inceleyelim:

5.2.2.2. Yüksek Sıcaklıklar Bölgesinde Einstein Özısı Modelinin Verdiği Sonuçlar

$T \gg \theta_E$, yüksek sıcaklık bölgesinde,

$$e^{\theta/T} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\theta/T)^n}{n!} \approx 1 + \frac{\theta}{T} + \dots$$

seri açılımı kullanılarak, (5.16) eşitliğinden

$$C_V \approx 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\theta_E}{T}}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} - 1 \right)^2} = 3R \left(1 + \frac{\theta_E}{T} \right) \approx 3R$$

elde edilir. Bu; deney sonuçları ve *Klasik Özısı Modelinin* verdiği sonucun aynıdır.

Yüksek sıcaklık bölgesinde, problemin kuantumlu özelliği kaybolduğundan, bu bölgede *Klasik Özısı Modeli* ile kuantum mekaniğine dayalı *Einstein Özısı Modeli* aynı sonucu vermektedir.

5.2.2.3. Düşük Sıcaklıklar Bölgesinde Einstein Özısı Modelinin Verdiği Sonuçlar

$T \ll \theta_E$, düşük sıcaklık bölgesinde,

$$e^{\theta/T} \gg 1$$

olduğundan, (5.16) eşitliğinden

$$C_v \approx 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T} = B(T) e^{-\theta_E/T}$$

elde edilir. Burada $B(T)$ terimi, $e^{-\theta_E/T}$ teriminden bağıl olarak daha yavaş sıfıra yaklaştığından, $e^{-\theta_E/T}$ terimi baskındır ve sıcaklık mutlak sıfır sıcaklığına yaklaşıırken özısı da sıfıra gider.

Özısının mutlak sıfır sıcaklığında sıfıra gitmesi, deney sonuçlarıyla uyusmaktadır. Ancak bu sıfıra gidişin, yalıtkanlar için elde edilen deneysel sonuç olan T^3 ile ve iletkenler için elde edilen deneysel sonuç olan T ile doğru orantılı olmadığı açıktır. Bu durum, Einstein Özısı Modelinin en zayıf noktasıdır.

5.2.2.4. Einstein Özısı Modelinin Verdiği Sonuçların Özeti

Einstein Özısı Modelinin verdiği sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

- **Yüksek sıcaklık bölgesinde**, bütün titreşiciler uyarılmış durumdadırlar ve bunların her biri ortalama enerjiye sahiptir. Bu, $3R$ büyüklüğünde bir özısı verir.
- **Mutlak sıfır sıcaklığında**, titreşicilerin tamamı taban enerji durumundadır ve bunlar ısı yutamadıkları için de özısıya katkıları olmaz. Bunların donmuş halde bulunduklarından da söz edilir. Bu donma, hidrojen molekülü gibi iki atomlu moleküllerdeki titreşim modlarının, yüksek sıcaklıklar dışında, özısıya neden katkıda bulunmadıklarını açıklar.

Sonuç olarak, geniş bir sıcaklık bölgesinde büyük başarı sağlayan Einstein Özısı Modeli, çok düşük sıcaklıklarda yetersiz kalmaktadır. Bu boşluk, Debye tarafından doldurulmaya çalışılmıştır.

5.2.3. Debye Özısı Modeli

Einstein Özısı Modelinde, *katıdaki atomların bağımsız harmonik titreşiciler oldukları kabul edilmektedir*. Gerçekte ise bu bağımsızlık fikri tam doğru değildir. Katının atomları birbirlerine bağlıdırlar ve bu yüzden de birbirleri ile devamlı etkileşme halindedirler. Bunun sonucu olarak ta, bir atomun hareketi onun komşularını etkiler ve bu etki atomdan atoma iletilir. Sonuç olarak, *tek tek atomların hareketleri yerine katının veya kristal örgünün hareketini, bir bütün olarak düşünmek gerekir*.

Katının bir bütün olarak hareketine bildiğimiz en iyi örnek, Dördüncü Bölüm'de incelediğimiz *sürekli ortamlardaki esnek dalgalar*dır. Esnek dalgalar için, dağınım bağıntısı

$$\omega = vK \quad (4.8)$$

'dır.

Kristal örgünün bir bütün olarak hareketine bildiğimiz bir başka örnek ise yine Dördüncü Bölüm'de incelediğimiz *ilkel birim hücresinde bir atom bulunan kristallerdeki titreşim modları veya ilkel birim hücresinde iki atom bulunan kristallerdeki akustik modlardır*.

Dalgalar katının içinde ilerlerken, atomlar bağımsız olarak titreşmezler. Onların hareketi, tamamı aynı genlikli ve aralarında sabit faz bağımlılığı olacak şekildedir. Bu yüzden, Debye; *kristal örgü titreşimlerinin de esnek dalgalara benzer bir yapıda olduklarını ve bunların da (4.8) eşitliği ile verilen dağıtım bağıntısına sahip olduklarını kabul etti*. Bu kabul, $K = 0$ (veya uzun dalga boyu) noktası civarında geçerlidir, fakat kısa dalga boyları için, yani, $\lambda \approx a$ için geçerli değildir. Burada a , kristal örgünün örgü sabiti-dir.

Debye Özısı Modelinde, titreşicilerin frekansları geniş bir bölgeye yayılır. Bu durum, tek bir ω açısız frekansı kabul eden Einstein Özısı Modelindekinden farklıdır. Debye Modelindeki *en küçük açısız frekans $K = 0$ 'a karşı gelir ve bu durum için, açısız frekans sıfırdır*. Bu modeldeki *en büyük açısız frekans ise ω_D Debye frekansıdır*.

Bir katının veya bir kristal örgünün açısız frekansları ω ile $\omega + d\omega$ arasında olan modlarının sayısı $dN = g(\omega) d\omega$ olsun. Burada $g(\omega)$ *durum veya mod yoğunluğu fonksiyonudur*. Bu modların her birinin enerjisinin $E_{or}(\omega)$ ortalama enerjisine eşit olduğunu kabul ederek, dN tane modun toplam enerjisi $dE = E_{or}(\omega) dN$ ve sistemdeki bütün modlardan kaynaklanan toplam enerji

$$E = \int_0^{\omega_D} E_{or}(\omega) g(\omega) d\omega \quad (5.17)$$

olur. Debye, (5.17) eşitliğinde; $E_{or}(\omega)$ ortalama enerjisini (5.12) eşitliğinden aldı ve kristal örgüyü de sürekli bir ortam kabul ettiği için de, $g(\omega)$ *durum yoğunluğu fonksiyonu* olarak esnek dalgalar için elde edilmiş olan (4.33) durum yoğunluğu fonksiyonunu kullanmakta bir sakınca görmedi. Böylece

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

veya

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / (k_B T)} - 1} d\omega \quad (5.18)$$

elde edildi. (5.18) eşitliğindeki integrali hesaplamaya geçmeden önce, durum yoğunluğu fonksiyonundan yararlanılarak, *sistemdeki modların sayısı serbestlik derecelerinin sayısına eşit olacak şekilde, açısal frekansın üst sınırı* olan ω_D Debye frekansını hesaplayalım: Bunun için; serbestlik derecelerinin sayısı olan $3N$ ve $g(\omega)$ durum yoğunluğu fonksiyonundan

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

ve

$$\omega_D = v (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (5.19)$$

bulunur. **Bu, Debye kesilme frekansıdır.**

Şimdi artık (5.18) ifadesine dönebiliriz. Özısıyı elde etmek için, E toplam enerjisinin T 'ye göre türevini almak gerektiğinden; önce (5.18) eşitliğindeki integrali hesaplamak yerine, onun T 'ye göre türevi olan

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/(k_B T)}}{[e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1]^2} d\omega \quad (5.20)$$

incelenebilir (T ve ω bağımsız değişkenler). Bu ifadeyi basitleştirmek için;

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad dx = \frac{\hbar}{k_B T} d\omega \quad (5.21)$$

ve

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}, \quad (\theta_D, \text{Debye sıcaklığı})$$

seçimini yapalım. (5.19) ve (5.21) eşitliklerini (5.20) de yerlerine yazalım. O zaman,

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.22)$$

elde edilir. **Bu, Debye Özısı Modelinin verdiği özısıdır.** Bazı element ve bileşiklerin θ_D Debye sıcaklıkları Tablo 5.1 'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bazı element ve bileşiklerin Debye sıcaklıkları

element	θ_D	element	θ_D	bileşik	θ_D
Li	335	Al	428	NaCl	280
Na	156	Ga	325	KCl	230
K	91,1	Pb	1202	CaF ₂	470
Cu	343	Ge	378	LiF	680
Ag	226	Si	647	SiO ₂	255
Au	162	C	1860		

Tipik *Debye sıcaklığı* $\theta_D = 300 \text{ K}$ civarındadır. Buna karşı gelen *Debye kesilme frekansı*

$$\omega_D = \frac{\theta_D k_B}{\hbar} = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

'dır ve bu, infrared bölgesine düşer.

Şimdi, Debye Özısı Modeline göre, değişik sıcaklık sınırlarında neler olduğuna bakalım.

5.2.3.1. Yüksek Sıcaklıklar Bölgesinde Debye Özısı Modelinin Verdiği Sonuçlar

$T \gg \theta_D$, *yüksek sıcaklık bölgesinde*, (5.22) eşitliği ile verilen

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

integralinin üst sınırı çok küçük olur. Bu yüzden, integraldeki x , bütün aralık boyunca çok küçük kalır ve bu durumda da $e^x = 1 + x + \dots$ alınabilir. Böylece (5.22) eşitliğindeki integral

$$\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 (1+x)}{(1+x-1)^2} dx = \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3$$

olur. Bu da (5.22) de yerine yazılarak

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 = 3R$$

elde edilir. Bu ise Klasik ve Einstein Özısı Modellerinden elde edilen sonuçlar ve deney sonuçlarının aynıdır. Bu durumda, titreşim hareketinin bütün modları uyarılmıştır ve her mod ortalama enerjiye sahiptir.

5.2.3.2. Düşük Sıcaklıklar Bölgesinde Debye Özısı Modelinin Verdiği Sonuçlar

$T \ll \theta_D$, *düşük sıcaklık bölgesinde*; (5.18) eşitliğinde (5.19) ve (5.21) ifadeleri ile Debye sıcaklığı yerlerine yazıldıktan sonra elde edilen ifadedeki integralin üst sınırının $x_D = (\theta_D / T) \rightarrow \infty$ olacağı dikkate alınarak

$$E = 9RT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (5.23)$$

elde edilir.

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^\infty dx x^3 \sum_{s=1}^\infty e^{-sx} = \frac{\pi^4}{15}$$

ifadesi (5.23) de yerine yazılarak ta

$$E \approx 3\pi^4 RT^4 / (5\theta_D^3) \quad (5.24)$$

bulunur. (5.24) eşitliğinden de

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (5.25)$$

elde edilir. **Sonuç olarak**, *düşük sıcaklık sınırında özısının T^3 ile doğru orantılı olarak sıfıra gittiği gösterilmiş olur. Bu, Debye Özısı Modelinin bir başarısıdır.*

5.2.3.3. Debye Özısı Modelinin Verdiği Sonuçların Özeti

1- Yüksek sıcaklıklarda, bütün modlar uyarılmış olduğu için; Debye Özısı Modeli, deney sonuçları ile uyuşan sonuçlar vermektedir.

2- Düşük sıcaklıklarda ise modların sadece birkaçı uyarılmış durumdadır. Bu modlar $\hbar\omega$ kuantum enerjisi, $k_B T$ 'den daha küçük olan modlardır. Bu modların sayısı, K-uzayında açısız frekansı $\omega = k_B T / \hbar$ olan bir küre çizilerek ve bu kürenin içindeki izinli K noktaları sayılarak bulunur. Bu küreye, *termal küre* denir. Termal kürenin içindeki modların sayısı, ω^3 ile doğru orantılıdır. Bu yüzden,

$$K^3 \approx \omega^3 \approx T^3$$

olur.

Büyük başarısına rağmen, Debye Özısı Modeli de sonuçta bir yaklaşıklık-tır. Bunun kaynağı, sürekli ortamlar için elde edilmiş olan $\omega = vK$ dağılım ba-

ğıntısının kesikli ortamlar için de geçerli olduğunun kabul edilmesidir. Bu kabul sadece birinci Brillouin bölgesinin merkezi civarında geçerlidir.

Eğer Debye Özısı Modeli kesin olarak doğru olan sonuçlar vermiş olsaydı, o zaman, elde edilen θ_D Debye sıcaklığının T 'den bağımsız olması gerekirdi. Halbuki bulunan Debye sıcaklığı değerleri T 'ye bağlıdır. Debye Özısı Modelini düzeltmek için, uzun dalga boyu yaklaşımından vazgeçmek ve uygun bir dağıtım bağıntısı kullanmak gerekir.

5.2.3.4. Debye Özısı Modeli ile Einstein Özısı Modelinin Karşılaştırılması

Düşük sıcaklıklarda, Einstein Özısı Modelinin başarısız olmasının sebebi şimdi artık açıktır. Bu model, düşük sıcaklıklarda bile ısı yutabilen, düşük frekanslı (uzun dalga boylu) modların varlığını dikkate almaz.

5.2.4. Özısı İçin Daha Tam Bir Model

Debye Özısı Modeli kurulurken sürekli ortamlar için geçerli ve kesikli ortamlar için sadece birinci Brillouin bölgesinin merkezi civarında geçerli olan $\omega = vK$ dağıtım bağıntısı kullanıldı. Debye; ilkel birim hücresinde bir atom bulunan kristaller için birinci Brillouin bölgesinin merkezinden uzaktaki modları ve ilkel birim hücresinde iki atom bulunan ortamlardaki optik modları tamamen ihmal etti. Optik modların frekansları akustik modlardakilerden daha büyük olduğundan, bu modlar Einstein modeline daha yakındır.

Uzun dalga boyu yaklaşımından vazgeçilerek daha tam bir özısı modeli kurulabilir.

Farklı $\omega_{\vec{k}}$ açısal frekanslarına sahip harmonik titreşicilerin bir araya gelmesi ile oluşan bir sistemin termal denge durumundaki enerjisi; ω açısal frekansına sahip ve yalıtılmış bir titreşicinin bağımsız modlarına karşı gelen

$$E_n = n\hbar\omega, (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.11)$$

enerjilerinden yararlanılarak,

$$E = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} \quad (5.26)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada her $n_{\vec{k}}$, $\omega_{\vec{k}}$ 'ya

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T)} - 1} \quad (5.27)$$

Planck dağılım fonksiyonu ile bağlıdır. Burada $\langle \dots \rangle$, termal denge durumundaki ortalamayı ifade eder.

İfadelerde toplam yerine integral kullanmak çok zaman daha yararlı olmaktadır. Bu amaçla, verilen bir kristalin açısal frekansı ω ile $\omega+d\omega$ arasında bulunan titreşim modlarının sayısının $dN = g(\omega) d\omega$ olduğunu kabul edelim. O zaman, termal denge durumundaki bir sistem için, toplam enerji,

$$E = \int E_{or}(\omega, T) g(\omega) d\omega = \int g(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega \quad (5.28)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikten yararlanarak özısıyı bulmak için, $n(\omega, T)$ 'nin T 'ye göre türevini almak yeter. Böylece,

$$C_V = k_B \int d\omega \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / (k_B T)}}{(e^{\hbar \omega / (k_B T)} - 1)^2} g(\omega) \quad (5.29)$$

bulunur. Burada esas problem $g(\omega)$ durum yoğunluğunun elde edilmesindedir.

5.2.4.1. Daha Tam Özısı Modelinin Verdiği Sonuçların Özeti

(5.29) eşitliği, sıcaklık sınırlarında deney sonuçlarıyla uyuşan özısı değerleri verir. Yüksek sıcaklıklarda bütün modlar uyarılır ve özısı $C_V = 3 R$ olur. Düşük sıcaklıklarda sadece uzun dalga boylu fononlar uyarılabilir. Bu ise T^3 ile doğru orantılı bir özısı verir.

5.3. TERMAL İLETKENLİK

5.3.1. Termal İletkenlik

Verilen bir katı örneğinin iki ucu farklı sıcaklıklarda olduğunda, sıcaklığı yüksek olan uçtan düşük olan uca doğru ısı akışı meydana gelir. Birim zamanda birim yüzeyden geçen enerjiyi temsil eden J_E ısı akısı; *kararlı akım için, sıcaklığın negatif gradiyenti ile doğru orantılıdır*, yani,

$$J_E = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.30)$$

'dir. Burada K , verilen bir katı için *termal iletkenlik katsayısıdır* ve fonon dalga vektörü ile karıştırılmamalıdır. (5.30) eşitliğinin yapısı, termal enerji taşınması olayının *rastgele bir olay* olduğunu gösterir. Yani, *enerji basitçe örneğin bir ucundan girip öteki ucundan çıkmaz. Birçok çarpışma sonucu örneğin içine yayılır*. Eğer enerji doğrudan doğruya değiştirilmeden, doğru yol boyunca ilerleyecek şekilde yayılsaydı; o zaman, (5.30) eşitliği ile verilen termal akı ifadesi sıcaklığın gradiyentine bağlı olmaz fakat örneğin uzunluğu ne olursa olsun sadece iki uç arasındaki ΔT sıcaklık farkına bağlı olurdu. *Termal iletkenliğin rastgele olma özelliği; sıcaklığın gradiyenti ve ortalama serbest yol kavramlarını ortaya çıkarır ve bunları termal akı ifadesine sokar.*

Isı madde içinde değişik şekillerde taşınabilir. *İletken maddelerde ısıyı hem elektronlar hem fononlar taşır. Yalıtkanlarda yeterli sayıda serbest elektron bulunmadığı için, ısı sadece fononlar tarafından taşınır.* Bu kısımda ısı taşınmasına sadece fononların katkısı ele alınmaktadır. Isı taşınmasına elektronların katkısı; Altıncı ve Yedinci Bölümlerde incelenmektedir.

5.3.2. Fonon Gazı

Fononlar tarafından ısı taşınması olayı tartışılırken, ortamın bir **fonon gazı** olarak düşünülmesi yararlı olmaktadır. Fononlar, herhangi bir gazdaki moleküllere benzetilebilir. Bu sayede, gazların kinetik teorisinde elde edilmiş olan birçok kavram burada da kullanılabilir. Fonon gazı olarak düşünülen üç-boyutlu uzayın her bölgesinde, birinci Brillouin bölgesi içindeki izinli dalga vektörlerine karşı gelen doğrultularda rastgele ilerleyen fononlar vardır.

(5.30) eşitliğindeki K iletkenlik katsayısı, deneysel olarak,

$$K = (1/3)Cv\ell \quad (5.31)$$

eşitliği ile verilir. Burada C fononların birim hacim başına özısıısını, v parçacıkların ortalama hızını ve ℓ iki çarpışma arasında alınan ortalama serbest yolu göstermektedir.

5.3.3. Termal İletkenlik Katsayısının Hesabı

(5.31) eşitliği ilk olarak Debye tarafından verildi. Bu ifadeyi elde edebilmek için, gazların kinetik teorisine başvurmak gerekir. Bu, aşağıda yapılmaktadır:

$+x$ doğrultusunda hareket eden parçacıkların oluşturduğu J_p parçacık akısı

$$J_p = \frac{1}{2}n\langle |v_x| \rangle$$

olarak verilir. Burada $\langle \dots \rangle$, ortalama değeri, n ise parçacık konsantrasyonunu gösterir. Denge halinde, zıt yönlerde eşit akılar oluşacağından, toplam akı sıfır olur.

Eğer bir parçacığın özısıısı c ise, o zaman, $+x$ doğrultusunda $T+\Delta T$ sıcaklığındaki bir bölgeden sıcaklığı T olan bir bölgeye giden her parçacık $c \Delta T$ büyüklüğünde bir enerji kaybeder. Böylece $+x$ doğrultusunda bir uçtan diğerine giden bütün parçacıkların sebep olduğu toplam enerji akısı

$$J_E = J_p(-c\Delta T)$$

olur. Bir parçacığın aldığı ℓ ortalama serbest yolunun uçları arasındaki sıcaklık farkı olan, ΔT ,

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x = \frac{\partial T}{\partial x} \ell = \frac{\partial T}{\partial x} v_x \tau$$

eşitliği ile verilir. Burada τ iki çarpışma arasında geçen ortalama zamanı gösterir.

Sonuç olarak, her iki yöndeki parçacık akısının doğuracağı *net termal enerji akısı*

$$\begin{aligned} J_E &= nv_x (-c\Delta T) = -nv_x \frac{\partial T}{\partial x} v_x \tau \\ &= -nv_x^2 c \tau \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{3} nv^2 c \tau \frac{\partial T}{\partial x} \end{aligned} \quad (5.32)$$

bulunur. (5.32) eşitliğinde $\ell = v\tau$ ve $C = nc$ ifadeleri kullanılarak ve fononlar için ortalama v hızının sabit olduğu kabul edilerek,

$$J_E = -\frac{1}{3} Cv \ell \frac{\partial T}{\partial x} = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.33)$$

bulunur.

5.3.4. Ortalama Serbest Yol

Fononun ℓ ortalama serbest yolu; geometrik saçılma veya öteki fononlar tarafından saçılma yöntemleri ile tayin edilir. Atomlar arasındaki kuvvetler tamamen harmonik olsaydı, farklı fononlar arasında çarpışma olmayacaktı ve ortalama serbest yol sadece fononların kristal sınırı ile veya kristal kusurları ile çarpışmaları gözlenerek belirlenebilecekti. Harmonik olmayan örgü etkileşmelerinde, farklı fononlar arasında ortalama serbest yolu sınırlayan çiftlenim vardır. Harmonik olmayan sistemin, kesin normal modları saf fononlarındaki gibi değildir.

5.3.5. Termal Direnç

İlk olarak, *fonon etkileşmelerinden doğan termal direnci inceleyelim*. Termal dirence harmonik olmayan etkinin teorisi çok karmaşık bir problemdir.

Zimann, deneyle uyum içinde, yüksek sıcaklıklarda ℓ fonon ortalama serbest yolunun $1/T$ ile doğru orantılı olduğunu buldu. Bunu, verilen bir fononla etkileşen fononların sayısı cinsinden açıklayabiliriz. Yüksek sıcaklıklarda, uyarılan fononların sayısı T ile doğru orantılıdır. Verilen bir fononun çarpışma sıklığı, onunla çarpışabilecek fononların sayısı ile doğru orantılı olmalıdır. Bu yüzden de sıcaklık yükseldikçe; fononların çarpışma sayıları T ile doğru orantılı olarak artarken, iki çarpışma arasında alınan ℓ ortalama serbest yolu T ile ters orantılı, yani, $1/T$ ile doğru orantılı olur.

5.3.6. Termal İletkenliği Açıklayabilmek İçin Neler Gerekli?

Termal iletkenliği açıklayabilmek için, fononların dağılımının bölgesel olarak dengeye gelebileceği durumlar olmalıdır. Böyle durumlar olmadan T_2 sıcaklığında dengede olan bir uçta ve T_1 sıcaklığında dengede olan bir başka uçta bulunan fononlardan söz edilemez. Termal iletkenliği açıklamak için sadece ℓ fonon ortalama serbest yolunun sınırlanması yeterli değildir. Yine, fononların gerçek denge dağılımlarını elde etmenin bir yolu bulunmalıdır. Ne yapılabilir?

Durgun bir kristal kusuru ile veya kristal sınırı ile fonon çarpışması, kendi başına termal dengeyi kuramaz. Çünkü esnek çarpışmada gelen ve saçılan fononun frekansı aynı olduğu için, böyle çarpışmalar özel fononların enerjisini değiştirmez.

Üç-fonon çarpışması olayı,

$$\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3 \quad (5.34)$$

de termal dengeyi kuramaz. Çünkü böyle bir çarpışmada fonon gazının toplam momentumu değişmez. Fononların verilen bir T sıcaklığındaki denge dağılımı, (5.34) eşitliğinde ifade edilen üç-fonon çarpışması tarafından bozulmayan sürüklenme hızı ile anlatılabilir. Böyle çarpışmalar için, fononların toplam momentumu

$$\vec{p} = \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}} \hbar \vec{K},$$

korunmalıdır. Çünkü, $\vec{K}_1 + \vec{K}_2 - \vec{K}_3 = 0$ 'dır. Bunun sonucu olarak ta momentumdaki değişme sıfır olur. Yani, momentum korunur.

Toplam momentumun sıfırdan farklı olduğu bir dağılım için, (5.34) eşitliğindeki gibi çarpışmalarda da tam bir termal denge kurulamaz. Çünkü onlar toplam momentumu değişmez bırakır. Eğer soğuk fononların bir dağılımı (toplam $\vec{p} \neq 0$) ile başlarsak; dağılım, değişmez toplam momentumlu çubukta yayılır.

5.3.7. Ters Katlama (Umklapp) Olayı:

Peierls, termal direnç için üç-fonon çarpışması olayının (5.34) eşitliği ile verilen yapıda olmadığını fakat

$$\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3 + \vec{G} \quad (5.35)$$

yapısına sahip olması gerektiğini gösterdi. Burada $\vec{G}$ ters örgü vektörüdür. $\vec{G}$ vektörünün kristal örgüdeki bütün momentum korunumu eşitliklerinde buluna-

bileceğini unutmamak gerekir. Toplam dalga vektörü değişiminin sıfır olması gerekmediği fakat bunun ters örgü vektörüne eşit olabileceği dalga etkileşmesi örnekleri gördük. Böyle olaylar periyodik örgülerde her zaman mümkündür. Tartışma, fononlar için oldukça basittir:

Anlamlı fonon sadece $\vec{K}$ dalga vektörü birinci Brillouin bölgesinde olan fonondur. Bu yüzden, *bir çarpışmada*, eğer birinci Brillouin bölgesinin dışına taşan, *daha uzun bir $\vec{K}$ dalga vektörüne sahip yeni bir fonon meydana gelir-se*; o, $\vec{G}$ ters örgü vektörünün ilavesiyle *birinci Brillouin bölgesine geri getirilebilir*.

(5.35) eşitliğindeki $\vec{G}$ ters örgü vektörünün sıfır olduğu fonon çarpışması-na *normal çarpışma olayı*, $\vec{G}$ 'nin sıfırdan farklı olduğu çarpışmalara ise *ters katlama (umklapp) olayı* denir.

5.3.7.1. Yüksek Sıcaklıklarda Ters Katlama

Yüksek sıcaklıklarda, $\hbar\omega_{maks} < k_B T$ olduğundan, bütün fononlar uyarılır. *Bütün fonon çarpışmalarının önemli bir oranı ters katlama olayına uyar*. Normal ve ters katlama olayları arasında ayırım yapmadan, termal direnci tahmin edebiliriz.

Doğrusal olmayan etkiler altında, daha önce yapılan tartışmalara dayanarak, yüksek sıcaklıklarda örgü termal direncini T ile doğru orantılı bulmayı umarız. Uygun ters katlama olayının meydana gelebilmesi için $\vec{K}_1$ ve $\vec{K}_2$ fononlarının enerjisi $(1/2)k_B\theta$ mertebesinde olmalıdır, çünkü (5.35) eşitliğinde ifade edilen çarpışmanın meydana gelebilmesi için 1 ve 2 fononlarının her birinin dalga vektörü $(1/2)\vec{G}$ mertebesinde olmalıdır. Eğer her iki fonon daha küçük $\vec{K}$ dalga vektörlerine (dolayısıyla daha küçük enerjilere) sahip olsaydı; bunların çarpışmasından, dalga vektörü birinci Brillouin bölgesinin dışına çıkan bir fonon elde edilemezdi. Normal çarpışma olayında olduğu gibi, ters katlama olayında da enerji korunmalıdır.

5.3.7.2. Düşük Sıcaklıklarda Ters Katlama

Düşük sıcaklıklarda, gerekli $(1/2)k_B\theta$ yüksek enerjili uygun fononların sayısının, kabaca, Boltzmann çarpanına göre $\exp\{-\theta/(2T)\}$ şeklinde değişmesi beklenebilir. Bu tahmin deneysel sonuçlarla iyi uyumaktadır.

Özet olarak, (5.31) eşitliğinde kullanılan ℓ fonon ortalama serbest yolu, fononlar arasında meydana gelen ters katlamalı çarpışmalardaki ortalama

serbest yoldur, fakat fononlar arasında meydana gelen bütün çarpışmalardaki değil.

5.3.7.3. Kristal Kusurları

Geometrik etkiler, ℓ fonon ortalama serbest yolunu sınırlamakta önemli bir yer tutar. Bunun için; kristal kusurları, doğal kimyasal elementlerdeki izotopların dağılımı, kimyasal safsızlıklar ve amorf yapılar tarafından meydana getirilen fonon saçılmaları dikkate alınmalıdır.

Düşük sıcaklıklarda, ℓ fonon ortalama serbest yolu, test örneğinin genişliği ile karşılaştırılabilir hale geldiğinde; ℓ 'nin değeri örneğin genişliği tarafından sınırlanır ve termal iletkenlik örneğin boyutlarının bir fonksiyonu olur. Saf kristallerin termal iletkenliğindeki ani düşüş *büyüklik etkisi* olarak adlandırılır. *Ters katlama olayı* düşük sıcaklıklarda *termal iletkenliği sınırlamakta etkili değildir* ve *büyüklik etkisi* baskın hale gelir. O zaman, ℓ fonon ortalama serbest yolunun sabit ve örneğin D çapı mertebesinde olmasını bekleriz. Bunun sonucu olarak,

$$K \approx C_v D$$

elde edilir. Bu eşitliğin sağında, sıcaklığa bağlı olan tek terim C 'dir ve bu terim düşük sıcaklıklarda T^3 ile doğru orantılı olarak değişir. Bu yüzden, *düşük sıcaklıklarda, termal iletkenliğin de T^3 ile doğru orantılı olarak değişmesini bekleyebiliriz.* ℓ fonon ortalama serbest yolunun, örneğin çapı ile karşılaştırılabildiği her yerde *büyüklik etkisi* beklenmelidir.

Kimyasal elementlerin izotoplarının dağılımı, fonon saçılması için önemli bir işleyiş sağlar. İzotopların rastgele dağılımları, esnek dalga tarafından görülen yoğunluğun periyodikliğini bozar. Camda, sıcaklık düşerken, termal iletkenlik te düşer. Camda, oda sıcaklığındaki *termal iletkenlik değerleri* kristallerden daha küçüktür.