

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Классическая теория теплоемкости кристаллов

В начале 19 века Дюлонг и Пти экспериментально установили, что молярная теплоемкость химически простых тел в твердом состоянии примерно одинакова и составляет около 25 Дж/(моль·К). Рассмотрим, как в рамках классической физики можно трактовать данное утверждение.

Твердые тела в отличие от жидкостей и газов сохраняют объем и форму. Силы межмолекулярного взаимодействия в твердых телах значительны. Потенциальная энергия взаимодействия атомов, соответствующая локальному минимуму, существенно превосходит кинетическую энергию. Атомы образуют кристаллическую решетку — пространственное регулярное расположение атомов или ионов в кристалле, характеризующееся периодичностью в трех измерениях.

Тепловое движение атома, находящегося в узле кристаллической решетки, представляет собой малые колебания около положений равновесия. Такой атом можно рассматривать как гармонический осциллятор, обладающий тремя колебательными степенями свободы. По теореме Больцмана на каждую колебательную степень свободы в среднем приходится энергия, равная kT . Запишем

$$\langle \varepsilon \rangle = kT ,$$

тогда внутренняя энергия одного моля кристалла есть

$$U_{\mu} = 3N_A kT = 3RT ,$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме не зависит от температуры и одинакова для любых химически простых тел

$$C_V = \frac{\partial U_{\mu}}{\partial T} = 3R .$$

Полученный результат хорошо согласуется с законом Дюлонга–Пти. Действительно, газовая постоянная $R = 8.3$ Дж/(моль·К), тогда $3R \approx 25$ Дж/(моль·К).

Полученный результат можно обобщить на твердые химические соединения. Действительно, теорема Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы применима для атомов любого химического элемента, входящего в химическое соединение. Внутренняя энергия химического соединения получается суммированием не только по степеням свободы, но и по атомам. Тогда для химического соединения, состоящего из n атомов

$$U_{\mu} = 3N_A n kT = 3RnT , \text{ а } C_V = 3nR .$$

Теплоемкость твердых тел химических соединений равна сумме атомных теплоемкостей элементов, составляющих это соединение.

Несмотря на кажущийся успех, следует признать, что классическая теория теплоемкости кристаллов внутренне непоследовательна. Так атом, обладая внутренней структурой, имеет дополнительные степени свободы, которые не учитываются. В металлах ионная кристаллическая решетка заполнена идеальным электронным газом. Обладая тремя поступательными степенями свободы, свободные электроны должны вносить вклад в теплоемкость кристалла. Опыт показывает, что этого не происходит.

Опыт же показывает, что установленный закон справедлив лишь при температурах, не сильно отличающихся от нормальной. При низких температурах теплоемкость существенно зависит от температуры, а при $T \rightarrow 0$ теплоемкость кристаллов стремится к нулю.

Квантовая теория теплоемкости Эйнштейна

С развитием квантовой физики стали понятны ограничения, заложенные в классической теории теплоемкости кристаллов. Если атом и рассматривать как гармонический осциллятор, то, конечно же, как квантовый осциллятор. А энергетический спектр квантового осциллятора дискретен. Выдвинутую Планком идею о дискретности спектра квантового осциллятора Эйнштейн применил при построении квантовой теории теплоемкости кристаллов.

В модели Эйнштейна N атомов кристаллической решетки представляет собой систему $3N$ независимых квантовых осциллятора. Полагается, что атом обладает тремя колебательными степенями свободы и колебания атомов происходят независимо друг от друга с одинаковой частотой. Если собственная частота такого осциллятора ν , то энергия

$$\varepsilon_n = (n + 1/2)h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Выражение для энергии квантового осциллятора отличается от планковского $\varepsilon = nh\nu$ наличием энергии нулевых колебаний, однако при расчете теплоемкости данное обстоятельство не существенно.

Полагая, что энергетические уровни заселены в соответствии с теоремой Больцмана, просуммировав по всем уровням, для средней энергии осциллятора получим выражение

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

Тогда внутренняя энергия одного моля

$$U_\mu = 3N_A \langle \varepsilon \rangle$$

Теплоемкость есть производная от внутренней энергии по температуре. Именно поэтому энергия нулевых колебаний, не зависящая от температуры, не вносит вклад в теплоемкость. Взяв производную, получаем, что выражение для теплоемкости кристалла

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/kT)}{(\exp(h\nu/kT) - 1)^2}$$

Полученное выражение для теплоемкости является функцией безразмерного параметра $h\nu/kT$. Параметр этот есть отношение энергии минимальной энергии квантового осциллятора и энергии теплового движения атомов кристалла. Для учета количественных соотношений введем понятие характеристической температуры Эйнштейна

$$T_g = \frac{h\nu}{k}$$

Рассмотрим предельные случаи высоких и низких температур. При высоких температурах, $T \gg T_g$. Тогда, разлагая экспоненту в ряд по малому параметру, получаем

$$\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}.$$

Пренебрегая слагаемыми малого порядка, получаем, что теплоемкость при высоких температурах переходит в классическое выражение закона Дюлонга–Пти

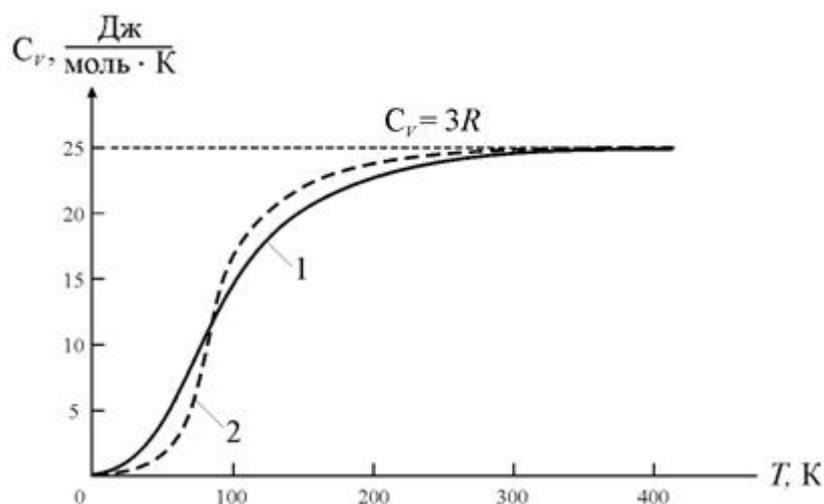
$$C_V = 3R.$$

В области малых температур, когда $T \ll T_g$, единицей в знаменателе выражения для теплоемкости можно пренебречь, тогда

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right).$$

Теплоемкость экспоненциально стремится к нулю при $T \rightarrow 0$.

В приближении Эйнштейна теплоемкость кристалла постоянна при нормальной и более высокой температуре и убывает экспоненциально при понижении температуры. Однако согласие с экспериментом лишь качественное. Известно, что теплоемкость металлов вблизи абсолютного нуля убывает линейно, а диэлектриков – кубически.



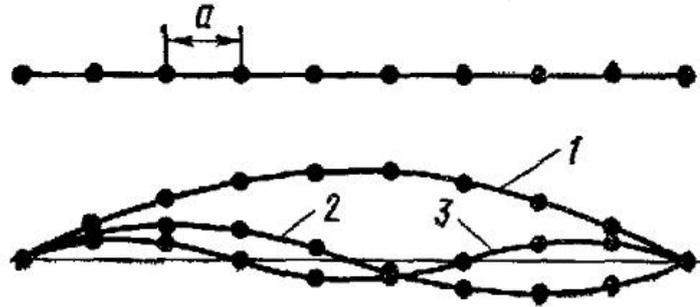
На рисунке приведены зависимости теплоемкости от температуры для меди: 1 – экспериментальная кривая; 2 – рассчитанная по формуле Эйнштейна. Вид рассчитанной кривой позволяет определить смысл характеристической температуры Эйнштейна. При температурах ниже характеристической у кристаллов наблюдается сильная зависимость теплоемкости от температуры.

Применив гипотезу Планка о дискретности спектра энергий квантового осциллятора, Эйнштейн объяснил уменьшение теплоемкости при температуре, стремящейся к нулю, однако предположение о том, что частоты колебаний осцилляторов в кристалле одинаковы, не соответствует реальности.

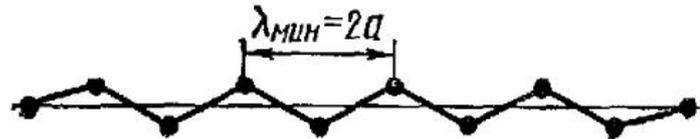
Квантовая теория теплоемкости Дебая

Атом в кристалле не может совершать независимые движения. Связи между атомами приводят к тому, что колебания передаются соседним атомам и далее по всему кристаллу. В результате сложные колебания совершает вся система, состоящая из N атомов (частиц). Такие движения весьма сложно описать количественно.

Рассмотрим одномерный кристалл, состоящий из цепочки атомов, находящихся на расстоянии a друг от друга. Атомы совершают колебания перпендикулярные оси кристалла, а концы цепочки закреплены. Тогда такой кристалл можно рассматривать как струну, а колебания атомов как волны на струне. Любое колебание струны можно разложить по гармоникам – стоячим волнам, имеющим узлы не только на концах струны.



На рисунке приведены первые три гармоники. Длина волны, соответствующая гармонике, с ростом номера последней монотонно уменьшается. Количество возбуждаемых гармоник в идеализированной струне бесконечно. В одномерном кристалле очевидно ограничение, $\lambda_{\min} = 2a$, смысл которого проясняет рисунок.



Любое колебание трехмерного кристалла можно описать как сумму нормальных колебаний, образующих ортогональный базис. Число нормальных колебаний равно числу степеней свободы частиц в кристалле, всего $3N$ для кристалла, состоящего из N частиц.

Дебай, упростил сложную задачу коллективного движения атомов кристалла. Отвлекаясь от атомной структуры, он стал рассматривать тепловые колебания как стоячие инфразвуковые волны в упругой сплошной среде. Волны Дебая, определяющие теплоемкость кристалла, имеют сплошной спектр. Однако основной вклад вносят волны с низкими частотами, длина волны которых превышает период решетки.

Межатомное расстояние для кристалла объемом V , содержащего N частиц, оценим как $a = \sqrt[3]{V/N}$, тогда минимальна длина стоячей

$$\lambda_{\min} \sim 2a = \sqrt[3]{8V/N}.$$

Более аккуратный расчет позволяет уточнить числовой коэффициент, и тогда

$$\lambda_{\min} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} a \approx 1.6a.$$

Корпускулярно-волновой дуализм сопоставляет волне частицу. Используя эту идею, можно рассматривать упругую волну теплового возбуждения как квазичастицу. Квазичастица играет роль кванта колебательного движения атомов кристалла. Тогда, сложные колебания кристалла можно рассматривать как газ квазичастиц. Эти квазичастицы назвали фононами.

Несомненное созвучие названия с фотонами - квантами энергии электромагнитного поля, неслучайно. Плодотворная идея Планка о том, что тепловое излучение абсолютно черного тела квантуется, нашла применение в теории твердого тела. Фотонный газ в адиабатической полости, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, и фононный газ в кристалле рассматриваются с единых позиций.

Спин фонона равен нулю, следовательно, фонон является бозоном и описывается статистикой Бозе–Эйнштейна. Химический потенциал фонона равен нулю.

Наряду с энергией $\varepsilon = h\nu$, фонон обладает импульсом, точнее квазиимпульсом,

$$p = h\nu/c,$$

где c – скорость звука. Можно отвлечься от того, что в твердом теле существуют как продольные, так и поперечные волны, и принимать за скорость звука некое усредненное значение.

Используем методы квантовой статистики для расчета энергии фононного газа. Запишем число фазовых состояний в кристалле объемом V

$$dZ = 3 \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} V,$$

где p – максимальный квазиимпульс, а коэффициент 3 позволяет учесть, что в кристалле могут существовать как продольные, так и поперечные волны со взаимно перпендикулярными поляризациями. Аналогичное увеличение вдвое количества фазовых состояний электронного газа определялось тем, что в фазовой ячейке могли размещаться два электрона с противоположными спинами.

Заполнение энергетических уровней системы бозонов определяется распределением Бозе–Эйнштейна. Тогда число фононов, заполняющих ячейки фазовых состояний dZ , запишем как

$$dN = \frac{dZ}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

Переходя от квазиимпульса к частоте, получим, что для числа фазовых состояний и числа фононов справедливы выражения

$$dZ = 3 \frac{4\pi v^2 dv}{c^3} V, \quad dN = \frac{12\pi V v^2 dv}{c^3 (\exp(h\nu/kT) - 1)}.$$

Внутренняя энергия кристалла есть энергия тепловых колебаний кристаллической решетки, в терминах квантовой физики – энергия фононного газа. Пусть ν_{\max} – верхняя граница частот фононов, вносящих вклад в тепловые колебания решетки. Ее называют характеристической дебаевской частотой. Тогда, интегрируя по диапазону частот от нуля до ν_{\max} , получим выражение для внутренней энергии кристалла

$$U = \int_0^{\nu_{\max}} h\nu dN = \frac{12\pi V h}{c^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{v^3 dv}{\exp(h\nu/kT) - 1}.$$

Перейдя к безразмерной переменной $x = h\nu/kT$ и определив

$$D = \frac{12\pi V k^4}{c^3 h^3}, \quad \beta = \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}, \quad x_{\max} = h\nu_{\max}/kT,$$

получим, что внутренняя энергия

$$U = D \cdot \beta(T) \cdot T^4.$$

Определим характеристическую температуру Дебая как $T_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$. При этой температуре в твердом теле возбуждены все моды колебаний. Дальнейший рост температуры приводит лишь к увеличению амплитуды уже возбужденных мод. Исследуем предельные случаи низких и высоких температур.

Пусть $T \ll T_D$. В этом случае $x_{\max} \rightarrow \infty$, тогда интеграл, аналогичный тому, что возникал при выводе закона Стефана–Больцмана из распределения Планка, есть просто константа

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp(x)-1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Тогда в области низких температур получаем, что теплоемкость кристалла,

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \sim T^3,$$

пропорциональна кубу абсолютной температуры. Эксперименты показывают, что закон кубов выполняется для твердых тел при низких температурах.

Пусть $T \gg T_D$. В области высоких температур, разлагая экспоненту по малому параметру,

$$\exp(x) \approx 1 + x,$$

получаем, что интеграл

$$\beta \approx \int_0^{x_{\max}} x^2 dx = \frac{x_{\max}^3}{3}.$$

Тогда внутренняя энергия пропорциональна термодинамической температуре

$$U = D \frac{x_{\max}^3}{3} \cdot T^4 = \frac{4\pi V k}{c^3} v_{\max}^3 \cdot T.$$

Рассчитаем внутреннюю энергию одного моля кристалла. Межатомное расстояние в этом случае можно записать как $a = \sqrt[3]{V/N_A}$, а минимальную длину волны

$$\lambda_{\min} = \sqrt[3]{\frac{4\pi V}{3N_A}}$$

Поскольку $\lambda_{\min} \cdot v_{\max} = c$, а $R = kN_A$, то

$$U_{\mu} = 3RT.$$

Квантовая молярная теплоемкость кристалла в области высоких температур переходит в классическое выражение закона Дюлонга–Пти

$$C_V = 3R.$$

Формула Дебая хорошо описывает теплоемкость твердых тел с простой кристаллической решеткой. Вместе с тем, неудовлетворительно описываются изложенной теорией более сложно устроенные кристаллы. К ним относятся кристаллы: состоящие из атомов разных химических элементов; имеющие существенно различающиеся связи между атомами; в которых состояние частиц, слагающих кристаллическую решетку, зависит от температуры. Такие объекты требуют более сложного и детального анализа.