Решения...

Неделя 1. Колебания решётки, фононы.

$P = \prod_{\vec{k}} C^{n_{\vec{k}}}_{n_{\vec{k}}+g_{\vec{k}}-1}$ $\quad \mathcal{E} = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = const$

$\ln n! = n \ln n - n$ $\quad$ Энтроп. $S = \ln P = \sum_{\vec{k}} \left[(g_{\vec{k}}+n_{\vec{k}}) \ln (g_{\vec{k}}+n_{\vec{k}}) - g_{\vec{k}} \ln g_{\vec{k}} - n_{\vec{k}} \ln n_{\vec{k}} \right]$

S_{max} при $F=0$

$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$ $\quad F = \mathcal{E} - \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = 0$ $\quad dS + \lambda dF = 0$ (мн. Лагр.)

$\delta n_{\vec{k}} \left(\ln (g_{\vec{k}}+n_{\vec{k}}) - \ln n_{\vec{k}} - \lambda E_{\vec{k}} \right) = 0$ $\quad \ln \frac{n_{\vec{k}}+g_{\vec{k}}}{n_{\vec{k}}} - \lambda E_{\vec{k}} = 0$

Неделя 2. Теплоёмкость твёрдого тела, модель Дебая.

$n_{\vec{k}} = \frac{g_{\vec{k}}}{e^{\lambda E_{\vec{k}}} - 1}$ $\quad \lambda = \frac{1}{T}$

Задача 2.21 (на семинар)(!опечатка и ошибка в численном ответе в задачнике!)

Одномерная цепочка из одинаковых атомов, скорость звука в которой равна $s = 2 \cdot 10^5$ см/сек, а постоянная решётки равна $a = 0.3$ нм, находится при температуре 500К. Каково отношение среднего числа фононов с величиной квазиимпульса, соответствующей границе зоны Бриллюэна $p_{max} = \hbar \pi / a$ к среднему числу фононов с квазиимпульсом $p_{max}/2$. Каково это отношение при температуре 10К?

В одномерной однородной цепочке спектр фононов

$$\omega = \frac{2s}{a} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

На заданных импульсах частоты фононов будут $\omega(p_{max}) = \frac{2s}{a} = \omega_{max}$ и $\omega(p_{max}/2) = \frac{\sqrt{2}\, s}{a} = \frac{\omega_{max}}{\sqrt{2}}$, энергии этих фононов соответствуют температурам 102К и 72К, соответственно.

Число состояний на интервал Δk постоянно в одномерном случае, поэтому искомое отношение будет просто отношением чисел заполнения:

$$\alpha = \frac{n(p_{max})}{n(p_{max}/2)} = \frac{e^{\hbar \omega_{max}/(\sqrt{2} k_B T)} - 1}{e^{\hbar \omega_{max}/(k_B T)} - 1} = \begin{cases} 0.68 & \text{при 500К} \\ 0.050 & \text{при 10К} \end{cases}$$

$= \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\quad = \frac{e^{+7}}{e^{+10}} = e^{-3} = \frac{1}{20}$

(в ответах задачника ошибка — в показателе экспоненты двойка вместо корня).

Задача показывает, что при температурах много меньше характерной (в т.ч. дебаевской) коротковолновые фононы почти не возбуждены, а при температурах больше характерной, наоборот, возбуждён весь спектр.

Задача 2.34 (на семинар)

Одномерная цепочка состоит из атомов с массами m и M=9m. Оценить относительный вклад в теплоёмкость продольных оптических колебаний при температуре $T = \Theta/10$, где Θ - температура, соответствующая максимальной энергии реального спектра акустических колебаний.

При большом различии масс частота оптическая ветви почти константа. В данном случае её частота в центре зоны в $\sqrt{10/9} \approx 1.05$ раз больше частоты на краю зоны.

На краю зоны частоты двух ветвей отличаются в $\sqrt{M/m} = 3$ раза.

Для вклада оптической моды пользуемся моделью Эйнштейна:

$$E = \frac{N\hbar\Omega_{опт}}{e^{\hbar\Omega_{опт}/(k_B T)} - 1} \approx N k_B 3\Theta e^{-3\Theta/T}$$

$$C \approx 3 N k_B \Theta e^{-3\Theta/T} \frac{3\Theta}{T^2} = N k_B \frac{(3\Theta)^2}{T^2} e^{-3\Theta/T}$$

где N — число элементарных ячеек (так как в двухатомной цепочке всего одна оптическая мода, то полное число оптических мод совпадает с числом элементарных ячеек).

При температуре условия $C_{опт} = 900 e^{-30} N k_B$

Для вклада акустической моды при температуре $T = \Theta/10$ можно использовать низкотемпературное приближение — верхний предел интегрирования не важен, так как заселены только низкоэнергетические фононные состояния.

$$E \approx 2\int_0^\infty \frac{\hbar s k}{e^{\hbar s k/(k_B T)} - 1} \frac{L\,dk}{2\pi} = \frac{N a}{\pi} \frac{(k_B T)^2}{\hbar s} \int_0^\infty \frac{x\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi}{6} N a \frac{(k_B T)^2}{\hbar s}$$

$$C_{ак} = \frac{\pi}{3} \frac{N a k_B^2 T}{\hbar s}$$

Множитель 2 учитывает отрицательные значения k.

Для скорости звука в двухатомной цепочке есть точный ответ (решение предполагает использование аналогии с температурой Дебая, завышающее скорость звука примерно в $4/\pi$ раз)

$$s = a\sqrt{\frac{C}{2(M+m)}} = \frac{a}{2}\omega_{ак.\,max}\sqrt{\frac{M}{M+m}} = \frac{a k_B}{2\hbar}\Theta\sqrt{\frac{9}{10}}$$

пренебрегая отличием корня от 1 (5%)

$C_{ак} \approx N k_B \frac{2\pi}{3}\frac{T}{\Theta} = \frac{2\pi}{30} N k_B$ (на 30% больше, чем при решении с температурой Дебая в задачнике)

Для отношения

$$\frac{C_{опт}}{C_{ак}} \approx 4300 e^{-30} \approx 4\cdot 10^{-10}$$ $= 4{,}3\cdot 10^{3}\cdot 10^{-\frac{30}{2{,}3}} = 4{,}3\cdot 10^{3}\cdot 10^{-10}\cdot 10^{-3} = 4{,}3\cdot 10^{-10}$

Задача 2.54 (на семинар)

Капиллярные волны на поверхности (закон дисперсии $\omega^2 = \sigma K^3/\rho$) могут вносить при низких температурах значительный вклад в теплоёмкость жидкого гелия. Какова температурная зависимость поверхностной теплоёмкости (на единицу площади) при $T \approx 0$

Комментарий: задача приучает к тому, что по заданному спектру квазичастиц низкотемпературная теплоёмкость (и другие термодинамические характеристики) ищется стандартным образом.

Волны двумерные, изотропные, поляризация единственная. Как и все колебания при переходе на язык квазичастиц (риплонов, в данном случае) подчиняется статистике Бозе (поскольку для линейных волн справедлив принцип суперпозиции, то статистика соответствующих квазичастиц может быть только бозевской — амплитуда волны с заданным волновым вектором может быть произвольна, что соответствует произвольному числу квазичастиц в этом состоянии).

При низких температурах будут заселены только длинноволновые моды, поэтому можно будет при интегрировании по энергии обратить верхний предел в бесконечность.

$$E=\frac{S}{(2\pi)^2}\int\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1}d^2k=\frac{S\hbar}{4\pi}\int\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1}dk^2=\frac{S\hbar}{4\pi}\left(\frac{\rho}{\sigma}\right)^{2/3}\int_0^\infty\frac{\omega\, d\omega^{4/3}}{e^{\hbar\omega/T}-1}=\frac{4}{3}\cdot\frac{S\hbar}{4\pi}\left(\frac{\rho}{\sigma}\right)^{2/3}\int_0^\infty\frac{\omega^{1/3}d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}-1}$$

$$=\frac{S\hbar}{3\pi}\left(\frac{\rho}{\hbar^2\sigma}\right)^{2/3}T^{7/3}\int_0^\infty\frac{x^{4/3}}{e^x-1}dx$$

$\rho=0{,}145$ г/см³ $\sigma=2$ дин/см

Интеграл сходящийся и после перехода к безразмерной переменной x является просто числом.[1]

Для температурной зависимости теплоёмкости имеем

$$C_{riplon}\propto T^{4/3}$$

Степень меньше куба, характерного для низкотемпературной объёмной фононной теплоёмкости (в жидком гелии при низких температурах фононы являются элементарным возбуждением, поэтому для теплоёмкости также получится закон Дебая T^3). Поэтому при достаточно низких температурах при наличии в экспериментальной ячейке свободной поверхности гелия риплонный вклад всегда окажется большим.

Задача 2.74 (на семинар)(!опечатки в задачнике и комментарии к корректности формулировки!)

Найти в дебаевском приближении среднеквадратичную амплитуду нулевых колебаний атома в кристалле с плотностью $\rho=19.2$ г/см^3 с дебаевской температурой $\Theta=383$ К и усреднённой скоростью звука $s=3.13\cdot10^5$ см/сек

Комментарий 1 к формулировке задачи (А.О.Раевский): Терминологически некорректно говорить об «амплитуде» колебаний квантового осциллятора. Правильнее использовать термин «средний квадрат смещения». В новых изданиях задачника эта (и аналогичные) задачи переформулированы таким образом. [*В.Н.Глазков:* В издании 2009 года в формулировке стоит «среднеквадратичная амплитуда». У студентов могут быть разные издания задачника.]

Комментарий 2 к формулировке задачи (В.Н.Глазков): Однако термин «амплитуда нулевых колебаний» достаточно часто используется при описании свойств низкоразмерных систем. При этом эта амплитуда по определению вводится, как амплитуда колебаний классического осциллятора той же жёсткости, при которой в колебаниях запасена та же энергия. Это определение удобно своей простотой и, заранее очевидно, будет отличаться от более корректного «среднего квадрата смещения» численным множителем порядка единицы.

1 Компактное выражение для значения этого интеграла авторам неизвестно, по таблицам Двайта $\int_0^\infty\frac{x^{4/3}}{e^x-1}dx=\Gamma(7/3)\zeta(7/3)$, где $\Gamma(n)=\int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx$ - гамма-функция, а ζ - дзета-функция Римана.

$\Gamma(2)\zeta(2)=\zeta(2)=2$

Таким образом, такая наглядная оценка даёт возможность «прощупать» масштаб длин. А в тех случаях, когда эта величина оказывается расходящейся, небольшой численный множитель и не существенен.

Комментарий 3: В решении в задачнике опечатки — отсутствует корень в формуле с ответом, в формуле для A_K^2 вместо множителя 2 возник квадрат постоянной Планка и эта же двойка теряется в следующей формуле.

Вычислим энергию, запасённую в колебаниях, непосредственно:

$$E=\sum_n\left(\frac{1}{2}\sum_{\vec{\delta}}\frac{C(u(\vec{r}_n)-u(\vec{r}_n+\vec{\delta}))^2}{2}+\frac{MV_n^2}{2}\right)$$, где $u_n=u(\vec{r}_n)$ - смещение атома в n-ой позиции. Здесь суммирование по $\vec{\delta}$ это суммирование по ближайшим соседям, жёсткости связей считаем одинаковыми, взаимодействие с более далёкими соседями не учитываем, множитель $\frac{1}{2}$ перед суммой по $\vec{\delta}$ связан с тем, что каждая связь будет посчитана при суммировании дважды. Смещение и скорость здесь считаются скалярными, они измеряются вдоль соответствующего направления поляризации этой моды колебаний.

Для вычисления удобно воспользоваться тем, что в силу сохранения энергии $E=\langle E\rangle$, а средние кинетические и потенциальные энергии при гармонических колебаниях равны. Поэтому $E=\langle E\rangle=M\sum_n\langle V_n^2\rangle=NM\langle\langle V_n^2\rangle\rangle$, где N — число атомов, двойное усреднение $\langle\langle ...\rangle\rangle$ обозначает усреднение по времени и по положению атома.

Для дальнейших вычислений удобно сразу договориться о выборе граничных условий, чтобы пересчитать моды колебаний, и о представлении отклонений атомов от равновесия. Потребуем закреплённые граничные условия и поместим ноль отсчёта на границу образца. Тогда все моды колебаний имеют вид синусоидальных стоячих волн $u_n=A\sin(k_x x_n)\sin(k_y y_n)\sin(k_z z_n)\sin(\omega t)$, где A — это амплитуда соответствующей волны. Скорости атомов $V_n=A\omega\sin(k_x x_n)\sin(k_y y_n)\sin(k_z z_n)\cos(\omega t)$. На второй границе образца (для простоты кубического) $k_{x,y,z}L=\pi n$, на одно состояние в k-пространстве приходится объём $\frac{\pi^3}{V}$, все $k_{x,y,z}>0$ (объём в k-пространстве отличается от привычного $\frac{(2\pi)^3}{V}$ так как вместо периодических взяты закреплённые граничные условия — но в те же 8 раз из-за условия $k_{x,y,z}>0$ отличается и доступная область k-пространства). В каждой такой моде будет запасена энергия нулевых колебаний $E_0=\frac{\hbar\omega_k}{2}$.

He_4 $\rho=0{,}15$ г/см³ $s=240$ м/с $C_V(0{,}1°K)=?$ $=\frac{2\pi^2}{15}k_B\left(\frac{k_BT}{\hbar s}\right)^3\simeq 30\ \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3\,K}$

$\theta_D=19°K$ Энтр. $S'_{уд}=\frac{2\pi^2k_B^4T^3}{45\rho\hbar^3s^3}=9\cdot10^3$ эрг/К·г

Усреднение квадрата скорости[2] по времени и по положению атома даёт

$$E=\frac{A^2\omega^2 N M}{16}\ .$$

Приравниваем энергии, чтобы найти амплитуду нулевых колебаний A_{0k} для моды колебаний с волновым вектором k

$$\frac{N M\omega_k^2 A_{0k}^2}{16}=\frac{\hbar\omega_k}{2}$$

$$A_{0k}^2=\frac{8\hbar}{N M\omega}$$

Далее надо просуммировать по всем колебаниям данной поляризации и по поляризациям. Поляризации дадут множитель 3. Внутри одной поляризации мы разлагаем колебания по стоячим волнам $u_0(\vec{r},t)=\sum_k A_{0k}\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)\sin(\omega_k t)$ и ищем среднее значение квадрата отклонения атома от равновесия:

$$\langle\langle u_0^2\rangle\rangle=\langle\langle\left(\sum_k A_{0k}\sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z)\sin(\omega_k t)\right)^2\rangle\rangle=\frac{1}{2^4}\sum A_{0k}^2=\frac{1}{16}\sum A_{0k}^2\ .$$

При раскрытии квадрата после усреднения останутся только произведения слагаемых с одинаковыми волновыми векторами и с квадратами синуса и косинуса — иначе остаются осцилляции, которые при усреднении по узлам или по времени занулят ответ.

Итого, переходя от суммирования по интегрированию, получаем пока общий ответ:

$$\langle\langle u_0^2\rangle\rangle=3\frac{V}{\pi^3}\int_{k_{x,y,z}>0}\frac{\hbar}{2NM\omega(k)}d^3k=\frac{3\hbar}{2\rho\pi^3}\int_{k_{x,y,z}>0}\frac{1}{\omega(k)}d^3k\ .$$

Для вычисления в общем виде необходимо знать спектр и интегрировать по всей зоне Бриллюэна. Мы пользуемся дебаевским приближением — считаем спектр изотропным и ограничиваем интегрирование дебаевским волновым вектором

$$\langle\langle u_0^2\rangle\rangle=\frac{3\hbar}{2\rho\pi^3}\times\frac{1}{8}\int_0^{k_D}\frac{4\pi k^2}{sk}dk=\frac{3\hbar}{8\rho s\pi^2}k_D^2=\frac{3}{8}\frac{(k_B\Theta)^2}{\pi^2 s^3\hbar\rho}\approx 1.71\cdot 10^{-19}\,см^2\approx(0.041\ \mathring{A})^2$$

---

2 Здесь можно отметить, что вычисление средней кинетической энергии оказывается проще: это просто сумма квадратов скоростей атомов, а вот при вычислении энергии деформации для длинноволновых колебаний (которые, как показывает ответ, наиболее важны в этой задаче) появится градиент смещения. В одномерном случае:

$$A\sin(\omega t)\sin(k x_{n+1})-A\sin(\omega t)\sin(k x_n)=2A\sin(\omega t)\sin\left(k\frac{x_{n+1}-x_n}{2}\right)\cos\left(k\frac{x_{n+1}+x_n}{2}\right)\approx$$
$$\approx(ka)A\sin(\omega t)\cos\left(k\frac{x_{n+1}+x_n}{2}\right)\ .$$

Таким образом, для энергии нулевых колебаний $E=\frac{NM\omega^2A^2}{4}=\frac{NC(ka)^2A^2}{4}$. Отметим также, что возникновение множителя $(ka)^2$ находится в соответствии с известными результатами: $\omega=sk$ и $s=a\sqrt{\frac{C}{M}}$. Так что оба конечных выражения для энергии тождественны, но через кинетическую энергию ответ получается быстрее.

множитель $\frac{1}{8}$ связан с интегрированием по положительному октанту, также использовано равенство $s k_D = k_B \Theta$. Эти рассуждения могут быть повторены для двумерного и одномерного случая. Отметим расходимость интеграла $\int \frac{dk}{\omega(k)}$ в одномерном случае.

Данные относятся к вольфраму, амплитуда нулевых колебаний составляет около 2% межатомного расстояния.

Комментарий 1 к результату: При уменьшении плотности эффект растёт $\sqrt{\langle u_0^2\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}}$. Для сравнения — плотность твёрдого гелия около 0.2 г/см^3. Поэтому гелий не затвердевает при низких давлениях вплоть до абсолютного нуля температур, а для его кристаллизации необходимо приложить дополнительное давление около 30 атмосфер.

Коментарий 2 к результату (С.Гуденко, А.О.Раевский): Температура Дебая также зависит от скорости звука и плотности, поэтому ответ может быть несколько переформулирован. Необходимо, однако, иметь в виду, что в выражение для температуры Дебая $\Theta = \frac{\hbar s}{k_B} \left(6\pi^2 n\right)^{1/3}$ входит не концентрация атомов, а количество примитивных элементарных ячеек в единице объёма. Для простого случая кристаллической структуры с одним атомом в базисе (случай вольфрама) эта величина совпадает с концентрацией атомов и тогда получаем $\langle u_0^2\rangle = \frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar}{m s \sqrt[3]{n}}$, зависимость от массы атома становится наглядна. В общем случае с $N_{ат/яч}$ атомов на примитивную ячейку ответ умножится на $N_{ат/яч}^{-2/3}$.

Комментарий 3 к результату: Можно дополнительно вспомнить модельный результат для скорости звука $s = a\sqrt{\frac{C}{m}}$ и тогда $\langle u_0^2\rangle \propto \frac{1}{\sqrt{C m}}$. Этот результат также подчёркивает почему именно кристаллы гелия оказываются особенными — в них не только мала масса атомов, но и малы силовые постоянные из-за слабого взаимодействия атомов инертного газа между собой.

Задача 2.27 (на дом)

Для колебаний плоской квадратной решётки одинаковых атомов, упругие силы между которыми характеризуются постоянной γ, закон дисперсии имеет вид $\omega^2 = 2\frac{\gamma}{M}(2 - \cos K_x a - \cos K_y a)$, где оси X и Y направлены вдоль сторон квадрата, а a-постоянная решётки. Показать, что для длинных волн закон дисперсии изотропен. Определить дебаевскую частоту и величину волнового вектора.

Первая зона Бриллюэна для квадратной решётки также имеет форму квадрата со стороной $\frac{2\pi}{a}$. Максимальная частота $\omega_{max} = \omega(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}) = 2\sqrt{2}\sqrt{\frac{\gamma}{M}}$

Длинноволновый предел:

$$\omega^2 = 2\frac{\gamma}{M}(2-(1-(K_x a)^2/2)-(1-(K_y a)^2/2)) = \frac{(K a)^2 \gamma}{M}$$

изотропен (от направления не зависит), скорость звука $s = a\sqrt{\frac{\gamma}{M}}$

В модели Дебая заменяем спектр линейным изотропным $\omega = sK$ и ограничиваем его сверху так, чтобы полное число колебаний сохранилось:

$$N = \frac{S\pi k_D^2}{(2\pi)^2}$$

где N - число атомов, а S — площадь решётки.

$$k_D^2 = \frac{4\pi}{a^2}$$

$$k_D = \frac{2\sqrt{\pi}}{a} \approx \frac{3.545}{a} > \frac{\pi}{a} = k_{Br}$$

и для частоты

$$\omega_D = \frac{2\sqrt{\pi}\, s}{a} = 2\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{M}} > \omega_{max}$$

Задача Т.2.1 (на дом)

В кристалле поваренной соли NaCl при температуре 10K теплоёмкость единицы объёма $C = 23.1\cdot 10^3\,эрг/(K\cdot см^3)$ *Оценить усреднённую скорость звука в кристалле и его дебаевскую температуру. Постоянная решётки* $d = 0.563\,нм$.

<u>Комментарий:</u> задача на основе 2.37 из задачника, но в задачнике грубая опечатка в числовом значении теплоёмкости. Условие исправлено по известному из литературы[3] эффективному значению температуры Дебая при 10K в 315K.

Нужно, во-первых, перейти к теплоёмкости на примитивную ячейку. У NaCl гранецентрированная решётка с четырьмя формульными единицами на элементарный куб. То есть, примитивная ячейка имеет объём 1/4 элементарного куба:

$$C_{прим} = \frac{d^3}{4} C$$

Считаем, что температура достаточно низка для применения низкотемпературного приближения:

---

3 По справочнику по физике и технике низких температур $\Theta = 275K$, по экспериментальным данным $Cv = 464.5(T/\Theta)^3 [cal./(gm.atom\, degr)]$ и при 10K "видимая температура Дебая" 315K (AN ADIABATIC CALORIMETER FOR THE TEMPERATURE REGION BELOW 20°K.—THE SPECIFIC HEAT OF SODIUM CHLORIDE J. A. Morrison, D. Patterson, J. S. Dugdale Canadian Journal of Chemistry, 1955, 33(2): 375-382, 10.1139/v55-043)

$$C_{прим}=\frac{C_{Дебай}}{N}\approx\frac{12}{5}\pi^4 k_B\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$

$$\Theta=T\left(\frac{48\pi^4}{5}\frac{k_B}{C\,d^3}\right)^{1/3}\approx 315\,K$$

Далее ищем скорость звука $\Theta=\frac{\hbar s}{k_B}(6\pi^2 n)^{1/3}=\frac{\hbar s}{k_B}\left(6\pi^2\frac{4}{d^3}\right)^{1/3}=\frac{2\sqrt[3]{3\pi^2}\hbar s}{d\,k_B}$, при вычислении дебаевской температуры не забываем, что кубическая ячейка не примитивная.

Откуда окончательно для усреднённой скорости звука

$$s=\frac{k_B\Theta\,d}{2\sqrt[3]{3\pi^2}\hbar}=3.76\cdot10^5\,см/сек$$

$$u_{cl}=\frac{3\pi}{2}\cdot\frac{(k_B T)^4}{(\pi\hbar s)^3}\int_{\frac{\Theta}{T}\frac{\sqrt{3}}{10}}^{\frac{\Theta}{T}}\frac{x^3dx}{e^x-1}$$

$$\frac{u_{cl}}{u_0}=\frac{\int_{3\sqrt{3}}^{30}\frac{x^3dx}{e^x-1}}{\int_0^{30}\frac{x^3dx}{e^x-1}}=\frac{1{,}4}{6{,}5}=0{,}22$$

Задача 2.47 (на дом)(!решена в задачнике!)

Оценить, насколько измерится количество теплоты, необходимое для нагрева единицы объёма кристаллического кластера из нескольких сотен градусов от 0К до $\Theta/30$, по отношению к количеству теплоты, требуемому для нагрева единицы объёма такого же вещества бесконечных размеров. Характерный размер кластера 10 межатомных расстояний, поверхностными колебаниями и движением кластера, как целого, пренебречь.

Подробное и правильное решение в задачнике.

Задача Т.2.2 (на дом)

Следуя приближениям модели Дебая определить отношение теплоёмкостей образцов хрома и золота одного объёма при температуре 150К. Плотности хрома и золота $\rho_{Cr}=7.15\,г/см^3$, $\rho_{Au}=19.3\,г/см^3$, температуры Дебая $\Theta_{Cr}=606К$, $\Theta_{Au}=162К$. Кристаллическая решётка хрома — объёмноцентрированная кубическая, золота — гранецентрированная кубическая, в обоих случаях в примитивной ячейке содержится один атом.

Указание: *значение функции* $f(\xi)=3\xi^3\int_0^{1/\xi}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}dx$ *приближённо равно 0.50 для* $\xi=0.25$ *и 0.94 для* $\xi=0.93$

<u>Комментарий:</u> задача на основе 2.35. Изменены элементы для исключения путаницы с количеством атомов в примитивной ячейке бериллия в исходной задаче, добавлены в явном виде значения интеграла в модели Дебая для вычисления при произвольной температуре. Задача на осознание того, что при $T/\Theta=0.25$ закон кубов Дебая применять нельзя (он даёт значение больше, чем предел Дюлонга и Пти). По значению температуры Дебая хрома в литературе есть разнобой, взято низкотемпературное значение с http://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/debye_temperature.html, близкое значение указано в Киттеле.

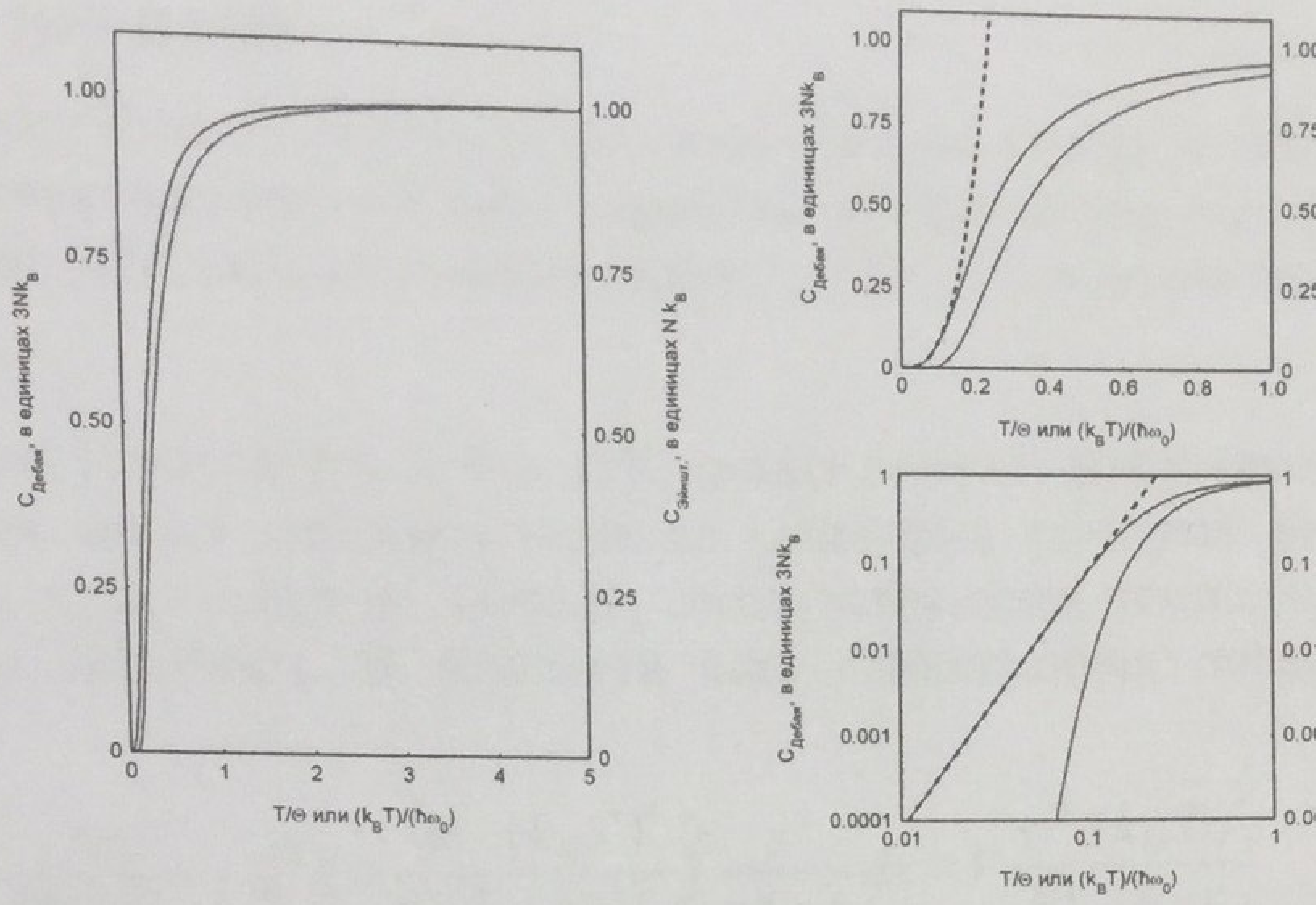

Рисунок 7: Модельные кривые зависимости теплоёмкости от температуры в модели Дебая (синие кривые) и в модели Эйнштейна (красные кривые). Пунктиром показана низкотемпературная асимптотика (закон T^3)модели Дебая.

В обоих соединениях по одному атому на примитивную ячейку, поэтому есть только акустические моды упругих колебаний, полное число которых соответствует числу атомов.[4]

Закон Дебая T^3 для хрома применять при 150К $\frac{T}{\Theta_{Cr}}=0.25$ нельзя. Как видно из графика на рисунке 7 (и легко проверяется непосредственным вычислением для $C\approx\frac{12}{5}\pi^4 N k_B\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$) теплоёмкость по закону Дебая оказывается при этом даже выше высокотемпературного предела. Следует использовать полное выражение для теплоёмкости в модели Дебая, значение интеграла дано в указании к задаче: $C^{(\mu)}=3\mathrm{R}\, f\left(\frac{T}{\Theta}\right)$. Для золота $\frac{T}{\Theta_{Au}}=0.93$ и высокотемпературный предел можно использовать (погрешность будет около 6%), либо можно воспользоваться данным в указаниях значением интеграла.

Итого:

$$\frac{C_{Cr}^{(V)}}{C_{Au}^{(V)}}=\frac{C_{Cr}^{(\mu)}\rho_{Cr}/M_{Cr}}{C_{Au}^{(\mu)}\rho_{Au}/M_{Au}}=\frac{M_{Au}}{M_{Cr}}\times\frac{\rho_{Cr}}{\rho_{Au}}\times\frac{f\left(\frac{T}{\Theta_{Cr}}\right)}{f\left(\frac{T}{\Theta_{Au}}\right)}\approx 0.75$$

---

4 В литературе существует распространённая практика для кристаллов с атомами единственного типа, но с несколькими атомами в примитивной ячейке (например, алмаз) указывать в качестве температуры Дебая «эффективное» значение, *как если бы* в примитивной ячейке был единственный атом. Это в частности приводит к путанице в исходной задаче — нужно ли учитывать два атома в примитивной ячейке бериллия или нет.

Задача 2.58 (на дом)

При температурах близких к нулю газ фононов в жидком гелии можно считать идеальным. Полагая, что энтропия жидкого гелия определяется фононами, найти её удельное значение при температуре 0.5К, если плотность гелия 0.145 г/см^3 , а скорость звука 240 м/с.

В условии даётся температура Дебая 19К, смысл которой для жидкости странен. Тут важно, что температура много меньше ротонного минимума (который около 8К), поэтому есть только фононы, а их спектр до энергий, соответствующих температуре 0.5К нашей задачи, можно считать линейным. В жидкости есть единственная поляризация звуковых волн (продольная).

$$E=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(k_B T)}-1}d^3k=\frac{V}{2\pi^2}\frac{(k_B T)^4}{(\hbar s)^3}\int_0^\infty\frac{x^3}{e^x-1}dx=V\frac{\pi^2}{30}\frac{(k_B T)^4}{(\hbar s)^3}$$

$$\frac{C}{V}=\frac{2}{15}\pi^2 k_B\left(\frac{k_B T}{\hbar s}\right)^3$$

и далее по формулам термодинамики

$$\frac{S(T_1)}{V}=\int_0^{T_1}\frac{C}{T}dT=\frac{2}{45}\pi^2 k_B\left(\frac{k_B T_1}{\hbar s}\right)^3$$

для искомой удельной энтропии

$$S_{уд}=\frac{2}{45}\frac{\pi^2 k_B}{\rho}\left(\frac{k_B T}{\hbar s}\right)^3\approx 8.5\cdot 10^3\,эрг/(К\cdot г)$$

Задача 2.75 (на дом)(ответ отличается от задачника)

Если отношение среднего квадрата амплитуды нулевых колебаний атомов к квадрату постоянной решётки составит при T=0 величину $\alpha=0.01$ *, то велика вероятность их делокализации. Оценить в дебаевской модели длину одномерной цепочки атомов, при которой наступает делокализация. Масса атома 50 аем, межатомное расстояние 3Å, скорость звука 3 км/сек. Учитывать только продольные колебания, граничные условия — периодические.*

Комментарий к условию: как и в задаче 2.74, разбираемой на семинаре, более корректно говорить не про амплитуду нулевых колебаний, а про среднеквадратичное отклонение. Среднеквадратичное отклонение — это измеримая величина для квантовой системы, а амплитуда нулевых колебаний — это некоторая по определению вводимая математическая величина. Отличие этих двух характеристик в множитель порядка единицы, что делает во многих случаях их различие не важным. Далее идёт решение по формулировке в задачнике 2009 года издания с амплитудой нулевых колебаний, в более поздних изданиях задача вероятно будет переформулирована на язык среднего квадрата отклонения.

Аналогично задаче 2.74 (решена выше) наложим закреплённые граничные условия. От граничных условий несколько меняется ответ в этой задаче, но по постановке «мысленного опыта» по определению конечной длины цепочки, для которой роль квантовых колебаний ещё неразрушительна закреплённые граничные условия кажутся даже более логичными.

Тогда собственные моды колебаний в одномерном случае имеют вид $u_k = A_{0k}\sin(kx)\sin(\omega t)$, $k>0$, на одно состояние приходится объём $\frac{\pi}{L}$ в одномерном k-пространстве. Для среднего квадрата смещения $\langle\langle u^2\rangle\rangle = \frac{1}{4}\sum A_{0k}^2$, а из сравнения каждой моды с гармоническим осциллятором $\frac{\hbar\omega_k}{2} = E_k = \langle E_k\rangle = 2\langle K_k\rangle = M\sum_n \langle V_n^2\rangle = \frac{M N \omega_k^2 A_{0k}^2}{4}$ и

$$A_{0k}^2 = \frac{2\hbar}{M N \omega_k}$$

В одномерном случае для единственной поляризации, в дебаевской модели, ограничивая нижний предел из-за конечности цепочки:

$$\frac{\langle\langle u^2\rangle\rangle}{a^2} = \frac{L}{\pi}\frac{2\hbar}{N M a^2}\int_{k_{min}}^{k_D}\frac{dk}{sk} = \frac{2\hbar}{\pi s M a}\ln\frac{k_D}{k_{min}}$$

Для однородной цепочки $k_D = \frac{\pi}{a}$, для закреплённых граничных условий $k_{min} = \frac{\pi}{L}$

Окончательно:

$$\alpha = \frac{2\hbar}{\pi s M a}\ln\frac{L}{a}$$

$$\ln\frac{L}{a} = \alpha\frac{\pi s M a}{2\hbar} \approx 11.2$$

$$L \approx 22\ мкм$$

Комментарий к решению: В бесконечной цепочке будет логарифмическая расходимость за счёт длинноволновых колебаний. Это означает, что в результате нулевых колебаний атом из узла одномерного кристалла (цепочки атомов) может уйти сколь угодно далеко. То есть, с точки зрения термодинамики одномерный кристалл не может существовать даже при $T=0$. Это утверждение иногда называют теоремой Ландау-Пайерлса.