Л Е К Ц И Я № 12

4. Тепловые свойства твердых тел. Классическая теория теплоемкости кристаллов. Закон Дюлонга-Пти

Частицы, из которых состоят твердые тела (атомы, ионы), не являются свободными, они участвуют в непрерывных гармонических колебаниях у положения равновесия в узлах кристаллической решетки (частицы – не идеальный газ).

Тогда $\boldsymbol{W} = \boldsymbol{W_k} + \boldsymbol{W_p}$.

На каждую степень свободы частицы приходится одинаковая энергия $\sim \frac{1}{2}\boldsymbol{k_B T}$.

У свободной частицы $\boldsymbol{i} = 3$, для связанных частиц (АТТ) $\boldsymbol{i} = 6$.

Тогда средняя энергия одной частицы:

$$<\boldsymbol{W_i}> \; = \frac{\boldsymbol{i}}{2}\boldsymbol{k_B T} = \frac{6}{2}\boldsymbol{k_B T} = 3\boldsymbol{k_B T}$$

Энергия 1 моля твердого вещества:

$$<\boldsymbol{W_\nu}> \; = \; <\boldsymbol{W_i}> \cdot \boldsymbol{N_A} = 3\boldsymbol{RT}$$

Молярная теплоемкость твердых тел:

$$\boxed{\boldsymbol{c_{\nu_V}} = \frac{\partial <\boldsymbol{W_\nu}>}{\partial \boldsymbol{T}} = 3\boldsymbol{R}} - \qquad (12\text{-}1)$$

– закон Дюлонга-Пти:

<u>молярная теплоемкость всех твердых тел ни от чего не зависит и является постоянной, равной</u> $3\boldsymbol{R}$.

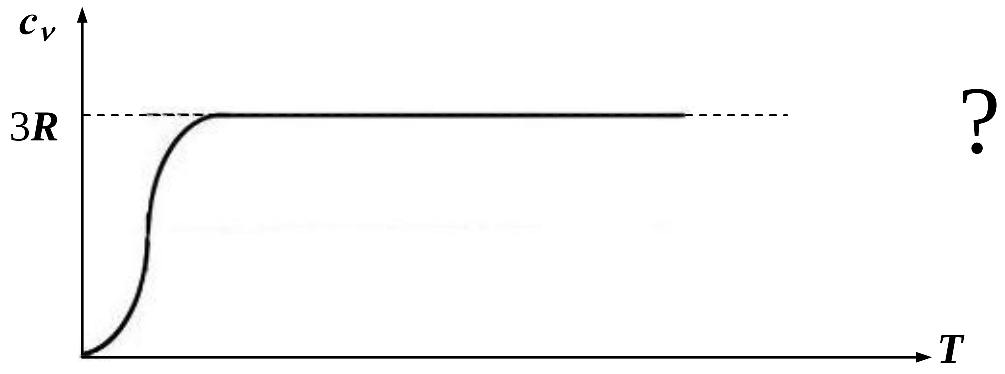
Трудности классической теории теплоемкости твердых тел:

1) Если для диэлектрика $\boldsymbol{c_{\nu_V}} = 3\boldsymbol{R}$ и определяется лишь частицами, находящимися в узлах кристаллической решетки, то в металлах, кроме частиц, находящихся в узлах решетки, есть еще и свободные электроны, для которых $\boldsymbol{i} = 3$, тогда

$$\boldsymbol{c_{\nu_V}} = 3\boldsymbol{R} + \frac{3}{2}\boldsymbol{R} = 4{,}5\boldsymbol{R}.$$

Но эксперимент: $\boldsymbol{c}_{\boldsymbol{\nu_V}\,\textbf{диэлектриков}} = \boldsymbol{c}_{\boldsymbol{\nu_V}\,\textbf{металлов}} = 3\boldsymbol{R}$!

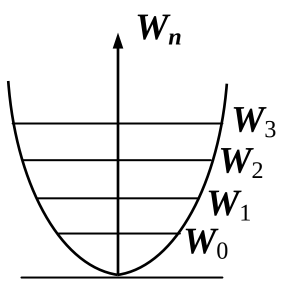
2) Из закона Дюлонга-Пти не следует зависимость теплоемкости от температуры, хотя экспериментально такая зависимость наблюдается в области низких температур.



Объяснить эту зависимость классическая физика не смогла. Ответ был получен только в квантовой физике.

5. Фононы и их распределение по энергиям (распределение Бозе-Эйнштейна)

Атомы, ионы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, являются квантовыми гармоническими осцилляторами.



Из решения уравнения Шредингера следует, что энергия таких частиц квантуется.

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, ..., \infty$$

Согласно принципу минимума энергии наиболее выгодное состояние – состояние с энергией W_0 – основное (невозбужденное) состояние.

При сообщении твердому телу дополнительной энергии происходит возбуждение осцилляторов – они переходят на более высокие уровни.

Но возбужденные состояния – короткоживущие. Пробыв в них короткое время, осцилляторы переходят на ниже лежащие состояния. При этом правило отбора утверждает, что

$$\Delta n = 1,$$

т. е. переходы происходят на соседний нижележащий уровень.

При этом осциллятор теряет энергию $\Delta W = \hbar\omega$, которая уносится в виде низкочастотной тепловой волны по кристаллу.

Порцию (квант) такой тепловой волны по аналогии с порцией (квантом) электромагнитной волны – фотоном, назвали ***фононом***.

Т. о. ***фонон*** – это квазичастица, так как существует только в твердом теле, не имеющая электрического заряда, не существующая в покое, а всегда движущаяся со скоростью звука в твердом теле.

Энергия фонона:

$$W_f = \hbar\omega. \tag{12-2}$$

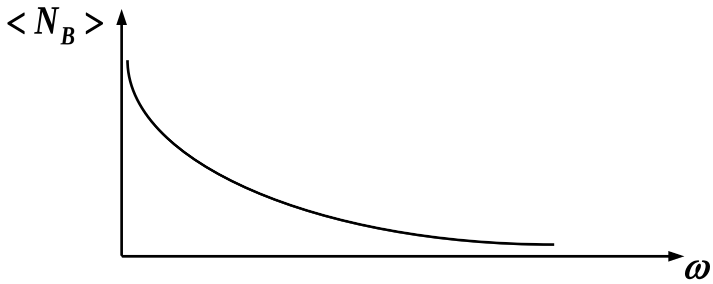
При этом для фононов нет запрета Паули, спин у них целочисленный s = 1, значит, они относятся к классу бозонов.

Функция распределения Бозе-Эйнштейна позволяет вычислить среднее число бозонов (фононов) из общего их числа, находящихся в данном квантовом состоянии или вероятность того, что данный фонон обладает энергией $W_f = \hbar\omega$.

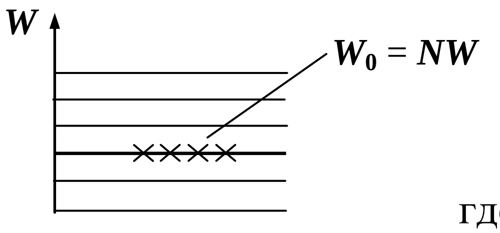
$$< N_B > = \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \tag{12-3}$$

Другими словами функция распределения Бозе-Эйнштейна определяет вероятность заселения данного квантового состояния.

Графически



При $\hbar\omega >> k_B T \rightarrow \quad < N_B > \approx \exp\left(-\dfrac{\hbar\omega}{k_B T}\right) = f_{\text{М-Б}}$ – классическое распределение Максвелла-Больцмана.



$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

где W_n – энергия осциллятора.

$n = < N_B >$ с энергией $\hbar\omega$.

Т. к. энергия одного фонона $W_f = \hbar\omega$, а их число в данном квантовом состоянии определяется (12-3), тогда средняя энергия одного квантового состояния гармонического осциллятора (средняя энергия всех фононов в данном квантовом состоянии):

$$< W_n > \ = \left(< N_B > + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \qquad (*)$$

6. Квантовая теория теплоемкости твердого тела (теория Дебая)

$$< W_{\text{АТТ}} > \ = \int\limits_{W_{\min}=0}^{W_{\max}-?} < W_n > dG \qquad (**)$$

Учитывая вырождение по спину

$$dG = (2s+1)\frac{dV\, 4\pi p^2 dp}{h^3} = (2s+1)\frac{dV\, 4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3},$$

т. к. $s = 1$, $W_f = W = p \cdot \upsilon_{\text{зв}} = \hbar\omega$.

$$dG = \frac{3dV}{2\pi^2 \upsilon_{\text{зв}}^3}\omega^2 d\omega. \qquad (***)$$

Тепловые волны в твердом теле – это стоячие волны, для которых

$$L = n\frac{\lambda_B}{2}, \quad n = 1, 2, \ldots.$$

Тогда при $n \to 1$ $\lambda_{B\max} \to 2L$, а это большая λ_B, значит $\omega_{\min} \to 0$,
при $n \to \infty$ $\lambda_{B\min} \neq 0$, значит $\omega_{\max} \neq \infty$ $\omega_{\max} - ?$

$$G_{\max} = \int\limits_0^V \int\limits_0^{W_{\max}} dG = 3N$$

Подставим сюда (***), получим

$$\frac{3\boldsymbol{V}}{2\pi^2\boldsymbol{\upsilon}_{\text{зв}}{}^3}\cdot\frac{\omega_{\max}^3}{3}=3\boldsymbol{N}$$

Откуда

$$\boxed{\omega_{\max}=\upsilon_{\text{зв}}(6\pi^2 n)^{1/3}} \qquad (12\text{-}4)$$

Для твердого тела n ~ 10^{28} м$^{-3}$, $\upsilon_{\text{зв}}$ ~ 10^3 м/с, тогда

$$\omega_{\max}\sim 10^3(6\pi^2\cdot 10^{28})^{1/3}\sim 10^{13}\ \text{с}^{-1}.$$

Тогда, с учетом (*), (**) и (***), получим

$$<W_{\text{АТТ}}> \ =\frac{3\hbar V}{2\pi^2\upsilon_{\text{зв}}{}^3}\left\{\frac{1}{2}\int_0^{\omega_{\max}}\omega^3 d\omega+\int_0^{\omega_{\max}}\frac{\omega^3 d\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)-1}\right\}$$

Введем обозначения:

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_B T},$$

$$\boxed{T_D=\frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B}=\frac{\hbar\upsilon_{\text{зв}}}{k_B}(6\pi^2 n)^{1/3}} \ - \qquad (12\text{-}5)$$

– <u>***характеристическая температура Дебая***</u>, при которой тепловая энергия $k_B T$ равна максимальной энергии фононов для данного твердого тела.

$$\upsilon_{\text{зв}}\sim 10^3\ \text{м/с},\ n\sim 10^{28}\ \text{м}^{-3},\ \omega_{\max}\sim 10^{13}\ \text{с}^{-1}.$$

тогда

$$T_D\sim\frac{10^{-34}\cdot 10^{13}}{10^{-23}}\sim\underline{10^2\div 10^3\ \text{К}}\ !$$

С учетом обозначений получим

$$<W_{\text{АТТ}}> \ =W_0+\frac{3\hbar V}{2\pi^2\upsilon_{\text{зв}}{}^3}\cdot\left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4\int_0^{x_{\max}}\frac{x^3 dx}{e^x-1}.$$

В общем случае вычислить интеграл – численно!

В предельных случаях:

1) $T >> T_D\ \left(k_B T >> \hbar\omega_{\max}\right)$, т. е. $x << 1$

Тогда $$e^x \approx 1 + x$$

$$<W_{\text{АТТ}}> \ = W_0 + \frac{3\hbar V}{2\pi^2 \upsilon_{\text{зв}}{}^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \frac{x^3_{\max}}{3} =$$

$$= W_0 + \frac{3V}{2\pi^2 \upsilon_{\text{зв}}{}^3} \cdot \frac{\left(k_B T\right)^4}{\hbar^3} \cdot \frac{\hbar^3 \omega^3_{\max}}{3\left(k_B T\right)^3} = W_0 + 3Nk_B T.$$

Для 1 моля вещества

$$<W_\nu> \ = W_0 + 3N_A k_B T = W_0 + 3RT.$$

Тогда

$$c_{\nu_V} = \frac{\partial <W_\nu>}{\partial T} = 3R,$$

что точно соответствует классической теории Дюлонга-Пти.

2) $T << T_D\ \left(k_B T << \hbar\omega_{\max}\right)$, $\qquad x_{\max} \to \infty$

$$\int\limits_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

(табличный интеграл)

$$<W_{\text{АТТ}}> \ = W_0 + \frac{3\hbar V}{2\pi^2 \upsilon_{\text{зв}}{}^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \frac{\pi^4}{15}$$

Подставив сюда (12-5), получим

$$<W_{\text{АТТ}}> \ = W_0 + \frac{3\pi^4}{5} k_B N \frac{T^4}{T_D^3}.$$

Молярная теплоемкость

$$\boxed{c_{\nu_V} = \frac{\partial <W_\nu>}{\partial T} = \frac{12}{5}\pi^4 R \left(\frac{T}{T_D}\right)^3}, \qquad (12\text{-}6)$$

что точно соответствует эксперименту!

Для металлов – есть еще и свободные электроны

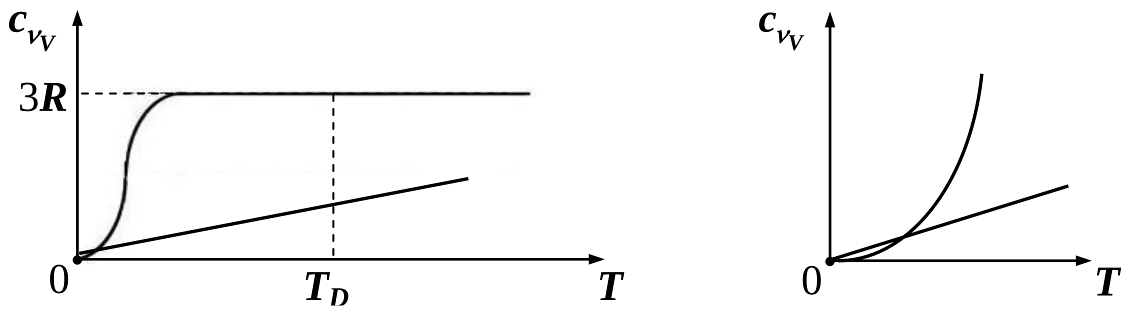
$$W_e = \frac{3}{2} k_B T, \qquad \frac{\Delta N}{N_0} = \frac{k_B T}{W_F}$$

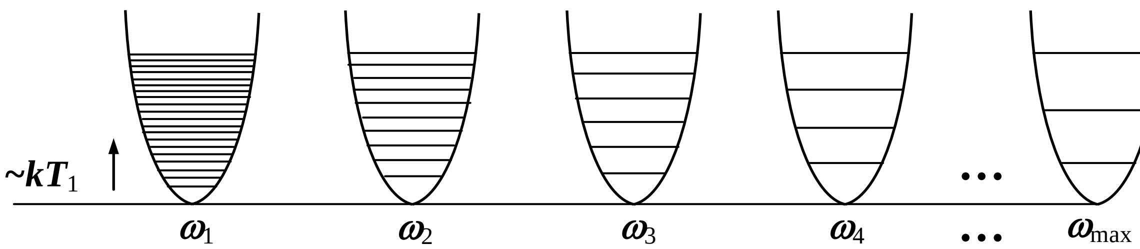
$$< W_e > \ = W_e \Delta N = \frac{3}{2} k_B T \cdot N_0 \frac{k_B T}{W_F} = \frac{3}{2} N_0 \frac{\left(k_B T\right)^2}{W_F}$$

Для 1 моля $N_0 = N_A,\ N_A \cdot k_B = R$, получим

$$\boxed{c_{\nu_V} = \frac{\partial < W_e >}{\partial T} = 3R \frac{k_B T}{W_F}}, \qquad (12\text{-}7)$$

$$c_{\nu \text{ металла}} = c_{\nu \text{ диэл.}} + c_{\nu\ e}$$





при $T << T_D \left(k_B T << \hbar\omega_{\max}\right),\ < W_\nu > \ \sim T^4,\ \ c_\nu \sim T^4,$

при $T >> T_D \left(k_B T >> \hbar\omega_{\max}\right),\ < W_\nu > \ \sim T,\ \ c_\nu = \mathrm{const}.$

7. Теплопроводность твердых тел

В жидкостях и газах тепловую энергию при теплопроводности переносят молекулы, атомы этих веществ.

В твердых телах атомы находятся в узлах кристаллической решетки и только совершают колебания у положения равновесия.

Поэтому ***тепловую энергию в твердых телах переносят фононы (тепловые волны)***. Квантовый осциллятор, получив тепловую энергию, возбуждается, а, пробыв в возбужденном состоянии небольшое время, возвращается на более низкие энергетические уровни, излучая при этом фононы.

Фонон, двигаясь по кристаллу, поглощается следующим осциллятором – излучается новый фонон, и т. д.

Процесс теплопроводности описывается уравнением Фурье, где коэффициент теплопроводности

$$k = \frac{1}{3} < \ell >< \upsilon > c_{\nu_V} \rho .$$

Здесь $< \ell >$ – средняя длина свободного пробега фононов, $< \ell > \sim \frac{1}{n_f}$;

$<\upsilon> = \upsilon_з$ – скорость движения фононов по кристаллу ≡ скорость звука в данном веществе $\left(\upsilon_з = \mathrm{const}\right)$;

c_{ν_V} – удельная теплоемкость твердого тела;

ρ – плотность вещества твердого тела.

Область $T << T_D$

n_f – очень малая, $< \ell > \approx d = \mathrm{const},\ c_{реш} \sim T^3,\ c_e \sim T \quad \rightarrow \quad k \sim T^3$,

Область $T >> T_D$ $\qquad n_f \sim T$,

$c_{реш} = \mathrm{const}$ $\qquad k_{диэл.} \sim \frac{1}{T}$

$c_e \sim T$ $\qquad k_{метал.} \rightarrow \frac{1}{T} + \mathrm{const} \rightarrow \mathrm{const}.$