

Квантовая теория теплоемкости

Артем Агарков

МФТИ

9 апреля 2024 г.

1 Классическая теория теплоемкости твердых тел

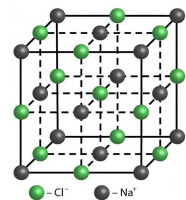
- Энергия колебательной степени свободы
- Теплоемкость кристаллической решетки
- Закон Дюлонга-Пти
- Правило Джоуля-Коппа
- Несостоятельность классической теории теплоемкости

2 Подход из квантовой физики

- Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна
- Модель Эйнштейна: проблемы
- Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая
- Качественное сравнение рассмотренных моделей

Закон Дюлонга-Пти

Простейшей моделью кристалла является правильно построенная кристаллическая решетка, в узлах которой помещаются атомы, принимаемые за материальные точки. Атомы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Если колебания малы, то они будут гармоническими.



Запишем выражение

для среднего значения полной энергии, приходящейся на **одну** колебательную степень свободы:

$$\bar{\epsilon}_{\text{кол}} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{пот}}.$$

При гармонических колебаниях на

одну степень свободы приходится в среднем такая же

потенциальная энергия $\frac{1}{2}kT$:

$$\bar{\epsilon}_{\text{кол}} = kT.$$

Теплоемкость кристаллической решетки

Теперь легко рассчитать теплоемкость кристаллической решетки. Считаем, что все атомы одинаковы. Каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы, а потому на него приходится средняя энергия $3kT$. Найдем внутреннюю энергию моля твердого тела:

$$U = N \cdot 3kT = 3RT.$$

Отсюда для молярной теплоемкости твердого тела получаем:

$$C_V = \frac{dU}{dt} = 3R \approx 24.9 \text{ Дж}/(\text{К моль}) \approx 6 \text{ кал}/(\text{К моль})$$

В 1819 г. Дюлонг и Пти установили эмпирическое правило, согласно которому *произведение удельной теплоемкости химического элемента в твердом состоянии на его атомную массу приблизительно одинаково для всех элементов и составляет около 6 кал/(К моль).*

Вывод показывает, что в правиле Дюлонга и Пти речь идет о молярной теплоемкости при постоянном объеме.

Правило Джоуля-Коппа

Обобщим закон Дюлонга-Пти на твердые тела, являющиеся химическими соединениями.

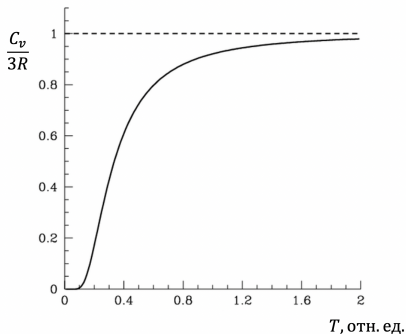
Молярная масса химического соединения равна сумме атомных масс всех атомов, из которых состоит молекула этого соединения. Для применимости теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы не имеет значения, одинаковы или различные атомы. Каждый атом обладает тремя колебательными степенями свободы и на него в среднем приходится энергия $3kT$. Если в молекуле n атомов, то на молекулу приходится энергия $3nkT$. Молярная теплоемкость будет $3nkN = 3nR$, т.е. она в n раз больше, чем у того же вещества, если бы его молекулы были одноатомны.

Эмпирическое правило Джоуля и Коппа

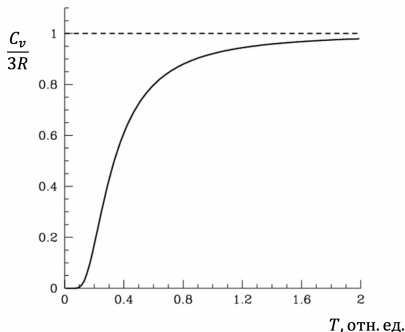
Молярная теплоемкость твердого соединения равна сумме молярных теплоемкостей элементов, из которых оно состоит.

Несостоятельность классической теории теплоемкости

Теплоемкость кристаллов зависит от температуры, причем зависимость имеет характер, показанный на графике.



Несостоятельность классической теории теплоемкости



Вблизи абсолютного нуля теплоемкость всех тел пропорциональна T^3 и только при достаточно высокой, характерной для каждого вещества температуре начинает выполняться соотношение Дюлонга-Пти. У большинства тел это достигается уже при комнатной температуре, у алмаза же теплоемкость достигает значения $3R$ лишь при температуре порядка 1000°C .

Подход из квантовой физики

Будем представлять тело как систему N молекул, слабо взаимодействующих друг с другом. Применим к ней закон распределения Больцмана, предполагая, что энергетические уровни дискретны. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу в состоянии термодинамического равновесия, определяется выражением:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \sum N_i \epsilon_i.$$

Учтем вырожденность квантовых уровней молекулы:

$$N_i = N_0 g_i e^{\epsilon_i/kT}, g_i - \text{кратность } i\text{-го уровня.}$$

Условия нормировки:

$$\sum N_i = N_0 \sum g_i e^{-\alpha \epsilon_i} = N.$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \sum N_i \epsilon_i,$$

$N_i = N_0 g_i e^{\epsilon_i/kT}$, g_i - кратность i -го уровня,

$$\sum N_i = N_0 \sum g_i e^{-\alpha \epsilon_i} = N.$$

Тогда средняя энергия одной молекулы может быть записана как:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-\alpha \epsilon_i}}{\sum g_i e^{-\alpha \epsilon_i}},$$

или переобозначая $Z = \sum g_i e^{-\alpha \epsilon_i} = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ - статистическая сумма.

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha} (\ln Z).$$

Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна

В качестве примера рассмотрим систему одномерных гармонических осцилляторов. Уровни энергии гармонического осциллятора простые и определяются формулой:

$$\epsilon_i = (i + \frac{1}{2})h\nu$$

Для суммы состояний получаем:

$$Z = e^{-\alpha \frac{h\nu}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\alpha h\nu} = \frac{e^{-\alpha \frac{h\nu}{2}}}{1 - e^{-\alpha h\nu}},$$

а для средней энергии осциллятора:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна

Слагаемое $\frac{h\nu}{2}$ есть нулевая энергия гармонического осциллятора. Она не зависит от температуры и не имеет отношения к тепловому движению. В теории теплоемкости тел ее можно опустить. Если это сделать, то получится:

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Эта формула впервые была получена Планком в 1900 г. в его исследованиях по теории теплового излучения. Если $h\nu \ll kT$, что имеет место при высоких температурах, то $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$. В этом приближении полученное выражение для энергии переходит в классическую формулу:

$$\bar{\epsilon} = kT.$$

Такой результат довольно очевиден, так как при $kT \gg h\nu$ возбуждено очень много энергетических уровней, и их дискретность становится несущественной.

Формула Планка была положена Эйнштейном в основу квантовой теории теплоемкости твердых тел. Он пользовался той же моделью твердого тела, какая применялась в классической теории. Атомы кристаллической решетки рассматривались как гармонические осцилляторы, совершающие тепловые колебания около положений равновесия с одной и той же частотой ν . Осцилляторы брались трехмерными, т.е. обладали тремя степенями свободы. На каждую степень свободы приходится средняя энергия тепловых колебаний $\bar{\epsilon}$, а на один атом $3\bar{\epsilon}$. Внутренняя энергия одного моля определяется выражением:

$$U = 3N\bar{\epsilon} = \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

где N - число Авогадро. Отсюда получаем для атомной теплоемкости кристаллической решетки твердых тел:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} e^{\frac{h\nu}{kT}}.$$

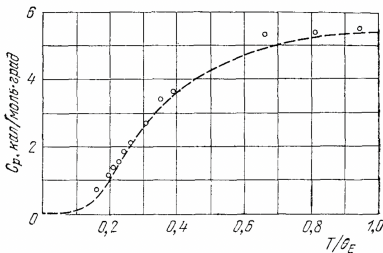
Модель Эйнштейна: проблемы

При низких температурах результат модели Эйнштейна предсказывает уменьшение теплоемкости, но при этом дает закон уменьшения вида

$C_V \sim e^{-\frac{h\nu}{kT}}$, тогда как эксперимент показывает зависимость вида $C_V \sim T^3$.

Ограниченность модели Эйнштейна состоит в том, что его предположение о равенстве частот всех упругих волн в твердом теле является слишком сильным. (Об этом упоминал сам Эйнштейн).

Учтем наличие различных частот колебаний в модели, предложенной Дебаем в 1912 году.



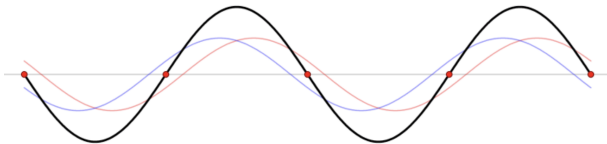
Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

В модели Дебая учтено, что теплоёмкость твёрдого тела — это параметр равновесного состояния термодинамической системы. Поэтому волны, возбуждаемые в твёрдом теле элементарными осцилляторами, не могут переносить энергию. То есть они являются стоячими волнами.

Если твёрдое тело выбрать в виде прямоугольного параллелепипеда с рёбрами a , b , c , то условия существования стоячих волн можно записать в виде:

$$n_1 \frac{\lambda_x}{2} = a, \quad n_2 \frac{\lambda_y}{2} = b, \quad n_3 \frac{\lambda_z}{2} = c,$$

где n_1 , n_2 , n_3 — целые числа.



Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

Перейдём к пространству, построенному на волновых векторах.
Поскольку

$$k = 2\pi/\lambda,$$

то

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = \pi \frac{n_1}{a}, \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda_y} = \pi \frac{n_2}{b}, \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda_z} = \pi \frac{n_3}{c}.$$

Таким образом, в твёрдом теле могут существовать осцилляторы, с частотами, изменяющимися дискретно. Одному осциллятору в k -пространстве соответствует ячейка с объёмом

$$\tau = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{\pi^3}{a \cdot b \cdot c} = \frac{\pi^3}{V},$$

где

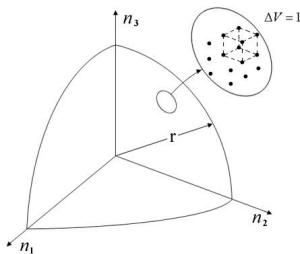
$$\Delta k_x = \frac{\pi}{a}, \quad \Delta k_y = \frac{\pi}{b}, \quad \Delta k_z = \frac{\pi}{c}.$$

Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

В k - пространстве осцилляторам с частотами в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ соответствует один октант сферического слоя с объёмом

$$dV_k = \frac{4\pi k^2 dk}{8} = \frac{\pi k^2 dk}{2}.$$

В этом объёме количество осцилляторов равно $dN_k = \frac{dV_k}{\tau} = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}$. Учтём, что каждый осциллятор генерирует 3 волны: 2 поперечные и одну продольную. При этом $k_{\parallel} = \frac{\omega}{v_{\parallel}}$, $k_{\perp} = \frac{\omega}{v_{\perp}}$.



Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

Найдём внутреннюю энергию одного моля твёрдого тела. Для этого запишем взаимосвязь между волновым числом, скоростью распространения волн и частотой:

$$k^2 = k_{\parallel}^2 + 2k_{\perp}^2 = \left(\frac{1}{v_{\parallel}^2} + \frac{2}{v_{\perp}^2} \right) \omega^2,$$

$$dN_k = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_{\parallel}^2} + \frac{2}{v_{\perp}^2} \right)^{\frac{3}{2}} \omega^2 d\omega = A\omega^2 d\omega.$$

Колебания в твёрдом теле ограничены максимальным значением частоты ω_m . Определим граничную частоту из условия:

$$N = \int dN_k = \int_0^{\omega_m} A\omega^2 d\omega = A \frac{\omega_m^3}{3} = 3N_A,$$

$$dN_k = 9N_A \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}.$$

так как полное число колебаний равно числу степеней свободы.

Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

Отсюда внутренняя энергия одного моля:

$$U_M = \int \langle \varepsilon \rangle dN_k = \int_0^{\omega_m} \hbar \omega \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) 9N_A \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3},$$

где $\langle \varepsilon \rangle$ — средняя энергия квантового осциллятора,

k_B — постоянная Больцмана,

N_A — число Авогадро.

В последнем выражении сделаем следующую замену переменных:

$$X = \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad \hbar \omega_m = k_B \Theta,$$

$$X_m = \frac{\hbar \omega_m}{k_B T} = \Theta / T$$

$$\frac{\omega}{\omega_m} = X \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\hbar}{k_B \Theta} = X \frac{T}{\Theta} = X \frac{k_B T}{\hbar \omega_m},$$

Θ — температура Дебая.

Теперь для U_M получим

$$\begin{aligned} U_M &= 9N_A\hbar \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) \frac{\omega^3 d\omega}{\omega_m^3} = \\ &9N_A\hbar \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \frac{k_B T}{\hbar} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) x^3 dx \\ &= 9RT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \left(\frac{1}{e^x - 1} + \frac{1}{2} \right) x^3 dx = \\ &9R\Theta \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]. \end{aligned}$$

Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

$$U_M = 9R\Theta \left[\frac{1}{8} + \left(\frac{T}{\Theta} \right)^4 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right].$$

Наконец, для молярной теплоёмкости получаем

$$C = \frac{dU_M}{dT} = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right].$$

Легко проверить, что при условии $T \rightarrow \infty$ теплоёмкость $C \rightarrow 3R$, а при условии $T \rightarrow 0$ теплоёмкость $C \rightarrow \frac{12\pi^4}{5} \cdot R \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \sim T^3$.

Таким образом, теория Дебая соответствует результатам экспериментов.

Молярная теплоёмкость твёрдого тела в теории Дебая

