

Лекция 9.

Термодинамика колеблющегося кристалла. Тепловая энергия и теплоёмкость. Температурное поведение теплоёмкости. Дебаевское приближение. Уравнение состояния.

В аморфных кристаллических телах атомы обычно колеблются вблизи их положения равновесия. В кристаллических телах наблюдается дальний порядок в расположении атомов в соответствии с симметрией кристаллической решетки, а в аморфный – только ближний. В жидкостях тоже имеется ближний порядок в расположении атомов, но к тому же они относительно легко могут переходить с места на место.

Таким образом, характерными свойствами конденсированных тел являются сильное взаимодействие составляющих их частиц и небольшие смещения частиц от некоторых равновесных положений, обусловленные тепловым воздействием. Подчеркнем, что именно этими двумя качествами конденсированные среды отличаются от газов. В газах взаимодействие частиц мало по сравнению с энергией теплового кинетического движения. Кроме того, частицы свободно перемещаются в пространстве не задерживаясь ни в каких положениях.

Для начала будем рассматривать аморфные, точнее, изотропные тела. То есть такое вещества, в которых нет выделенных направлений. В этом смысле поликристаллическое вещество также можно считать изотропным, если рассматриваются процессы, для которых характерные размеры больше размеров кристаллитиков. Так как большинство естественных и искусственных сред являются поликристаллическими, то получаемые ниже результаты могут иметь достаточно широкие применения.

Случай низких температур

Для аморфных или поликристаллических тел можно написать

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}} \right),$$

где суммирование производится по всем $3Nv$ степеням свободы.

Рассмотрим случай низких температур. Характерная энергия тепловых колебаний атомов $\hbar\omega \sim T$. Низким температурам соответствуют такие колебания, при которых длина волны $\lambda \sim c/\omega$, где c – скорость звука, существенно превосходит характерное расстояние между атомами или период решетки a : $\lambda \sim c/\omega \gg a$, или $\omega \ll c/a$, или $T \sim \hbar\omega \ll \hbar c/a$.

Объем фазового пространства

$$Vg \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Для фононов $p = \hbar\omega/c_l$ или $p = \hbar\omega/c_t$. Здесь индекс l соответствует продольным волнам или продольным фононам, а индекс t – поперечным. То есть вместо суммирования по всем состояниям можно осуществлять интегрирование, например, по переменной ω , соответствующей частоте фононов. При этом для поперечной поляризации имеется два фонона, а для продольной – один. Можно ввести некоторую среднюю скорость

$$\frac{3}{\bar{c}} = \frac{2}{c_t} + \frac{1}{c_l}.$$

Тогда с помощью перехода

$$V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{c}^3}.$$

вместо суммирования осуществим интегрирование по ω

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{3V}{2\pi^2 \bar{c}^3} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) \cdot \omega^2 d\omega.$$

Здесь из-за быстрой сходимости интеграла предел интегрирования расширен до $\omega \rightarrow \infty$.

Это выражение имеет такой же вид, как для системы равновесных фотонов. Отличие заключается в множителе $3/2$ и в замене скорости света на некую среднюю скорость

звука. Как и ранее интеграл можно взять по частям, вводя $x = \hbar\omega/T$,

$$F = N\varepsilon_0 - V \frac{T^4}{2\pi^2 \hbar^3 \bar{c}^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = N\varepsilon_0 - \frac{\pi^2}{30(\hbar\bar{c})^3} VT^4.$$

Здесь учтено, что приведенный интеграл равен $\pi^4/15$. Энтропия находится как

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{2\pi^2}{15(\hbar\bar{c})^3} VT^3,$$

а внутренняя энергия

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N\varepsilon_0 + V \frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\bar{c})^3}.$$

Отсюда теплоемкость

$$C = V \frac{2\pi^2 T^3}{5(\hbar\bar{c})^3}$$

Эти результаты были получены Дебаем в 1912 г. Подчеркнем, что для твердых тел

$$C_p \simeq C_V \equiv C.$$

Случай высоких температур

Рассмотрим другой предельный случай, когда $T \gg \hbar c/a$. При этом в выражении для F можно воспользоваться разложением экспоненты и взять ее первый член

$e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \simeq 1 - \hbar\omega_\alpha/T$, что приводит к выражению

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}.$$

Здесь суммирование производится по всем степеням свободы, которых в системе $3Ng$, где g — число атомов в ячейке.

Введем некоторую среднюю частоту

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Ng} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha},$$

которая является функцией удельного объема $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$. Тогда

$$F = N\varepsilon_0 - 3NgT \ln T + 3NgT \ln \hbar\bar{\omega},$$

внутренняя энергия

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N\varepsilon_0 + 3NgT,$$

а теплоемкость

$$C = Nc = 3Ng,$$

то есть теплоемкость твердых тел постоянна $c = 3g$, что представляет собою закон

Дюлонга и Пти. Это позволяет записать через теплоемкость выражения для F , E и S

$$F = N\varepsilon_0 - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega},$$

$$E = N\varepsilon_0 + NcT,$$

$$S = Nc \ln T - NcT \ln \hbar\bar{\omega}/e.$$

Интерполяционная модель Дебая

Реальные спектры колебаний в твердых телах очень сложны. Получение их представляет собою весьма непростую задачу теории твердых тел. Поэтому широкое применение получила простая интерполяционная модель, предложенная Дебаем в 1912 г. Будем считать, что частотный спектр имеет такой же вид, как при низких частотах, но продолжается до некоторой максимальной частоты, которая определяется условием равенства полного числа колебаний числу степеней свободы

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{c}^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{3V\omega_m^3}{3 \cdot 2\pi^2\bar{c}^3} = 3Ng ,$$

откуда

$$\omega_m = \bar{c} \left(\frac{6\pi^2 Ng}{V} \right)^{1/3} .$$

А распределение частот

$$9Ng \frac{\omega^2}{\omega_m^3} d\omega$$

Тогда

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{9Ng}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega.$$

Введем температуру Дебая $\theta = \hbar\omega_m$. Тогда

$$F = N\varepsilon_0 + 9NgT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz.$$

При обращении к таким интегралам удобно провести интегрирование по частям. Тогда получаем

$$F = N\varepsilon_0 + NgT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \left[3 \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - 3 \int_0^{\theta/T} \frac{z^3 dz}{e^z - 1} \right].$$

Для работы с рассматриваемой моделью удобно ввести функция Дебая

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1},$$

тогда

$$F = N\varepsilon_0 + NgT \left[3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right].$$

При этом выражение для энтропии, например, принимает вид

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -Ng \left[3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] + Ng \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - Ng \frac{\theta}{T} D'(\theta/T) = \\ &= -3Ng \ln(1 - e^{-\theta/T}) + 4NgD(\theta/T). \end{aligned}$$

Заметим, что $D'(x) = -3D/x + 3/(e^x - 1)$. Тогда внутренняя энергия будет

$$E = F + TS = N\varepsilon_0 + 3NgTD(\theta/T).$$

Теплоемкость определяется соотношением

$$C = 3Ng \left[D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{\theta}{T} D'\left(\frac{\theta}{T}\right) \right].$$

Пользуясь свойствами функции Дебая, можно показать, что при низких температурах, когда $T \ll \theta$, то есть $x \gg 1$, функция она принимает вид $D(x) \simeq \pi^4/5x^3$. Тогда получаем, что внутренняя энергия

$$E = N\varepsilon_0 + 3NgT \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 = N\varepsilon_0 + \frac{\pi^2 VT^4}{10(\hbar\bar{c})^3},$$

а теплоемкость

$$C \simeq \frac{12Ng\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 = \frac{2\pi^2 VT^3}{5(\hbar\bar{c})^3}.$$

Как и следовало ожидать, эти выражения совпадают с ранее полученными соотношениями, полученными непосредственно из статистического рассмотрения низкотемпературных систем.

Определенный интерес представляет выражение для давления, так как оно непосредственно необходимо для теоретического описания динамических процессов. Получим его, обращаясь к свободной энергии F , как термодинамическому потенциалу в переменных T, V :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -N \frac{d\varepsilon_0}{dV} + NgT \frac{3}{e^{\theta/T} - 1} \frac{1}{T} \frac{d\theta}{dV} - NgTD' \frac{1}{T} \frac{d\theta}{dV}.$$

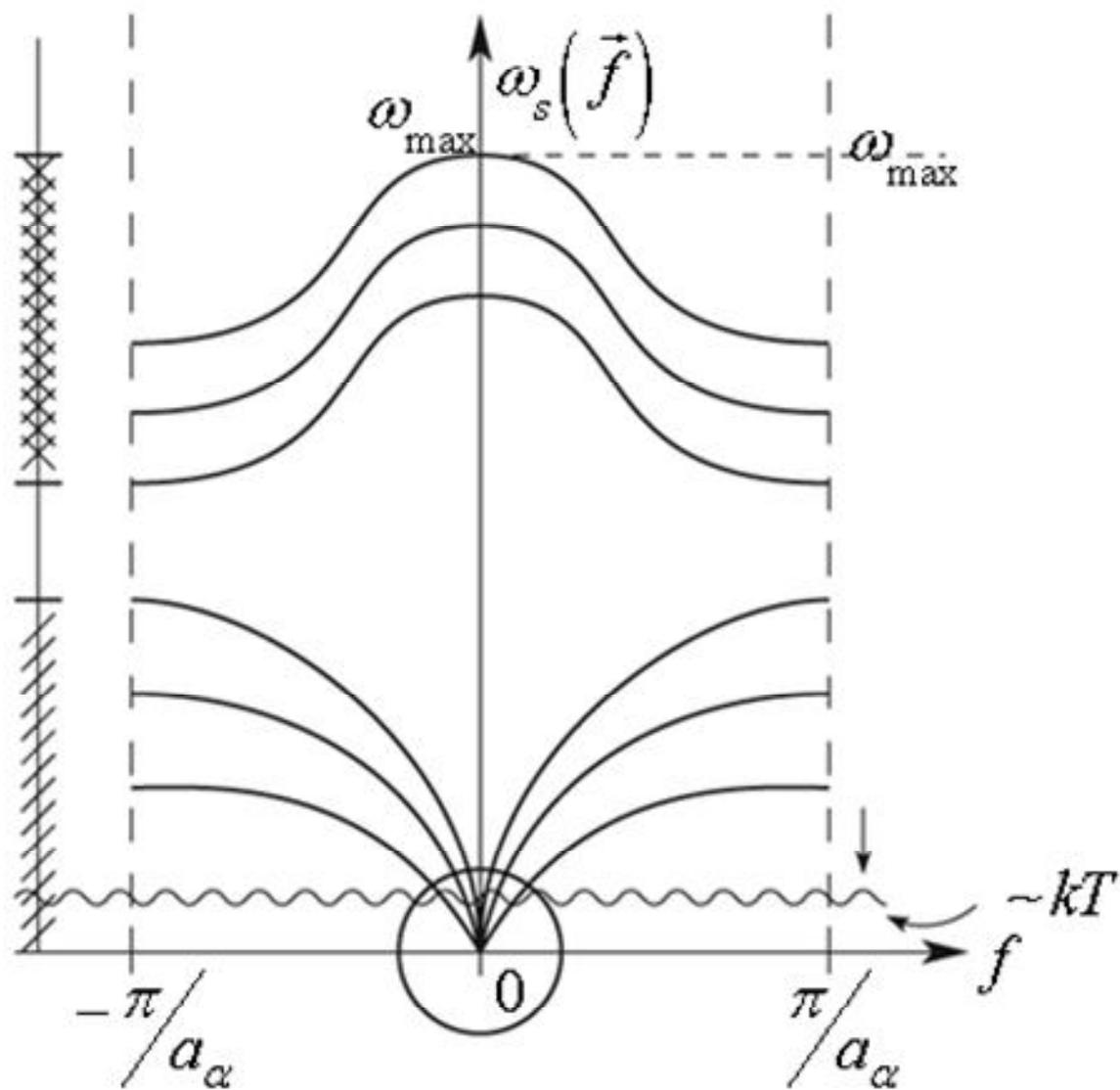
Пользуясь ранее полученным выражением для производной функции Дебая, получаем

$$P = -N \frac{d\varepsilon_0}{dV} + 3NgT \frac{D(\theta/T)}{V} \frac{d \ln \theta}{d \ln V} = P_x(V) + \varepsilon_T \rho \frac{d \ln \theta}{d \ln V}.$$

При дифференцировании функций ε_0 и θ мы пользовались прямыми производными, имея ввиду, что эти функции зависят только от V . Уравнения состояния, представленное в таком виде, часто называют уравнением состояния Ми-Грюнайзена, а величину

$$\Gamma = \frac{d \ln \theta}{d \ln V},$$

называют коэффициентом Грюнайзена.



Рассмотрим дебаевское приближение для систем различной размерности.

Для начала определим функцию плотности фононных частот $g^{(d)}(\omega)$.

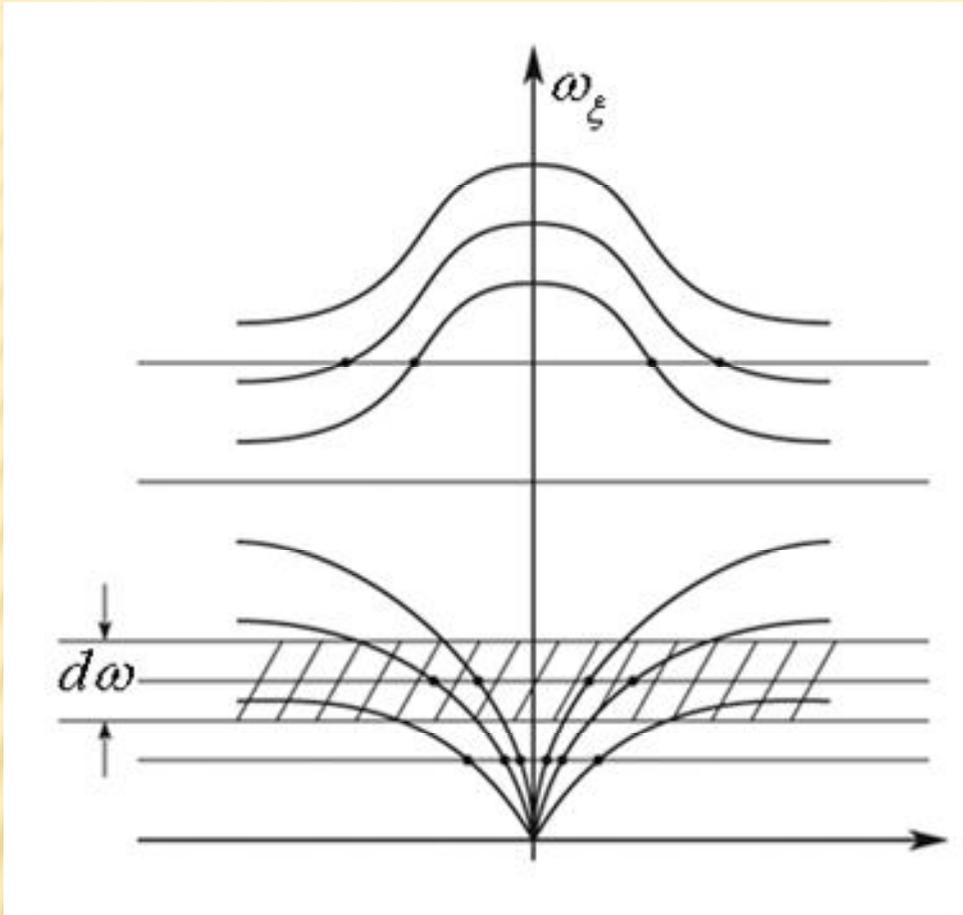
$$E_T = \sum_{\xi} \frac{\hbar \omega_{\xi}}{e^{\frac{\hbar \omega_{\xi}}{kT}} - 1} = dgN \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \frac{1}{dgN} \sum_{\xi} \delta(\omega - \omega_{\xi}) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

Из-за δ -функции вклад в интеграл дадут только пересечения с ветвями.

Введем функцию $g^{(d)}(\omega) = \frac{1}{dgN} \sum_{\xi} \delta(\omega - \omega_{\xi})$.

$$\int_0^{\omega_{\max}} d\omega g^{(d)}(\omega) = \frac{1}{dgN} \int_0^{\omega_{\max}} d\omega \sum_{\xi} \delta(\omega - \omega_{\xi}) = \frac{1}{dgN} \cdot dgN = 1$$

Т.о. мы получили нормировочный интеграл и можем обоснованно называть $g^{(d)}(\omega)$ функцией плотности. $g^{(d)}(\omega)$ показывает, сколько разрешенных частот попадает в промежуток $d\omega$ (для конкретного кристалла).



В то же время $g^{(d)}(\omega)$ есть вероятность обнаружить в спектре частот частоту данной величины.

$$E_T = dgN \int_0^{\omega_{\max}} d\omega g^{(d)}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

т.е. для вычисления интеграла не нужно

знать дисперсию, а достаточно $g^{(d)}(\omega)$

Рассмотрим для определенности одноатомный кристалл. (то есть будем считать $g = 1$).
 В дебаевском приближении точная функция фононных частот перейдет в более простое выражение:

$$g_{AK}^{(d)}(\omega) = \frac{1}{dN} \sum_{s=1}^d \sum_{\vec{f}} \delta(\omega - \omega_s(f))$$

↓

$$g_D^{(d)}(\omega) = \frac{1}{dN} \sum_{s=1}^d \sum_{\vec{f}} \delta(\omega - c_s f)$$

$$g_D^{(d)}(\omega) = \frac{1}{dN} \sum_{s=1}^d \underbrace{\frac{V_d \Omega_d}{(2\pi)^d} \int_0^{f_{\max}} d f f^{d-1}}_{\sum_{\vec{f}}} \delta(\omega - c_s f) =$$

$$= \frac{1}{dN} \sum_{s=1}^d \frac{V_d \Omega_d}{(2\pi)^d} \frac{1}{C_s^d} \underbrace{\int_0^{\omega_p} dx x^{d-1} \delta(\omega - x)}_{\omega^{d-1}}$$

$$k = C_s f$$

$$f = \frac{k}{C_s}$$

т.о.

$$\boxed{g_D^{(d)} \omega = \frac{1}{N} \frac{V_d \Omega_d}{(2\pi)^d} \sum_{s=1}^d \frac{1}{C_s^d} \omega^{d-1}} \equiv \underline{A_d \omega^{d-1}} .$$

Функция плотности должна удовлетворять условию нормировки

$$\int_0^{\omega_D} d\omega g_D^{(d)}(\omega) = 1$$

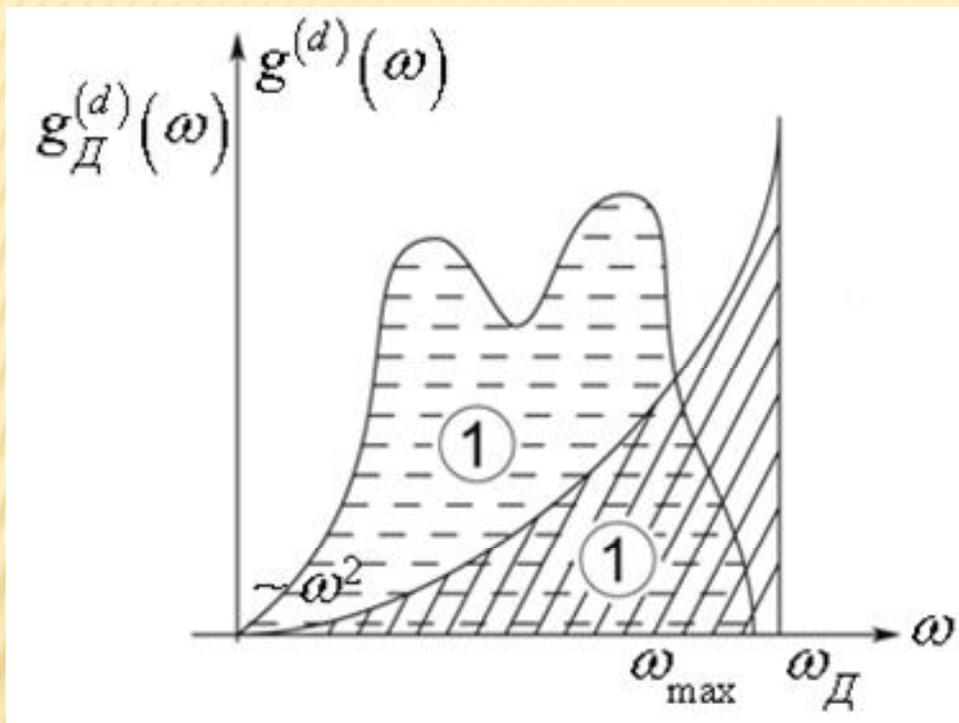
$$A_d \underbrace{\int_0^{\omega_D} d\omega \omega^{d-1}}_{\omega_D^{(d)} \frac{1}{d}} = 1 \rightarrow \boxed{A_D \equiv \frac{d}{\omega_D^d}}$$

↓ подставляем в $g_D^{(d)}(\omega)$ и находим ω_D через параметры кристалла
(проделать самостоятельно)

$$\boxed{g_D^{(d)} = \frac{d\omega^{d-1}}{\omega_D^d}} \text{ или } g_D^{(d)}(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{\omega_d}, d = 1 \\ \frac{2\omega}{\omega_D^2}, d = 2 \\ \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}, d = 3 \end{cases}$$

$$E_T \rightarrow E_T^D = dN \int_0^{\omega_D} d\omega g_D^{(d)}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

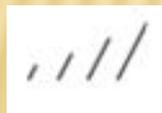
Видим, что точное E_T и приближенное E_T^D выражения отличаются только явным видом функции плотности (и верхним пределом интегрирования)



возьмем ванадий - одноатомный кубический кристалл.



- точная функция (измеренная в эксперименте)



- дебаевская функция плотности