

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

§ 64. Твердые тела при низких температурах

Другим объектом, к которому могут быть с успехом применены статистические методы вычисления термодинамических величин, являются твердые тела. Характерная особенность этих тел заключается в том, что атомы в них совершают лишь малые колебания около некоторых положений равновесия—узлов кристаллической решетки. Взаимное расположение узлов, соответствующее тепловому равновесию тела, является избранным, т. е. выделенным из всех других возможных распределений, а следовательно, правильным. Другими словами, в тепловом равновесии твердое тело должно быть *кристаллическим*.

Согласно классической механике при абсолютном нуле все атомы неподвижны, а потенциальная энергия их взаимодействия должна быть в равновесии минимальна. Поэтому при достаточно низких температурах атомы должны во всяком случае совершать лишь малые колебания, т. е. все тела должны быть твердыми. В действительности, однако, квантовые эффекты могут обусловить исключения из этого правила. Таковым является жидкий гелий—единственное вещество, которое остается жидким при абсолютном нуле (при не слишком больших давлениях); все другие вещества затвердевают значительно раньше, чем становятся существенными квантовые эффекты в них¹⁾.

Для того чтобы тело было твердым, его температура должна быть во всяком случае мала по сравнению с энергией взаимодействия атомов (фактически при более высоких температурах все твердые тела плавятся или разлагаются). С этим и связан тот факт, что колебания атомов твердого тела вокруг их положений равновесия всегда малы.

Наряду с кристаллами в природе существуют также и *аморфные* твердые тела, в которых атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек. С термодинамической точки зрения такие тела метастабильны и с течением времени должны были бы закристаллизоваться. Фактически, однако, времена релаксации столь

¹⁾ Квантовые эффекты становятся существенными, когда де-бройлевская длина волны, соответствующая тепловому движению атомов, становится сравнимой с межатомными расстояниями. В жидком гелии это наступает при 2—3° К.

велики, что аморфные тела практически неограниченно долгое время ведут себя как устойчивые. Все нижеследующие вычисления в равной степени относятся как к кристаллическим, так и к аморфным телам. Разница заключается лишь в том, что к аморфным телам в силу их неравновесности неприменима теорема Нернста, и при $T \rightarrow 0$ их энтропия стремится к отличному от нуля значению. Поэтому для аморфных тел к полученной ниже формуле (64,7) для энтропии должна была бы быть прибавлена некоторая постоянная S_0 (а к свободной энергии — соответствующий член $-TS_0$); эту малосущественную постоянную, не отражающуюся, в частности, на теплоемкости тела, мы будем опускать.

Остаточная энтропия, не исчезающая при $T \rightarrow 0$, может наблюдаться и у кристаллических твердых тел в связи с явлением так называемого *упорядочения* кристаллов. Если число узлов кристаллической решетки, в которых могут находиться атомы данного рода, совпадает с числом этих атомов, то около каждого узла находится по атому; другими словами, вероятность нахождения вблизи каждого из узлов какого-либо атома (данного рода) равна единице. Такие кристаллы называют *вполне упорядоченными*. Существуют, однако, кристаллы, в которых атомы могут находиться не только на «своих» местах (которые они занимают при полном упорядочении), но и на некоторых «чужих» местах. В таком случае число узлов, на которых может оказаться атом данного рода, превышает число этих атомов; при этом, очевидно, вероятность нахождения атомов данного рода как в старых, так и в новых узлах будет отлична от единицы.

Так, твердая окись углерода представляет собой молекулярный кристалл, в котором молекула CO может иметь две противоположные ориентации, получающиеся друг из друга путем взаимной перестановки атомов C и O; число мест, на которых могут находиться атомы C (или O), в этом случае вдвое больше числа этих атомов.

В состоянии полного термодинамического равновесия при абсолютном нуле температуры всякий кристалл должен быть вполне упорядоченным, и атомы каждого рода должны занимать вполне определенные места¹⁾. Однако благодаря медленности про-

¹⁾ Строго говоря, это утверждение тоже справедливо лишь при пренебрежении квантовыми эффектами. Последние могут стать существенными (при $T=0$), если амплитуда нулевых колебаний атомов в решетке сравнима с межатомными расстояниями. В таком «квантовом кристалле» возможна, в принципе, ситуация, когда в его основном состоянии (состояние при $T=0$) число узлов превышает число атомов. Имеющиеся, таким образом, в решетке «нулевые» дефекты (свободные вакансии), однако, не локализованы в каких-либо определенных узлах (как это было бы в «классическом» кристалле), а представляют собой коллективное свойство решетки, не нарушающее ее строгую периодичность. См. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 56, 2057, 1969.

цессов перестройки решетки — в особенности при низких температурах — кристалл, не вполне упорядоченный при высокой температуре, может фактически остаться таковым и при очень низких температурах. Такое «замерзание» неупорядоченности приводит к появлению в энтропии кристалла постоянного остаточного члена. Так, в приведенном выше примере кристалла CO, если молекулы CO занимают с равной вероятностью обе ориентации, остаточная энтропия будет равна $S_0 = \ln 2$.

Пусть N — число элементарных ячеек в кристаллической решетке, ν — число атомов в одной ячейке. Тогда полное число атомов есть $N\nu$. Из общего числа $3N\nu$ степеней свободы три соответствуют поступательному и три вращательному движению тела как целого. Поэтому число колебательных степеней свободы есть $3N\nu - 6$; однако в силу того, что величина $3N\nu$ огромна, можно, конечно, пренебречь числом 6 и считать число колебательных степеней свободы равным просто $3N\nu$.

Подчеркнем, что при рассмотрении твердых тел мы не будем здесь вовсе учитывать «внутренние» (электронные) степени свободы атомов. Поэтому, если эти степени свободы существенны (как это может иметь место, например, у металлов), то все нижеследующие формулы будут относиться лишь к той (как говорят, *решеточной*) части термодинамических величин твердого тела, которая связана с колебаниями атомов. Для получения полных значений этих величин к решеточной части должна была бы быть прибавлена электронная часть.

С механической точки зрения систему с $3N\nu$ колебательными степенями свободы можно рассматривать как совокупность $3N\nu$ независимых осцилляторов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию. Термодинамические величины, связанные с одной колебательной степенью свободы, были уже вычислены в § 49. На основании этих формул мы можем непосредственно написать свободную энергию твердого тела в виде ¹⁾

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}). \quad (64,1)$$

Суммирование производится по всем $3N\nu$ нормальным колебаниям, которые нумеруются индексом α ²⁾. К сумме по колебаниям добавлен член $N\varepsilon_0$, представляющий собой энергию всех атомов тела в положении равновесия (точнее — в состоянии нулевых колебаний); этот член зависит от плотности, но не от температуры тела: $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(N/V)$.

¹⁾ Квантование колебаний впервые было привлечено для вычисления термодинамических величин твердого тела *Эйнштейном* (1907).

²⁾ Интегральное представление этой формулы — см. (71,7).

Рассмотрим предельный случай низких температур. При малых T в сумме по α играют роль лишь члены с малыми частотами: $\hbar\omega_\alpha \sim T$. Но колебания малых частот представляют собой не что иное, как обычные *звуковые волны*. Длина звуковой волны связана с частотой посредством $\lambda \sim u/\omega$, где u — скорость звука. В звуковых волнах длина волны велика по сравнению с постоянной решетки a ($\lambda \gg a$); это значит, что $\omega \ll u/a$. Другими словами, колебания можно рассматривать как звуковые волны при температурах

$$T \ll \frac{\hbar u}{a}. \quad (64,2)$$

Предположим, что тело изотропно (аморфное твердое тело). Как известно (см. VII, § 22), в изотропном твердом теле возможно распространение продольных звуковых волн (скорость которых обозначим посредством u_l) и поперечных волн с двумя независимыми направлениями поляризации (и одинаковой скоростью распространения u_t). Частота этих волн связана с абсолютной величиной волнового вектора k линейным соотношением $\omega = u_l k$ или $\omega = u_t k$.

Число собственных колебаний в спектре звуковых волн с абсолютной величиной волнового вектора в интервале dk и с данной поляризацией есть

$$V \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3},$$

где V — объем тела. Полагая для одной из трех независимых поляризаций $k = \omega/u_l$ и для двух других $k = \omega/u_t$, найдем, что всего в интервале $d\omega$ имеется следующее число колебаний:

$$V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right). \quad (64,3)$$

Введем некоторую среднюю скорость звука \bar{u} согласно определению

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}.$$

Тогда выражение (64,3) напишется в виде

$$V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3}. \quad (64,4)$$

В таком виде оно применимо не только к изотропным телам, но и к кристаллам, причем под $\bar{u} = \bar{u}(V/N)$ надо понимать определенным образом усредненную скорость распространения звука в кристалле. Определение закона усреднения требует решения

задачи теории упругости о распространении звука в кристалле данной симметрии¹⁾.

С помощью выражения (64,4) совершаем в (64,1) переход от суммирования к интегрированию и получаем

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) \omega^2 d\omega \quad (64,5)$$

(вследствие быстрой сходимости интеграла при малых T интегрирование можно производить в пределах от 0 до ∞). Это выражение (отвлекаясь от члена $N\varepsilon_0$) отличается от формулы (63,10) для свободной энергии черного излучения лишь заменой скорости света c на скорость звука \bar{u} и лишним множителем $3/2$. Такая аналогия здесь вполне естественна. Действительно, частота звуковых колебаний связана с их волновым вектором таким же линейным соотношением, какое справедливо для фотонов. Целые же числа ν_α в уровнях энергии $\sum \nu_\alpha \hbar\omega_\alpha$ системы звуковых осцилляторов можно рассматривать как числа заполнения различных квантовых состояний с энергиями $\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha$, причем значения этих чисел произвольны (как в статистике Бозе). Появление лишнего множителя $3/2$ в (64,5) связано с тем, что звуковые колебания обладают тремя возможными направлениями поляризации вместо двух у фотонов.

Таким образом, мы можем, не производя заново вычислений, воспользоваться выражением (63,11), полученным в § 63 для свободной энергии черного излучения, заменив в нем c на \bar{u} и умножив его на $3/2$. Свободная энергия твердого тела равна, следовательно,

$$F = N\varepsilon_0 - V \frac{\pi^2 T^4}{30 (\hbar\bar{u})^3}. \quad (64,6)$$

Энтропия тела

$$S = V \frac{2\pi^2 T^3}{15 (\hbar\bar{u})^3}, \quad (64,7)$$

его энергия

$$E = N\varepsilon_0 + V \frac{\pi^2 T^4}{10 (\hbar\bar{u})^3}, \quad (64,8)$$

а теплоемкость

$$C = \frac{2\pi^2}{5 (\hbar\bar{u})^3} T^3 V. \quad (64,9)$$

¹⁾ Напомним, что в анизотропной среде существует, вообще говоря, три различные ветви спектра звуковых волн, в каждой из которых скорость распространения является функцией направления (см. VII, § 22).

Таким образом, теплоемкость твердого тела при низких температурах пропорциональна кубу температуры (*P. Debye*, 1912)¹). Мы пишем теплоемкость просто как C (не различая C_v и C_p), поскольку при низких температурах разность $C_p - C_v$ есть величина более высокого порядка малости, чем сама теплоемкость (см. § 23; в данном случае $S \propto T^3$, и потому $C_p - C_v \propto T^7$).

Для твердых тел с простой кристаллической решеткой (элементы и простые соединения) закон T^3 для теплоемкости фактически начинает выполняться при температурах порядка десятков градусов. Для тел же со сложной решеткой можно ожидать удовлетворительного соблюдения этого закона лишь при значительно более низких температурах.

§ 65. Твердые тела при высоких температурах

Обратимся теперь к обратному предельному случаю высоких температур (по порядку величины $T \gg \hbar u/a$, a — постоянная решетки). В этом случае можно положить

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T},$$

и формула (64,1) приобретает вид

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}. \quad (65,1)$$

В сумме по α всего $3Nv$ слагаемых; вводим «среднюю геометрическую» частоту $\bar{\omega}$ согласно определению

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha}. \quad (65,2)$$

Тогда для свободной энергии твердого тела получим формулу

$$F = N\varepsilon_0 - 3NvT \ln T + 3NvT \ln \bar{\omega}. \quad (65,3)$$

Средняя частота $\bar{\omega}$, как и \bar{u} , есть некоторая функция от плотности: $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$.

Из (65,3) находим энергию тела $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$:

$$E = N\varepsilon_0 + 3NvT. \quad (65,4)$$

Случай высоких температур соответствует классическому рассмотрению колебаний атомов; естественно поэтому, что формула (65,4)

¹) Напомним, что при наличии «электронных степеней свободы» эти формулы определяют лишь решеточную часть термодинамических величин. Впрочем, даже при наличии электронной части (у металлов) последняя начинает сказываться, например, в теплоемкости лишь при температурах в несколько градусов.