

При этом объем

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP} \left(f - \frac{T}{\Theta} f' \right),$$

а коэффициент теплового расширения

$$\alpha = - \frac{T}{V_0 \Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

Аналогичным образом находим тепловую функцию $W = \Phi - T \partial \Phi / \partial T$ и теплоемкость $C = \partial W / \partial T$:

$$C = - \frac{T}{\Theta} f''.$$

Сравнивая оба выражения (для C и для α), получим следующее соотношение:

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (67,8)$$

Таким образом, в пределах применимости закона соответственных состояний отношение коэффициента теплового расширения к теплоемкости твердого тела не зависит от температуры (*закон Грюнейзена*).

Мы уже упоминали выше, что в твердых телах разница между теплоемкостями C_p и C_v весьма незначительна. В области низких температур это есть общее следствие теоремы Нернста, относящееся ко всем вообще телам. В области высоких температур, находим, воспользовавшись термодинамическим соотношением (16,9),

$$C_p - C_v = - T \alpha^2 V_0^2 \left| \frac{dV_0}{dP} \right|,$$

где $\alpha = \alpha(P)$ — коэффициент теплового расширения (67,6). Мы видим, что разность $C_p - C_v$ пропорциональна T ; это по существу означает, что ее разложение по степеням T/ϵ_0 начинается с члена первого порядка, между тем как разложение самой теплоемкости начинается с нулевого (постоянного) члена. Отсюда следует, что и при высоких температурах у твердых тел $C_p - C_v \ll C$.

§ 68. Сильно анизотропные кристаллы

В конце § 66 было отмечено, что формула Дебая фактически неприменима к кристаллам сложной структуры. Сюда относятся, в частности, сильно анизотропные кристаллические структуры «слоистого» и «цепочечного» типов. Первые можно описать как состоящие из параллельных слоев атомов, причем энергия взаимодействия атомов внутри каждого слоя велика по сравнению с энергией связи соседних слоев. Аналогичным образом цепочечные

структуры построены из сравнительно слабо связанных друг с другом параллельных цепочек атомов. Спектр звуковых колебаний таких кристаллов будет характеризоваться не одной, а несколькими дебаевскими температурами, различными по порядку величины. Закон T^3 для теплоемкости будет иметь при этом место лишь при температурах, малых по сравнению с наименьшей из дебаевских температур; в промежуточных же областях возникают новые предельные законы (И. М. Лифшиц, 1952).

Начнем со случая слоистых структур. Наибольшей жесткостью такая решетка обладает по отношению к колебаниям атомов в плоскости слоев (которую выберем в качестве плоскости xy); жесткости же решетки по отношению к колебаниям слоев как целых друг относительно друга сравнительно очень малы. Эти свойства приводят к характеру зависимости частоты от волнового вектора (закону дисперсии) в трех ветвях спектра звуковых волн, выражающемуся следующими формулами, которые мы выпишем здесь в предположении гексагональной симметрии кристалла:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= U_1^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2, & \omega_2^2 &= U_2^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2, \\ \omega_3^2 &= u_3^2 \kappa^2 + u_4^2 k_z^2 & (\kappa^2 &= k_x^2 + k_y^2), \end{aligned} \quad (68,1)$$

причем $U_1, U_2 \gg u_3, u_4$. Здесь скорости распространения U_1, U_2 относятся к колебаниям атомов в плоскости слоев, u_3 (в ветвях ω_1 и ω_2) — к колебаниям сдвига слоев относительно друг друга, — u_4 — к колебаниям относительного расстояния между слоями¹⁾.

Выражения (68,1), однако, еще недостаточны для исследования тепловых свойств кристалла. Эти выражения представляют собой в действительности лишь первые члены разложения функций $\omega^2(k)$ по степеням волнового вектора. Но ввиду «аномальной» малости некоторых коэффициентов в квадратичных членах этих разложений начинают играть существенную роль также и члены следующего, четвертого порядка²⁾. Для выяснения их вида замечаем, что при

¹⁾ Предположение о гексагональной симметрии кристалла не имеет принципиального значения и сделано лишь с целью придать формулам (68,1) большую определенность. Скорости U_1, \dots, u_4 выражаются через модули упругости λ_{iklm} такого кристалла так:

$$U_1^2 = \lambda_{xyxy}/\rho, \quad U_2^2 = \lambda_{xxxx}/\rho, \quad u_3^2 = \lambda_{xzxz}/\rho, \quad u_4^2 = \lambda_{zzzz}/\rho,$$

где ρ — плотность (эти формулы можно получить из выражений, найденных в задаче к VII, § 23, путем разложения их по степеням модулей $\lambda_{xzxz}, \lambda_{zzzz}$, которые для слоистого кристалла малы по сравнению с модулями $\lambda_{xxxx}, \lambda_{xyxz}$). Указанный в тексте характер колебаний ясен из смысла отдельных компонент тензора λ_{iklm} .

²⁾ Уравнение, определяющее закон дисперсии волн, представляет собой алгебраическое уравнение относительно ω^2 (см. следующий параграф). Поэтому регулярно разлагается по степеням k_x, k_y, k_z именно функция $\omega^2(k)$. Ввиду четности этой функции (см. § 69) разложение содержит лишь члены четных степеней.

полном пренебрежении связью между слоями законы дисперсии волн имели бы вид

$$\omega_1^2 = U_1^2 \kappa^2, \quad \omega_2^2 = U_2^2 \kappa^2, \quad \omega_3^2 = \gamma^2 \kappa^4. \quad (68,2)$$

Частоты ω_1 и ω_2 отвечают продольным колебаниям в плоскости слоев, а частота ω_3 — поперечным колебаниям, представляющим собой в этом случае волны изгиба слоев, рассматриваемых как свободные упругие тонкие пластинки (ср. VII, § 25). Поэтому, пренебрегая в членах четвертого порядка малыми слагаемыми, зависящими от связи между слоями, напишем окончательно закон дисперсии волн в виде

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3^2 \kappa^2 + u_1^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4. \quad (68,3)$$

Будем считать, что $U_1 \sim U_2$, $u_3 \sim u_4$ и введем обозначение для малого отношения $\eta \sim u/U$, характеризующего относительную величину энергии связи между слоями по сравнению с энергией связи между атомами в одном слое. Введем также дебаевскую температуру (точнее — наибольшую из дебаевских температур) как $\Theta = \hbar \omega_m$, где $\omega_m \sim U/a$ — предельная частота «жестких» колебаний (a — постоянная решетки); предельная же частота «мягких» колебаний мала по сравнению с ω_m в отношении η . Наконец, естественно считать, что предельная частота волн изгиба — того же порядка или меньше чем ω_m ; пусть она $\sim \omega_m^1$). В этих условиях выясним характер температурной зависимости теплоемкости кристалла при $T \ll \Theta^2$).

С учетом вклада от звуковых колебаний, свободная энергия тела определяется формулой

$$F = N \varepsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^3 \int \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{\alpha}/T}) \frac{V dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}, \quad (68,4)$$

где суммирование ведется по трем ветвям спектра, а интегрирование — по всей области изменения волнового вектора³⁾.

Если $T \gg \eta \Theta$, то можно пренебречь связью между слоями и соответственно воспользоваться спектром (68,2). Основной вклад в свободную энергию возникает от «изгибной» ветви ω_3 . Ввиду быстрой сходимости при $T \ll \Theta$ интегрирование по $dk_x dk_y$ можно

¹⁾ Другими словами, полагаем, что $\gamma \sim \omega_m a^2 \sim Ua$. Подчеркнем, что коэффициент γ , связанный с «поперечной жесткостью» слоев, не выражается через одни только упругие модули λ_{ijklm} .

²⁾ Высокие же температуры, $T \gg \Theta$, составляют классическую область, в которой теплоемкость $C = \text{const}$.

³⁾ То есть по одной ячейке обратной решетки — см. ниже формулу (71,7).

распространить от $-\infty$ до ∞ . Заменяв его интегрированием по $2\pi k_x dk_x$, путем очевидной подстановки найдем

$$\int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\hbar\gamma k^2/T}) 2\pi k dk = \frac{\pi T}{\hbar\gamma} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-x}) dx.$$

Интегрирование по dk_z (по области $|k_z| \leq k_{z \max} \sim 1/a$) дает зависящий от температуры множитель $\sim 1/a$. В результате найдем, что температурная часть свободной энергии пропорциональна T^2 и соответственно для теплоемкости

$$C \sim T \quad \text{при} \quad \eta\Theta \ll T \ll \Theta. \quad (68,5)$$

При $T \ll \eta\Theta$ в интегралах (68,4) надо писать для $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ их полные выражения (68,4), а интегрирование по всем компонентам \mathbf{k} можно распространить от $-\infty$ до ∞ . Получающаяся таким образом температурная зависимость свободной энергии довольно сложна, но в ней можно выделить еще два предельных случая. Если $T \gg \eta^2\Theta$, то основной вклад снова возникает от ветви ω_3 , причем в ней можно опустить член с k^2 , т. е. писать

$$\omega_3^2 = u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 k^4.$$

Действительно, основную роль в интеграле по $k dk$ играют при этом значения $\hbar\gamma k^2 \sim T$, а тогда $\hbar u_4 k \sim \hbar u (T/\hbar\gamma)^{1/2} \sim T(\eta^2\Theta/T)^{1/2} \ll 1$. Теперь находим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar}{T} \sqrt{u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 k^4} \right) \right] 2\pi k dk dk_z = \text{const} \frac{T^2}{u_4 \gamma},$$

и в результате для теплоемкости

$$C \sim T^2 \quad \text{при} \quad \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta. \quad (68,6)$$

Наконец, при $T \ll \eta^2\Theta$ тем же способом убеждаемся, что в (68,3) можно опустить член с k^4 , после чего мы возвращаемся к звуковому спектру (68,1) с линейной зависимостью ω от величины k , и для теплоемкости получается закон Дебая

$$C \sim T^3 \quad \text{при} \quad T \ll \eta^2\Theta. \quad (68,7)$$

Аналогичным путем можно рассмотреть кристаллы цепочечной структуры (направление цепей выбираем в качестве оси z). В этом случае законы дисперсии в трех ветвях спектра звуковых волн имеют вид

$$\omega_{1,2}^2 = u_{1,2}^2 k^2 + u_3^2 k_z^2 + \gamma^2 k^4, \quad \omega_3^2 = u_3^2 k^2 + U_4^2 k_z^2, \quad (68,8)$$

причем теперь $u_1, u_2, u_3 \ll U_4^1$). В пренебрежении взаимодействием между цепями законы (68,8) сводятся к

$$\omega_{1,2}^2 = \gamma^2 k_2^4, \quad \omega_3^2 = U_4^2 k_2^2;$$

ветвь ω_3 отвечает продольным колебаниям атомов в цепях, а ветви ω_1 и ω_2 — волнам изгиба цепей, рассматриваемых как упругие нити. Полагая $u_1 \sim u_2 \sim u_3$ и снова вводя малый параметр $\eta \sim u/U$ и дебаевскую температуру $\Theta \sim \hbar U/a$, можно получить следующие предельные законы температурной зависимости теплоемкости:

$$\begin{aligned} C &\sim T^{1/2} \text{ при } \eta\Theta \ll T \ll \Theta, \\ C &\sim T^{5/2} \text{ при } \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta, \\ C &\sim T^3 \text{ при } T \ll \eta^2\Theta. \end{aligned} \quad (68,9)$$

§ 69. Колебания кристаллической решетки

В предыдущих параграфах мы рассматривали тепловое движение атомов твердого тела как совокупность нормальных малых колебаний кристаллической решетки. Изучим теперь более подробно механические свойства этих колебаний.

В каждой элементарной ячейке кристалла находится, вообще говоря, по нескольку атомов. Поэтому каждый атом надо определять заданием элементарной ячейки, в которой он находится, и номером атома в ячейке. Положение элементарной ячейки можно задать радиус-вектором \mathbf{r}_n какой-либо определенной ее вершины; этот радиус-вектор пробегает значения

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (69,1)$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — основные периоды решетки (длины ребер элементарной ячейки).

Обозначим смещения атомов при колебаниях посредством \mathbf{u}_s , где индекс s указывает номер атома в ячейке ($s = 1, 2, \dots, \nu$; ν — число атомов в ячейке). Функция Лагранжа кристаллической решетки, как механической системы частиц, совершающих малые колебания вокруг своих положений равновесия (узлов решетки), имеет вид

$$L = \frac{1}{2} \sum_{ns} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{nn}' \\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{si}(\mathbf{n}) u_{s'k}(\mathbf{n}'), \quad (69,2)$$

¹⁾ Здесь снова предположена, для определенности, гексагональная симметрия — на этот раз вокруг направления цепей. Скорости u_1, \dots, U_4 выражаются через модули упругости теми же формулами, которые были приведены в примечании на стр. 227, но теперь модули $\lambda_{xxxx}, \lambda_{xyxy}, \lambda_{xzxz}$ малы по сравнению λ_{zzzz} .