

Рис. 6.2. Зависимость средней энергии осциллятора от температуры при $T < \theta_0$: 1 — классический, 2 — квантовый осциллятор (без учета нулевой энергии)

Температура, при которой начинается быстрый спад теплоемкости и получившая название *характеристической температуры Эйнштейна* (θ_0), очевидно, определяется близостью к $\hbar \omega_0$:

$$\hbar \omega_0 = \kappa_B \theta_0. \quad (6.11)$$

Если положить $\omega_0 = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\kappa_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, то $\theta_0 = 150 \text{ К}$. Реальная температура Эйнштейна зависит от свойств веществ, для большинства твердых тел она порядка 10^2 К , но есть вещества (бериллий, алмаз), у которых θ_0 аномально высока (выше 1000 К). Этот факт связан с тем обстоятельством, что в формулу (6.11) для температуры Эйнштейна входит частота колебаний осциллятора, которую можно для простоты записать в виде [см. (5.24)]:

$$\omega = \omega_{\max} = (4 \beta / M)^{1/2}, \quad (6.12)$$

где β — силовая постоянная, характеризующая силы взаимодействия между атомами, M — масса атома.

Из формулы (6.12) видно, что чем жестче кристалл, т. е. чем крепче «привязаны» атомы к положению равновесия и чем меньше масса атомов, тем выше частота их колебаний, а следовательно, тем выше температура Эйнштейна.

Характеристическая температура θ_0 является одной из важнейших характеристик кристалла. При температурах ниже характеристической $T \ll \theta_0$ необходимо квантовое рассмотрение. При $T \gg \theta_0$ квантование энергии можно не учитывать и рассмотрение вести исходя из обычных классических представлений.

6.3. ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДЕБАЯ

Формула (6.9), полученная Эйнштейном для теплоемкости, находится в хорошем согласии с экспериментом при $T = \theta_0$, но при более низких температурах хорошего согласия уже не на-

$\kappa_B T \ll \hbar \omega$ экспоненциально быстро падает до 0 при температуре, стремящейся к 0, в то время как в соответствии с законом равномерного распределения она падает до нуля линейно (рис. 6.2). Таким образом, модель Эйнштейна действительно хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при низких температурах при надлежащем подборе частоты осциллятора ω .

блюдается. Рассчитанная по Эйнштейну теплоемкость падает с температурой быстрее, чем это имеет место в действительности (рис. 6.3). Эксперимент показал, что теплоемкость, по крайней мере, для диэлектриков, изменяется при низких температурах (при $T \rightarrow 0$) не экспоненциально, а как T^3 .

Расхождение эксперимента с теорией связано с тем, что в модели твердого тела Эйнштейна предполагалось, что каждый отдельно взятый атом совершает гармонические колебания независимо от других атомов с частотой ω . На самом деле атомы в твердом теле не могут колебаться с одной и той же частотой, поскольку они сильно связаны между собой.

Следующий шаг в развитии квантовой теории теплоемкости был сделан Дебаем (1912 г.). Для того, чтобы понять сущность теории Дебая, обратимся к результатам, полученным в гл. 5 для колебаний атомов кристаллической решетки. Колебания сильно связанных между собой атомов мы свели к совокупности слабо связанных волн распространяющихся во всем объеме

кристалла с волновым вектором \vec{k} и частотой $\omega(\vec{k}, s)$. Каждой такой волне или нормальной моде колебаний мы сопоставили гармонический осциллятор, колеблющийся с частотой $\omega(\vec{k}, s)$, в движении которого принимают участие все атомы твердого тела. Средняя энергия каждого такого осциллятора, в соответствии с формулой Планка, равна:

$$\langle E_{\vec{k},s} \rangle = \hbar \omega(\vec{k}, s) [n(\vec{k}, s) + 1/2].$$

Поскольку каждый осциллятор в случае гармонического приближения колеблется независимо от других, то полная энергия колебаний кристалла (тепловая энергия) в общем случае при температуре T , равна сумме энергий $3rN$ не взаимодействующих между собой гармонических осцилляторов (отдельных мод колебаний, формула (5.71)):

$$E = \sum_{s=1}^{3r} \sum_{\vec{k}} \langle E_{\vec{k}} \rangle = \sum_{s=1}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s) / (\pi_B T)} - 1} +$$

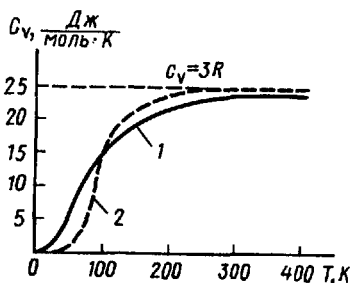


Рис. 6.3. Зависимость теплоемкости от температуры: 1 — экспериментальная кривая, 2 — кривая, рассчитанная по формуле Эйнштейна

$$+ \sum_{s=4}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)} - 1} = \langle E_a \rangle + \langle E_o \rangle, \quad (6.13)$$

$\langle E_a \rangle$ и $\langle E_o \rangle$ — равновесное значение энергии акустических и оптических колебаний решетки:

$$\langle E_a \rangle = \sum_{s=1}^3 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)} - 1} \quad (6.14)$$

$$\langle E_o \rangle = \sum_{s=4}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)} - 1}. \quad (6.15)$$

В формулах (6.14) и (6.15) суммирование производится по всем разрешенным значениям волнового вектора \vec{k} в зоне Бриллюэна в s -й ветви спектра. Непосредственное проведение такого суммирования представляет собой чрезвычайно сложную задачу, но приближенно ее решить можно. Впервые это сделано было Дебаем, который рассматривал твердое тело, состоящее из N одинаковых атомов как сплошную упругую среду, тепловое движение в котором сводится к акустическим колебаниям всевозможных частот распространяющихся упругих волн. Основную идею Эйнштейна Дебай сохранил, дополнив ее предположением о том, что гармонические осцилляторы колеблются с различными частотами, а их энергия также квантована по Планку. Тогда полная тепловая энергия кристалла из N одинаковых атомов будет выражаться формулой (6.14). В формуле

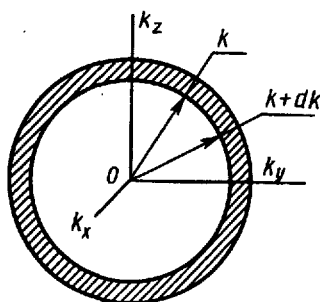
(6.14) заменим суммирование по \vec{k} интегрированием. Это можно сделать, поскольку число разрешенных значений волнового вектора \vec{k} в зоне Бриллюэна [см. выражение (5.67)] очень велико и равно N , т. е. он меняется квазинепрерывно, а значит и частота $\omega(\vec{k})$ меняется квазинепрерывно от 0 до ω_{\max} в акустической ветви (см. рис. 5.15). Тогда

$$E_a = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/(\kappa_B T)} - 1} dN, \quad (6.16)$$

где dN — число нормальных колебаний в интервале от \vec{k} до $\vec{k} + d\vec{k}$ и интегрирование производится по зоне Бриллюэна. Для определения dN в \vec{k} -пространстве выделим слой толщиной $d\vec{k}$, заключенный между сферами радиусов \vec{k} и $\vec{k} + d\vec{k}$ (рис. 6.4).

Объем сферического слоя $dV_{\text{сл}}$ будет равен:

Рис. 6.4. Сферический слой толщиной dk в пространстве волновых чисел.



$$dV_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3} (k+dk)^3 - \frac{4\pi}{3} k^3 \approx 4\pi k^2 dk.$$

Разобьем объем этого слоя на ячейки так, чтобы на объем каждой приходилось одно разрешенное значение k . Мы видели (гл. 5), что число допустимых значений волновых чисел k в интервале (5.67) равно числу элементарных ячеек N в кристалле (в нашем случае просто числу атомов N), при этом разрешенные значения k равномерно распределены в k -пространстве с плотностью $V/(2\pi)^3$ (где $V=N_1 \vec{a} \cdot N_2 \vec{b} \cdot N_3 \vec{c}$ — объем кристалла). Отсюда следует, что в k -пространстве на одно разрешенное значение k будет приходится ячейка объемом

$$dV = dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z = \frac{2\pi}{N_1 a} \cdot \frac{2\pi}{N_2 b} \cdot \frac{2\pi}{N_3 c} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (\text{см. (5.65)}).$$

В сферическом слое объемом $dV_{\text{сл}}$ таких ячеек в одной акустической ветви будет:

$$dN = \frac{dV_{\text{сл}}}{dV} = \frac{4\pi V k^2 dk}{8(\pi)^3} = \frac{V k^2 \cdot dk}{2\pi^2}. \quad (6.17)$$

В модели Дебая предполагается, что скорость звука одинакова для всех длин волн и не зависит от направления поляризации, т. е. для трех акустических ветвей справедлив линейный закон дисперсии

$$\omega(\vec{k}, s) = v_s^{\text{зв}} k \quad (s=1, 2, 3), \quad (6.18)$$

где $v_s^{\text{зв}}$ — скорость звука, константа. Тогда

$$k^2 dk = \frac{1}{(v_s^{\text{зв}})^3} \omega^2 d\omega \quad (6.19)$$

и, следовательно, число нормальных колебаний в интервале между ω и $\omega + d\omega$ равно

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(v_s^{\text{зв}})^3} \omega^2 d\omega. \quad (6.20)$$

Отношение

$$\frac{dN}{V d\omega} = \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 (v_s^{zv})^3} \quad (6.21)$$

представляет собой плотность мод колебаний решетки одной из поляризаций, т. е. число нормальных мод колебаний, соответствующих единичному интервалу частоты кристалла единичного объема. Функция $\rho(\omega)$ в литературе также называется *спектральной функцией распределения частот*.

Поскольку в твердом теле возможны три типа акустических колебаний — одно продольное со скоростью звука v_l и два поперечных со скоростью звука v_t (в изотропном случае скорости обеих поперечных мод одинаковы), то спектральная функция распределения в интервале $d\omega$ в силу того, что плотность всех мод равна сумме плотностей отдельных мод, определяется выражением

$$G(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_l^3} + \frac{2\omega^2}{2\pi^2 v_t^3} = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}, \quad (6.22)$$

где v_s , определяемая условием

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right], \quad (6.23)$$

есть скорость звука, усредненная по кристаллографическим направлениям и типам колебаний.

Используя (6.22), запишем формулу (6.16) для E_a в виде

$$\int_0^{\omega_D = v_s \kappa_D} V G(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / (k_B T)} - 1} d\omega. \quad (6.24)$$

В (6.24) Дебай заменил интегрирование по первой зоне Бриллюэна интегрированием по сфере радиуса κ_D , выбираемой таким образом, чтобы эта сфера содержала ровно N разрешенных значений волновых векторов \vec{k} . Это означает, что ее радиус определяется выражением

$$\frac{4\pi}{3} \kappa_D^3 = N \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (6.25)$$

где $(2\pi)^3/V = dV$ — объем k -пространства, приходящийся на один разрешенный волновой вектор. Тогда

$$\kappa_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (6.26)$$

Если $N/V = 10^{23} \text{ см}^{-3}$, то $\kappa_D = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, что по порядку величины совпадает с размерами зоны Бриллюэна, а минимальная длина волны $\lambda_D = 2\pi/\kappa_D = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ имеет порядок постоянной кристаллической решетки a . В решетке не могут распространяться волны с $\lambda < 2a$, и максимальная или *дебаевская частота колебаний*, по которой берется интеграл в (6.16), в этой модели

$$\omega_D = v_s \cdot \kappa_D \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}. \quad (6.27)$$

При сделанных Дебаем предположениях спектральная функция распределения для всех частот будет описываться выражением

$$G(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2 = A \omega^2 & (\text{при } \omega \leq \omega_D), \\ 0 & (\text{при } \omega > \omega_D), \end{cases} \quad (6.28)$$

что в сумме дает

$$\int_0^{\omega_{\max}} G(\omega) d\omega = 3N.$$

В (6.28) $A = 3/(2\pi^2 v_s^3)$ не зависит от частоты и является постоянной.

На рис. 6.5 приведено сравнение спектральных функций в дебаевском и эйнштейновском приближениях.

Формула (6.24) для любых температур при известной функции распределения (6.28) будет иметь вид:

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)} - 1}. \quad (6.29)$$

При вычислении интеграла в выражении (6.29) удобно ввести новые переменные:

$$x = \hbar\omega/(\kappa_B T); \quad \Theta_D = \hbar\omega_D/\kappa_B. \quad (6.30)$$

Тогда

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \left(\frac{\kappa_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.31)$$

Используя выражения (6.26), (6.27) и (6.30), запишем формулу (6.31) в виде:

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9N\kappa_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3N\kappa_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right). \quad (6.32)$$

Выражение (6.32) носит название *интерполяционной формулы Дебая*, а

$$D(\Theta_D/T) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (6.33)$$

называют *функцией Дебая*. Формула (6.32) интересна тем, что энергия, а следовательно, и теплоемкость C_V при всех темпера-

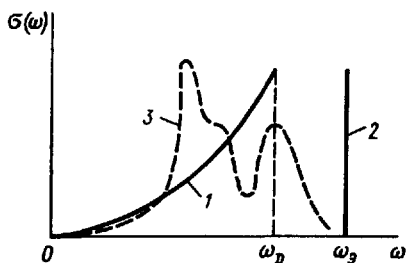


Рис. 6.5. Зависимость $G(\omega) = f(\omega)$: 1 — приближение Дебая, 2 — приближение Эйнштейна, 3 — истинный спектр колебаний решетки (качественно)

температура Эйнштейна, зависит от свойств вещества. Для большинства твердых тел она равна 100—400 К, хотя для таких веществ как бериллий ($\Theta_D = 1440$ К) и алмаз ($\Theta_D = 2230$ К) она аномально высока, что хорошо объясняется, как мы видели, повышенной «жесткостью» межатомных связей. Функцию Дебая $D(\Theta_D/T)$ явно вычислить нельзя, но аналитические выражения для энергии и теплоемкости можно получить в предельных случаях низких и высоких температур.

Высокие температуры $\hbar\omega \ll \kappa_B T$ или $x \ll 1$ [формула (6.32)]. В этом случае в подынтегральном выражении мы можем разложить в ряд знаменатель $e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$, тогда (6.32) запишется так

$$E = \langle E_a \rangle = 9 N \kappa_B \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3 N \kappa_B T = 3 R T. \quad (6.34)$$

Следовательно, теплоемкость равна:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 R,$$

т. е. она не зависит от температуры и соответствует закону Дюлонга и Пти.

Низкие температуры: $\hbar\omega \gg \kappa_B T$, или $x \gg 1$. В этом случае в формуле (6.32) пределы интегрирования от 0 до Θ_D/T можно заменить пределами от 0 до ∞ , поскольку такая замена не изменит существенно образом величины интеграла, который может быть вычислен:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (6.35)$$

турах выражаются через один параметр Θ_D , называемый *характеристической температурой твердого тела*, или температурой Дебая. Ее физический смысл в том, что величина $\kappa_B \Theta_D = \hbar \omega_D$ представляет максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки. Оценка величины Θ_D по формуле (6.30) с учетом результата (6.27) для $\omega_D = 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ показывает, что $\Theta_D = 100$ К. Температура Дебая, так же как и темпе-

Тогда энергия акустических колебаний будет:

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9 N \kappa_B \Theta_D \pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 = \frac{3 \pi^4 N \kappa_B \Theta_D}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4. \quad (6.36)$$

Формула (6.36) является точной при низких температурах, где она правильно описывает зависимость энергии E от температуры законом T^4 . Теплоемкость при низких температурах, как это следует из (6.36), описывается кубическим законом (T^3):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{12 \pi^4 N \kappa_B}{5 \Theta_D^3} T^3 = \gamma_D T^3. \quad (6.37)$$

Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными в узком интервале температур вблизи 0 К. При более высоких температурах ($T < \Theta_D$) такого хорошего согласия уже не наблюдается. Это связано с тем, что при выводе формулы (6.32) для энергии были сделаны достаточно большие упрощения. В частности, задачи решались в гармоническом приближении, когда спектр колебаний можно разделить на независимые моды, что в реальных условиях, по крайней мере при высокой температуре, не может иметь места. Спектральная функция распределения $G(\omega)$ была выбрана такой, что она существенно отличается от истинной функции распределения (кривые 1 и 3 на рис. 6.5), ни чем не обоснован резкий обрыв функции на частоте ω_D . Использование истинного вида функции $G(\omega)$, обычно вычисляемого на ЭВМ, приводит к хорошему совпадению вычисленных и экспериментальных данных в широком интервале температур.

До сих пор все наши рассуждения касались лишь акустических колебаний решетки, элементарные ячейки которой примитивны. В случае решеток с базисом необходимо в формуле для тепловой энергии, кроме вклада акустических колебаний учесть вклад оптических колебаний [см. формулы (6.13) и (6.15)]. Мы видели (см. рис. 5.15), что частота оптических колебаний слабо зависит от волнового вектора, поэтому к оптическим колебаниям лучше всего применима модель Эйнштейна, в которой всем модам колебаний приписывается одна и та же частота ω_0 . В этом приближении каждая i -я оптическая ветвь вносит в тепловую энергию вклад:

$$E_i = \frac{(N/r) \bar{h} \omega_0}{e^{\bar{h} \omega_0 / (\kappa_B T)} - 1}. \quad (6.38)$$

Множитель N/r равен полному числу состояний в каждой ветви спектра, N — число элементарных ячеек, r — число атомов, приходящихся на элементарную ячейку. В общем случае имеется ($3r-3$) оптических ветвей, поэтому в удельной теплоемко-

сти, обусловленной акустическими колебаниями, появится дополнительный член [ср. с формулой (6.13)]

$$c_{\nu}^{\text{опт}} = (3r-3) \frac{N}{r} \kappa_B \frac{[\hbar \omega_0 / (\kappa_B T)]^2 e^{\hbar \omega_0 / (\kappa_B T)}}{(e^{\hbar \omega_0 / (\kappa_B T)} - 1)^2}, \quad (6.39)$$

который при температуре много большей температуры Эйнштейна ($T \gg \theta_0$), когда возбуждены все моды оптических колебаний, дает постоянный, не зависящий от температуры вклад в теплоемкость. При температурах $T \ll \theta_0$ вклад оптических колебаний в теплоемкость экспоненциально исчезает и при очень низких температурах, близки к абсолютному нулю, оптические колебания можно вообще не учитывать, поскольку они не возбуждаются (см. гл. 5) и не дают вклада в тепловую энергию решетки.

6.4. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ОСНОВАННОЙ НА ПРЕДСТАВЛЕНИИ О ФОНОНАХ

Коллективные движения атомов в кристалле, как мы видели в гл. 5, представляют собой звуковые волны, а соответствующие им возбуждения — кванты звука или фононы, энергия которых равна $E = \hbar \omega$, а импульс p связан с волновым числом k обычным соотношением для свободных частиц $p = \hbar k$. Энергия и импульс фонона с учетом выражения типа (6.18) связаны соотношением

$$E = p v_s, \quad (6.40)$$

где v_s определяется условием (6.23).

Для определения плотности состояний $G(\omega)$ фононов, т. е. числа фононов, энергия которых заключена в интервале от E до $E + dE$, поступим следующим образом. В p -пространстве выделим слой, заключенный между сферами радиуса p и $p + dp$ (ср. рис. 6.4 для k -пространства). Объем сферического слоя

$$dV_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3} (p + dp)^3 - \frac{4\pi}{3} p^3 \approx 4\pi p^2 dp.$$

Разобьем p -пространство на фазовые ячейки объемом $(2\pi \hbar)^3/V$ (V — объем кристалла). Тогда в сферическом слое таких ячеек будет

$$dz = G(E) dE = \frac{3 \cdot 4\pi p^2 V dp}{(2\pi \hbar)^3}. \quad (6.41)$$

Множитель 3 в (6.41) учитывает три возможные поляризации