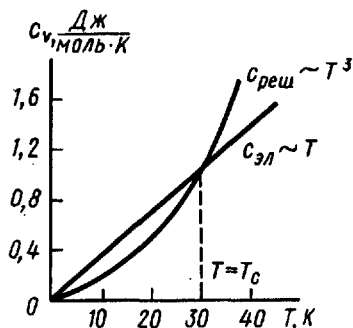


Рис. 6.13. Вблизи ОК теплоемкость электронного газа выше теплоемкости решетки: T_c — температура, при которой $C_{реш} = C_{эл}$



вклад в теплоемкость электронов. Эта температура примерно равна

$$T_c \approx 1/10 \Theta_D. \quad (6.78)$$

6.6. ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При рассмотрении колебаний атомов кристаллической решетки, а также теплоемкости твердых тел, связанной с этими колебаниями, предполагалось, что силы, действующие между атомами, упругие и атомы совершают гармонические колебания с малыми амплитудами около их средних положений равновесия. Это позволило разделить весь спектр колебаний на независимые моды, рассчитать в этом приближении тепловую энергию кристалла и получить формулу для теплоемкости, хорошо описывающую ее поведение при низких и высоких температурах. Однако для объяснения ряда явлений, таких, например, как тепловое расширение твердых тел и теплопроводность, сделанных предположений уже недостаточно и необходимо принимать во внимание тот факт, что силы взаимодействия между атомами в решетке не совсем упругие, т. е. они зависят от смещения атомов из положения равновесия не линейно, а содержат ангармонические члены второй и более высоких степеней, влияние которых возрастает с ростом температуры.

Прежде всего покажем, что, если бы силы, удерживающие атом в состоянии равновесия, линейно зависели от его смещения, то тепловое расширение отсутствовало бы вовсе, т. е. размеры твердого тела не зависели бы от температуры.

Рассмотрим простую модель двух атомов, расположенных по соседству. Допустим, что между этими атомами имеет место упругая сила взаимодействия. Тогда линейной зависимости силы от смещения x атома из положения равновесия при $x = x_0$ будет соответствовать параболический ход потенциальной энергии (рис. 6.14):

$$U(x) = C x^2 / 2 = \beta x^2, \quad (6.79)$$

где $C = 2\beta$ — коэффициент квазиупругой силы,

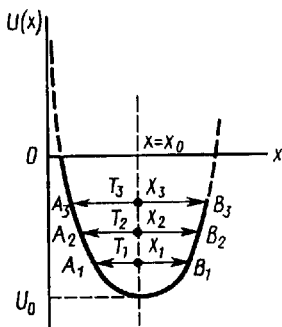


Рис. 6.14. Зависимость потенциальной энергии от смещения атома. Учтен только гармонический член; $T_1 < T_2 < T_3$

колебаний атомов и остается равным x_0 при любой температуре.

Этот качественный результат элементарно можно получить и математически. В самом деле, вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину x , согласно Больцману, составляет

$$P(x) = A e^{-u(x)/(\kappa_B T)} \quad (6.81)$$

Тогда, по определению среднего, среднее смещение

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx} = 0, \quad (6.82)$$

поскольку при любом нечетном n

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx = 0.$$

Таким образом, расстояние между атомами, совершающими гармонические колебания, при нагревании не изменяется, так как их среднее смещение $\langle x \rangle = 0$, а следовательно, и тепловое расширение должно отсутствовать, что противоречит реальной ситуации. Все твердые тела от нагревания расширяются. Относительная величина этого расширения на один градус для большинства твердых тел порядка 10^{-5} . В таблице 6.1 приведены значения коэффициентов линейного расширения для некоторых изотропных веществ. (*Данные взяты из справочника «Таблицы физических величин» под редакцией академика И. К. Киконова, Атомиздат, 1976.)

Тепловое расширение решетки или изменение равновесного

$$F(x) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -Cx. \quad (6.80)$$

Как видно из рис. 6.14, при температуре T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\langle x_1 \rangle = x_0$, при T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 со средним значением $\langle x_2 \rangle = x_0$ и т. д. Поскольку кривая потенциальной энергии симметрична относительно прямой $\langle x \rangle = x_0$, то среднее межатомное расстояние $\langle x \rangle$ не зависит от амплитуды колебаний атомов и остается равным x_0 при любой температуре.

Таблица 6.1. Температурные коэффициенты линейного расширения (при комнатной температуре)

Вещество	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Вещество	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Вещество	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
Li	56	Ge	5,8	Ag	19
B	2	Fe	12	Cd	32,5
Cu	16,6	Co	12	Au	14
Ga	18				

объема V_0 при изменении температуры, характеризуемого температурным коэффициентом объемного расширения $\beta' = dV/(V_0 dT)$, обусловлено асимметрией взаимодействия между атомами, вызванной тем, что сила отталкивания возрастает быстрее при сближении атомов, чем сила притяжения при их удалении друг от друга. Это приводит к непараболическому виду кривой потенциальной энергии взаимодействия (рис. 6.15). При T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\langle x_1 \rangle$ (рис. 6.15). При более высокой температуре T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 , со средним значением $\langle x_2 \rangle > \langle x_1 \rangle$ и т. д. Так как $\langle x_1 \rangle < \langle x_2 \rangle < \langle x_3 \rangle$, то твердое тело с повышением температуры расширяется.

В расчетах коэффициента теплового расширения факт асимметрии учитывается введением в формулу для потенциальной энергии взаимодействия ангармонических членов. Это делается так. Поскольку при колебаниях решетки ее атомы испытывают небольшие отклонения от положений равновесия, то энергию раскладывают в ряд, ограничиваясь членами до четвертого порядка включительно:

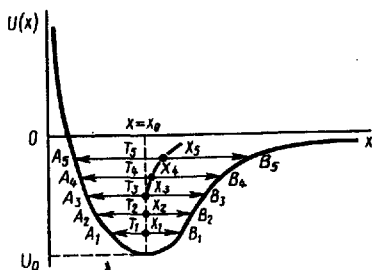
$$U(x) = -U_0 + \beta x^2 - g x^3 + \dots, \quad (6.83)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dx^2} \right)_{x=x_0}, \quad g = -\frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dx^3} \right)_{x=x_0}$$

Для расчета $\langle x \rangle$ представим экспоненту в формуле (6.81) в виде

Рис. 6.15. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами с учетом ангармонических членов; $T_1 < T_2 < T_3$



$$e^{-U/(\kappa_B T)} = (e^{U_0/(\kappa_B T)}) (e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)}) \left[1 + \frac{g x^3}{\kappa_B T} \right]. \quad (6.84)$$

В формуле (6.84) экспонента, соответствующая ангармоническому члену, разложена в ряд

$$e^{g x^3/(\kappa_B T)} \approx \left(1 + \frac{g x^3}{\kappa_B T} \right).$$

Используя формулы (6.82) и (6.74), найдем $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle =$$

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx + [g/(\kappa_B T)] \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx + [g/(\kappa_B T)] \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx}.$$

В (6.85) (6.85)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx = 0 \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx = 0$$

ввиду нечетности подынтегральной функции, а

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx = \left(\frac{\pi \kappa_B T}{\beta} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx =$$

$$= \frac{3 \pi^{1/2}}{[4\beta/(\kappa_B T)]^{3/2}}.$$

Окончательно для среднего расстояния между атомами получим выражение:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4\beta^2} \kappa_B T. \quad (6.86)$$

Таким образом, при учете ангармонических членов в формуле для потенциальной энергии при повышении температуры увеличивается не только амплитуда колебаний атомов, но также происходит увеличение средних расстояний между ними, что ведет к расширению твердого тела.

Воспользовавшись формулой (6.86), легко вычислить коэффициент линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3 \kappa_B g}{4\beta^2 x_0}, \quad (6.87)$$

т. е. температурный коэффициент теплового расширения для данного вещества является постоянной величиной и пропорционален коэффициенту ангармоничности g .