

решетки, который заключен между сферами с радиусами k и $k + dk$, т. е. отношению объема такого зазора к объему ячейки:

$$dZ(k) = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2 dk}{\pi^3/L^3} = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}, \quad (53.7)$$

где $V = L^3$ — объем сосуда.

Для электронов (и вообще частиц со спином 1/2) выражение (53.7) следует удвоить, так как каждой пространственной волновой функции в этом случае соответствуют два спиновых состояния с противоположно ориентированными спинами. Для фотонов выражение (53.7) следует также удвоить, чтобы учесть возможность двух взаимно перпендикулярных поляризаций. В этих случаях

$$dZ_{\text{эл}}(k) = dZ_{\Phi}(k) = (V k^2/\pi^2) dk. \quad (53.8)$$

Последняя формула, конечно, не может быть обоснована с помощью уравнения (53.1), так как уравнение Шредингера для фотонов неприменимо. Однако она уже была выведена нами с помощью уравнений Максвелла при рассмотрении вопросов теплового излучения (см. т. IV, § 117).

От волновых чисел можно перейти к импульсам, пользуясь формулой $p = \hbar k$ и, следовательно, $dp = \hbar dk$. В этих переменных

$$dZ_{\text{эл}}(p) = dZ_{\Phi}(p) = (V p^2/\hbar^3\pi^2) dp. \quad (53.9)$$

Можно также в качестве переменной принять энергию частицы \mathcal{E} . Однако из-за различной связи энергии с импульсом в этом случае получаются различные выражения для электронов и для фотонов. Для электронов $\mathcal{E} = p^2/2\mu$,

$$dZ_{\text{эл}} = (V \sqrt{2\mu^3 \mathcal{E}}/\pi^2 \hbar^3) d\mathcal{E}. \quad (53.10)$$

Для фотонов $p = \mathcal{E}/c$,

$$dZ_{\Phi} = (V \mathcal{E}^2/\pi^2 c^3 \hbar^3) d\mathcal{E}. \quad (53.11)$$

§ 54. Теория Дебая теплоемкости твердых тел

1. Как было показано в т. II (см. §§ 69 и 85 указанного тома), применение квантовой теории позволило Эйнштейну уже в 1906 г. дать принципиальное объяснение падения теплоемкости твердых тел вблизи абсолютного нуля температур. Эйнштейн рассматривал твердое тело как совокупность N независимых частиц (гармонических осцилляторов), колеблющихся около положений равновесия с одной и той же частотой ω . Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, в этом случае определяется формулой Планка

$$\bar{\epsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (54.1)$$

в которой опущен член $\hbar\omega/2$, представляющий нулевую энергию осциллятора. Этот член надо учитывать в тех вопросах, когда существенна амплитуда колебаний, например в вопросе о зависимости рассеяния рентгеновских лучей от температуры. Но в вопросе о теплоемкости нулевая энергия роли не играет, поскольку она не зависит от температуры. По этой причине она и опускается в дальнейшем.

При высоких температурах формула (54.1) переходит в классическое выражение $\bar{e} = kT$, а потому в вопросе о теплоемкости приводит к закону Дюлонга и Пти. При низких температурах формула, полученная Эйнштейном, дает убывание теплоемкости с температурой, причем теплоемкость стремится к нулю в согласии с тем, что требует эмпирически установленная теорема Нернста. Однако согласие теории с опытом получается только качественное. Так, по формуле Эйнштейна вблизи абсолютного нуля теплоемкость твердого тела должна убывать с температурой по экспоненциальному закону, тогда как опыт приводит к более медленному убыванию по степенному закону. Можно было думать, что такое расхождение теории с опытом связано не с принципиальными недостатками теории, а обусловлено грубостью примененной модели твердого тела. В теории Эйнштейна осцилляторы считаются независимыми. Но будет гораздо ближе к действительности, если их рассматривать связанными. В таком случае в теле возбудится не колебание с одной частотой, а получится целый спектр частот ω_i . Число этих частот равно $3N$, т. е. числу степеней свободы N частиц, из которых состоит тело (конечно, среди этих частот могут быть и совпадающие).

Если твердое тело рассматривать как систему N связанных частиц, совершающую нормальные гармонические колебания, то его средняя энергия определится по формуле

$$\bar{\mathcal{E}} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{e}_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1}.$$

Число нормальных колебаний с частотами меньше ω , конечно, дискретное, но оно очень велико и может быть аппроксимировано непрерывной функцией $Z(\omega)$. Число нормальных колебаний в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$ тоже очень велико, но может рассматриваться как дифференциал $dZ(\omega)$ той же функции. В указанном приближении предыдущую формулу можно заменить на

$$\bar{\mathcal{E}} = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} dZ(\omega), \quad (54.2)$$

в которой ω_{\max} означает максимальную частоту нормальных колебаний. Она определяется из соотношения

$$Z(\omega_{\max}) = 3N, \quad (54.3)$$

так как общее число нормальных колебаний равно числу степеней свободы $3N$. Таким образом, в квантовой теории задача нахождения средней энергии твердого тела сводится к определению собственных частот нормальных колебаний, тогда как в классической теории этого делать не требуется, так как по этой теории средняя энергия зависит только от общего числа степеней свободы.

2. Вычислением собственных частот колебаний кристаллической решетки применительно к теории теплоемкости занимались Борн и Карман (1881—1963). Это — очень трудная задача. Однако в вопросе о теплоемкости твердых тел при низких температурах она может быть сильно упрощена, что и было сделано Дебаем. Рассмотрим среднюю энергию осциллятора \bar{e} , определяемую планковской формулой (54.1) как функцию абсолютной температуры T . Для этого представим эту формулу в виде

$$\bar{e} = kT \frac{x}{e^x - 1}, \quad (54.4)$$

где введена безразмерная переменная $x = \hbar\omega/kT$. График этой функции представлен на рис. 94. Из него видно, что в выражении (54.2) для средней энергии тела существенны члены, соответствующие только *низким частотам* нормальных колебаний. Им соответствуют длины волн, большие по сравнению с *постоянной* кристаллической решетки. Это позволяет отвлечься от атомистической структуры тела и рассматривать нормальные колебания в нем как стоячие инфразвуковые волны в упругой сплошной среде. Это — те же волны, которые вызывают тонкую структуру спектральных линий при молекулярном рассеянии света (эффект Мандельштама — Бриллюэна, см. т. IV, § 99).

Таким образом, существенные низкие собственные частоты тела могут быть вычислены методами *теории упругости*, в которой среда считается *сплошной*.

Выражение для $dZ(\omega)$ может быть найдено из дифференциальных уравнений теории упругости совершенно так же, как была выведена формула (53.7) для такой же величины в случае волн де Броиля. При этом надо только принять во внимание, что в твердом теле могут распространяться как *продольные*, так

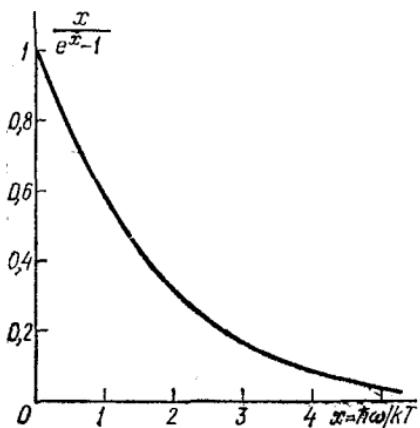


Рис. 94

и поперечные звуковые волны. В одном и том же направлении может распространяться только одна продольная звуковая волна определенной частоты. Поэтому для продольных волн формула (53.7) может быть сохранена без изменений (разумеется, с заменой фазовой скорости волн де Броиля на скорость звука). Поперечных же волн, распространяющихся с той же частотой и в том же направлении, может быть две. Поэтому в этом случае выражение (53.7) надо удвоить. Таким образом,

$$dZ(\omega) = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_{\parallel}^3} + \frac{2}{c_{\perp}^3} \right) = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}, \quad (54.5)$$

где V — объем тела, c_{\parallel} — скорость продольных, а c_{\perp} — поперечных звуковых волн. Величина же c есть некоторая «средняя скорость», определяемая соотношением

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_{\parallel}^3} + \frac{2}{c_{\perp}^3}. \quad (54.6)$$

В этом выводе не учтена анизотропия упругих свойств кристаллов, проявляющаяся даже для кристаллов кубической системы. Тело считалось изотропным, и его упругие свойства характеризовались двумя постоянными, за которые, в частности, можно принять обе скорости звука c_{\parallel} и c_{\perp} . Но учет анизотропии малосуществен и вряд ли оправдан в рамках приближенного метода Дебая..

3. Средняя энергия кристалла, согласно (54.2), будет равна

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}, \quad (54.7)$$

или, вводя прежнее обозначение $x = \hbar\omega/kT$, а также $x_{\max} = \hbar\omega_{\max}/kT$,

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{3Vk^4 T^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (53.8)$$

Для низких температур подынтегральное выражение при высоких частотах ($x \gg 1$) очень мало. В этом случае точное определение верхнего предела x_{\max} несущественно и его можно принять равным бесконечности, т. е.

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{3Vk^4 T^4}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (54.9)$$

Входящий сюда интеграл в точности совпадает с тем, который встречался при выводе закона Стефана — Больцмана из

формулы Планка (см. т. IV, § 118). Он равен

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (54.10)$$

Таким образом, при низких температурах ($x_{\max} \gg 1$)

$$\bar{\mathcal{E}} = DT^4, \quad (54.11)$$

где

$$D = V\pi^2 k^4 / (10c^3 \hbar^3). \quad (54.12)$$

Для теплоемкости тела получаем

$$C_V = (\partial \bar{\mathcal{E}} / \partial T)_V = 4DT^3. \quad (54.13)$$

Таким образом, теплоемкость кристаллической решетки вблизи абсолютного нуля температур меняется пропорционально третьей степени температуры. Это — закон кубов, теоретически найденный Дебаем. Согласно этому закону при $T = 0$ теплоемкость обращается в нуль в согласии с теоремой Нернста. Закон кубов Дебая, вообще говоря, хорошо согласуется с опытом (см., впрочем, пункт 5 настоящего параграфа). Конечно, надо помнить, что формула (54.11), как и закон кубов, относится только к теплоемкости кристаллической решетки. В случае металлов к теплоемкости решетки надо добавить теплоемкость свободных электронов, которая меняется пропорционально первой степени температуры (см. т. II, § 85).

4. Для высоких температур ($\hbar\omega/kT \ll 1$) формула (54.7) с учетом (54.3) приводит к правильному классическому выражению $\bar{\mathcal{E}} = 3NkT$. Этот результат, конечно, не следует из формулы (54.5), которая при высоких частотах неверна. Он является следствием того, что в классическом случае вид спектра частот нормальных колебаний вообще не играет никакой роли — важно только общее число таких колебаний, а оно правильно передается формулой (54.3).

Таким образом, формула (54.7) приводит к правильному результату как в области очень низких, так и в области очень высоких температур. Поэтому ее, как *интерполяционную формулу*, естественно распространить и на промежуточную область температур.

Определим теперь значение ω_{\max} , пользуясь непрерывной моделью тела. На основании формулы (54.3)

$$Z(\omega_{\max}) = \int_0^{\omega_{\max}} dZ(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega_{\max}^3 = 3N,$$

откуда

$$\omega_{\max} = \left(\frac{6\pi^2 c^3 N}{V} \right)^{1/3} = \frac{2\pi c}{a} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (54.14)$$

где a — постоянная решетки, определяемая соотношением $V = Na^3$. Минимальная длина упругой волны, соответствующая максимальной частоте ω_{\max} , равна

$$\lambda_{\min} = 2\pi c/\omega_{\max} = a(4\pi/3)^{1/3} \approx 1,6a. \quad (54.15)$$

Конечно, этот расчет дает только порядок действительных величин ω_{\max} и λ_{\min} , так как для таких коротких волн непрерывная модель твердого тела уже не может дать точные результаты.

Введем «дебаевскую температуру», определяемую формулой

$$T_D = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k} = \frac{2\pi c \hbar}{ka} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}. \quad (54.16)$$

Тогда формулу (54.8) для одного моля можно записать в виде

$$\bar{\mathcal{E}} = 9N_A k T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (54.17)$$

где $R = N_A k$ — универсальная газовая постоянная. Для высоких температур $T \gg T_D$ это выражение переходит в классическую формулу $\bar{\mathcal{E}} = 3RT$, т. е. получается закон Дюлонга и Пти. При температурах, много меньших дебаевской, получается формула (54.11) и закон кубов Дебая. Дифференцируя (54.17) по температуре, получаем интерполяционную формулу Дебая для молярной теплоемкости твердого тела:

$$C_V = 3R \left\{ 12 \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3T_D/T}{e^{T_D/T}-1} \right\}. \quad (54.18)$$

В табл. 6 приведены значения дебаевских температур, вычисленные по формуле (54.16) и найденные из экспериментальной кривой теплоемкости. На рис. 95 представлена теплоемкость как функция отношения T/T_D , вычисленная по формуле (54.18) (сплошная кривая); точки соответствуют экспериментальным данным для Pb, KCl и C (алмаз).

5. Следует заметить, что изложенная теория Дебая справедлива только для кристаллов, построенных из частиц, на внутреннее состояние которых температура практически не оказывает никакого влияния. В этом случае внутреннее строение частиц

Таблица 6

| Вещество | Дебаевская температура T_D , К | |
|----------|---|---|
| | из экспери- ментальной кривой теплоемкости | вычислено по фор- муле (54.16) |
| Алюминий | 398 | 402 |
| Медь | 315 | 332 |
| Серебро | 215 | 214 |
| Свинец | 88 | 73 |
| Алмаз | 1860 | — |

не проявляется в теплоемкости. В большинстве случаев указанному условию удовлетворяют кристаллы, построенные из атомов или ионов, у которых расстояние между нормальным и первым возбужденным уровнями велико по сравнению с kT . Однако у некоторых атомов и ионов нижние энергетические уровни расположены очень близко друг к другу. Например, в кристаллическом сульфате гадолиния нижний энергетический уровень иона гадолиния состоит из восьми подуровней, расстояния между которыми соответствуют в температурной шкале дебаевской

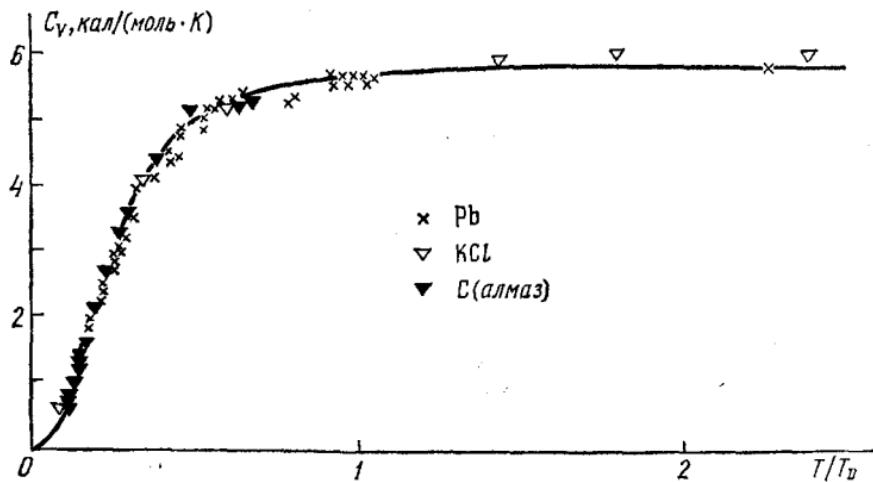


Рис. 95

температуре 1,6 К. При очень низких температурах $T \approx 7$ К появляется добавочная теплоемкость, обусловленная возбуждением указанных подуровней. При столь низких температурах теплоемкость решетки весьма мала по сравнению с этой добавочной теплоемкостью. При $T = 1,6$ К теплоемкость кристалла почти в 500 раз превышает теплоемкость кристаллической решетки. При дальнейшем понижении температуры теплоемкость кристалла, естественно, падает до нуля.

В кристаллах, построенных из сложных молекул, может появиться теплоемкость, связанная с тепловым движением атомов или атомных групп внутри молекулы. В первом приближении можно считать, что колебания молекул внутри решетки не скрываются на их внутреннем состоянии. Тогда теплоемкость кристалла можно представить в виде

$$C = C_{\text{реш}} + C_{\text{внутр.}}$$

Вклад, вносимый в теплоемкость внутренним движением, в некоторых случаях может быть довольно значительным. Например, теплоемкость, связанная с внутренними колебаниями в молекулах бензола, при $T \approx 150$ К составляет около 20 % от теплоемкости решетки и достигает 80 % последней при $T \approx 270$ К.