

стических колебаний, для которых все атомы одной элементарной ячейки колеблются вместе как целое, и $3(m-1)$ оптические ветви, соответствующие внутримолекулярным «внутриячеечным» колебаниям.

2.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Мы уже упоминали (см. гл. 1), что первое качественное объяснение температурной зависимости теплоемкости дал в 1911 г. А. Эйнштейн. Для этого он предположил, что кристалл можно представить в виде совокупности N осцилляторов, колеблющихся независимо с частотой $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/m}$, и что энергия этих осцилляторов может принимать не любые значения, а лишь кратные $h\nu$: $\epsilon = nh\nu$, где h — постоянная Планка и n — любое целое число.

Эйнштейн оформил изложенные выше соображения количественно и вывел формулу для средней энергии осциллятора. Мы приведем здесь эти вычисления, так как они чрезвычайно просты и имеют наглядный физический смысл.

Действительно, предположим, что в соответствии с распределением Больцмана, вероятность $\omega(\epsilon)$ того, что колеблющаяся частица имеет энергию $\epsilon = nh\nu$, пропорциональна $e^{-\epsilon/kT}$, тогда средняя энергия

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} \quad (2.154)$$

или

$$\bar{\epsilon} = - \frac{d}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}. \quad (2.155)$$

Выражение под знаком логарифма есть сумма членов бесконечной геометрической прогрессии со знаменателем $a = e^{-h\nu/kT}$.

Таким образом,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}. \quad (2.156)$$

После логарифмирования и дифференцирования по $1/kT$ получаем окончательно

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.157)$$

Нетрудно из (2.157) получить предельные значения энергии при очень высоких и очень низких температурах. Действительно, при $kT \ll h\nu$ единицей в знаменателе (2.157) можно пренебречь и

$$\bar{\epsilon}_v \approx e^{\frac{-h\nu}{kT}} h\nu;$$

при $kT \gg h\nu$, разлагая экспоненту в знаменателе в ряд и ограничиваясь в разложении двумя первыми членами, получим $\bar{\epsilon} \approx kT$ и, следовательно, энергия грамм-атома твердого тела $\mathcal{E} = 3N\bar{\epsilon} = 3RT$ и теплоемкость $C = d\mathcal{E}/dT = = 3R$ в полном согласии с законом Дюлонга и Пти. Согласно (2.157) энергия грамм-атома твердого тела при любой температуре будет

$$\mathcal{E} = \frac{3N h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2.158)$$

и теплоемкость

$$C = \frac{d\mathcal{E}}{dT} = \frac{3N(h\nu)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} \frac{1}{kT^2}. \quad (2.159)$$

На рис. 1.11 пунктиром построена теоретическая температурная зависимость теплоемкости согласно (2.159); как видно из рисунка, при высоких температурах обе кривые хорошо совпадают, а при низких кривая теоретической теплоемкости убывает более круто, чем это следует из опыта.

Согласно опыту при $T \rightarrow 0$ теплоемкость полупроводников и диэлектриков убывает, как T^3 , в то время как согласно (1.70) она должна убывать экспоненциально. Объяснение этого противоречия принадлежит Дебаю (1912 г.). Дебай обратил внимание на то, что твердое тело нельзя рассматривать как совокупность $3N$ осцилляторов, колеблющихся с одной и той же частотой $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{f/m}$, так как

в твердом теле нет независимых молекул, а все они связаны межмолекулярными силами в единое целое. В соответствии с этим, как было показано в предыдущем параграфе, в твердом теле распространяются упругие волны, длина которых варьируется от $2L$ до $2a$, а частоты — в соответствии с рис. 2.11. Число таких волн равно числу степеней свободы твердого тела, и в первом приближении (если пренебречь их ангармоничностью) эти колебания можно считать независимыми.

Если сохранить гипотезу Эйнштейна о квантованных значениях энергии осцилляторов, но в качестве независимых осцилляторов рассматривать эти волны, то энергию кристалла уже нельзя записать в виде

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_v 3N = \frac{3N h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.160)$$

так как у различных волн частоты, а следовательно, и энергия фононов различны. В этом случае следует провести суммирование по различным частотам:

$$\mathcal{E} = \sum_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} g(\nu_i) \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1}. \quad (2.161)$$

где $g(\nu_i)$ — число колебаний с данной частотой ν_i .

Вычисление и экспериментальное нахождение этой суммы представляет для реальных кристаллов весьма большие трудности, и до настоящего времени оно проделано лишь для небольшого числа простейших структур.

Дебай же, для того чтобы решить задачу в общем виде, пошел на упрощение: заменил кристаллическую решетку непрерывной средой (континуумом) и пренебрег различием в частоте продольных и поперечных колебаний; при этом сумма (2.161) превратилась в интеграл:

$$\mathcal{E} = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} g(\nu) d\nu, \quad (2.162)$$

где $g(\nu) d\nu$ — число колебаний в интервале частот $d\nu$.

Для непрерывной среды можно показать, что $g(\nu) = Av^2 d\nu$, где A — некоторая постоянная*).

Дополнительные трудности возникают при вычислении верхнего предела интегрирования. Нижний предел в данном случае не играет роли; так как $g(\nu) \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow 0$, то $\nu_{\text{мин}}$ можно приравнять нулю. Сложнее обстоит дело с определением $\nu_{\text{макс}}$ и A . Эти трудности можно преодолеть, опираясь на следующие положения: а) при высоких температурах теплоемкость кристалла должна подчиняться закону Дюлонга и Пти: $C = 3R = 3Nk$, а следовательно, при $T \gg \theta$

$$\int_0^{\nu_{\text{макс}}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} g(\nu) d\nu = 3NkT; \quad (2.163)$$

б) общее число степеней свободы грамм-атома должно быть $3N$:

$$\int_0^{\nu_{\text{макс}}} g(\nu) d\nu = 3N. \quad (2.164)$$

Для дебаевской модели так же, как это было сделано выше для модели Эйнштейна, можно ввести температуру Дебая, определив ее равенством $h\nu_{\text{макс}} = k\theta$ (т. е. как температуру, при которой будут возбуждаться самые высокие частоты) или $\nu_{\text{макс}} = k\theta/h$.

Интеграл (2.162) можно превратить в безразмерный, поделив и умножив его на θ^3 и вынеся все постоянные величины за знак интегрирования. После этого выражение (2.162) с учетом (2.163) и (2.164) принимает вид

$$\mathcal{E} = 3NkTD(t), \quad (2.165)$$

*) В одномерной цепочке каждой длине волны соответствуют три колебания с различным направлением поляризации; в трехмерном случае можно вычислить $g(\nu)d\nu$, рассмотрев число фазовых ячеек dN в слое $dp_\Phi = hdq$ фазового пространства для фононов:

$$dN = \frac{4\pi p_\Phi^2 dp_\Phi}{h^3} = 4\pi q^2 dq = \frac{4\pi \nu^2 d\nu}{\omega_\Phi^3}$$

(так как $q = \nu/\omega_\Phi$); таким образом, $g(\nu) = \frac{4\pi}{\omega_\Phi^3} \nu^2 d\nu$ для каждой ветви колебаний, и $A = 12\pi/\omega_\Phi^3$.

где $D(t)$ — так называемая функция Дебая.

$$D(t) = \frac{3}{t^3} \int_0^t \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \text{и} \quad t = \frac{\theta}{T}. \quad (2.166)$$

Выражение (2.166) для любой температуры может быть вычислено приближенно: для $t \ll 1$ (высокие температуры) $D(t) = 1$ и $\mathcal{E} = 3RT$; при $t \gg 1$ (низкие температуры) верхний предел в (2.166) можно заменить на ∞ , при этом:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (2.167)$$

$$\mathcal{E} = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5\theta^3} \quad (2.168)$$

и

$$C = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \approx \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (2.169)$$

в согласии с экспериментальными данными. Результат, полученный Дебаем, имеет простую качественную интерпретацию. На рис. 1.12 представлены энергетический спектр кристалла по Эйнштейну (слева) и по Дебаю (справа). Как уже упоминалось, в модели Эйнштейна при $T < \theta$ вероятность возбуждения осциллятора убывает экспоненциально. Напротив, в модели Дебая, как бы ни была низка температура, всегда найдутся колебания, для которых $h\nu \ll kT$ и, следовательно, энергия которых $\bar{\epsilon} = kT$; число таких колебаний

$$N' \approx \int_0^{kT} 4\pi\nu^2 d\nu = \frac{4\pi}{3} (kT)^3, \quad (2.170)$$

полная энергия кристалла

$$\mathcal{E} \approx \bar{\epsilon} N' \sim T^4 \quad \text{и} \quad C \sim T^3. \quad (2.171)$$

Более детальная экспериментальная проверка теории Дебая показала, что для простейших кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке она дает удовлетворительное согласие с опытом не только при $T \rightarrow 0$, но и в широком интервале температур, из чего можно сделать вывод, что модель Дебая удовлетворительно описывает акустические колебания.

Для кристаллов, содержащих несколько атомов в элементарной ячейке, теория Дебая дает значительно худшее совпадение с опытом. Это и понятно; как видно из рис. 2.12, частота оптических колебаний почти постоянна и, следовательно, их лучше описывать моделью Эйнштейна, чем Дебая. Следовательно, для сложных кристаллов энергию надо представить в виде суммы энергии нулевых колебаний, энергии трех ветвей акустических колебаний, рассчитанной как для непрерывного континуума по Дебаю, и энергии $3(m - 1)$ ветвей оптических колебаний (где m — число атомов в элементарной ячейке, рассчитанной по Эйнштейну):

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + NkT \left[3D\left(\frac{\theta}{T}\right) + \sum_{i=1}^{i=3(m-1)} \frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} \right]. \quad (2.172)$$

Формула (2.172), в которой по существу имеется $3N$ произвольных постоянных (так как ни одна из входящих сюда температур Дебая точно не известна), хорошо согласуется с опытом.

Иногда выходят из положения другим путем — определяют энергию кристалла одной лишь формулой Дебая, но при этом температуру Дебая делают переменной величиной и подбирают θ при каждой температуре таким образом, чтобы теплоемкость, рассчитанная согласно (2.165), соответствовала опытным данным.