

10. ФОНОНЫ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость твердых тел определяется энергией тепловых колебаний частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки. В классической теории эти частицы рассматриваются как независимые частицы, колеблющиеся с одинаковой частотой. Это приводит к независимости молярной теплоемкости от температуры и природы вещества (правило Дюлонга и Пти):

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}, \quad (10.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Однако экспериментально эта зависимость не подтверждается. Качественное и количественное согласие с экспериментом достигается, если рассматривать кристалл в виде N атомов, упруго связанных друг с другом и обладающих $3N$ степенями свободы. Тогда в кристалле могут существовать $3N$ типов простейших коллективных колебаний – мод с энергиями $\varepsilon_i = (n_i + 1/2)\hbar\omega$, где $n_i = 0, 1, 2, \dots, 3N$. Средняя энергия такого осциллятора

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}.$$

Каждой моде можно сопоставить квазичастицу – фонон, обладающую соответствующей энергией $\varepsilon_i = \hbar\nu = \hbar\omega$ и квазиимпульсом $p = \hbar k = \hbar\omega/v_{зв}$, где $v_{зв}$ – скорость звука в кристалле. В случае, когда скорости поперечных (v_{\perp}) и продольных (v_{\parallel}) волн не равны, используют среднюю скорость. Фононы подчиняются статистике Максвелла – Больцмана.

Число фононов с частотами от ν до $\nu + d\nu$

$$dN = \frac{12\pi\nu^2 d\nu}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]} \frac{1}{v_{зв}^3}.$$

Среднее число фононов с энергией ε_i в кристалле

$$\langle N_i \rangle = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}.$$

Энергия кристаллической решетки объемом V

$$E = \frac{3}{2} \frac{\hbar V}{\pi^2 v_{зв}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1},$$

где ω_{\max} – максимальная (дебаевская) частота колебаний,

$$\omega_D = v_{зв} \sqrt[3]{6\pi^2 n}; \quad (10.2)$$

n – количество частиц в единице объема (концентрация), для простых кубических решеток $n = 1/a^3$; a – постоянная решетки.

Характеристическая температура Дебая

$$\theta_D = \hbar\omega_D/k. \quad (10.3)$$

Молярная изохорная теплоемкость кристаллической решетки

$$C_v = dE/dT.$$

При температурах $T \ll \theta_D$

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3. \quad (10.4)$$

При температурах $T \gg \theta_D$ $C_V = 3Nk$, где k – постоянная Больцмана. Если $N = N_A$ (здесь N_A – число Авогадро) $C_V = 3R$.

Пример 1. Молярная изохорная теплоемкость аргона при температуре 4 К равна 0,174 Дж/(моль·К). Определить значение молярной изохорной теплоемкости аргона при температуре 2 К.

Решение. Согласно теории Дебая, теплоемкость кристаллической решетки при низких температурах $T \ll \theta_D$ (квантовая область), пропорциональна кубу термодинамической температуры: $C_V = (12\pi^4 R/5)(T/\theta_D)^3$. При высоких температурах $T \gg \theta_D$ (классическая область) теплоемкость кристаллической решетки описывается законом Дюлонга и Пти (10.1). Поскольку при $T_1 = 4$ К теплоемкость аргона $C_1 = 0,174$ Дж/(моль·К) много меньше, чем 25 Дж/(моль·К), выполняется закон Дебая (10.4), согласно которому $C_1 = (12\pi^4 R/5)(T_1/\theta_D)^3$ и $C_2 = (12\pi^4 R/5)(T_2/\theta_D)^3$. Отсюда $C_2/C_1 = (T_2/T_1)^3$ или $C_2 = C_1(T_2/T_1)^3$. Подставляя числовые данные, получим $C_2 = 0,022$ Дж/(моль·К).

Пример 2. Дебаевская температура кристалла равна 150 К. Определить максимальную частоту колебаний кристаллической решетки. Сколько фононов такой частоты возбуждается в среднем в кристалле при температуре 300 К?

Решение. Дебаевская температура $\theta_D = hv_{\max}/k$, где v_{\max} – максимальная частота колебаний кристаллической решетки; \hbar – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана. Тогда $v_{\max} = k\theta_D/\hbar$. Подставляя числовые значения, получим $v_{\max} = 3,12 \cdot 10^{12}$ Гц. Среднее число фононов с энергией ε_i :

$$\langle N_i \rangle = [\exp(\varepsilon_i/kT) - 1]^{-1},$$

где T – термодинамическая температура кристалла.

Энергия фонона, соответствующая частоте колебаний v_{\max} ,

$$\varepsilon_i = hv_{\max} = k\theta_D.$$

Теперь можно вычислить $\langle N_i \rangle = [\exp(\theta_D/T) - 1]^{-1} = 1,54$.

Пример 3. Одинаковые массы свинца ^{207}Pb и кремния ^{28}Si охлаждают при помощи жидкого гелия (температура кипения при нормальном давлении 4,2 К) от температуры $T_1 = 20$ К до $T_2 = 4,2$ К. Оценить отношение масс жидкого гелия, необходимых для охлаждения свинца и кремния, если известно, что $\theta_D(\text{Pb}) = 95$ К, $\theta_D(\text{Si}) = 645$ К.

Решение. Так как начальная температура много меньше температуры Дебая обоих веществ, то справедливо низкотемпературное приближение. В этой области температур энергии хватает только на возбуждение акустических фононов. Поэтому в выражении для энергии кристалла верхний предел в интеграле можно заменить на бесконечность. Тогда

$$E = \frac{3}{2} \frac{k^4 T^4}{\hbar^3 \pi^2 v_{\text{ЗВ}}^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 k^4}{10 \hbar^3 v_{\text{ЗВ}}^3} T^4,$$

Теплота, отбираемая при охлаждении у тел,

$$\Delta Q = \frac{\pi^2 k^4}{10 \hbar^3 v_{\text{ЗВ}}^3} (T_1^4 - T_2^4) \approx \frac{\pi^2 k^4}{10 \hbar^3 v_{\text{ЗВ}}^3} T_1^4. \quad (10.5)$$

С учетом выражений (10.2) и (10.3) запишем (10.5) в виде

$$\Delta Q = \frac{3\pi^4 N}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 kT.$$

Так как масса кристалла $M = NA$, где A – атомная масса, то

$$\frac{m_{\text{Pb}}}{m_{\text{Si}}} = \left(\frac{A_{\text{Si}}}{A_{\text{Pb}}} \right) \left(\frac{\theta_D(\text{Si})}{\theta_D(\text{Pb})} \right)^3.$$

Подставляя числовые значения, получим $m_{\text{Pb}}/m_{\text{Si}} \approx 42$.

Задачи.

1. Вычислить молярные теплоемкости алмаза и цезия при температуре 200 К. Температура Дебая для алмаза и цезия соответственно равна 1860 и 38 К.
2. Определить удельную теплоемкость рублидия при температуре 3 и 300 К. Температура Дебая для рублидия 56 К.
3. Молярная теплоемкость селена при температуре 5 К равна 0,333 Дж/(моль·К). Какова дебаевская температура селена?
4. Удельная теплоемкость молибдена при температуре 25 К равна 3,47 Дж/(кг·К). Установить дебаевскую температуру молибдена.
5. Найти количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г железа от 10 до 20 К. Температура Дебая для железа 470 К.
6. Какое количество теплоты необходимо для нагревания 1 моль никеля от 5 до 15 К? Температура Дебая для никеля 450 К.
7. Определить энергию нулевых колебаний U_0 охлажденного до затвердевания 1 моль аргона ($\theta_D = 92$ К).
8. Вычислить энергию нулевых колебаний, приходящуюся на 1 г меди с дебаевской температурой $\theta_D = 330$ К.
9. Найти для кристалла с $\theta_D = 150$ К отношение среднего числа фононов с энергией в 2 раза меньшей максимальной к среднему числу фононов с максимальной энергией при температуре 300 К.
10. Определить энергию E фонона в электрон-вольтах, который может возбуждаться в кристалле NaCl с температурой Дебая $\theta_D = 320$ К. Фотон какой длины волны обладал бы такой же энергией?
11. При давлении $p = 1013 \cdot 10^2$ Па аргон затвердевает при $T = 84$ К, $\theta_D(\text{Ar}) = 92$ К. Экспериментально установлено, что при $T_1 = 4$ К молярная теплоемкость аргона $C_1 = 0,174$ Дж/(моль·К). Определить молярную теплоемкость C_2 при $T_2 = 2$ К.
12. Атомная масса серебра $A_{\text{Ag}} = 107,9$; плотность $\rho = 10,5$ г/см³. Оценить максимальное значение p_{max} импульса фонона в серебре.
13. Какое число фононов максимальной частоты возбуждается в среднем при температуре $T = 400$ К в кристалле, дебаевская температура которого $\theta_D = 200$ К?
14. Определить θ_D для Ве, если концентрация $n = 1,23 \cdot 10^{29}$ м⁻³, $v_{\perp} = 8830$ м/с и $v_{\parallel} = 12550$ м/с.
15. Вычислить θ_D для Ag, если концентрация $n = 0,586 \cdot 10^{29}$ м⁻³, $v_{\perp} = 1590$ м/с и $v_{\parallel} = 3600$ м/с.
16. Рассчитать θ_D для Pb, если концентрация $n = 0,328 \cdot 10^{29}$ м⁻³, $v_{\perp} = 700$ м/с и $v_{\parallel} = 2160$ м/с.
17. Определить температуру Дебая для Al, если $v_{\perp} = 3130$ м/с и $v_{\parallel} = 6400$ м/с.
18. Приняв для Ag $\theta_D = 208$ К, установить максимальное значение энергии фонона и среднее количество фононов с этой энергией при $T = 300$ К.
19. В кристалле NaCl при температуре $T = 10$ К теплоемкость единицы объема $C_V = 830 \cdot 10^{-4}$ Дж/(м³·К). Оценить скорость звука в кристалле и его температуру Дебая θ_D . Постоянная решетки NaCl $a = 0,3$ нм.
20. Какова средняя скорость распространения акустических колебаний в алюминии, дебаевская температура которого $\theta_D = 396$ К?
21. Найти максимальную частоту ω_{max} собственных колебаний в железе, если при $T = 20$ К его удельная теплоемкость $C_V = 2,7$ мДж/(кг·К) и $T \ll \theta_D$.
22. Можно ли считать температуры 20 и 30 К низкими для кристалла, теплоемкость которого при этих температурах 0,226 и 0,760 Дж/(моль·К)?
23. При нагревании кристалла меди массой $m = 25$ г от $T_1 = 10$ К до $T_2 = 20$ К ему было сообщено количество тепла $Q = 0,80$ Дж. Найти θ_D для меди, если $\theta_D \gg T_1$ и T_2 .
24. Оценить энергию нулевых колебаний 1 моль алюминия, если межатомное расстояние $a = 0,3$ нм и скорость распространения акустических колебаний $v_{\text{зв}} = 4$ км/с.
25. Каковы максимальные энергия и импульс фонона в меди? $\theta_D(\text{Cu}) = 330$ К.