Лекция 14. Колебания кристаллической решетки. Акустическая и оптическая ветвь колебаний. Фононы. Твердые тела при низких температурах. Твердые тела при высоких температурах. Интерполяционная формула Дебая

14.4. Интерполяционная формула Дебая

Итак, мы видели в предыдущих разделах что вклад в свободную энергию кристалла, связанный с колебаниями решетки при произвольных температурах записывается как

$$F = N\varepsilon_0 + k_B T \sum_{j=1}^{3N\nu} \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega_j / k_B T}\right). \tag{14.4.1}$$

При низких температурах мы переходили от суммирования в (14.4.1) по дискретному спектру частот к интегрированию по сплошному спектру частот, отвечающих акустических колебаниям. При высоких температурах выражение под знаком суммы в (14.4.1) преобразуется таким образом, что для ответа о температурной зависимости свободной энергии F суммирование по частотам в явном виде проводить не надо. Формально, для перехода в (14.4.1) к термодинамическому пределу в промежуточной области температур необходимо знать зависимость частоты ω от волнового числа k не только для акустических, но и для оптических колебаний. Это, однако, довольно сложная задача.

Как впервые показал Дебай в 1912 г., приближенное определение искомой зависимости F и других термодинамических величин от температуры при промежуточных температурах можно достичь интерполяцией. Предположим, что все частоты колебаний твердого тела описываются дисперсионным соотношением для акустических колебаний, но учтем, что число этих частот все же ограничено числом степеней свободы $3N\nu$ и, соответственно существует предельная частота, которую обозначим как ω_m, выше которой колебания вообще отсутствуют. Тогда, вспоминая выражение для спектра звуковых колебаний через среднюю скорость звука $\bar{u}$, для полного числа частот имеем

$$\sum_{j=1}^{3N\nu} \to \int d\Gamma' = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} d\omega\omega^2 = 3N\nu = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 \bar{u}^3}, \tag{14.4.2}$$

откуда предельная частота ω_m определяется как

$$\omega_m = \left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\right)^{1/3} \bar{u}. \tag{14.4.3}$$

Далее, определим связанную с предельной частотой дебаевскую, или характеристическую, температуру T_D стандартным соотношением

$$\hbar\omega_m \equiv k_B T_D, \tag{14.4.4}$$

откуда находим

$$T_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} = \left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\right)^{1/3} \frac{\hbar\bar{u}}{k_B}. \tag{14.4.5}$$

Для большинства твердых тел дебаевская температура T_D оказывается порядка 10^2 К. Так как постоянная решетки a может быть оценена как

$$\frac{N\nu}{V} \sim \frac{1}{a^3}, \tag{14.4.6}$$

то из (14.4.3) и (14.4.5) следуют оценки

$$\omega_m \sim \bar{u}/a, \qquad T_D \sim \frac{\hbar \bar{u}}{k_B a}, \tag{14.4.7}$$

которые показывают, что звуковые частоты удовлетворяют условию $\omega << \omega_m$, а низкие температуры – условию $T << T_D$.

С учетом сказанного выше перепишем выражение (14.4.1) для свободной энергии в виде

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{3Vk_B T}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}\right). \tag{14.4.8}$$

Отметим, что формула (14.4.8) отличается от формулы для случая низких температур тем, что на верхнем пределе интегрирования стоит конечная частота ω_m, а не ∞. Кроме того, мы допускаем теперь произвольные значения температуры T. Формулу (14.4.8) удобно переписать, вводя переменную интегрирования $z \equiv \hbar\omega/k_B T$ и учитывая определение (14.4.5). В итоге получаем *интерполяционную формулу Дебая*

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\nu k_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dz z^2 \ln\left(1 - e^{-z}\right). \tag{14.4.9}$$

Покажем, что она в предельных случаях низких и высоких температур дает правильный результат. В случае низких температур при $T << T_D$ в (14.4.9) можно заменить верхний предел интегрирования на ∞, что и приводит к прежнему выражению свободной энергии для низких температур. В противоположном предельном случае высоких температур при $T >> T_D$, во всем интервале интегрирования имеем $z = \hbar\omega/k_B T < T_D/T << 1$. Здесь удобно вернуться к переменной ω под знаком интеграла, т.е. к выражению (14.4.8). Удерживая под знаком логарифма в (14.4.8) первые два члена разложения $e^{-\hbar\omega/k_B T}$ по $\hbar\omega/k_B T << 1$, получаем

$$F = N\varepsilon_0 + \frac{3Vk_B T}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \ln\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\left(1 - \frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right] \simeq$$

$$\simeq N\varepsilon_0 + \frac{3Vk_B T}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \ln\frac{\hbar\omega}{k_B T} - \frac{3V}{4\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \hbar\omega. \tag{14.4.10}$$

Очевидно, что третье слагаемое в (14.4.10) независит от температуры (это вклад нулевых колебаний в свободную энергию). Второе слагаемое с учетом (14.4.3) можно переписать как

$$\frac{3Vk_B T}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \ln\frac{\hbar\omega}{k_B T} = 3N\nu k_B T \ln\bar{\omega} - 3N\nu k_B T \ln k_B T, \tag{14.4.10}$$

где

$$\ln\bar{\omega} \equiv \frac{3}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \ln\omega. \tag{14.4.11}$$

По форме (14.4.10) совпадает с зависящим от температуры вкладом в свободную энергию при высоких температурах, полученным в предыдущем параграфе. Выражение (14.4.11) для средней частоты вообще отличается от средней частоты, определенной суммированием по спектру акустических и оптических колебаний в случае высоких температур ранее. Однако, численное различие в значениях средних частот не имеет существенного значения; в частности, вовсе не сказывается на выражениях для энергии и теплоемкости.

Найдем энергию и теплоемкость кристалла в области промежуточных температур с помощью интерполяционной формулы в (14.4.9). Для энергии имеем

$$E = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = N\varepsilon_0 - 27N\nu k_B T\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int\limits_0^{T_D/T} dz z^2 \ln\left(1-e^{-z}\right) - 9N\nu \ln\left(1-e^{-T_D/T}\right). \qquad (14.4.12)$$

Интегрируя по частям, получаем

$$E = N\varepsilon_0 + 9N\nu k_B T\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int\limits_0^{T_D/T} dz\frac{z^3}{e^z-1}. \qquad (14.4.13)$$

Для теплоемкости имеем

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 36N\nu k_B\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int\limits_0^{T_D/T} dz\frac{z^3}{e^z-1} - 9N\nu k_B\frac{T_D/T}{e^{T_D/T}-1}. \qquad (14.4.14)$$

Согласно формуле (14.4.14) теплоемкость есть некоторая универсальная функция отношения T_D/T. Другими словами, согласно этой формуле должны быть одинаковыми теплоемкости различных тел, находящихся, как говорят, в соответственных состояниях, т. е. обладающих одинаковыми T_D/T. Формула (14.4.14) (и соответствующая кривая, изображенная на рисунке) достаточно хорошо передает ход теплоемкости с температурой лишь у ряда тел с простыми кристаллическими решетками - большинства элементов и у ряда простых соединений (например, галоидных солей). К телам с более сложной структурой она фактически неприменима; это вполне естественно, поскольку у таких тел спектр колебаний чрезвычайно сложен.