

22. СПЕЦИФИЧНА ТОПЛИНА НА КРИСТАЛИТЕ

С изучаването на закономерностите на специфичната топлина на кристалите - c започва изучаването на динамиката на КР и квантовата теория на трептенето на КР.

Топлоемност или специфична топлина - c :

$$\text{Количеството топлина, необходимо за нагриване на тялото с } 1^\circ\text{K: } c = \frac{dQ}{dt} = \frac{Q}{\Delta t}$$

1. Правило на Дюлонг-Пти за специфичните топлини на химичните елементи в кристално състояние

За много химични елементи в кристално състояние специфичната топлина около и над стайна температура ($\sim 20^\circ\text{C}$), при постоянен обем, отнесена за грам атом, почти не зависи от температурата и има постоянна стойност:

$$c_v = 6 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Таблица 1

Метал	T $^\circ\text{C}$	c_p	c_v	T $^\circ\text{C}$	c_p	c_v	T $^\circ\text{C}$	c_p	c_v
		cal/(deg.mol)			cal/(deg.mol)			cal/(deg.mol)	
Cu	20	5.80	5.65	500	6.7	6.2	1000	7.50	6.50
Ag	20	6.00	5.75	500	6.7	6.0	900	7.30	6.10
Au	20	6.15	5.80	500	6.7	6.0	1000	7.40	6.10
Pt	20	6.10	5.95	500	6.8	6.4	1600	7.45	6.65
Pb	20	6.35	5.90	500	7.3	6.4	—	—	—

2. Правило на Нойман и Коп за специфичните топлини на кристалите на простите химични съединения

За кристалите на простите химични съединения, частта от моларната специфична топлина при постоянен обем, която се пада на даден вид частици от КР (наречена атомна част от моларната специфична топлина на химичното съединение), при стайна температура, е около $6 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Таблица 2

Кристал	NaCl	CuS	AgCl	Ag ₂ S	Pb ₂ O	CuCl ₂
c_v cal/(deg.mol)	12.3	11.9	13.1	18.6	18.5	18.6

3. Температурна зависимост на специфичната топлина на кристалите:

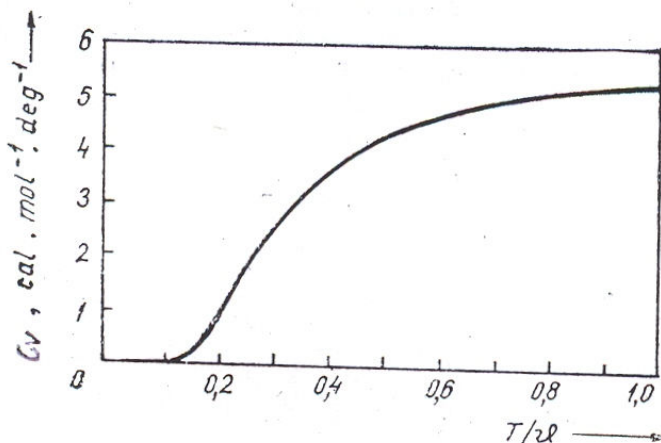
$$c_v = f(T)$$

За много кристали (Be, Si, диамант) $c_v(T_{\text{ст.}}) < 6 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ и едва при $T \gg T_{\text{ст.}}$, $c_v \cong 6 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Експерименталните резултати за c_v показват:

- 1) Специфичната топлина c_v на всички кристали намалява с намаляването на температурата и клони към 0 при $T \rightarrow 0$.

- 2) Зависимостта на атомната специфична топлина на химичните елементи и съединения от температурата има универсален характер.
- 3) Ако се въведе характеристична температура : $\theta = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k}$ - температура на Дебай, то зависимостта на c_v от T/θ за повечето кристали се изразява с една и съща крива – фиг. 1.
- 4)



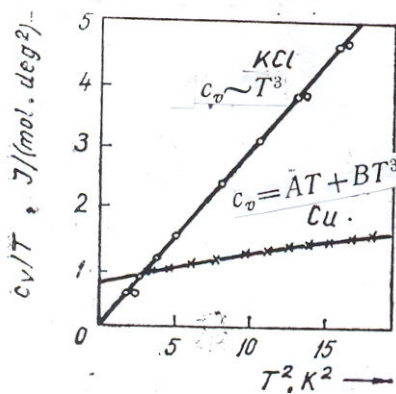
Фиг.1. Универсална зависимост на атомната част на специфичната топлина на кристалите от температурата.

Температура на Дебай за някои вещества е дадена в табл.3.

Таблица 3

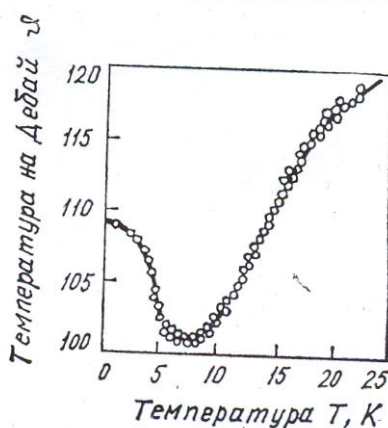
Вещество	θ , К	Вещество	θ , К	Вещество	θ , К
Be	1000	Cu	315	NaCl	281
Mg	290	Ag	215	KCl	227
Zn	250	Au	170	CaF ₂	474
Cd	172	Hg	96	диамант	1860

При някои кристали се наблюдават отклонения от универсалната зависимост $c_v = f(T)$ – фиг.1. Например, при свръхниски температури за някои метали и непроводящи кристали тази зависимост е линейна. На фиг.2 е представена зависимостта за кристалите на KCl и Cu. Линейната зависимост на c_v на металите от температурата при свръхниски температури се обяснява със слабата топлоемност на електронния газ, която при тези температури започва да играе значителна роля.



Фиг.2.

Температура на Дебай не за всички вещества е постоянна величина при ниските температури и има ход, подобен на този за кристала на индия – фиг.3.



Фиг.3. Температурен ход на θ за In.

Особености в хода на $c_v = f(T)$ има и при други кристали – със слоиста и верижна структура, молекулни кристали и полупроводници. Наблюдават се добре изразени пикове, които се свързват с фазови преходи.

В тази лекция няма да разглеждаме особеностите, а обяснението на универсалния характер на $c_v = f(T)$, във връзка с което възниква квантовата теория на трептения на КР и в частност – квантовата теория на специфичната топлина на кристалите.

4. Средна енергия на квантовомеханичен осцилатор

- ✚ Трептения – повтарящите се движения или изменения на състоянието на системата около едно равновесно състояние.
- ✚ Хармонични трептения – трептящата величина се изменя по синусоидален (или косинусоидален) закон.
- ✚ Всеки краен кристал, състоящ се от sN на брой частици (s – брой частици, формиращи базиса на КР, N – брой примитивни ЕК) се характеризира с $3sN$ собствени трептения с определени честоти ω (съответстващи на 1 квазинадлъжна и 2 квазинапречни вълни).
- ✚ В хармонично приближение собствените трептения са независими едни от други и кристалът може да се разглежда като съвкупност от $3sN$ независими осцилатора.

Средната енергия на един осцилатор е \bar{E} :

✚ Според класическата статистическа физика при определена температура T тя е:

$$(1) \quad \bar{E} = kT$$

✚ Според квантовата теория (квантовата механика), енергията на линеен хармоничен осцилатор, с честота ω се квантува по формулата:

$$(2) \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Вероятността осцилаторът да се намира в n – тото състояние е:

$$(3) \quad f = e^{-E_n/kT} \text{ - Закон на Болцман}$$

Средната енергия при термодинамично равновесие на един осцилатор е :

$$(4) \quad \bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT}}$$

Заместваме E_n от (2) в (4):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \cdot e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega/kT}} \quad \hbar\omega/kT = x \\ &= \hbar\omega \cdot \frac{\left[e^{-\frac{1}{2}x} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n \cdot x} \right]}{\left[e^{-\frac{1}{2}x} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot x} \right]} + \frac{1}{2} = \hbar\omega \cdot \left[\frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n \cdot x}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot x}} + \frac{1}{2} \right] \end{aligned}$$

$$(5) \quad \bar{E} = \hbar\omega \cdot \left(-\frac{d}{dx} \cdot \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot x} + \frac{1}{2} \right)$$

$$(6) \quad \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot x} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \text{ - формула за геометрична прогресия}$$

$$(7) \quad -\frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1-e^{-x}} = -\left(1-e^{-x}\right) \frac{(-e^{-x})}{\left(1-e^{-x}\right)^2} = \frac{1}{e^x-1}$$

Заместваме (6) в (5) и като използваме (7) получаваме средната енергия на квантово механичен осцилатор при дадена температура T :

$$(8) \quad \bar{E} = \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

а) При висока температура:

Т.к. $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$, развиваме e^x в ред и се ограничаваме до втория член:

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

Заместваме в (8) и полагаме $\frac{1}{2}\hbar\omega \rightarrow 0$. Получаваме средната енергия на квантово механичен осцилатор от класическата теория:

$$\boxed{\bar{E} = kT}$$

б) При ниска температура:

В сила е ур.(8) и средната енергия на квантово механичен осцилатор \bar{E} намалява много по-бързо от kT . За $T \rightarrow 0$, $\bar{E} \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\omega$.

Членът $\frac{1}{2}\hbar\omega$ от (8) при всички температури, включително и абсолютната нула определя т.нар. **нулев фон на трептенията на кристалната решетка**.

От (2) \Rightarrow средната енергия на хармоничен осцилатор, определена с ур. (8) може да се изменя само на порции: $\varepsilon = \hbar\omega$. Въвежда се понятието фонон, аналогично на връзката между понятията фотон и квант на полето на електромагнитната вълна.

Фонон – квант на полето на трептенията на кристалната решетка.

5. Статистика на фононите

От (8) средната енергия на линеен хармоничен осцилатор може да се разглежда като съставена от нулевата му енергия: $\frac{1}{2}\hbar\omega$ и пълната енергия:

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \hbar\omega = \bar{n} \hbar\omega, \text{ т.е. } \bar{n} \text{ на брой фонони с енергия } \hbar\omega.$$

$$(9) \quad \bar{n} = \left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right)^{-1}$$

Ур. (9) е частен случай от общата формула за разпределение на частиците по енергия в квантовата статистика на Бозе-Айнщайн: при ТД равновесие средният брой частици в състояние с енергия ε_i е:

$$(10) \quad n(\bar{\varepsilon}_i) = \left(e^{\frac{\varepsilon_i - \xi}{kT}} - 1 \right)^{-1}$$

ξ - химичен потенциал на системата.

$\xi = 0$ за фононите и ако $\varepsilon_i = \hbar\omega$, то (10) \rightarrow (9) \Rightarrow Фононите са бозони. $\Rightarrow \bar{n}$ от (9) дава средния брой фонони с честота ω при $T = \text{const.}$, т.е описва разпределението на фононите по енергия.

6. Модел на Айнщайн за специфичната топлина на кристалите.

Кристалната решетка е съвкупност от $3sN$ независими линейни осцилатора с една и съща честота ω .

Вътрешната енергия на кристала при температура T , като пренебрегваме нулевата енергия, е:

$$(11) \quad U = 3sN \cdot \bar{E} = 3sN \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Специфична топлина на кристала при постоянен обем е:

$$(12) \quad c_v = \frac{dU}{dT} = 3ksN \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}$$

Въвеждаме величината $\frac{\hbar\omega}{k} = Q$ с измерение на температура и заместваме в (12):

$$(13) \quad c_v = 3ksN \mathbf{f}\left(\frac{Q}{T}\right), \text{ където}$$

$$(14) \quad \mathbf{f}\left(\frac{Q}{T}\right) = \left(\frac{Q}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{Q}{T}}}{(e^{\frac{Q}{T}} - 1)^2}$$

а) При високи температури: $\frac{Q}{T} \ll 1$, $\mathbf{f}\left(\frac{Q}{T}\right) \approx 1$:

$$c_v = 3skN = 3R, \quad R = kNs$$

$$R = 1,986 \text{ cal/mol.deg}, \quad c_v \approx 6 \text{ cal.deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

б) При ниски температури $\frac{Q}{T} \gg 1$, пренебрегваме 1 в знаменателя на (14):

$$f\left(\frac{Q}{T}\right) = \left(\frac{Q}{T}\right)^2 e^{-\frac{Q}{T}}$$

Следователно при $T \rightarrow 0$, $c_v \rightarrow 0$.

Законът за пропорционалност: $c_v \sim T^3$ при много ниски температури не следва от тази теория, т.к. разглеждаме силно опростено предположение, че всички трептения на кристала представляват линейни осцилатори с една и съща честота ω .