

ТЕОРИЯ И МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ

УДК 372.853

И. А. Мороз

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ В ПЕДАГОГИЧЕСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ

Рассматривается методика преподавания темы «Элементы теории твердых тел» в педагогических университетах.

Ключевые слова: теория конденсированного состояния, кристаллическая решетка, теплоемкость.

Теория конденсированного состояния тел представляет по существу целый раздел физики, развитие которого еще очень далеко от завершения. Поэтому многие авторы учебных пособий по термодинамике и статистической физике и преподаватели мало внимания уделяют рассмотрению вопроса теории конденсированных веществ. Но поскольку вещество в конденсируемом состоянии – это макроскопическая система, которая и является предметом изучения этих дисциплин, то при подготовке учителя физики как специалиста исключение из рассмотрения вопросов физики твердого тела создает большой пробел в физическом мировоззрении будущего учителя. Мы предлагаем тему «Элементы теории твердых тел» изложить следующим образом.

Основная задача теории конденсируемых систем сводится к установлению связи между свойствами индивидуальных атомов и молекул и свойствами, которые проявляются при объединении атомов или молекул в гигантские ассоциации в виде жидкостей, аморфных тел или регулярно-упорядоченных систем – кристаллов. Мир, который нас окружает, состоит из огромного количества разных типов конденсированных тел, которые построены из атомов меньше чем ста химических элементов. Принимая во внимание очень большое разнообразие и сложность структуры и физических свойств разных типов конденсированных систем, физика настоящего времени достаточно детально и глубоко выучила, главным образом, лишь монокристаллы элементов простых веществ. Поэтому мы проведем качественный анализ экспериментальных и теоретических результатов, которые относятся к простым кристаллическим телам и на современном научном уровне являются общепризнанными. При этом принимая во внимание сложность теории, наше рассмотрение будет в значительной степени схематическим.

С позиции современной физики связь между атомами в кристаллах почти полностью обеспечи-

вается силами электростатического притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительно заряженными ядрами. Роль сил магнитного происхождения очень незначительна, а гравитационными силами вообще можно пренебречь [1]. Задав пространственное распределение электронов и ядер в кристаллах и распределение их скоростей (оба этих распределения в принципе могут быть рассчитаны методами квантовой механики), можно рассчитать энергию связи в кристаллах. При достаточно низкой температуре, характерной для каждого вещества, энергия теплового движения становится меньше потенциальной энергии взаимодействия и вещество переходит в твердое состояние.

В основу современной теории кристаллического состояния кладется положение, согласно которому в узлах кристаллической решетки размещены структурные единицы (ионы, атомы или молекулы) кристалла. Очевидно, что единственно возможным видом движения связанных частиц в кристалле является колебательное движение около положений равновесия.

Строгая теория кристаллов должна начинаться с решения квантово-механического волнового уравнения, которое в явном виде учитывает взаимодействие между всеми электронами и ядрами. Уровни энергии, найденные из этого точного уравнения, можно было бы использовать для определения статистической суммы, а зная ее, можно было бы рассчитать свободную энергию и все термодинамические величины. Такая программа, однако, приводит к непреодолимым математическим трудностям, поэтому при построении теории приходится удовлетворяться значительно более скромным подходом, основанным на двух фундаментальных приближениях [2].

Прежде всего, примем во внимание, что ядра значительно более массивны электронов. Если ядро получает малое смещение, электроны «приспосабливаются» к этому смещению из-за наличия

сил взаимодействия между электронами и ядрами. Принимая во внимание малую массу электронов, такой процесс происходит за очень короткое время. Поскольку изменение положения электронов в кристалле происходит очень быстро, опоздание реакции электронов на смещение ядра несравненно мало по сравнению с периодом колебания ядра. Другими словами, состояние электронов определяется мгновенными значениями координат ядер, и если удастся решить волновые уравнения для электронов, в которые в качестве параметров войдут фиксированные значения координат ядер, то можно получить верное решение, которое описывает электронно-ядерную систему. Пренебрежение опозданием смещения электронов на смещение ядра получило название «адиабатическое приближение».

Для объяснения многих свойств твердых тел при построении их теории адиабатическое приближение комбинируют еще с одним, так называемым гармоническим приближением. Атомы в кристалле осуществляют колебание относительно средних положений, и когда они находятся в этих положениях, потенциальная энергия имеет минимальное значение. Если амплитуды колебаний атомов не слишком большие, потенциальную энергию кристалла можно разложить в ряд Тейлора по смещениям атомов (ионов и тому подобное) от положений равновесия и сохранить в нем лишь члены, квадратичные по смещениям. В этом и заключается гармоническое приближение, которое дает несколько упрощенную модель кристалла.

Развивая статистическую термодинамику кристаллов на основе гармонической модели, следует иметь в виду ряд фактов, которые касаются колебаний в кристаллах. Эти факты наиболее просто выявить, если рассмотреть модель одномерного кристалла, который состоит из тождественных атомов одинаковой массы, расположенных вдоль прямой линии (длинная одномерная цепь). Когда такая цепочка атомов находится в состоянии механического равновесия, то все атомы расположены на равных расстояниях один от другого и потенциальная энергия имеет минимальное значение. Если один из атомов (в результате теплового движения) будет смещен из положения равновесия, то со стороны его соседей возникнет квазиупругая сила (ее значение пропорционально смещению атомов), которая действует на данный атом, а значит, и сила, которая действует на его соседей, и все атомы придут в движение. Можно записать уравнение движения атомов под действием этих сил и проанализировать возможные решения этих уравнений. Оказывается, что в случае цепочки одинаковых атомов, связанных квазиупругими силами, решения уравнений движения атомов имеют вид уравнений волн, то есть в такой цепи возникает система бегущих волн.

Причем общее решение уравнений движения атомов одномерной цепочки может быть представлено суперпозицией плоских волн, частоты которых имеют дискретный спектр и для каждой дискретной одномерной цепочки атомов существует максимальная частота, так что волны с большей частотой не могут возникать в такой цепочке.

Дальнейшее построение теории твердого тела базируется на достаточно легком обобщении результатов, полученных для одномерной цепочки атомов, на трехмерный случай (кристаллическую решетку). Смещение произвольного атома из положения равновесия в решетке передается его ближайшим соседям в трех измерениях. Смещения их вызовут в свою очередь смещение других атомов, и в кристалле возникнут упругие волны, которые распространяются в трех измерениях. В результате отражения упругих волн от граней кристалла в последнем установится система стоячих волн, частота которых принимает дискретный ряд значений и количество таких волн совпадает с числом степеней свободы. В том же приближении, что и для одномерной модели (пренебрегая третьими степенями смещений), потенциальную энергию кристалла можно записать в виде квадратичной формы координат частиц. Как известно из механики, если потенциальная энергия системы является квадратичной функцией координат, то существует такой набор независимых координат, что уравнения движения частиц системы, записанные в таких координатах, являются уравнениями простых независимых гармонических осцилляторов. Упомянутый набор координат в механике называют нормальными колебаниями (или модами). Таким образом, динамическая задача о тепловых колебаниях атомов решетки сводится к задаче о выборе независимых гармонических осцилляторов, частота которых квантуется.

В такой модели кристаллического тела энергия колебаний атомов решетки эквивалентна энергии упругой волны и является квантованной величиной. Квант энергии упругой волны получил название – фонон (по аналогии с фотоном – квантом энергии электромагнитной волны). Экспериментально корпускулярные свойства упругих (звуковых) волн в кристаллах подтверждаются неупругим рассеиванием рентгеновских лучей и нейтронов при взаимодействии с кристаллами, в результате чего их энергия и импульс изменяются таким образом, что эти изменения соответствуют возникновению или поглощению фононов. Точное измерение эффектов, связанных с такими процессами, позволяет определить свойства отдельных фононов, а также установить зависимость частоты от волнового вектора. Понятно, что эти опыты подтверждают корпускулярно-волновой дуализм фононов, характерный также и для фотонов.

Таким образом, появляется вопрос об экспериментальном подтверждении модели кристаллического тела как колебаниях независимых гармонических осцилляторов, частота которых квантуется. Для этого, очевидно, в рамках такой модели нужно рассчитать свойства соответствующего кристалла и сопоставить рассчитанные значения с экспериментальными. Причем для этой цели нужно выбрать свойства, которые поддаются относительно легким и точным измерениям во всем температурном интервале, в котором существует заданный кристалл. Для достижения этой цели больше всего подходит такое свойство, как теплоемкость. Действительно, из всех термодинамических величин при изучении статистической термодинамики теплоемкость кристаллов представляет обычно наибольший интерес. Эту величину можно измерять со значительной точностью, так что есть большой запас опытных данных для сравнения теории с экспериментом.

Схематически экспериментальную зависимость теплоемкости твердых тел от температуры можно охарактеризовать следующими двумя тезисами:

1. При комнатных температурах значения теплоемкости почти всех твердых тел близки до $3R$, то есть $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{К})$, или $6 \text{ кал}/(\text{моль} \times \text{К})$. Этот опытный факт известен в физике как экспериментальный закон Дюлонга-Пти. Он легко объясняется классической физикой. Сделаем ударение на важных следствиях такого классического рассмотрения теплоемкости кристаллов:

– при расчете теплоемкости не учитываются внутренние степени свободы атомов;

– теплоемкость не должна зависеть от температуры.

2. При низких температурах теплоемкость заметно уменьшается и в области низких температур приближается к нулю по закону $\sim T^3$ для диэлектриков и по закону $\sim T$ для металлов. Если металл переходит в сверхпроводящее состояние, то закон уменьшения теплоемкости более резок, чем $\sim T$.

Следовательно, выявленные экспериментально закономерности в поведении теплоемкости кристаллов должны найти свое теоретическое объяснение при рассмотрении модели кристаллов. Одна из первых таких достаточно удачных теорий принадлежит Эйнштейну (1907 г.). Он использовал гармоническую модель кристаллов, согласно которой реальные колебания всех атомов кристаллов можно рассматривать как набор независимых гармонических осцилляторов, число которых равно числу степеней свободы, то есть утроенному числу (N) атомов кристалла. Но, в отличие от классической физики, Эйнштейн использовал идею Планка о квантовании энергии. Кроме этого, он считал, что поскольку гармонические осцилляторы независимы,

то они имеют одинаковую частоту. В таком приближении внутренняя энергия одного моля кристаллического вещества будет равна: $E = 3N\bar{\epsilon}$, где $\bar{\epsilon}$ – это среднее значение энергии квантовых осцилляторов, которая определяется известной формулой Планка. Поэтому внутреннюю энергию кристаллов можно записать следующим образом:

$$E = 3N_A \left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\theta} - 1} \right).$$

Данное выражение можно легко проанализировать в двух крайних случаях – высокие и низкие температуры и рассчитать теплоемкость. В первом случае ($h\nu/kT \ll 1$) теплоемкость кристаллов стремится к своему «классическому» значению – $3R$. В случае низких температур теплоемкость уменьшается с температурой по экспоненциальному закону, который согласуется с третьим законом термодинамики и качественно совпадает с экспериментальными данными. Однако более детальное сравнение полученных расчетных результатов Эйнштейна с опытными данными для теплоемкости показывает, что они не воспроизводят всех особенностей температурного хода теплоемкости. Экспериментально измеренная теплоемкость кристаллов уменьшается с температурой не по экспоненциальному закону Эйнштейна, а, как уже отмечалось, по степенному закону с $\sim T^3$. Расхождение результатов Эйнштейна с экспериментом связано с ошибочностью его предположения о независимости колебаний атомов в кристалле, которое лежало в основе расчета. Теория Эйнштейна также не учитывала вклад электронов в теплоемкость металлов и не объясняла линейную зависимость теплоемкости металлов в области очень низких температур.

Теорию теплоемкости кристаллов, которая значительно лучше (чем теория Эйнштейна) согласуется с экспериментальными данными, построил Дебай (1912 г.). Дебай учел, что в действительности атомы в кристалле настолько прочно связаны между собой, что не может быть и речи об индивидуальном движении отдельного атома, которое не зависит от движения других атомов решетки. Колебательное движение атомов в кристалле имеет коллективный характер, и в нем участвуют все атомы кристалла одновременно. Поэтому колебания атомов в трехмерном кристалле эквивалентны набору $3N$ линейных квантовых осцилляторов с собственными частотами ν . Квант колебательной энергии твердого тела (фонон) двигается со скоростью звука, поскольку именно звуковые волны являются по своей природе упругими.

Определение собственных частот для трехмерного кристалла представляет очень большие математические трудности. Поэтому для нахождения

приемлемого выражения для теплоемкости кристалла необходимо сделать дальнейшие упрощающие предположения. Во-первых, при рассмотрении тепловых волн в кристалле можно ограничиться случаем длинных волн. Это предположение является физически достаточно правдоподобным, поскольку при не очень высоких температурах могут преимущественно возникать лишь колебания с малой энергией ($h\nu$). Во-вторых, для упрощения рассмотрения нужно пренебречь анизотропией кристалла и считать его изотропной упругой средой. Кроме этих приближений, Дебай использовал то обстоятельство, что твердое тело – это система с огромным количеством степеней свободы. Поэтому распределение нормальных колебаний (которые возникают при наложении падающих и отраженных от поверхности кристалла волн) по частоте имеет квазинепрерывный характер. Следовательно, можно ввести понятие о количестве колебаний в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$ и использовать для определения этого количества нормальных колебаний известную формулу Реллея, которая будучи выраженная через частоту ν , имеет вид:

$$dN = \rho(\nu)d\nu = 4\pi \frac{v^2 d\nu}{v^3},$$

где V – объем одного моля кристаллического тела; v – скорость распространения колебаний. Далее следует учесть еще следующие соображения.

1. В твердом теле возможны как продольные, так и поперечные волны, скорость которых (соответственно $v_{\rightarrow}, v_{\perp}$) отличается. Поэтому общее количество упругих волн в упомянутом интервале частот будет равно:

$$dN = \rho(\nu)d\nu = 4\pi \left(\frac{1}{v_{\rightarrow}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right) V v^2 d\nu.$$

Для сокращения дальнейших изложений целесообразно ввести усредненную скорость, которую определяют следующим образом:

$$\frac{1}{\tilde{v}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_{\rightarrow}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right).$$

Следовательно, упомянутое общее количество волн будет равно:

$$dN = \rho(\nu)d\nu = 12\pi \frac{V}{\tilde{v}^3} v^2 d\nu \Rightarrow \rho(\nu) = 12\pi \frac{V}{\tilde{v}^3} v^2.$$

В теории Дебая, как и в теории Эйнштейна, предполагается, что средняя энергия $\tilde{\epsilon}$, которая приходится на одну стоячую волну, определяется формулой Планка. Энергия, которую имеют волны с частотами от ν до $\nu + d\nu$, будет равна $dE = \tilde{\epsilon}\rho(\nu)d\nu$. Для определения внутренней энергии одного моля кристаллического тела необходимо данное выражение проинтегрировать по всем частотами.

Спектр частот, которые возможны в твердом теле, нужно ограничить некоторой верхней границей. Это следует из невозможности существования бесконечного числа стоячих волн, поскольку иначе твердое тело имело бы бесконечно большую энергию (другая точка зрения на этот верхний предел заключается в том, что бессмысленно рассматривать распространение звуковой волны в периодической среде, когда длина волны меньше межатомного расстояния). Дебай считал, что количество нормальных колебаний не может превышать количество степеней свободы, и это дает возможность определить максимально возможную частоту:

$$\int_0^{\nu_{\max}} \rho(\nu) d\nu = \frac{12\pi V}{\tilde{v}^3} \int_0^{\nu_{\max}} v^2 d\nu = 3N \Rightarrow \nu_{\max} = \tilde{v} \left(\frac{3N_A}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} = \tilde{v} \left(\frac{3}{4\pi\Omega_0} \right)^{\frac{1}{3}},$$

где $\Omega_0 = \frac{V}{N_A}$ – это объем, который приходится на один атом.

Таким образом, с учетом формулы Планка для средней энергии квантового осциллятора и указанных рассуждений можно записать выражение для внутренней энергии кристалла:

$$E = E_0 + 12\pi h \frac{V}{\tilde{v}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{v^3 dv}{e^{h\nu/\Theta} - 1}.$$

Поскольку величина $E_0 = \frac{3\pi Vh}{2\tilde{v}^3} v_{\max}^4$ от температу-

ры не зависит (это так называемая энергия нулевых колебаний), то при анализе теплоемкости ее можно не учитывать. Для дальнейшего анализа последнего выражения перейдем от переменной ν к безразмер-

ной величине $x = \frac{h\nu}{kT} \Rightarrow \nu = \frac{kT}{h} x \Rightarrow d\nu = \frac{kT}{h} dx$,

с использованием которой выражения для внутренней энергии и теплоемкости запишем в виде (E_0 – не учтено):

$$E = 12\pi h \frac{V}{\tilde{v}^3} \left(\frac{k}{h} \right)^4 T^4 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

$$c = 48\pi h \frac{V}{\tilde{v}^3} \left(\frac{k}{h} \right)^4 T^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Констатировать кубическую зависимость теплоемкости от температуры, которая содержится в этом выражении, преждевременно, поскольку в подынтегральном выражении тоже содержится температура $x = h\nu/kT$. В общем виде интеграл в последнем выражении можно рассчитать лишь численными методами, но для предельных случаев (большие и

низкие температуры) оценку теплоемкости можно сделать достаточно легко. Рассмотрим сначала высокие температуры, то есть температуры, для которых выполняется неравенство $h\nu/kT \ll 1$. В таком случае экспоненту в знаменателе можно разложить в ряд и ограничиться линейными членами. После этого элементарное интегрирование дает классическое значение для молярной теплоемкости $c = 3R$. В ином предельном случае будем считать, что температуры настолько низкие, что выполняется неравенство $h\nu/kT \gg 1$. В таком случае ряд быстро сходится, и поэтому верхний конечный предел в интеграле можно заменить на бесконечность. Получим интеграл с известным значением:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dv}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Потому молярная теплоемкость твердых тел при низких температурах уменьшается при уменьшении температуры по закону

$$c = \frac{48}{15} \pi^5 h \frac{V}{\tilde{\nu}^3} \left(\frac{k}{h} \right)^4 T^3,$$

что отвечает опытным данным для многих простых веществ. Если в данное выражение ввести так называемую температуру Дебая

$$T_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \frac{h}{k} \tilde{\nu} \left(\frac{3N_A}{4\pi V} \right)^{1/3},$$

которая отображает индивидуальные свойства веществ (поскольку она выражается через концентрацию), то молярную теплоемкость можно записать в виде:

$$c = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3.$$

То есть в теории Дебая химическая индивидуальность веществ описывается лишь одним параметром – температурой Дебая.

Таким образом, теория Дебая точнее, чем теория Эйнштейна, описывает теплоемкость твердых тел, но более детальное теоретическое и экспериментальное изучение теплоемкости твердых тел при низких температурах показало, что для многих веществ с повышением температуры выше $\sim T_D/10$ нарушается закон Дебая $c \sim T^3$, что связано со многими причинами, в частности с тем, что действительная функция распределения частот отличается от той, которая принята в формуле Реллея (II). Кроме этого, теория Дебая (как и Эйнштейна) не объясняет линейную зависимость теплоемкости металлических кристаллов в области очень низких температур. Решение этих вопросов следует отложить до изучения статистики Ферми–Дирака.

В заключение отметим, что гармоническое приближение, которое используется при рассмотрении твердых тел, предоставляет принципиальную возможность определить не только внутреннюю энергию (но теплоемкость), но и другие термодинамические потенциалы.

Рассмотренная методика изложения вопроса об элементах теории твердых тел охватывает все ключевые аспекты этого вопроса, не содержит избыточную информацию и математические осложнения и потому, как показывает собственный опыт преподавания теоретической физики, достаточно легко воспринимается студентами.

Список литературы

1. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
2. Киттель Ч. Элементарная статистическая физика. М.: Изд-во Ин. лит., 1960. 278 с.

Мороз И. А., кандидат технических наук, профессор кафедры, доцент.

Сумский государственный педагогический университет имени А. С. Макаренко.

Ул. Роменская, 87, Сумы, Украина, 40002.

E-mail: mofozetf@mail.ru

Материал поступил в редакцию 08.05.2013.

I. A. Moroz

ELEMENTS OF THE THEORY OF SOLIDS IN STUDYING STATISTICAL PHYSICS AND THERMODYNAMICS IN UNIVERSITIES

The article deals with methodology of teaching of theme “elements of theory of solids” in pedagogical universities.

Key words: *theory of the condensed bodies, crystalline grate, heat capacity.*

A. S. Makarenko Sumy State Pedagogical University.

Ul. Romenskaya, 87, Sumy, Ukraine, 40002.

E-mail: mofozetf@mail.ru