

## Твердые тела

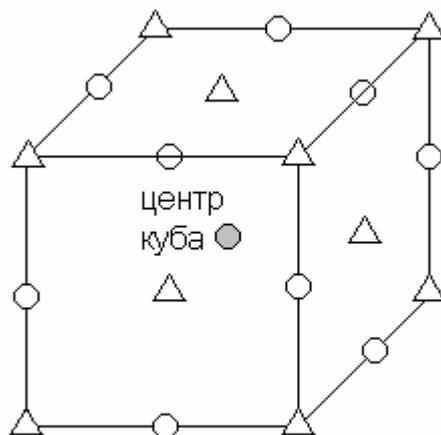
Газ - расстояние между частицами (длина свободного пробега) много больше их собственных размеров, конденсированные: соизмеримость. Флюиды: газы и жидкости - свободное движение молекул. Жидкости сохраняют объем, но не форму. В жидкости предполагают наличие ближнего порядка.

Особенность твердого тела - наличие дальнего и ближнего порядков. В идеальном кристалле частицы занимают определенные положения и не надо учитывать  $N!$  при статистических расчетах.

Энергия кристаллической решетки одноатомного кристалла состоит из двух основных вкладов:  $E = U_0 + E_{\text{кол}}$ . Колеблются атомы в решетке. У многоатомных частиц, образующих кристалл, надо учитывать и внутренние степени свободы: колебания и вращения. Если не учитывать ангармоничность колебаний атомов, дающую зависимость  $U_0$  от температуры (изменение равновесных положений атомов),  $U_0$  можно приравнять потенциальной энергии кристалла и не зависящей от  $T$ . При  $T = 0$  энергия кристаллической решетки, т.е. энергия для удаления частиц кристалла на бесконечное расстояние будет равна  $E_{\text{кр}} = -E_0 = -(U_0 + E_{\text{о,кол}})$ .

Здесь  $E_{\text{о,кол}}$  - энергия нулевых колебаний. Обычно эта величина имеет порядок 10 кДж/ моль и много меньше  $U_0$ . Считают  $E_{\text{кр}} = -U_0$ . (Метод наибольшего слагаемого).  $E_{\text{кр}}$  в ионных и молекулярных кристаллах до 1000 кДж/моль, в молекулярных и в кристаллах с водородными связями: до 20 кДж/моль ( $\text{CP}_4$  - 10,  $\text{H}_2\text{O}$  - 50). Величины определяют из опыта или считают на основе какой-либо модели: ионное взаимодействие по кулону, ван-дер-ваальсовы силы по потенциалу Сазерленда.

Рассмотрим ионный кристалл NaCl, имеющий гранецентрированную кубическую решетку: в решетке у каждого иона 6 соседей противоположного знака на расстоянии  $R$ , в следующем втором слое 12 соседей того же знака на расстоянии  $2^{1/2} R$ , 3-ий слой: 8 ионов на расстоянии  $3^{1/2} R$ , 4-ый слой: 6 ионов на расстоянии  $2R$  и т.д.



Потенциальная энергия кристалла из  $2N$  ионов будет  $U = Nu$ , где  $u$  - энергия взаимодействия иона с соседями. Энергия взаимодействия ионов состоит из двух членов: короткодействующего отталкивания за счет валентных сил (1-й член) и притяжения или отталкивания зарядов:

$$u_{ij} = \frac{a}{r_{ij}^n} \pm \frac{e^2}{r_{ij}}, \text{ знак } + \text{ для отталкивание одинаковых, } - \text{ притяжения разных ионов. } e - \text{ заряд.}$$

Введем величину приведенного расстояния  $p_{ij} = r_{ij} / R$ , где  $r_{ij}$  - расстояние между ионами,  $R$  - параметр решетки. Энергия взаимодействия иона со всеми соседями

$$u_i = \sum_{j \neq i} u_{ij} = \sum_{j \neq i} \left( \frac{1}{p_{ij}^n} \frac{a}{R^n} \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{e^2}{R} \right) = \frac{a}{R^n} \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}^n} \pm \frac{e^2}{R} \sum_{j \neq i} \frac{1}{p_{ij}} = \frac{aA_n}{R^n} - \frac{\alpha e^2}{R}, \text{ где}$$

$$\alpha = \sum \pm \frac{1}{p_{i,j}}, \text{ постоянная Маделунга} = 6/1 - 12/2^{1/2} + 8/3^{1/2} - 6/2 + \dots \text{ Здесь } - \text{ для одинаковых по}$$

знаку заряда ионов, + для разных. Для NaCl  $\alpha = 1,747558\dots$   $A_n = \sum 1/p_{ij}^n$  в первом члене. Расстояние  $R_0$  (половина ребра куба в данном случае) отвечает минимуму потенциальной энергии при  $T = 0$  и его можно определить из данных кристаллографии и зная потенциал отталкивания. Очевидно, что

$\left. \frac{\partial u}{\partial R} \right|_{R=R_0} = 0$  и тогда  $naA_n / R_0^{n+1} = \alpha\epsilon^2 / R_0^2$ . Отсюда находим  $aA_n$  и энергия

$$u = -\frac{\alpha\epsilon^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ или } U_0 = -\frac{N\alpha\epsilon^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad n - \text{ параметр потенциала отталкивания и обычно } \geq$$

10, т.е. основной вклад вносит кулоновское взаимодействие (считаем при этом, что  $R$  заметно не зависит от  $T$ ), а отталкивание дает менее 10%.

Для NaCl кулоновское взаимодействие 862, отталкивание 96 кДж/моль ( $n = 9$ ). Для молекулярных кристаллов можно считать по потенциалу 6-12 и энергия будет равна

$$U_0 = -\frac{z_1 b N}{2R_1^6} \left(1 - \frac{6}{n}\right), \quad z_1 - \text{ число атомов в 1-ой координационной сфере, } R_1 - \text{ радиус первой}$$

координационной сферы,  $b$  - параметр потенциала.

Для неионных кристаллов надо учитывать колебательную составляющую энергии. Поступательные и вращательные движения при абсолютном нуле отсутствуют. Остается колебательная составляющая энергии. Колебаний  $3N - 6$ , но поступательные и вращательные относятся к кристаллу в целом. Грубо можно считать  $3N$ , т.к.  $N$  (велико, число частиц в кристалле). Тогда все  $3N$  степеней свободы кристалла из  $N$  частиц колебательные. В принципе легко посчитать сумму по состояниям и термодинамические функции. Но надо знать спектр частот колебаний кристалла. Дело в том, что смещение частицы вызывает смещение других и осцилляторы связаны. Полная сумма по состояниям колебательного движения будет определена:

$$Z_{\text{к о л}} = \prod_{i=1}^{3N} \exp\left(-\frac{h\nu_i}{2kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1}. \quad \text{Т.к. это кристалл, то на } N! \text{ делить не надо. Средняя}$$

энергия равна производной  $\ln Z$  по  $T$  при постоянном  $V$ , умноженной на  $kT^2$ . Отсюда энергия решетки

$$\text{равна сумме вкладов потенциальной и колебательной энергии } \langle E \rangle = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \right), \quad \text{а}$$

энтропия  $S = E/T + k \ln(Z)$ .

Для расчета используют две основные модели.

Модель Эйнштейна. Все частоты считаются одинаковыми: совокупность одномерных гармонических осцилляторов. Сумма по состояниям трехмерного осциллятора состоит из 3 одинаковых членов  $q = [2\text{sh}(h\nu/2kT)]^{-3}$ . Для  $N$  частиц будет  $3N$  сомножителей. Т.е. энергия

$$E = U_0 + 3N \frac{h\nu}{2} + \frac{3N h\nu}{\exp[(h\nu/kT) - 1]}. \quad \text{При высоких } T, \text{ разлагая экспоненту в ряд, предел } \text{sh}(h\nu/$$

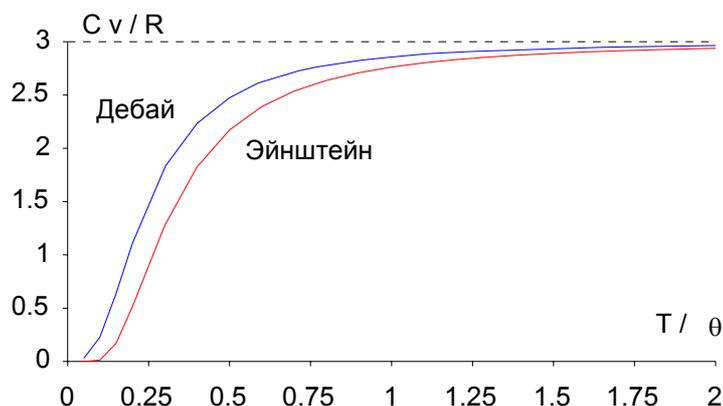
$$2kT) = h\nu/2kT \text{ и } E = U_0 + 3N \frac{h\nu}{2} + 3NkT.$$

$$\text{Энтропия колебательного движения } S = 3Nk \left\{ \ln \left[ \frac{g}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right] + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \right\}.$$

$$\text{Теплоемкость кристаллов } C_v = 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2}. \quad \text{У ОП ошибка. Отсюда при больших } T \gg$$

$\theta_3 = h\nu/k$  предел  $C_v \rightarrow 3Nk$ : Закон Дюлонга-Пти для одноатомных кристаллов.

и  $C_v \rightarrow 3Nk \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$  при  $T \ll \theta$ . (Экспонента быстро стремится к 0).



В классическом приближении  $E_{\text{КОЛ}}$  без нулевых колебаний равна  $3NkT$  и вклад колебаний в теплоемкость  $3Nk = 3R$ . Расчет по Эйнштейну: нижняя кривая, более заметно отклоняющаяся от опытных данных.

Модель Эйнштейна дает уравнение состояния твердого тела: (по Мелвин-Хьюзу)

$$\frac{pV_0}{kT} = \frac{hv/kT}{\exp(hv/kT) - 1} \frac{1}{2} \frac{(n+2)(n-1)(a_0/a)^{n+3} - (m+2)(m-1)(a_0/a)^{m+3}}{(n-1)(a_0/a)^n - (m-1)(a_0/a)^m} +$$

$$+ \frac{mnu_0}{3(m-n)kT} \left[ (a_0/a)^{n+3} - (a_0/a)^{m+3} \right], \quad u = \frac{u_0}{m-n} \left[ m(a_0/a)^n - n(a_0/a)^m \right].$$

$u_0 = -q$  возгонки,  $m, n$  - опытные параметры, так для ксенона  $m = 6, n = 11, a_0$  - межатомное расстояние при  $T = 0$ . Т.е.  $pV/RT = f(n, a_0, m)$ .

Но вблизи  $T = 0$  предположения Эйнштейна об одинаковых частотах не работает.

Осцилляторы могут различаться силой взаимодействия и частотой. Опыт при низких температурах показывает кубическую зависимость от температуры.

Модель Дебая. Дебай предложил модель существования непрерывного спектра частот (строго для низких частот, для тепловых колебаний - фононов) вплоть до некой максимальной. Функция

$$\text{распределения по частотам гармонических осцилляторов имеет вид } g(\nu) = 4\pi V \left( \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2, \quad c_l, c_t$$

- скорости распространения продольных и поперечных волн колебаний. При частотах выше максимальной  $g = 0$ .



Площади под двумя кривыми должны быть одинаковыми. Реально существует некоторый спектр частот, кристалл не изотропен (обычно этим пренебрегают и полагают скорости распространения волн по направлениям одинаковыми). Может быть, что максимальная частота Дебая выше реально существующих, что следует из условия равенства площадей. Значение максимальной частоты определяется по условию, что полное число колебаний равно  $3N$  (при этом пренебрегаем

$$\text{дискретностью энергии) } \int_0^{\nu_M} g(\nu) d\nu = 3N \quad \text{и} \quad \nu_M = \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} c, \quad c - \text{ скорость движения волны. Полагаем,}$$

что скорости  $c_l$  и  $c_t$  равны. Характеристическая температура Дебая  $Q_D = h\nu_M/k$ .

Введем  $x = h\nu/kT$ . Средняя энергия колебаний тогда при максимальном  $x_M = Q_D/T$

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \left( \frac{hv}{\exp(hv/kT) - 1} + \frac{hv}{2} \right) g(\nu) d\nu = 9NkT \left( \frac{kT}{h\nu_{\text{макс}}} \right)^3 \int_0^{Q_D/T} \left( \frac{x^3}{\exp(x) - 1} + \frac{x^3}{2} \right) dx.$$

Второй член под интегралом даст  $E$  нулевых колебаний  $E_0 = (9/8)NkQ_D$  и тогда колебательная

энергия кристалла  $\bar{E} = E_0 + 9NkT x^{-3} \int_0^{x_{\text{макс}}} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx$ . Так как  $U_0$  и  $E_0$  не зависят от  $T$ , то

вклад в теплоемкость даст 2-й член в выражении для энергии. Введем функцию Дебая

$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^{x_{\text{макс}}} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx$ . При высоких  $T$  получим очевидное  $D(x) \rightarrow 1$ . Дифференцируя по  $x$ ,

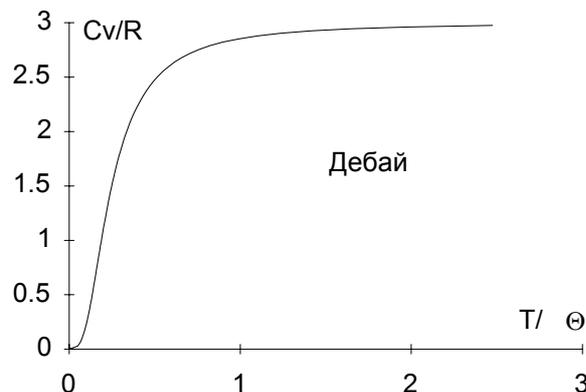
получим  $C_V = 3Nk \left[ D(x) - x \frac{dD(x)}{dx} \right]$ . При высоких  $T$  предел  $C_V = 3Nk$ , а при низких:

$C_V = 9Nk \left( \frac{kT}{h\nu_{\text{макс}}} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ . При малых  $T$  верхний предел интегрирования стремится к

бесконечности,  $E - E_0 = 3R\rho^4 T^4 / 5Q_D^3$  и получим формулу для определения  $C_V$  при  $T \ll 0$ :

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5\Theta_D^3} T^3, \text{ где } \Theta_D = \frac{h\nu_M}{k}.$$

Получили Закон кубов Дебая. Характеристическая температура Дебая зависит от плотности кристалла и скорости распространения колебаний (звука) в кристалле. Строго интеграл по Дебаю надо решать на ЭВМ.



Характеристическая температура Дебая (Физ. энциклопедия)

Na 150 Cu 315 Zn 234 Al 394 Ni 375 Ge 360 Si 625

A.Y 157 342 316 423 427 378 647

Li 400 K 100 Be 1000 Mg 318 Ca 230 B 1250 Ga 240

As 285 Bi 120 Ar 85 In 129 Tl 96 W 310 Fe 420

Ag 215 Au 170 Cd 120 Hg 100 Gd 152 Pr 74 Pt 230

La 132 Cr 460 Mo 380 Sn(белое) 170, (серое) 260 C(алмаз) 1860

Для оценки характеристической температуры Дебая можно пользоваться эмпирической формулой

Линдемманна:  $Q_D = 134,5 [T_{пл} / (AV^{2/3})]^{1/2}$ , здесь  $A$  - атомная масса металла. Для температуры Эйнштейна аналогично, но 1-ый множитель берут 100.