

## Глава 5

### ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Тепловые свойства диэлектрических кристаллов — теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность — связаны, прежде всего, с кристаллической структурой. В металлах вклад электронов проводимости в общую теплоемкость можно заметить только при очень низких температурах, и теплоемкость кристаллов определяется колебаниями ионов.

#### 5.1. Теплоемкость кристаллической решетки

Обычно в теоретических расчетах проще иметь дело с теплоемкостью при постоянном объеме  $C_V$  в отличие от экспериментально определяемой теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ . Действительно, создание экспериментальных условий постоянства объема твердого тела означает отсутствие деформации. Последнее возможно, если окружить исследуемый образец средой с бесконечной жесткостью, что в реальном эксперименте на низких частотах или в статическом режиме неосуществимо. Напротив, обычно выполняются условия механически свободного образца, т. е. механические напряжения в твердом теле постоянны или отсутствуют. Для кубических кристаллов величины теплоемкостей связаны термодинамическим соотношением

$$C_p - C_V = 6\alpha^2 BVT, \quad (5.1)$$

где  $\alpha$  — линейный коэффициент теплового расширения,  $V$  — объем,  $B$  — упругий модуль всестороннего сжатия,  $T$  — абсолютная температура. Термодинамическое определение теплоемкости при постоянном объеме  $C_V$  дается соотношением

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (5.2)$$

где  $S$  — энтропия,  $U$  — внутренняя энергия.

Перечислим основные экспериментальные результаты, относящиеся к теплоемкости твердых тел.

1. При комнатных и высоких температурах теплоемкость большинства твердых тел стремится к одному значению  $C_V \rightarrow 3N_A k_B \approx 25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  ( $N_A$  — постоянная Авогадро,  $k_B$  — константа Больцмана). Это значение соответствует закону Дюлонга и Пти.

2. При низких температурах теплоемкость уменьшается и в области абсолютного нуля также стремится к нулю по закону  $T^3$  для диэлектриков и по линейному закону для металлов.

3. В магнетиках существует дополнительный вклад в теплоемкость, связанный с упорядочением элементарных магнитных моментов.

**5.1.1. Классическая модель теплоемкости твердых тел.** Атомы или ионы в кристалле колеблются около своих статистических положений равновесия. В гармоническом приближении нормальные колебания решетки независимы друг от друга (гл. 4). В этом случае говорят о фононах как о гармонических осцилляторах. Энергия нормальных колебаний — фононов — зависит только от частоты данной моды и от количества фононов, определяемого квантовым числом  $n$ .

Рассмотрим вначале систему идентичных гармонических осцилляторов с массой  $m$ , колеблющихся с амплитудой  $x$  и частотой  $\omega$ . Тогда полная энергия колебания осциллятора может быть вычислена по формуле:

$$E_{\text{кол}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{mv^2}{2} + \frac{Cx^2}{2} = \frac{m}{2}(v^2 + \omega^2 x^2), \quad (5.3)$$

где  $C = m\omega^2$ . Из статистической термодинамики следует, что среднее значение плотности энергии осциллятора можно вычислить как математическое среднее, если предполагается, что действует распределение Больцмана по энергиям:

$$\begin{aligned} \langle E_{\text{кол}} \rangle &= \frac{1}{V} \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty E_{\text{кол}} \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx}{\int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx} = \\ &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \left( \int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx \right) \right), \quad (5.4) \end{aligned}$$

где  $V$  — объем кристалла,  $\beta = 1/(k_B T)$ . Произведем в (5.4) замену переменных:

$$x = \beta^{-1/2} \tilde{x}, \quad dx = \beta^{-1/2} d\tilde{x};$$

$$v = \beta^{-1/2} \tilde{v}, \quad dv = \beta^{-1/2} d\tilde{v}.$$

Тогда интеграл в (5.4) примет вид

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp(-\beta E_{\text{кол}}) dv dx &= \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{\beta} \exp\left(-\left(\frac{m\tilde{v}^2}{2} + \frac{C\tilde{x}^2}{2}\right)\right) d\tilde{v} d\tilde{x} = \\ &= \frac{1}{\beta} \left\{ \left( \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{m\tilde{v}^2}{2}\right) d\tilde{v} \right) \left( \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{C\tilde{x}^2}{2}\right) d\tilde{x} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Интеграл в (5.4) от  $\beta$  не зависит и поэтому не даст вклад в производную в (5.4). Тогда (5.4) сводится к соотношению

$$\langle E_{\text{кол}} \rangle = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \frac{\text{const}}{\beta} \right) = \frac{1}{V} k_B T. \quad (5.6)$$

Если на один моль приходится  $N_A$  атомов, каждый из которых имеет три степени свободы, то внутренняя энергия такой системы равна

$$U = 3N_A k_B T. \quad (5.7)$$

Используя определение (5.2), можно получить выражение для молярной теплоемкости:

$$C_V = 3N_A k_B, \quad (5.8)$$

что соответствует эмпирически установленному закону Дюлонга и Пти, справедливому для большинства твердых тел при комнатных и высоких температурах. Отметим, что это число вдвое больше молярной теплоемкости идеального одноатомного газа. Причина этого в том, что при нагревании твердого тела тепло расходуется на увеличение не только кинетической, но и потенциальной энергии атомов.

Однако из соотношения (5.8) следует, что температурной зависимости теплоемкости, исходя из классических представлений, получить не удастся.

**5.1.2. Модель Эйнштейна.** А.Эйнштейн (1907 г.) при выводе теплоемкости твердого тела учитывал выводы квантовой теории излучения черного тела, предложенной М.Планком. Планк предположил, что квантовый осциллятор может находиться в состояниях с энергией

$$E_n = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (5.9)$$

В формуле (5.9) учтено, что энергия нулевых колебаний (см. соотношение (4.2)) не зависит от температуры, вследствие чего их вклад в теплоемкость будет равен нулю. Вероятность обнаружить осциллятор в состоянии с квантовым числом  $n$  равна

$$f_n = \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right). \quad (5.10)$$

Тогда средняя энергия осциллятора, находящегося в состоянии теплового равновесия, может быть определена так:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n/(k_B T))}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/(k_B T))}. \quad (5.11)$$

Выполнение суммирования в знаменателе сводится к суммированию бесконечной убывающей геометрической прогрессии:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad (5.12)$$

где  $x = \exp(-\hbar\omega/(k_B T))$ . Суммирование в числителе сводится к ряду

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \frac{d}{dx} \left( \sum_{n=0}^{\infty} x^n \right) = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (5.13)$$

Тогда соотношение (5.11) можно переписать в виде

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega x}{1-x} = \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1}, \quad (5.14)$$

где  $\langle n \rangle$  — среднее число фононов с частотой  $\omega$  в состоянии теплового равновесия при данной температуре  $T$ :

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = n(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1}. \quad (5.15)$$

Соотношение (5.14) представляет собой *распределение Планка*. Величины  $\langle n \rangle$  называют также *числами заполнения данной моды*. Если в кристалле содержится  $N$  атомов, и каждый обладает тремя степенями свободы, то внутреннюю энергию кристалла можно представить в виде

$$U = 3N \langle E \rangle = 3N \langle n \rangle \hbar\omega. \quad (5.16)$$

Для упрощения расчета Эйнштейн предположил, что все  $3N$  мод имеют одинаковую частоту колебаний  $\omega_E$ , которая представляет собой эмпирический параметр, выбираемый в соответствии с экспериментальными данными по теплоемкости твердых тел. Тогда соотношение (5.16) преобразуется так:

$$U = \frac{3N\hbar\omega_E}{\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) - 1}. \quad (5.17)$$

Тогда, используя (5.2), вычислим теплоемкость:

$$C_V = 3Nk_B F_E(\omega_E, T), \quad (5.18)$$

где введено обозначение  $F_E$  — *функция Эйнштейна*:

$$F_E(\omega_E, T) = \frac{(\hbar\omega_E/(k_B T))^2 \exp(\hbar\omega_E/(k_B T))}{(\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) - 1)^2}. \quad (5.19)$$

Рассмотрим предельные значения этой функции.

1. *Случай высоких температур.* При  $k_B T \gg \hbar\omega_E$  можно использовать разложение в ряд:

$$\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) \approx 1 + \hbar\omega_E/(k_B T), \quad (5.20)$$

благодаря чему выполняется:

$$F_E(\omega_E, T)|_{T \rightarrow \infty} \rightarrow 1. \quad (5.21)$$

Подставляя (5.21) в (5.18), получим соотношение (5.8) — закон Дюлонга и Пти.

2. *Случай низких температур.* При температурах значительно ниже *характеристической температуры Эйнштейна*  $T_E = \hbar\omega_E/k_B$  значение экспоненты велико, и в знаменателе (5.19) единицей можно пренебречь. Тогда функция Эйнштейна принимает вид

$$F_E(\omega_E, T) \approx \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{T_E}{T}\right). \quad (5.22)$$

Вклад экспоненты в уменьшение функции Эйнштейна

$$F_E(\omega_E, T)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0 \quad (5.23)$$

является преобладающим, благодаря чему выполняется

$$C_V(T)|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (5.24)$$

что качественно соответствует экспериментально наблюдаемой зависимости.

Модель Эйнштейна нереалистична, поскольку фононы в кристалле могут иметь различные энергетические состояния и, соответственно, различные частоты. Интересно, однако, отметить близкое совпадение расчетных результатов по теории Эйнштейна с экспериментальным значением по теплоемкости алмаза при не слишком низких температурах. Дело в том, что в алмазе, обладающем элементарной ячейкой с двумя атомами в базисе, помимо акустических, существуют ветви высокочастотных и высокоэнергетических оптических фононов, которые возбуждаются при высоких температурах. Их частоты слабо зависят от длины волны, и некоторое значение подобранной частоты  $\omega_{\text{Б}}$  оказывается близким к реальной фононной частоте. Следовательно, модель теплоемкости Эйнштейна условно применима в этом случае. Для кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке модель Эйнштейна дает только качественное согласие. Однако для развития физики модель Эйнштейна имела огромное значение, поскольку квантовая теория доказала свою состоятельность там, где были бессильны классические представления.

**5.1.3. Модель Дебая.** Значительно лучшее согласие с опытом дает теория П. Дебая (1912 г.). В ней, как и в теории Эйнштейна, предполагается, что  $N$  атомов кристалла должны иметь  $3N$  колебательных мод, фононы подчиняются распределению Планка (5.15) и их средняя энергия может быть представлена соотношением (5.14). Важные дополнения к теории Эйнштейна состоят в том, что Дебай предположил:

— существуют зависимости частот упругих колебаний от волнового вектора  $\omega = \omega(\mathbf{K})$ ;

— частоты колебаний решетки ограничиваются максимальной частотой  $\omega_{\text{max}}$ , так что выполняется соотношение

$$N = \int_0^{\omega_{\text{max}}} g(\omega) d\omega, \quad (5.25)$$

где  $3N$  — полное число частот колебаний.

В (5.25) введена функция  $g(\omega)$  — плотность состояний, т. е. число частот в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ . Этой функцией задается спектральное распределение числа колебательных состояний (числа мод) в кристалле. Тогда полная колебательная энергия будет иметь вид

$$U = 3N \int_0^{\omega_{\text{max}}} n(\omega, T) \hbar\omega g(\omega) d\omega = 3N \int_0^{\omega_{\text{max}}} \frac{\hbar\omega g(\omega)}{\exp(\hbar\omega/(k_{\text{B}}T)) - 1} d\omega. \quad (5.26)$$

Истинная плотность состояний различна в том или ином кристалле, и представить ее точно в явном виде очень сложно.

Поэтому в модели Дебая приняты два упрощающих предположения.

1. Учитываются только акустические типы колебаний. В наиболее простом варианте считается, что скорость звука для всех акустических волн одинакова, и выбирается простейший закон дисперсии в континуальном приближении:

$$\omega(\mathbf{K}) = v_{зв}K. \quad (5.27)$$

2. Реальная зона Бриллюэна, в пределах которой находятся разрешенные значения волнового вектора  $\mathbf{K}$ , заменяется сферой того же объема в обратном пространстве с радиусом, равным волновому вектору максимальной длины — дебаевскому волновому вектору  $\mathbf{K}_D$ .

Необходимо выяснить, как дискретность кристаллического пространства может повлиять на набор волновых векторов  $\mathbf{K}$ . При решении любой задачи о колебаниях надо задать граничные условия. Поскольку кристалл состоит из очень большого числа атомов, учесть отдельно колебание каждого атома не представляется возможным, и необходимо ограничиться определенными приближениями. Поэтому рассмотрим трехмерный случай, когда кристалл представляет собой куб со стороной  $L$ , содержащий  $N$  элементарных ячеек. Тогда  $\sqrt[3]{N} = M$  — число атомов в атомном ряду, поэтому  $L = Md$ , где  $d$  — межатомное расстояние. Потребуем, чтобы решения для смещений были периодическими на больших, но конечных расстояниях в кристалле, так, чтобы выполнялось:

$$\begin{aligned} u(x) &= u(x + L), \\ u(y) &= u(y + L), \\ u(z) &= u(z + L). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Этот подход известен под названием *периодических (циклических) граничных условий Борна–Кармана*. В одно- или двумерном случаях они выполняются автоматически, если «кристалл», представляющий собой линейную цепочку (плоскость), свернут в кольцо (образует цилиндрическую поверхность). Для трехмерного случая геометрической интерпретации, конечно, не существует. Считая, как и в гл. 4, что упругие смещения имеют вид плоских волн (4.19), условия (5.28) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \exp(i(K_x x + K_y y + K_z z)) &= \\ &= \exp\{i(K_x(x + L) + K_y(y + L) + K_z(z + L))\}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Данное соотношение удовлетворяется, если:

$$\begin{aligned}\exp(iK_x L) &= 1, \\ \exp(iK_y L) &= 1, \\ \exp(iK_z L) &= 1,\end{aligned}\tag{5.30}$$

следовательно, значения волновых векторов должны подчиняться условиям:

$$\begin{aligned}K_x &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max}; \\ K_y &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max}; \\ K_z &= 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max}.\end{aligned}\tag{5.31}$$

Из (5.31) следуют два важных результата: компоненты волнового вектора фонона дискретны в обратном пространстве с шагом  $2\pi/L$ , и их максимальные значения выбираются из условий на границе зоны Бриллюэна:

$$\begin{aligned}K_x^{\max} &= \pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L}{2d} = \frac{M}{2}, \quad K_x^{\max} = \pm \frac{\pi M}{L}; \\ K_y^{\max} &= \pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L}{2d} = \frac{M}{2}, \quad K_y^{\max} = \pm \frac{\pi M}{L}; \\ K_z^{\max} &= \pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{2\pi}{L} n_{\max} \Rightarrow n_{\max} = \frac{L}{2d} = \frac{M}{2}, \quad K_z^{\max} = \pm \frac{\pi M}{L}, \\ (2n_{\max})^3 &= N.\end{aligned}\tag{5.32}$$

Следовательно, всего число независимых значений каждой из компонент волновых векторов равно в точности числу атомов  $M$  в данном атомном ряду. Для всех компонент волновых векторов число разрешенных независимых значений будет составлять величину  $M^3 = N$ , т. е. равно числу элементарных ячеек. Тогда на объем  $(2\pi/L)^3$  в  $K$ -пространстве приходится одно разрешенное значение вектора  $\mathbf{K}$ . Напротив, число разрешенных значений  $\mathbf{K}$  в  $K$ -пространстве (для каждой фононной ветви), будет составлять величину

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3},\tag{5.33}$$



где  $V = L^3$  — объем кристалла. Следовательно, весь объем зоны Бриллюэна можно представить себе состоящим из малых объемов  $(2\pi/L)^3$ , в каждом из которых содержится одно разрешенное состояние волнового вектора фонона  $\mathbf{K}$ , и число таких малых объемов, и, следовательно, число дискретных разрешенных значений  $\mathbf{K}$  будет в точности равно числу элементарных ячеек в кристалле объемом  $V$ . Увеличение размеров кристалла просто увеличивает плотность состояний в зоне Бриллюэна. Конечно, условия Борна–Кармана реально неосуществимы. Однако это не представляет особых затруднений — до тех пор, пока не изучаются поверхностные эффекты.

Изменение волновых векторов в обратном пространстве ограничим пределами сферы с радиусом  $K_{\max}$ . Число собственных колебаний в интервале волновых векторов от  $K$  до  $K + dK$  определяется объемом сферического слоя в  $K$ -пространстве  $4\pi K^2 dK$  и составляет

$$g(\omega) d\omega = g(K) \frac{dK}{d\omega} d\omega = 4\pi K^2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{dK}{d\omega} d\omega = \frac{VK^2}{2\pi^2} \frac{dK}{d\omega} d\omega. \quad (5.34)$$

В континуальном приближении выполняется

$$\omega = v_{\text{зв}} K, \quad (5.35)$$

где  $v_{\text{зв}}$  — скорость звука. Тогда полное число мод в  $K$ -пространстве (5.33) можно рассчитать так (для одного типа поляризации):

$$\frac{(4\pi/3)K_{\max}^3}{(2\pi/L)^3} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} \frac{\omega_{\max}^3}{v_{\text{зв}}^3} = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega_{\max}^3}{v_{\text{зв}}^3} = N. \quad (5.36)$$

Пользуясь определением (5.34) и (5.35), определим функцию плотности мод (для каждого типа поляризации):

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{\text{зв}}^3}. \quad (5.37)$$

Если в образце  $N$  элементарных ячеек, то, как показано выше, число мод также равно  $N$ , и из (5.36) можно определить максимальную частоту фононов в приближении Дебая:

$$\omega_{\max}^3 = \omega_{\text{D}}^3 = \frac{6\pi^2 v_{\text{зв}}^3 N}{V} = 6\pi^2 v_{\text{зв}}^3 n, \quad (5.38)$$

где  $n = N/V$  — концентрация атомов. Соотношением (5.38) задана частота обрезания спектра фононов в теории Дебая. Для модуля волнового вектора максимальной длины  $\mathbf{K}_{\text{D}}$ , соответствующего частоте  $\omega_{\text{D}}$ , из (5.27) получим:

$$K_{\text{D}} = \frac{\omega_{\text{D}}}{v_{\text{зв}}} = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \sqrt[3]{6\pi^2 n}. \quad (5.39)$$

Функция плотности мод в дебаевском приближении и ее качественный «истинный» вид показаны на рис. 5.1. Если принять,

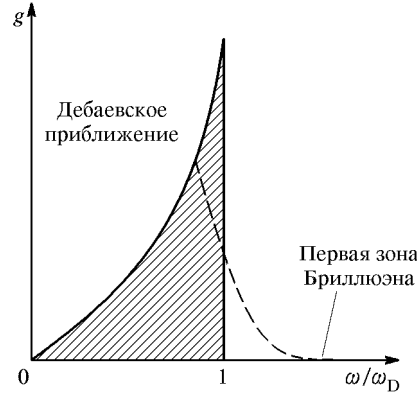


Рис. 5.1. Плотность мод  $g(\omega)$  для моноатомной кубической решетки (одна фоновая акустическая ветвь)

что среднее значение скорости звука есть  $v_{зв} = 5 \cdot 10^3$  м/с, и концентрация атомов имеет значение  $n = 10^{29}$  м<sup>-3</sup>, то из (5.38) и (5.39) следует:

$$\omega_D \approx 10^{14} \text{ рад/с}, \quad K_D \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} = 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

Пользуясь выражением для полной колебательной энергии (5.26) и функцией плотности мод (5.37) в предположении одинаковой скорости фононов для каждой из трех акустических ветвей, можем записать:

$$U = \int_0^{\omega_D} \left( \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} \right) \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{зв}^3} d\omega. \quad (5.40)$$

Введем обозначения:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta}{T}, \quad (5.41)$$

где  $\theta$  — температура Дебая — важный параметр в физике твердого тела, который, пользуясь соотношением (5.38), можно определить так:

$$\theta = \frac{\hbar v_{зв}}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = \frac{\hbar v_{зв}}{k_B} (6\pi^2 n)^{1/3}. \quad (5.42)$$

Тогда выражение для полной колебательной энергии (5.40), учитывая суммирование по трем акустическим ветвям, принимает вид

$$U = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v_{3B}^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} d\omega =$$

$$= \frac{3V(k_B T)^4}{2\pi^2 v_{3B}^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (5.43)$$

где  $N$  — число атомов в образце.

Чтобы получить теплоемкость, необходимо продифференцировать первый из интегралов в (5.43) по температуре:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3\hbar^2 V}{2\pi^2 v_{3B}^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 \exp(\hbar\omega/(k_B T))}{(\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1)^2} d\omega =$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (5.44)$$

Значения интеграла в (5.44) протабулированы. Типичное температурное поведение теплоемкости показано на рис. 5.2.

При очень низких температурах приближенное значение энергии в (5.43) можно получить, устремив верхний предел интеграла

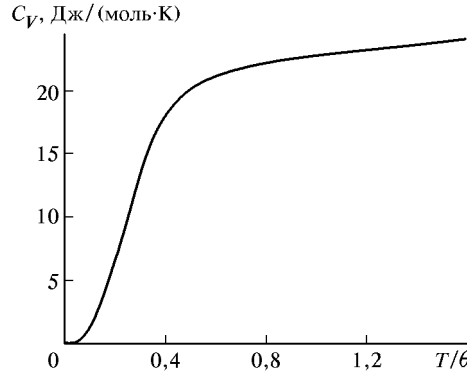


Рис. 5.2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов согласно теории Дебая

в бесконечность (при  $x_D \gg 1$   $x^3/(e^x - 1) \rightarrow x^3 e^{-x} \rightarrow 0$ ). Тогда получаем:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3! \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^4} = 3! \zeta(4). \quad (5.45)$$

Для записи (5.45) использовано представление

$$\int_0^{\infty} \frac{t^n dt}{e^t - 1} = n! \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{n+1}} = n! \zeta(n+1), \quad (5.46)$$

где  $\zeta(n+1)$  — дзета-функция Римана. Так,  $\zeta(4) = \pi^4/90$ . Тогда интеграл (5.45) равен  $\pi^4/15$ . Подставляя это значение в (5.43), получим выражение для энергии:

$$U \approx \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3}, \quad T \ll \theta, \quad (5.47)$$

и для теплоемкости в низкотемпературном пределе:

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \approx 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \quad (5.48)$$

Это — закон  $T^3$  Дебая. Он хорошо выполняется при низких температурах, поскольку именно в этой области возбуждаются только низкоэнергетичные (длинноволновые) акустические фононы.

При  $T \gg \theta$  воспользуемся приближенным разложением в ряд:

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{(1+x+\dots) - 1} = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3. \quad (5.49)$$

Подставляя результат (5.49) в (5.44) и принимая, что  $N = N_A$ , для теплоемкости в высокотемпературном пределе получим:

$$C_V = 3N_A k_B, \quad (5.50)$$

что, как и в теории Эйнштейна, соответствует закону Дюлонга и Пти.

Согласно рис. 5.2, область, в которой осуществляется закон  $T^3$ , лежит ниже  $0,1\theta$ . Высокотемпературное асимптотическое значение теплоемкости составляет 24,94 Дж/(моль · К). Отметим, что температура Дебая  $\theta$  условно разделяет «квантово-механическую» и «классическую» области температурной зависимости физических свойств твердых тел. В первой из них в результате температурного возбуждения происходит изменение числа фононов, во второй — все фононы возбуждены. Это представление вполне справедливо для кристаллов с одним атомом в базисе, где могут возбуждаться только акустические фононы. Однако кристаллы, содержащие два и более атома в базисе, дополнительно обладают оптическими модами. Поэтому для них при температурах выше  $\theta$  продолжает происходить возбуждение фононов, теперь уже оптического типа.

Из соотношения (5.42) для температуры Дебая  $\theta$  следует, что последняя пропорциональна скорости звука и корню кубическому из плотности. В свою очередь, скорость звука обратно пропорциональна корню квадратному из плотности кристалла, поэтому она будет особенно велика у кристаллов, построенных из легких атомов. Например, скорость продольной волны в алмазе имеет рекордно высокое значение 1700 м/с. Соответственно, у таких кристаллов и температура Дебая должна быть особенно высокой. В табл. 5.1 приводятся значения температуры Дебая  $\theta$  для некоторых кристаллов.

Таблица 5.1. Температура Дебая  $\theta$  для некоторых кристаллов\*

Кристалл	$\theta$ , К	Кристалл	$\theta$ , К	Кристалл	$\theta$ , К
Li	344	Fe	477	NaCl	275
Be	1481	Cu	347	KCl	230
Алмаз	2250	Ag	227	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1042
Na	156	I	109	CaF <sub>2</sub>	475
Al	433	Pb	105	FeS <sub>2</sub>	645

\* Данные взяты из книги: Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник /Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Из табл. 5.1 видно, что для кристаллов, у которых  $\theta < T_{\text{комн}}$ , температуры больше комнатной являются сравнительно высокими. Поэтому для них отклонения от классических законов в этой области не слишком велики (большая часть или все фононы возбуждены). Однако при температурах порядка 100 К и ниже для всех этих кристаллов отклонение от закона Дюлонга–Пти становится очень заметным. Иначе обстоит дело для кристаллов с высокой характеристической температурой, особенно в случае алмаза. Для последнего комнатная температура является низкой, и ни о какой применимости классических законов не может быть и речи. Теплоемкость алмаза уже при комнатных температурах следует закону  $T^3$ .

Следует отметить, что экспериментальные значения теплоемкости как одноатомных (Al, Cu, Ag, Pb, Zn, Ca, Tl, I, Cd, Na, ...) , так и многоатомных кристаллов (KBr, NaCl, CaF<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, ...) хорошо ложатся на единую кривую типа рис. 5.2 при правильном выборе параметра  $\theta$  и, следовательно, максимальной частоты колебаний. Спектр колебаний решетки более сложных по строению кристаллов обогащается значительным количеством оптических мод, в результате чего они начинают определять теплоемкость кристалла, и теория Дебая к таким системам применя-

ется в сочетании с теорией теплоемкости Эйнштейна. Кроме того, в настоящее время большое внимание уделяется точности определения средней скорости звука  $v_{зв}$  и значения температуры Дебая. Теория Дебая, как оказалось, имеет значение не только для изучения теплофизических свойств твердых тел, но и для практически всех разделов физики твердого тела.

При высоких температурах, приближающихся к температуре плавления, также возникают существенные отклонения от рассмотренных законов. В этом случае амплитуды колебаний атомов не малы, и пренебрежение квадратами смещений в выражении для квазиупругих сил уже не оправдано. Колебательное движение приобретает существенно ангармонический характер.

## 5.2. Ангармонические эффекты в кристаллах

Рассмотренная теория, в которой потенциальная энергия разлагается в ряд с точностью до членов, квадратичных по атомным смещениям, соответствует гармоническому приближению. Такое упрощение не позволяет рассматривать многие эффекты в кристаллах, которые определяются взаимодействием между гармоническими осцилляторами, и, как следствие, в гармоническом приближении отсутствуют объяснения:

- теплового расширения,
- зависимости упругих констант от температуры и давления,
- взаимодействия упругих волн между собой,

а также многих других ангармонических эффектов.

Ниже рассмотрим такие ангармонические эффекты, как тепловое расширение и теплопроводность.

**5.2.1. Тепловое расширение** Рассмотрим потенциальную энергию классического осциллятора с учетом ангармонических членов. Если бы атомы совершали только симметричные (гармонические) колебания относительно положения равновесия, то тепловое расширение было бы невозможно. Расширение кристаллов можно объяснить, только допуская асимметричность сил, действующих на атом, выведенный из положения равновесия. Обращаясь к гл. 3, можно заключить, что взаимодействия между атомами при конечных температурах *обязательно* будут иметь ангармонический характер, поскольку притяжение и отталкивание имеют существенно различную природу, благодаря чему кривая потенциала межатомного взаимодействия приобретает асимметричный вид.

Обозначая через  $x$  смещение атома из положения равновесия, для потенциальной энергии межатомного взаимодействия можно записать:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (5.51)$$

где  $c, g, f$  — положительные константы. Среднее значение смещения вычислим, используя функцию распределения Больцмана

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-U(x)/(k_B T)) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(U(x)/(k_B T)) dx}. \quad (5.52)$$

Обычно ангармонические члены малы, поэтому можно разложить подынтегральные функции в ряд:

$$\exp\left(\frac{1}{k_B T}(gx^3 + fx^4)\right) \approx 1 + \frac{1}{k_B T}gx^3 + \frac{1}{k_B T}fx^4 + \dots \quad (5.53)$$

Подставляя (5.53) в (5.52), получим в числителе

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx &\approx \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) \left(x + \frac{g}{k_B T}x^4 + \frac{f}{k_B T}x^5\right) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx + \frac{g}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx + \\ &\quad + \frac{f}{k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} x^5 \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx = I_1 + I_2 + I_3 \end{aligned} \quad (5.54)$$

и в знаменателе

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{k_B T}\right) dx = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{c}}. \quad (5.55)$$

При записи (5.54) квадратичный гармонический член оставлен в экспоненте. Интегралы  $I_1$  и  $I_3$  в (5.54) берутся элементарно и при подстановке пределов обращаются в нуль. Интеграл  $I_2$  — табличный, в результате выражение (5.54) имеет вид

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{g}{\sqrt{c^5}} (k_B T)^{3/2}. \quad (5.56)$$

Применяя (5.56) и (5.55), для средней величины смещения получим:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T. \quad (5.57)$$

Тогда коэффициент линейного теплового расширения можно вычислить, используя (5.57) и руководствуясь формулой

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left( \frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\langle x \rangle}{T} = \frac{3gk_B}{4c^2}. \quad (5.58)$$

Следовательно, коэффициент линейного расширения пропорционален коэффициенту при ангармоническом кубическом члене в разложении (5.51). Обратная пропорциональность квадрату силовой константы  $s$  в (5.58) дает основания полагать, что кристаллы с более жесткими межатомными связями должны иметь меньшие коэффициенты теплового расширения. Обычный порядок величины  $\alpha_l \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Для изотропных твердых тел и кубических кристаллов взаимосвязь между коэффициентами линейного теплового  $\alpha_l$  и объемного  $\alpha_V$  расширения может быть получена из очевидных соображений:

$$\begin{aligned} V &= l^3, \\ \Delta V &= 3l^2 \Delta l, \\ \alpha_V &= \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{3l^2}{l^3} \left( \frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = 3\alpha_l. \end{aligned} \quad (5.59)$$

**5.2.2. Уравнение состояния твердого тела. Взаимосвязь между теплоемкостью и тепловым расширением.** Для установления соотношения между объемом  $V$ , температурой  $T$  и давлением  $p$  — уравнения состояния твердого тела — воспользуемся термодинамическими определениями внутренней энергии  $U(V, S)$ , свободной энергии  $F(V, T)$  и их полных дифференциалов:

$$\begin{aligned} dU(V, S) &= TdS - pdV, \\ F(V, T) &= U - TS, \\ dF(V, T) &= TdS - pdV - SdT - TdS = -pdV - SdT, \end{aligned} \quad (5.60)$$

$$F = - \int_0^T \frac{U}{T} dT.$$



Термодинамический потенциал — внутреннюю энергию  $U(V, S)$  — обычно применяют для описания адиабатически-изохорных процессов, свободную энергию  $F(V, T)$  — для описания изотермически-изохорических процессов.

Из (5.60) можно получить выражения для энтропии  $S$ :

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5.61)$$

и давления  $p$ :

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (5.62)$$

Соотношение (5.62) представляет собой уравнение состояния в общем виде.

Свободную энергию можно представить в виде суммы энергии статической решетки  $U_0(V)$  и энергии, отвечающей колебательным движениям атомов (4.2). Тогда, используя (5.62), получим:

$$p = - \frac{dU_0}{dV} - \sum_i \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/(k_B T)) - 1} \right) \hbar \frac{d\omega_i}{dV}. \quad (5.63)$$

Е. Грюнайнзен предположил, что, если кристалл испытывает расширение (относительное увеличение объема  $\Delta V/V$ ), то пропорционально  $\Delta V/V$  уменьшаются частоты каждой из акустических колебательных мод с волновым вектором  $\mathbf{K}$ :

$$\omega_i(\mathbf{K}) = \omega_{i0}(\mathbf{K}) \left( 1 - \gamma_i(\mathbf{K}) \frac{\Delta V}{V} \right). \quad (5.64)$$

Коэффициентами пропорциональности служат величины  $\gamma_i(\mathbf{K})$ , которые имеют различное значение для той или иной моды. Тогда, используя (5.64), можно получить:

$$\gamma_i = - \frac{V}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dV} = - \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}. \quad (5.65)$$

Тогда уравнение состояния, с учетом (5.65), имеет вид

$$p + \frac{dU_0}{dV} = \frac{1}{V} \sum_i \gamma_i \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_i + \frac{\hbar \omega_i}{\exp(\hbar\omega_i/(k_B T)) - 1} \right). \quad (5.66)$$

В приближении модели Дебая, используя (5.43) и (5.60), запишем выражение для свободной энергии:

$$F = N \left( u_0(v) + 9nk_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \left( \frac{1}{2} x + \ln(1 - e^{-x}) \right) x^2 dx \right), \quad (5.67)$$

где  $u_0(v) = U_0/N$ ,  $v = V/N$ ,  $n = N/V$ , а переменная  $x$  дается формулой (5.41). Из (5.67) можно заключить, что колебательный вклад в свободную энергию ( $F - Nu_0(v)$ ) является функцией от объема и температуры. В общем виде эту функцию представим так:

$$\varphi(V, T) = F - Nu_0(v) = T\eta\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (5.68)$$

где  $\eta(T/\theta)$  — функция одного аргумента, а температура Дебая зависит от изменения объема, т.е.  $\eta = \eta(T/\theta(V))$ . Запишем вспомогательное соотношение:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\eta}{\partial\ln\theta}\right)_T &= \left(\theta\frac{\partial\eta}{\partial\theta}\right)_T = \left(\theta\frac{\partial\eta}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial\theta}\right)_T = \\ &= \left(-\theta\frac{T}{\theta^2}\frac{\partial\theta}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial\theta}\eta'\right)_T = -\frac{T}{\theta}\eta' = -\left(\frac{\partial\eta}{\partial\ln T}\right)_V. \end{aligned} \quad (5.69)$$

Дифференцируя (5.68) с учетом (5.69), получим:

$$\left(\frac{\partial\varphi(V, T)}{\partial V}\right)_T = -\frac{\gamma}{V}\left(\frac{\partial\varphi(V, T)}{\partial\ln\theta}\right)_T = \frac{\gamma T}{V}\left(-\frac{\partial\eta}{\partial\ln T}\right)_V, \quad (5.70)$$

где введено обозначение *параметра Грюнайзена*:

$$\gamma = -\frac{V}{\omega_D}\frac{d\omega_D}{dV} = -\frac{d\ln\omega_D}{d\ln V} = -\frac{V}{\theta}\frac{d\theta}{dV} = -\frac{d\ln\theta}{d\ln V}. \quad (5.71)$$

Используя взаимосвязь (5.68), запишем:

$$\left(\frac{\partial\varphi(V, T)}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V}\left(T\left(\frac{\partial\varphi(V, T)}{\partial T}\right)_V - \varphi(V, T)\right). \quad (5.72)$$

С помощью (5.67) найдем явный вид колебательного вклада в свободную энергию ( $F - Nu_0(v)$ ) и, подставляя в (5.72), получим:

$$\left(\frac{\partial(F - Nu_0(v))}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V}\left(T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F + Nu_0(v)\right). \quad (5.73)$$

Воспользуемся определением (5.60), чтобы записать связь

$$U = F - TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \quad (5.74)$$

Приведем (5.73) к виду

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + \frac{du_0(v)}{dv} = \gamma\frac{U_{\text{кол}}}{V}, \quad (5.75)$$

где  $U_{\text{кол}} = U - N u_0(v)$  — колебательная часть внутренней энергии. Обращаясь к (5.60), представим (5.75) в виде

$$p + \frac{dU_0}{dV} = \gamma \frac{U_{\text{кол}}}{V}. \quad (5.76)$$

Соотношение (5.76) называется *уравнением состояния Ми-Грюнайзена*. Дифференцируя (5.76) по температуре, получим:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_V = \gamma \frac{C_V}{V}. \quad (5.77)$$

Используя (5.77), выражение для объемного коэффициента теплового расширения (5.59) и известное термодинамическое соотношение

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1,$$

запишем:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = \chi_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (5.78)$$

где

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.79)$$

— изотермическая сжимаемость — величина, обратная изотермическому упругому модулю всестороннего сжатия  $B$  (3.29). Окончательно термодинамическое соотношение Грюнайзена, связывающее теплоемкость и тепловое расширение в кубических кристаллах, имеет вид

$$\alpha_V = \frac{\chi_T \gamma}{V} C_V. \quad (5.80)$$

Если принять, что  $\chi_T$  и  $V$  слабо зависят от температуры, из (5.80) следует:

$$\frac{\alpha_V}{C_V} = \text{const}. \quad (5.81)$$

Этот факт был установлен Е. Грюнайзеном в 1908 г. Правило (5.81) хорошо выполняется для кристаллов с простой структурой. Из (5.81) следует, что температурные зависимости коэффициента теплового расширения и теплоемкости должны быть подобными.

**5.2.3. Теплопроводность.** Запишем уравнение переноса потока тепла  $Q$  в длинном стержне, в котором создан градиент температур:

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \quad (5.82)$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $Q$  — энергия, проходящая через поперечное сечение стержня в единицу времени. Механизм переноса энергии является диффузионным: частицы, переносящие энергию — фононы, при движении от более нагретого к менее нагретому концу образца претерпевают многочисленные столкновения с решеткой.

Пусть частицы, переносящие энергию (в данном случае фононы), движутся вдоль оси  $X$ . Если рассматривать случай теплового равновесия, то число частиц, пересекающих за 1 с единичную площадку, перпендикулярную оси  $X$ , вправо и влево, будет одинаковым и равным  $(1/2)n\langle|v_x|\rangle$ , где  $n$  — концентрация частиц,  $v_x$  — компонента скорости, угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Если  $c$  — теплоемкость, отнесенная к одной частице, то при движении из области с локальной температурой  $T + \Delta T$  в область с локальной температурой  $T$  частица потеряет энергию, равную  $c\Delta T$ . Если изменение температуры  $\Delta T$  происходит на расстоянии длины свободного пробега частицы  $\lambda$ , то можно записать:

$$\Delta T(x) = \frac{dT}{dx} \lambda = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (5.83)$$

где  $\tau$  — среднее время между столкновениями. Полный поток тепла, создаваемый движением частиц в обоих направлениях, определяется так:

$$Q = -n\langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} n v^2 c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (5.84)$$

Поскольку в модели Дебая скорость всех фононов одинакова, (5.84) можно представить так:

$$Q = -\frac{1}{3} C v_{зв} \lambda \frac{dT}{dx}, \quad (5.85)$$

где  $C \equiv n c$  — теплоемкость,  $v_{зв}$  — скорость звука в кристалле. Сравнивая (5.85) и (5.82), для коэффициента теплопроводности получаем:

$$\kappa = \frac{1}{3} C v_{зв} \lambda. \quad (5.86)$$

Итак, теплопроводность, связанная с фононами, тем больше, чем больше теплоемкость, скорость звука и длина свободного пробега фононов.

Средняя длина свободного пробега фононов определяется в основном двумя процессами: рассеянием на дефектах решетки; рассеянием фононов на фононах (фонон-фононным взаимодействием).

Если бы силы взаимодействия между атомами были бы чисто гармоническими, никакого механизма фонон-фононного взаимодействия не существовало бы, и средняя длина свободного пробега определялась бы только отражениями фононов от граничных поверхностей кристалла и рассеянием на дефектах решетки. Ясно, что чем ниже температура, тем больше относительный вклад последнего из механизмов рассеяния в силу уменьшения ангармонизма колебаний кристаллической решетки (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Теплоемкость, коэффициент теплового расширения и средняя длина свободного пробега фононов в кварце и NaCl при различных температурах

Кварц (вдоль оси Z)	0 °C	2,00	0,13	40
	-190 °C	0,55	0,50	540
NaCl	0 °C	1,88	0,07	23
	-190 °C	1,00	0,27	100

Теория фонон-фононного взаимодействия достаточно сложна. Одним из ее результатов является обратная пропорциональность длины свободного пробега температуре:

$$\lambda \sim \frac{1}{T}. \quad (5.87)$$

Этот факт согласуется с экспериментом при высоких температурах. Качественное объяснение зависимости (5.87) следует из того, что функция распределения Планка для фононов (5.15) при высоких температурах приводит к пропорциональности числа фононов абсолютной температуре:

$$n = \left( \frac{1}{\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1} \right)_{T \rightarrow \infty} \approx \frac{k_B}{\hbar\omega} T. \quad (5.88)$$

Частота столкновения данного фонона с другими должна быть пропорциональна их числу. Тогда, напротив, длина свободного пробега будет обратно пропорциональной их числу, и выполнение соотношения (5.87) правомочно.

При низких температурах число фононов убывает согласно экспоненциальному закону, и средняя длина пробега увеличивается

при уменьшении температуры также по экспоненциальному закону:

$$\lambda \sim \exp\left(\frac{\theta}{2T}\right), \quad (5.89)$$

где  $\theta$  — температура Дебая.

Совершенные диэлектрические кристаллы могут обладать столь же высокой теплопроводностью, что и металлы, где дополнительным источником переноса тепловой энергии являются свободные электроны. Синтетический сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) имеет одно из самых высоких значений теплопроводности  $2 \cdot 10^4 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . Максимум теплопроводности сапфира оказывается выше максимума для меди, равного  $5 \cdot 10^3 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

### Задачи

5.1. Определить среднюю энергию гармонического осциллятора согласно классической теории.

5.2. Вычислить среднюю энергию осциллятора при данной температуре  $T$  для случая, когда распределение энергии осцилляторов подчиняется статистике Больцмана. Рассмотреть переход при  $T \rightarrow \infty$ .

5.3. Показать, что выражение для средней энергии классической системы может быть записано в виде  $\bar{E} = k_{\text{в}} T^2 d(\ln Z)/dT$ , где  $Z$  — интеграл состояния, который равен

$$Z = \iint \exp(-E(p, q)/(k_{\text{в}} T)) dp dq,$$

$p$  — импульс,  $q$  — координата.

5.4. Получить выражения для низкотемпературной решеточной теплоемкости одномерного и двумерного кристаллов.

5.5. Определить характеристическую температуру  $\theta$  меди, если сжимаемость  $0,76 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ , а постоянная решетки  $3,61 \text{ \AA}$ .

5.6. Найти направления в тригональном кристалле, в которых коэффициент теплового расширения равен нулю. Компоненты тензора теплового расширения равны:  $\beta_{11} = \beta_{22} = -5,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ,  $\beta_{33} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .