

Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

В. И. Белецкий, В. В. Козинец

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Харьков – 2011

УДК 538.953(075.8) – физ. конд. сост.
ББК 22.37я7
Б 43

*Рекомендовано к печати Научно-методическим советом Харьковского
национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № от 2011 г.*

Рецензенты:

Заведующий кафедрой общей физики Харьковского
национального университета имени В. Н. Каразина,
доктор физико-математических наук, профессор
О. Г. Андерс;

Профессор кафедры экспериментальной физики
Харьковского национального университета имени
В. Н. Каразина, доктор физико-математических наук,
профессор **В. П. Пойда.**

**Белецкий В. И., Козинец В. В. Теплофизические свойства твердых
тел: Б 43** Учебно-методическое пособие. – Х.: ХНУ имени В.Н.Каразина,
2011 г. – 72 с.

Приведено основное содержание курса лекций, который читается на протяжении ряда лет студентам 4-го курса кафедры физики низких температур физического факультета.

Рассматриваются теплоёмкость, теплопроводность и тепловое расширение твердых тел при температурах, близких к абсолютному нулю. Обсуждается практическое значение изучения и исследования этих свойств.

УДК 538.953(075.8) – физ. конд. сост.
ББК 22.37я7

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2011

© В. И. Белецкий, В. В. Козинец, 2011

© макет обложки, 2011

Лекция 1

Введение в спецкурс. Основные понятия и определения.

В середине XX века один из крупнейших физиков-теоретиков, Нобелевский лауреат Р. Фейман в своих «Феймановских лекциях по физике» написал: «Если бы в результате мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженными, и к грядущим поколениям перешла бы только одна фраза, то какая фраза, состоящая из наименьшего числа слов, принесла бы наибольшую информацию? Я считаю, что такая: «Все тела состоят из атомов, которые находятся в непрерывном движении и притягиваются на небольших расстояниях, но отталкиваются, если один из них плотнее прижать к другому» ». В этом спецкурсе ключевым понятием из этой цитаты являются слова о непрерывном хаотическом движении.

По современным представлениям, сформировавшимся к началу XX века, для характеристики состояния и поведения вещества необходимо знать значения внешних параметров – давления p , объёма V и температуры T , а также внутренних, среди которых основными являются внутренняя энергия U и энтропия S .

В данном спецкурсе будут изучаться такие физические свойства, как теплоёмкость, теплопроводность и тепловое расширение. Основное внимание будет уделено поведению этих характеристик при температурах, близких к абсолютному нулю. При таких температурах поведение указанных характеристик невозможно объяснить в рамках классической физики. Только с помощью квантовомеханических представлений удалось правильно описать тепловое движение атомов при низких температурах.

Научные представления о природе тепла, причине давления газов, температуре и других термодинамических величинах сформировались только в XIX столетии, хотя сами термины возникли значительно раньше. Долгое время считалось, что тепло и холод, – разные субстанции, при этом обе вещественные. Например, полагали, что «атомы тепла – гладкие, а холода – острые. До сих пор сохранились такие понятия и термины, как «количество тепла», «теплоёмкость», «тепловой поток» и другие термины, перешедшие из «теории» теплорода. Понятие шкалы теплоты ввели врачи. Они знали, что здоровье человека как-то связано с теплотой его тела и что лекарства способны её изменить. Степень действия лекарства на охлаждение и согревание тела называли градусом (на латинском языке – ступенька). Смешивание лекарств в определённой пропорции называлось температурой (*temperatura* – смешивание).

Усилиями Галилея, Герики (того самого, который придумал и продемонстрировал знаменитые магдебургские полушария), Фаренгейта и других в XVII–XVIII веках были изготовлены первые приборы для

измерения степени нагретости тела – термометры, но что они измеряют, поняли значительно позже.

Благодаря работам Карно, Клаузиуса, Томсона (лорда Кельвина), Гиббса, Максвелла, Больцмана была создана термодинамика, в том числе её важная составляющая – молекулярно-кинетическая теория газов. Эта теория, позволяет выяснить природу давления газов и физический (термодинамический) смысл температуры.

Давление. Рассмотрим идеальный газ, который находится в сосуде кубической формы с длиной ребра L . Будем считать, что взаимодействие молекул со стенками носит характер упругого удара. Если молекула движется параллельно одному из рёбер со скоростью v_x , она передаст правой стенке ящика импульс $2mv_x$. Из определения импульса

$$\delta F \delta t = 2mv_x, \quad (1)$$

где δF – сила удара, δt – длительность удара. Очевидно, следующий удар этой молекулы о стенку будет через время

$$t = 2L/v_x. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), с учетом сохранения импульса $\delta F \delta t = Ft$, получим

$$F = (2mv_x / 2L)v_x = m(v_x)^2 / L, \quad (3)$$

где F – средняя сила за период между соударениями.

Давление, которое оказывают N молекул на правую стенку,

$$p = NF / L^2 = Nm \langle v_x^2 \rangle / L^3. \quad (4)$$

Очевидно, что $L^3 = V$, $N/V = n$, где n – концентрация молекул; $\langle v_x^2 \rangle$ – среднеквадратичная скорость молекул вдоль оси абсцисс. Естественное считать, что движение молекул в разных направлениях равновероятно. В этом случае можно ввести среднеквадратичную скорость: в ортогональной системе координат $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, а так как $v_x = v_y = v_z$, то

$$v^2 = 3v_x^2, \quad (5)$$

подставляя (5) в (4), окончательно получим:

$$p = 1/3[nmv^2]. \quad (6)$$

Формула (6) называется основным уравнением молекулярно-кинетической теории (МКТ). Она связывает один из основных внешних параметров – давление (макроскопическая величина) с микроскопическими величинами – массой и скоростью молекул. В 1859 г. Максвелл ввёл распределение молекул по скоростям (распределение Максвелла), при этом показав, что в интегральных законах (в том числе и в основном уравнении МКТ),

использование понятия среднеквадратичной скорости даёт результат такой же, как и в случае предположения об одинаковой скорости у всех молекул.

Из формулы (6) можно вывести выражение для «термодинамической» температуры. Учитывая, что $n = N/V$:

$$pV = (1/3)Nm \langle v^2 \rangle = (2/3)Nm \langle v^2 \rangle / 2, \quad (7)$$

где $\varepsilon = 1/2(m \langle v^2 \rangle)$ – средняя (кинетическая) энергия одной молекулы. Хотя понятие температура можно употреблять только применительно к системе большого числа частиц, которые находятся в непрерывном движении друг относительно друга, её можно формально отнести к одной частице

$$2/3(m \langle v^2 \rangle / 2) = k_B T, \quad (8)$$

где коэффициент k_B введён только для того, чтобы согласовать размерности, поскольку понятие градус как физическая единица уже прочно утвердилось в научном обиходе. В единицах СИ $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Величина k_B называется постоянной Больцмана и является мировой константой. В теоретической физике температуру обычно обозначают в энергетических единицах и коэффициент равен единице, т. е. фактически обходятся без него. Всё же более общепринято считать постоянную Больцмана размерной величиной. Кстати, такую же размерность, как и k_B , имеют энтропия и теплоёмкость.

Записав из уравнения (7), что $N \cdot m \langle v^2 \rangle / 2 = E$, где E – кинетическая энергия всех молекул, получим

$$E = 3Nk_B T / 2. \quad (9)$$

Эта формула, впервые полученная в таком виде Уотерстоном (Англия) в 1851 г., связывает кинетическую энергию хаотического движения молекул газа с макроскопической характеристикой (основным внешним параметром) – температурой. В правой части формулы (9) есть множитель $3N$, но $3N$ – число степеней свободы «одноатомного» идеального газа. Таким образом, на одну степень свободы приходится $k_B T / 2$ тепловой энергии, и поскольку в сложных молекулах число степеней свободы больше трёх (например, гантелеподобной молекуле H_2 их 7), то и множитель 3 следует заменить на это число.

Формулу (9) ещё называют законом равнораспределения энергии: на каждую степень свободы, независимо от её вида, приходится одинаковая доля энергии, равная $k_B T / 2$. Закон равнораспределения энергии, лежащий в основе классической термодинамики, оказывается несправедливым при низких температурах.

Поскольку в формуле (9) постоянная Больцмана – мировая константа, было бы удобно свести к константе и число атомов. Таковой константой является число Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (число атомов или молекул в одном моле вещества). Тогда

$$E = N_A m \langle v^2 \rangle / 2 = 3N_A k_B T / 2 = 3RT / 2, \quad (10)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К). При переходе вещества в твёрдое или жидкое состояния понятие моль и значения N_A и R не меняются.

Заметим, что после введения N_A из формулы (7) получается объединённый газовый закон (уравнение Клапейрона–Менделеева)

$$pV = RT, \text{ или } pV = \eta RT, \quad (11)$$

соответственно для одного моля и η молей. Здесь $\eta = m/M$, где m – масса вещества, M – масса молекулы или атома (молярная масса).

Теплоёмкость определяется как количество теплоты, необходимое для нагревания взятого количества вещества на 1К.

$$C = dQ/dT. \quad (12)$$

Из закона сохранения энергии

$$Q = U + A, \quad (13)$$

где U – внутренняя энергия, A – работа, совершаемая телом.

В случае идеального газа, когда энергией взаимодействия молекул друг с другом и стенками сосуда можно пренебречь, кинетическая энергия теплового движения E и есть внутренняя энергия, A – работа по тепловому расширению газа, т. е. $A = p \cdot \Delta V$. Следовательно,

$$dQ = dU + pdV. \quad (14)$$

Строго говоря, нужно писать δQ и δA , т. к. Q и A не являются полными дифференциалами. При постоянном объёме, второе слагаемое равно нулю, следовательно,

$$C_V = (\partial Q / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_V = 3R/2. \quad (15)$$

Если же $p = \text{const}$, то $C_p = (\partial Q / \partial T)_p = \partial(pV) / \partial T + 3R/2$.

Для одного моля газа $pV = RT$, следовательно $C_p = R/2 + R$.

В 1819 г. французские физики Дюлонг и Пти (Dulong, Petit) установили эмпирический закон, согласно которому произведение удельной теплоёмкости на атомную массу для всех простых твёрдых тел практически одинаково и равно (в современных единицах СИ) 25 Дж/(моль·К).

«Теоретически» обосновать закон Дюлонга и Пти можно следующим образом: молярная теплоёмкость идеального газа при постоянном объёме, согласно (15), равна $3R/2 \approx 12,5$ Дж/(моль·К). В твёрдом теле атомы связаны друг с другом, поэтому вместо хаотического поступательного движения (как это было для газов) они совершают хаотические колебания вблизи узлов в кристаллической решётке. В процессе таких колебаний кинетическая энергия атомов в решётке переходит в потенциальную энергию, и наоборот. В результате внутренняя энергия твёрдого тела и, следовательно, теплоёмкость

удваиваются, т. к. удваивается число степеней свободы. Таким образом, в простых твёрдых телах $C_V = 3R \approx 25$ Дж/(моль·К).

Следует подчеркнуть, что экспериментальные данные, на основе которых и был установлен закон Дюлонга и Пти, получены при постоянном давлении, т. е. для C_p . Из этого следует, что теплоёмкости твёрдых тел C_p и C_V незначительно отличаются друг от друга, в отличие от теплоёмкости газов.

Лекция 2

Квантовый осциллятор. Модель Эйнштейна

Классическая теплоёмкость кристаллов. Ещё до развития квантовой теории теплоёмкость твёрдых тел была вычислена на основе представлений классической физики о теплоёмкости идеальных газов и гармонических колебаниях атомов в узлах кристаллической решётки. Каждый из N атомов представляется независимым от остальных. Таким образом, кристалл заменяется системой $3N$ осцилляторов (плоских, гармонических), у каждого энергия одинакова и равна $k_B T$. Полная энергия колебаний решётки $U = 3Nk_B T$, а молярная теплоёмкость при постоянном объёме

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V = 3N_A k_B = 3R \approx 24,94 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (1)$$

Выражение (1) является теоретическим обоснованием закона Дюлонга и Пти. Полезно оценить частоту колебаний атомов в кристалле. Для волновых процессов связь между частотой f , длиной λ и скоростью v распространения волны выражается соотношением,

$$f = v / \lambda. \quad (2)$$

В типичном твёрдом теле скорость звука $5 \cdot 10^3$ м/с. Минимальная длина волны в данном кристаллическом направлении равна удвоенному межатомному расстоянию $\lambda_{\min} \sim 2a \sim 5 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, по порядку величины $f_{\max} \sim 10^{13}$ с⁻¹. Заметим, что формулу (2) удобно видоизменить, умножив обе части на 2π , тогда

$$\omega = vk, \quad (3)$$

где $\omega = 2\pi f$, $k = 2\pi / \lambda$ – волновое число. Классическая теория согласуется с экспериментом при комнатных и более высоких температурах. В конце XIX – начале XX века стало возможным измерять теплоёмкость при температурах значительно ниже комнатной. Обнаружилось резкое снижение теплоёмкости всех веществ и стремление её к нулю при $T \rightarrow 0$. Некоторые вещества (бериллий, графит и алмаз) даже при комнатной температуре имеют теплоёмкость, в несколько раз меньшую $3R$. Причиной несоответствия между теорией и экспериментом является квантовая природа тепловых колебаний решётки. Впервые эта проблема была разрешена А. Эйнштейном в 1907 г., который распространил квантовую идею М. Планка о характеристическом излучении абсолютно чёрного тела на акустические колебания в решётке.

Квантовый осциллятор. Энергия квантового осциллятора принимает лишь дискретные значения $E_n = n\hbar\omega$ [2], где $n=0,1,2,\dots$ (впоследствии стало ясно, что вместо n следует брать $(n + \frac{1}{2})$). Вероятность того, что этот осциллятор находится в n -ом состоянии (и обладает энергией E_n), согласно Больцману равна

$$g = \exp(-E_n / k_B T). \quad (4)$$

Средняя энергия осциллятора может быть вычислена как суммирование энергий всех осцилляторов, помноженной на вероятность их существования и поделённой на сумму всех вероятностей

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum E_n \exp(-E_n / k_B T) / \sum \exp(-E_n / k_B T). \quad (5)$$

Суммирование ведётся от нуля до бесконечности.

Подставим в (5) E_n из (3) и распишем сумму как бесконечный ряд:

$$\langle \varepsilon \rangle = (0 + \hbar\omega \cdot e^{-\hbar\omega/kT} + 2\hbar\omega \cdot e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots)(1 + e^{-\hbar\omega/kT} + \dots)^{-1}.$$

Обозначим $\hbar\omega/k_B T = x$, $\hbar\omega = k_B T x$, тогда:

$$\langle \varepsilon \rangle = k_B T (0 + x e^{-x} + 2x e^{-2x} + \dots)(1 + x e^{-x} + x e^{-2x} + \dots)^{-1}.$$

Заметим, что числитель – производная от знаменателя со знаком минус:

$$\langle \varepsilon \rangle = -k_B T \partial \ln(1 + e^{-x} + \dots) / \partial x.$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega / (e^{-\hbar\omega/kT} - 1). \quad (6)$$

Формула (6) содержит среднее число нормальных колебаний (осцилляторов, фононов)

$$\langle n \rangle = \varphi = (e^{-\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}. \quad (7)$$

Это распределение называется распределением Бозе–Эйнштейна. Средняя энергия квантового осциллятора при «высоких» температурах, когда $T > \hbar\omega/k_B$ (т. е. $k_B T > \hbar\omega$), согласно (6), принимает классическое значение $\varepsilon = k_B T$. Это есть выражение принципа соответствия – новая теория содержит в себе старую в виде предельного случая.

В целях упрощения расчётов Эйнштейн предположил, что $3N$ осцилляторов имеют одинаковую частоту ω_E . Он рассматривал ω_E как регулируемый (подгоночный) параметр, с помощью которого обеспечивается согласие между теоретической и истинной теплоёмкостью. В этом случае полная энергия колебаний решётки из N атомов равна:

$$U = 3N\hbar\omega_E (e^{-\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}. \quad (8)$$

Следует сказать, что почти через 20 лет после создания теории теплоёмкости Эйнштейном уравнения (6) и (8) были существенно уточнены, а именно: разрешённые уровни энергии квантового осциллятора (3) должны быть записаны в виде $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$; а средняя энергия квантового осциллятора соответственно:

$$\langle \varepsilon \rangle = [(e^{-\hbar\omega/kT} - 1)^{-1} + 1/2]\hbar\omega.$$

Слагаемое $\frac{1}{2}\hbar\omega$ называется энергией нулевых колебаний, т. к. её значение не зависит от температуры и остаётся таковым и при абсолютном

нуле температуры. На теплоёмкость эта энергия не влияет. При «высоких температурах», удовлетворяющих условию $\hbar\omega_E < k_B T$ формула (8) выглядит «классически» $U = 3Nk_B T$, а теплоёмкость $C_V = (\partial U / \partial T)_V = 3Nk_B$, что соответствует закону Дюлонга и Пти. При низких температурах, где $\hbar\omega_E \gg k_B T$, можно пренебречь единицей в знаменателе и (8) запишется в виде:

$$U = 3N\hbar\omega \exp(-\hbar\omega / k_B T), \quad (9)$$

где $\omega_E = \omega$, а низкотемпературная теплоёмкость:

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V = 3Nk_B (\hbar\omega_E / k_B T)^2 e^{-\hbar\omega / k_B T} = 3Nk_B (\theta / T)^2 e^{-\theta / T}, \quad (10)$$

где $\theta_E = \theta = \hbar\omega_E / k_B$ и называется характеристической температурой Эйнштейна.

Хотя частота ω_E выбрана достаточно произвольно как подгоночный параметр, температура θ_E является важным параметром, который разделяет для каждого твёрдого тела температурную область низких температур, где существенны квантовые особенности колебаний, и высоких, где квантовый характер колебаний не проявляется.

Из формулы (10) видно, что теплоёмкость зависит от температуры, а именно: классическое значение $3Nk_B$ умножается на функцию Эйнштейна, быстро убывающую при понижении температуры. Очевидно, что доминирует в этой функции экспонента, а множитель $(\theta_E / T)^2$ только смягчает её.

Теория Эйнштейна для теплоёмкости была первой теорией, в которой только что зарождающаяся квантовая механика была применена в физике твёрдого тела. Она разрешила проблему, которая не могла быть решена в рамках классической механики. Численные совпадения теории с экспериментом (А. Эйнштейн сравнивал теории с данными температурной зависимости теплоёмкости алмаза с $\theta_E = 1320$ К) не было идеальным. Очевидно, это обусловлено тем, что колебания каждого атома не могут быть независимыми.

Лекция 3

Модель Дебая

Основным достижением модели Эйнштейна является установление квантового характера механических тепловых колебаний атомов твёрдого тела. Модель позволила объяснить уменьшение решёточной теплоёмкости при понижении температуры и её стремление к нулю при абсолютном нуле температуры. Однако количественное совпадение экспериментальных данных с предсказаниями теории оказались не столь хорошим. По Эйнштейну теплоёмкость стремится к нулю по экспоненте, тогда как в действительности её уменьшение происходит не столь быстро. Причину количественного несовпадения теории и эксперимента следует искать в предположении о том, что все колебания имеют одинаковую частоту.

Более реалистической оказалась модель Дебая (1912 г.). Дебай учёл, что колебание каждого атома твёрдого тела передаётся его соседям, в результате они распространяются в виде упругих волн. Итак, возникает набор частот от ω_{min} до ω_{max} , нижний предел этого интервала частот вполне можно принять равным нулю, а верхнюю частоту определить из условия нормировки. Если простое твёрдое тело содержит N атомов, то общее число элементарных, плоских линейных осцилляторов в нём будет $3N$ и условие нормировки запишется в виде

$$\int g(\omega) d\omega = 3N, \quad (1)$$

интеграл берётся от нуля до ω_{max} . Число осцилляторов $g(\omega)$ в единичном интервале частот от ω до $\omega + d\omega$ – функция распределения осцилляторов. Из (1) следует, что верхний предел ω_{max} формально является подгоночным параметром. Дебай воспользовался значением средней энергии квантового осциллятора, полученного Эйнштейном. Таким образом, полная энергия тепловых колебаний в твёрдом теле может быть записана в виде:

$$U = \int g(\omega) \hbar \omega (e^{-\hbar \omega / kT} - 1)^{-1} d\omega, \quad (2)$$

где интеграл берётся от нуля до ω_{max} . Для того чтобы вычислить энергию тепловых колебаний в твёрдом теле, необходимо получить в аналитической форме функцию распределения $g(\omega)$, которая также называется функцией плотности состояний фононов. Для реальных кристаллов такая задача практически не выполнима. Дебай ввёл ряд упрощающих предположений, главное из которых – линейная зависимость частоты от волнового числа k : $\omega = vk$, где v – скорость распространения волн любой частоты не зависит от волнового числа, а является просто скоростью звука v_0 , при этом она не зависит от направления. Фактически в модели Дебая принято континуальное приближение: вместо кристалла рассматривается сплошная, однородная, упругая среда – континуум.

В одномерном случае моделью континуума является струна (см. рис. 3.1). Если струну закрепить на концах, длины стоячих волн в таком случае

могут принимать значения $\lambda_1=2L/1, \lambda_2=2L/2, \dots, \lambda_n=2L/n$, а соответствующие значения волновых чисел $k_n = 2\pi/\lambda_n = \pi n/L$. Следовательно, значения волновых чисел k_n и соответствующих частот ω_n меняются дискретно и каждый раз на одинаковую величину $\Delta k = \pi/L$ и $\Delta\omega = v_o \pi/L$.

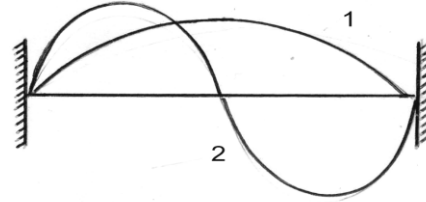


Рис. 3.1. Стоячие волны для $n=1$ и $n=2$

Распространение одномерных колебаний в трех измерениях удобно рассматривать в трёхмерном пространстве волновых чисел (k -пространстве). Для каждого значения « k » можно найти три проекции на оси k_x, k_y и k_z . Тогда на одно колебательное состояние (колебательную моду) будет приходиться «кубик» в k -пространстве объёмом $(\pi/L)^3 = \pi^3/V$.

Для вычисления функции $g(\omega)$, входящей в уравнение (2), воспользуемся упрощённым «геометрическим» способом расчёта. От k -пространства легко перейти в ω -пространство, учитывая, что $\omega = vk$. Итак,

$$\omega_n = (v\pi/L)^{-1} n, \quad (3)$$

откуда $n_x = (v\pi/L)^{-1} \omega_x, n_y = (v\pi/L)^{-1} \omega_y, n_z = (v\pi/L)^{-1} \omega_z$.

Возведём обе части этих равенств во вторую степень и сложим:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = (L/(v\pi))^2 \quad (4)$$

в предположении, что $\omega_x = \omega_y = \omega_z$ при изотропной модели твёрдого тела, а множитель «3», отсутствующий в (4), мы «возвратим» позднее. Выражение (4) аналогично уравнению сферы

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2, \quad (5)$$

где r – радиус сферы; x, y, z – текущие координаты на поверхности сферы.

Из (4) и (5) получим

$$r = (L/(v\pi))\omega, \quad \partial r = (L/(v\pi))\partial\omega. \quad (6)$$

В однородном «пространстве» номеров n_x, n_y, n_z колебательных состояний (мод) рассмотрим тонкий ($\partial r \ll r$) сферический слой, в котором помещается ∂N состояний (рис. 3.2). Очевидно, учитывая, что частоты всегда положительны, «возьмём» слой только в положительном октанте:

$$\partial N = \frac{1}{8} 4\pi r^2 = \frac{1}{8} 4\pi (L/(v\pi))^3 \omega^3 \partial \omega. \quad (7)$$

Дифференцируя (1), согласно Дебаю, введём условную среднюю скорость, «возвращая» коэффициент «3»: $3/v^3 = 1/v_{||}^3 + 2/v_{\perp}^3$.

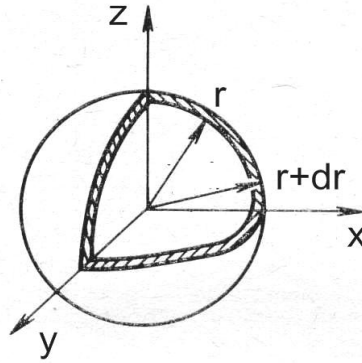


Рис. 3.2. Однородное пространство состояний

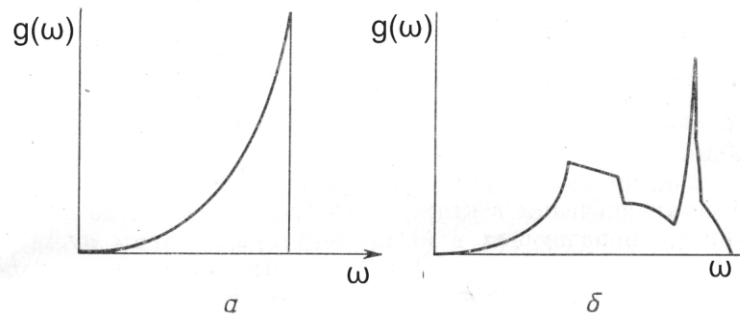


Рис. 3.3. Частотная зависимость плотности состояний: а) дебаевское приближение $g \sim \omega^2$; б) реальный металл

Графически зависимость плотности состояний $g(\omega)$ выглядит в виде параболы (в положительной её части, т. к. ω не может быть меньше нуля). Значение $g(\omega)$ (при данном ω) указывает на количество осцилляторов с данной частотой, формально, учитывая дискретность значений ω , согласно (3), следует говорить о количестве осцилляторов в данном единичном интервале частот. Учитывая, что $\omega_D \sim 2\pi \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, даже если единичный интервал взять равным $2\pi \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, от 0 до ω_D получится $\sim 10^{10}$ интервалов, т. е. ось ω и кривую $g(\omega)$ вполне можно считать непрерывными

$$3dN = g(\omega)d\omega, \quad (8)$$

откуда $g(\omega) = (\pi/2)(L/v\pi)^3 \omega^2$. С учетом размера образца

$$g(\omega) = (9N / \omega_{\max}^3) \omega^2, \quad (9)$$

$$\int g(\omega) d\omega = (\pi / 2)(L / v\pi)^3 (\omega_{\max}^3 / 3) = 3N,$$

$$(\pi / 2)(L / v\pi)^3 = 9N / \omega_{\max}^3. \quad (10)$$

Интегрирование ведётся от нуля до максимальной частоты колебаний.

Из (2), (9) и (10) вычислим энергию колебаний U :

$$U = \int (9N / \omega_{\max}^3) \omega^2 \hbar \omega (e^{\hbar \omega / kT} - 1)^{-1} d\omega. \quad (11)$$

Интеграл (11) берётся от нуля до ω_{\max} .

Сделаем замену переменных, обозначив $\hbar \omega / k_B T = x$, тогда $\omega = k_B T x / \hbar$,

$d\omega = k_B T dx / \hbar$, $x_{\max} = \hbar \omega_{\max} / k_B T = \theta_D / T$,

$$U = [9N(k_B T)^4 / (\omega_{\max} \hbar^3)] \int x^3 (e^x - 1)^{-1} dx.$$

$$x_{\max} = \hbar \omega_{\max} / k_B T = \theta_D / T,$$

где θ_D – так называемая температура Дебая, а

$$\omega_{\max} \rightarrow x_{\max},$$

$$D(\theta_D / T) = 3Nk_B T \cdot 3(\theta_D / T)^3 \int x^3 (e^x - 1) dx. \quad (12)$$

Интеграл (12) берётся от нуля до θ_D / T . В правой части имеем произведение классического значения энергии тепловых колебаний $3Nk_B T$ и функции Дебая $D(\theta_D / T)$, где

$$D(\theta_D / T) = 3(\theta_D / T)^3 \int x^3 (e^x - 1)^{-1} dx.$$

Интеграл в формуле (12) называется интегралом Дебая. Аналитически этот интеграл не вычисляется.

Проверим модель Дебая на принцип соответствия при «высоких» температурах. Здесь должна получиться классическая энергия колебаний, следовательно, функция Дебая должна стремиться при высоких температурах к единице. При высоких температурах $\theta_D / T \ll 1$, значит $x \ll 1$. Тогда $e^x - 1 \approx x$.

$$\int x^2 dx = x_{\max}^3 / 3, \quad D(\theta_D / T) = 3(k_B T / \hbar \omega)^3 (\hbar \omega / k_B T)^3 = 1. \quad (13)$$

Таким образом, при температурах выше дебаевской теплоёмкость $C_v = (\partial U / \partial T)_v = 3Nk_B$ соответствует закону Дюлонга и Пти.

Очень важным является низкотемпературное приближение, когда $T \ll \theta_D$ (в действительности это требование означает, что область температур,

где результат вычислений близок к реальному поведению находится ниже θ_D/T). В этом случае верхний предел интеграла можно заменить на бесконечность, т. к. интеграл быстро сходится и лишний «хвост» не очень большой по площади. Интеграл вычисляется по формуле Римана

$$D(\theta_D/T) \approx 3(T/\theta_D)^3 \int x^3 e^{-x} dx = 3(T/\theta_D)^3 \pi^4/15.$$

Тогда $U = 3Nk_B T \cdot 3(T/\theta_D)^3 \pi^4/15 = 3Nk_B T^4 \pi^4/(5\theta_D^3)$.

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V = 12Nk_B \pi^4 / (T/\theta_D)^3. \quad (14)$$

В расчёте на один моль простого вещества $N=N_A$, $N_A k_B=R$.

$$C_V \sim 234R(T/\theta_D)^3 \sim 1944(T/\theta_D)^3. \quad (15)$$

Формулы (14) и (15) – это и есть закон Дебая (закон T^3). Из закона Дебая следует:

1. При низких температурах решёточная теплоёмкость всех твёрдых тел уменьшается до нуля температуры по кубическому закону.
2. Теплоёмкости в координатах «молярная теплоёмкость» – «приведенная температура T/θ_D » укладываются на общую кривую, которая начинается в нуле, а затем выходит на насыщение 25 Дж/(моль·К) для всех простых твёрдых тел.

Как уже было сказано, закон T^3 хорошо выполняется для всех твёрдых тел, независимо от их кристаллического строения (о металлах – в следующих лекциях). Причина «нечувствительности» низкотемпературной теплоёмкости к типу связи, структуре и другим факторам объясняется тем, что при температурах, близких к абсолютному нулю и составляющих менее 10 % от дебаевской, высокочастотные колебания экспоненциально «выморожены», т. е. практически не возбуждены (вспомним, что вероятность возбуждения колебаний при низких температурах $\sim \exp(-\hbar\omega/k_B T)$). Низкие частоты соответствуют малым значениям волновых чисел, а значит длинным волнам, которые не «чувствуют» дискретного строения твёрдого тела. Континуальная модель Дебая в случае низких температур оказывается подходящей для расчёта теплоёмкости.

Существует очень надёжный способ проверки кубической зависимости теплоёмкости от температуры и расчёта температуры Дебая. Экспериментальные данные по температурной зависимости молярной теплоёмкости $C_{mol}(T)$ перестраивают в координатах $C_{mol}(T)/T$ от T^2 (для получения хороших результатов должно быть не меньше 5–10 экспериментальных точек ниже $\theta_D/10$). Согласно формуле (15), в таких координатах экспериментальные точки должны укладываться на прямую, выходящую из начала координат (см. левый рис. 3.4). Тангенс угла наклона

прямой даёт значение $1944/\theta_D^3$, откуда легко рассчитать θ_D , а начало систематического отклонения в меньшую сторону положения экспериментальных точек от прямой указывает на область применимости закона T^3 .

Низкотемпературная теплоёмкость металлов в этих же координатах тоже аппроксимируется прямой линией (см. правый рис. 3.4), по наклону которой также можно определить температуру Дебая. Однако экстраполяция к $T^2=0$ даёт конечное значение отношения $\gamma = C_{mol}/T$. Причина заключается в электронном вкладе в теплоёмкость металлов.

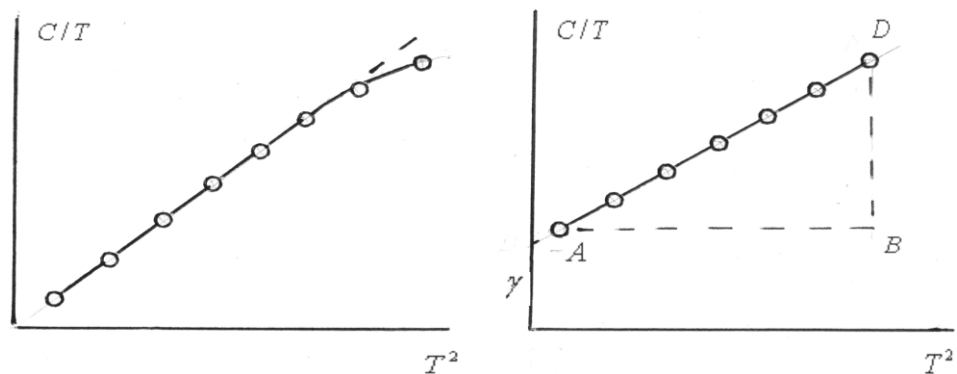


Рис. 3.4. Пример экспериментальной обработки данных по исследованию теплоемкости диэлектриков (слева) и металлов (справа)

Фононы. Тепловое движение каждого атома и всего коллектива связанных между собой атомов твёрдого тела представляет сложное колебательное движение. Эти колебания и возникающие упругие волны можно разложить на простые волны с различными частотами с помощью Фурье-разложения. Каждая такая элементарная волна представляет собой продольное, поперечное или их комбинацию последовательного смещения атомов. Этот процесс характеризуется:

- 1) скоростью распространения v ;
- 2) длиной волны λ или волновым вектором $|k| = 2\pi/\lambda$;
- 3) частотой f или циклической частотой $\omega = 2\pi f$.

Энергия упругой волны квантована, она может меняться только дискретно, минимальное значение её изменения $\varepsilon = \hbar\omega \equiv hf$ называется квантом. Каждый отдельный квант волны длиной λ можно, согласно соотношению де Бройля, охарактеризовать импульсом $p = h/\lambda$.

Импульс – векторная величина, поэтому удобнее его записать в виде $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Набором значений энергии кванта $\varepsilon = \hbar\omega$, импульса (квазиимпульса) $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ и скорости распространения $v = f\lambda = \varepsilon/p = \hbar\omega/p$ в электродинамике

характеризуется квант света – фотон (квазичастица). Поскольку колебания в твёрдом теле также имеют тот же набор физических величин, квант акустических волн назвали фононом (квант звука). По-видимому, авторами термина были (независимо) Э. Ферми и Я. И. Френкель. Представление о квантах, их «рождение» и аннигиляция, взаимодействие друг с другом и другими возмущениями (электронами проводимости, магнитными волнами – магнонами, внешними воздействиями и др.) важны в физике твёрдого тела.

Лекция 4

Электронная теплоёмкость металлов

Согласно классическим представлениям, простые металлы имеют решёточную теплоёмкость, равную $3R \approx 24,94$ Дж/(моль·К). Однако в теплоёмкость металлов должны были бы дать вклад и валентные электроны. Если считать, что каждый свободный электрон является частицей моноатомного газа, ему можно приписать тепловую энергию $(3/2) \cdot k_B T$. Тогда вклад в теплоёмкость от одного электрона будет равен $(3/2) \cdot k_B$, а в одном моле одноатомного металла электронная добавка к его теплоёмкости должна была составить около 12,5 Дж/(моль·К) (в поливалентном металле, а тем более переходном – в несколько раз больше). Однако эксперименты показывают, что металлы и неметаллы при температурах выше дебаевской температуры имеют приблизительно одинаковую теплоёмкость, близкую к 25 Дж/(моль·К).

Известно, что энергетическое состояние электрона характеризуется четвёркой квантовых чисел: n , l , m_s и s , где спиновое квантовое число s принимает значения $\pm 1/2$ в единицах магнетонов Бора. Согласно принципу запрета Паули, на одном энергетическом уровне (с одинаковыми значениями n , l , m_s) может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. Энергия движения электронов в решётке – не теплового происхождения и она квантована. Импульс электрона удобно выразить через волновой вектор, согласно де Бройлю: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Таким образом

$$\varepsilon = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m = (\hbar^2/2m)(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (1)$$

где k_x , k_y , k_z – проекции волнового вектора в прямоугольной системе координат. По мере увеличения концентрации электронов увеличивается значение верхнего энергетического уровня, который называется уровнем Ферми. Если электронная система находится в основном, т. е. не возбуждённом состоянии, все нижние уровни от дна зоны до уровня Ферми заняты, а более высокие свободны. В состоянии теплового равновесия (между электронами проводимости и решёткой) вероятность f занятия электроном энергетического уровня ε при температуре T выражается распределением Ферми:

$$f = [\exp(\varepsilon - \varepsilon_F)/(k_B T + 1)]^{-1}. \quad (2)$$

Из (2) видно, что в основном состоянии, т.е. при $T=0$ все уровни ниже ε_F заняты с вероятностью $f=1$, а выше ε_F – свободны ($f=0$). Таким образом, энергию теплового возбуждения следует отсчитывать от ε_F .

Полезно оценить значения ε_F и $k_B T$ численно. Энергия Ферми в типичном металле (с точностью до порядка величины) можно оценить так: в уравнении (1) максимальные значения волнового числа $k=2\pi/\lambda$ соответствует минимальному значению длины волны де Бройля $\lambda_{min} \approx 2a$, где a – межатомное расстояние. Очевидно, $k_{max} = 2\pi/2a \approx 10^{10} \text{ м}^{-1}$.

Учитывая, что $\hbar^2/2m \approx 10^{-68} / 2 \cdot 10^{-30} \approx 5 \cdot 10^{-39}$, получим $\varepsilon_F \sim 3$ эВ. Значения Ферми энергии ε_F , полученные из экспериментов, в щелочных металлах Li, Na, K равны 1,1–1,2 эВ, в меди – 7,0 эВ, в трёхвалентном алюминии – 12 эВ. Тепловая энергия, приходящаяся в среднем на один электрон, составляет вблизи «средней» дебаевской температуры ≈ 300 К, тогда $k_B T = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} \approx 0,026$ эВ. Таким образом, даже при относительно высокой комнатной температуре в меди возбуждается менее 0,5 % электронов, энергии которых прилегают (снизу) к уровню Ферми. Для тепловых возбуждений всех электронов, когда электроны можно считать классическим газом, требуется температура, которая для меди составляет

$$T_F \sim \varepsilon_F/k \sim 7,0 \text{ эВ} / (0,86 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}) \sim 8 \cdot 10^4 \text{ К}. \quad (3)$$

Совершенно очевидно, что при температурах в десятки тысяч кельвинов металлы в твёрдом состоянии существовать не могут. Можно сказать, что электронная подсистема в металле всегда находится при низких температурах и только те электроны, которые располагаются в тонком энергетическом слое вблизи поверхности Ферми, ведут себя как классический газ с тепловой энергией $(3/2) \cdot k_B T$. В этом случае тепловую часть энергии электронов можно приближённо выразить через количество уровней – n , попавших в интервал теплового размытия $k_B T$ вблизи уровня Ферми. Таким образом

$$\delta \varepsilon_F = (3/2) \cdot k_B T \cdot n. \quad (4)$$

Если предположить, что расстояние между соседними энергетическими уровнями не зависит от значения энергии, n можно вычислить из пропорции

$$\varepsilon_F/N = k_B T/n, \quad n = k_B T N / \varepsilon_F. \quad (5)$$

В действительности это не так. В простейшем случае квадратичного закона дисперсии электронов, которая описывается формулой (1), зависимость плотности электронных состояний от энергии описывается выражением

$$g(\varepsilon) = dN/d\varepsilon = B\varepsilon^{1/2}, \quad (6)$$

где B – коэффициент.

Графически зависимость (6) представлена на рис. 4.1, из которого следует, что плотность состояний в модели свободных электронов возрастает с ростом энергии (хотя и не очень быстро).

В реальном спектре плотности электронных состояний от энергии эта неоднородность выражена более явно, особенно в переходных металлах. Подставляя (5) в (4), получим энергию теплового размытия

$$E_e = (3/2)N(k_B T)^2 / \varepsilon_F \quad (6)$$

а электронная теплоёмкость

$$C_e = (\partial E_e / \partial T)_V = (3/2)Nk_B 2k_B T / \varepsilon_F . \quad (7)$$

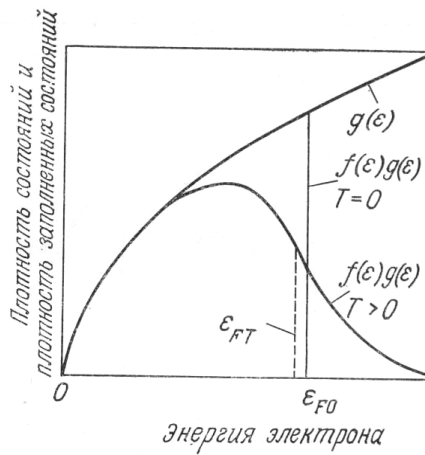


Рис. 4.1. Плотность электронных состояний в энергетической зоне

Формула (7) записана таким образом, что множитель $(3/2)Nk_B$ – это классическая теплоёмкость электронного «газа», а отношение $2k_B T / \varepsilon_F \ll 1$ указывает на степень вырождения электронной системы, т. к. даже вблизи температуры плавления $2k_B T / \varepsilon_F \ll \varepsilon_F$. В реальных металлах плотность состояний $\rho(\varepsilon)$ – количество энергетических состояний в единичном интервале частот зависит от значения энергии и разная для разных металлов. Расчёты дают выражение для электронной теплоёмкости в виде:

$$C_e = (1/3)\pi^2 k_B^2 g(\varepsilon) T . \quad (8)$$

В квантовой модели свободного электронного газа (идеальный газ) вблизи уровня Ферми $g(\varepsilon_F) = (3/2)N/\varepsilon_F$, что приводит к формуле для электронной теплоёмкости металла, у которого поверхность Ферми близка к сферической:

$$C_e = \pi^2 k_B T / 2\varepsilon_F . \quad (9)$$

Формулу (9) часто записывают в виде $C_e = \gamma T$, принимая при этом $N = N_A$. Коэффициент электронной теплоёмкости не зависит от температуры, поэтому линейная зависимость $C_e(T)$ хорошо выполняется при всех температурах, вплоть до температуры плавления. Численные значения

коэффициента γ в «правильной» формуле (9) примерно в 1,5 раза больше, чем в приближённой формуле (7) и составляет около 10^{-3} Дж/(моль·К²). Для одновалентных металлов модель свободного электронного газа наиболее справедлива. Это подтверждается экспериментом. Значения γ для серебра, золота, натрия, меди составляет от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$. Вблизи уровня Ферми в переходных металлах плотность электронных состояний очень высока за счёт электронов незаконченных внутренних оболочек. Коэффициент γ может достигать значений 10^{-2} Дж/(моль·К²), хотя, например, у ванадия (переходной металл) коэффициент γ такой же, как и у натрия – $1,7 \cdot 10^{-3}$. Обычно $\gamma \approx 10^{-3}$ Дж/(моль·К²) (здесь γ – «среднее» значение для типичного металла вблизи температуры Дебая (≈ 300 К)), а теплоёмкость электронов $C_e \approx 0,3$ Дж/(моль·К²), что составляет чуть более 1 % от решёточной теплоёмкости – 25 Дж/(моль·К²). Это значение находится в пределах погрешности эксперимента, а вклад электронов в теплоёмкость металлов можно обнаружить только при изучении температурной зависимости суммарной теплоёмкости (решёточная + электронная компоненты) выше дебаевской, где решёточная составляющая не меняется, электронная – линейно увеличивается. Более надёжные и точные результаты дают измерения теплоёмкости при температурах, близких к абсолютному нулю. В этом случае в расчёте на 1 моль вещества:

$$C_{\text{МОЛ}} = C_{\text{РЕШ}} + C_e = 234R(T/\theta_D)^3 + \gamma T. \quad (10)$$

Поделив обе части на T , получим: $C_{\text{МОЛ}}/T = 234RT^2/\theta_D^3 + \gamma. \quad (11)$

Зависимость $C_{\text{МОЛ}}/T = f(T^2)$, (рис. 3.4) как следует из (11) представляет собой прямую линию, отсекаемую на оси ординат отрезок равный коэффициенту γ . Отношение отрезков BD/AB позволяет определить температуру Дебая θ_D данного металла:

$$BD/AB = 234 \cdot R / \theta_D^3. \quad (12)$$

Из формулы (11) можно оценить температуру T^* , при которой электронная теплоёмкость металла равна его решёточной составляющей (т. е. зависимости $C_{\text{РЕШ}}(T)$ и $C_e(T)$ пересекаются):

$$T^* = (\gamma \theta_D^3 / 234 \cdot R)^{1/2}. \quad (13)$$

Подставив $\gamma = 10^{-4}$ Дж/(моль·К²) и $\theta_D = 310$ К, для меди получается $T^* \approx 1,2$ К; для алюминия $T^* \approx 7,0$ К при $\gamma = 13 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К²), а $\theta_D = 425$ К.

Лекция 5

Экспериментальные методы измерений теплоемкости при низких температурах

Первые измерения теплоёмкости материалов при низких температурах, близких к абсолютному нулю (сначала в «водородной», а потом и в «гелиевой» области температур), были выполнены в Германии – Эйкеном в 1909 г. и Нернстом в 1910 г. Подобные приборы (установки) затем были созданы во всех криогенных центрах мира. В 1960-х годах в Харькове (ФТИНТ НАНУ имени Б. И. Веркина и Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина) были созданы установки для исследований теплоёмкости и других теплофизических характеристик металлов, отвердевших газов и других веществ в непрерывной области температур: от низких температур (~ 1 К) и до комнатной температуры.

1. Конструкции калориметров. Основной особенностью большинства современных низкотемпературных калориметров является возможность установления и длительного поддержания температуры измерительной ячейки в любой точке между 1,5 и 300 К в условиях максимальной теплоизоляции от внешней среды. Такие конструкции получили название вакуумных адиабатических калориметров с «импульсным» нагревом.

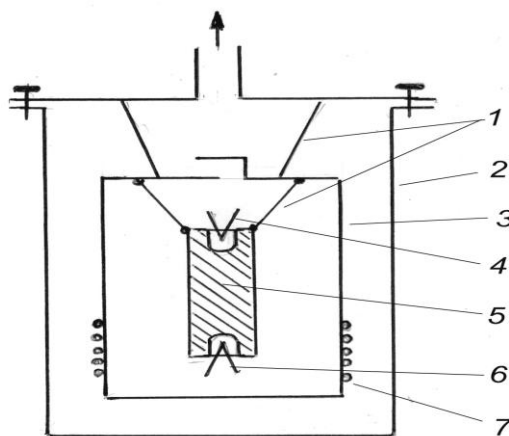


Рис. 5.1. Измерительная ячейка калориметра: 1 – теплоизолирующие подвесы; 2 – корпус; 3 – экран; 4 – термометр; 5 – образец; 6 – нагреватель образца; 7 – нагреватель экрана

На рисунке 5.1 изображена схема (вертикальное осевое сечение) такого калориметра. Обычно контейнер, экран и корпус калориметра делают из меди (хорошая теплопроводность и обрабатываемость, возможность надежной пайки, полировки и/или нанесения пленки золота для повышения отражательной способности). Фланцы – латунные или из нержавеющей стали, нагреватели калориметра и экрана – из манганиновой проволоки в

изоляции. На рисунке не показаны измерительные провода. В этой конструкции их не менее 10-ти (по четыре к термометру сопротивления и нагревателю плюс два – к спаю дифференциальной термопары). Кроме того, еще два токовых провода идут к нагревателю экрана и, если предусмотрено конструкцией, к термометру сопротивления на экране (не считая тех двух проводов от дифференциальной термопары, один из которых соединяет спай термопары на калориметре и экране, а другой выходит из криостата к схеме измерений). Все провода наматывают на медный стержень, который впаян во фланец и своим торцом контактирует с жидким гелием. Еще лучше, если провода через «холодные» вводы во фланце непосредственно контактируют с жидким гелием. Все эти меры обусловлены тем, что основной теплообмен с внешней средой проходит именно по проводам, и поскольку они медные, их теплопроводность при низких температурах еще выше, чем при комнатных. В целях уменьшения теплопритока, все провода, идущие к калориметру, предварительно наматывают на тепловой экран.

В корпусе калориметра должна быть трубочка для откачки воздуха и напуска на его место контролируемого количества теплообменного газа (обычно гелия). Хотя масса этого газа ничтожно мала по сравнению с массой самого калориметра и образца, пренебрегать теплоемкостью гелия при температурах ниже примерно 10К никак нельзя. Дело в том, что теплоемкость твердых тел ниже 10К уменьшается на несколько порядков, а теплоемкость газа при охлаждении не меняется.

Обычно в качестве криостата используют стандартный набор из гелиевого и (наружного) азотного сосудов Дьюара. Более экономной с точки зрения расхода ожиженных газов является система с экранами, имеющими температуры, близкие к температурам жидкого азота и гелия. В этой конструкции собственно дьюаров нет, емкости с жидкими газами находятся одна над другой в вакуумной камере (см. рис. 5.2). Стенки ячейки калориметра и всех экранов тщательно полируют и обычно покрывают пленкой золота или серебра в целях повышения их отражательной способности. Все трубки, идущие в холодную часть установки, делают из тонкостенной нержавеющей стали.

2. Способы нагрева. В калориметрах используют обычно электрические нагреватели. Так называемый импульсный нагрев состоит в том, что нагреватель калориметра включают на определенный промежуток времени, исчисляемый обычно десятками или сотнями секунд. Мощность нагревателя за этот промежуток времени не меняется, количество джоулевого тепла рассчитывают по формуле

$$\Delta Q = U_H U_N \Delta t / R_N , \quad (1)$$

где Δt – время между включением и выключением нагревателя, U_H – падение напряжения на нагревателе, U_N – падение напряжения на образцовой катушке

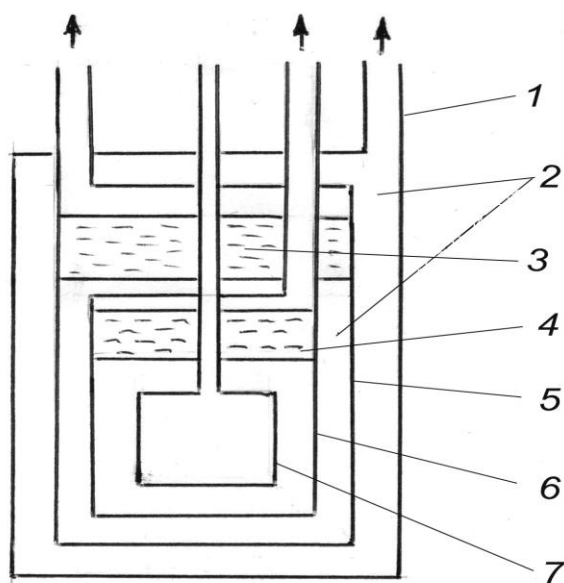


Рис. 5.2. Криостат калориметра: 1 – корпус; 2 – вакуум; 3 – азотная ванна; 4 – гелиевая ванна; 5 – азотный экран; 6 – гелиевый экран; 7 – измерительная ячейка (рис. 5.1)

сопротивления R_N , включённой последовательно с нагревателем. Температура в процессе нагрева не контролируется. С учётом тепловой инерции в процессе прогрева калориметра и термометра, температура измеряется до включения нагревателя и после его выключения через некоторый промежуток времени, достаточный для достижения теплового равновесия во всей измерительной ячейке. При выключенном нагревателе вследствие неидеальности теплоизоляции ячейки также возможен конечный дрейф температуры, который необходимо учитывать. Поэтому до включения нагревателя и после его выключения температуру измеряют дважды, как показано на рисунке 5.3. Время между этими измерениями должно быть сопоставимо с временем нагрева, чтобы экстраполяция была нормальной. Желательно, чтобы «холостой» температурный дрейф был на порядок меньшим по сравнению с ΔT , иначе ошибка в определении теплоёмкости станет слишком большой (считается, что теплоёмкость можно измерить с ошибкой не более 1–2 %).

Измерение температуры проводят, как правило, термометром сопротивления, снабжённого градуировкой. Для получения одного значения теплоёмкости, необходимо четыре измерения температуры, затем значения 1 и 2 экстраполируются до середины интервала времени $\Delta t = t_2 - t_1$ и определяются значения T_1 (рис. 5.3). Аналогично определяется температура T_2 . Теплоёмкость вычисляется по формуле

$$C_{T_{cp}} = \Delta Q / \Delta T, \quad (2)$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$, ΔQ вычисляется по формуле (1), а среднее значение теплоемкости на интервале ΔT приписывается температуре $T_{cp} = (T_1 + T_2) / 2$.

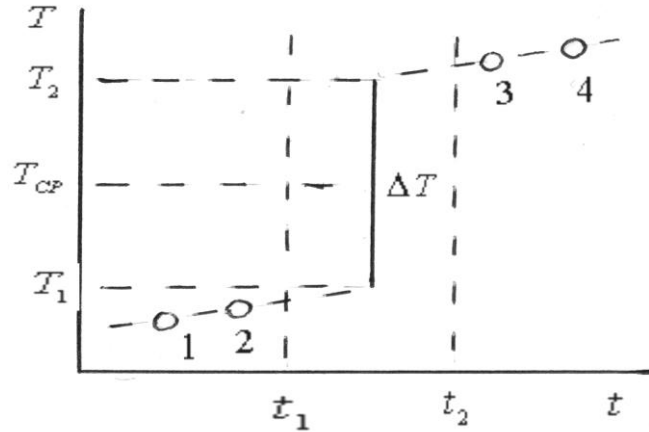


Рис. 5.3. Метод обработки результатов при измерении теплоемкости

3. Обеспечение квазиadiaбатичности. Для уменьшения до минимума теплообмена калориметра с внешней средой, необходимо определить и максимально заблокировать каналы тепловых потоков. Основные из них:

- а) теплообмен по газу;
- б) теплообмен по подводящим проводам;
- в) потери тепла путем излучения.

Для устранения первого канала необходимо откачать установку до высокого вакуума $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст. и продолжать откачку в течение всего эксперимента. Напомним, что перед началом эксперимента измерительная камера заполняется газообразным гелием, чтобы обеспечить охлаждение ячейки до начальной низкой температуры (4,2 К или $\sim 1,5$ К в зависимости от давления паров над жидким гелием).

Тепловой поток в единицу времени по каждому из проводов, идущих к ячейке, определяется выражением

$$\partial Q / \partial t = \frac{A}{l} \int_{T_1}^{T_2} \lambda(T) dT, \quad (3)$$

Где l – длина, A – площадь поперечного сечения и $\lambda(T)$ – удельная теплопроводность провода.

Видно, что поток тем меньше, чем длиннее и тоньше проволока. Однако этот путь снижения теплопритока имеет очевидные ограничения. Радикально уменьшить теплообмен по проводам можно за счет уменьшения разности температур. С этой целью измерительные провода на пути в криостат приводятся в тепловой контакт сначала с жидким гелием путем намотки на медный стержень, а затем наматываются на тепловой экран. Сам

экран снабжен вспомогательным нагревателем, с помощью которого его температура всегда поддерживается равной температуре калориметра (для контроля этого равенства и служит дифференциальная термопара, один спай которой прикреплен к экрану, а другой – к калориметру). Если измерительные провода примут температуру экрана, по ним уже не будет теплообмена с калориметром. Термопара должна обладать приемлемой чувствительностью при гелиевых температурах. Этому требованию удовлетворяет, например, термопара $\text{Cu} - \text{Au} + 0.07\% \text{Fe}$. При разности температур экрана и калориметра менее 0,01 К можно свести дрейф по температуре до 0,01 К/мин.

Тепловое излучение, согласно формуле Стефана-Больцмана, $W = \varepsilon \sigma T^4$, где: ε – коэффициент черноты (меняется от нуля для идеально зеркальной поверхности до единицы для абсолютно черного тела), σ – константа, W – излучаемая мощность. Если экран изнутри, а ячейка снаружи достаточно хорошо отполированы, то при небольшой разнице их температур этот фактор можно сделать пренебрежимо малым даже вблизи 300 К.

Лекция 6.

Колебания в одномерной цепочке одинаковых атомов

В модели Дебая скорость распространения упругих колебаний в данном континууме не зависит от их частоты и поэтому связь между частотой ω и волновым числом k – линейна

$$\omega = v_0 k . \quad (1)$$

Однако реальное твёрдое тело дискретно, оно состоит из отдельных атомов, расстояние между центрами (ядрами) которых – $a \sim 1 \text{ \AA}$ (реально 2–3 \AA). В случае распространения очень коротких волн кристаллическая структура должна оказывать влияние на распространение колебаний. Очевидно, что разность фаз колебаний соседних атомов не может превысить 180° т. е. (π) . Таким образом, минимальная длина волны в дискретной среде-кристалле не может быть меньше $2a$, а соответствующее ей максимальное значение $k_{\max} = 2\pi/2a = \pi/a$. С учётом этих обстоятельств имеет смысл рассмотреть колебания в кристалле более подробно.

Рассмотрим одномерную модель кристалла в виде линейной цепочки одинаковых атомов массой m и межатомным расстоянием a (рис. 6.1). Для простоты расчётов будем считать, что между атомами действуют строго упругие силы, так что закон Гука $f = -\mu x$ соблюдается (здесь F – возвращающая сила, x – смещение атома из положения равновесия, μ – модуль упругости). Кроме того, будем учитывать только взаимодействия ближайших атомов (у каждого атома, очевидно, два соседа). Пусть вдоль

цепочки распространяется волна. Все атомы, кроме узловых, в каждый момент времени окажутся смещёнными на некоторую величину $u < a$. Будем следить за атомом под номером n .

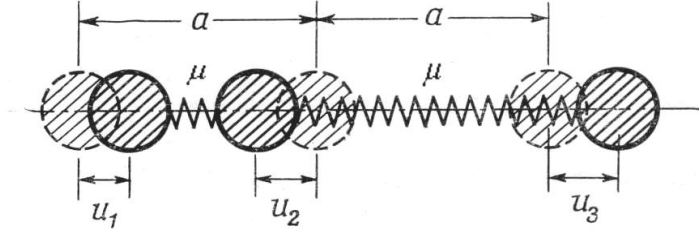


Рис. 6.1. Колебания в одномерной цепочке одинаковых атомов

Очевидно, со стороны его соседей на n -атом действует упругая сила

$$F = -\mu x = -\mu(u_n - u_{n-1}) + \mu(u_{n+1} - u_n) = \mu(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (2)$$

Под действием силы атом движется с ускорением, согласно второму закону Ньютона

$$F = m\ddot{u}_n. \quad (3)$$

Из (2) и (3) получим

$$m\ddot{u}_n = \mu(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (4)$$

Решение следует искать в виде уравнения плоской волны

$$u = u_0 e^{i(\omega t - kna)}, \quad (5)$$

где t – время, а вместо традиционной координаты x стоит na , чтобы подчеркнуть дискретность среды. Ускорение (вторая производная по времени от смещения) имеет вид

$$\ddot{u}_n = -\omega^2 u_0 e^{i(\omega t - kna)} = -\omega^2 u_n. \quad (6)$$

Подставив (6) в (4), получим

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u_n &= \mu(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \\ \omega^2 &= \mu(2 - u_{n+1}/u_n + u_{n-1}/u_n)/m = \mu(2 - e^{ika} - e^{-ika})/m. \end{aligned} \quad (7)$$

При преобразованиях учтём, что $e^{i[\omega t - k(n+1)a]} = e^{iknt} e^{ikna} e^{ika}$. Учитывая, что $e^{\pm ika} = \cos(ka) \pm i \sin(ka)$, можно произвести дальнейшее упрощение (7)

$$\omega^2 = \mu(2 - 2\cos(ka))/m = 2\mu(1 - \cos(ka))/m = (4\mu \sin^2(ka))/m,$$

откуда окончательно получаем:

$$\omega = 2(\mu/m)^{1/2} |\sin(ka/2)|. \quad (8)$$

Если $k > \pi/a$, сдвиг по фазе $k > \pi$ или 180° . При этом $v < 0$ (волна идёт в обратную сторону по отношению к положительному направлению оси k).

Полезно обсудить формулу (8) в ее графическом виде, обратив внимание на то, что синус следует брать по модулю, поскольку частота не бывает

отрицательной. Из рисунка 6.2 видно, что зависимость $\omega(k)$ нелинейна, как это предполагалось в ранее рассмотренной модели Дебая. Максимальное

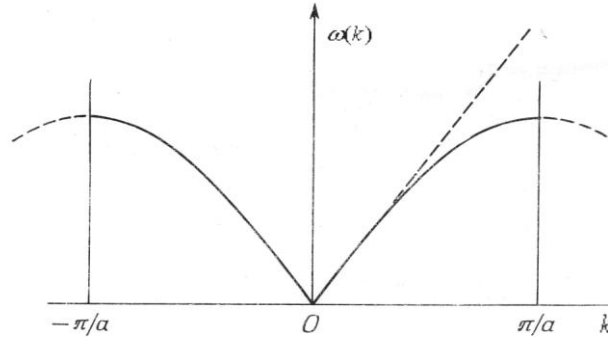


Рис. 6.2. Закон дисперсии для колебаний одномерной цепочки одинаковых атомов

значение частоты достигается при максимальном значении $|\sin(ka/2)| = 1$, т. е. когда $k = \pm\pi/a$. Таким образом,

$$\omega_{\max} = 2(\mu/m)^{1/2}. \quad (9)$$

Обсуждение колебаний с волновыми числами, большими $\pm\pi/a$, на первый взгляд не имеет физического смысла. Однако мы вернемся к этому вопросу при обсуждении процессов переноса энергии. Формула (9) показывает, что максимальные частоты, а значит и высокая температура Дебая должны наблюдаться в металлах, образованных легкими атомами и (или) характеризующимися жесткими межатомными связями. Например, указанное сочетание характеристик у бериллия и алмаза приводят к характеристической температуре, большей 1000К.

Хотя связи у алюминия не отличаются большой жесткостью, но за счет малой атомной массы (27 а.е.м.) в этом металле $\theta_D = 428\text{K}$. Очень характерно наблюдаемое уменьшение θ_D с увеличением атомной массы для щелочных металлов: от 344К у лития до 38К у цезия.

Из формулы (8) можно также получить выражение для скорости распространения волны в линейной цепочке. Групповая скорость волны

$$v_g = \partial\omega / \partial k = a(\mu/m)^{1/2} \cos(ka/2). \quad (10)$$

Графически формула (10) представлена на рис. 6.3, из которого следует, что при $k \rightarrow 0$ модуль скорости достигает максимальных значений, которое согласно (10) при $\cos \rightarrow 1$ равно

$$v_{\max} = a(\mu/m)^{1/2}. \quad (11)$$

Основной результат изложенного – скорость волны зависит от ее длины, т.е. волнового числа k . Такая зависимость называется дисперсией. Скорость

волны уменьшается по закону косинуса, когда k возрастает от 0 до $\pm \pi/a$. Если в результате взаимодействия волн (и изменения k) значение k превысит величину π/a , скорость станет отрицательной, что означает движение волны

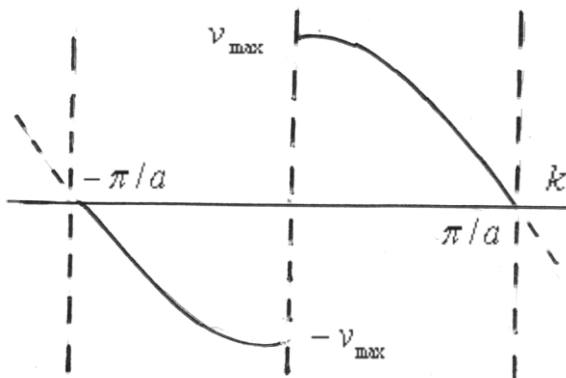


Рис. 6.3. Скорость волн в зоне Бриллюэна

в противоположную сторону. Это факт мы подробно рассмотрим далее при обсуждении явлений переноса, в частности фононной теплопроводности.

Оценим характерный диапазон частот и длин волн, в котором влияние решетки (параметр a) на уменьшение скорости волн становится существенным. Используем соответственно формулы (8) и (10). При волновых векторах, составляющих величину порядка 10% размеров зоны Бриллюэна $\cos(\pi/20) = 0,99$, т. е. отклонение от линейной зависимости, постулированной в законе Дебая, составляет еще только 1%.

Лекция 7

Колебания в одномерной цепочке атомов двух сортов

Рассмотрим колебания линейной цепочки чередующихся атомов с массами M и m (пусть $M > m$). Трехмерным аналогом такой структуры являются ионные кристаллы типа NaCl, ZnS и другие, а во всех сплавах и соединениях также наблюдается подобный характер тепловых колебаний.

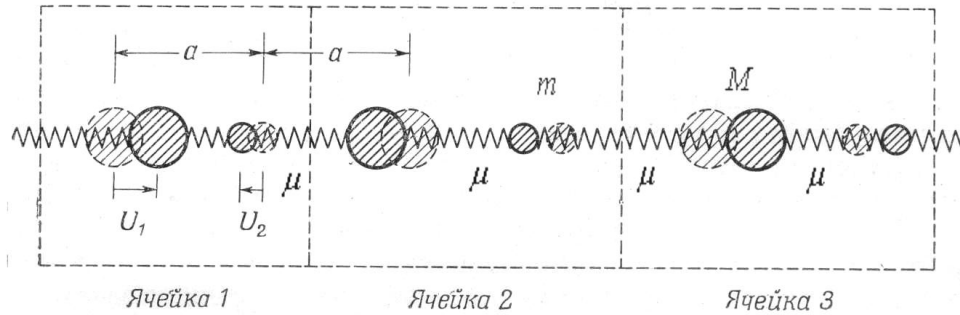


Рис. 7.1. Одномерная цепочка атомов двух сортов

Пронумеруем все атомы в цепочке так, чтобы все «тяжелые» атомы были четными, а все «легкие» атомы – нечетными. Расстояние между соседними атомами обозначим через « a », но при этом обозначении не следует забывать о том, что период повторяемости в такой решетке не « a », а его удвоенное значение. И в дальнейшем будем учитывать только взаимодействие ближайших соседей (они разного сорта!), которое будем считать чисто упругим с модулем упругости μ .

По аналогии с линейной цепочкой одинаковых атомов запишем равенство упругой силы и силы по второму закону Ньютона:

$$M\ddot{u}_{2n} = \mu(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \quad m\ddot{u}_{2n+1} = \mu(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}), \quad (1)$$

где u_{2n} и u_{2n+1} – соответствующие смещения $2n$ -го и $(2n+1)$ -го атомов из положения равновесия, а μ – коэффициент (модуль упругости).

Решения для амплитуд колебания ищем в виде

$$u_{2n} = u_M e^{i(\omega t - 2nka)}, \quad u_{2n+1} = u_m e^{i[\omega t - (2n+1)ka]} e^{\pm ika},$$

где ω – циклическая частота; u – амплитуда колебания; k – постоянная величина, имеющая смысл волнового числа $2\pi/\lambda$; a – расстояние между соседними атомами; λ – длина волны. Очевидно, что решение для всех соседних по номеру смещений отличаются на множитель $e^{\pm ika}$, который представим в виде $e^{\pm ika} = \cos ka \pm i \sin ka$. Далее учтём, что $\ddot{u}_{2n} = -\omega^2 u_{2n}$ и $\ddot{u}_{2n+1} = -\omega^2 u_{2n+1}$. Подставив решения для амплитуд в (1), получим:

$$-M\omega^2 u_{2n} = \mu(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \quad -m\omega^2 u_{2n+1} = \mu(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}), \quad (2)$$

Разделим первое уравнение на u_{2n} , второе – на u_{2n+1} (в системе уравнений (2)) и получим:

$$\begin{aligned} M\omega^2 &= 2\mu - \mu(u_m u_M^{-1} e^{-ika} + u_m u_M^{-1} e^{+ika}) = 2\mu(1 - u_m u_M^{-1} \cos ka), \\ m\omega^2 &= 2\mu(1 - u_m^{-1} u_M \cos ka). \end{aligned} \quad (3)$$

Теперь перенесём все слагаемые влево в последней системе уравнений, умножив на u_M и u_m соответственно, соберём слагаемые при u_m и u_M :

$$\begin{aligned} u_M(M\omega^2 - 2\mu) + u_m 2\mu \cos ka &= 0, \\ u_M 2\mu \cos ka + u_m(m\omega^2 - 2\mu) &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Эта система (4) из двух уравнений с двумя неизвестными имеет общее решение, если её определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} M\omega^2 - 2\mu & 2\mu \cos ka \\ 2\mu \cos ka & m\omega^2 - 2\mu \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

$(M\omega^2 - 2\mu)(m\omega^2 - 2\mu) - (2\mu \cos ka)^2 = 0$, раскроем скобки:

$$Mm\omega^4 - 2\mu M\omega^2 - 2\mu m\omega^2 + 4\mu^2 - 4\mu^2 \cos^2 ka = 0. \quad (6)$$

Соберём слагаемые при ω^2 и свободном члене, поделив уравнение (6) на $M \cdot m$:

$$\omega^4 - 2\mu(1/m + 1/M)\omega^2 + 4\mu^2(Mm)^{-1} \sin^2 ka = 0. \quad (7)$$

Полученное выражение является обычным квадратичным уравнением типа $a \cdot x^2 + b \cdot x + c = 0$,

где $x = \omega^2$, $a = 1$, $b = -2\mu(1/m + 1/M)$ и $c = 4\mu^2(Mm)^{-1} \sin^2 ka$.

Решение будет:

$$\omega^2 = \mu(1/m + 1/M) \pm \mu[(1/m + 1/M)^2 - 4(Mm)^{-1} \sin^2 ka]^{1/2}. \quad (8)$$

Очевидно, что знак \pm означает два значения частоты ω для каждого значения волнового вектора k .

Согласно теореме Виета, для корней ω_1^2 и ω_2^2 существуют такие соотношения:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 + \omega_2^2 &= -b, \\ \omega_1^2 \omega_2^2 &= c. \end{aligned} \quad (9)$$

Предельными значениями корней являются те, которым соответствуют значения $\sin ka = 0$ и $\sin ka = 1$. Это, в свою очередь, означает $k \rightarrow 0$ и $ka = \pi/2$, т. е. $k = \pi/(2a)$.

а) Сначала рассмотрим $k = \pi/(2a)$. Под корнем в уравнении (8) будет:

$(1/m + 1/M)^2 - 4(Mm)^{-1} = (1/M + 1/M)^2$, следовательно, $\omega_1^2 = 2\mu/m$ для знака плюс перед радикалом и $\omega_2^2 = 2\mu/M$ для знака минус. Итак,

$$\omega_1 = (2\mu/m)^{1/2} \text{ и } \omega_1 = (2\mu/M)^{1/2}, \quad \omega_1 > \omega_2. \quad (10)$$

б) Теперь рассмотрим случай, когда $k \rightarrow 0$. Один из корней (знак плюс)

$$\omega_1^2 = 2\mu(1/m + 1/M), \text{ т. е. решение а)}$$

$$\omega_1 = [2\mu(1/m + 1/M)]^{1/2}. \quad (11)$$

Нахождение второго корня ω_2 (который при значении $k = 0$, очевидно, тоже равен нулю) проведём с помощью теоремы Виета

$$\omega_2^2 = c / \omega_1^2 = Mm[Mm2\mu(M + m)]^{-1} 4\mu^2 \sin^2 ka \approx [(M + m)2\mu]^{-1} (2\mu ka)^2, \text{ откуда решение б)}$$

$$\omega^2 \approx (2\mu)^{1/2} (M + m)^{-1/2} ka. \quad (12)$$

Решения а) и б) позволяют качественно нарисовать зависимости $\omega_1(k)$ и $\omega_2(k)$, Решения уравнений при значении $k = \pi/(2a)$ (т. е. на границах зоны Бриллюэна) показывает, что $v_{групп} = d\omega/dk = 0$ и для ω_1 , и для ω_2 . Другими словами, это стоячие волны.

Также стоячая волна для ветви ω_1 (см. уравнение (10)) наблюдается и при значении $k = 0$. Очевидно, что $\omega_1(б) > \omega_1(а)$, а ω_2 в случае (б) выходит из нуля, а функциональная зависимость $\omega_2(k)$ в интервале волновых чисел $k = 0$

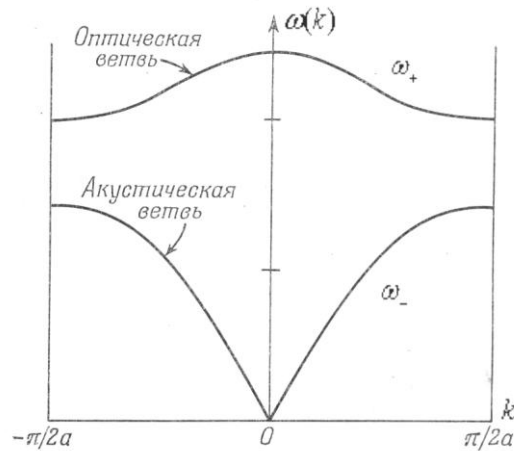


Рис. 7.2. Закон дисперсии для одномерной цепочки атомов двух сортов

Из рис. 7.2 следует, что эти зависимости ведут себя по-разному: частота ω_2 растёт с ростом волнового числа (нижняя кривая), а частота ω_1 уменьшается с его ростом (верхняя кривая). Между зависимостями $\omega_1(k)$ и $\omega_2(k)$ при волновом числе $k = \pi/(2a)$ существует область запрещённых частот. Например, если масса $M = 4m$, то $\omega_1 = 2\omega_2$, а $\Delta\omega = \omega_2$. Кроме того, видно, что для частоты ω_1 разность между максимальными ($k = 0$) и минимальными значениями ($k = \pi/(2a)$) отличается всего в 1,12 раза. Можно считать, что ветвь $\omega_1(k)$ характеризуется практически одной частотой, характерной для данного кристалла. Для неё модель Эйнштейна ($\omega_E = \text{const}$) подходит лучше, чем модель Дебая.

Кроме того, в этом случае можно говорить о двух характеристических температурах, соответствующих $\omega_2(\text{max})$ при $k = \pi/(2a)$ и ω_1 , которая почти не зависит от волнового числа.

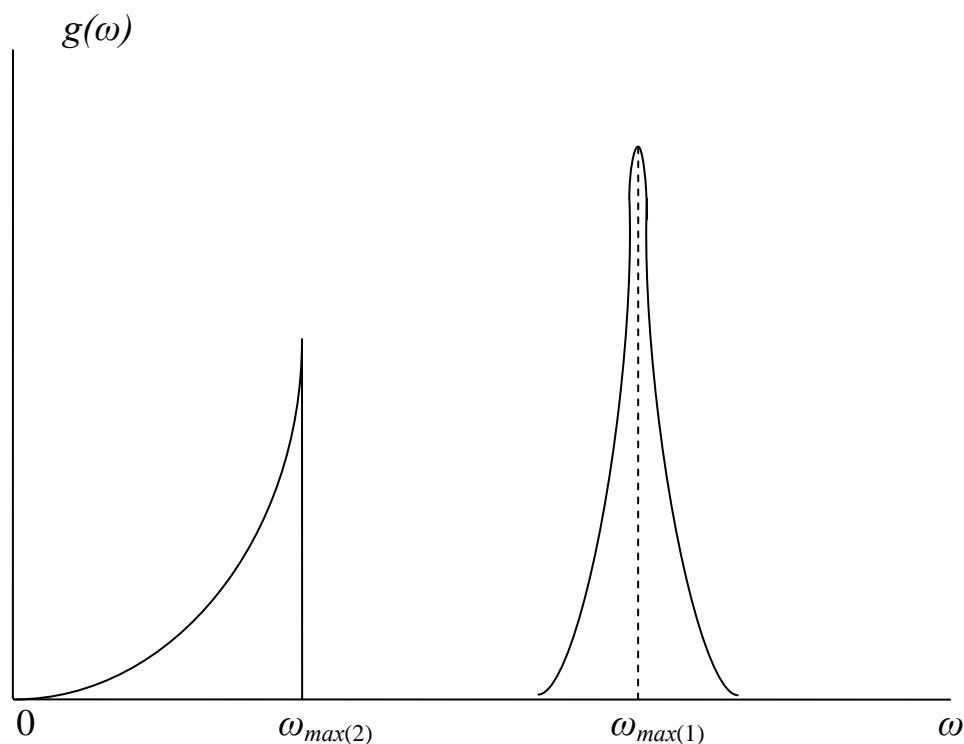


Рис. 7.3. Функция распределения фононов по частотам

Функция распределения фононов по частотам $g(\omega)$ (рис. 7.3) имеет такой вид: частота ω_1 (в действительности, это узкий диапазон частот) называется локальной (правая часть рис. 7.3). Эти частоты возбуждаются только при высоких температурах. Оценки показывают, что для большинства кристаллов $\omega_1 \sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$, т. е. эти частоты равны по порядку величины частотам электромагнитных колебаний в видимой области спектра. Действительно, при длине волны $\lambda \sim 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, частота колебаний атомов равна:

$$f = \omega/(2\pi) = c/\lambda \sim 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} / (0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}) \sim 6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Поскольку в таких кристаллах атомы с разной массой имеют разный знак заряда (напомним, что это ионные кристаллы), то такие колебания можно возбудить или зарегистрировать оптическими методами. По этой причине ветвь $\omega_1(k)$ называют оптической, а $\omega_2(k)$ – акустической, хотя по своей природе обе ветви являются акустическими: и в том, и в другом случае колебания совершают атомы с конечными значениями масс покоя.

В трёхмерном случае и акустических, и оптических ветвей будет по три, но если кристалл содержит атомы трёх, четырёх и т. д. сортов атомов, то акустических ветвей останется три, а оптических – больше (для трёх таких атомов – девять).

В заключение очень полезно рассмотреть характер колебаний в каждой из ветвей, особенно при $k \rightarrow 0$. На первый взгляд кажется странным, что в оптической ветви наибольшая частота колебаний соответствует наиболее длинным волнам. Возьмём одно из двух исходных уравнений, например, второе уравнение из формулы (4):

$$-u_M 2\mu \cos ka = u_m (m\omega^2 - 2\mu). \quad (13)$$

Рассмотрим отношение амплитуд колебаний атомов разного сорта:

$$u_m / u_M = -2\mu \cos ka / (m\omega^2 - 2\mu). \quad (14)$$

Подставим решение для акустической и оптической ветвей при $k = 0$, где $\omega_2^2 = 0$, а $\omega_1^2 = 2\mu(1/m + 1/M)$. Учтём, что $\cos ka = 1$.

а) Акустическая ветвь:

$$u_m / u_M = -2\mu / (-2\mu) = 1, \text{ т. е. } u_m = u_M. \quad (15)$$

Амплитуды колебаний одинаковы, атомная цепочка колеблется как одна система, независимо от различия масс атомов. Ветвь почти не отличается от зависимости $\omega(k)$ для атомов одного сорта.

б) Оптическая ветвь:

$$u_m / u_M = -2\mu / (2\mu + 2\mu m / M - 2\mu) = -M / m. \quad (16)$$

Знак минус означает, что атомы разного сорта всегда колеблются в противофазе, а модули амплитуд обратно пропорциональны массам колеблющихся атомов. Таким образом, центр масс каждой пары соседних атомов остаётся неподвижным, что и подтверждает стоячий характер волн и их максимальную длину (она на самом деле не бесконечна, а равна удвоенной длине кристалла).

Лекция 8

Тепловое расширение твердых тел

Хорошо известно, что при нагревании почти все вещества расширяются; для твердых тел это означает увеличение их линейных размеров. Тепловое расширение конструкционных материалов используется в различных технологических операциях, таких как горячая «посадка» деталей, тепловой предохранитель в электрических цепях, биметаллическая пластинка в качестве регулятора хода механических часов и многое другое. Учет теплового расширения совершенно необходим, если инженерная конструкция состоит из разнородных материалов и их различное тепловое расширение при нагревании или охлаждении конструкции может привести к заклиниванию взаимно движущихся деталей (таких как пара «поршень – цилиндр»), разгерметизации вакуумной установки и другим нежелательным последствиям. Например, для изготовления поршневой пары детандера гелиевого ожижителя, в котором невозможно использовать жидкую смазку, необходим особо тщательный подбор материалов для цилиндра и поршня, так как температура детандера в процессе его работы не остается постоянной.

По сравнению с другими теплофизическими свойствами физическая природа теплового расширения остается наименее изученной и по этой причине крайне слабо освещена в учебной литературе. Так, в известной книге Ч. Киттеля «Введение в физику твердого тела» этому явлению уделено всего четыре страницы вместе с рисунками и таблицами, а Дж. Блейкмор в своей «Физике твердого тела» ограничился несколькими фразами.

При рассмотрении тепловых колебаний (модели Эйнштейна и Дебая дисперсии колебаний в атомных цепочках) мы остановились на так называемом гармоническом приближении, когда силы притяжения и отталкивания между атомами считались чисто упругими, а, следовательно, потенциальная энергия их взаимодействия пропорциональной квадрату смещения атомов из положения равновесия (напомним, что сила есть производная энергии по расстоянию). Построенная на основе гармонического приближения теория приводит, в частности, к таким выводам:

1. Тепловое расширение кристаллов невозможно, так как с ростом температуры только увеличивается амплитуда колебаний, но нет причин для изменения положений равновесия каждого атома.
2. Упругие волны в решетке не взаимодействуют (т. е. не рассеиваются друг на друге), подобно тому, как не взаимодействуют пересекающиеся лучи света.

Такие выводы, очевидно, противоречат многим экспериментальным фактам, гармоническую модель колебаний следует считать только первым приближением и при рассмотрении теплового расширения твердых тел

необходимо учитывать вклад в энергию тепловых колебаний, так называемых ангармонических членов.

Основные определения. Основной характеристикой теплового расширения является коэффициент теплового расширения (КТР), который равен относительному изменению размеров при нагревании тела на один кельвин. Различают линейный (α) и объемный (β) КТР

$$\alpha = 1/l(\partial l / \partial T)_p \quad \text{и} \quad \beta = 1/V(\partial V / \partial T)_p . \quad (1)$$

Строго говоря, перед производными следовало бы ставить не l и V , а l_0 и V_0 , однако ввиду крайне небольшого различия этих величин такой неточностью можно пренебречь. Это позволяет формулы (1) переписать в виде

$$\alpha = (\partial \ln l / \partial T)_p \quad \text{и} \quad \beta = (\partial \ln V / \partial T)_p .$$

В твердых телах экспериментально можно определять только линейный КТР, при этом из-за малости последнего берут значительный температурный интервал для его расчета, часто это две реперные точки, например 0°C и 100°C . В этом случае получают среднее значение КЛТР:

$$\langle \alpha \rangle = 1/l_0(\Delta l / \Delta T) , \quad (2)$$

где l_0 – длина образца при 0°C , $\Delta l = l_{100} - l_0$, $\Delta T = 100\text{ K}$.

Связь между линейным и объемным КТР легко получить для изотропных твердых тел. В эту категорию попадают не только аморфные вещества и поликристаллы, но и кристаллы кубической симметрии. Рассмотрим расширение образца в форме кубика с ребром l_0 . После нагревания длина ребра станет равной $l_0 + \Delta l$. Очевидно, что

$$V = (l_0 + \Delta l)^3 = l_0^3 + 3l_0^2\Delta l + 3l_0(\Delta l)^2 + (\Delta l)^3 . \quad (3)$$

Учтем, что $l_0^3 = V_0$; $V - V_0 = \Delta V$.

Ввиду малости двух последних слагаемых в (3) ими вполне можно пренебречь. Таким образом

$$\beta = 1/V_0(\Delta V / \Delta T) = 1/l_0^3(3l_0^2\Delta l / \Delta T) = 3/l_0(\Delta l / \Delta T) = 3\alpha . \quad (4)$$

Очевидно, что кристаллы не меняют свою симметрию при нагревании (исключая случай полиморфизма). Поэтому для кубических монокристаллов из (4) следует $\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z = 3\alpha_x$.

Для тетрагональных и гексагональных $\beta = 2\alpha_x + \alpha_y$, а для ромбических $\beta = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z$. Для кристаллов других сингоний связь между объемным и линейными КТР более сложна.

Двухатомная модель и тепловое расширение. Нередко тепловое расширение твердых тел объясняют с помощью двухатомной модели кристалла. Суть ее состоит в том, что независимо от природы межатомных взаимодействий результирующая кривая потенциальной энергии взаимодействия вблизи минимума всегда асимметрична – ее левая сторона круче правой, так как при $r \rightarrow \infty \quad U \rightarrow 0$, а при $r \rightarrow 0 \quad U \rightarrow \infty$. Будем считать, что атом, который находится в начале координат, закреплен, а правый атом находится от него на равновесном расстоянии r_0 , при этом $U = U_{min}$. При колебаниях этого атома его отклонение вправо будет больше отклонения влево, а с ростом температуры будет расти как амплитуда колебаний, так и различие в отклонениях вправо и влево. Но таким образом можно объяснить расширение «кристалла» из двух атомом. В реальном случае подобное объяснение выглядит неубедительно, так как удаление данного атома от любого соседа приведет к сближению с соседом, который находится с противоположной стороны. Истинная причина теплового расширения состоит в том, что асимметрия кривой вблизи U_{min} означает неравенство производных dU/dr при $r > r_0$ и $r < r_0$, которые являются силами отталкивания и притяжения соответственно. Значит атом, находящийся на расстоянии, меньшем равновесного, сильнее отталкивается от своих соседей и быстрее возвращается в точку равновесия и, наоборот, «удаленный» атом медленнее возвращается на место. Если усреднять положение атомов в пространстве по времени, то межатомное расстояние будет расти по мере роста температуры вместе с ростом амплитуды колебаний. Этот факт и является истинной причиной теплового расширения.

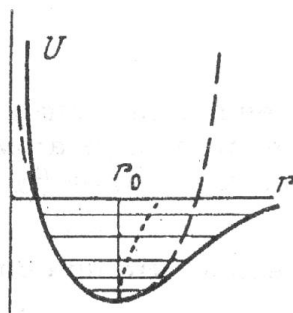


Рис. 8.1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов от расстояния

Асимметричный характер зависимости $U(r)$, приведенный на рис. 8.1, позволяет аналитически вычислить коэффициент теплового расширения α в модели одномерной цепочки атомов. Поскольку амплитуда колебаний $\Delta r \ll r_0$, потенциальную энергию можно представить в виде степенного ряда

$$U(r) = U(r_0) + (dU/dr)|_{r=r_0} (r - r_0) + (1/2!)(d^2U/dr^2)|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \\ + (1/3!)(d^3U/dr^3)|_{r=r_0} (r - r_0)^3 + \dots, \quad (5)$$

где производная берется в точке равновесия $r = r_0$, а $U(r_0)$ представляет энергию при $T = 0$. Очевидно, что разность $U(r) - U(r_0)$ – это и есть энергия тепловых колебаний ΔU , а первая производная энергии в точке равновесия равна нулю, так как это равнодействующая всех сил, действующих на данный атом. В целях удобства дельнейших преобразований введем обозначения:

$$(r - r_0) = x, \quad d^2U/dr^2 = a \quad \text{и} \quad (1/2)(d^3U/dr^3) = -b.$$

Таким образом, пренебрегая слагаемыми со степенями $(r - r_0)$ больше трех, из формулы (5) получаем:

$$\Delta U = ax^2/2 - bx^3/3. \quad (6)$$

Возвращающая сила, действующая на атом – это производная энергии колебаний по расстоянию. Её усредненное по времени значение равно нулю:

$$\langle F \rangle = 0 = -(dU/dx) = -a \langle x \rangle + b \langle x^2 \rangle. \quad (7)$$

Таким образом, постоянное смещение атома от равновесного расстояния r_0 , как следует из (7), равно:

$$\langle x \rangle = b \langle x^2 \rangle / a. \quad (8)$$

В формуле (6) первое слагаемое значительно больше второго, так как амплитуда колебаний x – малая величина, и потому $x^2 \gg x^3$. Основной вклад в энергию тепловых колебаний ΔU дает гармоническая составляющая (квадратичный член), а ангармоническое слагаемое играет роль малой добавки. В классическом приближении $ax^2/2 = k_B T/2$, откуда $x^2 = k_B T/a$. Подставляя это значение в (8), получим $\langle x \rangle = b k_B T / 2a$. Коэффициент линейного теплового расширения в наших обозначениях:

$$\alpha = d/dT(\langle x \rangle / r_0)$$

после подстановки (8). Окончательно получим:

$$\alpha = b k_B / r_0 a^2. \quad (9)$$

Напомним, что в (9) a и b – вторая и третья производные потенциальной энергии взаимодействия в точке равновесия $r = r_0$; k_B – постоянная Больцмана.

Численное значение КТР в (9) тем меньше, чем больше вторая производная энергии, смысл которой – модуль упругости в законе Гука.

Наоборот, третья производная, которая определяет различие упругих модулей растяжения и сжатия (то есть ангармонизм колебаний), прямо пропорциональна КТР. Таким образом, КТР жестких кристаллов с большой энергией связи и слабым ангармонизмом оказывается минимальным, а у кристаллов со слабыми связями (криокристаллы, щелочные металлы и т. п.) – максимальным. Например, при комнатной температуре КТР вольфрама и молибдена составляют $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ и $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, тогда как у натрия и калия они равны $71 \cdot 10^{-6}$ и $83 \cdot 10^{-6}$ соответственно. К сожалению, точное аналитическое выражение для потенциальной энергии связи большинства твердых тел неизвестно, по этой причине формулу (9) нельзя использовать для численного определения КТР.

Из (9) следует, что КТР не зависит от температуры, что напоминает закон Дюлонга-Пти для теплоемкости. Действительно, при достаточно высоких температурах КТР слабо меняется с температурой. Однако экспериментальные данные и теорема Нернста противоречат этой закономерности в области низких температур. Чтобы распространить действие формулы (9) на низкотемпературную область, достаточно заменить в (8) $\langle x^2 \rangle$ не на $k_B T / a$, а на $\langle \varepsilon \rangle / a$, где $\langle \varepsilon \rangle = \hbar \omega / \exp(\hbar \omega / k_B T - 1)$ – средняя энергия квантового осциллятора. Таким образом, при низких температурах в рамках модели Эйнштейна ($\omega_E = \text{const}$) $\hbar \omega / k_B T \gg 1$, откуда следует

$$\langle x \rangle = (b \hbar \omega / a^2) \exp(-\hbar \omega / k_B T), \quad (10)$$

$$\alpha = (b k_B / r_0 a^2) (\hbar \omega / k_B T)^2 \exp(-\hbar \omega / k_B T). \quad (11)$$

Из (11) следуют важные выводы:

1. С понижением температуры ниже характеристической КТР уменьшается и при $T \rightarrow 0$ тоже стремится к нулю.
2. Множитель $(\hbar \omega / k_B T)^2 \exp(-\hbar \omega / k_B T)$ в (11) точно такой же, как в эйнштейновском выражении для теплоемкости. Таким образом, КТР и теплоемкость пропорциональны друг другу во всей области температур как «высоких», так и низких.

Качественно зависимость КТР от температуры для некоторых металлов выглядит так, как показано на рис. 8.2. Выше характеристической температуры, как уже было сказано, величина КТР определяется модулем упругости и несимметричностью потенциальной ямы $U(r)$, то есть ангармоническим слагаемым в разложении $U(r)$ в ряд. При очень высоких температурах рост КТР обусловлен всё возрастающим вкладом в α членов более высоких порядков в $U(r)$ и экспоненциальным увеличением числа вакансий в решетке.

Анизотропия теплового расширения. Отрицательный КТР. В некоторых реальных (трехмерных) кристаллах наблюдается сильная анизотропия

физических свойств, в том числе и упругих модулей. В таких веществах (монокристаллах!) коэффициенты теплового расширения оказываются неодинаковыми в разных кристаллографических направлениях. Так, в Zn и Cd выше дебаевской температуры КТР вдоль главной (гексагональной) оси и в поперечном направлении отличаются в 5–6 раз. Еще сильнее различаются КТР в графите, слюде и некоторых других неорганических соединениях. Иногда КТР различаются и по знаку. В тех же Zn и Cd ниже азотной температуры вдоль плотноупакованных плоскостей (т. е. перпендикулярно оси 6-го порядка) наблюдается расширение при охлаждении, т. е. отрицательные значения α . Объемный КТР β в этих

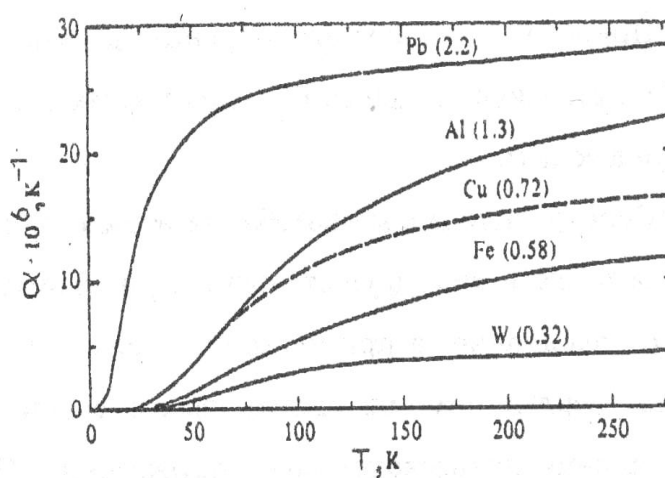


Рис. 8.2. Характерная температурная зависимость КТР

металлах всегда остается положительным. Однако в некоторых из ранее упомянутых соединений, таких как GaSb, InAs, AlSb, даже объемные КТР ниже 50–70К становятся отрицательными. Но во всех случаях при $T \rightarrow 0$ коэффициенты α и β стремятся к нулю.

Лекция 9

Закон Грюнайзена

Выражения, полученные в предыдущем разделе, дают возможность понять, от каких физических величин зависит коэффициент теплового расширения и каков характер температурной зависимости КТР в разных температурных областях. Однако получить численные значения КТР с помощью этих формул практически невозможно.

Грюнайзен чисто термодинамическим путем установил связь между КТР твердого тела и его теплоемкостью. На первый взгляд кажется, что такая связь невозможна, поскольку теплоемкость определяется гармонической составляющей энергии тепловых колебаний решетки, а тепловое расширение – ангармонической составляющей энергии этих колебаний. Но в действительности речь идет о составляющих той же самой энергии, поэтому указанная связь КТР и теплоемкости должна существовать.

Из определения объемного КТР перейдем к другим переменным

$$\beta = (\partial V / V \partial T)_p = (\partial V / V \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V . \quad (1)$$

Выражение $\chi_T = -(\partial V / V \partial p)_T$ – является определением коэффициента изотермической сжимаемости (относительного изменения объема при увеличении давления). Производная в этом выражении всегда отрицательна, поэтому в формуле стоит знак минус, чтобы χ_T было положительной величиной. Очевидно, χ_T характеризует объемную упругость твердого тела, то есть жёсткость межатомных связей. Таким образом:

$$\beta = -(\partial p / \partial T)_V . \quad (2)$$

Чтобы заменить $(\partial p / \partial T)_V$ на другие производные, воспользуемся известным термодинамическим выражением для 1-го начала термодинамики:

$$dQ = dU + dA . \quad (3)$$

Из определения энтропии $dS = dQ/T$, $dQ = TdS$. Работа системы – это работа по ее тепловому расширению, то есть $dA = pdV$. Таким образом, из (3) получим:

$$dQ = TdS = dU + pdV , \quad (4)$$

$$dU = TdS - pdV . \quad (5)$$

Из предыдущих выражений можно получить выражение для теплоемкости через энтропию. Теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = (\partial Q / \partial T)_V = T(\partial S / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_V, \quad (6)$$

откуда

$$(\partial S / \partial T)_V = C_V / T. \quad (7)$$

Из определения свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$, ее полный дифференциал $dF = dU - TdS - SdT$. Но из (5) следует, что $dU - TdS = -pdV$. Таким образом $dF = -pdV - SdT$. Из последнего выражения $S = -(F/T)_V$; $p = -(F/V)_T$. Частные производные S и p соответственно по V и T оказываются равными друг другу:

$$(\partial S / \partial V)_T = -\partial^2 F / \partial T \partial V, \quad (\partial p / \partial T)_V = -\partial^2 F / \partial V \partial T,$$

так как $F(T, V)$ является полным дифференциалом и очередность его дифференцирования роли не играет. Следовательно, окончательно мы можем заменить производную $(\partial p / \partial T)_V$ в (2) на другую производную:

$$(\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T. \quad (8)$$

$$\beta = -\chi_T (\partial S / \partial V)_T. \quad (9)$$

Сделаем дальнейшие преобразования и подстановки:

$$\begin{aligned} \beta &= -\chi_T (\partial S / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_S = -\chi_T (C_V / T) (\partial T / \partial V)_S = \\ &= -\chi_T (C_V / V) (V / T) (\partial T / \partial V)_S = -(\partial \ln T / \partial \ln V)_S (\chi_T / V) C_V. \end{aligned}$$

Введем обозначение $-(\partial \ln T / \partial \ln V)_S = \gamma$, где γ – коэффициент Грюнайзена. Отношение C_V / V – это теплоемкость единицы объема при постоянном объеме или просто объемная теплоемкость C . Окончательно получим закон Грюнайзена:

$$\beta = \gamma \chi C. \quad (10)$$

Из определения коэффициента Грюнайзена (КГ) видно, что это безразмерная величина, численное значение которой зависит от природы кристалла (тип связи, структура и др.). В рамках модели Дебая ее физический смысл можно понять, если вместо абстрактной температуры подставить характеристическую температуру Дебая ($\theta_D = \hbar \omega_D / k_A$). В этом случае $\partial \ln \theta_D / \partial \ln V = \partial \ln \omega_D / \partial \ln V$, что означает изменение максимальной частоты с увеличением объема кристалла. Очевидно, что эта величина отрицательна, потому что с увеличением межатомных расстояний смягчается частотный спектр. По модулю КГ наименьший для наиболее «жестких» кристаллов, так у большинства щелочно-галогидных кристаллов $\gamma \approx 1,4 - 1,7$. При температурах выше дебаевской КГ практически не зависит от

температуры, в низкотемпературной области КГ обычно уменьшается, но не очень значительно, максимум на несколько десятков процентов. Другой коэффициент пропорциональности χ , входящий в формулу (10), от температуры практически не зависит (при понижении температуры увеличивается только за счет уменьшения энергии тепловых колебаний). Таким образом, температурная зависимость КТР почти исключительно определяется поведением теплоемкости во всем температурном интервале от абсолютного нуля до температуры плавления. Наблюдаемое в некоторых редких случаях отрицательное значение объемного КТР вблизи абсолютного нуля можно объяснить только изменением знака КГ, которое, в свою очередь, обусловлено особенностями функции $g(\omega)$ в области низких частот для этих веществ. Но во всех случаях, как уже отмечалось, при $T \rightarrow 0$ как β , так и $C \rightarrow 0$.

9.1 Вклад электронов проводимости в тепловое расширение. Вследствие того, что тепловые колебания атомов не являются гармоническими, происходит обмен энергией между решеткой и электронной подсистемой. При этом энергию от решетки могут получать (и потом возвращать) только те электроны, энергетические уровни которых лежат вблизи уровня Ферми (на расстояниях $\approx k_A T$. Все остальные энергетические уровни не могут быть возбуждены в силу запрета Паули. Поскольку $k_A T \ll \varepsilon_F$, таких возбужденных уровней мало даже при предплавлениях температурах, поэтому всем «тепловым» электронам вполне можно приписать одинаковую энергию ε_F (у меди энергия Ферми – 7 эВ, а 1% от этой величины соответствует температуре более 800 К).

Для получения формулы, связывающей тепловое расширение решетки с электронной теплоемкостью, воспользуемся формулой (9). Как известно, энтропия обладает свойством аддитивности, поэтому независимый вклад в энтропию металла S вносят решеточная (фононная) – S_{ph} , электронная – S_e и магнитная – S_m (для сильных магнетиков) составляющие.

$$S = S_{ph} + S_e + S_m . \quad (11)$$

Электронная составляющая связана с электронной теплоемкостью $c_e = T(\partial S / \partial T)_V$. В свою очередь $c_e = \pi^2 k_B^2 n(\varepsilon_F) T / 3$, где $n(\varepsilon_F)$ – плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми. Сравнение этих выражений показывает, что для электронной подсистемы металла $S_e = c_e$. При дифференцировании энтропии по объему учтем, что от него зависит только плотность состояний:

$$\begin{aligned} (\partial S_e / \partial V)_T &= (\pi^2 k_B^2 T / 3) [\partial n(\varepsilon_F) / \partial V]_T = \\ &= (\pi^2 k_B^2 T / 3) [n(\varepsilon_F) / n(\varepsilon_F)] (V / V) [\partial n(\varepsilon_F) / \partial V]_T = (c_e / V) [\partial \ln n(\varepsilon_F) / \partial \ln V]_T . \end{aligned} \quad (12)$$

Подставив (12) в (9), получим выражение для вклада электронов в объемный КТР решетки:

$$\beta_e = \gamma_e \chi_T c_e / V, \quad (13)$$

где $\gamma_e = -[\partial \ln n(\varepsilon_F) / \partial \ln V]_T$ – коэффициент Грюнрайзена для электронов. Отрицательный знак производной означает, что с уменьшением объема металла (при его всестороннем сжатии) плотность состояний увеличивается.

В модели свободных электронов $\gamma_e = 2/3$ для всех металлов. У реальных непереходных металлов γ_e отличается от $2/3$, обычно в большую сторону. Так для меди эта величина равна 0,93, для алюминия 1,6 и т. п. В любом случае заметный вклад электронов в тепловое расширение простых металлов наблюдается только при самых низких температурах. Например, у меди решеточный и электронный вклады в тепловое расширение сравниваются при температуре 2,8 К, что составляет около 0,01% θ_D .

В переходных металлах изменение плотности состояний с изменением объема не столь однозначно. Ситуация зависит от положения уровня Ферми относительно кривой плотности электронных состояний. Из приведенного схематического рисунка 9.1 видно, что смещение уровня Ферми вправо при уменьшении объема может привести как к уменьшению производной $\partial \ln n(\varepsilon_F) / \partial V$, так и к ее увеличению (варианты 1 или 2 соответственно). Даже знак производной может быть разным. Указанная причина приводит к большому разбросу значений электронного коэффициента Грюнрайзена. Так, в V, Nb, Ta $\gamma_e = 1,3 - 1,6$; в W – всего 0,3, а в Sr – $-4,4$; в ромбическом α -W вдоль направления x $\gamma_e = -27,2(!)$; $-4,6$ вдоль y и $+3,2$ вдоль z . Большие отрицательные значения электронной составляющей КТР приводят к тому, что суммарный КТР переходного металла при $T \rightarrow 0$ может приближаться к нулю со стороны отрицательных значений.

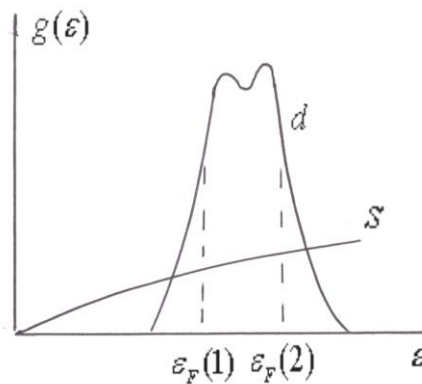


Рис. 9.1. Изменение плотности состояний с изменением объема кристалла

9.2. Магнитная составляющая КТР. Некоторые твердые тела состоят из атомов (или содержат их в качестве примесей), обладающих магнитными моментами, которые при достаточно низких температурах способны к самоупорядочению. Такие вещества называются сильными магнетиками – это ферромагнетики, ферримагнетики, антиферромагнетики, а также спиновые стекла. Определенная ориентация магнитных моментов возникает благодаря обменному взаимодействию, имеющему чисто квантовую природу, между электронами недостроенных *d*- или *f*- атомных оболочек.

При конечных температурах ниже точек Кюри или Нееля (T_C или T_N) за счет тепловых колебаний происходит спонтанное изменение ориентации отдельных магнитных моментов. Благодаря обменному взаимодействию это изменение передается соседним атомам и в виде спиновых волн распространяется по всему кристаллу. Элементарные магнитные возбуждения – магноны – носители квантов магнитной энергии, подобны квантам колебаний фононам и также подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. По аналогии с магнитной подсистемой можно записать соотношение между объемным КТР и магнитной составляющей теплоемкости:

$$\beta_m = \gamma_m \chi_T c_m / V. \quad (14)$$

Смысл γ_m можно выяснить, рассматривая соотношение, аналогичное (9):

$$\beta_m = -\chi_T (\partial S_m / \partial V)_T. \quad (15)$$

«Магнитная» энергия упорядочения $E_m = -TS_m$, откуда $S_m = -E_m/T$. Таким образом:

$$\begin{aligned} \beta_m &= (\chi_T / T) (\partial E_m / \partial V)_T = -(\chi_T / T) (V / E_m) (\partial E_m / \partial V)_T (E_m / T) = \\ &= -(\partial \ln E_m / \partial \ln V) c_m. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $c_m = E_m / T$; $\gamma_m = -(\partial \ln E_m / \partial \ln V)_T$.

Экспериментальные данные говорят о том, что магнитный параметр Грюнайзена может быть как положительным, так и отрицательным. В отдельных случаях магнитная составляющая КТР может оказать существенное влияние на суммарную величину КТР не только при низких температурах, но и при «обычных». Например, в сплаве Fe₆₅Ni₃₅ (инвар) вблизи комнатной температуры КТР за счет магнитной составляющей уменьшается до 10^{-6} , тогда как у чистых Fe и Ni, а также их сплавов с другим соотношением компонентов величина КТР около $15 \cdot 10^{-6}$. При низких температурах «отрицательное» тепловое расширение в ферро- и антиферромагнетиках встречается довольно часто, но при этом всегда при $T \rightarrow 0$ КТР $\rightarrow 0$.

9.3. Тепловое расширение сверхпроводников. При переходе в сверхпроводящее состояние радикально изменяется электронная подсистема металлов. В результате несколько меняются и силы межатомного взаимодействия, а следовательно, и фононный спектр. Однако величина этого эффекта крайне мала, поэтому влиянием сверхпроводящего перехода на теплоемкость, тепловое расширение и другие свойства кристаллической решетки можно пренебречь.

Термодинамический подход при рассмотрении влияния сверхпроводящего перехода на электронную составляющую теплового расширения удобнее применить к сверхпроводникам I-го рода (олово, свинец, тантал и др.). В точке сверхпроводящего перехода T_C скачок электронной теплоемкости:

$$c_S = c_N + \mu_0 V T_C (\partial H_C / \partial T)^2, \quad (18)$$

где индексы S и N относятся к нормальному и сверхпроводящему состояниям. $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м, – магнитная проницаемость вакуума, V – объем, H_C – критическое поле. Соотношение (18) называется формулой Рутгерса, а скачок теплоемкости ($c_S - c_N$) – скачком Рутгерса.

На рисунке 9.2 приведена температурная зависимость электронной теплоемкости $c_e(T)$, где «нормальный» участок $c_N(T)$ – линейный, а сверхпроводящий $c_S(T)$ – экспоненциальный. Форма кривой $c_e(T)$ вблизи критической точки напоминает греческую букву λ , поэтому фазовые переходы П-го рода называют λ -переходами, критическую температуру λ -точкой.

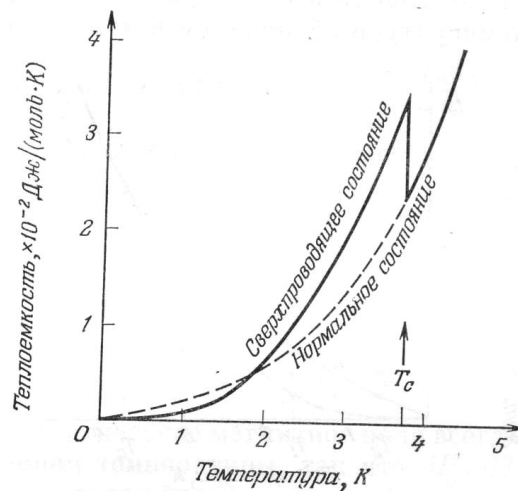


Рис. 9.2. Температурная зависимость электронной теплоемкости вблизи температуры сверхпроводящего перехода

В экспериментах корреляции между температурными зависимостями теплоемкости и теплового расширения сверхпроводников не наблюдается, поэтому формула Грюнайзена по отношению к сверхпроводникам неприменима. Однако термодинамические соотношения, из которых была получена формула Рутгерса для теплоемкости, позволяют также получить выражение для изменения объема при разрушении сверхпроводимости магнитным полем. Этот объемный эффект, чрезвычайно малый по величине ($\Delta V/V \approx 10^{-8}$), экспериментально изучили Б. Г. Лазарев и А. И. Судовцов в Харьковском физико-техническом институте еще в 1949 г. Относительное изменение объема при включении (выключении) магнитного поля разрушающего сверхпроводимость при температуре ниже критической

$$\Delta V_{N-S}/V = \mu_0 H_C (\partial H_C / \partial p)_T . \quad (19)$$

Температурная зависимость относительного изменения объема для олова приведена на рисунке 9.3. Наблюдается полное согласие теории с экспериментом. Аналогичный эффект – уменьшение объема при разрушении сверхпроводимости – обнаружен у Pb, In, Nb, Ta.

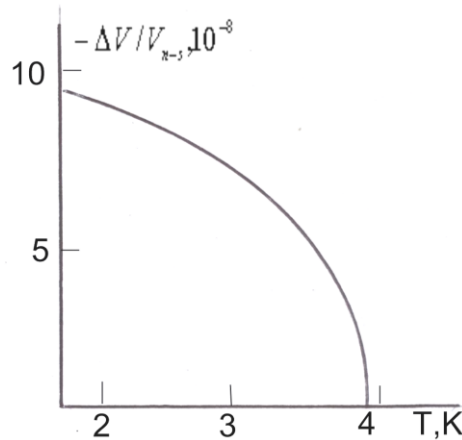


Рис. 9.3. Температурная зависимость изменения приведенного объема при переходе из сверхпроводящего в нормальное состояние

После дифференцирования (19) по температуре можно получить скачок КТР в точке $T = T_C$ (при этом $H_C = 0$):

$$\beta_S = \beta_N - \mu_0 (\partial H_C / \partial T)_p (\partial H_C / \partial p)_T . \quad (20)$$

В зависимости от знака $(\partial H_C / \partial p)_T$ скачок может быть разным по знаку. У большинства чистых сверхпроводников (Pb, Sn, In, Nb) он отрицателен, то есть $\beta_S < \beta_N$.

Лекция 10

Методы измерения теплового расширения твердых тел

1. Общие сведения. Приборы для измерения теплового расширения называются дилатометрами (от лат. dilato – расширяю). В твердых телах экспериментально можно измерять только линейный КТР. В этом случае измеряемой величиной является удлинение Δl , соответствующее некоторому изменению температуры $\Delta T = T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}$. Величина

$$\langle \alpha \rangle = \Delta l / (l_0 \Delta T) \quad (1)$$

представляет собой среднее значение КТР в данном интервале температур, которое можно приписать средней температуре этого интервала $\langle T \rangle = (T_{\text{кон}} + T_{\text{нач}})/2$. Входящая в (1) величина l_0 измеряется отдельно (заранее), обычно при комнатной температуре.

Важнейшей характеристикой дилатометров является их чувствительность, определяемая как наименьшее изменение длины, которое может быть зарегистрировано дилатометром данной конструкции. Требование к чувствительности существенным образом зависит от области температур измерения. Вблизи комнатной и при более высоких температурах у большинства твердых тел КТР $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Даже при $\Delta T = 1 \text{ K}$ и $l_0 = 1 \text{ см}$ удлинение составит более 0,1 мкм. Для обеспечения приемлемой погрешности измерений чувствительность «высокотемпературного» дилатометра должна быть на уровне всего $10^{-2} - 10^{-3}$ мкм. В этой области температур зависимость $\alpha(T)$ обычно слабая, что позволяет увеличить ΔT до 10 К и более. Кроме того, длина образца, если есть такая возможность, увеличивается до 10 – 20 см, в этом случае чувствительность даже в 0,1 – 1 мкм становится приемлемой.

При низких температурах ($\sim 10 \text{ K}$) у большинства твердых тел КТР уменьшается до $10^{-8} - 10^{-9} \text{ K}^{-1}$, а зависимость $\alpha(T)$ становится сильной (обычно, близкой к кубической). По этой причине интервал ΔT не может превышать 1 К, следовательно, чувствительность дилатометра необходимо довести до уровня 0,01 – 0,1 нм. Может показаться, что регистрация удлинений, меньших межатомного расстояния, вообще невозможна. Однако экспериментаторам удалось создать несколько конструкций низкотемпературных дилатометров с указанным уровнем чувствительности.

Все методы определения КТР можно разделить на абсолютные и относительные. Последние обладают значительно более высокой чувствительностью, поэтому современные экспериментальные установки (в том числе низкотемпературные) почти исключительно используют относительные способы измерений теплового расширения. Фактически измеряется алгебраическая сумма удлинений образца и измерительной ячейки, в которой находится этот образец. Так, если образец опирается на дно ампулы, жестко закрепленной в верхней своей части, то при нагревании

верхний торец образца поднимется благодаря тепловому расширению образца. В то же время расширится и ампула, вследствие чего ее дно опустится и на столько же опустится весь образец. Дилатометр регистрирует разность этих удлинений $\Delta l_{из} = \Delta l_{об} - \Delta l_{яч}$. Очевидно, что КТР материала, из которого изготовлена ячейка, должен быть заранее определен в метрологических лабораториях, при этом желательно, чтобы во всем температурном диапазоне измерений $\Delta l_{яч} < \Delta l_{об}$. Этому требованию при высоких, средних и не слишком низких температурах удовлетворяет кварцевое стекло. Выше ~ 150 К α этого материала близка к $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что в десятки раз меньше КТР большинства твердых тел. Ниже ~ 100 К зависимость $\alpha(T)$ становится существенно немонотонной, поэтому в области «гелиево-водородных» температур кварцевые дилатометры не используются (следует напомнить, что у всех твердых тел КТР при таких температурах уменьшается на порядок и более).

Конструкционные элементы дилатометров для гелиевой области температур часто изготавливают из инвара – сплава, который обладает в этой области температур существенно лучшими метрологическими характеристиками.

Достаточно полный обзор экспериментальных методов измерения КТР приведен в [13], потому здесь мы приведем только краткий обзор существующих методов. Все методы, как уже указывалось, делят на абсолютные и относительные. К абсолютным методам можно отнести оптические измерения и рентгеноструктурный анализ изменения параметров элементарных ячеек. В этих методах возможно термостатировать измерительное устройство – оптический интерферометр или рентгеновскую камеру. К недостаткам этих методов можно отнести только необходимость обеспечить беспрепятственное проникновение излучения в низкотемпературную ячейку с образцом.

Наиболее совершенные оптические дилатометры в качестве источника излучения используют лазеры, а в качестве анализатора – интерферометр Фабри–Перо. При этом чувствительность измерений составляет $10^{-9} \div 10^{-10}$ см. Если элементы интерферометра размещены в измерительной ячейке при требуемой температуре и закреплены непосредственно на образце, то тепловое расширение конструкции дилатометра практически не сказывается на результатах измерений. Использование фотоэлектрической регистрации интерференционной картины во-первых увеличивает чувствительность измерений, а во-вторых позволяет получать результат в виде электрического сигнала, который достаточно просто регистрировать и обрабатывать.

Все рентгеноструктурные дилатометры основываются на исследовании температурной зависимости известного соотношения Вульфа–Брегга $2d \sin \varphi = n\lambda$, где d – расстояние между атомными плоскостями, φ – угол

между атомной плоскостью и падающим лучом, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – целое число. К достоинствам метода следует отнести возможность исследования образцов очень малых размеров, в том числе и порошков. Так как образец расположен в ячейке свободно и не контактирует с датчиками смещений – это действительно абсолютный метод. К сожалению, реальная чувствительность дилатометров этого типа составляет только $\Delta d / d \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$.

Из курса радиотехники известно, что параметры радиотехнических цепей (емкость и индуктивность) определяются геометрией расположения зарядов и геометрией токов, протекающих в этих цепях. Так, емкость плоского конденсатора $C = \varepsilon \varepsilon_0 S / d$, где ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды (для газов $\varepsilon = 1$), ε_0 – электрическая постоянная, S – площадь пластин, d – расстояние между ними. Если реализовать конструкцию, схематически изображенную на рис. 10.1, то термическое расширение образца относительно корпуса ячейки приведет к изменению емкости образованной пластиной закрепленной на образце и металлическим торцом ячейки.

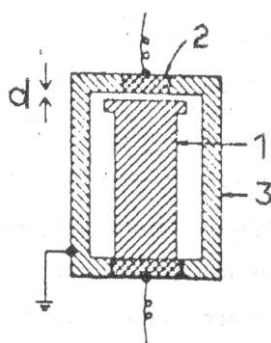


Рис. 10.1. Схема дилатометрической ячейки для относительных измерений емкостным методом: 1 – образец; 2 – вторая обкладка конденсатора; 3 – корпус; d – зазор, образующий измеряемую емкость.

Как видно из формулы, зависимость емкости от толщины зазора обратно-пропорциональная, т. е. чувствительность измерений зависит от удлинения образца. Величину емкости обычно определяют или с помощью моста переменного тока, либо измеряя изменение частоты резонансного контура, образованного конденсатором ячейки и эталонной катушкой индуктивности, которую термостатируют вне измерительной ячейки.

Аналогичный метод измерения относительного изменения размеров образца и ячейки использует в качестве датчика трансформатор, коэффициент взаимоиндукции которого определяется относительным положением обмоток. Одна из них закреплена на образце, а другая на корпусе ячейки. Дальнейшим усовершенствованием этого метода является использование симметричных обмоток, позволяющих проводить

регистрацию смещения дифференциальным методом. При этом влияние неизбежных термических деформаций катушек существенно меньше. Разрешающая способность такого dilatометра сопоставима с емкостным и составляет приблизительно 10^{-6} см.

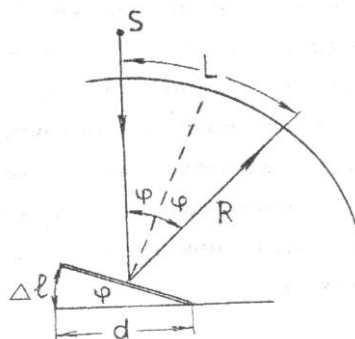


Рис. 10.2. Метод светового рычага: Δl – удлинение образца; φ – угол наклона зеркала размером d ; S – точечный источник света; L – смещение изображения источника света («зайчика») на сферическом экране.

Достаточно распространены dilatометры, основанные на методе светового рычага, в котором изменение длины образца преобразуется в поворот зеркала, отражающего луч света на расположенный на некотором расстоянии экран. На рис. 10.2 показана схема метода.

При изменении размеров образца зеркало поворачивается и «зайчик» на экране смещается пропорционально удлинению образца. Простые геометрические построения позволяют связать удлинение и смещение «зайчика». Метод можно дополнить наблюдением экрана с делениями в телескопическое устройство через зеркало. Метод имеет невысокую чувствительность.

Существенно усовершенствованный метод светового рычага был предложен П. Г. Стрелковым (рис. 10.3). Чувствительным элементом является ролик малого диаметра (обычно менее 0,5 мм). Изменение размеров образца приводит к повороту валика с миниатюрным зеркалом между буксами, закрепленными на штоках. В свою очередь измеряемый образец закрепляется между штоками.

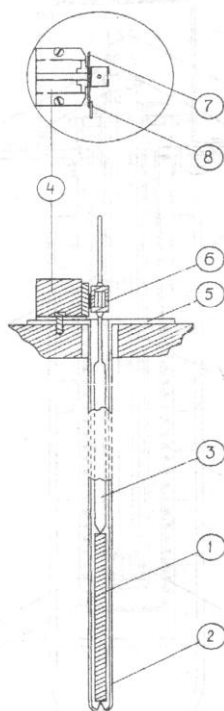


Рис. 10.3. Схема дилатометра Стрелкова: 1 – образец; 2 и 3 – штоки; 4 – магнит; 5 – основание; 6 – брус; 6 – световой луч; 7 – валик; 8 – зеркало

Обычно штоки выполняются из плавленного кварца. Таким образом установка регистрирует относительное удлинение образца и материала штока. Если в распоряжении исследователя имеется эталонный образец, то метод позволяет достаточно хорошо сравнивать эталонный и исследуемый образцы. При измерении образцов малых размеров и при низких температурах, когда удлинения малы, весь механизм можно разместить около образца. При этом необходимость в штоках отпадает, а поворот зеркала можно регистрировать лучом, сформированным системой неподвижных зеркал. Такая установка с использованием лазера и фотоэлектрической регистрации положения «зайчика» обеспечивает чувствительность порядка 10^{-7} см.

Лекция 11

Теплопроводность твердых тел

Формальное описание теплопроводности. Если вдоль однородного стержня длиной l создан перепад температуры ΔT , возникает тепловой поток Q [Дж/м²с], пропорциональный перепаду температуры и обратно пропорциональный длине стержня:

$$Q = -\lambda \Delta T / l = -\lambda \text{grad} T = -\nabla T. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности λ [Вт/м·К] называется теплопроводностью вещества. Формула (1) получена выдающимся французским математиком и физиком О. Фурье в 1822 г. Знак минус означает, что направление потока тепла противоположно направлению градиента (другими словами, поток всегда уменьшает разность температур).

Вид соотношения (1) содержит в себе утверждение, что процесс распространения тепла является случайным (вероятностным) и подобен диффузии в газах. Если бы носители тепла не испытывали рассеяния, величина потока определялась только разностью температур на концах стержня.

В силу анизотропии кристаллов направление потока (i) может и не совпадать с направлением градиента (j), поэтому в общем случае формулу (1) следует представить в виде:

$$Q_i = -\lambda_{ij} \text{grad}_j T, \quad (2)$$

где λ_{ij} – тензор второго ранга.

Если источник тепла можно считать точечным и он находится внутри твердого тела, формула (1) приобретет вид:

$$Q = -\nabla T, \quad (3)$$

где $\nabla = (\partial/\partial x + \partial/\partial y + \partial/\partial z)$ – оператор Гамильтона, называется «набла» (что по-гречески означает «арфа»).

Теплопроводность относится к широкому классу физических явлений под общим названием явления переноса, которые происходят под действием градиентов соответствующих физических параметров. Так, перенос массы в поле градиента концентрации вещества описывается уравнением диффузии (1855 г., А. Фик), которое аналогично уравнению Фурье для теплопроводности:

$$N = -D \partial C / \partial x, \quad (4)$$

где N – поток частиц, [с⁻¹ м⁻²], C – концентрация частиц.

Аналогично, процесс переноса свободных зарядов в металле в электрическом поле E , которое является градиентом напряжения U , описывается законом Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E = \sigma \partial U / \partial x = \sigma E = \sigma dU/dx,$$

где $\sigma = 1/\rho$ – удельная электропроводность.

Все перечисленные уравнения не содержат в явном виде времени. Такой режим переноса, где градиент соответствующего параметра поддерживается постоянным, называется стационарным. Соответственно, уравнения Фурье, Фика и Ома описывают стационарные, не меняющиеся во времени потоки. Если же градиент температуры в формуле Фурье искусственно не поддерживается, поток тепла неизбежно приведет к его уменьшению. Уравнение, которое описывает изменение температуры во времени и пространстве, выглядит так:

$$\partial T / \partial t = a \nabla^2 T, \quad (5)$$

а в одномерном случае:

$$\partial T / \partial t = a \partial^2 T / \partial x^2, \quad (6)$$

где коэффициент $a = \lambda/c$ – температуропроводность, c – теплоемкость единицы объема, ∇^2 – лапласиан.

Кинетическое уравнение Дебая. Физический смысл коэффициента λ легко выяснить с помощью представлений молекулярно-кинетической теории идеального газа. Пусть вдоль длинной трубки, заполненной газом, создан градиент температуры. На средней длине свободного пробега $\langle l \rangle$ молекула изменит свою энергию на $\langle c_0 \Delta T \rangle$, где c_0 – теплоемкость, приходящаяся на одну частицу, $\langle \Delta T \rangle$ – изменение температуры на длине $\langle l \rangle$. Если молекула движется против градиента, она принесет в «холодное» место избыток тепла $q = c_0 \langle \Delta T \rangle$, а если вдоль градиента – отберет в более «теплом» месте такое же количество тепла. Среднюю величину $\langle \Delta T \rangle$ можно выразить через градиент $\langle \Delta T \rangle = \langle l \rangle \partial T / \partial x$, а $\langle l \rangle$ – через произведение средних значений скорости $\langle v_x \rangle$ и времени релаксации $\langle \tau \rangle$. Таким образом, направленный поток тепловой энергии \dot{Q} вдоль трубки осуществляется за счет хаотического движения молекул:

$$\dot{Q} = n \langle c_0 \rangle \langle v_x \rangle \langle \tau \rangle \langle v_x \rangle \partial T / \partial x. \quad (7)$$

Здесь n – число частиц в единице объема, следовательно, $n \langle c_0 \rangle = c$. При равновероятном движении молекул в разных направлениях $\langle v_x^2 \rangle = (1/3) \langle v^2 \rangle$. Окончательно:

$$\dot{Q} = (1/3) c \langle v^2 \rangle \partial T / \partial x. \quad (8)$$

Сравнивая (8) и (1), получаем выражение для теплопроводности:

$$\lambda = (1/3)c \langle v^2 \rangle \tau = (1/3)c \langle v \rangle l. \quad (9)$$

Полученное выражение достаточно универсально в том смысле, что оно справедливо практически для всех типов носителей тепловой энергии и выполняется как при высоких, так и при низких температурах. Для фононной теплопроводности его впервые применил Дебай, поэтому формула (9) носит название «кинетическое уравнение Дебая».

Теплопроводность решетки. Рассмотрим теплопроводность изоляторов, в которых единственным носителем тепловой энергии являются фононы. В формуле (9) теплоемкость и ее зависимость от температуры определить достаточно легко (в рамках модели Дебая). По той же модели средняя скорость фононов одинакова для всех фононов и практически не зависит от температуры. Таким образом, для расчета теплопроводности по формуле (9) не хватает одной «мелочи» – знания численного значения и температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $\langle l \rangle$, то есть расстояния, которое проходит фонон без изменения своего импульса $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ и энергии $\varepsilon = \hbar \omega$ (напомним, что модуль волнового вектора $k = 2\pi/\lambda$). Как известно, пробег фонона может ограничить только дефект решетки (примесный атом, внешняя или внутренняя граница дислокации и т. п.) или другой фонон. Первые из названных препятствий являются стационарными – их количество и расположение не зависят от температуры. Однако и в этом «простом» случае расчет теплопроводности осложнен тем, что разные препятствия по-разному рассеивают фононы с различными значениями волнового вектора. Но особенно сложно оказалось построить теорию, которая учитывает тепловое сопротивление фонону со стороны других фононов, особенно при температурах ниже дебаевской. Наметил пути решения этой задачи еще сам Дебай в 1914 г., а в 1929 г. Пайерлс дал ей полное решение (хотя и в самом общем виде). Схема решения проблемы такова. При столкновении фононов с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 возникает третий по схеме:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3. \quad (10)$$

При этом полный импульс фононного газа и его энергия не изменяются. Следовательно, сопротивления данному фонону со стороны других фононов фактически не будет, т. к. «горячий» фонон беспрепятственно перенесёт всю свою избыточную энергию к холодному концу, а «холодный» фонон так же без сопротивления доберётся до горячего конца (на самом деле, они много раз столкнутся, но конечный результат выглядит так, как будто они вовсе не сталкиваются).

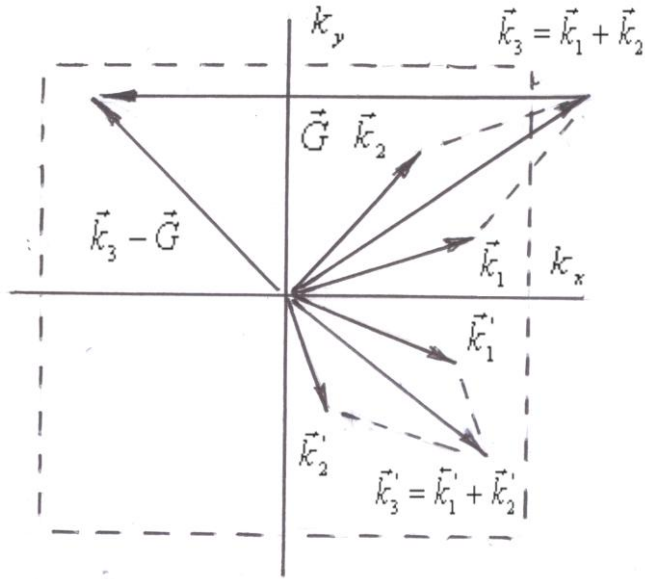


Рис. 11.1. Векторная диаграмма рассеяния фононов при N-процессах (векторы с штрихами) и U-процессах

Схема процесса, который показывает, что рассеяние фонона на фононе приводит к тепловому сопротивлению, представлена на рисунке 11.1. Пунктиром изображена зона Бриллюэна в прямоугольной двумерной решётке. Как известно, волновые векторы фононов не могут выходить за границы зоны. Если реализуется трёхфононная схема, представленная формулой (10), имеем ситуацию с векторами со штрихами (рассеяния нет). Если же \vec{k}_3 выходит за пределы 1-й зоны Бриллюэна, возникает волна, в которой x -составляющая скорости поменяет знак, а проекция \vec{k}_3 на ось x уменьшится на вектор $\vec{G} = 2\pi/a$, который равен вектору обратной решётки в направлении x . Этот процесс переброса конца вектора \vec{k}_3 на величину G Пайерлс назвал немецким словом *Umkläpp* (переброс), в английском языке этот термин пишется *umklapp process*. В книге Ч. Киттеля высказано удивление, почему английский физик Р. Пайерлс не использовал подходящий английский термин «flipping over». Но дело в том, что Рудольф Эрнст Пайерс родился и учился в Германии, а в Англию переехал в 1933 году. Очевидно, немецкий язык был ему ближе. Аналитически процесс переброса (сокращённо U-процесс) записывается в виде:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \pm \vec{G}. \quad (11)$$

Обычные «нормальные» процессы ($\vec{G} = 0$) обозначаются как N-процессы.

При температурах выше дебаевской в спектре колебаний преобладают фононы, имеющие большие значения волнового вектора и, соответственно, частоты и их количество линейно растёт с температурой. Таким образом,

вероятность того, что такой фотон столкнется с себе подобным и произойдет U-процесс рассеяния, пропорциональна температуре. Так как теплоемкость при $T > \theta_D$ не зависит от температуры, а скорость звука также постоянна, согласно (9):

$$\lambda_{ph} \sim T^{-1}.$$

Согласно экспериментальным данным по измерению λ , c и v , расчетное значение длины свободного пробега при 0°C для NaCl, SiO₂ (кварц) составляет соответственно 2,3 нм и 4,0 нм. Очевидно, что рассеянием фононов на дефектах и границах при $T > \theta_D$ вполне можно пренебречь (т. к. среднее расстояние между такими центрами рассеяния много больше). Эксперименты указывают на хорошую выполняемость соотношения $\lambda \sim T^{-1}$ для всех чистых и относительно структурно совершенных кристаллов при $T > \theta_D$.

В низкотемпературной области количество коротковолновых фононов, а значит, и U-процессов, экспоненциально уменьшается. Длина свободного пробега теперь, в основном, ограничивается границами, примесями и дефектами. Их количество и расположение от температуры не зависят, поэтому для этого типа рассеяния можно считать $\langle l \rangle \neq f(T)$. По-прежнему, $v \neq f(T)$. Таким образом, согласно (9), теплопроводность теперь меняется с температурой практически так же, как и теплоемкость. При $T=0$ $\lambda=0$, а далее, $\lambda \sim T^3$, если $T \ll \theta_D$.

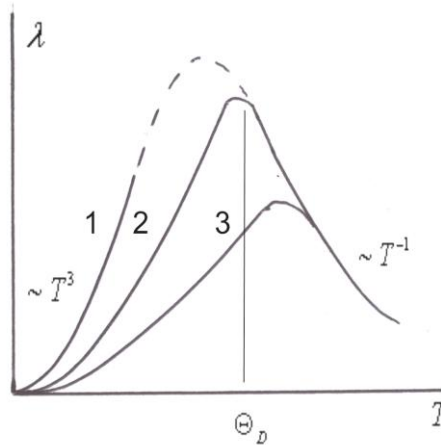


Рис. 11.2. Температурная зависимость решеточной теплопроводности

Совершенно очевидно, что два участка кривой зависимости $\lambda(T)$ при $T > \theta_D$ и $T \ll \theta_D$ должны привести к максимуму. Его положение на оси температур и высота (т. е. значение λ_{max}) почти исключительно зависят от концентрации дефектов и примесей. Уменьшение совершенства образца уменьшает высоту максимума и смещает его в сторону высоких температур. В сильно искаженных структурах рассеяние на дефектах и примесях

сказывается и $T > \theta_D$. В этом случае максимум превращается в плато, которое начинается приблизительно при $T = \theta_D$.

Следует сказать, что теория решеточной теплопроводности очень сложна. Она развивалась в работах видных физиков XX века – Лейбреда, Херренга, Калауэя, Займана, Френкеля и других. Однако и сейчас, нерешенных проблем в этой области остается много.

Лекция 12

Электронная теплопроводность

1. Закон Видемана-Франца. Число Лоренца. Хорошо известно, что металлы проводят тепло лучше неметаллов, при этом наилучшей теплопроводностью обладают лучшие проводники тока – серебро, медь, алюминий. Эта закономерность 1857 г. была обобщена в виде эмпирического закона Видемана-Франца, согласно которому при комнатной температуре отношение тепло- и электропроводностей для разных металлов одинаково. Накопленные впоследствии экспериментальные данные о температурных зависимостях $\lambda(T)$ и $\sigma(T)$, преимущественно при температурах выше комнатных, позволили Х. Лоренцу (1881 г.) записать это правило в аналитическом виде.

$$\lambda / \sigma = LT, \quad (1)$$

где L – константа, получившая название числа Лоренца, приблизительно одинаковая для разных металлов $L \cong 2,5 \cdot 10^{-8}$ ВтОм/К². Датского физика Людвиг Валентина Лоренца (Lorenz) не следует путать с выдающимся голландским коллегой Хендриком Антоном Лоренцом (Lorentz), Нобелевским лауреатом, который также занимался электронными свойствами металлов (теория Друде–Лоренца) и многими другими вопросами (преобразованиями Лоренца в электродинамике, теорией преломления света и т. д.).

Первой электронной теорией металлов была теория Друде (1900 г.). Эта теория позволила вывести закона Ома.

$$j = (ne^2 \tau_e / m) E, \quad (2)$$

где j – плотность тока, e и m – заряд и масса электрона, E – напряженность электрического поля ($E = \partial U / \partial x$), $n = N/V$ – количество электронов в единице объема (концентрация), τ_e – среднее время релаксации электронов в процессе электропереноса. Из (2) следует, что коэффициент пропорциональности между j и E – это электропроводность σ , величина, обратная удельному сопротивлению ρ .

Теоретическое значение $L = 2,23 \cdot 10^{-8}$ ВтОм/К², полученное из модели Друде, всего на 5% ниже экспериментального. Попытка Х. Лоренца улучшить теорию Друде, привела только к еще меньшему значению L , т. е. к

худшему совпадению с экспериментом. Впрочем, классический подход к электронной подсистеме в металлах имел ещё более серьёзные трудности. Теория Друде–Лоренца не смогла объяснить ничтожно малый вклад в теплоёмкость электронов проводимости. Она неправильно предсказывала температурную зависимость электросопротивления при высоких температурах (корневую зависимость вместо линейной). Наконец, при умеренно низких температурах (ниже температуры Дебая, но не очень близко к абсолютному нулю) наблюдалось значительное отклонение от закона Видемана–Франца (ЗВФ). Для очень чистых металлов имеет место отклонение L в меньшую сторону «числа» Лоренца в несколько раз и даже на порядок.

Объяснение отклонения от ЗВФ и получение «идеального» числа Лоренца стало возможным после создания квантовой теории газа свободных электронов в металле (А. Зоммерфельд и др., 20-е годы XX века). Запишем ЗВФ еще раз:

$$L = \lambda / \sigma T . \quad (4)$$

Для σ воспользуемся выражением (2), которое для квадратичного закона дисперсии справедливо и в квантовой теории (масса в окончательной формуле сокращается), поэтому замена m на m^* роли не играет). Выражение для теплопроводности электронного газа получим из кинетического уравнения Дебая:

$$\lambda_e = (1/3)c_e v_F^2 \langle \tau_T \rangle , \quad (5)$$

где c_e – теплоёмкость газа свободных электронов, v_F – фермиевская скорость, $\langle \tau_T \rangle$ – зависящее от температуры среднее время релаксации при рассеянии электронов в процессе теплопереноса. Удельная электронная теплоёмкость (объемная) из той же теории $c_e = \pi^2 k_B^2 n T / 3 m v_F^2$ для случая свободных электронов с квадратичным законом дисперсии. Таким образом, $\lambda_e = (\pi^2 k_B^2 n \langle \tau_T \rangle / 3 m) T$. Подставив после преобразования это выражение и σ из (2) в (4), получим:

$$L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 \frac{\langle \tau_T \rangle}{\langle \tau_e \rangle} , \quad (6)$$

где постоянную величину $(1/3)(\pi k_B / e)^2 = L_0 = 2,443 \cdot 10^{-8}$ ВтОм/К² называют числом Лоренца, а отклонение L от идеального значения L_0 можно объяснить неравенством времён релаксации при переносе электронами тепловой энергии и заряда. Замечательно то, что в формуле (6) отсутствуют индивидуальные особенности металла – фермиевская скорость, концентрация и эффективная масса электронов. Следовательно, закон Видемана–Франца обладает универсальностью, а его соблюдение или несоблюдение зависит исключительно от отношения средних времён релаксаций при переносе электронами тепловой энергии и заряда. Для

того чтобы проанализировать это отношение, необходимо выяснить природу времён релаксации при тепло- и электропереносе.

а) Перенос тепла электронами. Как известно, в динамических и кинетических процессах участвуют только электроны, энергия которых близка к энергии Ферми ε_F . На их поведение практически не влияет температура металла (именно поэтому всем электронам приписывают одинаковые значения фермиевской скорости и энергии) и тем более не влияет градиент температуры. Значит электроны движутся хаотически и очень быстро (скорость Ферми порядка 10^6 м/с). Их обмен энергией с решёткой имеет специфический характер. При конечной температуре решётки энергия электрона может увеличиться или уменьшиться на один квант $\hbar\omega$ (другие варианты крайне маловероятны). При высоких температурах наиболее вероятно, что это «дебаевский» квант $\hbar\omega_D$, где ω_D – максимальная частота. При $T \ll \theta_D$ наиболее вероятно изменение энергии электрона на $\hbar\omega_T$, где ω_T определяется соотношением $\hbar\omega_T \approx k_B T$. Таким образом, электрон поглощает либо рождает квант энергии колебаний решётки. Если в пределах образца температура одинакова, никаких последствий этот обмен не имеет. Но если вдоль одного из направлений (x) создан градиент dT/dx , электроны, имеющие составляющую скорости v_x , осуществляют теплоперенос, независимо от того, движутся ли они из «тёплой» зоны в «холодную» или наоборот. Хотя рождение или поглощение фонона – случайный процесс, превалирует передача тепла в «холодную» часть образца и «передача холода» в «тёплую» часть. Следовательно, каждое взаимодействие электрона с решёткой есть перенос энергии из одного места в другое, следовательно, $\langle \tau_T \rangle$ – минимальное из всех возможных времён релаксации. Отметим, что изменение импульса электрона по направлению или величине никак не влияет на $\langle \tau_T \rangle$.

Совершенно иная картина имеет место при рассеянии электрона в процессе прохождения тока. К импульсу всех электронов добавляется x -составляющая, и чтобы данный электрон выбыл из процесса переноса заряда, его импульс должен измениться на величину порядка x -составляющей фермиевского импульса $p_F = (2m\varepsilon_F)^{1/2} = (2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 7,1,6 \cdot 10^{-19})^{1/2} \approx 1,2 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с.

Рассеяние на примесях, границах образца и других дефектах есть столкновение со всей решёткой. Очевидно, что в этом случае импульс электрона изменится на величину $2 p_F$ от $+p_F$ до $-p_F$ (если взаимодействие считать упругим). При электрон-фононном взаимодействии результат зависит от величины квазиимпульса фононов. При $T > \theta_D$ большинство фононов имеет дебаевское значение квазиимпульса $p_{ph}^D = \hbar q_D = \hbar \cdot 2\pi / \lambda_{\min} = \hbar / (2a) \approx 6 \cdot 10^{-34} / (5 \cdot 10^{-10}) \approx 1,2 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с (в случае, например, меди).

В случае $T < \theta_D$ квазиимпульс «эффективных» фононов уменьшается и для того, чтобы рассеяться, электрон должен испытать несколько столкновений с такими фононами. Соответственно, увеличивается время релаксации $\langle \tau_e \rangle$. Расчёты показывают, что при температурах $T \ll \theta_D$ отношение $\langle \tau_T \rangle / \langle \tau_e \rangle \approx (T/\theta_D)^2$. При самых низких температурах фононов становится очень мало и существенно рассеяние электронов на примесях, границах и дефектах, для которых всегда $\langle \tau_T \rangle \approx \langle \tau_e \rangle$.

Таким образом, аддитивный вклад в рассеяние электронов при $T < \theta_D$ можно записать в виде:

$$\lambda_e^{-1} = \lambda_{e-ph}^{-1} + \lambda_{e-i}^{-1}, \quad (7)$$

где индекс «i» означает impurity – примесь. Второе слагаемое можно определить легко, т. к. в этом случае ЗВФ справедлив:

$$\lambda_{e-i}^{-1} = \rho_0 / (L_0 T). \quad (8)$$

Здесь ρ_0 – остаточное электросопротивление, зависящее только от чистоты и совершенства образца. Очевидно, что при $T \rightarrow 0\text{K}$, $\lambda_{e-i}^{-1} \rightarrow \infty$. Для вычисления первого слагаемого в уравнении (7) А. Уилсон (Вильсон) в 1937 г. построил теорию, основанную на квантовой модели газа свободных электронов, используя подход Блоха–Грюнайзена для формулы, описывающей зависимость $\rho(T)$. Из формулы Вильсона вытекает, что при $T > \theta_D$ $(\lambda_e)^{-1} = \rho / (L_0 T) = \text{const}$ (т. к. $\rho \sim T$), а при низких температурах

$$\lambda_e^{-1} = \rho_0 / (L_0 T) + BT^2 + CT^4,$$

где два последних слагаемых учитывают рассеяние электронов на фононах. Очевидно, в низкотемпературном пределе можно пренебречь членом с T^4 , хотя в случае низкой температуры Дебая он может заметно сказываться уже при $T \approx 10\text{K}$.

В полном виде модифицированная формула Блоха–Грюнайзена выглядит следующим образом:

$$\lambda_{e-ph}^{-1} = [A / (L_0 T)] \cdot (T / \theta_D)^5 \cdot J_5(\theta_D / T) [1 + (3/\pi^2)(k_F / q_D)^2 (\theta_D / T)^2 - (1/(2\pi^2)) \cdot J_7(\theta_D / T) / J_5(\theta_D / T)], \quad (9)$$

где $J_n = \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n e^x dx}{(e^x - 1)^2}$ – дебаевские интегралы, $A = \frac{3\pi\hbar q_D^6(G)^2}{4e^2 m_e^2 n_e k_B \theta_D k_F^2 v_F^2}$ –

коэффициент, учитывающий индивидуальные характеристики металла (и в частности константу электрон-фононного взаимодействия G).

При достаточно низких температурах $T \ll \theta_D$ (приблизительно $T \leq 0,1 \cdot \theta_D$) последним слагаемым в квадратных скобках можно пренебречь, $J_5 \rightarrow 124,4$, $J_7 \rightarrow 5082$. Таким образом:

$$\lambda_{e-ph}^{-1} = BT^2, \quad (10)$$

где B – константа электрон-фоонного рассеяния, определяемая физическими характеристиками конкретного металла и мало зависящая от количества и сорта примесей и дефектов. Таким образом, из (7), (8) и (10) имеем:

$$\lambda_e^{-1} = \rho_0/(L_0 T) + BT^2 + CT^4, \quad (11)$$

где два последних слагаемых учитывают рассеяние электронов на фононах. В низкотемпературном пределе можно пренебречь членом с T^4 , хотя в ряде случаев (при малых θ_D) он может заметно сказываться уже при $T \approx 10\text{ K}$.

На рисунке 12.1 изображены слагаемые формулы (11) отдельно (сплошные линии) и результирующая кривая (пунктир). При снижении чистоты металла ρ_0 возрастает и пропорционально увеличивается первое слагаемое, а второе практически не меняется. На зависимости $\lambda_e(T)$ (рис. 12.3) высота и положение максимума зависят от чистоты металла. Когда максимум сильно смещается вправо и становится ниже, он может в конечном итоге практически исчезнуть, т. е. $\lambda_e(T)$ станет плавной кривой с насыщением.

Экспериментальное определение коэффициента B возможно, если формулу (11) представить в виде

$$\lambda_e^{-1} T = \rho_0/L_0 + BT^3, \quad (12)$$

а затем измерить остаточное сопротивление ρ_0 и в 2–3 температурных точках определить λ_e . В координатах $T/\lambda_e = f(T^3)$ эта зависимость выражается прямой, тангенс угла наклона которой (с учётом размерности) даёт

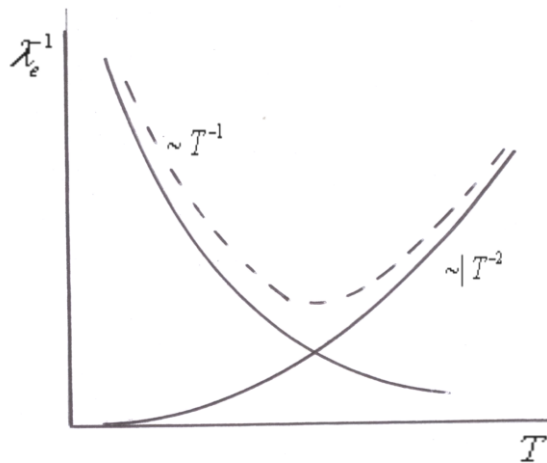


Рис. 12.1. Вклад в общее теплосоппротивление (пунктир) рассеяния на дефектах ($\sim T^{-1}$) и фононах ($\sim T^2$)

B (рис. 12.2). Следует подчеркнуть, что этот способ определения коэффициента электрон-фоонного рассеяния является одним из самых надёжных и точных. Однако формула (11) и её разновидность в форме (12) справедлива только при достаточно низких температурах, так как не

учитывает последнего слагаемого в формуле Вильсона (9). Эту формулу «спрямить» невозможно, но её исследование при более высоких температурах возможно, если коэффициент B определён экспериментально при $T \rightarrow 0$ К.

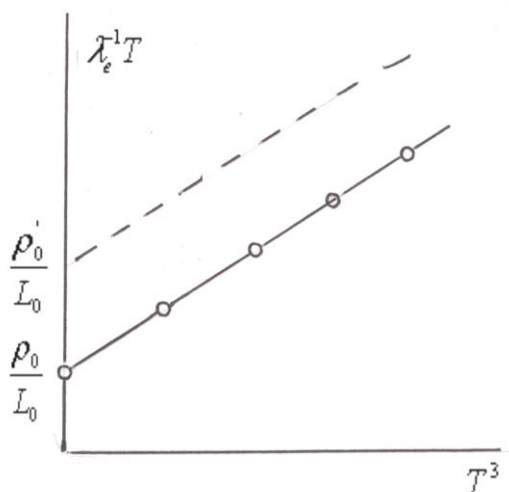


Рис. 12.2. К определению константы B в соотношении (12)

Теплопроводность в максимуме (λ_{max}) в металлах высокой чистоты и совершенства обычно наблюдается при довольно низких температурах (<10 К), вследствие чего максимум обычно бывает очень острым (рис. 12.3).

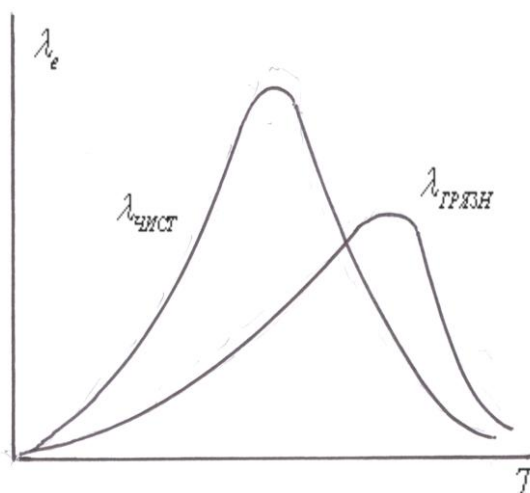


Рис. 12.3. Теплопроводность «чистого» и «грязного» металлов

Экспериментальное измерение теплопроводности «в точке» практически невозможно, но при $\Delta T \sim 1$ К ошибка может быть значительной. Если определено ρ_0 и B при других температурах (ниже максимума), можно

сначала определить температуру максимума теплопроводности, а затем и λ_{\max} .

$$\text{Из } \lambda^{-1} = \rho_0 / (L_0 T) + BT^2 \text{ получим } d(\lambda^{-1}) / dT = -\rho_0 / (L_0 T_{\max}^2) + 2BT_{\max} = 0.$$

$$T_{\max} = (\rho_0 / (2L_0 B))^{1/3}, \text{ а } \lambda_{\max} = (\rho_0 / (L_0 T_{\max}) + BT_{\max}^2)^{-1}.$$

Лекция 13

Теплопроводность сверхпроводников

Куперовские пары – электроны, образующие бозе-конденсат, не способны взаимодействовать ни с фононами, ни со статическими нарушениями периодичности структуры (примесями, границами образца, дефектами структуры и т. п.). Следовательно, эти электроны выбывают из процесса теплопереноса. Следует при этом помнить, что количество «нормальных» электронов ниже T_C не становится равным нулю, а экспоненциально убывает с понижением температуры. Куперовские пары не только сами по себе не рассеиваются на фононах, но и не рассеивают фононы, участвующие в переносе тепла. Следовательно, фононная составляющая теплопроводности металлов – сверхпроводников должна возрастать за счет этого эффекта. Поведение теплопроводности сверхпроводников ниже T_C существенно различается в зависимости от концентрации примесей.

а) Чистые металлы (Pb, Sn, In и др.). Вклад λ_{ph} в общую теплопроводность достаточно мал. Ниже T_C теплопроводность λ_s в сверхпроводящем состоянии сначала уменьшается не очень быстро, а начиная приблизительно с $T \leq 0,5T_C$ по экспоненте: $\lambda_s \sim \exp(-AT_C/T)$ (рис. 13.1). Согласно данным Заварицкого для сверхчистого олова $\lambda_s \sim \exp(-1,45T_C/T)$. Путем включения магнитного поля выше критического эту теплопроводность можно «мгновенно» подавить и «восстановить» нормальное значение λ_N при той же температуре. (Здесь следует отметить, что метод подавления сверхпроводящего состояния магнитным полем очень широко используется при экспериментальных исследованиях сверхпроводников).

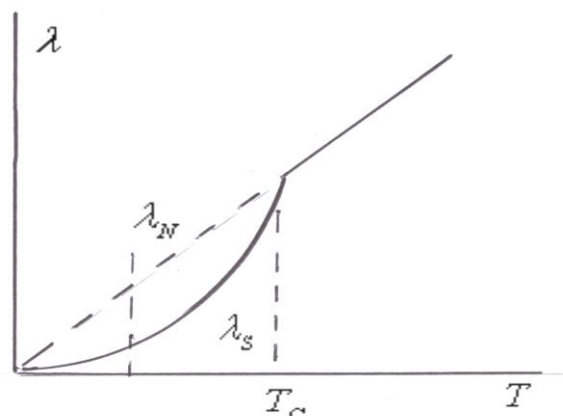


Рис. 13.1. Температурная зависимость теплопроводности при переходе в сверхпроводящее состояние

У некоторых металлов, например чистого Ta ($T_c = 4,39\text{K}$), отношение λ_s / λ_N достигает значения 1000, у чистых металлов Pb и Sn λ_N больше λ_s в несколько раз. Это явление используется в устройстве под названием тепловой ключ. Проволока из чистого сверхпроводника соединяет криогенную ванну и измерительную ячейку. Если необходимо осуществить тепловой контакт, магнитное поле включается, «ключ» замыкается и теплообмен происходит очень быстро (благодаря малой теплоёмкости при $T \sim 1\text{K}$ теплопроводность $a = \lambda / C$ очень высока). Если поле выключить соединительная проволока ведет себя как теплоизолятор. Низкая теплопроводность и бесконечная электропроводность сверхпроводников удобна для подвода к измерительным ячейкам проводников (например, при измерении электросопротивления).

б) Сплавы – твердые растворы. В твердых растворах, которые обычно являются сверхпроводниками II-го рода, электронная составляющая теплопроводности сильно подавлена, т. к. электроны сильно рассеиваются на одиночных атомах (точечных дефектах). Фононы, особенно длинноволновые (которые при низких температурах доминируют) практически их «не замечают», т. к. длина волны соответствующего фонона λ_{ph} больше размера дефекта. При переходе в сверхпроводящее состояние электронная составляющая теплопроводности λ_s^e уменьшается почти так же, как в случае чистых металлов, а фононная λ_s^{ph} увеличивается благодаря уменьшению рассеяния фононов на «нормальных» электронах. Может оказаться, что увеличение λ_s^{ph} превосходит уменьшение λ_s^e . Экспериментальная проверка этого явления в сплаве Pb + 30%Bi приведена на рис 13.2, где на температурной зависимости $\lambda(T)$ присутствует даже характерный минимум при $T = T_c$.

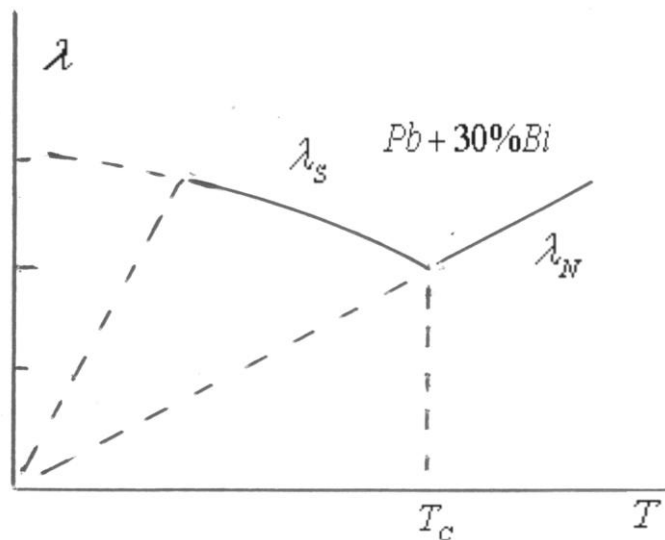


Рис. 13.2. Температурная зависимость теплопроводности сплава Pb + 30%Bi

в) Высокотемпературные сверхпроводники. Во всех высокотемпературных сверхпроводниках концентрация носителей относительно невелика, и в то же время рассеяние носителей на неоднородностях структуры, двойниковых границах, примесях относительно велико. Поэтому при переходе в сверхпроводящее состояние изменение теплопроводности столь незначительно, что в ряде экспериментальных работ его не удалось даже зафиксировать. По этой причине информационная ценность данных по теплопроводности ВТСП невелика. Измерения на монокристаллах (более чистый и совершенный объект) весьма немногочисленны и в целом не противоречат особенностям, которые были отмечены выше. Ряд прецизионных экспериментов по исследованию и анализу температурной зависимости теплопроводности и «константы» Лоренца в монокристаллах высокотемпературных сверхпроводников выходит за рамки данного курса и будет рассмотрен в курсе лекций посвященных высокотемпературным сверхпроводникам.

Лекция 14

Экспериментальные методы исследований теплопроводности

Все экспериментальные методы можно разделить на стационарные и нестационарные. В первом случае используется формула Фурье

$$Q = \lambda \cdot \Delta T / L, \quad (1)$$

во втором

$$\partial T / \partial t = (\lambda / C_v) \cdot \partial^2 T / \partial x^2 \quad (2)$$

(оба уравнения написаны для осевого теплового потока, здесь λ – коэффициент теплопроводности, C_v – теплоемкость единицы объема,

которую можно определить в отдельном эксперименте или рассчитать по теории Дебая.

I. Стационарные методы

а) Продольный поток тепла. В этом методе образец представляет собой однородный цилиндр, к одному торцу которого прикрепляется электрический нагреватель постоянной мощности (манганин, константан, нихром и др. сплавы с высоким удельным сопротивлением), другой торец соединяется с так называемым теплоприемником – устройством с «бесконечно» большой теплоемкостью.

Термометры прикрепляются в двух местах вдоль образца на расстоянии L друг от друга. Эти термометры предназначены для определения как разности температур ΔT , так и самой температуры. Цилиндрическая форма образца не обязательна (важно лишь, чтобы на участке длиной L его сечение было постоянным), но все другие формы обладают большей боковой поверхностью при том же поперечном сечении. Присоединение термометров непосредственно к нагревателю или теплоприемнику крайне нежелательно, поскольку контакт между различными материалами всегда обладает некоторым тепловым сопротивлением, а значит, и конечным скачком температуры при наличии теплового потока.

В качестве термометров используется либо термометры сопротивления (платиновые или полупроводниковые), либо термопары. Крепление термопар к образцу также требует решение проблемы хорошего теплового контакта.

Особо важной проблемой стационарного метода в варианте осевого потока тепла является конструкция теплового стока. В простейшем случае это медный блок, к одному концу которого крепится торец образца, а другой контактирует с криогенной жидкостью (азотом, водородом или гелием). Температуру стока можно в определенных пределах регулировать путем откачки паров над жидкостью, а постоянство его температуры обеспечивается высокой теплопроводностью меди и постоянной температурой кипения жидкости (при данном давлении). Этот способ не дает возможности перекрыть весь температурный диапазон даже в низкотемпературной области. Более универсальным устройством теплостока (2) является тот же блок, снабженный дополнительными нагревателем (3) и термометром, рис. 14.1

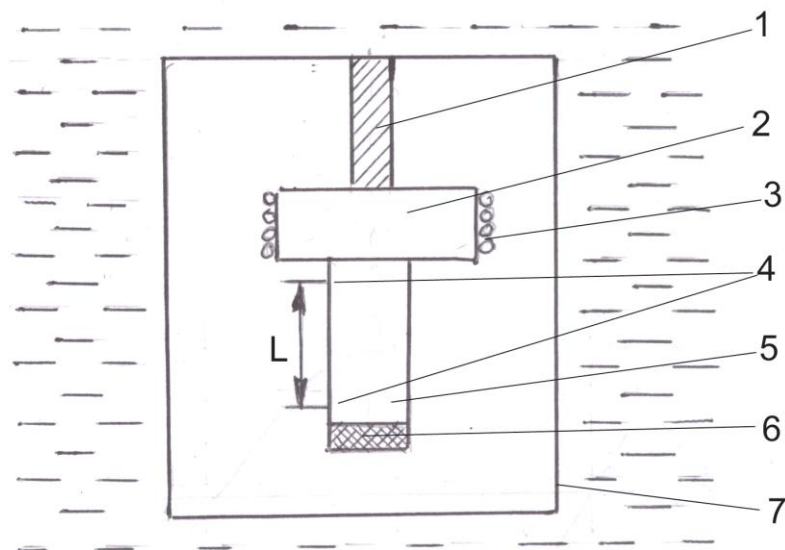


Рис. 14.1. Схема низкотемпературной ячейки для измерения теплопроводности осевым методом

Кроме того, конец этого стока контактирует с криогенной жидкостью через тонкий стержень (1), соединенный с криогенной жидкостью. С помощью основного нагревателя (6) создается перепад температуры на образце ΔT , а для удаления по температуре вверх от температуры криогенной жидкости вдоль образца (5) нагревателем (6) создается необходимый градиент на длине L . Термометр служит для контроля за температурой стока, которая должна оставаться неизменной все время, пока устанавливается тепловой стационарный поток вдоль образца. Таким образом, тот факт, что приток тепла к тепловому стоку по образцу не сопровождается повышением температуры теплового стока, позволяет считать теплоемкость этого стока бесконечно большой (в действительности этот приток тепла «сбрасывается» в кипящую криогенную жидкость). Недостатком такого способа можно считать то, что стержень, соединяющий тепловой сток и криогенную жидкость, имеет неизменную длину и сечение. При измерении теплопроводности вблизи температуры кипения жидкости перепад температуры на нем оказывается слишком большим, а при значительном отрыве от температуры ванны необходимо включить нагреватель (6) на большую мощность, что приведет к большому расходу криогенной жидкости).

Избавиться от такого недостатка соединительного стержня можно с помощью остроумного устройства, которое называется «перевернутым дьюаром» (рис. 14.2).

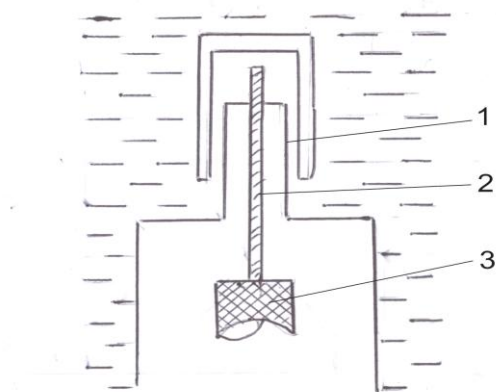


Рис. 14.2. Конструкция измерительной ячейки типа «перевернутый дьюар»

К верхней части наружного (вакуумного) стакана припаивают трубочку (1) из плохого теплопроводника (нержавеющая сталь, мельхиор), внутрь него впаивают стержень из меди (2). На (1) надевают небольшой двустенный сосуд Дьюара вверх дном. Дьюар может перемещаться по вертикали. Тепло, поступающее по стержню (1), испаряет жидкость внутри дьюара и тепловое сопротивление всего устройства теперь определяется длиной той части трубочки из нержавеющей стали, которая находится над поверхностью гелия.

б) Радиальный поток тепла. Недостатком описанного выше метода являются значительные потери тепла на излучение с боковой поверхности образца. Для устранения этого недостатка разработан метод радиального теплового потока, когда источник тепла находится на оси цилиндрического образца, который схематически показан на рис. 14.3. В этом методе расчетная формула для вычисления теплопроводности записывается в виде:

$$Q = \lambda \frac{2\pi(T_{r_1} - T_{r_2})}{\ln(r_1 - r_2)} \quad (3)$$

где r_1, r_2 – расстояния термодатчиков от оси цилиндра.

С целью уменьшения погрешности на торцевые потери тепла образец удобно набирать в виде дисков. Благодаря плохому тепловому контакту между дисками осевая составляющая теплового потока может быть сведена к ничтожно малому значению.

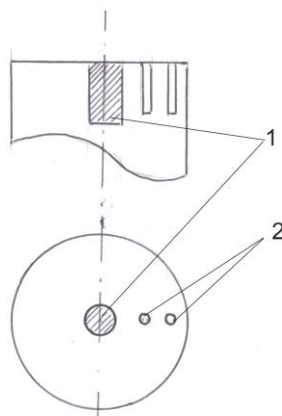


Рис. 14.3. Схема измерения теплопроводности при радиальном потоке тепла

в) Сравнительный метод (метод эталона). Простым и в тоже время точным методом измерений теплопроводности является сравнительный метод. Нагреватель (5), исследуемый образец (3), два эталонных образца (2, 4) и теплоприемник (1), все цилиндрической формы одинакового радиуса (рис. 14.4) прижимаются плотно своими торцами с помощью специального устройства (на рисунке не показанного). Хотя неизвестная часть тепла от нагревателя проходит через зажимное устройство мимо образца, это не вносит погрешности в результат измерений. Применение в устройстве двух одинаковых эталонов устраняет ошибку, связанную с боковыми теплотерями. Если сечения и длины образца и эталонов одинаковы, расчетная формула выглядит очень просто:

$$\lambda_{об} = \lambda_{эт} \cdot \Delta T_э / \Delta T_{об}, \quad (4)$$

где $\Delta T_э$ – среднеарифметическое от верхнего и нижнего эталона.

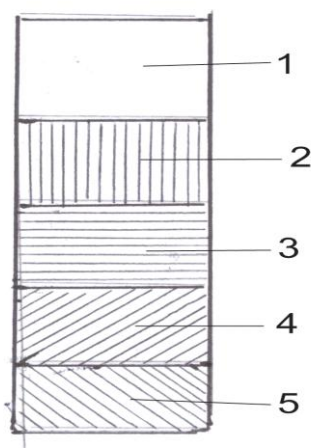


Рис. 14.4. Схема измерения теплопроводности методом эталона

II. Нестационарные методы

В предыдущем разделе были описаны методы измерения теплопроводности при стационарном режиме. Этот режим требует поддержания постоянного градиента температур при постоянном потоке тепла. Во многих задачах такой режим обеспечить весьма затруднительно. Это прежде всего касается малых образцов и образцов неправильной формы. Кроме того во многих случаях при решении проблем прикладной теплотехники стационарный режим просто невозможно осуществить. В этих случаях измерения выполняют в нестационарном режиме при непостоянных тепловых потоках и градиентах температуры. Эти исследования предполагают решение уравнения (2) при тех или иных граничных условиях, а сами измерения проводятся в динамическом режиме.

Процесс охлаждения однородного и изотропного тела различной геометрической формы можно разделить на три стадии (рис. 14.5). Первая стадия режима охлаждения — неупорядоченная стадия (скорость измерения температуры внутри тела зависит от вида начального распределения температуры). Вторая стадия (регулярный режим) — процесс охлаждения — определяется условиями на границе тела и окружающей его среды, физическими свойствами тела, его геометрической формой и размерами. На третьей стадии (стационарный режим) температура во всех точках тела равна температуре окружающей среды.

Процесс охлаждения тела при регулярном режиме может быть описан формулой

$$\theta = \Delta T = Ce^{-t/\tau}, \quad (5)$$

где $\theta = \Delta T = T - T_{cp}$ — так называемая избыточная температура, равная разности между температурой тела T и температурой окружающей среды T_{cp} ; C — постоянный коэффициент, определяемый начальными условиями; $1/\tau$ — константа, характеризующая изменения температуры в данной точке тела, т. е. скорость установления равновесия в системе; t — время.

Из формулы (5) видим, что температура тела убывает во времени по экспоненциальному закону.

Продифференцируем выражение (5) по времени и получим

$$\partial\theta/\partial t = (-1/\tau)Ce^{-t/\tau}. \quad (6)$$

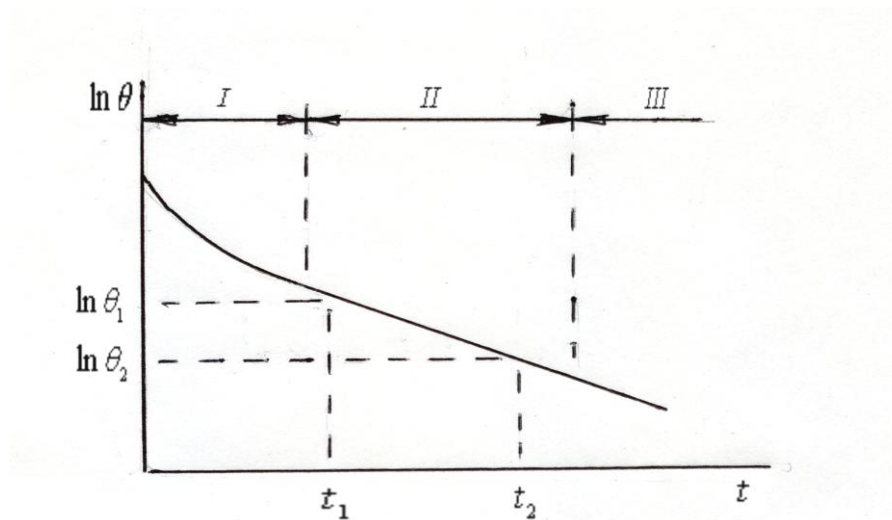


Рис. 14.5. График определения постоянной охлаждения тела;
I, II, III — стадии охлаждения тела

Решив совместно (5) и (6), найдем $\partial \theta / \partial t = -\theta / \tau$ и после разделения переменных

$$\partial \theta / \theta = -\partial t / \tau . \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) дает выражение для нахождения постоянной охлаждения (нагрева)

$$(\ln \theta_1 - \ln \theta_2) / (t_2 - t_1) = 1 / \tau . \quad (8)$$

При регулярном режиме τ не зависит ни от координат, ни от времени, постоянна для всех точек тела и по сути является характерным временем релаксации данного процесса охлаждения (нагрева). Если коэффициент теплоотдачи $\xi \rightarrow 1$ (коэффициент характеризует перенос тепла на границе тело – окружающая среда), то имеет место соотношение

$$\alpha = k_i / \tau , \quad (9)$$

где α – коэффициент температуропроводности; k_i – коэффициент пропорциональности (коэффициент формы), определяемый формой и размерами тела. Этот коэффициент для тел правильной формы можно рассчитать по формулам. Например, для шара

$$k_1 = 1 / (\pi / R)^2 , \quad (10)$$

для цилиндра конечной длины

$$k_2 = 1 / [(2,405 / R)^2 + (\pi / l)^2] , \quad (11)$$

для параллелепипеда

$$k_3 = 1 / [(\pi / l_1)^2 + (\pi / l_2)^2 + (\pi / l_3)^2] , \quad (12)$$

где R – радиус шара или цилиндра; l – длина цилиндра; l_1, l_2, l_3 – длина сторон параллелепипеда.

Окончательно из (8) и (9) получаем

$$\alpha = k_i (\ln \theta_1 - \ln \theta_2) / (t_2 - t_1) . \quad (13)$$

Таким образом, чтобы определить коэффициент температуропроводности изучаемого тела a , необходимо в эксперименте найти несколько значений избыточной температуры θ_n , относящихся к соответствующим моментам времени t_n , и построить зависимость температуры от времени в координатах $\ln\theta - t$, затем на линейном участке (участок II на рис. 3.5) зависимости определить угловой коэффициент $1/\tau$ и вычислить a . Зная теплоемкость тела, можно определить коэффициент теплопроводности. Значения коэффициента k_i можно учесть путем калибровки установки при измерениях известного материала.

Подобный метод, который также называют релаксационным, применяют и для определения теплоемкости образцов малых размеров, в частности пленочных образцов.

При исследованиях образцов малых размеров времена релаксации оказываются достаточно малыми и надежные измерения удается получить только на компьютеризированных экспериментальных установках, работающих в автоматическом режиме и использующих миниатюрные датчики температуры.

Рекомендуемая литература

1. Ашкрофт Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин – М.: Мир, 1979. – Том 1. – 399 с., Том 2. – 422 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – М.: Наука, 1978. – 696 с.
3. Брандт Н.Б. Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах / Н. Б. Брандт, С. М. Чудинов – М.: МГУ, 1983. – 405 с.
4. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела / Ч. Киттель – М.: Наука, 1965. – 366 с.
5. Займан Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан – М.: Мир, 1974. – 416 с.
6. Физика металлов – 1 / Под ред. Дж. Займана. – М.: Мир, 1972. – 464 с.
7. Блейкмор Дж. Физика твердого тела / Дж. Блейкмор – М.: Мир, 1988. – 608 с.
8. Каганов М.И. Квазичастицы / М. И. Каганов, И. М. Лифшиц – М.: Наука, 1976. – 80 с.
9. Каганов М. И. Электроны, фононы, магноны / М. И. Каганов – М.: Наука, 1979. – 191 с.
10. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел / С. И. Новикова – М.: Наука, 1974. – 214 с.
11. Перваков В. А. Теплофизические свойства металлов / В.А. Перваков – Х.: ХГУ, 1990. – 156 с.
12. Физика низких температур / Под ред. А. И. Шальникова. – М.: ИЛ, 1959. – 937 с.
13. Перваков В.А. Тепловое расширение твердых тел. Учебное пособие / В. А. Перваков – Х.: ХГУ, 2001. – 302 с.

Содержание

Предисловие	
Лекция 1. Введение в спецкурс. Основные понятия и определения.....	
Лекция 2. Квантовый осциллятор. Модель Эйнштейна.....	
Лекция 3. Модель Дебая.....	
Лекция 4. Электронная теплоёмкость металлов.....	
Лекция 5. Экспериментальные методы измерений теплоемкости при низких температурах.....	
Лекция 6. Колебания в одномерной цепочке одинаковых атомов.....	
Лекция 7. Колебания в одномерной цепочке атомов двух сортов.....	
Лекция 8. Тепловое расширение твердых тел.....	
Лекция 9. Закон Грюнайзена.....	
Лекция 10. Методы измерения теплового расширения твердых тел.....	
Лекция 11. Теплопроводность твердых тел.....	
Лекция 12. Электронная теплопроводность.....	
Лекция 13. Теплопрводность сверхпроводников.....	
Лекция 14. Экспериментальные методы исследований теплопроводности.....	