

3. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

3.1. Тепловая энергия твердых тел

Колебания атомов в твердых телах на первый взгляд могут показаться слабо влияющими на их свойства, так как амплитуда колебаний невелика по сравнению с межатомным расстоянием. Однако многие фундаментальные физические свойства твердых тел полностью определяются характером колебаний атомов, остальные же свойства в той или иной степени зависят от них.

Основными механизмами поглощения тепловой энергии твердым телом являются увеличение интенсивности колебаний атомов, увеличение энергии поступательного движения электронов, увеличение вращательной энергии молекул. Увеличение интенсивности колебаний атомов при поглощении тепловой энергии присуще всем твердым телам, и является наиболее важным из всех трех механизмов. Только в узких температурных интервалах могут преобладать другие эффекты.

Общая энергия твердого тела складывается из двух компонент. Одной из них является тепловая энергия, другой – энергия, которой могут обладать твердые тела при абсолютном нуле температуры. Сумма этих величин называется внутренней энергией E . Она представляет собой точно определяемую величину, которая лишь в очень слабой степени зависит от малых концентраций кристаллических дефектов. Естественно, величина E зависит от температуры. С ростом температуры колебательная энергия атомов растет и, следовательно, растет внутренняя энергия E .

3.2. Теплоемкость

Для многих твердых тел значения E измерены и их можно найти в соответствующих справочниках. Однако исторически наука развивалась так, что больше внимания уделялось не самой величине внутренней энергии, а производной внутренней энергии по температуре, которая называется теплоемкостью C . Теплоемкость при постоянном объеме равна:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v. \quad (3.1)$$

Обычно теплоемкость нормируют на некоторую массовую или объемную величину. Удельная теплоемкость представляет собой тепловую энергию, необходимую для нагревания 1 килограмма вещества на 1 градус ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Молярная теплоемкость – это тепловая энергия, необходимая для нагревания 1 моля вещества на 1 градус ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), и объемная, которая равна тепловой энергии, необходимой для нагревания единицы объема вещества на 1 градус ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$). В первом приближении теплоемкость твердых тел можно рассмотреть на основе формализма классической физики. Однако для объяснения температурной зависимости теплоемкости требуется привлечение аппарата квантовой механики.

В процессе колебаний атомов около положения равновесия меняется значение их кинетической и потенциальной энергии. При максимальном удалении атома от равновесного положения в момент изменения направления движения на обратное его скорость и кинетическая энергия равны нулю, а потенциальная энергия приобретает предельное значение. В положении равновесия потенциальная энергия принимает минимальное значение (стремится к нулю), а скорость движения и соответствующая кинетическая энергия максимальны. Таким образом, при колебательном изменении межатомного расстояния периодически происходит преобразование кинетической энергии колеблющегося атома в потенциальную и наоборот.

Колебания атомов в структуре являются одним из основных резервуаров, в котором запасается энергия, поступающая от внешних источников к кристаллу. В минералах, характеризующихся пространственной периодичностью расположения атомов,

различные направления колебаний атомов могут быть сведены к колебаниям в 3-х взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. каждый колеблющийся атом имеет как минимум три степени свободы. Следовательно, в 1 грамм-атоме минерала N_A -атомов (где $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро) обладают $3N_A$ -степенями свободы. Можно провести аналогию с теорией теплоемкости газов. Для газа на каждую степень свободы приходится энергия, равная $kT/2$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Однако в газе энергия запасается только в виде кинетической энергии, потенциальной энергией газ не обладает. В процессе колебаний атома в твердом теле его кинетическая и потенциальная энергии изменяются от 0 до kT . Таким образом, в твердом теле на каждую степень свободы приходится $E_k = kT/2$ и $E_n = kT/2$, т.е. в среднем $E = kT$. Следовательно, внутренняя энергия 1 г-атома вещества равна

$$E_{\text{вн}} = 3N_A kT = 3RT, .$$

где $R = N_A k = 1.987$ кал моль⁻¹·K⁻¹ (8.31 Дж моль⁻¹·K⁻¹) – универсальная газовая постоянная.

Производная от внутренней энергии по температуре называется теплоемкостью и в классическом случае она равна:

$$C_v = dE/dT = 3R = 5.96 \text{ кал моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Это соотношение носит название закона Дюлонга и Пти. Величина $C_v = 3R$ для твердых тел вдвое больше $\frac{3R}{2}$ для идеального газа.

Если твердое тело состоит не из атомов, а из молекул, то внутренняя энергия и теплоемкость больше в n раз, где n – число атомов в молекуле. Приведенные оценки теплоемкости являются грубым приближением и фактически позволяют оценить только приблизительное значение C_v . Измеренные значения теплоемкости довольно близки к величине 5.96 кал/град·моль только для металлов при высоких температурах. Обычно теплоемкость значительно больше, что объясняется неучтенным вкладом деформационных и вращательных колебаний. На их «раскачку» требуется дополнительная тепловая энергия.

3.3. Теплоемкость при низких температурах

В отличие от идеального одноатомного газа, теплоемкость которого постоянна, молярная теплоемкость твердых тел C_v при возрастании температуры от достаточно низких до высоких значений изменяется от нуля до 6-8 кал/град·моль. Точный расчет теплоемкости твердого тела чрезвычайно сложен, поскольку для этого необходимо знать сумму кинетической и потенциальной энергий каждого колеблющегося атома. На практике обычно вместо этого используют широкие допущения о характере колебаний атомов, тем самым значительно упрощая расчеты. Наиболее удачна в этом плане теория П.Дебая, которая дает следующее выражение для удельной теплоемкости:

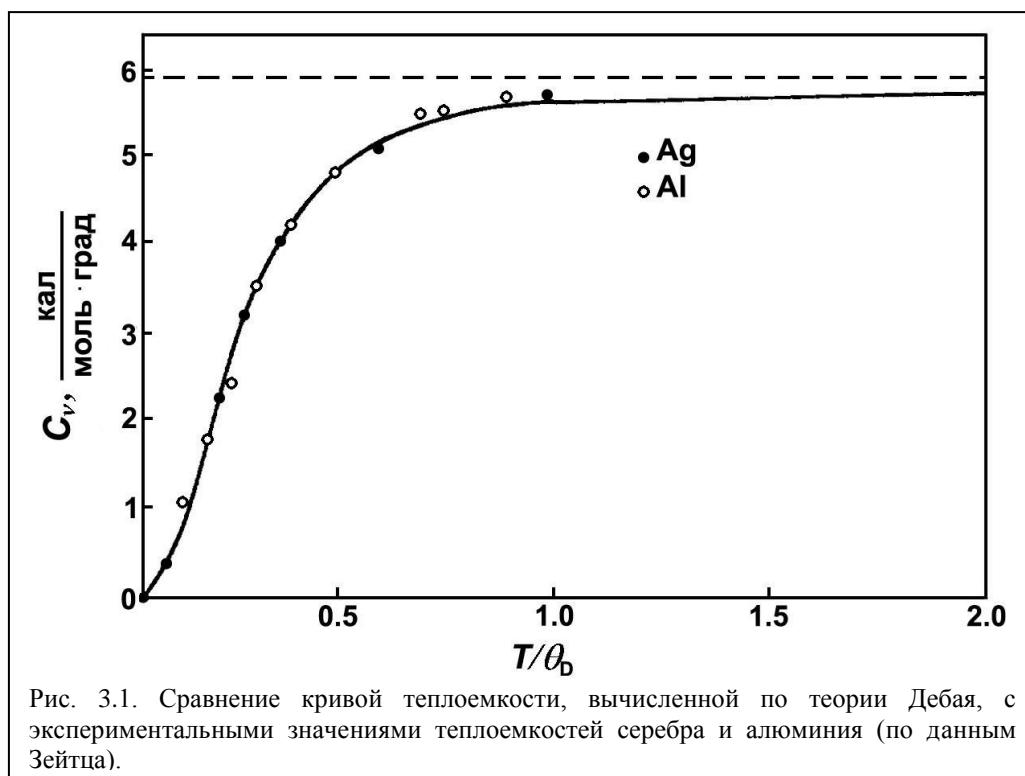
$$C_v = 9nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2},$$

где n – число атомов в единице объема, x – переменная интегрирования, θ_D – дебаевская температура, k – постоянная Больцмана, e – основание натурального логарифма.

Результаты одной из первых проверок теории Дебая приведены на рис. 3.1, на котором сплошной линией показан расчет по теории Дебая, а точками – экспериментальные данные для Ag и Al. Вполне очевидно хорошее соответствие теории экспериментальным данным.

Некоторые температурные области, показанные на рис. 3.1, представляют особый интерес. При абсолютном нуле теплоемкость равна нулю. При температурах несколько

выше абсолютного нуля теплоемкость быстро возрастает пропорционально T^3 . При высоких температурах теплоемкость становится почти постоянной и составляет около 6 кал/град·моль. Необходимо обратить внимание на то, что на рис. 3.1 используется шкала



«приведенной» температуры, т.е. значение T делится на некоторую константу. Эта константа θ_D , называемая дебаевской температурой, имеет различную величину для каждого твердого тела. При $T = \theta_D$ теплоемкость составляет примерно 96% от ее окончательного значения. Можно привести значения дебаевской температуры для некоторых минералов: сильвин – 230 К, галит – 281 К, флюорит – 474 К, пирит – 630 К, алмаз – 1850 К. Величина θ_D связана с максимальной характеристической частотой ν_{\max} колебаний атомов в кристалле соотношением

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k},$$

где h – постоянная Планка.

Экспериментальные кривые теплоемкости, типа представленных на рис. 3.1, невозможно объяснить в рамках классической физики. Выход был найден А.Эйнштейном и П.Дебаем, которые при анализе колебаний атомов применили квантово-механические представления. Дебаевская температура θ_D приблизительно соответствует границе между областью высоких температур, где осцилляторы подчиняются классическим законам, и областью низких температур, в которой важную роль играют квантовые эффекты.

Возбуждение колеблющихся атомов при низких температурах затруднено, поскольку колеблющиеся атомы не могут обладать любой произвольной энергией, а только определенной, соответствующей набору частот колебаний. В модели Эйнштейна колебательные состояния атомов в структуре кристалла характеризуются только дискретными энергетическими уровнями, отстоящими друг от друга на величину $h\nu$ (рис. 3.2, а). При низких температурах увеличение энергии атома, т.е. переход с одного уровня на следующий, происходит редко, так как энергия перехода велика по сравнению с имеющейся тепловой энергией. Поскольку такие переходы редки, возбуждаются лишь немногие колебания атомов. В результате и теплоемкость, и тепловая энергия твердого

тела малы. При более высоких температурах тепловая энергия сравнима с энергией перехода между уровнями. В результате возбуждение колебаний более вероятно, что

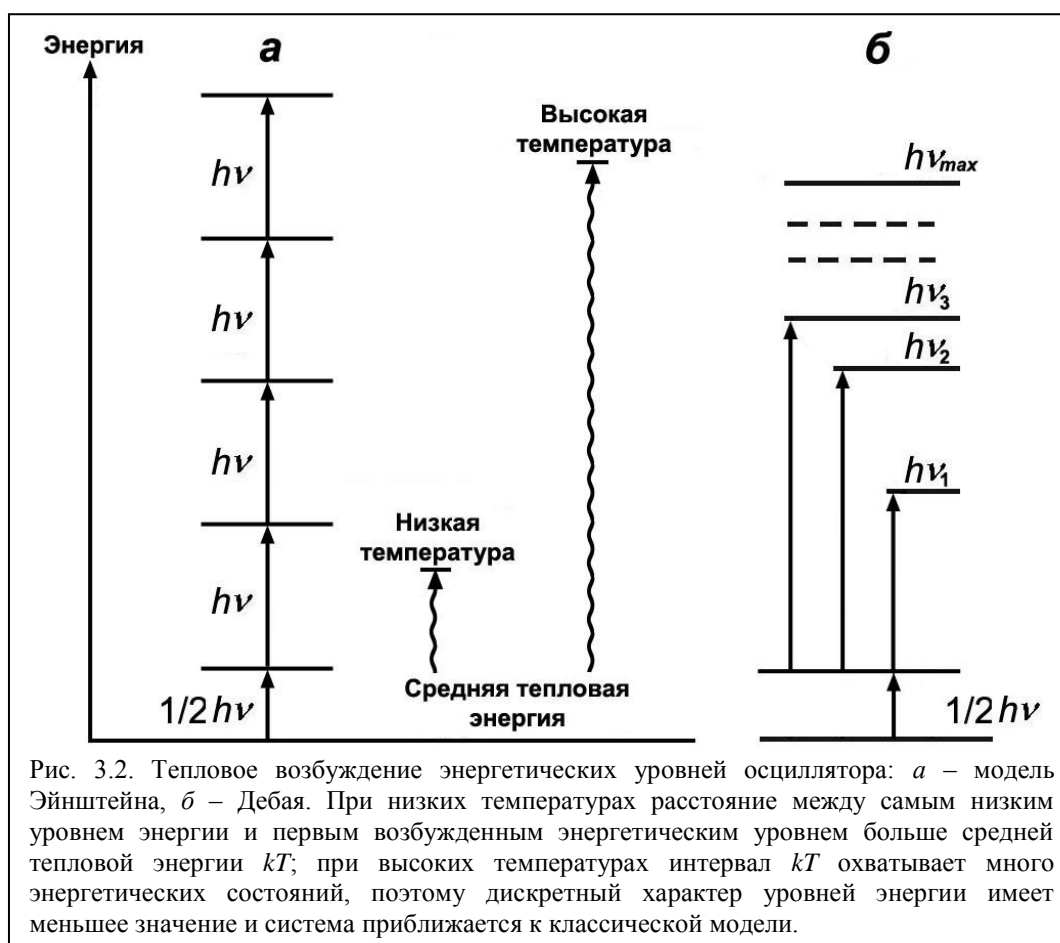


Рис. 3.2. Тепловое возбуждение энергетических уровней осциллятора: а – модель Эйнштейна, б – Дебая. При низких температурах расстояние между самым низким уровнем энергии и первым возбужденным энергетическим уровнем больше средней тепловой энергии kT ; при высоких температурах интервал kT охватывает много энергетических состояний, поэтому дискретный характер уровней энергии имеет меньшее значение и система приближается к классической модели.

приводит к возрастанию теплоемкости. При температурах выше θ_D , тепловая энергия велика, поэтому почти все колебания могут быть возбуждены и теплоемкость достигает своего максимального значения. Модель Дебая отличается от модели Эйнштейна тем, что предполагает наличие в кристалле колебаний атомов с различной частотой и различной энергией (рис. 3.2, б). Теплоемкость будет расти до тех пор, пока тепловая энергия ($\sim kT$) будет меньше энергии самых высокочастотных колебаний $h\nu_{max}$. При более высоких температурах будут возбуждаться любые колебания и теплоемкость будет постоянной.

Теоретический расчет теплоемкости по теории Дебая заключается в учете квантовых явлений, наличия акустических и оптических колебательных частот. Соответствующий расчет приводит к зависимости $\sim T^3$, однако истинная область закона $\sim T^3$ простирается только на несколько градусов вблизи абсолютного нуля, далее он не выполняется. При температурах 20-50 К возникает лишь видимость выполнения этого закона.

3.4. Флуктуации энергии

Тепловая энергия твердого тела возрастает от нуля (строго говоря, от энергии нуль-квантовых колебаний) при абсолютном нуле температуры до нескольких сотен калорий на моль при комнатной температуре. В среднем эта энергия имеет порядок kT в расчете на каждую составляющую колебаний атома (или около 0.025 эВ на атом при комнатной температуре). На первый взгляд может показаться, что при повышенных температурах энергия будет распределена равномерно между всеми атомами, но на самом деле это не

так. Для колебаний атомов характерны флуктуации (случайные выбросы) энергии колебаний каждого конкретного атома.

Качественные особенности этого явления можно продемонстрировать на модели из двух обычных маятников. Пусть два маятника имеют одинаковую длину (рис. 3.3, а), а их движение не демпфируется, т.е. нет потери энергии колебаний. Тогда, если оба маятника

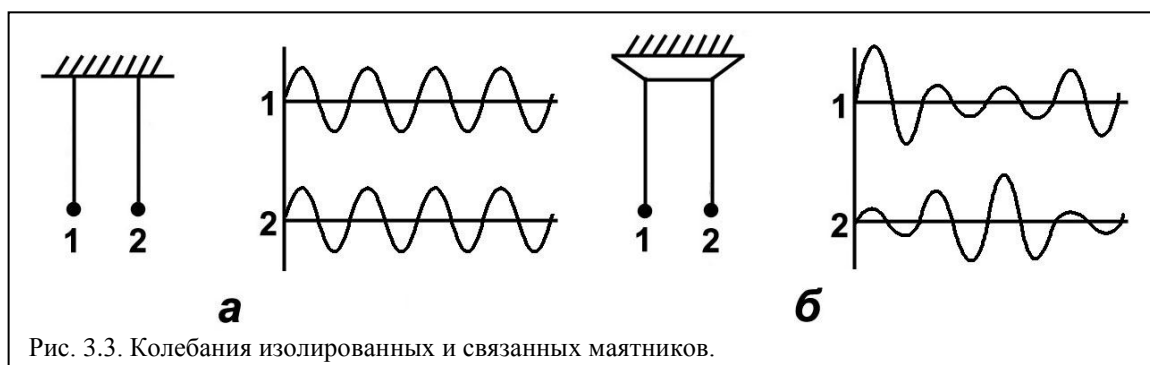


Рис. 3.3. Колебания изолированных и связанных маятников.

приведены в колебание с одинаковой амплитудой (следовательно, и с равной энергией), они будут неограниченно долго качаться с такой же энергией. Общая энергия маятников остается постоянной и на долю каждого из них всегда приходится половина общей энергии.

Однако картина резко меняется, если два маятника соединены друг с другом гибкой связью и их колебания перестают быть независимыми. Для получения такой связи удобно закрепить маятники на качающейся подвеске, например, на нити (рис. 3.3, б). Пусть теперь маятники начали качаться с некоторой произвольной разностью фаз в начальный момент времени. Их дальнейшие колебания не будут независимы, поскольку на движение одного маятника через подвеску влияют колебания другого. Отклонения каждого маятника от положения равновесия изменяются со временем так, как это показано на рис. 3.3, б. Возникают так называемые биения. Поскольку энергия любого маятника пропорциональна квадрату амплитуды колебаний, то потенциальная и кинетическая энергии каждого маятника осциллируют как функция времени. Общая энергия всей системы неизменна (в отсутствии затухания), а средняя энергия каждого маятника составляет ровно половину общей. Мгновенные значения энергии отдельного маятника претерпевают относительно средней величины периодические флуктуации в пределах от нуля до удвоенной средней энергии, поэтому в действительности в каждый конкретный момент времени маятники обладают средней энергией очень редко.

Колебания атомов в реальном кристалле гораздо сложнее, чем процессы в этом простом примере. Тем не менее, физические принципы одинаковы в обоих случаях. Колебание каждого атома в кристалле не является независимым из-за наличия сил взаимодействия между атомами, выполняющими в кристалле роль связи между двумя маятниками, поэтому движение атомов в кристалле с качественной стороны должно быть таким же, как у связанных маятников. Конечно, общая энергия кристалла остается неизменной, но во времени колебательная энергия отдельного атома испытывает беспорядочные флуктуации относительно средней энергии. Единственное очень важное различие между атомами в кристалле и связанными маятниками состоит в том, что в кристалле существует огромное множество колебательных систем. Поэтому вместо регулярных периодических изменений (относительно среднего уровня) энергия атома испытывает из-за сложности системы хаотические флуктуации. Следовательно, флуктуации энергии будут подчиняться законам теории вероятностей.

В любой данный момент времени в определенных малых участках кристалла происходят флуктуации различной величины. Совершенно очевидно, что большие

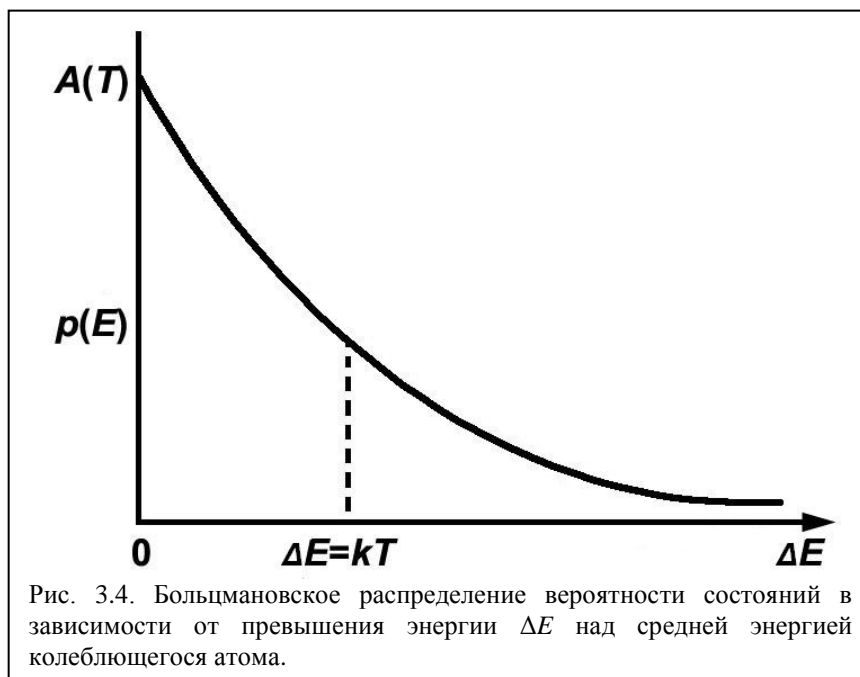
отклонения от средней величины менее вероятны, чем малые. Вероятность появления флуктуации энергии определенной величины определяется распределением Больцмана

$$p(E) = A(T)e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (3.2)$$

где $p(E)$ – вероятность пребывания атома в состоянии с энергией E , k – постоянная Больцмана, T – температура, $A(T)$ – функция температуры и других физических параметров системы, подбираемая таким образом, чтобы интегральная вероятность существования атома в одном из состояний равнялась единице. $A(T)$ – количественная характеристика всей системы. Для двух любых состояний системы с энергиями E_1 и E_2 относительная вероятность нахождения атома в этих состояниях равна

$$\frac{p(E_1)}{p(E_2)} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_2}{kT}}}. \quad (3.3)$$

Зависимость (3.2) можно представить в виде графика, отражающего вероятность превышения энергии колеблющегося атома над его средней энергией, которая при данной температуре примерно равна kT (рис. 3.4). При $\Delta E = kT$ значение $p(E)$ падает до 37%, а при $\Delta E = 3kT$ – до 5% от начального значения. Следовательно, флуктуации, превышающие несколько kT , происходят редко. Очень важен диапазон флуктуаций,



возможных при данной температуре. Вероятность флуктуации заданной величины растет с повышением температуры. В частности, по этой причине многие физические и химические процессы при высоких температурах протекают быстрее, чем при низких.

3.5. Тепловое расширение и теплопроводность твердых тел

Поглощение внешней тепловой энергии приводит к повышению температуры твердого тела и к увеличению его размеров, что называется тепловым расширением. В небольших температурных интервалах у некоторых веществ при возрастании температуры может наблюдаться сжатие. Тепловая энергия, подаваемая к кристаллу извне, распространяется по нему с конечной скоростью, т.е. твердые тела обладают конечной теплопроводностью. Оба эти явления обусловлены особенностями колебаний атомов.

Для рассмотрения процессов теплового расширения и теплопроводности необходимо вернуться к зависимости энергии атома от межатомного расстояния в твердом теле (рис. 1.3), добавив в разложение (2.2) кубический член:

$$E = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_{x_0} \left\langle -x_0 \right\rangle + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2}\right)_{x_0} \left\langle -x_0 \right\rangle^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial x^3}\right)_{x_0} \left\langle -x_0 \right\rangle^3 + \dots$$

Изменение энергии атома при отклонении от положения равновесия в этом приближении равно:

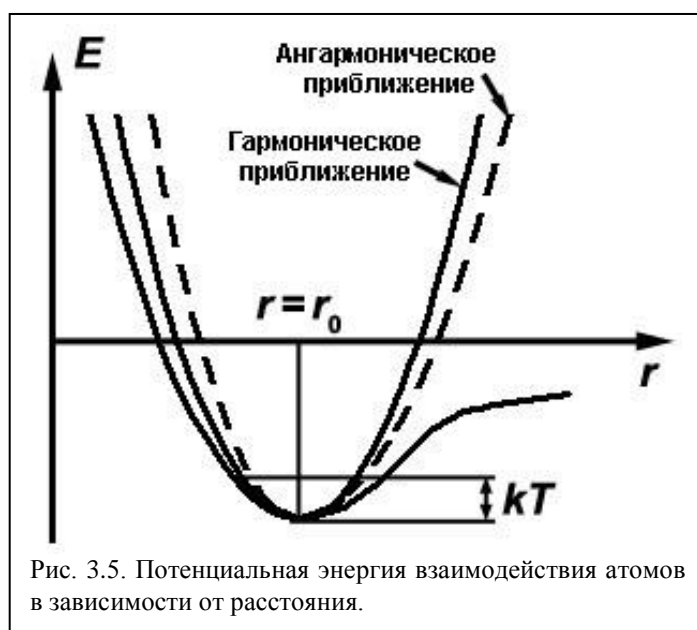
$$\Delta E = \frac{\alpha}{2} u^2 - \frac{\gamma}{3} u^3,$$

где $\gamma = \frac{4}{z} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial x^3}\right)_{x_0}$ – коэффициент ангармоничности. В последнем соотношении учтено,

что третья производная от энергии по координате x в точке x_0 отрицательна.

В гармоническом приближении учитывается только квадратичный член в разложении, поэтому зависимость энергии от межатомного расстояния имеет вид симметричной параболы. Однако потенциальная яма на рис. 1.3 явно несимметрична. Кубический член позволяет учесть несимметричность зависимости $E(x)$. Это приближение называется ангармоническим, так как колеблющиеся атомы уже не являются гармоническими осцилляторами. В ангармоническом приближении силы, возвращающие атом в положение равновесия, пропорциональны квадрату величины смещения, а не величине смещения как в гармоническом приближении.

При данной температуре T энергия атома отличается от его минимальной энергии $E(x_0)$ (рис. 3.5) на величину $\sim kT$. В гармоническом приближении амплитуда отклонений



атома в сторону больших и малых r (r – расстояние между атомами) будет одинаковой, поскольку парабола симметрична. В ангармоническом приближении амплитуда колебаний атома в сторону больших r будет больше, чем в сторону малых r . В результате среднее расстояние между атомами будет больше r_0 , что и является причиной теплового расширения.

Явление теплового расширения можно рассмотреть на простой модели двух взаимодействующих атомов. Эта модель дает возможность выяснить не только

принципиальную сторону явления, но и позволяет определить правильный порядок величины коэффициента теплового расширения.

Пусть система состоит из двух атомов, которые при малых отклонениях от положения равновесия u взаимодействуют друг с другом с силой

$$f = -\frac{d(\Delta E)}{du} = -\alpha u + \gamma u^2. \quad (3.4)$$

Вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину u описывается распределением Больцмана

$$p(u) = A e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx A e^{-\frac{\alpha u^2}{2kT}} \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3kT} \right), \quad (3.5)$$

где экспонента, соответствующая ангармоническому члену, разложена в ряд:

$$\exp\left(\frac{\gamma u^3}{3kT}\right) \approx 1 + \frac{\gamma u^3}{3kT},$$

что справедливо при $\frac{\gamma u^3}{3kT} \ll 1$.

Постоянная A в выражении (3.5) определяется из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(u) du = A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha u^2}{2kT}} \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3kT} \right) du = 1.$$

Интеграл от второго слагаемого, пропорционального γ , равен нулю ввиду нечетности подынтегральной функции, поэтому

$$A = \left(\frac{\alpha}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Среднее отклонение атома от положения равновесия

$$\bar{u} = \int_{-\infty}^{+\infty} u p(u) du = \left(\frac{\alpha}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha u^2}{2kT}} \left(u + \frac{\gamma u^4}{3kT} \right) du = \frac{\gamma k}{\alpha^2}, \quad (3.6)$$

где интеграл от первого слагаемого, содержащего множитель u , равен нулю ввиду нечетности подынтегральной функции.

По определению коэффициент линейного теплового расширения ε есть удлинение в расчете на единицу длины и на 1°C . Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{\bar{u}}{a\Delta T} = \frac{\gamma k}{a\alpha^2}, \quad (3.7)$$

где a – постоянная решетки и $\Delta T = 1^\circ\text{C}$. Можно заметить, что коэффициент теплового расширения пропорционален коэффициенту ангармоничности и при $\gamma = 0$ также равен нулю.

В качестве примера можно рассмотреть взаимодействие одновалентных ионов в кристалле. В этом случае сила связи определяется кулоновским притяжением и отталкиванием

$$f = -\frac{e^2}{x^2} + \frac{B}{x^{10}}. \quad (3.8)$$

В равновесии $f = 0 = -\frac{e^2}{a^2} + \frac{B}{a^{10}}$, где $a = x_0$ – равновесное расстояние между ближайшими ионами. Отсюда $B = e^2 a^8$. Так как $x = a + u$, то для малых u

$$f = -\frac{e^2}{(a+u)^2} + \frac{e^2 a^8}{(a+u)^{10}} \approx -\frac{8e^2}{a^3} u + \frac{52e^2}{a^4} u^2. \quad (3.9)$$

Из сравнения (3.9) с уравнением (3.4) следует, что

$$\alpha = \frac{8e^2}{a^3}, \quad \gamma = \frac{52e^2}{a^4}. \quad (3.10)$$

После подстановки результата (3.10) в выражение (3.7), получится:

$$\varepsilon = \frac{52ak}{64e^2}. \quad (3.11)$$

Для $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ CGSE, коэффициент линейного теплового расширения примет значение $\varepsilon = 1.5 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹, что соответствует по порядку величины экспериментальным данным.

Рассмотренная модель теплового расширения позволяет легко объяснить причину анизотропии теплового расширения. Особенности химической связи по разным кристаллографическим направлениям обуславливают и различное тепловое расширение. Изменение силы связи в разных соединениях влияет на крутизну стенок потенциальной ямы. Чем сильнее связь, тем круче стенки потенциальной ямы и тем меньше коэффициент теплового расширения. В некоторых твердых телах вблизи $x = x_0$ крутизна зависимости $E(x)$ (рис 3.5) при $x > x_0$ может быть больше крутизны при $x < x_0$. В этом случае коэффициент теплового расширения может принимать отрицательные значения. Например, в кальците в направлении, перпендикулярном к [001], коэффициент теплового расширения отрицателен ($-6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹), а в направлении, параллельном [001], положителен ($25 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹).

Ангармоничность колебаний атомов является принципиально важным моментом при объяснении теплопроводности твердых тел. Конечность величины теплопроводности твердых тел обусловлена ангармоничностью колебаний атомов, наличием внутренних и внешних границ в кристаллах, присутствием точечных и линейных дефектов. Влияние ангармоничности колебаний на величину теплопроводности впервые показал Дебай (1914). В идеальном кристалле, в котором колебания атомов строго гармоничны, теплопроводность была бы очень большой, поскольку в таком кристалле увеличение амплитуды колебаний на горячем конце приводило бы к появлению упругой волны, распространяющейся со скоростью звука от горячего конца кристалла к холодному и передающей добавочную энергию от атома к атому. Для гармонических волн выполняется принцип линейной суперпозиции, согласно которому волны распространяются в кристалле независимо, не рассеиваясь друг на друге. Очевидно, что распространение тепловой энергии в таком кристалле не встречало бы никакого сопротивления и его скорость определялась бы скоростью звуковых волн.

В реальных кристаллах увеличение амплитуды колебаний атомов ограничено ангармоническим членом в формуле (3.4). Очевидно, что относительный вклад ангармоничности возрастает с увеличением коэффициента ангармоничности и температуры кристалла. Учет ангармонического члена в (3.4) приводит к двум следствиям:

- 1) среднее расстояние между атомами увеличивается с ростом температуры, что приводит к тепловому расширению тел;
- 2) колебания атомов перестают быть гармоническими, вследствие чего они не могут распространяться независимо. Поэтому при встрече таких колебаний они рассеиваются друг на друге, обмениваясь энергией.

Формально акустическая упругая волна может быть представлена как квазичастица фонон с энергией $E = \hbar\omega$, и импульсом $p = \hbar k$. Считая, что фонон обладает энергией и импульсом, можно продолжить аналогию с «частицей», приписав фонону определенную длину свободного пробега. Так, если кристаллическая решетка идеальна и колеблется по строго гармоническому закону, то упругая волна сможет распространяться по кристаллу, не испытывая никакого рассеяния, подобно тому как распространяется свет в прозрачных

телах. Переходя на корпускулярный язык, можно сказать, что длина свободного пробега фонона в таком идеальном твердом теле бесконечно велика. Ангармонические колебания решетки и ее дефекты приводят к рассеянию упругих волн, или, иначе говоря, к ограничению длины свободного пробега фононов. Таким образом, при высоких температурах амплитуда колебаний атомов велика и следует учитывать ангармоничность их колебаний. С волновой точки зрения происходит взаимное рассеяние упругих волн или, в рамках корпускулярного подхода, рассеяние фононов на фононах.

Помимо ангармоничности на величину теплопроводности оказывают влияние и другие свойства реальных твердых тел. При низких температурах, когда колебания решетки имеют малую амплитуду и являются гармоническими, длину свободного пробега фононов ограничивает рассеяние их на примесных атомах и дефектах решетки. При очень низких температурах и малом количестве нарушений решетки длина свободного пробега фононов должна быть ограничена в основном геометрическими размерами образца.

В этой главе были рассмотрены некоторые свойства твердых тел, которые определяются колебательными явлениями. Многие другие свойства твердых тел также зависят от тепловых колебаний атомов: оптические, электрические, магнитные и др. Причем влияние колебаний атомов на эти свойства может быть достаточно существенным, приводя в ряде случаев к их изменению. Например, возрастание температуры может привести к исчезновению статической намагниченности, возникновению или исчезновению люминесценции, изменению окраски и др. Некоторые из этих явлений будут рассмотрены далее в соответствующих разделах.

Контрольные вопросы

1. Что такое температура Дебая?
2. Чем отличается тепловая энергия твердого тела от внутренней?
3. Что такое ангармоническое приближение?
4. Почему с ростом температуры твердые тела расширяются?
5. Какие процессы ограничивают теплопроводность твердых тел?
6. Является ли коэффициент теплового расширения изотропным?
7. От чего зависит величина коэффициента теплового расширения?