

Таким образом, теплоемкость твердого тела при низких температурах пропорциональна кубу температуры (*P. Debye, 1912*)<sup>1)</sup>. Мы пишем теплоемкость просто как  $C$  (не различая  $C_v$  и  $C_p$ ), поскольку при низких температурах разность  $C_p - C_v$  есть величина более высокого порядка малости, чем сама теплоемкость (см. § 23; в данном случае  $S \propto T^3$ , и потому  $C_p - C_v \propto T^7$ ).

Для твердых тел с простой кристаллической решеткой (элементы и простые соединения) закон  $T^3$  для теплоемкости фактически начинает выполняться при температурах порядка десятков градусов. Для тел же со сложной решеткой можно ожидать удовлетворительного соблюдения этого закона лишь при значительно более низких температурах.

### § 65. Твердые тела при высоких температурах

Обратимся теперь к обратному предельному случаю высоких температур (по порядку величины  $T \gg \hbar u/a$ ,  $a$  — постоянная решетки). В этом случае можно положить

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T},$$

и формула (64,1) приобретает вид

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{T}. \quad (65,1)$$

В сумме по  $\alpha$  всего  $3Nv$  слагаемых; вводим «среднюю геометрическую» частоту  $\bar{\omega}$  согласно определению

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_{\alpha} \ln \omega_{\alpha}. \quad (65,2)$$

Тогда для свободной энергии твердого тела получим формулу

$$F = N\varepsilon_0 - 3NvT \ln T + 3NvT \ln \bar{\omega}. \quad (65,3)$$

Средняя частота  $\bar{\omega}$ , как и  $\bar{u}$ , есть некоторая функция от плотности:  $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$ .

Из (65,3) находим энергию тела  $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ :

$$E = N\varepsilon_0 + 3NvT. \quad (65,4)$$

Случай высоких температур соответствует классическому рассмотрению колебаний атомов; естественно поэтому, что формула (65,4)

<sup>1)</sup> Напомним, что при наличии «электронных степеней свободы» эти формулы определяют лишь решеточную часть термодинамических величин. Впрочем, даже при наличии электронной части (у металлов) последняя начинает сказываться, например, в теплоемкости лишь при температурах в несколько градусов.

полностью согласуется с законом равнораспределения (§ 44): на каждую из  $3N\nu$  колебательных степеней свободы приходится в энергии по доле  $T$  (отвлекаясь от постоянной  $N\epsilon_0$ ).

Для теплоемкости имеем

$$C = Nc = 3N\nu, \quad (65,5)$$

где  $c = 3\nu$  — теплоемкость на одну ячейку. Мы снова пишем теплоемкость просто как  $C$ , имея в виду, что у твердых тел разница между  $C_p$  и  $C_v$  вообще незначительна (см. конец § 67).

Таким образом, при достаточно высоких температурах теплоемкость твердого тела постоянна, причем зависит только от числа атомов в теле. В частности, должна быть одинакова и равна 3 атомная теплоемкость различных элементов с простой кристаллической решеткой ( $\nu = 1$ ) — так называемый закон Дюлонга и Пти. При обычных температурах этот закон удовлетворительно соблюдается для многих элементов. Формула (65,5) выполняется при высоких температурах и для ряда простых соединений; для сложных же соединений это предельное значение теплоемкости, вообще говоря, фактически не достигается (плавление вещества или его разложение наступают раньше).

Подставляя (65,5) в (65,3) и (65,4), напишем свободную энергию и энергию твердого тела в виде

$$F = N\epsilon_0 - NcT \ln T + NcT \ln \hbar \bar{\omega}, \quad (65,6)$$

$$E = N\epsilon_0 + NcT. \quad (65,7)$$

Энтродпия  $S = -\partial F/\partial T$  равна

$$S = Nc \ln T - Nc \ln \frac{\hbar \bar{\omega}}{e}. \quad (65,8)$$

Формулу (65,1) можно, конечно, вывести и непосредственно из классической статистики, исходя из общей формулы (31,5):

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p, q)/T} d\Gamma. \quad (65,9)$$

В случае твердого тела интегрирование по координатам в этом интеграле производится следующим образом: каждый атом рассматривается как находящийся вблизи определенного узла решетки, и интегрирование по его координатам производится лишь по небольшой области вокруг этого узла; ясно, что все точки определенной таким образом области интегрирования соответствуют физически различным микросостояниям, и никакого дополнительного множителя в интеграл вводить не надо<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Как это надо было делать в случае газа, где интегрирование по координатам каждой частицы производилось по всему объему (ср. конец § 31).

Подставляем в (65,9) энергию, выраженную через координаты и импульсы нормальных колебаний:

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2), \quad (65,10)$$

а  $d\Gamma$  пишем в виде

$$d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3Nv}} \prod_{\alpha} dp_{\alpha} dq_{\alpha}.$$

Тогда интеграл разбивается на произведение  $3Nv$  одинаковых интегралов вида

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2}{2T} \right\} dp_{\alpha} dq_{\alpha} = \frac{2\pi T}{\omega_{\alpha}},$$

в результате чего получается формула (65,1) (ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование по  $dq_{\alpha}$  можно распространить от  $-\infty$  до  $+\infty$ ).

При достаточно высоких температурах (если только твердое тело при этих температурах еще не плавится или не разлагается) могут стать заметными эффекты ангармоничности колебаний атомов. Характер влияния этих эффектов на термодинамические величины тела можно выяснить следующим образом (ср. аналогичные вычисления для газов в § 49). При учете следующих (после квадратных) членов разложения потенциальной энергии колебаний по степеням  $q_{\alpha}$  будем иметь

$$E(p, q) = f_2(p, q) + f_3(q) + f_4(q) + \dots,$$

где  $f_2(p, q)$  обозначает гармоническое выражение (65,10) (квадратичная форма  $q_{\alpha}$  и  $p_{\alpha}$ ), а  $f_3(q)$ ,  $f_4(q)$ , ... — однородные формы всех координат  $q_{\alpha}$  соответственно третьей, четвертой и т. д. степеней. Делая в статистическом интеграле в (65,9) подстановку  $q_{\alpha} = q'_{\alpha} \sqrt{T}$ ,  $p_{\alpha} = p'_{\alpha} \sqrt{T}$ , получим

$$\begin{aligned} Z &= \int' e^{-E(p, q)/T} d\Gamma = \\ &= T^{3Nv} \int' \exp \left\{ -f_2(p', q') - \sqrt{T} f_3(q') - T f_4(q') - \dots \right\} d\Gamma. \end{aligned}$$

Мы видим, что при разложении подынтегрального выражения по степеням температуры все нечетные степени  $\sqrt{T}$  войдут умноженными на нечетные функции координат, обращающиеся в нуль при интегрировании по координатам. Поэтому  $Z$  представится в виде ряда  $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2Z_2 + \dots$ , содержащего лишь целые степени температуры. При подстановке в (65,9) первый поправочный член к свободной энергии будет, следовательно, иметь вид

$$F_{\text{анг}} = AT^2, \quad (65,11)$$

т. е. пропорционален квадрату температуры. В теплоемкости он приводит к поправке, пропорциональной первой степени температуры<sup>1)</sup>. Подчеркнем, что разложение, о котором здесь идет речь, есть по существу разложение по степеням всегда малого отношения  $T/\varepsilon_0$ , а, конечно, не по степеням отношения  $T/\hbar\bar{\omega}$ , которое в данном случае велико.

### Задачи

1. Определить максимальную работу, которую можно получить от двух одинаковых твердых тел (с температурами  $T_1$  и  $T_2$ ) при выравнивании их температур.

Решение аналогично решению задачи 12 § 43. Находим

$$|R|_{\max} = Nc (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью твердого тела при охлаждении его от температуры  $T$  до температуры среды  $T_0$  (при неизменном объеме).

Решение. По формуле (20,3) найдем

$$|R|_{\max} = Nc (T - T_0) + NcT_0 \ln \frac{T}{T_0}.$$

### § 66. Интерполяционная формула Дебая

Таким образом, в обоих предельных случаях — низких и высоких температур — оказывается возможным произвести достаточно полное вычисление термодинамических величин твердого тела. В промежуточной же области температур такое вычисление в общем виде невозможно, так как сумма по частотам в (64,1) существенно зависит от конкретного распределения частот по всему спектру колебаний данного тела.

Вследствие этого представляет интерес построение единой интерполяционной формулы, которая давала бы правильные значения термодинамических величин в обоих предельных случаях. Решение задачи об отыскании такой формулы, разумеется, неоднозначно. Однако следует ожидать, что разумным образом построенная интерполяционная формула будет, по крайней мере качественно, правильно описывать поведение тела и во всей промежуточной области.

Вид термодинамических величин твердого тела при низких температурах определяется распределением (64,4) частот в спектре колебаний. При высоких же температурах существенно, что возбуждены все  $3Nv$  колебаний. Поэтому для построения искомой интерполяционной формулы естественно исходить из модели, в которой на всем протяжении спектра колебаний частоты распреде-

<sup>1)</sup> Эта поправка обычно отрицательна, чему соответствует  $A > 0$  в (65,11).