

С помощью выражения для предельной частоты $\nu_{\text{макс}}$, определенной по формуле (51,10), можно переписать спектральную функцию $g(\nu)$ в более компактном виде:

$$g(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu_{\text{макс}}^3} \nu^2 d\nu. \quad (51,11)$$

§ 52. Функция состояний кристалла

В предыдущих параграфах мы установили, что тепловое движение в кристалле, содержащем N атомов, описывается набором из $3N$ независимых осцилляторов, частоты которых лежат между нулем и $\nu_{\text{макс}}$. Чтобы найти функцию состояний всего кристалла, нужно найти функцию состояний системы, состоящей из $3N$ независимых осцилляторов. Поскольку осцилляторы являются независимыми, мы можем, очевидно, написать эту функцию в виде произведения функций состояния всех осцилляторов, т. е.

$$Z = \prod_{k=1}^{3N} z_k, \quad (52,1)$$

где Z — функция состояний кристалла и z_k — функция состояний отдельного k -го осциллятора. Необходимо подчеркнуть, что осциллятор не является отдельным атомом, а характеризует определенное колебание всего кристалла, как целого. Поэтому в (52,1) не следует производить деление на $3N!$, как это нужно было бы сделать в случае системы из $3N$ одинаковых независимых частиц. Функция состояний квантового осциллятора z_k была вычислена нами в § 43. Логарифмируя (52,1) и подставляя в него (43,2), находим

$$\ln Z = \sum_{k=1}^{3N} \ln z_k = \sum_{k=1}^{3N} \ln \frac{e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_k}{kT}}\right)}. \quad (52,2)$$

Для вычисления суммы (52,2) необходимо знать все возможные частоты ν_k кристалла. Однако, как мы указывали выше, эта задача еще не решена. Поэтому мы ограничимся приближенным Дебая и заменим суммирование интегрированием по «усеченному» спектру (51,11). Это дает

$$\begin{aligned} \ln Z &= \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \ln \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)} g(\nu) d\nu = \\ &= -\frac{9N}{\nu_{\text{макс}}^3} \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \frac{h\nu^3}{2kT} d\nu - \frac{9N}{\nu_{\text{макс}}^3} \int_0^{\nu_{\text{макс}}} \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \nu^2 d\nu. \end{aligned} \quad (52,3)$$

Для вычисления интегралов в формуле (52,3) введем новую переменную

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad (52,4)$$

и характеристическую температуру кристалла θ_c

$$\theta_c = \frac{h\nu_{\text{макс}}}{k},$$

аналогичную характеристической температуре, введенной в § 43. Тогда получим

$$\ln Z = -\frac{9N\theta_c}{8T} - 9N \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^3 \int_0^{\theta_c/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (52,5)$$

Вычисление последнего интеграла может быть проведено только в случае низких и высоких температур. Под низкими температурами мы будем понимать температуры, значительно более низкие, чем характеристическая температура кристалла θ_c . При $T \ll \theta_c$ предел в интеграле можно заменить на бесконечный, поскольку подинтегральная функция весьма мала при сколько-нибудь больших значениях аргумента x . Это дает

$$\int_0^{\theta_c/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \approx \int_0^{\infty} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (52,6)$$

Интеграл (52,6) вычислен в приложении IV. Подставляя его значение в (52,5), имеем

$$\ln Z = -\frac{9N\theta_c}{8T} + \frac{\pi^4 N}{5} \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^3. \quad (52,7)$$

Замена предела в интеграле (52,6) на бесконечность имеет важный физический смысл. Она показывает, что при $T \ll \theta_c$ в кристалле возбуждены только колебания с малыми частотами ν (т. е. существенны малые значения x). При больших частотах (больших x) подинтегральная функция обращается в нуль и соответствующие частоты не вносят никакого вклада в значение Z . Это оправдывает сделанное в предыдущем параграфе приближение — замену дискретного кристалла сплошной упругой средой, в которой возбуждены только колебания с малыми значениями ν .

При высоких температурах $T \gg \theta_c$ в пределе интеграла стоит малая величина. Поэтому в подинтегральной функции x заве-

домо мало, и ее можно разложить в ряд по степеням. В этом случае имеем

$$\ln(1 - e^{-x}) \approx \ln x,$$

так что

$$\int_0^{\theta_c/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \approx \int_0^{\theta_c/T} x^2 \ln x dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_c}{T}\right)^3 \ln \frac{\theta_c}{T} - \frac{1}{9} \left(\frac{\theta_c}{T}\right)^3. \quad (52,8)$$

Подставляя формулу (52,8) в (52,5), находим

$$\ln Z = -3N \ln \frac{\theta_c}{T} + N - \frac{9}{8} N \left(\frac{\theta_c}{T}\right). \quad (52,9)$$

С помощью выражений (52,7) и (52,9) можно найти термодинамические функции кристалла при высоких и низких температурах.

§ 53. Термодинамические функции кристалла

Вычислим прежде всего энергию и теплоемкость кристалла при низких температурах. При низких температурах ($T \ll \theta_c$) энергия равна

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{9}{8} Nk\theta_c + \frac{3\pi^4}{5} \frac{NkT^4}{\theta_c^3}. \quad (53,1)$$

Первый член в формуле (53,1) представляет энергию кристалла при $T \rightarrow 0$, т. е. нулевую энергию. Второй член показывает, что с повышением температуры энергия кристалла быстро (как T^4) растет с температурой.

Теплоемкость кристалла при низкой температуре дается формулой

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_c}\right)^3. \quad (53,2)$$

Теплоемкость кристалла при низких температурах оказывается пропорциональной кубу абсолютной температуры.

Характерной особенностью выражений (53,1) и (53,2) является то, что в них входит материальная константа кристалла — его характеристическая температура θ_c . Поэтому при низких температурах различные кристаллы обладают разной теплоемкостью (тем меньшей, чем выше θ_c).

При высоких температурах ($T \gg \theta_c$) энергия и теплоемкость равны соответственно

$$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = 3NkT + \frac{9}{8} Nk\theta_c \approx 3NkT, \quad (53,3)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk. \quad (53,4)$$