

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

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

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

Как и следовало ожидать, значения E и C_V совпадают с полученными из закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Они не зависят от материальных констант кристалла и являются универсальными величинами. Независимость энергии и теплоемкости от материальных констант обусловлена тем, что при достаточно высоких температурах энергия кристалла оказывается не зависящей от частот колебаний, имеющих в кристалле. Последнее обстоятельство позволяет понять, почему формулы (53,3) и (53,4) оказываются правильными, несмотря на то, что они выведены на основе заведомо неправильного допущения. Действительно, при получении их считалось, что основную роль играют малые частоты (длинные волны), при которых дискретный кристалл может рассматриваться как сплошная упругая среда. При $T \gg \theta_c$ в кристалле наряду с низкими частотами должны быть возбуждены и высокие частоты, которые будут вносить заметный вклад в функцию состояний. Поэтому приближенный закон распределения частот (51,8) будет уже неприменим. Однако в классическом приближении, справедливом при достаточно высоких температурах, значение Z , а следовательно и энергии кристалла, вообще не зависит ни от самих частот, ни от характера их распределения.

В промежуточной области температур $T \approx \theta_c$ энергия и теплоемкость выражаются более сложными формулами, которые получаются при численном интегрировании в формуле (52,5). Поскольку ширина переходной области невелика, она не представляет особого интереса.

Напомним, что, хотя мы вычисляли теплоемкость при постоянном объеме, полученное выражение с большой степенью точности совпадает с теплоемкостью при постоянном давлении, так как в твердом теле обе теплоемкости практически совпадают.

Найдем теперь энтропию S кристалла. При низких температурах ($T \ll \theta_c$) из (53,1) и (52,7) находим

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z = \frac{4\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3. \quad (53,5)$$

При высоких температурах ($T \gg \theta_c$) из (53,3) и (52,9) получаем

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z = 3Nk \ln \frac{T}{\theta_c} + 4Nk. \quad (53,6)$$

Формула (53,6) совпадает с чисто термодинамическим выражением для энтропии, отличаясь только тем, что в нее не входит неопределенная постоянная энтропия. Формула (53,5) показывает, что энтропия атомного кристалла стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, как куб температуры, что находится в полном согла-

сии с требованиями третьего начала термодинамики, точно так же как и убывание теплоемкости при $T \rightarrow 0$.

Найдем, наконец, свободную энергию и парциальный потенциал кристалла.

Из условий (52,7) и (52,9) получим

$$F = -kT \ln Z \approx -N \frac{\pi^4 kT}{5} \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3 + \frac{9Nk\theta_c}{8} \quad \text{при } T \ll \theta_c, \quad (53,7)$$

$$F \approx -3NkT \ln \frac{T}{\theta_c} - NkT \quad \text{при } T \gg \theta_c. \quad (53,8)$$

Исходя из свободной энергии, можно получить уравнение состояния кристалла, которое имеет вид при $T \gg \theta_c$:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{3NkT}{\theta_c} \frac{\partial \theta_c}{\partial V}.$$

Поскольку p оказывается выраженным через величину $\frac{\partial \theta_c}{\partial V}$, а последняя не может быть вычислена теоретически или найдена из достаточно простых экспериментов, уравнение состояния не имеет большого практического значения.

Интересно найти закон распределения уровней энергии в твердом теле, точнее, расстояние между уравнениями энергии. Если $\Omega(\epsilon)$ — число уровней в единичном интервале энергий, то расстояние между соседними уровнями энергии равно, очевидно,

$$D(\epsilon) = \frac{1}{\Omega(\epsilon)}.$$

С помощью формул (24.10) и (53,5) можно написать

$$D(\epsilon) = e^{-\sigma} = e^{-\frac{S}{k}} = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} N \left(\frac{T}{\theta_c} \right)^3 \right\}.$$

С понижением температуры, а также уменьшением числа частиц расстояние между уровнями уменьшается. При T , весьма близких к абсолютному нулю, в соответствии со сказанным в § 35, расстояние оказывается равным kT даже для макроскопического тела.

§ 54. Сравнение теории с экспериментом

Для практического использования полученных выражений и сравнения вычисленных величин с опытными данными необходимо знать характеристическую температуру кристалла θ_c .

Из определения и формулы (51,10) находим

$$\theta_c = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \left(\frac{c_l^3 c_t^3}{2c_l^3 + c_t^3} \right)^{1/3}. \quad (54,1)$$