

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  $\theta_c$ .

Из определения и формулы (51,10) находим

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

В формулу (54,1) помимо числовых величин и универсальных постоянных входят две величины, определяющиеся свойствами кристалла: плотность  $N/V$  и скорость звука в кристалле. Эти величины измерены для многих кристаллов. Поскольку скорость звука согласно (50,15) обратно пропорциональна корню квадратному из массы атомов, она особенно велика у весьма твердых кристаллов, построенных из легких атомов. У подобных кристаллов характеристическая температура особенно высока.

В табл. 8 приведены характеристические температуры некоторых кристаллов. Из этой таблицы следует, что для кристаллов типа свинец—поваренная соль комнатная температура ( $300^\circ \text{K}$ ) и более высокие температуры (до  $1000^\circ \text{K}$ ) являются сравнительно (хотя и не очень) высокими. Поэтому для подобных кристаллов отклонения от классических законов и, в частности, от классического значения теплоемкости в этой области не очень велики. Не совершив большой погрешности, можно считать их теплоемкость равной  $6 \text{ кал/моль}$ ; однако при температурах ниже  $100^\circ \text{K}$  для всех этих кристаллов отклонение от последнего закона становится очень заметным.

Таблица 8

Кристалл	$\theta_c$ , $^\circ \text{K}$	Кристалл	$\theta_c$ , $^\circ \text{K}$	Кристалл	$\theta_c$ , $^\circ \text{K}$
Pb . . . . .	88	Ag . . . . .	215	Al . . . . .	398
J . . . . .	106	NaCl . . . . .	281	Fe . . . . .	453
Бензол . . . . .	150	Cu . . . . .	315	Алмаз . . . . .	1860
Na . . . . .	172	Be . . . . .	1000		

Иначе обстоит дело в случае кристаллов с высокой характеристической температурой, особенно в случае алмаза. Для последнего комнатная температура является низкой и ни о какой применимости классических законов не может быть и речи. Теплоемкость алмаза уже при комнатной температуре следует закону  $T^3$ .

Измерения хода теплоемкости с температурой, проведенные для очень большого числа кристаллов, показали, что изложенная теория находится в очень хорошем согласии с экспериментом. При температурах  $T \ll \theta_c$  теплоемкости действительно следуют закону  $T^3$  и стремятся к нулю при  $T \rightarrow 0$ . При  $T \approx \theta_c$  происходит постепенный переход к классическому (постоянному) значению теплоемкости. Полный ход кривой теплоемкости большого числа кристаллов представлен на рис. 64. Точками на кривой показаны измеренные значения теплоемкости различных кристаллов. Все они изображены в универсальной шкале  $T/\theta_c$ . Согласие теории с экспериментом оказывается очень хорошим.

Нужно, однако, иметь в виду, что развитая грубая теория относится только к кристаллам, построенным из частиц, внутренней структурой которых можно пренебречь. Это означает, что мы можем не учитывать влияния температуры на состояние частиц. В большинстве случаев этому условию удовлетворяют кристаллы, построенные из атомов. В атомах расстояние между нормальным и первым возбужденным состояниями обычно велико по сравнению с  $kT$  и тепловое движение не может влиять на состояние атомов. Поэтому их внутренняя энергия не зависит

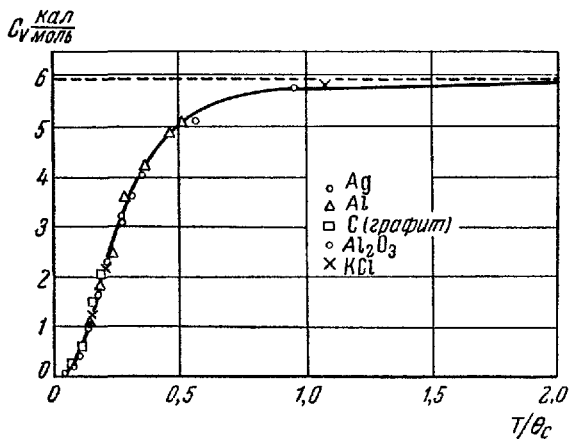


Рис. 64.

от температуры и они не могут давать вклада в теплоемкость. Однако у некоторых атомов нижние электронные уровни лежат очень близко друг к другу. Так, например, у ионов гадолиния, входящих в кристаллический сульфат гадолиния, нижний уровень энергии состоит из восьми подуровней, разделенных между собой на расстояния, отвечающие в температурной шкале характеристической температуре  $1,6^\circ \text{K}$ . При весьма низких температурах  $T \approx 7^\circ \text{K}$ , в соответствии с результатами § 40, появляется добавочная теплоемкость, налагающаяся на теплоемкость кристаллической решетки. Поскольку при столь низких температурах теплоемкость решетки весьма мала, рост теплоемкости имеет весьма резкий характер. При  $T = 1,6^\circ \text{K}$  теплоемкость почти в 500 раз превышает теплоемкость кристаллической решетки. При дальнейшем понижении температуры теплоемкость системы падает до нуля.

В случае кристаллов, построенных из сложных молекул, пренебречь внутренней структурой частиц, как правило, нельзя. В первом приближении можно пренебрегать влиянием

колебаний молекулы в кристаллической решетке на ее внутреннее тепловое движение. Молекула как целое колеблется в кристаллической решетке, тогда как внутри нее происходят колебания отдельных атомных групп. В некоторых случаях внутреннее движение молекулы представляет свободное вращение. Так, например, молекулы  $H_2$  нужно считать свободно вращающимися в кристалле водорода. Одновременно с вращением молекулы  $H_2$  участвуют в тепловых колебаниях решетки. Пренебрегая взаимодействием внутреннего движения в молекулах с движением молекулы как целого, можно написать полную энергию кристалла  $E$  в виде

$$E = E_{\text{реш}} + E_{\text{внутр}},$$

где  $E_{\text{реш}}$  — средняя энергия колебаний решетки кристалла, а  $E_{\text{внутр}}$  — средняя внутренняя энергия молекулы, вычисленная нами в гл. V. Соответственно теплоемкость кристалла можно представить в виде

$$C_V = C_{V_{\text{реш}}} + C_{V_{\text{внутр}}}.$$

Вклад внутреннего движения в теплоемкость в некоторых случаях может быть очень значительным. Так, например, теплоемкость внутримолекулярных колебаний в бензоле составляет около 20% от теплоемкости решетки при  $T \approx 150^\circ \text{K}$  и достигает 80% последней при  $T \approx 270^\circ \text{K}$ . Поэтому при вычислении теплоемкости сложных кристаллов необходимо учитывать вклад внутреннего движения, особенно при высоких температурах. Хорошее согласие изложенной теории с экспериментом оправдывает сделанные упрощения.

Однако в ряде случаев наблюдаются хотя и незначительные, но вполне реальные расхождения между теорией и экспериментом. При высоких температурах амплитуды колебаний становятся немалыми и пренебрежение квадратами смещений в выражении для квазиупругих сил уже не оправдано<sup>1)</sup>. Колебательное движение теряет простой гармонический характер. Погрешность, возникающая в результате предположения об изотропии упругой среды, является сравнительно незначительной. Более существенной оказывается погрешность, возникающая от пренебрежения дискретным характером кристалла. Влияние распределения высоких частот, которым мы пренебрегали, определяя число нормальных колебаний кристалла, сказывается в том, что для твердых кристаллов характеристическая температура  $\theta_c$  оказывается не постоянной, а функцией темпе-

<sup>1)</sup> Заметим в связи с этим, что, как показывает расчет, кристалл, у которого силы были бы точно пропорциональны смещениям, имел бы коэффициент теплового расширения, равный нулю.

ратуры кристалла. Например, в случае лития ее значение изменяется от  $330^\circ \text{K}$  при температуре кристалла, равной  $20^\circ \text{K}$ , до  $410^\circ \text{K}$  при температуре  $120^\circ \text{K}$ . Сходное явление имеет место у алмаза. Все указанные погрешности столь незначительны, что они были отмечены только лишь в сравнительно недавнее время в связи с возросшей точностью измерений.

Нужно еще заметить, что существование аномалий при низких температурах, подобных тем, которые имеются у гадолиния, может привести к кажущимся противоречиям с третьим началом термодинамики. Обычно значение теплоемкости при  $T \rightarrow 0$  находится экстраполяцией от значений, измеренных при более высоких температурах. Если эта экстраполяция производится от некоторой температуры, лежащей выше температуры, при которой происходит возрастание теплоемкости, то возникает

существенная погрешность. Значение  $\int_0^T \frac{C_V dT}{T}$ , полученное из

экстраполяции, может заметно отличаться от экспериментального значения энтропии при высокой температуре, найденного из других данных. Поэтому для нахождения правильных значений термодинамических функций желательно доведение измерений теплоемкости до возможно более низких температур.