энергии в потенциальную и потенциальной в кинетическую. Поскольку средняя кинетическая энергия, составляющая $\kappa_B T/2$ на одну степень свободы, остается неизменной, а средняя потенциальная энергия точно равна средней кинетической, то средняя полная энергия осциллятора, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, будет составлять $\kappa_B T$.

Если кристалл состоит из N_A атомов ($N_A=6{,}022\cdot10^{23}$ моль$^{-1}$ — число Авогардо), то при наличии для каждого атома трех колебательных степеней свободы кристалл будет представлять собой систему с $3N_A$ степенями свободы. Тогда полная средняя тепловая энергия такой системы:

$$E=3N_A\kappa_B T. \tag{6.2}$$

Отсюда теплоемкость, как приращение энергии, соответствующее повышению температуры на 1°, будет равна:

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=3N_A\kappa_B=3R. \tag{6.3}$$

Здесь $R=8{,}314$ Дж$\cdot$К$^{-1}\cdot$моль$^{-1}$ — *молярная газовая постоянная*. Таким образом, из (6.3) следует, что $C_V=25$ Дж$\cdot$К$^{-1}\cdot$моль$^{-1}$. Этот результат находится в хорошем согласии с наблюдаемыми экспериментальными данными для многих твердых тел. Отметим, что в классической физике металл представляется как совокупность колеблющихся атомов и свободных электронов. Атомы рассматриваются как гармонические осцилляторы, между которыми поступательно движутся свободные электроны, каждый электрон обладает тремя поступательными степенями свободы. Полная средняя тепловая энергия такой системы, с учетом энергии электронов, и в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы, будет иметь вид:

$$E=3N_A\kappa_B T+3N\kappa_B T/2, \tag{6.4}$$

где N — число свободных электронов.

Допустим, что мы имеем дело с одновалентным металлом, т. е. $N=N_A$, тогда:

$$E=3N_A\kappa_B T+3N_A\kappa_B T/2={}^9/_2 N_A\kappa_B T={}^9/_2 RT. \tag{6.5}$$

Отсюда $C_V={}^9/_2 R=37{,}6$ Дж$\cdot$К$^{-1}\cdot$моль.

Т. е. классическая теория дает теплоемкость в 1,5 раза большую по сравнению с опытными данными. Поэтому физиками при объяснении закона Дюлонга и Пти был сделан вывод о том, что свободные электроны не вносят вклада в теплоемкость металла.

6.2. ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЭЙНШТЕЙНА

Полученный выше результат хорошего совпадения опытных данных с теоретическими имеет место лишь при достаточно высоких температурах. Оказалось, что при низких температурах наблюдаются отклонения от закона Дюлонга и Пти, и температурная зависимость теплоемкости твердых тел в широком интервале, включая низкие температуры, имеет вид, показанный на рис. 6.1. Как видно из рис. 6.1, теплоемкость при низких температурах не является постоянной величиной, а увеличивается с ростом температуры от нуля до значения, определяемого законом Дюлонга и Пти. Для объяснения такой зависимости теплоемкости от температуры оказывается уже недостаточно классических представлений, а необходимо привлекать представления квантовой статистики.

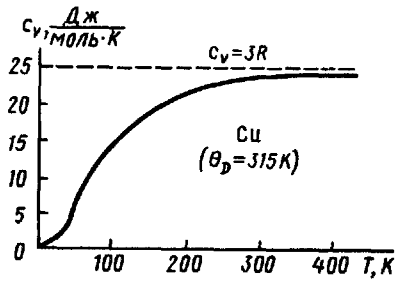

Рис. 6.1. Зависимость теплоемкости от температуры

В 1907 году Эйнштейн предложил модель, которая качественно позволила объяснить указанное поведение теплоемкости. При выборе модели он исходил из квантовой гипотезы Планка. Планк (1900 г.), математически решая задачу о спектральном распределении интенсивности излучения абсолютно черного тела, выдвинул гипотезу, коренным образом противоречащую всей системе представлений классической физики. Согласно этой гипотезе, энергия микроскопических систем (атомы, молекулы) может принимать только конечные дискретные квантовые значения $E=n\varepsilon$ (n=0, 1, 2, 3... — положительное число), где $\varepsilon=h\nu=\hbar\omega$ — элементарный *квант энергии*; ν — частота, ω — циклическая частота, $h=2\pi\hbar$ — универсальная постоянная (постоянная Планка).

В твердом теле энергетические уровни атома, рассматриваемого как гармонический осциллятор, образуют некоторую энергетическую лестницу, состоящую из равноотстоящих ступеней высотой $\hbar\omega$. Эта дискретность энергетических уровней сразу же объясняет указанное выше отклонение теплоемкости при низких температурах от значения, определяемого законом Дюлонга и Пти.

Эйнштейн для объяснения хода теплоемкости, полученной на рис. 6.1, исходил из следующих двух предположений:

1) твердое тело представляет собой совокупность одинаковых гармонических осцилляторов (атомов), которые колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой ω в трех взаимно перпендикулярных направлениях;

2) энергия осцилляторов квантована по Планку.

Для нахождения выражения теплоемкости в зависимости от температуры необходимо иметь выражение для тепловой энергии твердого тела при температуре T. Задача, следовательно, сводится к тому, чтобы вычислить среднюю энергию колебаний атома по одному из трех взаимно перпендикулярных направлений. Помножив результат на число атомов и на 3 (соответственно трем слагающим движения), мы получим полную тепловую энергию. Формула для определения среднего значения энергии линейного гармонического осциллятора была выведена еще Планком, который считал, что в тепловом равновесии состояния с тем или иным значением энергии встречаются с относительной вероятностью, определяемой *фактором Больцмана* $e^{-\hbar\omega/(\varkappa_B T)}$, и в расчет должны приниматься не все энергии, а лишь дискретные значения энергии вида $n\varepsilon$ ($n=0, 1, 2, 3...$).

Считая, что число осцилляторов, колеблющихся с энергией $n\hbar\omega$, пропорционально $e^{-n\hbar\omega/(\varkappa_B T)}$, средняя энергия одного осциллятора или моды колебаний (по определению среднего), будет описываться выражением

$$<E>=\frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/(\varkappa_B T)}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/(\varkappa_B T)}}=$$

$$=\frac{\hbar\omega(e^{-\hbar\omega/(\varkappa_B T)}+2e^{-2\hbar\omega/(\varkappa_B T)}+\cdots)}{1+e^{-\hbar\omega/(\varkappa_B T)}+e^{-2\hbar\omega/(\varkappa_B T)}+\cdots}. \qquad (6.6)$$

Введя новую переменную $x=-\hbar\omega/(\kappa_B T)$, после преобразования получим:

$$<E>=\hbar\omega\frac{d}{dx}\ln(1+e^x+e^{2x^2}+\cdots)=$$

$$=\hbar\omega\frac{d}{dx}\ln\frac{1}{1-e^x}=\frac{\hbar\omega}{e^x-1}$$

и окончательно:

$$<E>=\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}-1}. \qquad (6.7)$$

Этим выражением для средней энергии квантового осциллятора, без вывода, мы уже пользовались в гл. 5 для подсчета среднего числа фононов $<n(\vec{\kappa}, s)>$ с энергией $\hbar\omega(\vec{\kappa}, s)$, соответствующих в данной моде колебаний температуре T.

Таким образом, если в твердом теле имеется N_A атомов, то полная тепловая энергия, определяемая колебаниями решетки, равна:

$$E=3N_A\langle E\rangle=3N_A\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}-1}. \qquad (6.8)$$

Из (6.8) получим выражение для теплоемкости в общем виде:

$$C_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=\frac{3N_A\kappa_B\left(\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}\right)^2}{(e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}-1)^2}e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}. \qquad (6.9)$$

Рассмотрим два предельных случая:

1. *Случай высоких температур* $\kappa_B T\gg\hbar\omega$.

В этом случае формулу (6.9) можно упростить, разложив в ряд знаменатель

$$(e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}-1)^2=\left(1+\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}+\cdots-1\right)^2\approx\left(\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}\right)^2.$$

Экспонента $e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}$ в числителе стремится к единице. Тогда формула (6.9) принимает вид:

$$C_V\approx 3N_A\kappa_B=3R\approx 25\ \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Как мы видим, при высоких температурах формула (6.9) приводит к закону Дюлонга и Пти. Полная средняя энергия $E=3N_A\kappa_B T$ [см. формулу (6.8)] и близка к классической.

2. *Случай низких температур* $\kappa_B T\ll\hbar\omega$.

В этом случае экспонента $e^{\hbar\omega/(\varkappa_B T)}\gg 1$ и в знаменателе единицей можно пренебречь, тогда

$$C_V=3N_A\kappa_B\left(\frac{\hbar\omega}{\kappa_B T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/(\varkappa_B T)}. \qquad (6.10)$$

Как следует из (6.10) при стремлении температуры твердого тела к 0, экспоненциальный множитель оказывается преобладающим, так что теплоемкость стремится к 0 по закону $e^{-\hbar\omega/(\varkappa_B T)}$.

Основной причиной убывания теплоемкости является то, что при низких температурах закон равномерного распределения энергии по степеням свободы становится несправедливым.

Средняя энергия осциллятора $\langle E\rangle=\hbar\omega e^{-\hbar\omega/(\varkappa_B T)}$ при

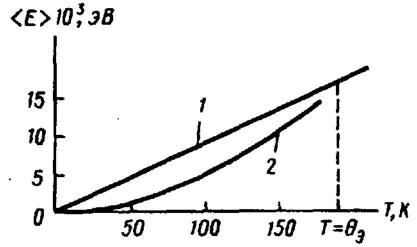

Рис. 6.2. Зависимость средней энергии осциллятора от температуры при $T < \theta_э$: *1* — классический, *2* — квантовый осциллятор (без учета нулевой энергии)

$\kappa_B T \ll \hbar\omega$ экспоненциально быстро падает до 0 при температуре, стремящейся к 0, в то время как в соответствии с законом равномерного распределения она падает до нуля линейно (рис. 6.2). Таким образом, модель Эйнштейна действительно хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при низких температурах при надлежащем подборе частоты осциллятора ω.

Температура, при которой начинается быстрый спад теплоемкости и получившая название *характеристической температуры Эйнштейна* ($\theta_э$), очевидно, определяется близостью к $\hbar\omega_э$:

$$\hbar\omega_э = \kappa_B \theta_э. \tag{6.11}$$

Если положить $\omega_э = 2 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, $\kappa_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$, $\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, то $\theta_э = 150$ К. Реальная температура Эйнштейна зависит от свойств веществ, для большинства твердых тел она порядка 10^2 К, но есть вещества (бериллий, алмаз), у которых $\theta_э$ аномально высока (выше 1000 К). Этот факт связан с тем обстоятельством, что в формулу (6.11) для температуры Эйнштейна входит частота колебаний осциллятора, которую можно для простоты записать в виде [см. (5.24)]:

$$\omega = \omega_{max} = (4\beta/M)^{1/2}, \tag{6.12}$$

где β — силовая постоянная, характеризующая силы взаимодействия между атомами, M — масса атома.

Из формулы (6.12) видно, что чем жестче кристалл, т. е. чем крепче «привязаны» атомы к положению равновесия и чем меньше масса атомов, тем выше частота их колебаний, а следовательно, тем выше температура Эйнштейна.

Характеристическая температура $\theta_э$ *является одной из важнейших характеристик кристалла. При температурах ниже характеристической* $T \ll \theta_э$ *необходимо квантовое рассмотрение.* При $T \gg \theta_э$ квантование энергии можно не учитывать и рассмотрение вести исходя из обычных классических представлений.

6.3. ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДЕБАЯ

Формула (6.9), полученная Эйнштейном для теплоемкости, находится в хорошем согласии с экспериментом при $T = \theta_э$, но при более низких температурах хорошего согласия уже не на-