5.12. Эйнштейнова теория твердых тел

При использовании методов статистики для вычисления термодинамических величин тел различного строения сразу обнаруживается, что газ вовсе не является простейшим телом. При более или менее точном вычислении энтропии газа и других термодинамических функций мы сталкиваемся с гораздо большими трудностями, чем при вычислении энтропии твердого тела. Конечно, молекулярная картина идеального газа является наипростейшей даже в сравнении с одноатомным твердым телом. Но при практическом использовании выводов статистики решающими факторами в отношении простоты расчетов оказываются: с одной стороны, область температур (газовое состояние интересует технологию главным образом при весьма высоких температурах, когда приходится учитывать колебание атомных ядер в газовых молекулах и возбуждение электронных оболочек молекул), с другой стороны, возможность замены суммирования интегрированием при подсчете суммы состояний. С указанной точки зрения простейшим твердым телом является одноатомное тело.

Перейдем к краткому изложению расчета энергии, теплоемкости, энтропии и свободной энергии твердого тела. Вполне заслуженно наибольшую известность приобрели две теории твердых тел: теория Эйнштейна и теория Дебая.

По теории Эйнштейна мы представляем себе твердое тело как совокупность осцилляторов (колеблющихся частиц), причем если в твердом теле имеется, скажем, авогадрово число частиц N_A, то каждую частицу мы заменяем тремя линейными осцилляторами соответственно тем трем перпендикулярным осям, по которым эти частицы могут совершать колебания. Каждый из этих $3N_A$ осцилляторов может иметь следующие уровни энергии:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + nh\nu \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \ldots), \tag{5.31}$$

где ν — частота колебания и h—постоянная Планка. Соответственно этому сумма состояний Q представится таким образом:

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum e^{-n\frac{\Theta}{T}}, \tag{5.32}$$

где

$$\Theta = \frac{h\nu}{k}. \tag{5.33}$$

В эту формулу мы ввели величину Θ, которая носит название *характеристической температуры* и действительно имеет размерность температуры.

Поскольку при больших значениях n соответствующие члены суммы весьма малы, то, невзирая на возможное ограничение верхних уровней энергии, суммирование можно распространить от нуля до бесконечности. Разыскать такого рода сумму нетрудно, в особенности, если воспользоваться формулой

$$1 + x + x^2 + x^3 + \ldots = \frac{1}{1-x}$$

суммы членов геометрической прогрессии (эта формула может быть получена разложением в ряд Маклорена функции, написанной справа). Если мы положим, что x есть $e^{-\frac{\Theta}{T}}$, то левая часть (5.32) как раз представит собой искомую сумму. Таким образом,

$$Q = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \Big/ \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{kT}}\right). \tag{5.34}$$

Поскольку найдена сумма состояний, задача в основном уже разрешена. Теперь можно непосредственно подставить эту сумму состояний в вышеприведенные уравнения для энтропии и свободной энергии.

Однако, что касается вычисления полной энергии, то здесь наряду с суммой состояний фигурирует еще вторая сумма, отличающаяся от суммы состояний тем, что в ней каждый член умножен на энергию уровня. По формуле (5.27), учитывая, что вместо N_A частиц мы рассматриваем $3N_A$ линейных осциллятора, имеем

$$U = \frac{3N_A}{Q}\sum \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{5.35}$$

Подставляя сюда квантовые значения энергетических уровней $\varepsilon_n = \varepsilon_0 + nh\nu$, получаем

$$U = \frac{3N_A}{Q}\sum (\varepsilon_0 + nh\nu)\exp\left(-\frac{\varepsilon_0 + nh\nu}{kT}\right).$$

Вынесем величину $e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ за знак суммы и перепишем уравнение энергии в следующем виде:

$$U = \frac{3N_A}{Q} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\left(\varepsilon_0 \sum e^{-n\frac{\Theta}{T}} + h\nu \sum ne^{-n\frac{\Theta}{T}}\right). \tag{5.35'}$$

Легко видеть, что первый член (5.35′) равен $3N_A\varepsilon_0$; это так называемая *нулевая энергия твердого тела*, которую мы обозначим через E_0. Вторая сумма может быть вычислена по формуле

$$x + 2x^2 + 3x^3 + \ldots = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

(Эта формула представляет собой разложение в ряд Маклорена функции, стоящей справа; ее легко также вывести, если продифференцировать использованное выше уравнение для суммы членов геометрической прогрессии.)

Положив $x = e^{-\frac{\Theta}{T}}$, находим, что

$$\sum_0^\infty ne^{-n\frac{\Theta}{T}} = \frac{e^{-\frac{\Theta}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^2}.$$

Учитывая (5.34) и производя очевидные сокращения, получаем второй (основной) член формулы, определяющей внутреннюю энергию твердого тела:

$$\frac{3Nh\nu e^{-\frac{\Theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}}.$$

Умножим числитель и знаменатель на $e^{\frac{\Theta}{T}}$ и учтем, что $N_A h\nu = N_A k\Theta = R\Theta$, тогда окончательно получаем выражение для внутренней энергии грамм-атома твердого тела

$$U = E_0 + \frac{3R\Theta}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}. \tag{5.35''}$$

Что касается средней энергии, приходящейся на одно собственное колебание осциллятора $\bar{\varepsilon} = (U/3N_A)$, то, подставив обратно вместо характеристической температуры (5.33) ее выражение через частоту колебания, получаем формулу Планка

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_0 + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{5.36}$$

Поскольку частота колебаний ν зависит от квазиупругой силы, возвращающей колеблющиеся частицы в положение равновесия, а квазиупругая сила при заданном расположении частиц определяется расстоянием между ними, то с известным приближением можно допустить, что нагревание тела при неизменном объеме не влечет за собой существенного изменения частоты колебаний, а приводит только к возрастанию амплитуды колебаний. Поэтому, желая определить теплоемкость твердого тела при неизменном объеме C_v и с этой целью дифференцируя внутреннюю энергию по температуре, мы можем считать частоту колебаний, а стало быть, и характеристическую температуру неизменными. Тогда получается следующее выражение для теплоемкости одного грамм-атома твердого тела:

$$C_v = \frac{\frac{3R\Theta^2}{T} e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2}. \tag{5.37}$$

Подставляя (5.34) и (5.35″) в (5.23), где по смыслу вывода вместо коэффициента R мы должны подставить $3N_A k = 3R$, и, замечая, что члены, содержащие нулевую энергию, сокращаются, имеем

$$S = \frac{3R\Theta}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} - 3R \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right). \tag{5.38}$$

Аналогично уравнения (5.24) и (5.32) позволяют получить формулу для вычисления свободной энергии твердого тела

$$F = E_0 + 3RT \ln\left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right). \tag{5.39}$$

5.13. Дебаевская теория твердых тел

Теория Эйнштейна дает удовлетворительные результаты в небольшом числе случаев и далеко не во всем интервале температур, который изучен экспериментально. Усовершенствование теории Эйнштейна было сделано Дебаем. Оно касается прежде всего трактовки характеристической частоты ν, которая входит в определение энергетических уровней осцилляторов. До теории Дебая под характеристической частотой ν подразумевали собственную частоту колебаний частиц. С некоторой искусственностью частоту ν можно отождествить с частотой остаточных лучей. Однако для большинства твердых тел имеется целая серия частот остаточных лучей. Теоретическая механика указывает, что система, состоящая из N частиц, имеет $3N$ собственных колебаний с различными частотами, которые распределяются в спектр, в некоторых отношениях аналогичный спектру черного излучения. Эта аналогия, однако, существенно нарушается тем, что в данном случае спектр ограничен некоторой максимальной частотой, характеризующей упругие свойства кристаллической решетки твердого тела.

Очевидно, что для уточнения теории Эйнштейна необходимо было разрешить проблему о спектре частот собственных колебаний частиц твердого тела. Это и было сделано Дебаем. Он заменяет кристаллическую решетку