ской 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 непрерывным твердым телом — континуумом. Для непрерывного тела могут быть использованы выводы классической теории упругости. Методом изучения системы стоячих волн Дебай рассмотрел задачу о частотах собственных колебаний твердого непрерывного тела в форме шара. На год позже Ортвей решил ту же самую задачу для параллелепипеда. В отношении результатов форма тела безразлична, но решение Ортвея проще, поэтому обычно оно и приводится в курсах теоретической физики. (Обстоятельное изложение выкладок дано, например, в книге К. Шефера «Теория теплоты», ч. II.)

Задача сводится к подсчету того числа собственных колебаний, которые отвечают всем частотам от нуля до некоторой частоты ν. Оказывается, это число (обозначим его через Y) пропорционально кубу частоты ν:

$$Y = a\nu^3, \tag{5.40}$$

причем коэффициент пропорциональности, естественно, определяется упругими свойствами твердого тела, а именно он оказывается равным

$$a = \frac{4\pi}{3} v \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right). \tag{5.41}$$

Здесь v — объем тела, c_t — скорость распространения поперечных колебаний и c_l — скорость распространения продольных колебаний. Число собственных колебаний для континуума не ограничено, но для кристаллической решетки оно ограничено. Полное число собственных колебаний Y_{max} для кристаллической решетки равняется утроенному числу частиц. Вследствие этого, переходя от вспомогательной модели континуума к кристаллической решетке, мы должны учитывать, что в спектре твердого тела могут встречаться не все частоты, а частоты от нуля до некоторого значения ν_{max}, причем эта максимальная частота определяется из соотношения

$$Y_{max} = 3N = a\nu_{max}^3. \tag{5.42}$$

Сказанное и представляет собой основное содержание теории Дебая. Все последующее является использованием формулы Планка и приложением обычных статистических формул.

Поскольку число собственных колебаний, соответствующее частотам от 0 до ν, определяется выражением (5.40), легко найти то число собственных колебаний, которое отвечает частотам от ν до $\nu + d\nu$. Для этого нужно, очевидно, продифференцировать (5.42)

$$dY = 3a\nu^2 d\nu.$$

Величину a можно определить из (5.42). Это даст

$$dY = \frac{9N}{\nu_{max}^3} \nu^2 d\nu. \tag{5.43}$$

Итак, по Дебаю, моделью твердого тела служит также совокупность осцилляторов, но уже осцилляторов, излучающих не одну неизменную частоту, а частоты различные, от 0 до некоторого ν_{max}, причем число осцилляторов dY, излучающих частоты от ν до $\nu + d\nu$, определяется соотношением (5.43). Для каждого такого осциллятора возможны различные энергетические уровни. Излагая теорию Эйнштейна, мы показали, что среднестатистическое значение энергии осциллятора определяется формулой Планка (5.36). Фундаментальной теоремой статистики является утверждение, что среднестатистическое значение равно среднему по времени. Поэтому и в данном случае мы должны признать, что вероятное значение энергии каждого осциллятора определяется формулой Планка.

Очевидно, что энергия группы dY осцилляторов, характеризующихся частотами от ν до $\nu + d\nu$, равна $\varepsilon \cdot dY$, а вся внутренняя энергия твердого тела равна сумме аналогичных величин для всех групп осцилляторов, причем эту сумму мы вправе заменить интегралом. Таким образом, получается формула Дебая

$$U = E_0 + \frac{9N}{\nu_{max}^3} \int\limits_0^{\nu_{max}} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \nu^2 d\nu. \tag{5.44}$$

Для сокращения введем обозначения

$$x = \frac{h\nu}{kT} \text{ и } \Theta = \frac{h\nu_{max}}{k}.$$

Тогда формула Дебая для грамм-атома твердого тела приобретает такой вид:

$$U = E_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}. \tag{5.44'}$$

Отсюда, дифференцируя по температуре (в предположении, что условие $v = \text{const}$ равносильно условию $\Theta = \text{const}$), получаем формулу для вычисления грамм-атомной теплоемкости при постоянном объеме

$$C_v = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{3 \frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right]. \tag{5.45}$$

Из анализа известно значение дебаевского интеграла, взятого в пределах от 0 до ∞:

$$\int\limits_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Поэтому при достаточно низких температурах, когда величина Θ/T весьма велика, так что в качестве верхнего предела вместо этой величины допустимо поставить бесконечность, формула Дебая для теплоемкости упрощается (вторым членом пренебрегаем)

$$C_v = \frac{12\pi^4}{15} \cdot 3R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \tag{5.46}$$

Это — *закон кубов Дебая.*

Для вычисления энтропии и свободной энергии нужно найти сумму состояний (5.22) по всем возможным энергетическим уровням осциллятора. В данном случае это даст нам энтропию, обусловленную группой осцилляторов dY. Для вычисления энтропии всего твердого тела нужно произвести суммирование или интегрирование. Таким образом, получаем

$$S = \frac{U - E_0}{T} - 3R \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 \ln(1 - e^{-x})\, dx. \tag{5.47}$$

Следовательно, свободная энергия

$$F = E_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int\limits_0^{\frac{\Theta}{T}} x^2 \ln(1 - e^{-x})\, dx. \tag{5.48}$$

Нетрудно видеть, что для температур, значительно превосходящих характеристическую температуру, приведенные формулы упрощаются и приобретают вид

$$U = E_0 + 3RT, \qquad C_v = 3R,$$
$$S = 3R \ln \frac{T}{\Theta} + 4R, \qquad F = E_0 - RT - 3RT \ln \frac{T}{\Theta}.$$

Вычисление термодинамических величин по формулам Дебая при низких (но не очень небольших) температурах требует немалого труда. Однако по формулам Дебая, так же как и по формулам Эйнштейна, составлена таблица, которая сводит вычисление к простейшим операциям. Эта таблица воспроизведена в конце главы (табл. 5). В ней в первой колонке указаны значения «приведенной температуры» (отношение абсолютной температуры к характеристической температуре); в остальных колонках даны значения теплоемкости, энтропии и отношение свободной энергии к температуре, взятое с обратным знаком.

5.14. Обсуждение дебаевской теории твердых тел

Дебаевская теория объяснила температурный ход теплоемкости многих одноатомных тел — алюминия, серебра, меди, цинка, кальция и т. д. Из многоатомных тел только небольшая часть тел, кристаллизующихся в простейших решетках (KBr, KCl, NaCl и т. д.), приближенно удовлетворяет функциям Дебая. Теория Дебая в небольших интервалах температуры дает для теплоемкости и энтропии хорошее согласие с опытом (совпадение в пределах 1%). Однако если мы захотим проследить теплоемкость даже хотя бы одноатомного металла от самых низких до комнатных температур, то оказывается, что для пользования формулами Дебая приходится характеристическую температуру Θ, фигурирующую в этих формулах и представляющую собой константу, считать величиной переменной. Характеристические температуры, будучи рассчитаны по закону кубов, имеют одно значение в области температур, близких к абсолютному нулю (10—40° K), а при температурах 150—250° K характеристическим температурам приходится приписывать несколько иные значения, которые для многих металлов отличаются от вычисленных по закону кубов на 5, 10 и даже 15%. Таким образом, для согласования теории с опытом приходится делать некоторую «подгонку» дебаевских формул.

Для вычисления характеристических температур Θ из констант упругости, из частоты остаточных лучей, из молекулярного объема и коэффициента расширения было предложено разными авторами довольно много (около 16) формул, более или менее удачно обоснованных. Однако теоретические значения характеристических температур, полученные по этим формулам, всегда расходятся с теми значениями, которые приходится брать для удовлетворительного согласования теории с опытом. Это отчасти объясняется, во-первых, вероятно, тем, что твердое тело является анизотропным и поэтому нужно было бы учитывать анизотропность тех физических констант, из которых желают вычислить характеристическую температуру; но учет анизотропности дело сложное и к тому же вряд ли он может дать благоприятные результаты, поскольку в действительности всякое твердое тело, с которым мы оперируем в лаборатории, представляет собой конгломерат мельчайших зерен неправильной формы и различной величины. Во-вторых, существенно, что характеристическая температура может быть выражена через модуль упругости; она пропорциональна корню квадратному из модуля упругости на удельный объем в степени 1/6, в связи с этим Θ, строго говоря, является не константой, но слабой функцией температуры, отражающей температурное изменение модуля упругости.