свободны. Уровень с номером $i = n$ заполнен частично (или в частном случае полностью). Для заполненных уровней $N_i = Z_i$, для незаполненных $N_i = 0$. В обоих случаях все множители в произведении (82.3), за исключением n-го, равны единице. Множитель с номером n отличен от единицы, если соответствующий ему уровень заполнен частично. Итак,

$$G_{\text{Ф.-Д}} = \frac{Z_n!}{N_n!\,(Z_n - N_n)!}. \tag{84.3}$$

Аналогично для бозе-газа

$$G_{\text{Б.-Э}} = \frac{(Z_1 + N - 1)!}{N!\,(Z_1 - 1)!}. \tag{84.4}$$

Если изменяется объем газа, то меняется энергия энергетических уровней. Однако числа Z_1, Z_n, N_n, а также общее число частиц N остаются неизменными. Остаются неизменными статистические веса и энтропии газов. К тому же заключению можно прийти непосредственно на основании формул (82.3) и (82.4), не преобразуя их к виду (84.3) и (84.4). Квантовый (но не классический) больцмановский газ также удовлетворяет теореме Нернста. Однако это замечание имеет чисто формальный характер, так как при абсолютном нуле температур статистика Больцмана неприменима.

§ 85. Квантовая теория теплоемкостей Эйнштейна

1. Квантовая теория в принципе устранила трудности, на которые натолкнулась классическая теория в вопросе о теплоемкости тел. Качественно этот вопрос уже был рассмотрен в § 69. Теперь рассмотрим его количественно. Будем представлять тело как систему N молекул, слабо взаимодействующих друг с другом. Применим к ней закон распределения Больцмана (81.13), предполагая, что энергетические уровни дискретны. Средняя энергия, приходящаяся на одну молекулу в состоянии термодинамического равновесия, определяется выражением

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N} \sum N_i \varepsilon_i.$$

С учетом формулы (81.13) и условия нормировки $\sum N_i = N_0 \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = N$ получим

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}}{\sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i}},$$

или

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\alpha} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z), \tag{85.1}$$

где введено обозначение

$$Z = \sum g_i e^{-\alpha\varepsilon_i} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{85.2}$$

Выражение (85.2) называется *статистической суммой* или *суммой состояний* и играет важную роль в статистических исследованиях.

2. В качестве примера рассмотрим систему одномерных гармонических осцилляторов. Уровни энергии гармонического осциллятора простые и определяются формулой

$$\varepsilon_i = (i + {}^1/_2)\, h\nu \tag{85.3}$$

(см. § 69). Для суммы состояний получаем

$$Z = e^{-\alpha\frac{h\nu}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\alpha h\nu} = \frac{e^{-\frac{\alpha h\nu}{2}}}{1-e^{-\alpha h\nu}},$$

а для средней энергии осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{d}{d\alpha}(\ln Z) = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}. \tag{85.4}$$

В последнем слагаемом мы заменили α на $1/(kT)$.

Слагаемое $h\nu/2$ есть *нулевая энергия* гармонического осциллятора. Она не зависит от температуры и не имеет отношения к тепловому движению. В теории теплоемкости тел ее можно опустить. Если это сделать, то получится

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}. \tag{85.5}$$

Эта формула впервые была получена Планком в 1900 г. в его исследованиях по теории теплового излучения. Если $h\nu \ll kT$, что имеет место при высоких температурах, то $e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$. В этом приближении (85.5) переходит в классическую формулу

$$\bar{\varepsilon} = kT. \tag{85.6}$$

Такой результат довольно очевиден, так как при $kT \gg h\nu$ возбуждено очень много энергетических уровней, и их дискретность становится несущественной.

3. Формула (85.5) была положена Эйнштейном в основу квантовой теории теплоемкости твердых тел. Он пользовался той же моделью твердого тела, какая применялась в классической теории. Атомы кристаллической решетки рассматривались как гармонические осцилляторы, совершающие тепловые колебания около положений равновесия с одной и той же частотой ν. Осцилляторы брались трехмерными, т. е. обладали тремя степенями свободы. На каждую степень свободы приходится средняя энергия тепловых колебаний $\bar{\varepsilon}$, а на один атом $3\bar{\varepsilon}$. Внутренняя энергия одного моля определяется выражением

$$U = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}, \tag{85.7}$$

где N — число Авогадро. Отсюда получаем для атомной теплоемкости кристаллической решетки твердых тел

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^2} e^{\frac{h\nu}{kT}}. \tag{85.8}$$

Это и есть *формула Эйнштейна.* При высоких температурах, когда $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$, она переходит в классическую формулу

$$C_V = 3R.$$

В другом предельном случае низких температур, когда $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, можно пренебречь единицей в знаменателе и получить

$$C_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \qquad (85.9)$$

При $T \to 0$ выражения (85.8) и (85.9) стремятся к нулю, как этого требует тепловая теорема Нернста.

4. Впрочем согласие с опытом носит только качественный характер. По формулам (84.8) и (84.9) при $T \to 0$ теплоемкость C_V слишком быстро стремится к нулю — приблизительно экспоненциально. Опыт показывает, что в действительности приближение теплоемкости к нулю идет по степенному закону, т. е. более медленно. При других температурах формула Эйнштейна также находится только в качественном, но не в количественном согласии с опытом. Однако эти расхождения связаны не с существом квантовой теории, а с упрощением расчета, в котором предполагается, что все гармонические осцилляторы колеблются с одной и той же частотой. На самом деле кристаллическую решетку следует рассматривать как связанную систему взаимодействующих частиц. Малые колебания такой системы получаются в результате наложения многих гармонических колебаний с различными частотами. Число частот очень велико — порядка числа степеней свободы системы. При вычислении теплоемкости тело можно рассматривать как систему гармонических осцилляторов, но с различными частотами. Задача сводится к вычислению этих частот, т. е. к отысканию так называемого *спектра частот.* На это было указано уже самим Эйнштейном.

Задача о спектре частот кристаллической решетки твердого тела рассматривалась Дебаем (1884—1966), а затем Борном (1882—1971) и Карманом (1881—1963). Борн и Карман подошли к решению задачи с последовательно атомистической точки зрения. Это очень трудно. Дебай сильно упростил задачу. *При низких температурах основной вклад в теплоемкость вносят низкочастотные колебания, которым соответствуют малые кванты энергии.* Практически только такие низкочастотные тепловые колебания и возбуждены при низких температурах. Колебания с более высокими частотами, которым соответствуют большие кванты энергии, практически не возбуждены. Но низкочастотный спектр тепловых колебаний твердого тела может быть с достаточной точностью рассчитан методами *механики сплошной среды,* отвлекаясь от атомистической структуры тела. Тогда вычисления становятся довольно простыми. Таким путем

Дебай построил простую теорию теплоемкости твердых тел, особенно хорошо согласующуюся с опытом при низких температурах. Согласно этой теории *вблизи абсолютного нуля теплоемкость кристаллической решетки твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры*. Этот результат называется *законом кубов Дебая*. Мы не можем углубляться здесь в дальнейшее рассмотрение этих вопросов.

Теория Эйнштейна, разумеется, применима и к *колебательной теплоемкости* двухатомных или многоатомных газов. Совершенно аналогично может быть построена и теория *вращательной теплоемкости*. Вычисления здесь несколько сложнее из-за более сложной структуры энергетического спектра.

5. В металлах, помимо кристаллической решетки, построенной из ионов, имеются еще *свободные электроны*. В простейшей модели их рассматривают как *идеальный электронный газ*. Дело в том, что электрические силы притяжения, действующие на электроны со стороны положительно заряженных ионов, в среднем компенсируются силами отталкивания, действующими со стороны самих электронов. В этой модели вся энергия электронного газа только кинетическая. Поэтому для него применимо уравнение кинетической теории газов (59.8), т. е.

$$PV = {}^2/_3 E. \tag{85.10}$$

Но, как мы уже указывали в § 69, электроны практически не вносят никакого вклада в теплоемкость. Формальное объяснение этого было уже дано в § 84 с помощью теоремы Нернста. Приведем теперь более подробное молекулярно-кинетическое (точнее, статистическое) объяснение. Электронный газ в металлах всегда вырожден, так как температуры вырождения для всех металлов составляют десятки тысяч градусов (см. § 71). При абсолютном нуле распределение электронов по квантовым состояниям представляется прямоугольником (см. рис. 73, *б*). Электроны совершают весьма интенсивное квантованное движение, но совершенно не участвуют в беспорядочном тепловом движении. Энергия этого квантованного движения E, и давление P определяются только концентрацией электронов. Это приближенно справедливо и в том случае, когда температура T отлична от нуля, так как для подавляющего большинства электронов распределение носит тот же характер, что и на рис. 73, *а*. Следовательно, эти электроны по-прежнему не участвуют в тепловом движении и не влияют на теплоемкость. «Прямоугольное» распределение электронов нарушается только внутри очень тонкого энергетического слоя вблизи границы $\varepsilon = \mu$. Толщина этого слоя порядка энергии теплового движения kT. Только эти приграничные электроны и участвуют в тепловом движении. Они-то и вносят дополнительный вклад в энергию E и давление P, зависящий от температуры. За счет этих электронов и появляется теплоемкость электронного газа. Но так как пограничных электронов очень мало, то этот вклад также мал. Расчет показывает, что *теплоемкость электронного газа линейно зависит от температуры,* т. е. имеет вид

$$c_{\text{эл}} = \gamma T,$$

где γ — постоянная.

Аналогично можно показать, что и теплоемкость бозе-газа в состоянии вырождения мала и стремится к нулю при $T \to 0$. Особенность в этом случае состоит в том, что при $T = 0$ все частицы газа накапливаются на самом низком уровне с энергией, равной нулю. Поэтому при $T = 0$ не только кинетическая энергия, но и давление бозе-газа обращаются в нуль.