II. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

II. 1. Συνάρτησις καταμερισμοῦ διά μονοδιάστατον ἁρμονικόν ταλαντωτήν

Ἐκ τῆς κβαντομηχανικῆς γνωρίζομεν ὅτι αἱ ἰδιοτιμαί ἐνεργείας αὐτοῦ δίδονται ὑπό τῆς σχέσεως

$$\varepsilon_\upsilon = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu \qquad n=0,1,2... \qquad (II.1)$$

Θεωροῦμεν ὅτι τό στατιστικόν βάρος εἶναι μονάς, ἤτοι $g_i=1$. Ἄρα ἡ μοριακή συνάρτησις καταμερισμοῦ αὐτοῦ εἶναι

$$f = \sum_i g_i\, e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} \qquad (II.2)$$

Ἀλλά

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT} = e^{-0/kT} + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \cdots \qquad (II.3)$$

Ἡ σχέσις αὐτή ἀποτελεῖ φθίνουσαν γεωμετρικήν πρόοδον μέ ἀπείρους ὅρους καί λόγον $e^{-h\nu/kT}$. Τό ἄθροισμα αὐτῆς εἶναι ἴσον πρός $\frac{1}{1-e^{-h\nu/kT}}$. Ἄρα

$$f = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}} \longrightarrow Q = \left(\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}\right)^N \qquad (II.4)$$

Ἐκ τῆς γνωστῆς σχέσεως $E=NkT^2\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_V$ λαμβάνομεν διά τόν μονοδιάστατον ἁρμονικόν ταλαντωτήν

$$E = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT} - \ln(1-e^{-h\nu/kT})\right]$$

$$= N\left(\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\right) \longrightarrow \begin{cases} N\varepsilon_0 + N\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}, & kT \ll \hbar\omega \\ N\varepsilon_0 + NkT \quad , & kT \gg \hbar\omega \end{cases} \qquad (II.5)$$

Ἡ ἐντροπία αὐτοῦ εἶναι:

$$S_\upsilon = Nk \ln f + \frac{E}{T} = Nk\left[\frac{h\nu}{kT}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} - \ln(1-e^{-h\nu/kT})\right] \qquad (II.6)$$

Ἄρα ἡ θερμοχωρητικότης C_V διά γραμμικόν ἁρμονικόν ταλαντωτήν δίδεται ὑπό τῆς σχέσεως:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{Nh\nu}{2} + Nk\left(\frac{h\nu}{k}\right)\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}\right]$$

$$= Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2} \qquad (II.7)$$

Ἐάν θέσωμεν $\Theta = h\nu/k$ ὅπου Θ ἡ καλουμένη χαρακτηριστική θερμοκρασία δονήσεως, ἡ προηγουμένη σχέσις γράφεται:

$$C_V = Nk\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T}-1)^2} \qquad (II.8)$$

Ἡ ἐξ. (II.8) ἀποτελεῖ τήν βάσιν διά τό ὑπόδειγμα τοῦ στερεοῦ τοῦ Einstein.

II. 2. Σχέσις Einstein διά τήν θερμοχωρητικότητα στερεῶν

Εἰς τόν τέλειον κρύσταλλον ἔχομεν

$$E = \sum_{i=1}^{3N}\left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i \qquad (II.9)$$

ὅπου ἐτέθη 3N ἀντί 3N-6 καθ'ὅσον τό 6 εἶναι ἀμελητέον ἔναντι τοῦ 3N.

Ἄρα

$$Q = \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n_1+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1}\right)\left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n_2+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2}\right)\cdots$$

$$= e^{-\beta\hbar(\omega_1+\omega_2+\cdots)/2}\left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-n_1\beta\hbar\omega_1}\right)\left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-n_2\beta\hbar\omega_2}\right)\cdots$$

ὅπου αἱ σταθεραί ἐνέργειαι μηδενός ἐτέθησαν ἐκτός τῶν ἀθροισμάτων. Ἀλλά

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-n_i\beta\hbar\omega_i} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_i}}$$

καί

$$\ln Q = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{2kT} - \sum_{j=1}^{3N} \ln(1-e^{-\hbar\omega_j/kT}) \qquad (II.10)$$

Εἰς τήν θεωρίαν Einstein θεωροῦμεν τό κρυσταλλικόν στερεόν N ἀτόμων ὡς σύνολον 3N ἀνεξαρτήτων ἁρμονικῶν ταλαντωτῶν τῆς αὐτῆς συχνότητος καί ἄρα θά ἔχωμεν

$$\omega_i = \omega_E \ , \quad \forall i \ , \quad \hbar\omega_E = k\Theta_E$$

Συνεπῶς λαμβάνομεν

$$\ln Q = -\frac{3N\Theta_E}{2T} - 3N \ln(1-e^{-\Theta_E/T})$$

$$E = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= kT^2 \frac{3N\Theta_E}{2T^2} + kT^2 3N \frac{e^{-\Theta_E/T}\,\Theta_E}{(1-e^{-\Theta_E/T})\,T^2} \qquad (II.11)$$

$$= \frac{3}{2} Nk\Theta_E + \frac{3Nk\Theta_E}{e^{\Theta_E/T}-1} \longrightarrow \begin{cases} E_0 + 3Nk\Theta_E e^{-\Theta_E/T}, & kT \ll \hbar\omega_E \\ E_0 + 3NkT, & kT \gg \hbar\omega_E \end{cases}$$

$$S_U = -3Nk \ln(1-e^{-x}) + \frac{3Nkx}{e^x-1} \longrightarrow \begin{cases} 3Nkxe^{-x}, & kT \ll \hbar\omega_E \qquad (II.12) \\ 3Nk \ln\left(\frac{e}{x}\right), & kT \gg \hbar\omega_E \qquad (II.13) \end{cases}$$

ὡς καί

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3Nkx^2e^x}{(e^x-1)^2} \longrightarrow \begin{cases} 3Nkx^2e^{-x}, & kT \ll \hbar\omega_E \qquad (II.14) \\ 3Nk, & kT \gg \hbar\omega_E \qquad (II.15) \end{cases}$$

ὅπου $x=\hbar\omega_E/kT$ καί $\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2} = \frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2}$ ἡ συνάρτησις Einstein.

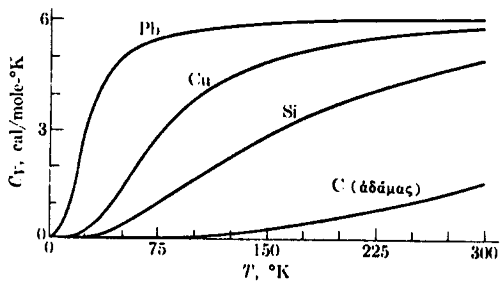
Παρατηροῦμεν ὅτι εἰς ὑψηλάς θερμοκρασίας, ὅτε τό kT εἶναι μεγάλο ἐν σχέσει πρός τάς ἀποστάσεις τῶν δονητικῶν σταθμῶν ἐνεργείας, τό κρυσταλλικόν στερεόν συμπεριφέρεται κατά τό κλασσικόν ὑπόδειγμα καί

$$c_v = 3R = 6\frac{\text{cal}}{\text{mole}^0\text{K}} \qquad (\text{νόμος Dulong - Petit})$$

Διά $T \to 0$ ἡ θερμοχωρητικότης πίπτει πολύ ταχέως πρός τό μηδέν, ἤτοι

$$c_v \to 0, \qquad T \to 0$$

θέτοντες εἰς διάγραμμα $c_v = f(T)$ λαμβάνομεν τό σχ. (II.1).



Σχῆμα II.1

Ἡ σύμπτωσις ὅμως, ἰδιαιτέρως εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας, δέν εἶναι καλή. Ἡ πειραματική καμπύλη ἀκολουθεῖ τήν σχέσιν $C_V \sim T^3$ (νόμος Debye). Ἡ διαφορά ὀφείλεται εἰς τό ὅτι ἐδέχθημεν τούς δονητάς ὡς ἀνεξαρτήτους καί παλλομένους μέ τήν αὐτήν συχνότητα (μονοχρωματική ταλάντωσις). Εἰς τήν πραγματικότητα ὅμως οἱ ταλαντωταί οὔτε ἀνεξάρτητοι εἶναι, οὔτε πάλλονται μέ τήν αὐτήν συχνότητα. Τήν ἀλληλεπίδρασιν ταύτην λαμβάνει ὑπ'ὄψιν ἡ θεωρία Debye καί ἡ ὁποία ἀποδίδει καλύτερον τά πειραματικά δεδομένα εἰς χαμηλάς θερμοκρασίας. Ποιοτικῶς προκύπτει ὅτι, ἐφ'ὅσον

$$\Theta_E = \hbar\omega_E/k \qquad \text{καί} \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}}$$

ὅπου D ἡ σταθερά δυνάμεως καί m ἡ μᾶζα, ἡ Θ_E εἶναι διάφορος διά τά διάφορα στερεά. Ἡ διάφορος τιμή Θ_E ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς σταθερᾶς δυνάμεως καί τῆς γραμμομοριακῆς μάζης αὐτοῦ. Ἡ συχνότης Einstein τοῦ στερεοῦ συνδέεται μέ ὡρισμένας ἐλαστικάς σταθεράς αὐτοῦ διά τῆς προσεγγιστικῆς σχέσεως

$$\omega_E \simeq k\left(\frac{\alpha E}{m}\right)^{1/2} = kN_L^{1/3}\frac{E^{1/2}}{\rho^{1/6}M^{1/3}} \qquad (\text{II}.16)$$

ὅπου E τό μέτρον Young τοῦ στερεοῦ, α ἡ ἐνδοατομική ἀπόστασις, k σταθερά ἐξαρτωμένη ἐκ τῆς δομῆς τοῦ στερεοῦ κλπ, ρ ἡ πυκνότης καί M ἡ γραμμομοριακή μᾶζα. Παρατηροῦμεν π.χ. ὅτι ἀδάμας, ὁ ὁποῖος εἶναι σκληρός, ἔχει μικράν πυκνότητα καί μικράν γραμμομοριακήν μᾶζαν καί ὡς ἐκ τούτου ἔχει μεγάλην συχνότητα καί μεγάλην χαρακτηριστικήν θερμοκρασίαν. Ἄρα διά τόν ἀδάμαντα ἔχομεν $c_v/3R < 1$ εἰς τήν συνήθη θερμοκρασίαν. Τό ἀντίθετον ἰσχύει διά τόν Pb.

II. 3. Θεωρία Debye

Ὁ Debye δέχεται ὅτι αἱ ταλαντώσεις ἐντός τοῦ στερεοῦ δέν εἶναι τῆς αὐτῆς συχνότητος, ἀλλά ὅτι ὑπάρχει μία συνεχής κατανομή συχνοτήτων. Δηλαδή θεωρεῖ τάς ταλαντώσεις ὡς συνεζευγμένας οὕτως ὥστε αὐταί νά διαδίδωνται ἐντός τοῦ στερεοῦ ὡς ἐλαστικά κύματα νά ἀνακλῶνται εἰς τά ὅρια τοῦ κρυστάλλου καί κατά τήν ἐπιστροφήν, λόγω συμβολῆς μέ τάς προχωρούσας, νά σχηματίζουν στάσιμα κύματα. Δεσμούς κινήσεως ἔχομεν εἰς τά ὅρια τοῦ κρυστάλλου. Ἡ συνθήκη αὐτή περιορίζει τόν ἀριθμόν τῶν στασίμων κυμάτων.

Ὁ ἀριθμός τῶν ἰδιοταλαντώσεων συχνότητος μέ τιμήν μεταξύ ν καί $\nu+d\nu$ ἐξαρτᾶται ἀπό τό εὖρος τῆς περιοχῆς $d\nu$ καί εἶναι συνάρτησις τοῦ ν. Ἄρα $dN=f(\nu)d\nu$. Ὁ ὁλικός ἀριθμός τῶν στασίμων κυμάτων πρέπει νά ἰσοῦται πρός τόν ἀριθμόν τῶν βαθμῶν ἐλευθερίας τοῦ στερεοῦ, δηλ. 3N, καί εὑρίσκεται δι' ὁλοκληρώσεως ἐφ' ὅλων τῶν δυνατῶν τιμῶν αἱ ὁποῖαι παρουσιάζονται εἰς τό στερεόν. Διά τοῦτο ἡ ὁλοκλήρωσις δέν γίνεται διά τά ὅρια συχνοτήτων ἀπό 0 ἕως ∞. Αἱ συχνότητες περιλαμβάνονται μεταξύ τῆς τιμῆς 0 καί μιᾶς μεγίστης συχνότητος ν_m ἡ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τό μῆκος κύματος $\lambda_{min}=2\alpha$ δηλ. τῆς τάξεως τῶν ἐνδοατομικῶν ἀποστάσεων.

Ἑπομένως ἔχομεν

$$\int_0^{\nu_m} f(\nu)\,d\nu = 3N = \int_0^{\nu_m} dN \qquad (II.17)$$

Διά κύβον ἀκμῆς ℓ ἡ κυματοσυνάρτησις εἶναι

$$\psi\ k_x k_y k_z (x,y,z) = C\sin\left(k_x \pi \frac{x}{\ell}\right)\sin\left(k_y \pi \frac{y}{\ell}\right)\sin\left(k_z \pi \frac{z}{\ell}\right) \quad \text{(II.18)}$$

$k_x, k_y, k_z = 0, 1, 2 \ldots$

Ἡ περιοριστική συνθήκη εἶναι:

$$\lambda_x = 2\ell/k_x, \qquad \lambda_y = 2\ell/k_y, \qquad \lambda_z = 2\ell/k_z$$

ἤτοι
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\ell}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)^{1/2} \equiv \frac{k}{2\ell}$$

καί
$$k = 2\ell\nu/c$$

Εἰς τόν χῶρον τῶν k_x, k_y, k_z ὁ ἀριθμός τῶν ἰδιοταλαντώσεων μέ συχνότητας μεταξύ ν καί $\nu+d\nu$ εἶναι τό 1/8 τοῦ ὄγκου σφαιρικοῦ φλοιοῦ ἀκτῖνος k καί πάχους dk, ἤτοι $\frac{1}{8}(4\pi k^2 dk)$.

Ἄρα

$$f(\nu)d\nu = \frac{1}{8}4\pi(2\ell\nu/c)^2(2\ell/c)d\nu = \frac{4\pi\ell^3\nu^2 d\nu}{c^3}$$

$$f(\nu)d\nu = \frac{4\pi V\nu^2 d\nu}{c^3} \quad \text{(II.19)}$$

ὅπου V εἶναι ὁ ὄγκος τοῦ συνεχοῦς μέσου.

Ἀλλ'ἐν ἐλαστικόν κῦμα συνίσταται ἀπό διαμήκη κύματα ταχύτητος c_δ καί ἀπό ἐγκάρσια ταχύτητος c_ε

Ἄρα

$$f(\nu)d\nu = \left(\frac{1}{c_\delta^3} + \frac{2}{c_\varepsilon^3}\right)4\pi V\nu^2 d\nu \quad \text{(II.20)}$$

ὅπου ὁ παράγων 2 προκύπτει ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τό ἐγκάρσιον κῦμα ἀνάγεται εἰς δύο κύματα ἐπί δύο καθέτων ἐπ' ἄλληλα ἐπιπέδων πολώσεως.

Θέτοντες

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \frac{2}{c_\varepsilon^3} + \frac{1}{c_\delta^3} \quad \text{(II.21)}$$

λαμβάνομεν

$$f(\nu)d\nu = \frac{12\pi V\nu^2 d\nu}{\bar{c}^3} \quad \text{(II.22)}$$

Ἡ τιμή ν_{max} καθορίζεται ἀπό τήν συνθήκην

$$3N = \int_0^{\nu_{max}} f(\nu)d\nu = \int_0^{\nu_{max}} \frac{12\pi V}{\bar{c}^3}\nu^2 d\nu = \frac{12\pi V\nu_{max}^3}{3\bar{c}^3} \quad \text{(II.23)}$$

ἀπό τήν ὁποίαν προκύπτει ὅτι

$$\nu_{max}^3 = \frac{3N\bar{c}^3}{4\pi V} \qquad (II.24)$$

καί ἄρα

$$f(\nu)d\nu = \frac{9N}{\nu_{max}^3}\,\nu^2 d\nu \qquad (II.25)$$

Ἡ ἐξ. (II.24) δίδει

$$\nu_{max} = \bar{c}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \qquad (II.26)$$

Δηλαδή ἡ συχνότης Debye (ν_{max}) ἐξαρτᾶται ἀπό τήν ταχύτητα τοῦ ἤχου ἐντός τοῦ στερεοῦ καί ἀπό τόν ἀριθμόν τῶν ἀτόμων κατά μονάδα ὄγκου.

Ἡ ἐξ. (II.22) δύναται νά γραφῆ

$$f(\omega)d\omega = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2\bar{c}^3} \qquad (II.27)$$

Ἡ μεγίστη συχνότης δύναται νά θεωρηθῆ ὡς καθορίζουσα τήν θερμοκρασίαν Debye Θ_D,

$$k\Theta_D = \hbar\omega_{max} \qquad (II.28)$$

συναρτήσει τῆς ὁποίας ὡρισμέναι σχέσεις ἐκφράζονται ἁπλούστερον.

Εἰς τήν θεωρίαν Debye διά νά ἀντικαταστήσωμεν τό ἄθροισμα εἰς τήν ἐξ. (II.10) δι'ὁλοκληρώματος, πρέπει τήν ἐξ. (II.10) νά πολλαπλασιάσωμεν ἐπί τόν ἀριθμόν τῶν ἰδιοταλαντώσεων μεταξύ ω καί ω+dω ὡς δίδεται ἀπό τήν ἐξ. (II.27).

Ἄρα

$$\ln Q = -\int_0^{\omega_{max}}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\left(\frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2\bar{c}^3}\right) - \int_0^{\omega_{max}} \ln(1-e^{-\hbar\omega/kT})\,\frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2\bar{c}^3} \qquad (II.29)$$

θέτοντες $x=\hbar\omega/kT$, $x_D = \frac{\hbar\omega_{max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$ θά ἔχωμεν

$$\ln Q = -\frac{3V\hbar\omega_{max}^4}{16\pi^2 kT\bar{c}^3} - \frac{3Vk^3T^3}{2\pi^2\bar{c}^3 h^3}\int_0^{\Theta_D/T}\ln(1-e^{-x})x^2dx \qquad (II.30)$$

εἶτε

$$\ln Q = -\frac{9N\Theta_D}{8T} - 3N\ln(1-e^{-\Theta_D/T}) + \frac{3NT^3}{\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^3dx}{e^x-1} \qquad (II.31)$$

῎Αρα

$$E = \frac{9}{8} Nk\Theta_D + \frac{9NkT}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

καί συνεπῶς

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk\left[\frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}\right] \qquad (II.32)$$

εἴτε κατά γραμμομόριον

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \qquad T \ll \Theta_D \qquad (II.33)$$

Διά $T \to \infty$, $x \ll 1$, $e^x \simeq 1+x$ καί εἰς τόν ἀριθμητήν τοῦ ὁλοκληρώματος δυνάμεθα νά θέσωμεν $e^x \simeq 1$. Ἑπομένως τό ὁλοκλήρωμα γράφεται

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \frac{(\Theta_D/T)^3}{3} = 1 \qquad (II.34)$$

καί ἄρα $c_V = 3R$, συμφώνως πρός τήν κλασσικήν θεωρίαν (νόμος Dulong - Petit).

Ἡ προηγουμένη σχέσις γράφεται

$$\frac{c_V}{3R} = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} x^4 d\left(\frac{-1}{e^x - 1}\right) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3}\left[\int_0^{\Theta_D/T} \frac{4x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{(\Theta_D/T)^4}{e^{\Theta_D/T} - 1}\right]$$

$$= 4 \cdot \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3(\Theta_D/T)}{e^{\Theta_D/T} - 1} \qquad (II.35)$$

Διά $T \to 0$

$$\frac{3(\Theta_D/T)}{e^{(\Theta_D/T)} - 1} \to 0$$

καί

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \to \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \qquad (II.36)$$

διότι τό Θ_D/T εἶναι πολύ μεγάλο καί τό ἀνώτερον ὅριον τοῦ ὁλοκληρώματος δύναται νά τεθῇ ὡς ∞.

᾿Αλλά

$$I \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x} dx}{1 - e^{-x}}$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-nx} x^3 dx =$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{\infty} e^{-y} y^3 dy$$

εἴτε

$$I = 3! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 3! j(4) \qquad (II.37)$$

ὅπου j(4) εἶναι ἡ καλουμένη ζῆτα συνάρτησις τοῦ Riemann

$$j(4) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

καί ἄρα

$$I = \frac{\pi^4}{15}$$

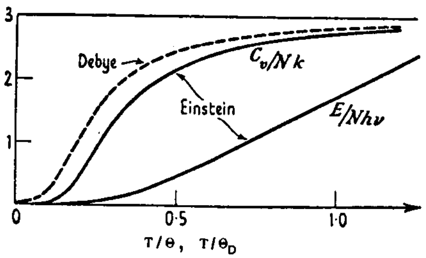
Ἑπομένως

$$\frac{c_V}{3R} = 4 \cdot \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \frac{3!\pi^4}{90} = \frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad T \ll \Theta_D$$

Ἀλλά $\frac{4\pi^4}{5} = 77,9$ καί ἄρα δυνάμεθα νά γράψωμεν

$$\frac{c_V}{3R} = 77,9\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \Rightarrow c_V \sim T^3 \quad (\text{Νόμος Debye}),\ T \ll \Theta_D \qquad (II.38)$$

Αἱ δύο προσεγγίσεις ἀποδίδονται εἰς τό σχ. (II.2).



Σχῆμα II.2

Ἀπό τήν ἐξ. (II.38) προκύπτουν τά ἑξῆς: Παρατηροῦμεν κατ'ἀρχήν ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης c_V εἶναι συνάρτησις μόνον τῆς T/Θ_D. Ἄρα διάγραμμα $c_V = f(T/\Theta_D)$ πρέπει νά δίδη τήν αὐτήν καμπύλην δι'ὅλα τά στερεά. Ἡ πειραματικῶς εὑρισκομένη θερμοχωρητικότης c_V πολλῶν στοιχείων, ἀλλά καί ἑνώσεων αἱ ὁποῖαι κρυσταλλοῦνται εἰς τό κυβικόν σύστημα, κεῖται ἐπί, ἤ πολύ πλησίον, τῆς θεωρητικῆς καμπύλης. Ἐπειδή ὁ πειραματικός προσδιορισμός τοῦ c_V εἶναι πολύ δύσκολος, μετρεῖται τό c_p καί μετατρέπεται εἰς τιμάς c_V βάσει τῆς γνωστῆς σχέσεως

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{k_T}$$

Ἐπειδή τό k_T εἶναι πάντοτε θετικόν ἕπεται $C_p \geqslant C_v$, ὅπου τό ἴσον τίθεται ὅταν $\alpha=0$. Ἐν πάσῃ ὅμως περιπτώσει ἡ θεωρία Debye ἀποτελεῖ προσέγγισιν καί ἀπαιτεῖ τήν γνῶσιν τῆς χαρακτηριστικῆς θερμοκρασίας Θ_D. Ἡ Θ_D προσδιορίζεται ἀπό μετρήσεις τῆς θερμοχωρητικότητος εἰς ὡρισμένην θερμοκρασίαν, συνήθως εἰς τό ἀνερχόμενον τμῆμα τῆς καμπύλης, καί βάσει τῆς καμπύλης ἡ τιμή T/Θ_D, ἡ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τήν πειραματικήν τιμήν C_v, δίδει τό Θ_D. Ἡ τιμή Θ_D πρέπει νά εἶναι σταθερά διά δεδομένον στοιχεῖον. Ἐν τούτοις εὑρίσκονται μικραί μεταβολαί εἰς τήν Θ_D μέ τήν T, αἱ ὁποῖαι πρέπει νά ἀποδοθοῦν εἰς τήν γενομένην προσέγγισιν ὅτι τό κρυσταλλικόν στερεόν ἀποτελεῖ συνεχές μέσον.

Ἐφ'ὅσον ἔχομεν $\Theta_D=\hbar\omega_{max}/k$ ἕπεται ὅτι ἡ Θ_D σχετίζεται μέ τάς ταχύτητας c_δ καί c_ε, ἐξ. (II.23). Ἀλλά κατά τήν θεωρίαν τῆς ἐλαστικότητος αἱ ταχύτητες c_δ, c_ε συνδέονται μέ τόν συντελεστήν συμπιεστότητος k_T, τόν λόγον Poisson σ καί τήν πυκνότητα τοῦ κρυστάλλου διά τῆς σχέσεως

$$c_\delta^2 = \frac{3(1-\sigma)}{(1+\sigma)k_T\rho} \quad \text{καί} \quad c_\varepsilon^2 = \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)k_T\rho} \qquad \text{(II.39)}$$

Συνεπῶς ἐάν εἶναι γνωσταί αἱ ἐλαστικαί σταθεραί τοῦ στερεοῦ εἶναι δυνατός ὁ ὑπολογισμός τῆς Θ_D. Τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τόν πίνακα (II.1). Ἡ συμφωνία εἶναι λίαν ἱκανοποιητική.

Στοιχεῖον	ρ	k_T	σ	Θ(ὑπολ)	Θ (ἀπό c_v)
Al	2,71	1,36	0,337	398	402
Cu	8,96	0,74	0,334	315	332
Ag	10,53	0,92	0,379	215	214
Pb	11,32	2,0	0,446	88	73

Ἡ ἐξ. (II.38) ἰσχύει καλῶς διά θερμοκρασίας μικροτέρας τῆς $\Theta_D/10$. Τοῦτο σημαίνει ὅτι διά τάς πλείστας οὐσίας αἱ θερμοκρασίαι τοῦ πειράματος πρέπει νά εἶναι κάτωθεν περίπου τῶν 20^0K. Ἡ σχέσις $C_v \sim T^3$ ἔχει σημασίαν διά τήν προέκτασιν τῶν C_v εἰς τό ἀπόλυτον μηδέν, ἐν συσχετισμῷ μέ τόν πειραματικόν προσδιορισμόν τῆς ἐντροπίας ἀπό θερμιδομετρικά δεδομένα.

* * *