

**ДРОБНАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ**

Предложена модель теплоемкости кристаллов различной динамической связности и размерности с учетом вклада теплоемкости решетки и электронного газа. Обнаружено, что предложенная теория хорошо описывает температурные зависимости теплоемкости ряда веществ: графита, различных тугоплавких веществ, оксидов металлов и стекол. Обсуждаются механизмы изменения свойств теплоемкости и теплопроводности кристаллических тел при переходе в разупорядоченное (аморфное) состояние. Показано, что теплоемкость кристаллов в области низких и средних температур определяется теплоемкостью газа электронов, динамической размерностью и связностью решетки, которые могут принимать дробные значения.

E-mail: st.yurchenko@mail.ru

Ключевые слова: теплоемкость, динамическая размерность, фрактальные структуры, теория Дебая.

Развитие новых направлений техники и технологии определяет необходимость создания простых теоретических моделей свойств веществ, которые сегодня важны при исследовании свойств широкого круга пористых, нанокристаллических и аморфных материалов, а также механизмов теплового разрушения и структурных превращений. В связи с этим большой интерес вызывают интерполяционные модели теплоемкости типа Эйнштейна, Дебая [1] и их модификации [2–5].

Хорошо известно, что теория Дебая неприменима к анизотропным кристаллам, а также к кристаллам с нелинейным спектром акустических фононов (фононы оптических ветвей вносят малый вклад в энергию колебаний). В работах [2–4] было показано, что при спектре фононов вида $\omega \sim k^\alpha$ (ω, k — частота и волновое число фонона, α — некоторое число) зависимость теплоемкости от температуры приобретает вид, существенно отличный от Дебаевской модели в зависимости от показателя α .

Однако в отличие от [2, 3] в [4] использовались представления о теплоемкости структуры, проявляющей фрактальные динамические, а не геометрические свойства. Это важное обстоятельство приводит к различным трактовкам результатов. Реальные тела имеют целую размерность, но динамика может проявлять их особенности, присущие системам с дробной размерностью. Обусловлено это характером межатомных связей, стехиометрическим составом, анизотропией упругих свойств и т.д.

Хорошо известно [1], что при анализе теплоемкости металлов при низких температурах нельзя пользоваться только моделью решеточной

теплоемкости. Поэтому следует считать неубедительным использование модели решеточной теплоемкости в применении к металлам при низких температурах в [3] и уточнение при помощи ангармонических моделей [5, 6].

Примечательно, что ангармонические добавки к теплоемкости [5, 6] функционально схожи с вкладом теплоемкости электронного газа. Однако ангармонические свойства решеточных колебаний проявляются при высоких температурах, а теплоемкость электронного газа проводников является определяющей при низких температурах.

Настоящая работа посвящена развитию интерполяционной теории теплоемкости кристаллических тел различной динамической связности и размерности с учетом вклада решеточной теплоемкости и теплоемкости электронного газа, так как подобная модель теплоемкости структуры с дробной динамической размерностью, дополненная слагаемым теплоемкости электронного газа, ранее не рассматривалась.

Интерполяционная модель теплоемкости кристалла. Как известно [1], в первом приближении теплоемкость проводящего кристалла складывается из теплоемкостей кристаллической решетки и электронного газа.

При анализе тепловых свойств веществ нужно различать геометрическую и динамическую размерности кристаллической структуры. При поиске выражений для свободной энергии и теплоемкости кристаллической решетки играет роль динамическая размерность системы. Так, динамическая размерность при движении одной частицы в пространстве равна трем, в то время как динамическая размерность двухатомной молекулы при низких температурах равна пяти, что отличается от размерности системы двух свободных частей. На таком простом примере видно, что двухатомные молекулы обладают большим значением динамической размерности и, следовательно, теплоемкости при высоких температурах.

Допустим, что спектр фононов кристаллического тела удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\omega \sim k^\sigma, \quad \sigma = (2 + \theta)/2,$$

где θ — индекс связности структуры (далее динамическая связность).

При высоких температурах возбуждены $DN_A\nu$ колебаний, где D — динамическая размерность структуры; N_A — число Авогадро; ν — число молей вещества. Допустим, что спектр начинается с частоты $\omega = 0$ и обрывается на частоте ω_{\max} , тогда распределение частот в модели с дробной динамической размерностью задается формулой

$$g(\omega) = \frac{N_A \alpha D \nu}{\sigma} \frac{\omega^{D/\sigma - 1}}{\omega_{\max}^{D/\sigma}}. \quad (1)$$

Для распределения (1) нетрудно найти свободную энергию Гельмгольца, откуда следует выражение для теплоемкости [4]

$$C = \nu \alpha D R \left[D_\alpha \left(\frac{T_d}{T} \right) - \frac{T_d}{T} D'_\alpha \left(\frac{T_d}{T} \right) \right],$$

$$D_\alpha(x) = \frac{1}{x^\alpha} \int_0^x \frac{z^\alpha}{e^z - 1} dz, \quad D'_\alpha(x) = \frac{dD_\alpha(x)}{dx}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{2D}{2 + \theta}, \quad T_d = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k},$$

где R — универсальная газовая постоянная; k — постоянная Больцмана; T_d — характеристическая температура Дебая; $D_\alpha(x)$ — обобщение функции Дебая для порядка α .

В работе [4] отмечалось, что увеличение связности должно приводить к увеличению теплоемкости. Последнее обусловлено тем, что связность характеризует особенности кристаллической структуры и, таким образом, определяет возможные дополнительные внутренние степени свободы.

Согласно (2), при низких температурах $C \sim T^\alpha$. В общем случае из экспериментальных данных должны определяться динамическая размерность D и параметры α и θ .

В случае, когда кристалл хорошо проводит электрический ток, нельзя пренебрегать вкладом в суммарную теплоемкость теплоемкости газа проводящих электронов.

При учете электронной теплоемкости необходимо учитывать число степеней свободы электронного газа. Таким образом, появляется величина D_e — динамическая размерность пространства движения электронного газа. Размерность $D_e = 1$ соответствует одномерному движению электронов, например в нанотрубках; $D_e = 2$ при движении в пластинах, например в графенах, нанопленочных проводящих материалах; $D_e = 3$ — классический случай однородного электронного газа. Однако нетрудно показать, что теплоемкость вырожденного электронного газа при низких температурах линейно зависит от температуры ($C \sim T$) независимо от размерности пространства движения. Вырождение электронного газа происходит при температурах порядка 10^4 К, т.е. ниже этих температур электронный газ можно считать вырожденным, а его теплоемкость C_e — линейной функцией температуры.

Физический смысл параметров теории теплоемкости. Подводя итог изложенному, запишем формулу, отображающую вклад колебаний решетки кристалла и газа электронов в теплоемкость, в виде

$$C = A \left[D_\alpha \left(\frac{T_d}{T} \right) - \frac{T_d}{T} D'_\alpha \left(\frac{T_d}{T} \right) \right] + \gamma T. \quad (3)$$

Параметр A для количества вещества $\nu = 1$ моль и показатель α функции Дебая $D_\alpha(x)$ связаны с динамической размерностью колебаний D и связностью θ соотношениями

$$D = \frac{A}{\alpha R}, \quad \theta = 2 \left(\frac{D}{\alpha} - 1 \right).$$

Физический смысл температуры Дебая связан с минимальной длиной волны и с частотой тепловых колебаний узлов кристаллической решетки, т.е. с расстоянием между атомами и силой взаимодействия.

Динамическая размерность D связана с химическим составом, стехиометрическим соотношением, анизотропией свойств и не обязательно должна быть равной трем. Для структуры из атомов одного сорта, действительно, $D \leq 3$, что соответствует закону Дюлонга и Пти — все атомы одной массы, а структура однородна. Для анизотропных кристаллов (как, например, графит) или кристаллов, содержащих различные по массе атомы (например, карбид кремния), фоновый спектр усложняется: появляются различные ветви собственных колебаний с разными характерными частотами и направлениями в пространстве. Таким образом, параметр D может быть больше трех, а динамическая размерность системы оказывается отличной от геометрической. Для кристаллов из атомов n сортов $D \leq 3n$.

Установление связи теоретической модели (3) с экспериментальными данными выполнялось с помощью метода наименьших квадратов с оптимизацией параметров A, α, T_d, γ . К минимальному значению приводилась функция квадрата отклонения теоретических данных от эксперимента:

$$\Phi = \sum_n [C_n^* - C(A, \alpha, T_d, \gamma, T_n)]^2 / \sigma_n^2,$$
$$(A, \alpha, T_d, \gamma) : \quad \Phi \rightarrow \min.$$

Здесь C_n^* — экспериментальное значение молярной теплоемкости при температуре T_n ; σ_n — дисперсия экспериментальной погрешности; суммирование проводится по всем экспериментальным точкам n .

Теплоемкость углерода и карбидов. Теория Дебая неприменима к телам с анизотропной структурой. Для проводящих веществ необходим учет влияния электронной теплоемкости, чего не проводилось в работах [3, 5, 6].

Яркий пример проводящего материала с выраженными анизотропными свойствами кристаллической решетки — графит. Действительно, графит имеет выделенное направление, перпендикулярное графеновым слоям. Химические связи между атомами в графеновых листах —

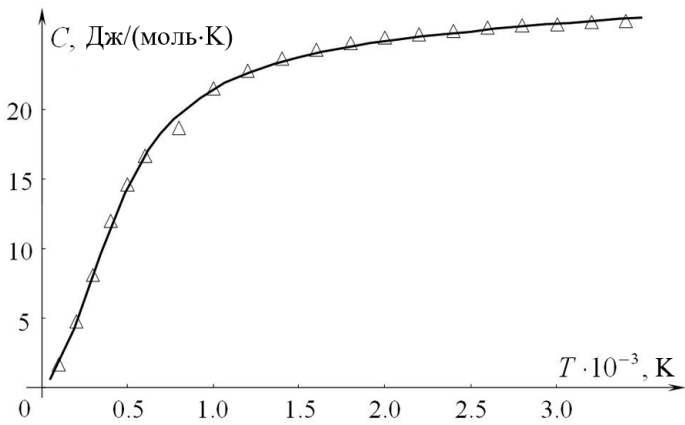


Рис. 1. Теплоемкость графита:

сплошная линия соответствует модели (3) с рассчитанными параметрами, точки — данные [6]

намного более жесткие и прочные, чем связи между разными графеновыми листами, из-за чего в этом направлении колебания возбуждаются сильнее, чем высокочастотные колебания в плоскостях.

Динамически графит занимает среднее положение между пластинами и трубками, что демонстрируется численными расчетами по экспериментальным данным. На рис. 1 приведены расчетная кривая и экспериментальные данные теплоемкости графита. Параметры модели теплоемкости оказываются равными $D = 1,466$, $\alpha = 1,481$, так что для графита можно считать динамическую и фононную размерности совпадающими, что предполагалось в [3]. Отметим, что $D = \alpha$ для всех моноатомных кристаллов.

На рис. 2 представлены рассчитанные интерполяционные зависимости и экспериментальные данные о теплоемкости различных туго-

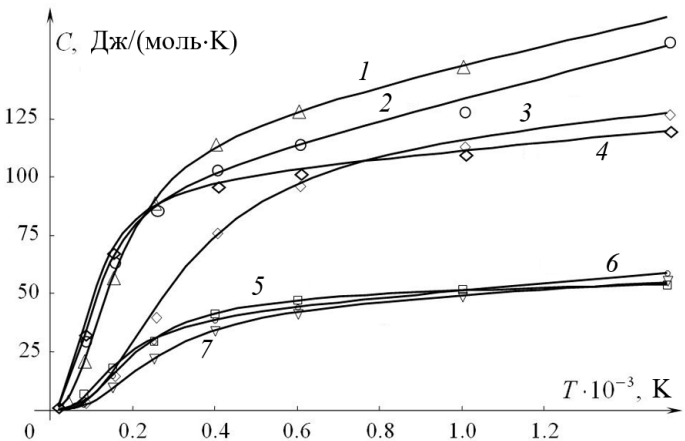


Рис. 2. Теплоемкости тугоплавких веществ:

Mn_3C , Cr_3C_2 , B_4C , Mo_3Si , TiC , VC , SiC — соответственно кривые 1... 7, полученные в настоящей работе; точки — экспериментальные данные [7]

плавких веществ. Найденные параметры, хорошо описывающие экспериментально наблюдаемые зависимости для графита и некоторых тугоплавких веществ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры теплоемкости тугоплавких веществ

Вещество	A , Дж/(моль · К)	α	T_d , К	γ , 10^{-2} Дж/(моль · К ²)	D	θ
C, графит	17,68	1,481	2247	0,488	1,466	0,02
Mn ₃ C	236,6	2,366	473,2	4,514	12,0	8,17
Cr ₃ C ₂	267,8	2,426	691,5	3,952	13,28	8,95
B ₄ C	281,5	2,529	1359	1,352	13,39	8,59
Mo ₃ Si	247,6	2,591	435,2	4,353	11,5	6,57
TiC	158,9	3,186	841,8	0,321	6,0	1,77
VC	126,0	3,304	662,5	1,401	4,59	0,78
SiC	140,7	3,288	1039	0,881	5,15	1,13

Как и следовало ожидать, усложнение стехиометрического состава влияет на динамическую размерность D : для сложных кристаллов параметр D в несколько раз больше размерности $D = 3$.

Теплоемкость оксидных стекол. Силикатные стекла и ряд оксидных кристаллов плохо проводят электрический ток. Поэтому в модели [4] нет необходимости учитывать электронную компоненту теплоемкости, например, для кварца, кристобаллита, рутила и анатаза.

На рис. 3 приведены рассчитанные и экспериментальные данные о теплоемкости кварца, кристобаллита и анатаза. Соответствующие параметры теплоемкости оксидных стекол отражены в табл. 2.

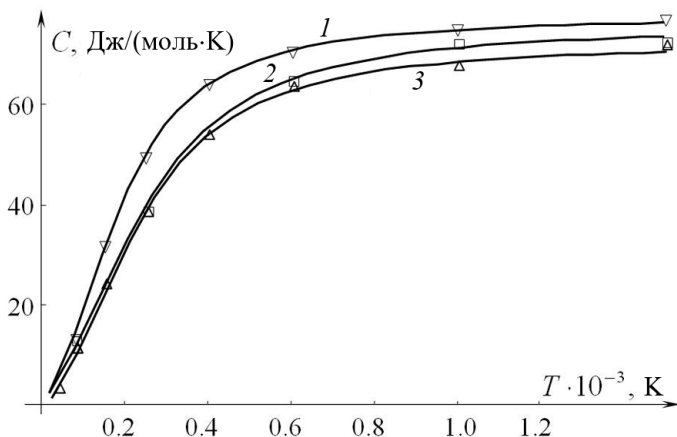


Рис. 3. Расчетные и экспериментальные [7] теплоемкости оксидных стекол:
 1 — анатаз (TiO₂); 2 — кварц (SiO₂); 3 — кристобаллит (SiO₂)

Параметры теплоемкости оксидных стекол

Вещество	A , Дж/(моль · К)	α	T_d , К	D	θ
SiO ₂ , кристобаллит	87,09	1,152	1391	9,09	13,8
SiO ₂ , кварц	89,17	1,222	1285	8,78	12,4
TiO ₂ , рутил	100,7	1,299	1016	9,33	12,4
TiO ₂ , анатаз	99,7	1,286	1027	9,33	12,5

Следует отметить, что при расчете параметров теплоемкости по модели [4] с $\gamma \neq 0$ значения параметра γ оказываются весьма малы, что свидетельствует о незначительном вкладе электронной теплоемкости.

Параметры структуры фононного спектра D и θ имеют близкие значения. Анализ параметров кривых теплоемкости приводит к выводу о том, что рассматриваемые кристаллы близки по строению фононного спектра и стехиометрическому соотношению. Различия состоят в температурах Дебая, т.е. в энергии связей.

Ряд расчетов был проведен для оксидов металлов — как для диэлектриков, так и для оксидов, слабопроводящих электрический ток. На рис. 4 приведены экспериментальные данные [8] и теоретические зависимости (3) (их параметры приведены в табл. 3).

С усложнением стехиометрического соотношения и структуры материала возрастают значения D и α . Для двухатомных оксидов параметры D , θ имеют меньшие значения, чем для трехатомных, а для трехатомных меньше, чем для четырехатомных.

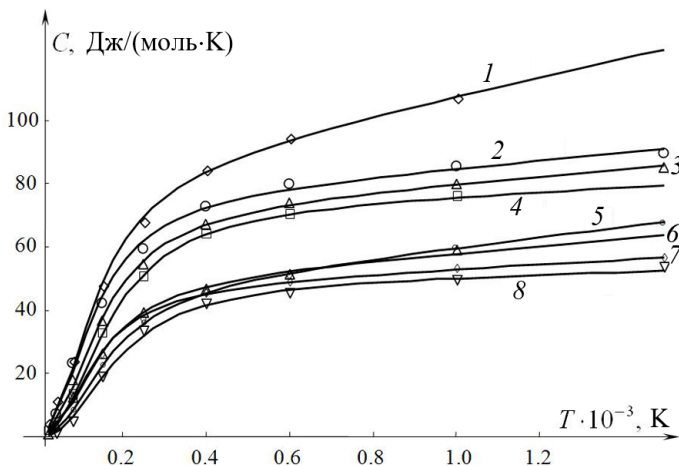


Рис. 4. Зависимости теплоемкости оксидов металлов от температуры: MoO₃, UO₂, HfO₂, ZrO₂, TiO, CuO, ZnO, MgO (соответственно кривые 1... 8) — настоящая работа; точки — эксперимент [7]

Параметры некоторых оксидов

Вещество	A , Дж/(моль · К)	α	T_d , К	γ , 10^{-2} Дж/(моль · К ²)	D	θ
MoO ₃	136,7	1,71	663,8	2,869	9,62	9,25
UO ₂	121,6	1,64	644,8	1,133	8,92	8,88
HfO ₂	127,2	1,80	705,9	1,035	8,5	7,45
ZrO ₂	130,8	1,83	798,1	0,578	8,6	7,4
TiO	92,25	2,05	745,8	1,549	5,41	3,28
CuO	95,01	1,97	668,9	1,052	5,8	3,9
ZnO	92,98	1,99	626,6	0,675	5,62	3,65
MgO	100,1	2,08	850,7	0,321	5,79	3,6

Аморфные кристаллические тела. Рассмотрим изменение теплоемкости кристалла при переходе в неупорядоченное (аморфное) состояние. Стехиометрический состав неизменен, и если структура не слишком неравновесна, то при переходе в неупорядоченное состояние структура становится ближе к пространственно однородной: параметр $\alpha \rightarrow 3$, параметр D меняется слабо, тогда связность θ может как возрастать, так и уменьшаться. Температура Дебая T_d претерпевает изменения за счет неупорядоченности: из-за некоторого аморфного расширения структуры средняя длина связи увеличивается и взаимодействие ослабляется, т.е. T_d снижается. Если пренебречь изменением α за счет неупорядоченности, оказывается, что теплоемкость неупорядоченной структуры падает. В первом приближении можно считать равными относительные изменения теплоемкости и плотности. Таким образом, перед разрушением область разупорядочения кристалла должна нагреваться.

Теплоперенос на субмикронном уровне осуществляется основными носителями тепловой энергии: фононами и электронами. Если в некоторой области образовалась трещина субмикронных размеров, то в “силовом” отношении эта область практически не несет нагрузки, а в смысле теплопереноса не все трещины являются разрывами.

Теплота может переноситься электронами, например, в случае карбидов и графита при высоких температурах. Отношение электронной и фононной компонент теплоемкости при высоких температурах для тугоплавких веществ пропорционально отношению компонент электронной и фононной теплоемкостей, т.е. $\sim 0,2 \dots 0,3$. Таким образом, электронная теплопроводность субмикронных трещин составляет порядка 20–30 % теплопроводности неразрушенного материала и должна зависеть, очевидно, от размеров трещины (здесь использовано приближение, в котором теплопроводность пропорциональна теплоемкости).

Разработанная теория предсказывает отклонения поведения теплоемкости и теплопроводности кристаллического тела вблизи состояния разрушения. Таким образом, процессы разупорядочения (в том числе, разрушения) и явления теплосодержания оказываются глубоко связанными между собой.

Заключение. Разработана интерполяционная теория теплоемкости кристаллических тел с учетом различий динамической и геометрической размерностей; обсуждены физический смысл входящих в новую модель параметров и их связь с геометрическими и силовыми характеристиками кристалла, а также явления теплосодержания и теплопереноса в неупорядоченных структурах.

Предложенная теория теплоемкости может быть расширена на кристаллические тела малых размеров путем введения минимальной частоты фононов (модель с двумя характеристическими температурами) аналогично [3], хотя это и не совсем корректно: для малых тел становится неясным смысл понятий “температура” и “тепловое равновесие”.

Для проводящих материалов модель решеточной теплоемкости недостаточна и нужно учитывать теплоемкость газа проводящих электронов. Предложенная интерполяционная теория проверена для интерполяции температурных зависимостей теплоемкости 21 вещества, в том числе, графита, некоторых оксидных стекол, тугоплавких веществ. Установлено хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных.

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что параметр динамической размерности D может быть дробным и не совпадать с показателем α спектра фононов. Для кристаллов схожей структуры параметры модели теплоемкости имеют близкие значения. Возможно, кривая теплоемкости отражает особенности кристаллического строения и может использоваться для идентификации кристаллической структуры вещества. Впрочем, последняя гипотеза подлежит проверке, равно как и установление корреляций между электронным вкладом в теплоемкость и электрической проводимостью кристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы Рособразования “Развитие научного потенциала Высшей школы (2009–2010 годы)”, проект № 2.1.2/11304.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Статистическая физика. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.
2. Р е х в и а ш в и л и С. Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 22. – С. 65–69.

3. Кузнецов В. М., Хромов В. И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, № 11. – С. 11–16.
4. Алиев И. Н., Резник С. В., Юрченко С. О. О фракционной модели тепловых свойств наноструктур // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2008. – № 4. – С. 54–61.
5. Рехвиашвили С. Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, № 12. – С. 54–58.
6. Кузнецов В. М., Хромов В. И. О роли ангармонизма решеточных колебаний в макро- и наноструктурах // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, № 6. – С. 156–158.
7. Свойства конструкционных материалов на основе углерода / Под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
8. Физические величины. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

Статья поступила в редакцию 29.06.2010

Станислав Олегович Юрченко родился в 1985 г., окончил в 2009 г. МГТУ им. Н.Э. Баумана, Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры “Физика” и кафедры “Ракетно-космические композитные конструкции” МГТУ им. Н.Э. Баумана, научный сотрудник НИЧ НУК “Специальное машиностроение”. Автор более 30 научных работ в области теоретической физики.

S.O. Yurchenko (b. 1985) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2009. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of “Physics” and “Rocket and Space Composite Structures” departments of the Bauman Moscow State Technical University, researcher of Scientific and Research Division of Special Machinery scientific and educational complex. Author of more than 30 publications in the field of theoretical physics.