

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физических методов исследования твёрдого тела

В.А. Дребущак

ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие

Новосибирск
2012

Дребущак В. А. Теплоёмкость твёрдых тел: учебное пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. 149 с.

Учебное пособие соответствует спецкурсу «Термический анализ и калориметрия», читаемому студентам кафедры физических методов исследования твёрдого тела физического факультета Новосибирского Государственного университета. Пособие содержит наиболее подробный на сегодняшний день обзор физических моделей и экспериментальных данных, на основании которых строились эти модели. Детально разбираются математические приёмы, используемые в моделях теплоёмкости. Особое внимание уделено логике развития теории теплоёмкости, показаны причины, по которым было необходимо разрабатывать новые модели в дополнение к уже существующим. Для каждой из моделей приведены типы твёрдых тел и материалов (металлы, молекулярные кристаллы, полимеры, композиты и т.д.), наиболее подходящие под её исходные посылки и разобраны достоинства и недостатки её использования. Показана связь теплоёмкости с другими термофизическими параметрами и характеристиками твёрдого тела.

Рецензент д-р физ.-мат. наук, проф., заведующий лабораторией ИК СО РАН
С. В. Цыбуля

Учебное пособие подготовлено в рамках реализации Программы
развития НИУ-НГУ на 2009-2018 г. г.

© Новосибирский государственный университет, 2012

© В. А. Дребущак, 2012

Глава 1.

Температурная зависимость колебательной теплоёмкости атомов в твёрдом теле

В этой главе даётся сводка основных моделей теплоёмкости твёрдых тел. Для каждой модели даются исходные посылки, границы применимости и примеры использования. Сами модели разрабатывались в рамках физики твёрдого тела, но широкое применение нашли в физической химии. В связи с такой междисциплинарностью следует обратить внимание на единицы, в которых приводятся значения термодинамических величин вообще, и теплоёмкости в частности. В соответствии с системой СИ мы обязаны использовать величины, нормированные на единицу массы (для теплоёмкости это Дж/кг/К). В химии принято нормировать значения на моль вещества (Дж/моль/К). Из материалов данной главы станет понятно, что при работе с теплоёмкостью следует использовать единицы Дж/ср.г-ат/К.

1.1. Эмпирический закон Дюлонга-Пти

Первое обобщение информации о теплоёмкости твёрдых тел было сделано Дюлонгом и Пти по результатам их исследований закономерностей охлаждения твёрдых тел [1], поскольку в уравнение, описывающее скорость охлаждения материала, входит его теплоёмкость. Сравнивая скорости охлаждения разных материалов, Дюлонг и Пти смогли определить отношение их теплоёмкостей. На основании полученных результатов они сформулировали закон: Атомы всех простых веществ имеют совершенно одинаковую теплоёмкость. В Таблице 1-1 приведены результаты измерений теплоёмкостей Дюлонгом и Пти 13-и веществ, на основании которых и был сделан вывод о их постоянстве. Для сравнения в этой же таблице приведены современные значения теплоёмкостей при 298,15 К.

Таблица 1-1. Теплоёмкость простых веществ по результатам измерений Пти и Дюлонга (1819).

Вещество	Теплоёмкость (для воды = 1)	Атомный вес (кислород = 1)	Произведение теплоёмкости на атомный вес	Современное значение Дж/моль/К
Висмут	0,0288	13,30	0,3830	25,550
Свинец	0,0293	12,95	0,3794	26,835
Золото	0,0298	12,43	0,3704	25,317
Платина	0,0314	11,16	0,3740	25,852
Олово	0,0514	7,35	0,3779	26,989
Серебро	0,0557	6,75	0,3759	25,407

Цинк	0,0927	4,03	0,3736	25,402
Теллур	0,0912	4,03	0,3675	25,707
Медь	0,0949	3,957	0,3755	24,443
Никель	0,1035	3,69	0,3819	26,067
Железо	0,1100	3,392	0,3731	24,978
Кобальт	0,1498	2,46	0,3685	24,811
Сера	0,1880	2,011	0,3780	22,761

Точное значение этой универсальной теплоёмкости не было известно, что не помешало сразу же начать применять новый эмпирический закон для определения атомных весов вновь открываемых элементов. Определение атомного веса уже известного элемента представляло собой большую проблему в начале 19-го века. Кроме того, это было время, когда регулярно происходило открытие новых элементов. Наконец, в 1869 году Д.И. Менделеев открыл периодический закон, основанный как раз на величине атомной массы элемента. Вызванная этим законом дискуссия по атомным весам нескольких элементов была как раз связана с тем, что для них не выполнялся эмпирический закон Дюлонга-Пти.

В законе Дюлонга-Пти не используется никаких предположений, это эмпирический закон. Он **применим** для большинства неорганических соединений **при достаточно высоких температурах**. Ниже будет показано, что мерой большой или малой температуры для выполнения закона Дюлонга-Пти является характеристическая температура колебаний атомов (в разных моделях это температуры Эйнштейна, Дебая, Тарасова).

Модель используется по настоящее время в варианте, при котором точное значение атомной теплоёмкости любого вещества принимается за $3R$ (см. следующий параграф).

Недостатки модели: она совершенно не применима для рассмотрения температурной зависимости теплоёмкости.

Значение модели: она была единственным инструментом для работы с теплоёмкостями на протяжении полувека, вплоть до 70-х годов 19-го века.

Способ измерения теплоёмкости, применявшийся Дюлонгом и Пти, до сих пор используется в лабораторных работах университета по программе молекулярного практикума.

1.2. Молекулярно-кинетическая теория

Теоретическое обоснование эмпирического закона Дюлонга-Пти и определение точного теоретического значения универсальной величины теплоёмкости твёрдых тел в классическом приближении было проведено уже в рамках классической атомной теории.

В соответствии с представлениями ньютоновской механики, каждый из атомов в твёрдом теле колеблется около положения равновесия. В процессе колебания потенциальная и кинетическая энергии атома по отдельности периодически возрастают и уменьшаются, переходя одна в другую, но полная энергия атома остается постоянной:

$$E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E = \text{const.} \quad (1-01)$$

Здесь m – масса колеблющейся частицы, k – упругая постоянная. Частота колебаний такого осциллятора

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1-02)$$

Средние по времени значения потенциальной и кинетической энергий равны между собой:

$$\langle E_{\text{кин}} \rangle = \langle E_{\text{пот}} \rangle = \frac{1}{2}E. \quad (1-03)$$

Эти соотношения приведены для колебаний атома вдоль оси x . Кроме этого каждый атом одновременно и независимо участвует в движении вдоль осей y и z . Таким образом, полная энергия колеблющегося атома в твердом теле включает шесть слагаемых (степеней свободы): три слагаемых потенциальной энергии и три слагаемых кинетической энергии. Независимо от вида энергии величина каждого слагаемого равна $\frac{1}{2}k_B T$. Это утверждение известно как закон (или теорема) о равнораспределении по степеням свободы, k_B - постоянная Больцмана). Полная энергия атома выражается через температуру

$$E = 6 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3k_B T. \quad (1-04)$$

Для N_A (число Авогадро) атомов полная энергия составляет

$$U = 3N_A k_B T = 3RT. \quad (1-05)$$

Таким образом, теплоемкость твёрдого вещества, содержащего один моль атомов, составляет

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R. \quad (1-06)$$

Поскольку колеблющимися частицами в твёрдом теле являются отдельные атомы, то для многоатомных молекул, содержащих n атомов в молекуле, уравнение теплоёмкости для моля вещества модифицируется:

$$C_V = n 3R. \quad (1-07)$$

Альтернативный вариант для термодинамического описания веществ сложного состава заключается в нормировании их теплоёмкости не на моль, а

на средний грамм-атом (молекулярный вес, делённый на количество атомов в молекуле). Этот способ более удобен для практического применения, поскольку для многих нестехиометрических соединений, среди которых почти все минералы и сплавы, для описания их химического состава применяются различные формулы с разным количеством атомов на формульную единицу. В качестве примера можно привести Fe_7S_8 и $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ для моноклинного пирротина, $(\text{Na}_{5.45}\text{K}_{1.06}\text{Ca}_{0.84}\text{Mg}_{0.17})[\text{Al}_{8.19}\text{Fe}_{0.01}\text{Si}_{27.72}\text{O}_{72}] \cdot 25.78\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для цеолита баррерита или ряд составов Ca_5Zn_3 - Ca_3Zn - CaZn - CaZn_2 - CaZn_3 - CaZn_5 - CaZn_{11} - CaZn_{13} для интерметаллидов.

В модели используются предположения:

- 1 Эквивалентность температуры и средней энергии, т.е. математически – их пропорциональность с коэффициентом пропорциональности k_B .
- 2 Равенство всех слагаемых полной энергии между собой.

Второе предположение прямо вытекает из первого. Это принципиальный момент доквантового периода развития учения о теплоте.

Модель применима практически для всех веществ при температурах, когда перестают сказываться квантовые эффекты. Для разных веществ эти температуры различны. Они зависят от характеристической температуры колебаний атомов. Например, для кристаллического аргона значение теплоёмкости $2,5R$ достигается уже при температуре 35 К (аргон плавится при 83,9 К), а для алмаза – только при 900 К.

Модель используется для оценки значения теплоёмкости веществ при повышенных температурах. Например, для теплофизических расчётов металлов, сплавов и огнеупорных материалов при температурах выше 1500 К в подавляющем большинстве случаев с достаточной точностью можно использовать значение $3R \approx 25$ Дж/ср.г.-ат·К. В середине XIX века эта модель (в варианте закона Дюлонга-Пти) использовалась для экспериментального определения атомной массы элементов. Значение этого факта становится понятным, если вспомнить, что за основополагающий принцип при построении периодической системы элементов Д.И. Менделеев взял именно атомные массы элементов, часть из которых была определена с использованием закона Дюлонга-Пти. Пересчёт на один моль осцилляторов необходим для совместного обсуждения результатов применения классической модели и квантовых моделей, где расчёты проводятся по табулированным функциям (к примеру, таблицы интегральных функций Дебая и Тарасова), нормированным на один моль квантовых осцилляторов. Кроме того, сравнение величин среднего грамм-атома двух веществ с разным количеством атомов в молекуле даёт представление о соотношении их теплоёмкостей на единицу массы. Например, если мы проводим измерения теплоёмкости соединения LiInSe_2 на дифференциальном сканирующем калориметре и собираемся калибровать температурную зависимость чувствительности по теплоёмкости корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, стандартное вещество для термодинамических измерений), то очень важно использовать образцы с близкими значениями теплоёмкости. Средний грамм-атом корунда равен примерно 20, а средний грамм-атом LiInSe_2 – 70. Для наиболее эффективного использования эталона корунда

при калибровке следует взять массу стандартного образца примерно втрое меньше массы измеряемого образца LiInSe_2 .

Недостатки модели: На момент появления и интенсивного использования классической модели теплоёмкости в форме закона Дюлонга-Пти эксперименты по измерению теплоёмкости проводились в основном при температурах выше комнатной. Это область, где для большинства твёрдых тел квантовые эффекты в колебаниях атомов уже не проявляются. По мере развития криогенной техники всё чаще стало обнаруживаться, что теплоёмкость твёрдых тел меняется с температурой: при понижении температуры теплоёмкость уменьшается. Вывод о постоянстве теплоёмкости, следующий из классической модели, оказался ошибочным.

Значение модели: Величина теплоёмкости $3R$ на средний грамм-атом, предсказываемая классической моделью теплоёмкости, является пределом, к которому асимптотически стремится значение теплоёмкости в любой квантовой модели. Во всех более поздних моделях теплоёмкости количество осцилляторов и/или колебательных мод не выводится, а постулируется. Она является исходным предположением, а не результатом использования модели. Предельное значение $3R$ на средний грамм-атом – это условие нормировки для всех последующих квантовых моделей.

1.3. Модель Эйнштейна

Разработка моделей, в которых теплоёмкость зависит от температуры, началась после создания квантовой теории. Для количественного описания температурной зависимости теплоёмкости квантовая теория применяется к тепловым колебаниям атомов в твёрдом теле. По аналогии с классической теорией, где каждый атом колеблется вокруг положения равновесия, а полная энергия твёрдого тела является суммой вкладов от всех атомов как индивидуальных осцилляторов, в модели Эйнштейна [2] атомы в кристаллической решётке рассматриваются как изолированные (не взаимодействующие друг с другом) идентичные квантовые осцилляторы с энергией

$$E = h\nu\left(\frac{1}{2} + n\right), \quad (1-08)$$

где h - постоянная Планка, ν - частота колебания осциллятора, n - целое число, номер уровня энергии. Вероятность обнаружения осциллятора на i -м энергетическом уровне зависит от энергии этого уровня согласно статистике Больцмана:

$$w_i = A e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (1-09)$$

где A – нормирующий коэффициент, обеспечивающий выполнение равенства

$$\sum_{i=0}^{\infty} w_i = 1. \quad (1-10)$$

Суммирование ведётся по всем возможным состояниям системы, в случае квантового осциллятора – от нуля до бесконечности. Среднее значение энергии осциллятора определяется по общей формуле для расчёта среднего значения

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} E_i w_i}{\sum_{i=0}^{\infty} w_i} = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}} \right). \quad (1-11)$$

Для удобства расчётов примем обозначение

$$x = \frac{h\nu}{k_B T}. \quad (1-12)$$

Среднее значение n рассчитывается с использованием соотношения

$$\frac{\sum_{i=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-nx}} = -\frac{d}{dx} \ln \sum_{i=0}^{\infty} e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{e^x - 1}. \quad (1-13)$$

Таким образом, зависимость энергии квантового осциллятора от температуры описывается формулой

$$\langle E \rangle = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right). \quad (1-14)$$

В твёрдом теле, как и в случае классического осциллятора, атом совершает колебательные движения в трёх независимых направлениях, и полная энергия всего кристалла, содержащего моль атомов, составляет

$$\langle U \rangle = 3N_A h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right). \quad (1-15)$$

Теплоёмкость кристалла составляет

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}. \quad (1-16)$$

Если сделать замену

$$\Theta_E = \frac{h\nu}{k_B}, \quad (1-17)$$

где Θ_E имеет размерность температуры и называется характеристической температурой Эйнштейна, то температурная зависимость теплоёмкости твёрдого тела принимает вид универсальной зависимости

$$C_V = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2}. \quad (1-18)$$

При высоких температурах ($\Theta_E \ll T$) теплоёмкость в модели Эйнштейна асимптотически стремится к значению $3R$, что соответствует классическому значению. При низких температурах ($\Theta_E \gg T$) теплоёмкость зависит от температуры приблизительно как

$$C_V \approx Ae^{\frac{\Theta_E}{T}}. \quad (1-19)$$

Модель Эйнштейна была первой из квантовых моделей теплоёмкости, и главный её результат заключался в демонстрации того, что именно квантовые эффекты ответственны за изменение теплоёмкости с температурой. Однако сам вид температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел при низких температурах был предсказан неверно. Эксперименты показали, что теплоёмкость кристаллов растёт с температурой медленнее, чем по экспоненциальному закону. Для исправления ситуации Нернст и Линдеманн предложили использовать вариант с двумя слагаемыми, [3], [4 с.54]:

$$C_V = \frac{3}{2}R \left[\left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} + \left(\frac{2h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{2h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{2h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2} \right]. \quad (1-20)$$

Здесь вместо одного значения характеристической температуры используются два значения, различающихся по величине в два раза. Модель не имеет физического смысла, но при самых низких температурах уменьшает скорость роста теплоёмкости. Это было важно для практических целей, для более адекватной аппроксимации экспериментальных данных Нернста и Линдемманна. Окончательно проблема несоответствия экспоненциального роста теплоёмкости в предсказаниях на основе квантовой теории и более умеренного роста в экспериментальных результатах была решена после создания теории теплоёмкости Дебая.

В модели Эйнштейна используются предположения:

- 1 Все атомы одинаковы и колеблются с одинаковой частотой независимо друг от друга.
- 2 Энергия колебаний атомов квантуется, и при самых низких температурах колебания не возбуждены.
- 3 Полное количество колебаний атомов нормируется таким образом, чтобы в пределе высоких температур результат соответствовал результату классической теории.

В том виде, в котором она была создана Эйнштейном, **модель не применима** ни к одному из известных на данный момент твёрдых тел.

Модель используется только в качестве вспомогательной для аппроксимации отдельных вкладов в теплоёмкость веществ, имеющих аномалии в области низких температур. Поскольку дебаевская модель теплоёмкости предсказывает степень зависимости теплоёмкости от температуры не выше кубической, то для интерполяции и экстраполяции к нулю теплоёмкости на низкотемпературных участках с $\frac{d \ln C}{d \ln T} > 3$ эйнштейновская модель оказывается очень полезной.

Недостатки модели: Модель Эйнштейна не имеет возможностей для её модификации, которые позволили бы изменить низкотемпературную зависимость $C(T)$ с экспоненциальной на степенную. Попытки устранить недостатки модели Эйнштейна привели к созданию моделей Борна – фон Кармана и Дебая.

Значение модели: Сама по себе модель Эйнштейна очень проста по предположениям и математической форме. Она имеет аналитический вид, что позволяет легко использовать её для расчётов на компьютере. Кроме того, только модель Эйнштейна даёт обоснование и формулу для аппроксимации теплоёмкости на интервалах температур, где при отсутствии фазовых переходов теплоёмкость растёт с температурой по степенному закону выше кубического. В настоящее время разработаны несколько вариантов программ для аппроксимации экспериментальной теплоёмкости веществ со сложным фононным спектром, использующих суммы нескольких функций Дебая и Эйнштейна с различающимися характеристическими температурами и нормирующими множителями.

1.4. Модель Борна-Кармана

Попытка избавиться от слишком очевидных упрощений в эйнштейновской модели колебательной теплоёмкости твёрдых тел была предпринята Борном и Карманом (M. Born и Th.v. Kármán) в 1912 г [5]. Работа была основана на анализе колебаний, существующих в бесконечных цепях, одномерных и трёхмерных, из точечных масс, соединённых между собой пружинками. Эти цепи рассматривались как модель колеблющихся атомов в узлах кристаллической решётки. Вся работа содержала несколько этапов рассмотрения модели (от простого к сложному), но в конечном счёте получались несчитаемые суммы и неберущиеся интегралы. Окончательное выражение для теплоёмкости выводилось на основании значительных упрощений и сравнивалось с формулами Эйнштейна и Нернста-Линдемманна. Поскольку ни сама формула теплоёмкости Борна-Кармана, ни тем более промежуточные выражения в настоящее время применения не нашли, при изложении модели все промежуточные выкладки будут опущены, а само изложение будет существенно сокращено.

Анализ колебаний атомов в твёрдом теле начинается с простейшей модели колебаний, решаемой методами аналитической механики. В бесконечной одномерной цепочке из атомов массы m , отстоящих друг от друга на расстоянии a , и соединённых пружинками жёсткости k , возможны колебания с частотами

$$\nu = \nu_0 \sin \frac{\varphi}{2}, \quad (1-21)$$

где

$$\nu_0 = 2\sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1-22)$$

и φ связано с длиной волны λ соотношением

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda}. \quad (1-23)$$

Длина волны колебаний представляет собой целое число n межатомных расстояний:

$$\lambda = n a. \quad (1-24)$$

Переходя на следующем этапе изложения модели к рассмотрению трёхмерной решётки из атомов, Борн и Карман используют уже методы механики сплошной среды и заменяют конечные разности на дифференцирование по трём независимым направлениям. Приводятся соотношения для упругих постоянных.

При анализе дисперсионных соотношений для трёхмерного случая рассматриваются продольные и поперечные волны по всем трём направлениям.

Полученные соотношения сравниваются с оптическими свойствами трёх кристаллических фаз: NaCl, KCl и CaF₂. Рассматривается случай решётки с атомами двух типов, с массами m_1 и m_2 . В этом случае используется эффективная масса

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right). \quad (1-25)$$

Для такой решётки показано существование энергетической щели между акустической и оптической ветвями. Частота акустических колебаний растёт пропорционально синусу длины волны (см. ф-лу 21). Этот результат оказался востребованным в более поздних моделях, в частности, в модели Киффер.

Каждое акустическое колебание можно охарактеризовать индивидуальным номером n , и каждый атом одновременно может участвовать во всех колебаниях, т.е. его движение можно разложить на сумму отдельных колебаний, линейно независимых. Энергия всех колеблющихся атомов в квадратичной форме представляется в виде суммы произведений слагаемых скоростей и смещений. В силу линейной независимости колебаний для интеграла по φ из формулы (23) выполняется соотношение

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} 2(1 - \cos \varphi) \cos(n_1 - n_2) d\varphi = \begin{cases} 2 & \text{для } n_1 = n_2 \\ -1 & \text{для } |n_1 - n_2| = 1 \\ 0 & \text{для остальных} \end{cases} \quad (1-26)$$

Суммирование по колебаниям заменяется на интегрирование по частоте φ , приводя в одномерном случае к выражению для энергии низкоэнергетических колебаний

$$U = R \frac{h\nu_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin \frac{\varphi}{2}}{e^{\frac{h\nu_0}{k_B T} \sin \frac{\varphi}{2}} - 1} d\varphi. \quad (1-27)$$

В случае трёхмерной решётки колеблющихся атомов полная энергия кристалла представляет собой сумму энергий колебаний как продольных, так и поперечных по каждому из направлений:

$$U = R \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_j \iiint \frac{h\nu_j}{e^{\frac{h\nu_j}{k_B T}} - 1} d\varphi d\psi d\chi. \quad (1-28)$$

В силу целого ряда соображений расчёты полной энергии кристалла как суммы отдельных колебаний можно заменить на интегрирование по частоте колебаний по аналогии с формулой (27)

$$U = 3R \frac{3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \frac{h\nu_0 \sin \frac{\omega}{2}}{e^{\frac{h\nu_0 \sin \frac{\omega}{2}}{k_B T}} - 1} \omega^2 d\omega \quad (1-29)$$

Окончательное уравнение для теплоёмкости получается дифференцированием энергии по температуре

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3R \frac{3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \frac{\left(\frac{h\nu_0 \sin \frac{\omega}{2}}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{h\nu_0 \sin \frac{\omega}{2}}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu_0 \sin \frac{\omega}{2}}{k_B T}} - 1 \right)^2} \omega^2 d\omega \quad (1-30)$$

В оригинальной работе Борна-Кармана было показано, что температурная зависимость теплоёмкости, описываемая такой формулой, лежит между теплоёмкостями, описываемыми формулами Эйнштейна и Нернста-Линдеманна (рис. 1-1). Это явилось основным результатом.

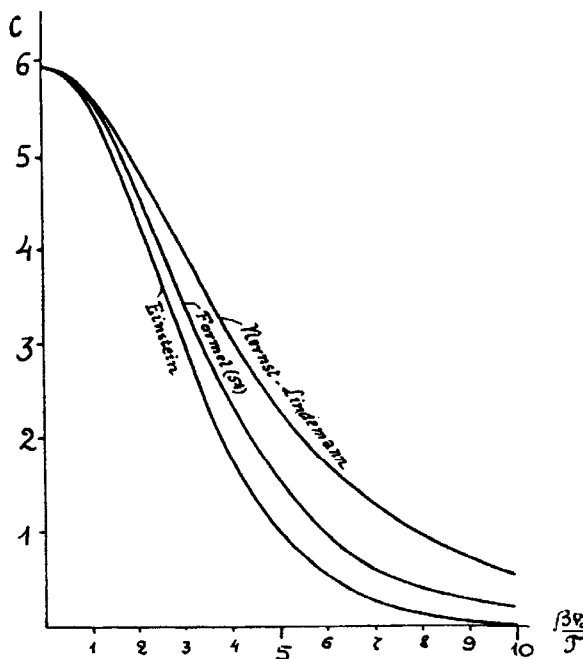


Рис. 1-1. Зависимость теплоёмкости от безразмерного параметра, эквивалентного отношению характеристической температуры к температуре согласно формул Эйнштейна, Борна-Кармана и Нернста-Линдеманна. Рисунок из работы [5].

Разработанная Борном и Карманом модель объясняла, как в рамках квантовой теории можно уменьшить скорость температурного роста теплоёмкости при самых низких температурах. Тем не менее, предсказываемая температурная зависимость теплоёмкости по-прежнему не соответствовала известным на тот момент экспериментальным данным.

В модели Борна-Кармана используются предположения:

- 1 Атомы одновременно участвуют во всех возможных акустических колебаниях, и движение каждого атома раскладывается по составляющим индивидуальным колебаниям.
- 2 Энергия каждого из колебаний в системе атомов квантуется.
- 3 Полное количество колебаний атомов нормируется таким образом, чтобы в пределе высоких температур результат соответствовал результату классической теории.
- 4 Из-за сложности расчётов в многомерной системе атомов используются очень существенные упрощения. Математический вывод в модели не является строгим.

Фактически модель Борна-Кармана была попыткой обосновать замену одной фиксированной частоты в формуле Эйнштейна на некий спектр частот, обеспечивающий более плавный рост теплоёмкости от температуры по сравнению с экспоненциальным.

Модель не используется в настоящее время и, возможно, никогда не использовалась. По крайней мере, никаких следов в современной литературе об использовании уравнения Борна-Кармана для аппроксимации температурной зависимости теплоёмкости найти не удалось.

Недостатки модели: Модель Борна-Кармана существенно сложнее модели Эйнштейна, поскольку требует численного интегрирования. В то же время она, так же как и модель Эйнштейна, является однопараметрической моделью, то есть масштабированием по температуре может быть приведена к универсальной зависимости $C(T)$. При низких температурах она предсказывает почти экспоненциальную зависимость теплоёмкости от температуры, близкую к модели Эйнштейна, хотя и слегка подкорректированную в сторону уменьшения скорости роста.

Оценивая значение модели Борна-Кармана, следует разделять её роль для экспериментаторов и теоретиков. Для эксперимента модель Борна-Кармана была исходно неэффективна даже по сравнению с моделью Эйнштейна. Она была опубликована почти одновременно с моделью Дебая, которая как раз и оказалась наиболее адекватным инструментом для теоретических и практических применений в термодинамике и теплофизике. Для теоретической физики модель Борна-Кармана оказалась важна оригинальностью подхода и использованием граничных условий. Схожие методы были использованы позднее Блохом при разработке теории движения электронов в периодическом поле кристалла. В главе 4-й, однако, будет показано, что ещё в монографии Лагранжа по аналитической механике, опубликованной почти на век с четвертью ранее модели Борна и Кармана, были использованы те же самые граничные условия.

Интересно, что в современном изложении модели Дебая (см. ниже) очень часто используется не теория упругости, как это было проделано Дебаем в оригинале, а атомарная теория, на основе которой создавалась модель Борна-Кармана. Однако в ходе упрощений (поскольку точное аналитическое решение колебаний трёхмерной решётки по-прежнему не получено) вместо варианта Борна и фон-Кармана подаётся результат, строго полученный Дебаем с использованием теории упругости.

1.5. Модель Дебая

Колебательная энергия твёрдого тела складывается не только из индивидуальных вкладов изолированных атомов, независимо колеблющихся каждый возле своей точки равновесия с высокой частотой, как это рассматривалось в модели Эйнштейна, но и из низкоэнергетичных (низкочастотных) коллективных колебаний, при которых смещения атомов друг относительно друга невелики. Это соображение было положено П. Дебаем в основу его квантовой модели теплоёмкости [6]. Все расчёты колебаний в твёрдом теле проводились исходя из результатов, полученных в рамках теории упругости. Атомная структура твёрдого тела даже не упоминается. Для твёрдого тела объёмом V число собственных колебаний, частоты которых не превышают предельного значения ν , составляет

$$n = \nu^3 VF. \quad (1-31)$$

Здесь F – величина, характеризующая упругие свойства твёрдого тела:

$$F = \frac{4\pi}{3} (\rho K)^{3/2} \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)^{3/2}}{3(1-2\sigma)^{3/2}} \right) + \left(\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right], \quad (1-32)$$

где ρ – плотность, K – коэффициент всестороннего сжатия и σ – коэффициент Пуассона. Максимальное число собственных колебаний в твёрдом теле, содержащем N атомов, составляет $3N$ (условие нормировки). Соответственно, в таком твёрдом теле максимальное значение частоты собственных колебаний (ν_m) определяется из уравнения (31):

$$3N = \nu_m^3 VF, \quad (1-33)$$

$$\nu_m = (3N/VF)^{1/3}. \quad (1-34)$$

Спектральная плотность колебаний определяется дифференцированием уравнения (31):

$$dn = 3VF \nu^2 d\nu. \quad (1-35)$$

Воспользовавшись значением

$$VF = 3N v_m^{-3} \quad (1-36)$$

из уравнения (33), получаем

$$dn = \frac{9N}{v_m^3} v^2 dv. \quad (1-37)$$

Спектральная плотность энергии:

$$dE = \frac{9N}{v_m^3} E(v) v^2 dv. \quad (1-38)$$

Используя формулу Планка для энергии колебания с частотой ν

$$E(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}, \quad (1-39)$$

получаем выражение для полной энергии тепловых колебаний в твёрдом теле:

$$U = \frac{9N}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu. \quad (1-40)$$

Дальнейшее рассмотрение упрощается, если ввести два новых обозначения: константу, характеристическую температуру (температуру Дебая)

$$\Theta_D = h v_m / k_B \quad (1-41)$$

и переменную

$$x = h\nu / k_B T, \quad (1-42)$$

по которой ведётся интегрирование:

$$U = 9RT \frac{T^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (1-43)$$

Теплоёмкость рассчитывается дифференцированием уравнения (43):

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 9R \left(4 \frac{T^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta_D}{T} \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right). \quad (1-44)$$

При низких температурах ($T \rightarrow 0$) верхний предел интеграла стремится к бесконечности ($\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty$), подынтегральное выражение с ростом x стремится к нулю. В этом случае замена интегрирования с переменным верхим пределом на интегрирование от нуля до бесконечности не вносит большой ошибки, и сам интеграл с большой точностью можно принять за константу:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (1-45)$$

Второе слагаемое в формуле (44) при низких температурах стремится к нулю, поскольку

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{e^x - 1} = 0. \quad (1-46)$$

Таким образом, модель Дебая предсказывает, что при самых низких температурах теплоёмкость растёт пропорционально кубу температуры, поскольку формула (44) принимает вид

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \frac{T^3}{\Theta_D^3}. \quad (1-47)$$

При высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) верхний предел интегрирования в формуле (44) – очень малая величина ($\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow 0$). Знаменатель, содержащий экспоненту с показателем степени, стремящимся к нулю, можно разложить в ряд

$$e^x - 1 = x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots \approx x \quad (1-48)$$

и без потери точности сократить дробь в подынтегральном выражении

$$\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \frac{\Theta_D^3}{T^3}. \quad (1-49)$$

Используя разложение (48) для второго слагаемого в формуле (44), получаем

$$C_V = 9R \left(4 \cdot \frac{1}{3} - 1 \right) = 3R. \quad (1-50)$$

Таким образом, при высоких температурах предсказываемые моделью Дебая результаты соответствуют результатам расчётов теплоёмкости в рамках модели классической статистической физики (формула 6).

Выражение (44) не совсем удобно для практического применения, поскольку состоит из двух частей: (1) интеграла, который не берётся аналитически, и (2) сравнительно простой аналитической дроби. Методом интегрирования по частям это выражение упрощается до одного интеграла. Общая формула интегрирования по частям:

$$\int d(fv) = \int f dv + \int v df \quad (1-51)$$

Для функций

$$f = x^4; v = \frac{1}{e^x - 1} \quad (1-52)$$

уравнение (51) имеет вид

$$\int d\left(\frac{x^4}{e^x - 1}\right) = -\int \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + 4 \int \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (1-53)$$

Если переписать уравнение (44) в виде

$$C_V = 9R \frac{T^3}{\Theta_D^3} \left(4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta_D^4}{T^4} \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right), \quad (1-54)$$

то из сравнения его с уравнением (53) видно, что сумма в скобках может быть заменена на один интеграл:

$$C_V = 9R \frac{T^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1-55)$$

В это выражение входят только три размерные величины: одна константа (R – универсальная газовая постоянная с размерностью теплоёмкости), один внешний параметр (T – температура) и один параметр, характеризующий колебательный спектр твёрдого тела (Θ_D) с размерностью температуры. Самое важное для калориметрии практическое следствие из модели Дебая заключается в том, что внешний параметр T и характеристическая температура Θ_D входят в

выражение для теплоёмкости только в виде безразмерного отношения $t = \frac{T}{\Theta_D}$.

Если вместо термодинамической температуры использовать приведённую температуру (делённую на характеристическую температуру Дебая, значение которой для каждого вещества своё), то теплоёмкость всех веществ должна соответствовать универсальной зависимости

$$\frac{C_V}{3R} = 3t^3 \int_0^{1/t} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (1-56)$$

Расчёты значений интеграла в правой части уравнения (56), представляют, однако, серьёзные трудности. Для практического использования результатов модели Дебая используют табулированные значения всей функции, стоящей в правой части уравнения (56), её ещё называют функцией Дебая. На рисунке 1-2 показана теплоёмкость алмаза, кремния и германия как функция приведённой температуры.

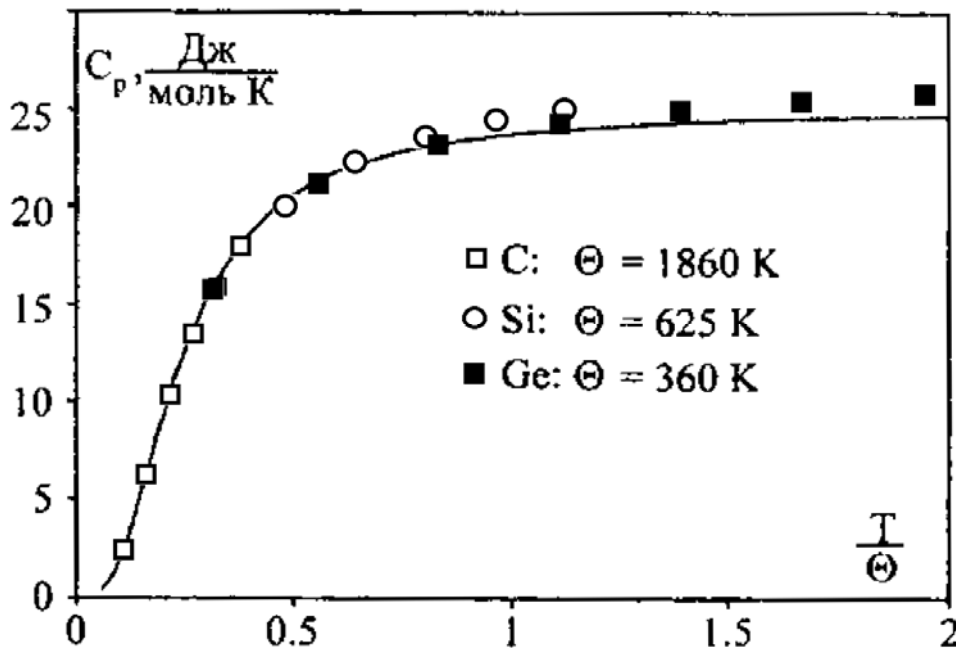


Рис. 1-2. Зависимость теплоёмкости от приведённой температуры для трёх изоструктурных фаз.

В модели Дебая используются предположения:

- 1 Твёрдое тело представляет собой упругий континуум, в котором возможны колебания.
- 2 Энергия каждого из колебаний квантуется.
- 3 Полное количество колебаний в твёрдом теле нормируется таким образом, чтобы в пределе высоких температур результат соответствовал результату классической теории.
- 4 Количество колебаний пропорционально кубу частоты.

Модель используется в настоящее время для объяснения тепловых свойств твёрдых тел, включая, например, связь теплоёмкости с термическим расширением.

Недостатки модели: Модель Дебая – однопараметрическая, основанная на строго заданном виде колебательного спектра. Модель оказалась наиболее эффективной в применении к гомодесмическим твёрдым телам, т.е., высокосимметричным кристаллам с одним типом атомов (металлы, p -элементы со структурой алмаза). Для гетеродесмических твёрдых тел, т.е. многоатомных низкосимметричных твёрдых тел, температурная зависимость теплоёмкости существенно отклоняется от дебаевской модели. Наиболее существенные расхождения имеют место на органических молекулярных кристаллах и полимерах.

Значение модели: Модель Дебая – основа современных представлений о колебательной теплоёмкости твёрдых тел. Более поздние модели (Тарасова и Киффер) основаны на модификациях фононного спектра с целью подогнать рассчитанные на его основе значения теплоёмкости под экспериментальную температурную зависимость.

1.6. Модель Тарасова

Большинство твёрдых тел являются не гомодесмическими, а гетеродесмическими. Их нельзя рассматривать как изотропный упругий континуум. Колебательный спектр такого твёрдого тела отличается от спектра, который использовал Дебай для вывода своей интерполяционной формулы теплоёмкости. Понижая размерность упругого континуума, В.В. Тарасов рассмотрел двумерный и одномерный варианты [7-9]. Энергия твёрдого упругого континуума размерности m равняется

$$U_m = 3mR \frac{T^{m+1}}{\Theta_m^m} \int_0^{\Theta_m/T} \frac{x^m}{e^x - 1} dx, \quad (1-57)$$

а теплоёмкость

$$C_m = \frac{dU}{dT} = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\Theta_m} \right)^m \int_0^{\Theta_m/T} \frac{x^m}{e^x - 1} dx - 3mR \frac{\Theta_m}{T} \frac{1}{e^{\Theta_m/T} - 1}. \quad (1-58)$$

Для трёхмерного случая ($m = 3$) уравнение для энергии тепловых колебаний (57) полностью соответствует аналогичному выражению (43) в модели Дебая, а формула (58) для теплоёмкости – соответственно формуле (44). Как и в трёхмерном случае, выражения для энергии и теплоёмкости цепочечных и слоистых структур не представимы в виде формулы, которую можно было бы непосредственно посчитать. Интегралы приходится интегрировать численно, и для последующего использования представлять их в виде таблиц. В предельном

случае низких температур температурная зависимость теплоёмкости даётся выражениями

$$C_1 = \pi^2 R \frac{T}{\Theta_1}, \quad (1-59a)$$

$$C_2 = 43.272R \frac{T^2}{\Theta_2^2}, \quad (1-59б)$$

$$C_3 = \frac{12}{5} \pi^4 R \frac{T^3}{\Theta_3^3}, \quad (1-59в)$$

а в предельном случае высоких температур все три варианта теплоёмкости имеют одно и то же значение - $3R$, в полном соответствии с законом Дюлонга-Пти.

Однако, реальные твёрдые тела представляют собой всё-таки трёхмерные объекты, даже если они рассматриваются как слоистые или цепочечные. В этом случае энергия взаимодействия между низкоразмерными элементами структуры оказывается намного ниже, чем между атомами внутри цепочки или слоя. В ходе дальнейшей разработки своего подхода Тарасов попытался учесть взаимодействие между цепочками и слоями. Окончательный вариант модели был подробно изложен в работе [10]. Здесь будет приведено только краткое изложение основных положений и выводов модели.

Энергия взаимодействия между одномерными цепями была учтена следующим образом. Самые низкоэнергетичные колебания в "цепочечном" твёрдом теле, от нуля до какой-то граничной частоты ν_1 , имеют такую же спектральную плотность, как и в модели Дебая, соответствующую изотропному упругому континууму. Колебания с частотой выше ν_1 имеются только в самих цепях, и их спектральная плотность равна константе на интервале от ν_1 до предельного значения ν_{\max} . Вся колебательная энергия представляется в виде суммы двух вкладов, одномерного тарасовского и трёхмерного дебаевского:

$$U_{1(3)} = \frac{3N_1}{\nu_{\max} - \nu_1} \int_{\nu_1}^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} d\nu + \frac{9N_2}{\nu_1^3} \int_0^{\nu_1} \frac{h\nu^3}{e^{kT} - 1} d\nu, \quad (1-60)$$

где N_1 - полное количество колебаний в высокоэнергетичной части спектра, которая приходится на внутренние колебания цепочек, а N_2 - в низкоэнергетической части спектра, соответствующей взаимодействию между цепочками. Полное количество колебаний нормируется так, чтобы в пределе высоких температур выходить на закон Дюлонга-Пти:

$$N_1 + N_2 = 3N. \quad (1-61)$$

После преобразований температурная зависимость теплоёмкости взаимодействующих цепей (одномерная подсистема трёхмерного континуума) принимает вид

$$C_{1(3)} = C_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \left[C_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - C_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) \right], \quad (1-62)$$

где C_i обозначают температурные зависимости теплоёмкости по формулам (58). В предельном случае низких температур в соответствии с (59а) имеем

$$C_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) = \frac{\Theta_3}{\Theta_1} C_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right), \quad (1-63)$$

и теплоёмкость переходит к кубической зависимости от температуры, соответствующей дебаевской модели

$$C_{1(3)} = \frac{\Theta_3}{\Theta_1} C_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) = \frac{12}{5} \pi^4 R \frac{T^3}{\Theta_1 \Theta_3^2}. \quad (1-64)$$

В пределе высоких температур выражение (62) стремится к значению $3R$, в полном соответствии с законом Дюлонга-Пти. Аналогичные соображения и расчёты для взаимодействующих слоёв дают следующее выражение теплоёмкости :

$$C_{2(3)} = C_2\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) - \frac{\Theta_3^2}{\Theta_2^2} \left[C_2\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - C_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) \right]. \quad (1-65)$$

В пределе низких температур это выражение переходит в

$$C_{2(3)} = \frac{\Theta_3^2}{\Theta_2^2} C_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) = \frac{12}{5} \pi^4 R \frac{T^3}{\Theta_2^2 \Theta_3}, \quad (1-66)$$

а в пределе высоких - опять $3R$.

В модели Тарасова используются предположения:

- 1 Твёрдое тело представляет собой анизотропный упругий континуум, колебательный спектр которого разделяется на две части, низкоэнергетическую и высокоэнергетическую.
- 2 Низкоэнергетическая часть спектра соответствует колебательному спектру дебаевской модели и лимитируется первым значением граничной частоты.
- 3 Высокоэнергетическая часть спектра имеет постоянную спектральную плотность для одномерных структур (цепочек) и линейно растущую по частоте

для двумерных структур (слоёв). Эта часть спектра начинается от первого значения граничной частоты и заканчивается вторым значением граничной частоты.

4 Энергия каждого из колебаний квантуется.

5 Полное количество колебаний атомов нормируется таким образом, чтобы в пределе высоких температур результат соответствовал результату классической теории.

6 Предполагается линейный закон дисперсии.

Модель используется для аппроксимации температурной зависимости полимеров и высокомолекулярных органических соединений, чья теплоёмкость растёт с температурой линейно на большом интервале температур. На математическом аппарате модели Тарасова основана база данных по теплоёмкости полимеров, разрабатываемая с 1975 г Б. Вундерлихом [11] и поддерживаемая в настоящее время профессором М. Пыдой (Marek Pyda). База данных называется ATHAS (Advanced Thermal Analysis System) и доступна в интернете (<http://athas.prz.rzeszow.pl>). Расчёты теплоёмкости в рамках этой базы данных проводятся по специально созданной программе, описанной в [12]. Очень важное достоинство модели - её двухпараметричность. Это позволяет, во-первых, повышать точность аппроксимации по сравнению с однопараметрическими моделями, а во-вторых, анализировать зависимость параметров модели от состава и структуры полимеров.

Недостатки модели: Модель Тарасова была предложена впервые в середине 40-х годов и разрабатывалась на протяжении, по крайней мере, ещё 10 лет, однако широкого распространения, за исключением работ В. Wunderlich'a, не получила. Для этого есть несколько причин, в том числе субъективных. Во-первых, на момент появления теории основные калориметрические эксперименты проводились с использованием жидкого азота как хладагента (температура кипения 77 К, первые экспериментальные точки измеряются начиная примерно с 85 К). Нижний предел области измерений можно было понизить до 65 К при использовании твёрдого азота (непрерывной откачкой паров) или до 25 К при использовании жидкого водорода. Исходно Тарасов разрабатывал свою модель только для невзаимодействующих слоистых или цепочечных структур (формула 1-58 с $m = 1$ и 2). Например, для проверки применимости формулы к слоистым структурам он использовал данные по теплоёмкости для температур начиная с 14,2 К для $MnCl_2$, 53,2 К для $FeCl_2$, 53,6 К для $MgCl_2$. При этом использовались не все данные и не во всём температурном диапазоне, известные к тому времени. Например, для $FeCl_2$ данные при более низких температурах отечественных авторов не учитывались, поскольку они показали наличие магнитного фазового перехода. Это означает, что теплоёмкость, использованная для демонстрации "прекрасного совпадения теории и опыта", была не чисто колебательной, а содержала магнитный вклад. Позднее, после получения большого количества данных о теплоёмкости слоистых и цепочечных структур, выяснилось, что при самых низких температурах все они демонстрируют кубическую (дебаевскую) зависимость, а не линейную или квадратичную. Именно после этого Тарасов модифицировал теорию, предположив составной колебатель-

ный спектр из двух частей, и приведя результирующую формулу для теплоёмкости к виду комбинации двух вкладов, трёхмерного дебаевского и низкоразмерного своего. И новые формулы снова прекрасно описывали экспериментальные данные по теплоёмкости. Такая "гибкость" теории наверняка должна была производить негативное впечатление на специалистов-современников. Более того, позже оказалось, что для слюд, самых что ни на есть слоистых структур, отклонения от дебаевской модели имеют место не только при средних температурах, но и при самых низких. По этой причине аппроксимация теплоёмкости к абсолютному нулю проводится не по кубической зависимости, а по квадратичной.

Во-вторых, оценка самим автором эффективности своей теории со временем менялась не в лучшую сторону. Например, в работе 1950 г. [10] приведён рисунок 5 с результатами аппроксимации теплоёмкости As_2O_3 и V_2O_3 с указанием, "что для этих веществ прекрасно выполняется закон изменения теплоёмкости, даваемый нашей функцией C_1 " (формула 1-58 с $m = 1$). В работе 1955 г. [13] используется этот же самый рисунок, теперь под номером 1. Аппроксимирующая функция та же, параметры аппроксимации те же, но выводы уже другие: "теплоёмкость As_2O_3 и V_2O_3 вполне удовлетворительно описывается ранее предложенной функцией для цепных структур".

В-третьих, модель Тарасова предусматривает довольно сложную процедуру математической аппроксимации по сравнению с моделью Дебая: требуется аппроксимировать экспериментальные значения теплоёмкости на интервале температур суммой двух табулированных функций. При отсутствии вычислительной техники в 50-е годы эта работа была слишком трудоёмкой.

В четвёртых, в обосновании модели имеется очень сомнительный пункт. К примеру, для слоистых структур энергия связи между атомами внутри слоя гораздо больше, чем между слоями. При самых низких температурах будут возбуждены колебания вдоль оси, перпендикулярной слоям, т.е. между слоями, а не колебания вдоль слоёв. Это должно приводить к линейному росту теплоёмкости, а не квадратичному или кубическому. Аналогично возникают вопросы и к обоснованности одномерных колебаний в цепочечных структурах.

В пятых, модель Тарасова в авторском изложении была направлена на решение проблемы структура-свойство. Тарасов не только предсказывал, что цепочечные и слоистые соединения должны иметь теплоёмкости, меняющиеся соответственно по линейному и квадратичному закону. На основании температурной зависимости теплоёмкости он делал выводы о цепочечной или слоистой структуре твёрдых тел. Эта часть теории оказалась наименее продуктивной. По мере увеличения количества данных по теплоёмкости соединений с различным строением выяснилось, что достоверно установить связь анизотропии структуры с температурной зависимостью теплоёмкости не удаётся. В качестве примера можно привести результаты исследований природных цеолитов, каркасных алюмосиликатов. Структура их может быть очень разнообразна по причине многообразия вариантов образования каркаса. Среди природных цеолитов встречаются и изометричные (шабазит, анальцим), и субслоистые (гейландит, стильбит), и субцепочечные (натролит, морденит). Тем не менее, высокотемпе-

ратурные измерения дегидратированных цеолитов показали, что с точностью порядка 5 % их теплоёмкость аппроксимируется суммой теплоёмкостей составляющих окислов, и никаких достоверных свидетельств влияния анизотропии структуры на теплоёмкость цеолитов не установлено [14].

Значение модели: Модель Тарасова была первой успешной попыткой модифицировать модель Дебая с целью получить температурную зависимость теплоёмкости, существенно отличающуюся от дебаевской. Основой для модификации послужила размерность структуры твёрдого тела (изотропный каркас, слоистые структуры, кристаллические полимеры). Уже после завершения разработки модели Тарасова была предпринята ещё одна попытка разработать модель температурной зависимости теплоёмкости для одномерных систем на основе подхода Борна-Кармана [15]. Эту попытку следует признать неудачной во всех отношениях. Во-первых, уравнение для теплоёмкости было получено не для всей температурной области, а для сравнительно высоких температур (*moderately high temperatures*). Во-вторых, этой формулой, по-видимому, впоследствии никто не пользовался. Модели Тарасова повезло больше: в наше время она используется как составная часть фрактальной модели, которая будет обсуждаться ниже.

1.7. Модель Киффер

Причины отклонений температурной зависимости теплоёмкости минералов от модели Дебая были проанализированы в серии статей Сьюзан Киффер [16-20]. Среди основных источников расхождений теплоёмкости реальных минералов, и в первую очередь силикатов, от дебаевской модели Киффер выделила 1) анизотропию упругих свойств, 2) искажение акустических колебаний вблизи границ зоны Бриллюэна, 3) оптические колебания решётки с частотой, превышающей дебаевскую частоту и 4) оптические колебания с частотой гораздо меньше, чем дебаевская частота.

Анизотропию упругих свойств, по мнению Киффер, можно учесть, если представить колебательный спектр кристалла суперпозицией трёх (по числу осей в декартовых координатах) зависимостей плотности колебаний от частоты вместо одной. Каждая из этих зависимостей, в свою очередь, представляет собой функцию с двумя или тремя максимумами, поскольку для каждой из ветвей плотность колебаний имеет особенность на границе зоны Бриллюэна (дисперсионное соотношение вслед за моделью Борна-Кармана описывается синусоидой). Таким образом, для анизотропного кристалла, образованного атомами двух сортов, общее количество пиков на дисперсионной кривой может составлять от шести до девяти. К этому надо добавить область частот с постоянной плотностью колебаний - оптический континуум.

Для проведения точных расчётов теплоёмкости кристалла по предлагаемой модели необходимо сначала определиться с общим количеством пиков, затем определить их частоту (волновой вектор) и интенсивность. Затем надо определиться с дисперсионным соотношением, т.е. с зависимостью количества колебаний от частоты для каждого интервала частот между максимумами. Затем на-

до определиться с границами оптического континуума и его общей долей в колебательном спектре.

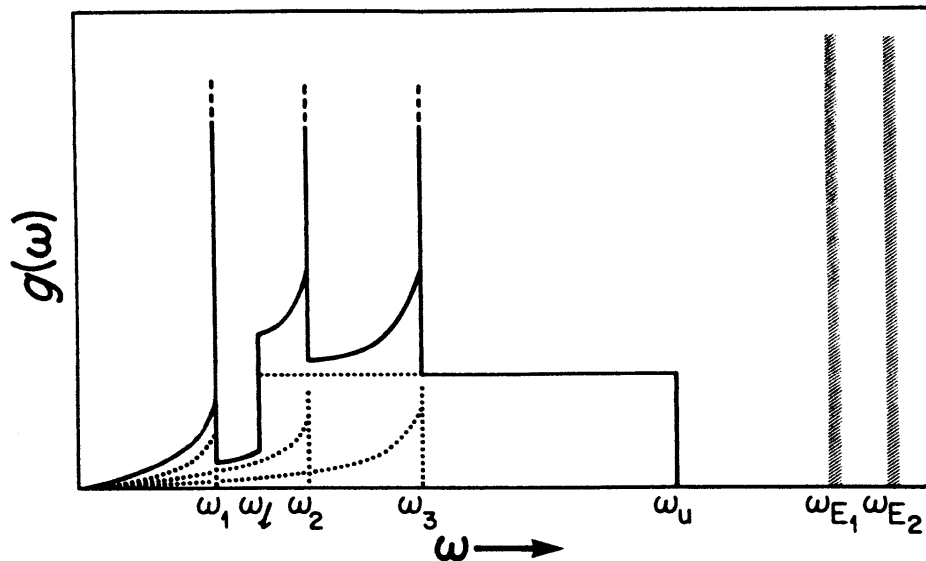


Рис. 1-3. Схематичный колебательный спектр

На рисунке 1-3 показан схематичный колебательный спектр с тремя максимумами в области акустических колебаний ($\omega_1, \omega_2, \omega_3$), оптический континуум на интервале частот от ω_L до ω_U , и две эйнштейновские моды на частотах ω_{E1} и ω_{E2} . После того, как все эти параметры будут заданы, можно проводить расчёт энергии кристалла с таким модельным спектром $g(\omega)$ по формуле

$$U = A \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega. \quad (1-67)$$

Приведённая формула в общем виде выглядит очень просто, но тут надо учитывать, что $g(\omega)$ представляет собой достаточно сложную функцию, которую невозможно масштабировать, как это было в случае с моделями Дебая или Тарасова. Там подынтегральное выражение было всегда одно и то же, менялся только верхний предел интегрирования. Здесь варьируются параметры подынтегральной функции.

Если бы подынтегральная функция представляла собой суперпозицию нескольких модельных спектров, наподобие эйнштейновских, дебаевских и тарасовских вкладов, то и результат этого интегрирования можно было бы выразить через сумму эйнштейновских, дебаевских и тарасовских интегралов, взятых с соответствующими коэффициентами. В этом случае модель Киффер представляла бы собой просто обоснование для аппроксимации температурной зависимости теплоёмкости суммой не только дебаевских и эйнштейновских вкладов, как это делалось ещё в 40-х годах прошлого века, но и с добавлением тарасовских вкладов. Однако, в модели специально оговаривается, что зависимость количества колебаний от частоты отличается от той, что использовали Дебай и Тарасов. Это исключает использование уже готовых результатов из моделей

предшественников и вынуждает нас каждый раз проводить численное интегрирование для каждого нового варианта колебательного спектра.

Численные данные о колебательном спектре кристалла, закладываемые в модель, должны быть получены из прямых измерений спектра ИК-поглощения исследуемого вещества. На рисунке 1-4 показаны результаты измерений ИК-спектров коэсита и стишовита (рис. 1а из [17]).

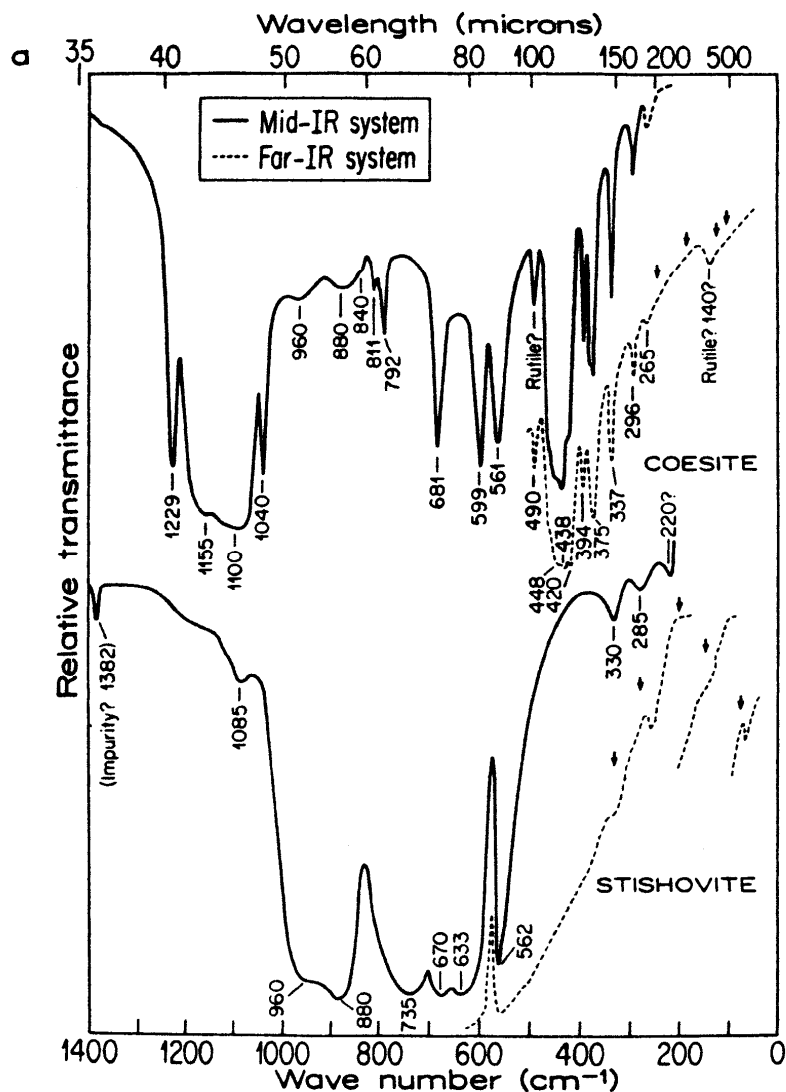


Рис. 1-4. ИК-спектры коэсита и стишовита

Такой экспериментальный спектр с большим количеством пиков надо привести к спектру, схожему с модельным на рис. 1-3. С другой стороны, модельный спектр можно менять, меняя одновременно параметры характеристических частот, так, чтобы это не изменило значений теплоёмкости, рассчитываемой по этому спектру.

В модели используются предположения:

- 1) Знание колебательного спектра твёрдого тела позволяет рассчитать его теплоёмкость;
- 2) Колебательный спектр реального кристалла представляет собой суперпозицию различных компонентов (колебания вдоль разных кристаллографических

осей различаются, колебания атомов разного сорта различаются, колебания с волновым вектром вблизи границ зоны Бриллюэна отличаются от колебаний с другими волновыми векторами и т.д.), для которых не существует какого-то единого универсального выражения. Каждый колебательный спектр индивидуален;

3) Колебательный спектр твёрдого тела может быть смоделирован по результатам спектроскопических измерений.

Модель применима для веществ, для которых известен колебательный спектр. Чем более точно известен спектр, тем более точно можно рассчитать значения теплоёмкости. Поскольку количество кристаллических фаз, для которых имеются достоверные данные об их колебательном спектре невелико, то модель Киффер широкого распространения не получила.

Модель используется главным образом в работах по термодинамике минералов. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, автор модели - признанный и авторитетный специалист в области наук о Земле. Во-вторых, в области наук о Земле из-за недостатка достоверных термодинамических данных очень часто приходится пользоваться какими-то оценочными и модельными значениями, и нестрогий характер модели Киффер не противоречит этой идеологии. Более того, при сравнении модели Киффер с другой приближённой моделью, Ми-Грюнайзена-Дебая, выяснилось, что модель Киффер более предпочтительна для расчёта термодинамических свойств кристаллических фаз [21].

В качестве примера успешного применения модели Киффер можно привести исследования гранатов состава $(Ca, Mg, Mn, Fe)_3(Al, Cr, Fe)_2Si_3O_{12}$ [22]. Двухвалентные катионы Ca, Mg, Mn и Fe имеют координационное число 12, трёхвалентные Al, Cr и Fe - 8. Все возможные сочетания этих двух- и трёхвалентных катионов дают двенадцать вариантов состава. Они приведены в таблице 1-2.

Таблица 1-2. Состав двенадцати гранатов и ссылки на экспериментальные данные по теплоёмкости, использованные для подгонки модели Киффер в работе [22].

Гранат	Состав	Экспериментальные данные по теплоёмкости
Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	[23-25]
Альмандин	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	[26]
Спессартин	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	
Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	[23]
Уваровит	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	
Андрадит	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	[27]
Кноррингит	$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$	
Кальдерит	$Mn_3Fe_2Si_3O_{12}$	

Скиагит	$\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Хохарит	$\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Марганцево-хромистый гранат	$\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Железо-хромистый гранат	$\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Полагая, что свойства этих изоструктурных соединений зависят только от состава, и приняв, что параметры межатомного взаимодействия в разных гранатах для одинаковых пар катион-кислород одинаковы, Ottonello с соавторами провели анализ закономерностей в изменениях энергетических параметров этого взаимодействия [22]. Состав колебательного спектра для всех соединений был принят одинаковым (количество колебаний разного вида и их доля в общем спектре), но с разными характеристическими частотами. Составив единую модель для всех 12-и гранатов, авторы проверили её на соответствие экспериментальным данным, которых оказалось немного, только для четырёх составов. Для пирропа, гроссуляра и андрадита расхождения между расчётными и экспериментальными значениями энтропии при 298,15 К составили около 2 %, для альмандина - 7 %. Такие расхождения выглядят вполне приемлемыми, но тут следует учесть, что параметры спектра гранатов подгонялись к экспериментальным данным не только в рассматриваемой работе, но и во всех работах их предшественников, на результатах которых они строили свои модельные спектры. Расхождения расчётных и экспериментальных значений энтропии были сведены к нулю ещё одной подгонкой, после чего для всех 12-и гранатов были посчитаны и приведены в виде таблицы полиномы для расчётов теплоёмкости на интервале температур от 298,15 К до точки плавления каждого граната.

Позднее удалось синтезировать железо-хромистый гранат $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в количестве, достаточном для проведения калориметрических измерений, и было получено значение $C_p(298,15) = 348,2 \pm 1,2$ Дж/(моль К) [28], что очень хорошо согласуется с предсказанной величиной 349,2 Дж/(моль К) [22].

Недостатки модели: Для практического использования модель Киффер мало пригодна. Восстановить модельный колебательный спектр кристалла по результатам спектроскопических измерений можно лишь с очень большой ошибкой. При анализе спектров достоверно можно определять только положения пиков, но не их интенсивность. Кроме того, любые спектроскопические измерения проводятся не от нуля до бесконечности, а в каком-то интервале частот. Нет способа достоверно определить, какая часть всех колебаний попадает в исследуемый интервал, а какая остаётся вне этого интервала. От решения этого вопроса зависит нормировка модельного спектра и, соответственно, нормировка всей теплоёмкости, которая, напомним, должна приводить в пределе больших температур к значению $3R$. Если сравнить модель Киффер с другими многопараметрическими моделями, например моделью Тарасова или суммой дебаевских и эйнштейновских вкладов, то получается, что вместо набора табулированных вкладов, для которых подбираются характеристические температуры, мы должны подбирать характеристические частоты для последующего прове-

дения численного интегрирования. Как и в случае с рассмотренными ранее моделями, процесса подгонки не избежать, но теперь мы вынуждены варьировать параметрами подынтегральной функции и каждый раз проводить численное интегрирование.

В приведённом выше достаточно удачном примере использования модели Киффер для расчёта теплоёмкостей гранатов залог успеха был в том, что расчёты проводились после публикации "предварительных" работ по спектральным исследованиям фаз и по подгонке модельного спектра под термодинамические данные. Расчёт теплоёмкости гранатов завершал многолетние исследования нескольких коллективов, работавших над анализом колебательных спектров гранатов и измерением их термодинамических свойств.

Для фаз, не являющихся минералами, или для впервые полученных материалов модель Киффер не используется.

Значение модели: Модель Киффер разрабатывалась как многопараметрический инструмент для практического использования в термодинамических расчётах для минералов, для задания правил уточнения термодинамических функций изоструктурных минералов. Со временем область использования модели изменилась. Теперь очень часто модель Киффер используется в сугубо спектроскопических работах, где результаты измерений применяются для обоснования их связи со спектром тепловых колебаний кристаллической решётки.

1.8. Фрактальная модель

Понятие фрактала ввёл в обращение в семидесятые годы Бенуа Мандельброт (Benoit Mandelbrot) в связи с обсуждением проблем описания фрагментарных объектов [29]. Наиболее известны в этой связи проблемы определения длины береговой линии, размеров облаков, поверхности снежинки и т.д. Использование фракталов в научных исследованиях обычно связано с графическим представлением результатов, что делает их более привлекательными с эстетической точки зрения и облегчает восприятие непрофессионалов, что немало важно в современных условиях [30]. Объекты, которые успешно исследуются с помощью теории фракталов, трудно определить в точных терминах и трудно описать точными количественными параметрами. Целое направление теории фракталов связано с количественным описанием хаоса [31, 32]. То направление теории фракталов, которое имеет отношение к температурной зависимости теплоёмкости, непосредственно связано с понятием фрактальной размерности или размерности Хаусдорфа-Бесиковича (Hausdorff-Besicovitch dimension). Особенность этого подхода заключается в том, что вместо привычного нам одномерного, двумерного или трёхмерного пространства (то есть целочисленного: $D = 1, 2$ или 3) используется переменная размерность, выражаемая любыми действительными числами. Например, если мы имеем дело с прямой линией, то все операции с ней могут быть сведены к описанию одномерного пространства. Для случая квадрата или фрагмента плоскости нам потребуются математические операции в двумерном пространстве. Если же мы имеем дело с извилистой линией на плоскости, содержащей большое количество схожих фрагментов, то

для математических операций с ней оказывается удобным использовать математический аппарат, который формально может рассматриваться как пространство размерности промежуточной между 1 и 2. Примером этого подхода может быть снежинка Коха (the Koch Snowflake) с фрактальной размерностью 1,26.

Первая работа, в которой фрактальный подход был использован для описания температурной зависимости теплоёмкости, была опубликована в нашей стране в 1990 г. [33]. Воспользовавшись результатами модели Тарасова для теплоёмкости фаз с тремя разными размерностями (изотропные, слоистые и линейные), Якубов объединил их в одно выражение с переменной размерностью D :

$${}^D C_V = 3D(D+1)R \left(\frac{T}{\Theta_m} \right)^D \int_0^{\Theta_m/T} \frac{x^D}{e^x - 1} dx - 3DR \frac{\Theta_m}{T} \frac{1}{e^{\Theta_m/T} - 1}. \quad (1-68)$$

Это уравнение полностью соответствует уравнению (58) из теории Тарасова. Принципиальное различие заключается в том, что величина D здесь может принимать любые действительные значения, а не только целочисленные (1, 2 и 3). Такой вариант объединения и модификации теорий Дебая и Тарасова, по замыслу Якубова, предназначался для облегчения аппроксимации температурной зависимости теплоёмкости соединений, плохо аппроксимируемых отдельными формулами (59а,б,в) для теплоёмкости в рамках моделей предшественников. Иными словами, на основе моделей Дебая и Тарасова предполагалось создать новую двухпараметрическую модель, чтобы улучшить аппроксимационные возможности формулы для температурной зависимости теплоёмкости.

Поскольку уравнение (68) очень сложно для расчётов, Якубов применил приближение для низких температур. Для этого он воспользовался математическим результатом, полученным ещё Тарасовым в работе [10, с.119]:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^D}{e^x - 1} dx = \Gamma(D+1) \cdot \xi(D+1), \quad (1-69)$$

где $\Gamma(D+1)$ - гамма-функция Эйлера, а $\xi(D+1)$ - дзета-функция Римана. Тут следует отметить, что низкотемпературный предел для случая $D = 3$ П. Дебай получал другим способом, через числа Бернулли. Этот способ, в свою очередь, ранее был использован М. Планком в теории излучения. Вопрос о способе получения низкотемпературного предела в моделях Тарасова и Дебая обсуждается здесь потому, что результирующие формулы выглядят по-разному, но численные значения, рассчитанные по ним, совпадают. Выражение для теплоёмкости в пределе самых низких температур:

$$C_V = 3D(D+1)R \Gamma(D+1) \cdot \xi(D+1) \left(\frac{T}{\Theta} \right)^D. \quad (1-70)$$

Это выражение и использовалось для демонстрации достоинств фрактального подхода. Для этого параметры D и Θ подгонялись таким образом, чтобы сумма квадратов отклонения функции (70) от экспериментальных значений теплоёмкости MgSiO_3 на интервале температур от 50 до 80 К была минимальной. Выбор вещества и температурного интервала для демонстрации возможностей фрактальной модели мы обсудим ниже (см. "недостатки модели"). Здесь только отметим, что при $D = 2,218$ и $\Theta = 381,6$ для семи первых точек отклонение не превышало 1,06 % (при $T = 80,6$ К), а для более высокотемпературных значений расхождение быстро увеличивалось, и при 114,9 К достигало 18,9 %.

Позднее было показано, что укороченная формула (70) не пригодна для аппроксимации при значениях температур, близких по величине к значению характеристической температуры ($T \sim \Theta$), и следует пользоваться полной формулой (68) [34]. Такое изменение в использовании фрактальной модели, однако, носит принципиальный характер. В варианте Якубова небольшой набор экспериментальных точек на узком интервале температур аппроксимируется формулой с двумя подгоночными параметрами. Принимается, что каждый из параметров имеет постоянное значение на интервале аппроксимации. В варианте Изотова с соавторами температурный интервал гораздо больше, и значение параметра D уже не постоянно.

Модели Эйнштейна, Дебая и Тарасова в вариантах только одно- или двумерного континуума однопараметрические. Если мы воспользуемся этими моделями при любой заданной температуре, то получим совпадение экспериментального и модельного значений теплоёмкости только при одном значении характеристической температуры. В случае с переменной размерностью в формуле (68) однозначного соответствия уже не получается. Для разных значений D мы будем получать разные значения характеристической температуры при одном и том же значении теплоёмкости $C(T)$. Этот вопрос был достаточно подробно рассмотрен в работе [35]. В качестве способа получения объективной информации предлагался анализ области допустимых значений фрактальной размерности и характеристической температуры.

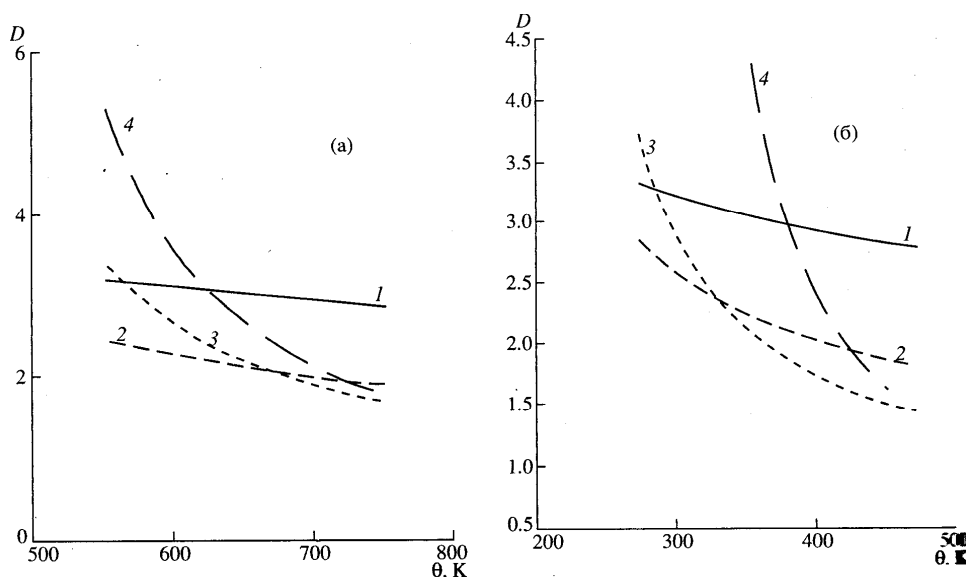


Рис. 1-5. Анализ зависимости фрактонной размерности теплоёмкости кремния (а) и германия (б) от характеристической температуры [35]. Четыре линии на каждом рисунке ограничивают область допустимых значений D и Θ .

Для демонстрации возможностей нового подхода авторами были использованы значения теплоёмкости кремния (от 7,72 до 151,05 К) и германия (от 2,53 до 150,42 К). На рисунке 1-5 показаны зависимости фрактонной размерности D от характеристической температуры Θ . Для каждого вещества использованы четыре значения теплоёмкости при четырёх разных температурах. Для каждой точки на графике построена зависимость D от Θ . Эти четыре линии ограничивают некоторую область, которая и принимается за область допустимых значений.

Выделение области допустимых значений, однако, не даёт однозначного решения задачи. Сохраняются разные варианты выбора пар значений дебаевской температуры и фрактонной размерности.

Во фрактальной модели используются предположения:

1 Колебательный спектр твёрдого тела описывается степенной функцией с показателем степени переменного значения, названным фрактонной размерностью.

2 Для целочисленных значений степени колебательный спектр твёрдого тела и температурная зависимость теплоёмкости совпадают с уже известными моделями: 1 и 2 – модель Тарасова, 3 – модель Дебая.

Модель используется для аппроксимации температурной зависимости полимеров и высокомолекулярных органических соединений, чья теплоёмкость растёт с температурой линейно на большом интервале температур. Модель реализована в компьютерной программе и применяется для сглаживания экспериментальных значений теплоёмкости и расчёта термодинамических функций веществ.

Недостатки модели: В общем случае фрактонная размерность не имеет физического смысла. Например, при высоких температурах теплоёмкость асимптотически выходит на постоянное значение, близкое к $3R$ (закон Дюлонга-Пти). В интерпретации всех квантовых моделей – это классический предел. В интерпретации фрактальной модели – это нулевая фрактонная размерность вещества.

Значение модели: Фрактальная модель – разработка российских авторов. Несколько авторских групп разрабатывают и используют её независимо друг от друга.

1.9. Аморфные фазы и бозонный пик

Из всех перечисленных выше моделей температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел непосредственно с особенностями структуры связана только модель Тарасова. В модели Эйнштейна рассматриваются колебания изолированного атома. Модель Дебая в оригинальном варианте вообще не рас-

смаатривает структуру и расположение атомов, считая твёрдое тело упругим континуумом. Модель Борна-Кармана в оригинальной работе до адекватной температурной зависимости теплоёмкости не была доведена, а в четвёртой главе мы увидим, что это не предусматривается и в современных работах. Модель Киффер принимает во внимание не столько структуру, сколько вещественный состав твёрдого тела.

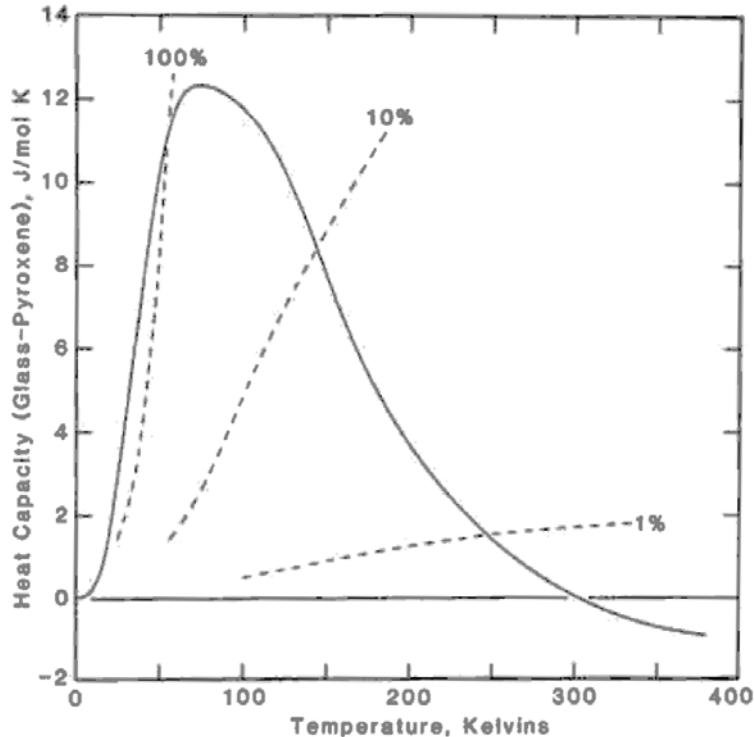


Рис. 1-6. Абсолютная разница в мольной теплоёмкости аморфной и кристаллической фаз пироксенового состава $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ [36]. Пунктиром показаны уровни относительной разницы в процентах.

Таким образом, из всех перечисленных моделей для описания температурной зависимости аморфных тел больше всего должна подходить модель Дебая. Действительно, теплоёмкости кристаллической и аморфной фазы одного и того же состава достаточно близки при температурах комнатных и выше. Это сходство в теплоёмкостях хорошо известно для стёкол и кристаллических фаз минералов, поскольку термодинамические свойства стёкол используются для оценки термодинамических свойств расплавов в геохимии и были объектом исследований на протяжении нескольких десятков лет. К примеру, калориметрические измерения стёкол состава KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, и кристаллического анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ показали, что при 298,15 К их теплоёмкости соответственно равны 209,4, 209,3, 210,6 и 211,4 Дж/(моль К) [37]. Совпадение хорошее как для стёкол близкого состава, так и для стекла и кристаллической фазы одного и того же состава. Другой пример – стекло и пироксен состава $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ [36]. Их теплоёмкости при 298,15 К оказались совершенно одинаковы – 166,1 Дж/(моль К). Самые большие различия в теплоёмкостях стёкол и кристаллических фаз одного и того же состава наблюдаются при низких (гелиевых) температурах. На

рисунке 1-6, взятом из той же работы по теплоёмкости аморфного и кристаллического пироксена, показана разность в их теплоёмкости.

Различия в значениях теплоёмкости аморфной и кристаллической фаз одного и того же состава достигают сотен процентов (различаются в разы) и имеют вид пика. Поскольку никакого дополнительного механизма межатомного взаимодействия для этого случая не известно, то аномалию (пик) в теплоёмкости аморфной фазы приписывают пику в спектре её фононной плотности. Эта гипотетическая особенность спектра получила название «бозонный пик». Это же название используется для краткости при обсуждении аномалии самой теплоёмкости.

Наличие бозонного пика в аморфных фазах напрямую связывают с отсутствием в них ближнего порядка. Это видно уже из названий статей, посвящённых исследованию разупорядочения: «О происхождении бозонного пика в аморфном кремнезёме (About the origin of the boson peak in vitreous silica)» [38]. В частности, в этой работе по аморфному кремнезёму на основании результатов измерений рентгеновского рассеяния был сделан вывод о наличии квазипериодичности с периодом, близким к 1 нм. Механизм возникновения бозонного пика в настоящее время связывают с сингулярностями ван Хофа, получающимися в результате моделирования колебаний атомов в гармоническом приближении [39].

Величина вклада в термодинамические функции от бозонного пика может меняться в зависимости от температурной предыстории образца, увеличиваясь при закалке и уменьшаясь при отжиге [40]. Этот момент свидетельствует о том, что степень разупорядочения в твёрдом теле можно менять не скачком, кристалл-стекло, как это обычно обсуждалось в геохимических работах, а постепенно, вводя некий параметр разупорядочения. В качестве примера такого подхода можно привести работу по исследованию метамиктного кремнезёма. Исходный кристаллический кварц подвергался облучению нейтронами с разной суммарной дозой. В результате кристаллическая структура кварца разрушалась, происходила аморфизация. При малых дозах облучения аморфизация была частичной, кристаллическая структура сохранялась, но возникало большое количество дефектов. По мере роста дозы облучения количество дефектов росло, и это количество переходило в качество – образец становился рентгеноаморфным. Теплоёмкость облучённых образцов, измеренная в интервале температур от 6 до 340 К, показала наличие бозонного пика, причём величина пика росла пропорционально дозе облучения [41].

Проявление эффектов разупорядочения в теплоёмкости твёрдых тел можно наблюдать не только на частично разрушенных кристаллических образцах, но и на тех образцах, кристаллическая структура которых не рассматривается как дефектная в обычном смысле. На рисунке 1-7 в координатах C_p/T от T^2 показаны результаты измерений низкотемпературной теплоёмкости двух цеолитов, моноклинного паранатролита и тетрагонального тетранатролита [42]. Более подробно теплоёмкость цеолитов будет обсуждаться в главе 4, а здесь мы только отметим, что эти два цеолита представлены одним и тем же образцом, но с разным содержанием воды. Химический состав образца отвечает формуле

$(\text{Na}_{1.90}\text{K}_{0.22}\text{Ca}_{0.06})[\text{Al}_{2.24}\text{Si}_{2.76}\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 3.10$ для паранатролита и $n = 2.31$ для тетранатролита.

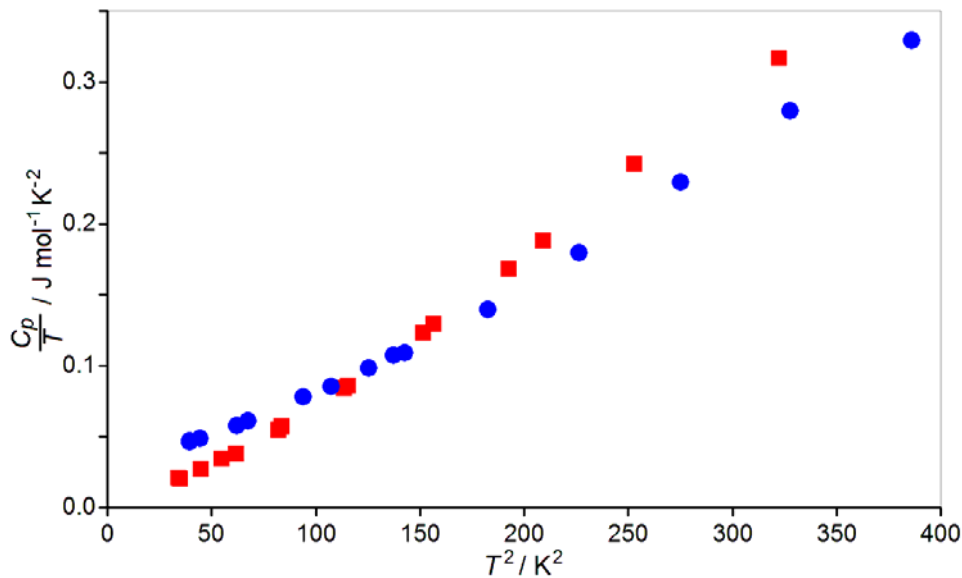


Рис. 1-7. Низкотемпературная теплоёмкость тетра- (кружки) и паранатролита (квадраты) в координатах C_p/T от T^2 [42].

При температурах выше 12 К мольная теплоёмкость паранатролита выше теплоёмкости тетранатролита. Это вполне закономерно, поскольку моль паранатролита содержит большее количество атомов (квантовых осцилляторов) по сравнению с тетранатролитом. Ниже 12 К, однако, ситуация меняется. Количество атомов в тетранатролите меньше, чем в паранатролите, но их теплоёмкость становится больше. Приняв во внимание то, что экстраполяция температурного хода точек для тетранатролита не идёт в начало координат, как должно было бы быть для дебаевской модели и как действительно имеет место для паранатролита, нам следует принять, что в этой температурной области у теплоёмкости тетранатролита имеется аномалия. Единственный возможный механизм возникновения этой аномалии – разупорядочение водной подсистемы с вакансиями.

Другой пример возможного наличия бозонного пика в низкотемпературной теплоёмкости кристаллической структуры – теплоёмкость моноклинного энстатита [43] и диопсида [44]. На рисунке 1-8 в координатах C_p/T от T^2 приведены зависимости теплоёмкости трёх минералов: ромбического энстатита, моноклинного энстатита и диопсида.

Температурная зависимость теплоёмкости ромбического энстатита на рисунке полностью соответствует модели Дебая: прямая линия в координатах C_p/T от T^2 , идущая в начало координат. Теплоёмкость моноклинного энстатита очень близка к теплоёмкости ромбического полиморфа выше 20 К, но при понижении температуры показывает нехарактерное поведение, наподобие того, что мы уже видели на рисунке 1-7 у тетранатролита. С чем это может быть связано? Причина та же, что и в тетранатролите, а именно – бозонный пик. Дело в том, что рентгеновская диффракция на образце сразу после синтеза моноклинного энстатита была проведена на дифрактометре с двухкоординатным детектором, который выявил картину аномального диффузного рассеяния. Такая

картина обычно наблюдается на образцах с высокой степенью разупорядочения. Образец был тщательно перетёрт и вновь отожжён при высоких температурах, после чего его отражения существенно улучшились, стали больше походить на традиционную картину рентгеновской дифракции на кристаллических порошках.

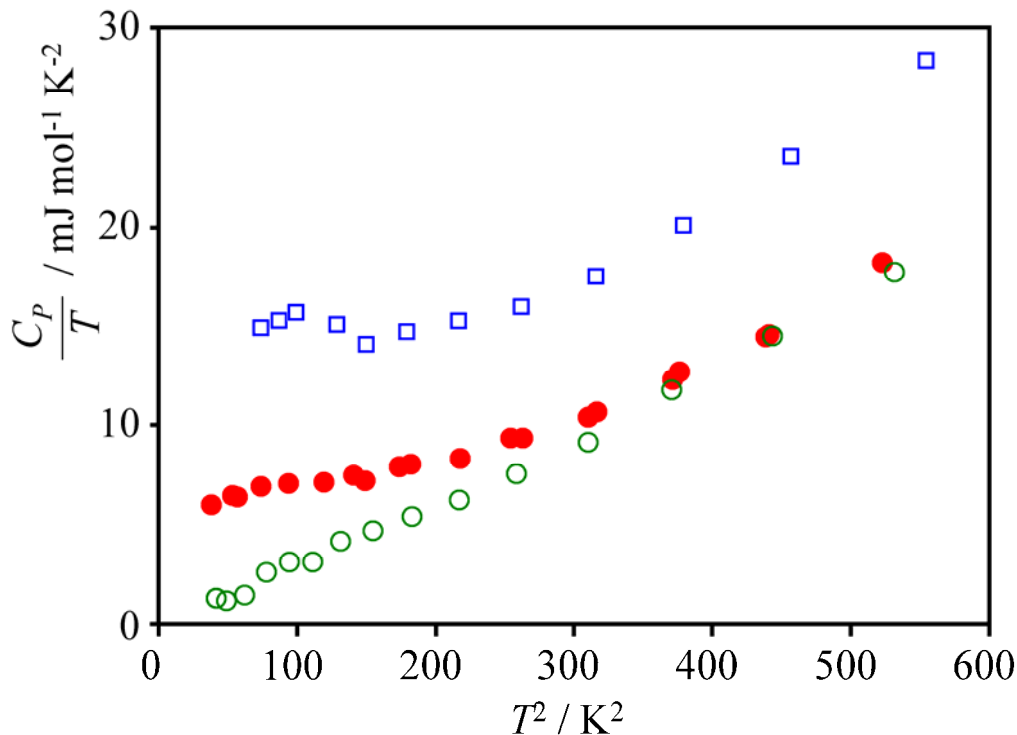


Рис. 1-8. Низкотемпературная теплоёмкость в координатах C_p/T от T^2 двух полиморфных модификаций энстатита, ромбического (пустые кружки) и моноклинного (залитые кружки). Для сравнения показаны данные для диопсида (квадраты) [43].

Что необходимо усвоить из главы 1

В настоящее время для описания температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел одновременно используются несколько моделей. Единственно верной и/или универсальной модели теплоёмкости не существует. Необходимость в разнообразии моделей вызвана разнообразием температурных зависимостей теплоёмкости для твёрдых тел с разными свойствами и структурой. Разные специалисты в своих работах по исследованию термодинамических свойств изучаемых объектов, даже одних и тех же, отдают предпочтение разным моделям. Например, исследователи полимеров из США и Польши предпочитают пользоваться теорией Тарасова, а их российские коллеги – фрактальной моделью. Тем не менее, на данном этапе развития теории твёрдого тела можно дать некоторые рекомендации по выбору той или иной модели температурной зависимости теплоёмкости для конкретного типа соединений. Для обоснования

выбора лучше всего воспользоваться энергетическими характеристиками меж-атомного (межмолекулярного) взаимодействия.

Различия в строении твёрдых тел проявляются в различиях колебательных спектров составляющих их атомов и молекул. Следуя этому принципу, различать модели между собой удобнее всего по их зависимостям спектральной фоновой плотности. Для каждой модели теплоёмкости энергию тепловых колебаний атомов можно представить в виде формулы

$$U = A \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega g(\omega)}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega, \quad (1-71)$$

где $g(\omega)$ – спектральная плотность колебаний.

В модели Эйнштейна все атомы колеблются с одной и той же частотой ω_0 . График спектральной плотности для модели Эйнштейна показан на рисунке 1-9а и представляет собой график дельта-функции $g(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$. Температурная зависимость теплоёмкости в модели Эйнштейна показана на рисунке 1-9б.

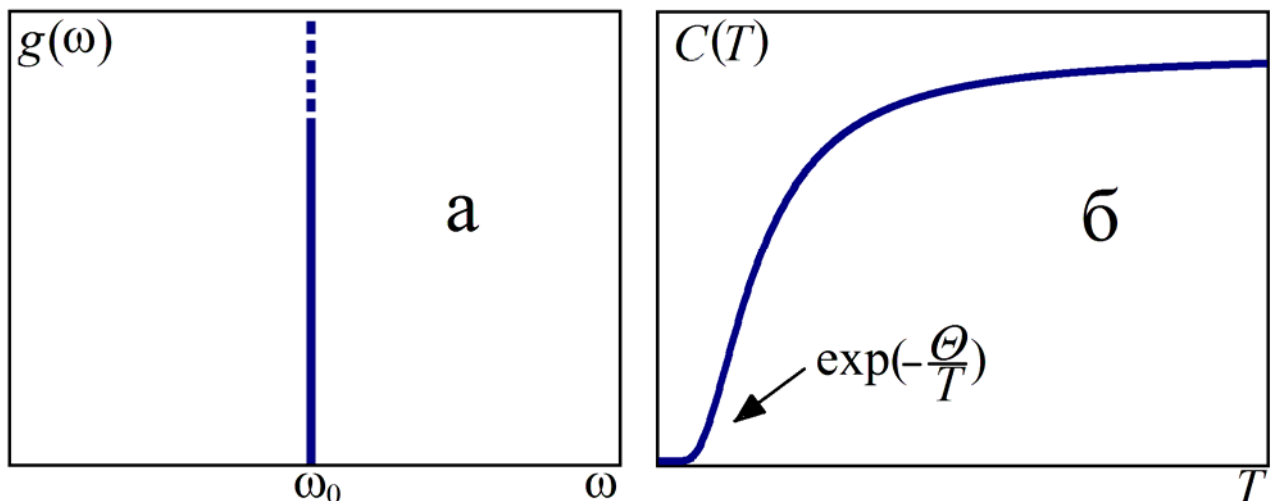


Рис. 1-9. Спектральная плотность тепловых колебаний атомов (а) и температурная зависимость теплоёмкости (б) твёрдого тела в эйнштейновской модели.

В модели Дебая колеблется упругий трёхмерный континуум, и количество колебаний увеличивается пропорционально кубу частоты. График спектральной плотности для модели Дебая $g(\omega) = a\omega^2$ показан на рисунке 1-10а. Граничное значение частоты колебаний – ω_D , дебаевская частота. Температурная зависимость теплоёмкости в модели Дебая показана на рисунке 1-10б.

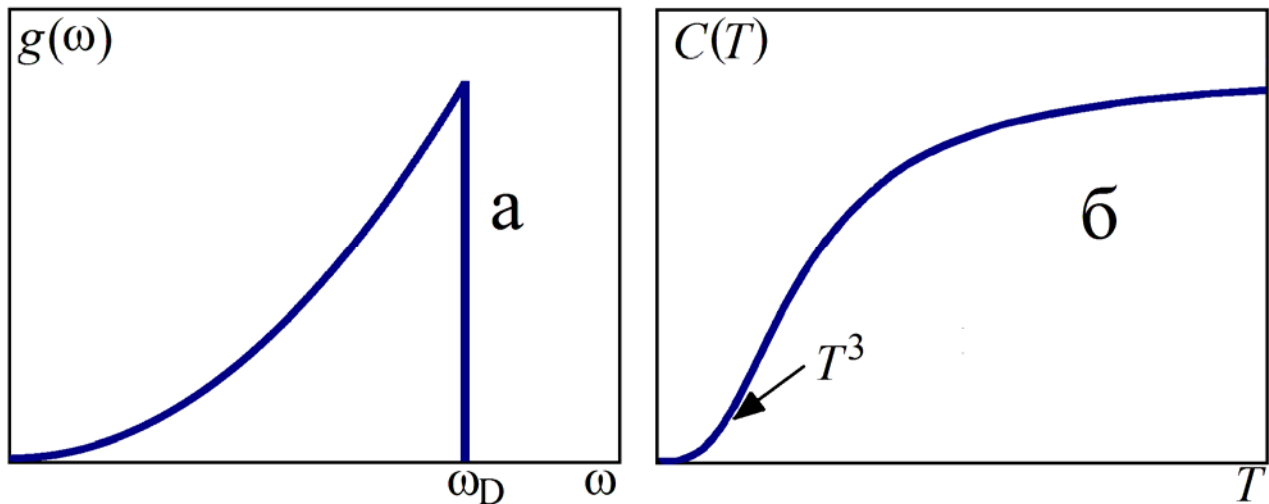


Рис. 1-10. Спектральная плотность тепловых колебаний атомов (а) и температурная зависимость теплоёмкости (б) твёрдого тела в дебаевской модели.

В модели Тарасова для слоистых структур колеблется упругий двухмерный континуум, и количество колебаний увеличивается пропорционально квадрату частоты. График спектральной плотности для этой модели $g(\omega) = a\omega$ показан на рисунке 1-11а. Граничное значение частоты колебаний – ω_2 . Температурная зависимость теплоёмкости для этой модели показана на рисунке 1-11б.

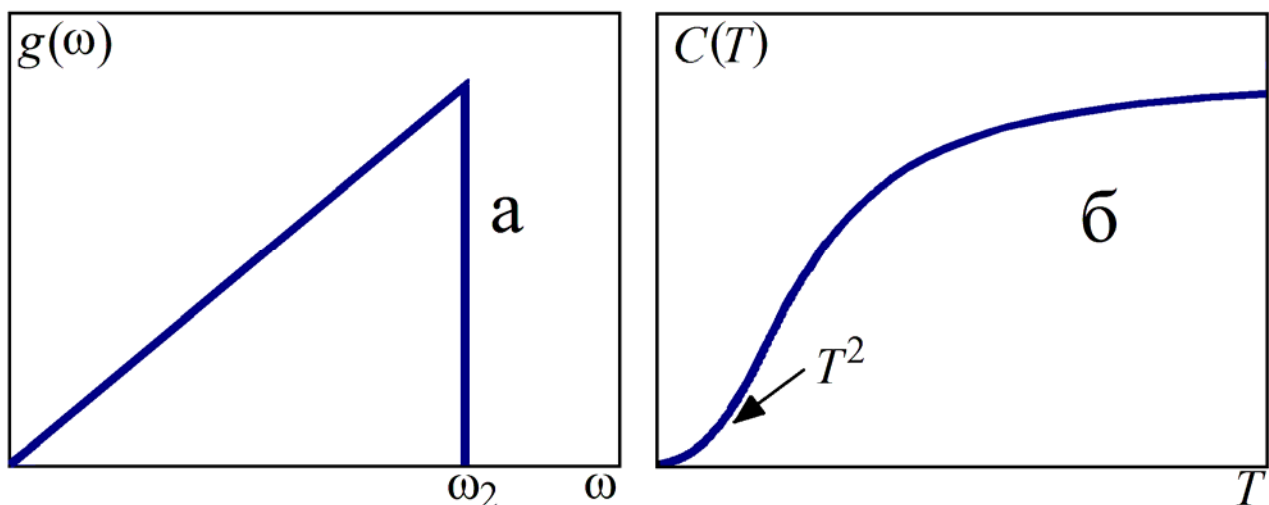


Рис. 1-11. Спектральная плотность тепловых колебаний атомов (а) и температурная зависимость теплоёмкости (б) твёрдого тела в тарасовской модели слоистых структур.

В модели Тарасова для цепочечных структур колеблется упругий одномерный континуум, и количество колебаний увеличивается пропорционально частоте. График спектральной плотности для этой модели $g(\omega) = const$ показан на рисунке 1-12а. Граничное значение частоты колебаний – ω_1 . Температурная зависимость теплоёмкости для этой модели показана на рисунке 1-12б.

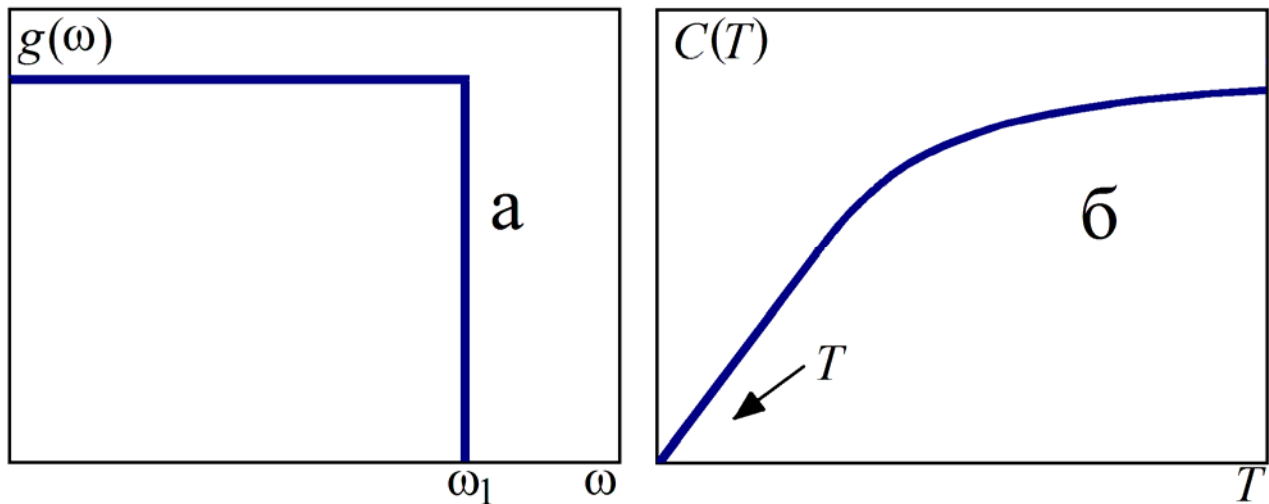


Рис. 1-12. Спектральная плотность тепловых колебаний атомов (а) и температурная зависимость теплоёмкости (б) твёрдого тела в тарасовской модели цепочечных структур.

В модели Киффер колебательный спектр твёрдого тела $g(\omega)$ восстанавливается из спектроскопических данных.

Глава 2.

Зависимость теплоёмкости от давления

В отличие от рассмотренной в предыдущей главе зависимости теплоёмкости от температуры, история зависимости теплоёмкости от давления гораздо беднее. Можно даже утверждать, что теория в данной области находится ещё на достаточно ранних этапах своего развития.

Первые экспериментальные данные о зависимости теплоёмкости от давления были получены для воздуха в опытах Делароша и Берара (Delaroché et Bérard), хотя первые представления о зависимости теплоёмкости от давления появились даже раньше, чем представления о зависимости теплоёмкости от температуры. основополагающая работа С. Карно "Размышления о движущей силе огня" (1824) содержала формулы, выражающие зависимость теплоёмкости газа от объёма, и таблицы, в которых были приведены теплоёмкости газа для разных значений объёма и давлений. Эти формулы и таблицы как раз и основывались на экспериментальных результатах Делароша и Берара. Согласно этим данным, при увеличении давления с 760 до 1000 мм Hg теплоёмкость воздуха уменьшается на 3,3 %. В более поздней литературе обсуждался вопрос о точности экспериментальных значений и достоверности полученных Карно формул. В частности, это имело место в период смены теории теплорода на "динамическую" теорию В. Томсона после работ Дж.П. Джоуля по установлению механического эквивалента тепла. Теория теплорода в изложении Карно интересует нас потому, что, с одной стороны, она описана достаточно подробно и доступна современному читателю на многих языках, а, с другой стороны, её результаты присутствуют в термодинамике 21-го века, определяя методику современных термодинамических расчётов в области высоких давлений.

2.1. Источник современных проблем: теория теплорода

В соответствии с представлениями начала 18 века, тепло представляло собой некую субстанцию, которая не может ни исчезнуть, ни появиться. Иными словами, в теории теплорода постулировался закон сохранения тепла. Этот момент был основополагающим в теории Карно. Когда Джоуль в своих опытах по превращению работы в тепло и тепла в работу устанавливал количественную величину эквивалента тепла и работы, то сама постановка задачи вызывала у современников большие сомнения. В частности, В. Томсон, соавтор нескольких работ Джоуля, просил его тщательно проверить, что речь идёт именно о создании тепла за счёт механической работы, а не о переносе тепла из одного места в другое. В своих экспериментах Джоуль, например, использовал электрогенератор. Совершив над ним механическую работу, он создавал электрический ток в цепи, в которую тот был включён. Электрический же ток вызывал нагревание проводника, появлялось тепло. Томсон просил Джоуля убедиться, что магниты генератора не меняют температуру, что нагревание проводника не сопровожда-

ется охлаждением магнитов, то есть, речь не идёт о переносе тепла из магнитов в проводник, а именно о возникновении тепла ниоткуда [1].

Теперь рассмотрим процесс сжатия или расширения газа с точки зрения закона сохранения тепла. Увеличение объёма газа сопровождается его охлаждением. Поскольку количество тепла в газе не менялось, уменьшение температуры в рамках калорической теории может быть объяснено только увеличением теплоёмкости газа. Получается, что теплоёмкость газа растёт с увеличением объёма. После достаточно обстоятельных рассуждений о сути явления количественная связь теплоёмкости и объёма была высказана Карно в следующей форме: "Когда объём газа увеличивается в геометрической прогрессии, то его теплоёмкость возрастает в арифметической прогрессии" [2, стр. 33]. В виде формулы это утверждение было далее приведено Карно в одном из примечаний:

"... получим

$$\frac{ds}{dt} = T' \log v + U' \dots (5) \quad (2-01)$$

$\frac{ds}{dt}$ есть не что иное, как теплоёмкость газа при постоянном давлении, и наше равенство (5) есть аналитическое выражение закона, высказанного на стр. 33."

Поскольку при постоянной температуре объём газа обратно пропорционален давлению, то из зависимости теплоёмкости от объёма легко можно перейти к зависимости теплоёмкости от давления. Соответствующие вычисления были проделаны Карно и приведены на стр. 35 уже цитированного издания его работы в виде таблицы. Здесь давление меняется от 1/1024 атмосферы до 1024 атмосфер с шагом, соответствующим удвоению давления (степени двойки). При этом теплоёмкость выражена в единицах теплоёмкости при давлении 1 атмосфера и с ростом давления уменьшается от 1,84 до 0,16. Карно отметил, что "если таблицу продолжить ещё дальше, то теплоёмкости станут равными нулю и даже отрицательными". Отметим этот момент, поскольку он вновь возникнет ниже при обсуждении современных проблем термодинамических расчётов для высоких давлений.

2.2. Развитие теории и общепринятые модели зависимости теплоёмкости от давления

Дальнейшее развитие термодинамики связано с отказом от закона сохранения тепла, принятием закона сохранения энергии, установления и развития понятия энтропии. Детали этого процесса, опять же, выходят за рамки данной темы. Ключевым моментом в развитии теории зависимости теплоёмкости от давления стало то, что свою работу по созданию термодинамики В. Томсон основывал на экспериментальных данных по теплоёмкости газов, полученных Реньо (Н. Regnault, 1810-1878). Реньо провёл систематические и точные измерения тепловых свойств воздуха и отдельных газов. Его данные по изобарической и изохорической теплоёмкостям воздуха Томсон использовал для нового

объяснения нагревания воздуха при сжатии [3]. Теперь нагревание газа при сжатии - результат превращения механической работы в тепло. Процесс описывается уравнением адиабаты, а показатель адиабаты - отношение изобарической теплоёмкости к изохорической. Реньо обнаружил, что на интервале температур от -30 до $+225$ °С и в диапазоне давлений от 1 до 10 атмосфер значения теплоёмкости воздуха можно считать постоянными, поскольку они отклоняются от среднего значения менее чем на 0,2 %.

В работе Карно в таблице зависимости теплоёмкости воздуха от давления, о которой говорилось выше, при повышении давления от 1 до 8 атм теплоёмкость воздуха должна была понизиться на четверть от исходного значения. Расхождения результатов расчётов, основанных на теории теплорода, и экспериментальных данных достаточно убедительно свидетельствуют об ошибочности вывода о значительном понижении теплоёмкости газов при повышении давления. Однако, с этого момента и сама зависимость теплоёмкости от давления вышла из поля зрения исследователей. Она потеряла влияние на развитие термодинамики и её приложений.

К концу первой четверти XX века был достигнут достаточно солидный теоретический уровень термодинамики с соответствующим математическим аппаратом. Считалось, что теплоёмкость уменьшается с ростом давления, и соответствующее уравнение для этой зависимости было получено путём математических преобразований производных термодинамических функций. Для начала воспользуемся соотношениями, связывающими теплоёмкость с энтропией

$$C_p = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p \quad (2-02)$$

и энтропию с потенциалом Гиббса

$$S = - \frac{dG}{dT}. \quad (2-03)$$

Объединив эти два уравнения, мы получим

$$C_p = -T \left(\frac{d^2G}{dT^2} \right)_p. \quad (2-04)$$

Мы хотим знать, как зависит теплоёмкость от давления. Для этого возьмём производную теплоёмкости по давлению:

$$\left(\frac{dC_p}{dP} \right)_T = -T \left(\frac{d}{dP} \frac{d^2G}{dT^2} \right). \quad (2-05)$$

Поменяем порядок дифференцирования в правой части уравнения:

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = -T \left(\frac{d^2 dG}{dT^2 dP}\right). \quad (2-06)$$

Поскольку

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V, \quad (2-07)$$

получаем

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = -T \left(\frac{d^2 V}{dT^2}\right)_P. \quad (2-08)$$

Теперь воспользуемся определением коэффициента термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}, \text{ откуда получаем } \frac{dV}{dT} = \alpha V. \quad (2-09)$$

Подставив последнее выражение в формулу (2-08), получаем

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = -TV \left[\alpha^2 + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_P \right]. \quad (2-10)$$

В правой части уравнения знак "минус" стоит перед произведением температуры на объём и на сумму в скобках. Температура и объём в равновесной термодинамике всегда имеют положительные значения. Квадрат коэффициента термического расширения тоже не может быть отрицательным. Что касается производной коэффициента термического расширения по температуре, то для большинства конденсированных фаз он положителен. Более детально этот вопрос обсуждается в следующей главе. Для анализа применимости уравнения (2-10) для газов воспользуемся уравнением состояния идеального газа. Из

$$V = \frac{RT}{P} \text{ следует } \alpha = \frac{1}{T}. \quad (2-11)$$

При таком выражении для коэффициента термического расширения слагаемые в скобках в правой части уравнения (2-10) равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$\alpha^2 = \frac{1}{T^2} \text{ и } \frac{d\alpha}{dT} = -\frac{1}{T^2}. \quad (2-12)$$

Сумма в скобках равна нулю, и всё произведение в правой части уравнения (2-10) тоже равно нулю:

$$\left(\frac{dC_p}{dP} \right)_T = 0. \quad (2-13)$$

Таким образом, получается, что теплоёмкость конденсированных фаз уменьшается с повышением давления, а теплоёмкость газов не зависит от давления. Напомним, что именно такой результат был экспериментально получен Реньо в его исследованиях теплофизических свойств воздуха в середине XIX века. В середине XX века эта точка зрения по-прежнему превалировала. В монографии (Гуггенгейм, 1941, стр. 50) подтверждается независимость изобарической и изохорической теплоёмкости идеального газа от объёма или давления, что будет подробно обсуждаться ниже [4].

Приведённый выше вывод зависимости теплоёмкости от давления описан в работе [5]. Это не оригинальный вывод, но изучение истории вопроса зависимости теплоёмкости от давления выходит за рамки данной работы. Тут важно только отметить, что в учебнике Льюиса и Рэндалла "Химическая термодинамика" (1936) [6] формула (2-08) приведена на стр. 101 под номером (31) с предложением вывести её самостоятельно из двух других термодинамических формул путём дифференцирования и истолковать её смысл. В свою очередь, русское издание 1936 года является переводом двух других изданий, английского (1923) и немецкого (1927).

Экспериментальная проверка формулы (2-10) в начале XX века представляла достаточно сложную задачу по причинам чисто техническим. Напомним, что за 50 лет до этого Реньо нашёл, что теплоёмкость воздуха остаётся практически постоянной при повышении давления до 10 атм. Исследования теплоёмкости газов при более высоких давлениях получили развитие в 30-х годах XX века, и сразу обнаружилось, что экспериментальные результаты не согласуются с теорией. На целом ряде газов несколькими коллективами из разных стран было достоверно показано, что повышение давления приводит к увеличению теплоёмкости. Сводка этих результатов за период с 1930 по 1945 гг. содержится, например, в обзорной работе [7] в разделе "Влияние давления на теплоёмкость". Поскольку термодинамическая теория в данном случае оказалась неприменима, то все выводы о закономерности поведения теплоёмкости газов при повышении давления делались только на основе экспериментальных данных. Основных выводов, собственно, было два:

- 1) Теплоёмкость газов растёт примерно линейно с повышением давления.
- 2) С понижением температуры эффект давления возрастает.

Проверка формулы (2-10) для твёрдых тел до сих пор является большой проблемой. Прямые калориметрические измерения кристаллических фаз при высоких давлениях, как правило, проводятся для изучения влияния давления на фазовые переходы. Значения теплоёмкости фазы в окрестностях фазовых переходов могут существенно (в разы) превышать значение регулярной (безаномальной) теплоёмкости. Кроме того, при повышении давления фазовые переходы обычно смещаются по температуре на градусы или даже десятки градусов. Этот эффект давления зарегистрировать гораздо проще, чем изменение абсолютного значения безаномальной теплоёмкости на доли процента или даже проценты. В условиях отсутствия экспериментальных данных волей-неволей приходится использовать термодинамический подход, даже если он не согласуется с экспериментальными результатами. В формуле (2-08) всё, что требуется для расчётов изменения теплоёмкости при повышении давления, - это зависимость объёма фазы от температуры при заданном давлении. Современная техника высоких давлений в алмазных наковальнях позволяет измерить температурную зависимость параметров элементарной ячейки кристаллической фазы при температурах порядка 1000 °С и давлениях порядка нескольких гигапаскалей [8]. Расчёты по термодинамическим соотношениям, однако, приводят к тому, что при очень высоких давлениях получаются либо отрицательные значения коэффициента термического расширения фазы, либо отрицательные значения её теплоёмкости [9]. Здесь как раз уместно будет вспомнить, что ещё в работе Карно, основанной на калорической теории тепла, рассматривался случай, когда повышение давления приводит к уменьшению теплоёмкости до нуля и далее до отрицательных значений. В современной термодинамике такая возможность отвергается в принципе. Неравенство $C_V > 0$ рассматривается как принципиальное условие существования для любой термодинамической системы [10, с.81].

Жидкости и стёкла занимают промежуточное положение между газами и кристаллическими твёрдыми телами. С одной стороны, это конденсированные фазы, и термодинамические свойства стёкол при низких температурах очень близки с термодинамическим свойствам кристаллических фаз того же состава. Их теплоёмкость при понижении температуры также стремится к нулю, и единственное достоверное различие в теплоёмкости между неупорядоченной фазой стекла и кристаллической фазой того же состава - наличие у первой низкотемпературной аномалии, бозонного пика (см. главу 1). С другой стороны, высокотемпературные жидкости с низкой вязкостью очень близки по свойствам к газам, а при температурах выше критической различие между жидкой и газообразной фазами вообще отсутствует.

На рисунке 2-01 показаны результаты измерений теплоёмкости аморфного SiO_2 , коммерческого продукта под торговой маркой Vitrosil. Измерения проводились в аппарате высокого давления поршень-цилиндр при комнатной температуре [11].

Теплоёмкость растёт с давлением. Прямая линия на рисунке аппроксимирует экспериментальные данные, относительный угол наклона этой линии получился

$$\frac{1}{C_p} \left(\frac{dC_p}{dP} \right)_T = 0,001 \text{ ГПа}^{-1}.$$

Авторы решили сравнить свои экспериментальные данные с теорией, провели расчёты по формуле (2-10), воспользовавшись литературными данными по термическому расширению, и получили $0,000 \text{ ГПа}^{-1}$. Такой результат они признали хорошим согласием между теорией и экспериментом. Интересно, что авторы ограничились именно тремя знаками после запятой. Если бы они привели результаты расчётов с точностью до двух знаков, то получилось бы $0,00$ и $0,00$. Согласие было бы ещё лучше. Однако, если бы они привели значения с четырьмя значащими цифрами, то наверняка выяснилось бы, что результаты эксперимента и результаты расчётов имеют разные знаки.

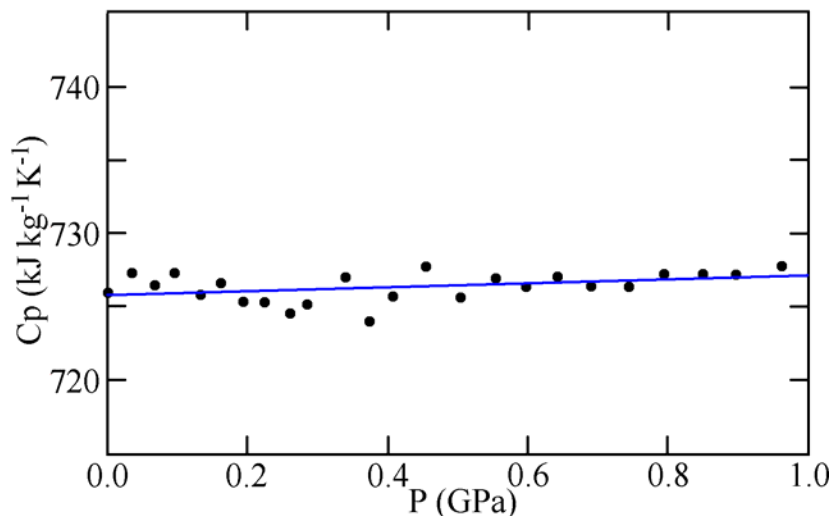


Рис. 2-01. Зависимость теплоёмкости аморфного SiO_2 (Vitrosil) от давления. Линия показывает линейную аппроксимацию экспериментальных значений.

Вообще формулы (2-08) и (2-10) довольно просты, и это не всегда хорошо. Если в результате сравнения эксперимента с расчётами обнаруживается расхождение, то его невозможно объяснить в рамках теории. После этого может возникнуть сомнение в правильности теории. Избежать этой ситуации можно, усложнив теоретическую формулу за счёт каких-нибудь модельных вариантов. В качестве примера такого подхода приведём формулу для расчёта зависимости теплоёмкости от давления, использованную в геодинамических моделях [12]:

$$\frac{1}{C_p} \left(\frac{dC_p}{dP} \right)_T = -\frac{T\alpha\gamma}{K_S} \left[1 + \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_P \right]. \quad (2-14)$$

По сравнению с формулой (2-10) здесь добавлены два параметра: коэффициент Грюнайзена (γ) и адиабатическая сжимаемость (K_S). Эти два параметра обычно не известны, получить их значения гораздо труднее, чем значение объёма при заданной температуре или коэффициента термического расширения. При этом коэффициент термического расширения из формулы никуда не делся.

Коэффициент Грюнайзена вообще не измеряется, а только рассчитывается из модельных соотношений и может принимать как положительные, так и отрицательные значения [13]. Расчёты по формуле (2-14) с использованием двух дополнительных параметров допускают гораздо большие вариации результатов по сравнению с формулами (2-08) и (2-10). При обсуждении уравнения (2-14) отмечается, что, по всей видимости, теплоёмкость уменьшается только примерно на 10 % при самых больших давлениях, достигаемых в мантии Земли, и эти изменения малы по сравнению с изменениями, ожидаемыми для коэффициента сжимаемости и коэффициента термического расширения.

Ещё более сложная зависимость использована в работе [14], где для оценки изменения изохорной теплоёмкости при изменении мольного объёма предлагается упрощённое (*sic!*) выражение

$$C_V - C_{V0} = \frac{T(V - V_0)b^2}{c\kappa_T^0} - \frac{TV_0}{(c-1)\kappa_T^0} \left[c(\alpha_0)^2 - 2\alpha_0 b + \frac{d\alpha_0}{dT} + \frac{b^2}{c} \right] \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{c-1} - 1 \right]. \quad (2-15)$$

Здесь V_0 - мольный объём при нормальном давлении, κ_T^0 - изотермическая сжимаемость при нормальном давлении, α_0 - коэффициент термического расширения при нормальном давлении, c - коэффициент, рассчитываемый из параметров межатомного взаимодействия в модели твёрдого тела, b - эмпирический коэффициент. Уравнение (2-15) было использовано для объяснений различий в поведении теплоёмкости четырёххлористого углерода и воды (показаны на рисунке 2-02).

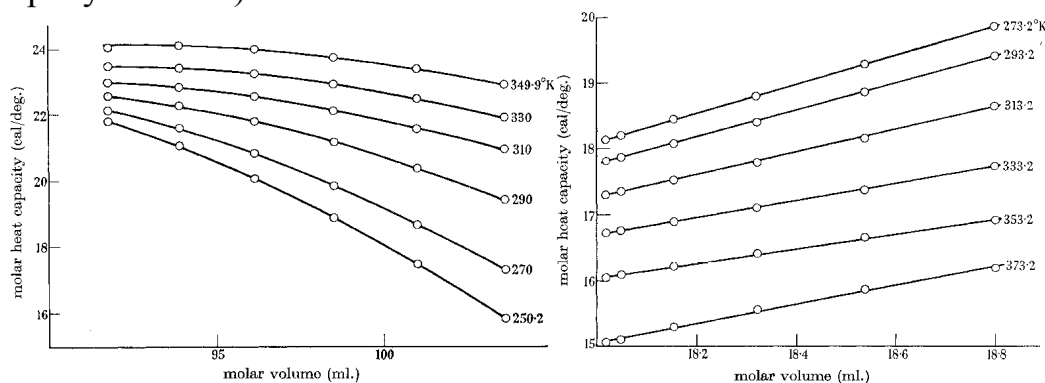


Рис. 2-02. Изохорическая теплоёмкость четырёххлористого углерода (слева) и воды (справа) при различных значениях мольного объёма и температуры.

Первое, что бросается в глаза, это полная противоположность изменений в теплоёмкости воды и четырёххлористого углерода. Теплоёмкость уменьшается с ростом мольного объёма для четырёххлористого углерода, но растёт для воды. Что касается зависимости от температуры, то теплоёмкость увеличивается для четырёххлористого углерода и уменьшается для воды. Согласие экспериментальных значений теплоёмкости с рассчитанными по формуле (2-15) было получено, но причина диаметрально противоположного поведения теплоёмкости при изменении мольного объёма и температуры для четырёххлористого уг-

лерода и воды не обсуждалась. Авторы просто отметили этот факт, не вдаваясь в подробности. Здесь проявляется слабое место многопараметрических численных моделей с эмпирическими коэффициентами. С помощью такой модели можно аппроксимировать любую зависимость, но физического смысла в модели уже нет. Это только численное выражение, не позволяющее понять, какие именно факторы повлияли на результат таким образом, что зависимости для воды и четырёххлористого углерода оказались противоположны. Ещё один важный результат проверки модели заключается в том, что константы, использованные в расчётах, всё-таки оказались не постоянными. Для лучшего совпадения эксперимента и теории пришлось принять, что коэффициенты, введённые в модель как постоянные, на самом деле меняются с температурой.

Развитие этого подхода в термодинамических исследованиях фаз при высоких давлениях привело к тому, что современные работы вообще никак не используют термодинамические соотношения. Схема исследований выглядит следующим образом. Для изучаемой фазы с каким-то химическим составом строится потенциал межатомного взаимодействия. Параметры этого потенциала выбираются таким образом, чтобы результаты расчётов с использованием такого потенциала совпали с экспериментальными данными по плотности, фазовой границе и т.п. для этой фазы в какой-то области P - T параметров. Затем проводятся расчёты для P - T параметров, выходящих за пределы уже известных результатов. Это и есть результат исследований, новые знания. Можно отметить два недостатка такого подхода. Во-первых, до проведения самих расчётов не всегда удаётся предсказать их результат даже качественно, а после получения результата не всегда можно усмотреть закономерности термического поведения фаз. Во-вторых, разные коллективы исследователей могут выбирать разные модельные потенциалы взаимодействия и получать взаимоисключающие результаты. При этом непонятно, как определить кто же из них прав.

В качестве иллюстрации первой проблемы рассмотрим расчёты теплоёмкости расплавов под давлением. В работе [15] методом молекулярной динамики были проведены расчёты для интервала температур от 3000 до 10000 К и давлений до 240 ГПа. По результатам расчётов оказалось, что теплоёмкость расплавленного MgO увеличивается с ростом давления. Этот же коллектив авторов в следующей своей работе исследовал расплавленный SiO₂ в интервале температур от 3000 до 6000 К и давлений до 150 ГПа. В отличие от расплавленного оксида магния оказалось, что теплоёмкость расплавленного оксида кремния не увеличивается, а уменьшается с ростом давления [16]. В чём причина такого принципиального расхождения не совсем понятно. Метод расчёта не позволяет ответить на этот вопрос.

В качестве примера второй проблемы рассмотрим влияние давления на теплоёмкость железа. В работе [17] методом DFT (density-functional theory) рассчитывалась теплоёмкость гексагональной плотноупакованной модификации железа для температуры до 6000 К и давления до 300 ГПа. В результате расчётов получилось, что полная теплоёмкость железа, состоящая из гармонического, ангармонического и электронного вкладов, всегда уменьшается с ростом давления. Позднее [18] методом (the first-principles linear response linear-muffin-

tin-orbital method in the generalized-gradient approximation) рассчитали теплоёмкость объёмноцентрированной кубической модификации железа для температуры до 2000 К и давления до 40 ГПа. Оказалось, что теплоёмкость уменьшается с ростом давления при низких температурах, но увеличивается при больших температурах. Причина такого поведения - в сильном росте электронной составляющей теплоёмкости. Расхождения с результатами предшествующих работ не обсуждаются. Как видно, использование разных методов расчёта приводит к принципиально разным результатам. То есть, иными словами, что в модель заложишь, то и получишь.

Заканчивая этот параграф, следует вспомнить, что он начался с вывода уравнения, в котором теплоёмкость должна уменьшаться с ростом давления, в полном соответствии с теорией теплорода. Для газов это уравнение предсказывает отсутствие эффекта, в полном соответствии с результатами экспериментов Реньо (1853). Современные экспериментальные данные ставят под сомнение утверждение об обязательном уменьшении теплоёмкости с ростом давления, а для газов этот результат совершенно точно неверен. В следующем параграфе предлагается иной вариант термодинамических расчётов, приводящий к более правильной зависимости теплоёмкости от давления.

2.3. Термодинамический вывод соотношения между теплоёмкостью и давлением

"Карно и в особенности Клаузиус пришли к своим замечательным, наметившим новые пути выводам, исследуя и подсчитывая круговые процессы. Просматривая литературу по термодинамике, легко убедиться, что во всех тех случаях, когда автор добивался ясных конечных результатов, он производил расчёт по соответственным круговым процессам. И мы также будем пользоваться этим основным методом при обсуждении "Принципа недостижимости абсолютного нуля." [19, с.7]. В цитированной работе были получены важные термодинамические результаты, и мы также последуем этому примеру, и рассмотрим влияние давления на теплоёмкость через соответствующий круговой процесс.

На рисунке 2-03 показана зависимость энтальпии от температуры для двух давлений, P_1 и P_2 . Поскольку приращение энтальпии

$$dH = TdS + VdP \quad (2-16)$$

при увеличении давления всегда больше нуля, то верхняя линия на рисунке соответствует большему давлению. На верхней и нижней линиях расположены по две точки, соответствующие двум значениям температуры (T_1 и T_2) и давления (P_1 и P_2). Рассмотрим круговой процесс, начинающийся в точке А с параметрами T_1 и P_2 . На первом этапе изотермически ($T = \text{const} = T_1$) уменьшим давление с P_2 до P_1 (А→В), затем изобарически ($P = \text{const} = P_1$) повысим температуру от T_1 до T_2 (В→С), потом изотермически ($T = \text{const} = T_2$) увеличим давление с P_1

до P_2 ($C \rightarrow D$) и наконец изобарически ($P = \text{const} = P_2$) понизим температуру с T_2 до T_1 и вернёмся в исходную точку ($D \rightarrow A$).

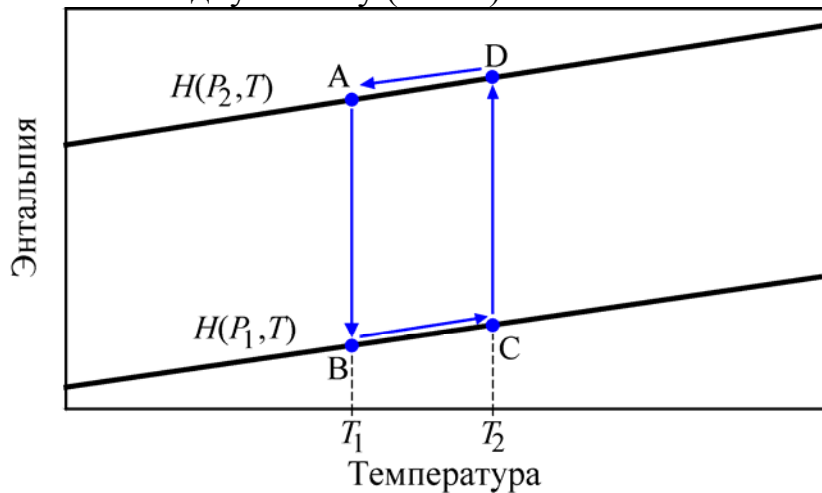


Рис. 2-03. Изменение энтальпии в круговом процессе с исходной и конечной точкой А через точки В, С и D.

Энтальпия - термодинамический потенциал и однозначно определяется значениями параметров T и P . Изменение энтальпии на каждом шаге равно разнице между конечным и начальным значением энтальпии

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = H(P_1, T_1) - H(P_2, T_1) = \int_{P_2}^{P_1} V(T_1) dP; \quad (2-17)$$

$$\Delta H_{B \rightarrow C} = H(P_1, T_2) - H(P_1, T_1); \quad (2-18)$$

$$\Delta H_{C \rightarrow D} = H(P_2, T_2) - H(P_1, T_2) = \int_{P_1}^{P_2} V(T_2) dP; \quad (2-19)$$

$$\Delta H_{D \rightarrow A} = H(P_2, T_1) - H(P_2, T_2). \quad (2-20)$$

После завершения кругового процесса мы вернулись в исходную точку с теми же самыми параметрами и значениями термодинамических потенциалов. Полное изменение энтальпии в таком круговом процессе должно равняться нулю:

$$\Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow D} + \Delta H_{D \rightarrow A} = 0. \quad (2-21)$$

Подставив сюда значения правых частей из формул (2-17)-(2-20) и перенеся приращение энтальпии на последнем этапе ($D \rightarrow A$) в другую часть уравнения, получаем

$$H(P_2, T_2) - H(P_2, T_1) = H(P_1, T_2) - H(P_1, T_1) + \int_{P_1}^{P_2} [V(T_2) - V(T_1)] dP. \quad (2-22)$$

Теперь переобозначим переменные следующим образом: $T_1 = T$, $T_2 = T + \Delta T$. Подставив эти новые обозначения в формулу (2-22) и разделив обе части уравнения на ΔT , получим

$$\frac{H(P_2, T + \Delta T) - H(P_2, T)}{\Delta T} = \frac{H(P_1, T + \Delta T) - H(P_1, T)}{\Delta T} + \int_{P_1}^{P_2} \frac{V(T + \Delta T) - V(T)}{\Delta T} dP. \quad (2-23)$$

Это уравнение справедливо для всех значений приращения температуры ΔT , в том числе и самых малых. Воспользовавшись определением производной

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df}{dx}, \quad (2-24)$$

в пределе $\Delta T \rightarrow 0$ получаем

$$\left(\frac{dH(P_2)}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH(P_1)}{dT} \right)_P + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P dP \quad (2-25a)$$

или

$$C_p(P_2, T) = C_p(P_1, T) + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P dP. \quad (2-25b)$$

Производная объёма по температуре при постоянном давлении равна произведению объёма на коэффициент термического расширения (см. выше формулу 2-09). С учётом этого мы можем переписать уравнение (2-25) в дифференциальной форме

$$\left(\frac{dC_p}{dP} \right)_T = \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \alpha(T)V(T). \quad (2-26)$$

В таком виде полученный нами результат легче сравнивать с формулой (2-10), которая, напомним, предсказывает уменьшение теплоёмкости с повышением давления. Уравнение (2-26) содержит в правой части произведение, которое может быть как положительным, так и отрицательным. Мольный объём, естественно, всегда положителен, а вот коэффициент термического расширения может быть и отрицательным. Например, сразу после плавления мольный объём воды уменьшается с ростом температуры, и, как следует из уравнения (2-26), это должно приводить к уменьшению теплоёмкости воды с ростом давления. Для четырёххлористого углерода коэффициент термического расширения положителен (как и для подавляющего большинства других веществ) и поэтому его теплоёмкость растёт с ростом давления (см. рис. 2-02). Таким образом, уравнение (2-26) позволяет понять общие закономерности в зависимости теп-

лоёмкости от давления для веществ с разным типом межатомного (межмолекулярного) взаимодействия.

Для более детальной проверки вновь полученного соотношения мы воспользуемся газами. У них самые большие значения молярных объёмов и самые большие значения коэффициентов термического расширения. Действительно, для металлов и оксидов коэффициент термического расширения составляет величину порядка $10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для Ne, Ar, Kr, Xe в кристаллическом состоянии эта величина в максимуме варьируется в пределах от $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [20]. Для идеального газа при температуре 100 К коэффициент термического расширения составляет $1 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ (см. формулу 2-11). Кроме того, измерения теплоёмкости газов при повышенном давлении имеют наибольшую точность по сравнению с другими агрегатными состояниями.

Из уравнения состояния идеального газа имеем $V = \frac{RT}{P}$ и

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P}. \quad (2-27)$$

Подставив это выражение в (2-25б) и проинтегрировав по давлению, получаем

$$C_p(P_2, T) = C_p(P_1, T) + R \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (2-28)$$

Теплоёмкость идеального газа растёт пропорционально логарифму давления. Для изохорической теплоёмкости из соотношения

$$C_p = C_v + R \quad (2-29)$$

сразу получаем

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = \left(\frac{dC_v}{dP}\right)_T \quad (2-30)$$

и

$$C_v(P_2, T) = C_v(P_1, T) + R \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (2-31)$$

Теперь подставим $V = \text{const}$ в выражение для производной изохорической теплоёмкости по давлению

$$\left(\frac{dC_v}{dP}\right)_T = \alpha(T)V(T) \quad (2-32)$$

и учитывая, что коэффициент термического расширения равен обратной температуре (см. формулу 2-11), получаем

$$\left(\frac{dC_V}{dP}\right)_T = \frac{const}{T}. \quad (2-32)$$

Эффект давления растёт с понижением температуры.

В разделе 2.2, делая обзор экспериментальных данных по зависимости теплоёмкости от давления, мы отмечали, что ещё с 30-х годов XX века было известно, что

- 1) Теплоёмкость газов растёт примерно линейно с повышением давления.
- 2) С понижением температуры эффект давления возрастает.

На момент получения экспериментальных данных 80 лет назад никаких термодинамических соотношений, которые могли бы объяснить эти эффекты даже на качественном уровне, не существовало. Теперь такие формулы есть. Уравнения (2-28) для C_P и (2-31) для C_V однозначно свидетельствуют о том, что теплоёмкость газа действительно растёт с ростом давления, а уравнение (2-32) показывает, что эффект давления на теплоёмкость увеличивается при понижении температуры. Вывод новых термодинамических соотношений опубликован в работе [21].

2.4. Экспериментальная проверка новых термодинамических соотношений

Проверку новых термодинамических соотношений на соответствие экспериментальным данным проведём по результатам измерения теплоёмкости воздуха, опубликованным в работе [22]. Работа была выполнена в Национальном Институте Стандартов и Технологии (бывшее Национальное Бюро Стандартов США) по программе, целью которой было максимально снизить неопределённость в низкотемпературных данных по теплофизическим свойствам воздуха. Это даёт основание считать опубликованные в работе экспериментальные значения наиболее надёжными из всех имеющихся на данный момент в литературе. Всего в работе приводится 227 экспериментальных точек, для каждой из которых указаны температура, давление и теплоёмкость. На рисунке 2-04 показаны экспериментальные точки в координатах T и C_P .

Точки образуют как бы "облако", что на первый взгляд выглядит как большой разброс. На самом же деле разные точки при одной и той же температуре измерены при разных давлениях, и поэтому их значения различаются. Сплошная линия на рисунке приблизительно показывает зависимость теплоёмкости по формуле $A + B/T$. Опять же приблизительный характер этой зависимости обусловлен тем, что в ней не учитывается зависимость от давления, а только от температуры. Тем не менее, линия очень убедительно свидетельствует о том, что предсказываемая формулой (2-32) зависимость эффекта давления на

теплоёмкость от температуры действительно наблюдается на экспериментальных результатах.

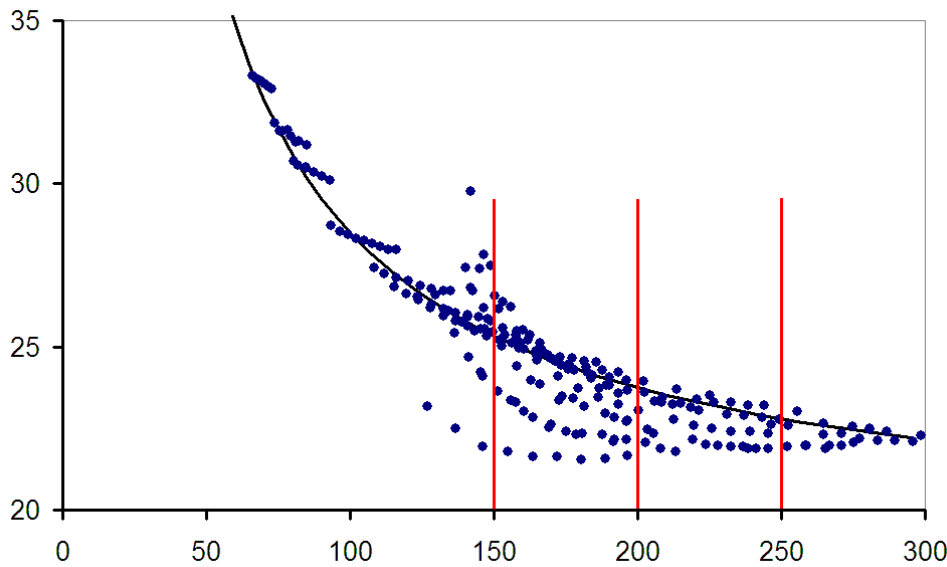


Рис. 2-04. Все экспериментальные точки из работы [22@ Magee, 1994]. Сплошная линия - модельная зависимость $A + B/T$.

Мы не будем здесь следовать автору работы и не станем аппроксимировать весь массив точек какой-то модельной функции. Вместо этого мы выберем три температуры, 150, 200 и 250 К, и проверим, как теплоёмкость зависит от давления при этих значениях температуры. Вблизи 150 К на зависимости теплоёмкости воздуха от температуры хорошо видна аномалия. Это связано с превращением газ-жидкость при повышении давления. По этой причине значения теплоёмкости воздуха при 150 К будут обсуждаться отдельно от значений при 200 и 250 К.

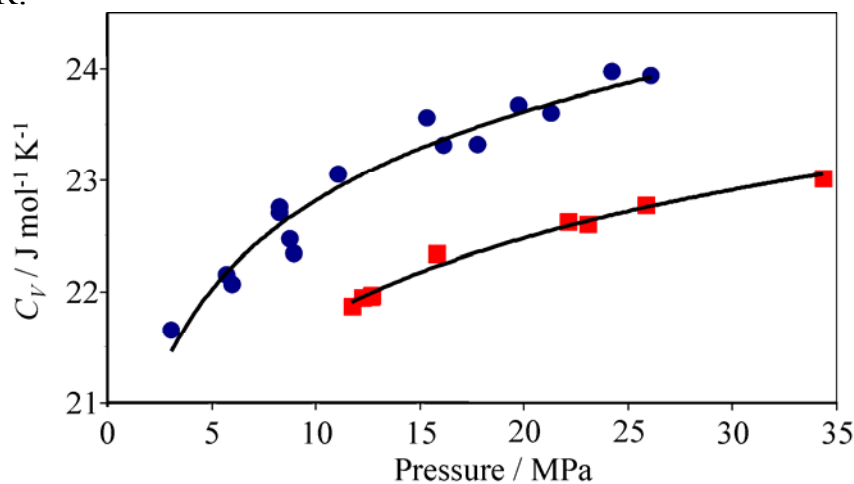


Рис. 2-05. Зависимость теплоёмкости воздуха от давления для температур 200 К (кружки) и 250 К (квадратики).

На рисунке 2-05 показана зависимость теплоёмкости от давления для двух температур, 200 и 250 К. При одних и тех же давлениях значения теплоёмкости

при 200 К лежат достоверно выше, чем при 250 К. Это ещё раз подтверждает, что эффект давления растёт с понижением температуры.

В этом вопросе мы находим полное согласие с тем выводом, который был сделан 80 лет назад в результате измерений зависимости теплоёмкости газов от давления. Что касается второго вывода, о примерно линейной зависимости от давления, то из рисунка 2-05 видно, что эта зависимость на самом деле не линейна. Согласно формуле (2-31) увеличение теплоёмкости должно быть пропорционально логарифму давления. На рисунке 2-06 проведена прямая проверка этого предсказания. Действительно, зависимость теплоёмкости от логарифма давления очень хорошо аппроксимируется прямой линией.

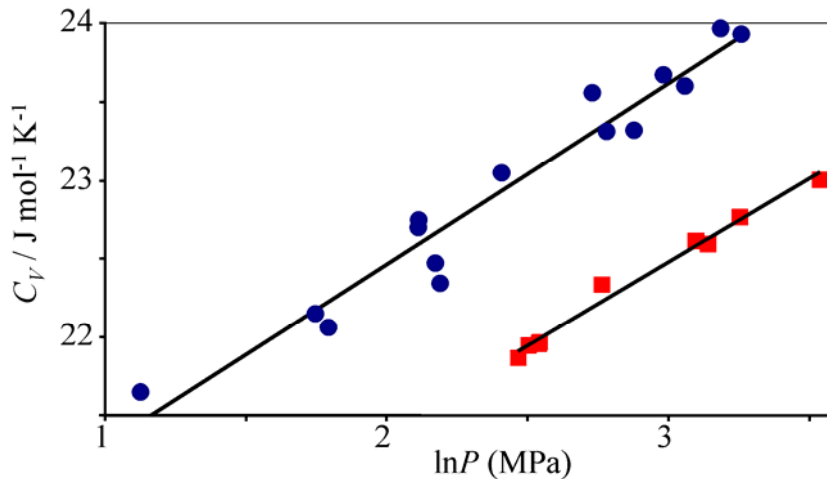


Рис. 2-06. Зависимость теплоёмкости воздуха от логарифма давления для температур 200 К (кружки) и 250 К (квадратики).

Таким образом, полученные нами новые соотношения для зависимости теплоёмкости газа от давления находят очень хорошее подтверждение на экспериментальных значениях теплоёмкости воздуха. Это согласие между теорией и экспериментом представляет особый интерес в связи с тем, что теоретические соотношения были получены с использованием уравнения состояния идеального газа, а свойства воздуха при температурах 250 и тем более 200 К заметно отличаются от свойств идеального газа. Наиболее наглядно это видно из анализа зависимости теплоёмкости воздуха от давления при температуре 150 К, показанной на рисунке 2-07.

На зависимости имеется аномалия с максимумом вблизи 6,4 Мпа, связанная с ожижением воздуха. При самых низких значениях давления, близких к атмосферному, воздух находится в газообразном состоянии. При повышении давления в калориметрической ампуле появляется жидкая фаза, количество которой увеличивается по мере увеличения давления.

Сам по себе процесс ожижения, так же как обратный ему процесс испарения, в изобарических условиях является фазовым переходом первого рода. Но в данном случае мы имеем дело с фиксированным объёмом, в котором переход из конденсированного в газообразное состояние является процессом, растянутым по температуре и давлению. Ещё более осложняет ситуацию то, что воздух представляет собой смесь нескольких газов (азот, кислород и аргон). Каждый

из этих газом имеет свою собственную критическую точку (126,05 К и 3,35 МПа для азота, 151,05 К и 4,8 МПа для аргона и 154,35 К и 4,97 МПа для кислорода [23]). Подробный анализ процесса ожижения воздуха в изохорических условиях представляет довольно сложную расчётную задачу. Для упрощения задачи Magee рассматривал воздух как однородную газовую фазу с единой критической температурой 132,52 К. При таком подходе температура вблизи 150 К уже рассматривалась как закритическая, и возникли большие расхождения (до 8%) между аппроксимирующей функцией и экспериментальными значениями.

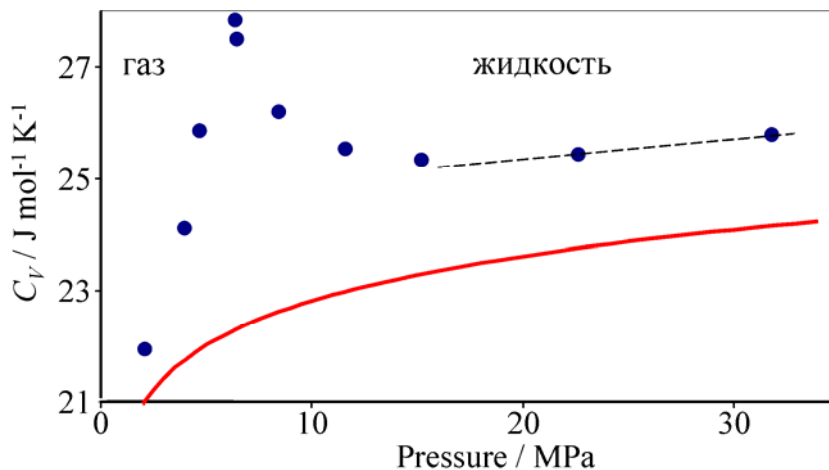


Рис. 2-07. Зависимость теплоёмкости воздуха от давления вблизи температуры 150 К. Для сравнения сплошной линией показана теплоёмкость при 200 К.

Подробный анализ процесса изохорического ожижения воздуха выходит за рамки данной работы. Мы рассматриваем термодинамические соотношения только для безаномальных областей P - T параметров. С этой точки зрения для нас интересно выяснить, сохраняется ли тенденция увеличения теплоёмкости с ростом давления в жидком воздухе, как это было в газовой фазе.

На рисунке 2-07 пик ожижения вблизи 6,4 МПа имеет максимальное значение, и при дальнейшем росте давления теплоёмкость начинает уменьшаться. Чем дальше по давлению точка от пика ожижения, тем меньше аномальный вклад в теплоёмкость и тем меньше сама теплоёмкость. Однако эта тенденция сохраняется только до тех пор, пока безаномальный рост теплоёмкости, описываемый новыми термодинамическими соотношениями, не начнёт превышать уменьшение аномального вклада. После этого теплоёмкость будет расти уже в соответствии с формулами (2-08) и (2-10). На рисунке 2-07 две последние точки, расположенные при давлениях выше 20 МПа, демонстрируют тенденцию к увеличению теплоёмкости при повышении давления. Это показано на рисунке пунктирной линией. Что касается заведомо жидкой фазы воздуха, то проверить количественные зависимости для неё по результатам работы [22] оказалось гораздо сложнее, чем для газовой фазы. Количество экспериментальных точек при низких температурах гораздо меньше, чем при высоких. Тем не менее, оказалось, что по крайней мере пара экспериментальных значений теплоёмкости жидкого воздуха достаточно убедительно свидетельствует о росте теплоёмко-

сти при увеличении давления: при температуре 82,105 К и давлении 25,0577 МПа теплоёмкость равна 31,31 Дж/моль/К, а при 81,869 К и 11,7077 МПа - 30,58 Дж/моль/К.

2.5. Проблема противоречия между старым и новым термодинамическими соотношениями для зависимости теплоёмкости от давления

Зависимость теплоёмкости от давления, как она рассмотрена выше, принципиально отличается от температурной зависимости теплоёмкости, рассмотренной в предыдущей главе. Отличие заключается в том, что термодинамика в принципе не даёт нам никакого способа предсказать, как должна зависеть теплоёмкость от температуры. Для идеального газа теплоёмкость не зависит от температуры. Этот результат можно получить из уравнения состояния идеального газа. Для конденсированных фаз мы можем поступить таким же образом: сконструировать модельное уравнение состояния и вывести из него температурную зависимость теплоёмкости. По разным соображениям с учётом разных факторов для разных конденсированных фаз мы можем получить разные температурные зависимости теплоёмкости. В этом нет ничего страшного. Что заложишь в модель, то и получишь при её использовании. В предыдущей главе мы рассмотрели большое количество всевозможных моделей температурной зависимости теплоёмкости. Все эти модели в разной степени востребованы, используются для разных объектов и не приводят к конфликтам. С зависимостью теплоёмкости от давления дело обстоит совершенно иначе. Формулы (2-08) и (2-26) получены в результате операций над термодинамическими функциями по самым общим правилам. В процессе выводов этих соотношений не использовалось никаких модельных представлений или условий. Формулы (2-08) и (2-26) носят самый общий характер. По своему статусу они должны быть справедливы для любой фазы, независимо от того, твёрдая она, жидкая или газообразная. Уже потом, после вывода этих формул мы применили их к одному и тому же уравнению состояния идеального газа и получили разные результаты. Таким образом, мы должны прийти к заключению, что в рамках термодинамических расчётов можно получить две разные формулы для зависимости теплоёмкости от давления, обе правильные, и одновременно противоречащие друг другу.

На первый взгляд такое заключение кажется недопустимым. Термодинамика имеет репутацию хорошо обоснованной науки с достаточно строгим математическим аппаратом. Достаточно вспомнить, что сто лет назад математик Константин Каратеодори предпринял попытку реконструировать термодинамику на аксиоматической основе, как это имеет место в геометрии, алгебре и других разделах математики [24-26]. Идея заключалась в том, чтобы создать систему аксиом и понятий, над которыми можно совершать математические преобразования, а результаты преобразований можно было бы проверять экспериментально, чтобы убедиться в истинности или ложности выводов. Трудно судить, насколько в принципе реализуема эта идея, особенно в связи с тем, что даже в самой математике не решена проблема непротиворечивости арифметики натуральных чисел [27, с. 383]. На данный момент имеется достаточно много

примеров противоречивости результатов термодинамических расчётов, что и будет показано ниже.

При выводе новой формулы для зависимости теплоёмкости от давления мы использовали метод круговых процессов, характерный для термодинамических работ начального этапа развития учения о теплоте. Современные методы термодинамических расчётов существенно отличаются от геометрического анализа процессов на фазовой диаграмме. Это, как правило, операции с производными и интегралами от термодинамических функций и их переменных. Покажем, что геометрические рассуждения и объяснения, использованные при выводе формулы (2-26), могут быть заменены с тем же результатом на достаточно простые математические операции.

Энтальпия - термодинамический потенциал, функция от переменных T и P :

$$dH = C_p dT + V dP, \quad (2-33)$$

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = C_p, \quad (2-34)$$

$$\left(\frac{dH}{dP} \right)_T = V. \quad (2-35)$$

Производные энтальпии по температуре и давлению, соответственно теплоёмкость и объём, непрерывные функции, по крайней мере, в области температур и давлений, где отсутствуют фазовые переходы. В соответствии с теоремой о смешанных производных [28, с.407], для такой функции значение смешанной производной не зависит от того порядка, в котором производятся последовательные дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}. \quad (2-36)$$

Левая часть этого равенства начинается с дифференцирования по температуре, и в соответствии с уравнением (2-34) имеем

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \frac{\partial C_p}{\partial P}. \quad (2-37)$$

Правая часть начинается с дифференцирования по давлению, и в соответствии с (2-35) получаем

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (2-38)$$

Приравнивая (2-37) и (2-38), получаем

$$\frac{\partial C_p}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T}. \quad (2-39)$$

что полностью соответствует соотношению (2-26), полученному из рассмотрения кругового процесса. Именно это уравнение правильно описывает экспериментальные данные по зависимости теплоёмкости газов от давления. Продемонстрированный здесь способ вывода зависимости теплоёмкости от давления достаточно прост. Кажется удивительным, что никто не воспользовался им до нас.

На самом деле ситуация гораздо сложнее. Уравнение (2-36) использовалось ранее, но совсем с другим результатом, поскольку и цель использования его была другая. В монографии Гуггенгейма [4] содержится следующее уравнение (там оно приведено под номером 201):

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial H}{\partial P} = 0. \quad (2-40)$$

Здесь под одним номером приведены три уравнения (формула содержит три знака равенства). Самый левый знак равенства соответствует нашему уравнению (2-37), а средний - уравнению (2-36). С этими равенствами всё в порядке, они не вызывают сомнений. Последний знак равенства, с учётом формулы (2-35), означает, что либо объём равен нулю, либо производная объёма по температуре равна нулю. И то и другое кажется странным. Тем не менее, формула (2-40) (она же формула 201 в монографии Гуггенгейма) используется в термодинамических выводах и играет очень важную роль. Именно эта формула не позволяла до сих пор вывести адекватное уравнение для зависимости теплоёмкости газов от давления. По-видимому, не Гуггенгейм является автором этой формулы и концепции, которую она отражает. Формула (2-40) считается правильной, поскольку результат её использования соответствует представлениям, господствующим в термодинамике. Причины возникновения этих представлений мы рассмотрим позднее.

Обсуждая формулу (2-40), Гуггенгейм объясняет, что в данном случае она применяется к идеальному газу, а энтальпия идеального газа зависит только от температуры, и не зависит от давления. Значит, производная энтальпии по давлению должна равняться нулю. Здесь мы сталкиваемся с очень интересной особенностью термодинамических расчётов. Математические операции с термодинамическими функциями и переменными не носят универсального характера, а зависят от того, к какому объекту они применяются. Для всех фаз, кроме идеального газа, $\left(\frac{dH}{dP} \right)_T = V$. Для идеального газа $\left(\frac{dH}{dP} \right)_T = 0$, хотя для него временно справедливо $V \neq 0$. В данном случае результат математической операции выбирается не в соответствии с правилами математики, а в соответствии

с представлениями об объекте. Эти представления могут меняться со временем или могут не разделяться всем научным сообществом. В частности, отдельные авторы выдвигали достаточно обоснованные возражения против концепции зависимости энтальпии идеального газа исключительно от температуры [29], но их аргументы [30-32] отвергались [33], и большинство специалистов в области термодинамики по-прежнему разделяют мнение, что энтальпия и внутренняя энергия идеального газа зависят только от температуры. В данном случае вопрос о правильности или неправильности математического выражения решается голосованием. Чем больше сторонников у концепции, тем более правильна она. В вопросе о зависимости энтальпии идеального газа от давления Страчер и Гай – в меньшинстве, а значит, они не правы.

Именно представления о том, что теплоёмкость газа не зависит от давления, а только от температуры, и является, по-видимому, главной причиной того, что на протяжении 80-и лет не могли дать термодинамическое объяснение экспериментам по увеличению теплоёмкости газов с ростом давления. Интересно, что для конденсированных фаз, твёрдых и жидких, попыток получить результат с использованием формулы (2-36) не было. По крайней мере, нам не удалось найти в литературе следов таких попыток.

Можно сделать вывод, что термодинамические расчёты с использованием формулы (2-36), позволяют получить два разных результата: 1) теплоёмкость газа растёт с давлением (2-39) и 2) теплоёмкость газа не зависит от давления (2-40). Каждый из результатов выводится посредством математических преобразований и, что самое интересное, с учётом представлений о свойствах газа. Эволюция этих представлений будет рассмотрена ниже. Пока же мы сосредоточимся на возможности получить различные результаты в рамках единого термодинамического подхода.

Такой пример неоднозначности результатов термодинамических расчётов представлен парадоксом Гиббса. Последний показал, что два способа расчёта энтропии смешения двух одинаковых количеств газа приводят к двум разным значениям, отличающимся на величину $R \ln 2$ [34]. Опять же, причина различия лежит не в математических преобразованиях. Литература, посвящённая парадоксу Гиббса, весьма многочисленна. Парадокс обсуждался на протяжении почти полутора веков специалистами самого разного уровня, от школьных учителей до лауреатов Нобелевской премии. В чём причина такого живого интереса к парадоксу Гиббса? Какую именно проблему решают все эти работы? Отрешившись от математического аспекта (математика в данном случае вне подозрений), можно сделать вывод о том, что истинной причиной интереса к парадоксу Гиббса является то, что для одной и той же задачи существуют два решения, различающихся по величине. Для объективного и достоверного научного знания считается неприемлемым, чтобы существовали несколько взаимоисключающих решений, и не было найдено ошибки в их выводе. Из двух различных результатов по крайней мере один должен быть ошибочным.

Мы уже видели из предыдущего примера, что производная энтальпии по давлению может либо равняться нулю, либо не равняться, в зависимости от того, какую концепцию исследуемой фазы мы используем. Вопрос о правильно-

сти концепции в этом случае принимает форму научного спора между разными термодинамическими школами, поскольку имеет разных сторонников и противников. Каждый учёный имеет возможность выбора, присоединиться ли ему к большинству, которое считает, что энтальпия идеального газа не зависит от давления, или к меньшинству, которое считает, что зависит. В случае со смешением газов ситуация совершенно иная. Оба результата были получены одним и тем же автором, Дж.В. Гиббсом, и после получения результата сам он не сделал выбора между нами, какой верен, а какой нет.

Основной движущий мотив работ, посвящённых парадоксу Гиббса, – объяснить себе и другим, каким образом одновременно могут быть правильными два различных решения одной и той же задачи. Такое объяснение необходимо как всему научному сообществу, так и отдельным исследователям для того, чтобы принять эту необычную ситуацию. Необходимо убедить себя и других, что парадокс Гиббса – исключительный случай неоднозначности результата в термодинамике, которая в остальном считается однозначной и достоверной областью науки. Прогресс в науке сопровождается изменением концепций, моделей, объяснения природных явлений. Это приводит к тому, что время от времени приходится по-иному объяснять парадокс Гиббса. Процесс становится непрерывным. В первую очередь хорошо заметна связь решения парадокса Гиббса с изменением концепции энтропии. В своей монографии по истории парадокса Гиббса С.Д. Хайтун выделил пять этапов [35]: 1) термодинамический, 2) классический статистический, 3) квантостатистический, 4) информационный и 5) операциональный. На каждом из этапов разрабатывается новое объяснение парадокса Гиббса, и при этом возникает необходимость согласовать новые концепции и подходы с уже известными. Понятно, что этот процесс бесконечен. Он будет необходим до тех пор, пока не станет очевидным, что термодинамические расчёты по самой своей сути не являются абсолютно истинными.

Вся история развития термодинамики показывает нам её эмпирический характер и приблизительность результатов термодинамических расчётов. Здесь уместно напомнить, что Дж.К. Максвелл рассматривал второй закон термодинамики не как абсолютную истину, а как приближение, дающее полезную информацию о тенденции в большинстве случаев [36]. В качестве аргумента в пользу своей точки зрения Максвелл придумал использовать демона, управляющего условиями разделения молекул по скоростям. Теперь этот демон Максвелла сам рассматривается как термодинамический парадокс [37].

Мы рассмотрели два примера, в которых результаты термодинамических расчётов определяются не правилами математики, а концепциями. В первом примере каждый из вариантов расчёта имеет своих сторонников, и противоречие между результатами рассматривается как борьбы концепций. Какой из результатов правилен, а какой ошибочен, решается голосованием. Во втором примере противостояние точек зрения имеется не на уровне разных исследователей (сторонников и противников), а на уровне сознания каждого индивидуального исследователя. Сторонников и противников у каждого из решений здесь нет. В этом случае противоречие между результатами рассматривается как парадокс. Теперь мы рассмотрим третий вариант противоречия в результа-

тах. Здесь также нарушаются правила математики, но различия в концепциях нет. Этот случай не афишируется, а наоборот, всячески замаскировывается.

Рассмотрим преобразования

$$C_V dT - PdV + d(PV) = C_V dT - PdV + PdV + VdP = C_V dT + VdP. \quad (2-41)$$

Все равенства в этой формуле верны и с точки зрения математики, и с точки зрения термодинамики. Первое выражение равно второму и равно третьему. Теперь рассмотрим цепочку ошибочных выражений:

$$C_V dT + VdP = C_P dT + VdP; \rightarrow C_V dT = C_P dT; \rightarrow C_V = C_P. \quad (2-42)$$

Каждое из этих равенств неверно потому, что из термодинамики мы знаем, что изохорическая теплоёмкость не равна изобарической:

$$C_V \neq C_P. \quad (2-43)$$

Если бы мы не знали заведомо из термодинамики, что эти теплоёмкости не равны друг другу, то с точки зрения математики мы бы не смогли утверждать, что равенства (2-42) неверны. Здесь мы опять сталкиваемся с ситуацией, когда термодинамическая концепция определяет истинность или ошибочность выражения. Теперь мы немного изменим выражения, приведённые в (2-42):

$$C_V dT + VdP = TdS + VdP; \quad TdS + VdP = C_P dT + VdP. \quad (2-44)$$

Теперь мы уже не можем утверждать, что эти равенства неверны. Более того, каждое из этих двух равенств совершенно точно верно с точки зрения термодинамики, поскольку оба они используются для перехода от внутренней энергии к энтальпии:

$$dE = C_V dT - PdV = TdS - PdV; \quad (2-45)$$

$$dE + d(PV) = TdS - PdV + d(PV) = C_V dT + VdP = TdS + VdP; \quad (2-46)$$

$$dE + d(PV) = dH = TdS + VdP = C_P dT + VdP. \quad (2-47)$$

В соответствии с принятой традицией, мы избегали писать в одной строке C_V и C_P . Это делается специально, чтобы не акцентировать внимание на превращении изохорической теплоёмкости в изобарическую в ходе этого преобразования. Иногда с той же целью индексы V и P в этих формулах специально опускаются. В той же монографии Гуттенгейма, например, в формулах, связывающих внутреннюю энергию и энтальпию, везде используется просто теплоёмкость C без индекса. Тем не менее, мы показываем в приведённых формулах, что математические преобразования, если их специально не подправлять, с необходимостью требуют, чтобы изохорическая теплоёмкость была равна изоба-

рической. Все равенства в формулах (2-45) - (2-47) верны, самые левые выражения в формулах (2-46) и (2-47) одинаковы, но последнее выражение в формуле (2-47) с изобарической теплоёмкостью расположено как раз под предпоследним выражением в формуле (2-46), содержащим единственное отличие: C_V вместо C_P . Мы переходили от внутренней энергии к энтальпии, и одновременно, как оказалось, перешли от изохорической к изобарической теплоёмкости. В термодинамике эти теплоёмкости связаны соотношением

$$C_P = C_V + T \frac{dP}{dT} \frac{dV}{dT}, \quad (2-48)$$

но мы здесь обошлись без него. Переход произошёл с помощью промежуточного члена TdS , как это показано в (2-44). Такое превращение с математической точки зрения выглядит не совсем обычно:

$$C_V dT = TdS; TdS = C_P dT; C_V dT \neq C_P dT. \quad (2-49)$$

Мы имеем дело с нетранзитивностью операции равенства в термодинамических расчётах. Это очень неприятная особенность. Начиная преобразования с разных исходных точек, выбрав разные пути преобразований и используя в расчётах изохорическую и изобарическую теплоёмкости, мы можем получить разные результаты. Приведём два примера получения таких противоречий. Начнём с хорошо известного соотношения (2-48), связывающего изохорическую и изобарическую теплоёмкости

$$C_P = C_V + T \frac{dP}{dT} \frac{dV}{dT},$$

и применим его к идеальному газу ($PV = RT$). Производные давления и объёма идеального газа по температуре

$$\frac{dP}{dT} = \frac{R}{V} \quad \text{и} \quad \frac{dV}{dT} = \frac{R}{P}, \quad (2-50)$$

откуда

$$C_P = C_V + T \frac{R}{V} \frac{R}{P} = C_V + R. \quad (2-51)$$

Мы получили хорошо известное уравнение для связи изохорической и изобарической теплоёмкостей в случае идеального газа. Теперь домножим обе части этого уравнения на множитель dT , заведомо не равный нулю ($dT \neq 0$),

$$C_P dT = C_V dT + R dT. \quad (2-52)$$

Теперь воспользуемся соотношениями

$$R dT = d(RT), \quad (2-53)$$

$$d(PV) = d(RT). \quad (2-54)$$

Теперь уравнение (2-52) превратилось в

$$C_P dT = C_V dT + d(PV). \quad (2-55)$$

После этого разделим левую и правую части на dT ($dT \neq 0$):

$$C_P = C_V + V \frac{dP}{dT} + P \frac{dV}{dT} = C_V + 2R. \quad (2-56)$$

Формула (2-56) отличается от формулы (2-51), и мы можем рассматривать это как новый парадокс, а можем рассматривать как следствие отсутствия транзитивности равенств в формулах с изохорической и изобарической теплоёмкостями. Формула (2-55), из которой мы получили необычное выражение для соотношения между C_V и C_P , может быть выведена и другим способом, не тем, каким мы её здесь получили. По крайней мере, в учебнике по прикладной термодинамике [38, с. 32] она была выведена из первого закона термодинамики. Эту формулу мы можем использовать для получения ещё одного парадокса, если попытаемся применить её для перехода от приращения внутренней энергии к приращению энтальпии:

$$dE = C_V dT - PdV; \quad (2-57)$$

$$dE + d(PV) = C_V dT + d(PV) - PdV; \quad (2-58)$$

$$dE + d(PV) = dH = [C_V dT + d(PV)] - PdV = C_P dT - PdV. \quad (2-59)$$

Таким образом, мы получили

$$dH = C_P dT - PdV,$$

что не совпадает с уравнением (2-33)

$$dH = C_P dT + VdP.$$

Действительно, если мы вычтем (2-59) из (2-33), то получим

$$d(PV) \equiv 0, \quad (2-60)$$

из чего автоматически следует идентичность энтальпии и внутренней энергии, а также идентичность изохорической и изобарической теплоёмкостей. Можно, опять же, рассматривать этот результат как парадокс, а можно снова объяснить его противоречивостью результатов термодинамических расчётов, в которых задействованы изохорическая и изобарическая теплоёмкости. Мы предпочитаем второй вариант объяснения. Посмотрим, как эта особенность результатов термодинамических расчётов проявляется на зависимости теплоёмкости от давления. Применим уравнение (2-26)

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \alpha(T)V(T)$$

к идеальному газу

$$V = \frac{RT}{P} \text{ и } \alpha = \frac{1}{T}. \quad (2-61)$$

Мы получаем

$$\frac{dC_p}{dP} = \frac{R}{P},$$

и отсюда уравнение (2-28)

$$C_p(P_1, T) = C_p(P_0, T) + R \ln \frac{P_1}{P_0}.$$

Если же мы воспользуемся уравнением, связывающим изохорическую теплоёмкость с изобарической,

$$C_p = C_v + R,$$

то

$$\frac{dC_p}{dP} = \frac{dC_v}{dP} = \alpha V$$

и, воспользовавшись

$$V = \text{const. и } \alpha = \frac{1}{T},$$

получаем

$$\frac{dC_v}{dP} = \frac{const}{T}$$

и оказывается, что изохорическая теплоёмкость зависит от давления иначе, чем изобарическая. Она растёт прямо пропорционально разности давлений и обратно пропорционально температуре:

$$C_v(P_1, T) = C_v(P_0, T) + \frac{const}{T}(P_1 - P_0). \quad (2-62)$$

Понятно, что такая зависимость изохорической теплоёмкости от давления никак не может быть получена из формулы (2-28) для зависимости изобарической теплоёмкости от давления простым прибавлением константы R . Опять у нас возникли противоречия в результатах, полученных разными способами, и опять это связано с соотношением изохорической и изобарической теплоёмкостями. Интересно, однако, что уравнения, (2-28) и (2-62), дополняют друг друга. В первом правильно получена логарифмическая зависимость теплоёмкости от давления, а во втором правильно показана зависимость величины эффекта от обратной температуры.

Подводя итог, мы можем констатировать, что математические операции в термодинамике отличаются от аналогичных процедур в других областях науки тем, что в них не выполняется принцип транзитивности. Термодинамические расчёты проводятся с учётом концепций, представлений об анализируемом объекте, и иногда одна и та же математическая операция, в зависимости от концепции, имеет несколько вариантов результата. Мы видели это на примерах дифференцирования энтальпии по давлению и перехода от внутренней энергии к энтропии. Это не результат недосмотра, недоработки или незавершённости теории. Это осознанный подход. В термодинамике результат математических операций не принимается, если он не соответствует ожиданиям. Сам по себе результат математических преобразований воспринимается как манипуляция с символами, и не имеет самостоятельной ценности, а только вместе с концепцией. Такую точку зрения в откровенном изложении можно найти, например, в критике работ Людвиг Больцмана по кинетической теории газов Петером Тэйтом (rather of the nature of playing with symbols than of reasoning by consecutive steps [39]). В принципе, такая позиция выглядит вполне убедительной, поскольку любой теоретический результат, в том числе и полученный исключительно с помощью математических преобразований, должен согласовываться с экспериментальными фактами, а существующие теории обычно и базируются на каких-то экспериментальных фактах. Однако история развития представлений о зависимости теплоёмкости от давления даёт очень интересный и поучительный пример взаимоотношений между термодинамической теорией и экспериментом.

2.6 Эволюция представлений о зависимости теплоёмкости от давления

Этап первый, теория теплорода: $dC_p/dP < 0$ (для воздуха)

В начале XIX века теплота рассматривалась как некая субстанция, теплород, которая не может ни исчезнуть, ни появиться. Нагревание газа при его сжатии рассматривалось как следствие уменьшения его теплоёмкости. Логика рассуждений была такая. Температура тела пропорциональна количеству теплорода, а коэффициент пропорциональности - теплоёмкость. Если при сжатии газа теплород ему не передаётся, то увеличение температуры можно объяснить только уменьшением теплоёмкости. Прямые эксперименты по определению теплоёмкости сжатых газов на тот момент представляли очень сложную техническую задачу. В 1813 г. Деларош и Берар (Delaroché et Bérard) экспериментально определили, что при повышении давления с 760 до 1000 мм ртутного столба теплоёмкость воздуха уменьшается на 3,3 %. Этот результат находится в полном соответствии с теорией теплорода, и авторы не скрывали своей гордости:

Всем известно, что при сжатии воздуха выделяется тепло. Это явление уже долгое время объясняют изменением в его теплоёмкости, но такое объяснение по большей части было основано на предположениях, без прямого экспериментального доказательства. Проведённые нами эксперименты, по нашему мнению, исключают все сомнения на этот счёт. (цитируется по [40])

Эти результаты Делароша и Берара был использован в работе Карно [41]. По ним, после обоснования логарифмической зависимости теплоёмкости от давления, Карно рассчитал значения теплоёмкости воздуха для интервала давлений от 1/1024 до 1024 атм. Крайним значениям давлений в таблице Карно соответствуют величины теплоёмкостей 1,84 и 0,16. За единицу было принято значение теплоёмкости воздуха при 1 атм. Карно обсудил вопрос о ещё большем уменьшении теплоёмкости при дальнейшем увеличении давления, и даже указал на возможность отрицательной теплоёмкости. Именно здесь лежат истоки проблемы отрицательной теплоёмкости, получающейся в расчётах для сверхвысоких давлений, которая обсуждается в наше время, спустя 180 лет [9]. В своих расчётах Карно пользовался формулами

$$C_p = A + B \ln V \quad \text{и} \quad C_p = A' - B' \ln P, \quad (2-63)$$

где A , B , A' и B' - коэффициенты, значение которых было определено из результатов измерений Делароша и Берара. Логарифмическая зависимость теплоёмкости от давления и объёма несколько необычна, и этот вопрос стал в своё время предметом обсуждения [42]. В конце концов пришли к выводу, что зависимость неверна, и Карно получил её по той причине, что в его распоряжении были недостаточно качественные экспериментальные данные. На самом деле, как теперь можно понять, логарифмическая зависимость теплоёмкости от давления и объёма получилась из-за использования уравнения состояния идеального газа, наподобие результата, описываемого формулой (2-28). Единственное прин-

ципиальное отличие заключается в знаке перед логарифмом давления: у Карно "минус", а у нас "плюс".

Таким образом, в эпоху теории теплорода имелось хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Этап второй, теплота как разновидность энергии: $dC_p/dP = 0$ (для воздуха)

В середине XIX века разрабатывалась новая термодинамика. Тепло уже не считалось разновидностью материи, веществом с особыми свойствами (теплород). Теперь это был один из видов энергии, наподобие кинетической, потенциальной, электрической и т.д. Интерпретация результатов эксперимента по сжатию газов изменилась. Газ нагревается из-за того, что работа, совершаемая внешними силами, превращается во внутреннюю энергию газа, которая, как известно, пропорциональна температуре. Чем больше совершаемая работа, тем больше приращение внутренней энергии. Коэффициент пропорциональности между приращением энергии и температурой - теплоёмкость. В процессе работы над своей "Динамической теорией тепла" В. Томсон (лорд Кельвин) использовал результаты экспериментов Реньо (Regnault) по точному измерению теплоёмкости воздуха. Они необходимы при количественном анализе работы тепловой машины. В цикле Карно имеются два адиабатических участка, а показатель степени адиабаты как раз равен отношению C_p/C_v . Пуассон считал, что это отношение зависит от температуры, а Клапейрон считал его константой. Реньо обнаружил, что на интервале температур от -30 до $+225$ °С и давлений от 1 до 10 атм значения теплоёмкости воздуха можно считать постоянными в пределах ± 0.2 %. Эти данные приводятся в постскрипуме к статье В. Томсона, перепечатанной в сборнике его избранных работ [3, 43]. Если сравнивать их с результатами Делароша и Берара, то получается, что более поздние и наверняка более точные данные Реньо свидетельствуют, что если теплоёмкость воздуха и уменьшается при увеличении давления, то величина эффекта почти на два порядка меньше значения, опубликованного Деларошем и Бераром.

Никаких экспериментальных данных по влиянию давления на теплоёмкость жидкостей и твёрдых тел на этом этапе развития термодинамики не было. Об эффекте судили по косвенным данным и по общим соображениям. К примеру, очевидным результатом воздействия давления на любой материальный объект является уменьшение его объёма и, как следствие, уменьшение расстояния между атомами и молекулами. Если теплоёмкость фазы при изменении давления меняется из-за изменения межатомного расстояния, то обнаружить этот эффект можно на объектах одинакового состава, но разной плотности. Для большинства веществ плотность расплава меньше плотности твёрдой фазы, а теплоёмкость больше. Другой пример можно найти в полиморфных модификациях. Плотность углерода уменьшается в ряду алмаз-графит-уголь (древесный), а теплоёмкость увеличивается [44].

Таким образом, в середине XIX века считалось надёжно установленным, что теплоёмкость твёрдых и жидких фаз уменьшается с ростом давления, а теп-

лоёмкость газов от давления не зависит. Эти представления очень хорошо соответствовали количественным соотношениям, описываемым формулой (2-10)

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = -TV \left[\alpha^2 + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_P \right].$$

Мы снова имеем согласие теории и эксперимента. К сожалению, выяснить, кем впервые было получено уравнение (2-10), не удалось. Такая информация отсутствует в литературе по истории науки.

Этап третий: $dC_p/dP > 0$ (для воздуха)

В начале XX века прогресс в технике высоких давлений позволил проводить измерения теплоёмкости газов при давлениях на два порядка больше, чем это было доступно Реньо. К 1940 г. стало очевидно, что теплоёмкость газов растёт с давлением, и этот эффект увеличивается при понижении температуры [7]. Эти успехи в калориметрии никак не отразились на теории теплоёмкости. Термодинамика не располагала инструментом для обработки данных по зависимости теплоёмкости газов от давления. Формула (2-10) отрицает возможность изменения теплоёмкости газов при изменении давления. Проблему попытались решить с помощью замены уравнения состояния идеального газа на модельное уравнение состояния, построенное на основании экспериментальных P - V - T данных. Однако, как выяснилось, "дифференцирование данных P - V - T настолько чувствительно к методам обработки, что надо предпочесть непосредственное измерение" [45].

Уравнение (2-26) было опубликовано только в 2009 году [21]. Оно дало, наконец-то, математический аппарат для обработки калориметрических данных по газам при высоких давлениях. Комбинируя два варианта решения дифференциального уравнения, (2-28) и (2-62), мы можем принять для практического применения уравнение

$$C_p = A + \frac{B}{T} \ln P, \quad (2-64)$$

где A и B - коэффициенты, определяемые в ходе аппроксимации экспериментальных данных.

Подводя итоги краткого обзора истории соотношения между экспериментом и теорией в исследовании зависимости теплоёмкости воздуха от давления, мы видим очень интересную эволюцию как теории, так и экспериментальных результатов. Сначала теория (теория теплоёмкости) предсказывала снижение теплоёмкости с ростом давления, и эксперимент подтвердил эту теорию. Затем теория стала индифферентна к зависимости теплоёмкости от давления, и эксперимент вновь оправдал её ожидания: теплоёмкость не зависит от давления. Наконец, в наше время эксперимент совершенно однозначно свидетельствует о рос-

те теплоёмкости с давлением, но теория игнорирует этот факт, упорно отказываясь допускать возможность зависимости теплоёмкости от давления, для чего приходится даже вносить коррективы в математическую операцию дифференцирования энтальпии по давлению.

Что необходимо усвоить из главы 2

В отличие от температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел, которая не может быть выведена из общих термодинамических соотношений и рассчитывается на основании физических моделей с различными исходными посылками, зависимость теплоёмкости от давления может быть получена преобразованием термодинамических соотношений.

Проблема заключается в том, что зависимость теплоёмкости от давления может быть выведена разными способами и выражаться разными формулами, предсказывающими эффекты с разными знаками (увеличение и уменьшение теплоёмкости с ростом давления). Причина такой неоднозначности – в неоднозначности термодинамических преобразований.

По аналогии с зависимостью теплоёмкости от температуры и исходя из общих принципов физики как экспериментальной науки, можно порекомендовать из двух альтернативных формул для зависимости теплоёмкости от давления использовать ту, которая лучше описывает экспериментальные данные. Для газов формула (2-32)

$$\left(\frac{dC_v}{dP} \right)_T = \alpha(T)V(T)$$

достоверно лучше. Для других объектов выбор формулы следует отложить до проведения соответствующей проверки.

Глава 3.

Дополнительные вклады в теплоёмкость твёрдого тела и факторы, влияющие на температурную зависимость твёрдых тел

В первой главе мы рассмотрели несколько моделей температурной зависимости теплоёмкости, определяемых различиями в структуре твёрдого тела. Тип связи (ионная, ковалентная, металлическая, вандерваальсова) напрямую в моделях не рассматривался. Для конкретной количественной модели тип связи никак не отражается в исходных посылах. Рассматривается только энергия взаимодействия между атомами. Например, ионная и вандерваальсова связи различаются по величине, но мы можем применить одну и ту же модель теплоёмкости к твёрдым телам, образованным этими связями, и наверняка получим схожие результаты, хотя и с различными характеристическими температурами (для ионной связи больше, для вандерваальсовой меньше).

Ситуация меняется, когда между атомами имеется ещё какое-то дополнительное взаимодействие (обменное, магнитное диполь-дипольное, электрическое диполь-дипольное и т.д.), имеют место процессы упорядочения или на свойства решётки атомов влияют электроны проводимости. Энергия этих взаимодействий даёт дополнительные вклады в теплоёмкость. Именно их мы и рассмотрим в данной главе.

3.1. Магнитный вклад в теплоёмкость

Уровень теоретической разработки магнитного вклада в теплоёмкость существенно отличается от уровня разработки колебательного (решётчного) вклада, и прежде всего по исходным положениям теории. В отличие от колебаний атомов, где рассматривается простая и понятная механическая энергия, магнитное упорядочение в ферро- и антиферромагнетиках не имеет такой очевидной энергетической основы. Общепринятые методы расчётов показывают, что магнитное диполь-дипольное взаимодействие не приводит к ферромагнитному упорядочению. По этой причине все теоретические модели включают в себя в качестве одного из первых положений гипотезу о механизме ферромагнитного упорядочения.

Первая работа, в которой была получена зависимость энергии магнитного взаимодействия атомов от температуры, была опубликована П. Ланжевром в 1905 г. для парамагнетиков [1]. Воспользовавшись результатами его работы, П. Вейсс предпринял попытку количественно описать ферромагнитное упорядочение, введя в рассмотрение гипотетическое молекулярное поле [2]. Наиболее важным результатом оказалась температурная зависимость магнитной восприимчивости (закон Кюри-Вейсса).

Ленцем в 1920 г. и Изингом в 1925 г. был разработан новый подход, через подсчёт парных взаимодействий атомов (модель Изинга). В работе Изинга, где расчёт проводился для одномерной цепи атомов, никакого фазового перехода

получить не удалось [3]. Тем не менее, вывод о неэффективности такого подхода для изучения ферромагнетизма был распространён на трёхмерную решётку атомов. Аналогичные подходы были позднее независимо использованы другими авторами (Bethe, Fowler, Peierls) в других областях исследований (упорядочение в сплавах, изотермы адсорбции), пока в 1936 г. Пайерлс не указал на их эквивалентность и, что более важно, он показал, что двух- и трёхмерные модели Изинга позволяют описывать фазовые переходы в магнитной системе [4].

Исходя из гипотезы П. Вейсса о молекулярном поле и воспользовавшись методикой Изинга для расчёта энергии обменного взаимодействия между ближайшими атомами, Гейзенберг показал возможность возникновения ферромагнетизма в электронной системе металлов, где имеются свободные электроны [5]. В дальнейшем роль электронов уточнялась, создавались модели для непроводящих материалов. Существенный прогресс в разработке теории ферромагнетизма был связан с разработкой теории спиновых волн Ф. Блохом [6].

Длительный процесс совершенствования привёл к тому, что теория ферромагнетизма эклектична и очень сложна с точки зрения согласования разных моделей и подходов для получения какой-то целостной картины. В качестве примера можно привести работу П.Р. Вейсса как иллюстрацию метода Бете-Пайерлса-Вейсса, разобранный в классической монографии С.В. Вонсовского по магнетизму [7]. П.Р. Вейсс применил методику, разработанную Бете и Пайерлсом, к решёточной модели Изинга, приняв два возможных значения спина электрона, $\frac{1}{2}$ и 1. Полученные значения критической температуры для разных типов решёток оказались близки к строгим результатам блоховской теории спиновых волн, в которой ферромагнитными могут быть только трёхмерные решётки. Значения критических температур этих решёток попадают в область значений, предсказываемых приближениями Гейзенберга. Расчёты для теплоёмкости проводились в окрестностях точки магнитного фазового перехода, и значение скачка теплоёмкости оказалось больше того, которое было рассчитано по первому приближению Гейзенберга. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры была рассчитана выше точки перехода, и оказалось, что она не согласуется с законом Кюри-Вейсса. Эти расхождения, по мнению П.Р. Вейсса, качественно объясняют разницу между «парамагнитной» и ферромагнитной критическими температурами, а также помогают снять некоторые противоречия между количеством магнетонов Бора на атом, измеренных при высоких и низких температурах [8]. Как видно из этого примера, разные подходы и модели комбинируются довольно сложным образом. Поскольку каждая из моделей и каждый из подходов отличается не только по процедуре расчётов, но и по полученному в своё время результату, то и в комбинации этих моделей получается результат, отличный от исходных моделей и других их комбинаций. Это и становится предметом нового обсуждения.

Не вдаваясь в сравнение и детальный анализ различных моделей магнетизма, сосредоточимся далее только на магнитном вкладе в теплоёмкость. В первую очередь он интересует нас по причине того, что этот магнитный вклад может достигать очень больших значений, превышая решёточную теплоёмкость в несколько раз и внося очень большой вклад в термодинамические свой-

ства фазы. При исследовании магнитной теплоёмкости (будем далее для краткости использовать этот термин) выделяются три температурные области.

Первая область – окрестности точки перехода из магнитного в парамагнитное состояние. В зависимости от типа магнитного упорядочения (ферро-, ферри- или антиферромагнитное) температура перехода называется точкой Кюри или Нееля. Точка перехода проявляется в виде пика на зависимости теплоёмкости от температуры. Теплоёмкость в ближайших окрестностях этой точки представляет большой интерес для экспериментальной проверки теоретических моделей. В частности, согласно теории подобия (скейлинга), вблизи точки фазового перехода теплоёмкость растёт по степенному закону $C \propto A|T - T_c|^{-\alpha}$, где A – коэффициент, T_c – температура перехода, α – критический индекс, показатель экспоненты. Сингулярности обнаруживаются и на других свойствах фаз в окрестностях точки фазового перехода: изотермическая сжимаемость при превращении жидкость-газ, магнитная восприимчивость при магнитном фазовом переходе, разность плотностей жидкости и газа вблизи критической точки, собственный магнитный момент. Все эти и некоторые другие свойства подчиняются степенным зависимостям с критическими индексами [9-12]. Теория критических явлений (скейлинг) обобщает сингулярное поведение параметров фазы в окрестностях точки фазового перехода, делая только поправку на природу перехода и изучаемое свойство. С этой точки зрения поведение магнитной теплоёмкости в температурной области вблизи точки фазового перехода следует воспринимать как частный случай универсальной зависимости, справедливой и для других фазовых переходов (сегнетоэлектрических, жидкость-газ, порядок-беспорядок и т.д.). По крайней мере, так принято в теории. Теоретические работы в области исследований критических явлений получили всеобщее признание как в нашей стране (премия имени Ландау АН СССР за 1983 г. А.З. Паташинскому и В.Л. Покровскому), так и за рубежом (нобелевская премия 1982 г. Кеннету Вилсону).

Калориметрические измерения в этой области (в области фазового перехода) достаточно многочисленны. По большей части именно на основе калориметрических результатов и была создана термодинамическая теория фазовых переходов и критических явлений. О степени совпадения теории с экспериментом можно судить по тому, как оценивается это совпадение теоретиками и экспериментаторами. В обзоре экспериментальных данных по теплоёмкости магнетиков в области фазового перехода [13] собраны все наиболее точные значения, полученные за период с 1935 по 1971 гг. (всего 49 экспериментов). Проверка этих данных на соответствие теории скейлинга показала, что (1) критические индексы слева и справа от перехода не совпадают, (2) значение индекса различается от образца к образцу и (3) значение индекса зависит от выборки, по которой он рассчитывается. Общий вывод был такой, что согласие поведения теплоёмкости при магнитном фазовом переходе с теорией скейлинга вызывает сомнение. В обзоре, чуть более позднем, написанном уже теоретиками, малое количество используемых экспериментальных данных объяснялось тем, что “во всех случаях реальные индексы близки к индексам теории Ландау. Разница ме-

жду индексами для одно-, двух- и трехкомпонентного параметров порядка невелика. Такое однообразие индексов приводит к тому, что эксперименты становятся несоразмерно трудными, а результаты их не слишком убедительными” [14].

На рисунке 3-1, взятом из обзора Ф. Грэнвольда, приведены экспериментальные данные по магнитной теплоёмкости MnS_2 и MnSe_2 в окрестностях магнитного перехода [15]. Здесь же для сравнения показаны результаты расчёта магнитной теплоёмкости согласно теории молекулярного поля для спина $5/2$. Первое, что бросается в глаза – большое расхождение между расчётными и экспериментальными данными. Не менее заметны различия между экспериментальными данными для двух изоструктурных халькогенидов марганца. Ширина и форма пиков достоверно разная.

Приведённые выше суждения о сравнении теории с экспериментом и рисунок 3-1 наводит на мысль, что проблема теоретического описания магнитной теплоёмкости в окрестностях магнитного фазового перехода ещё очень далека от своего решения.

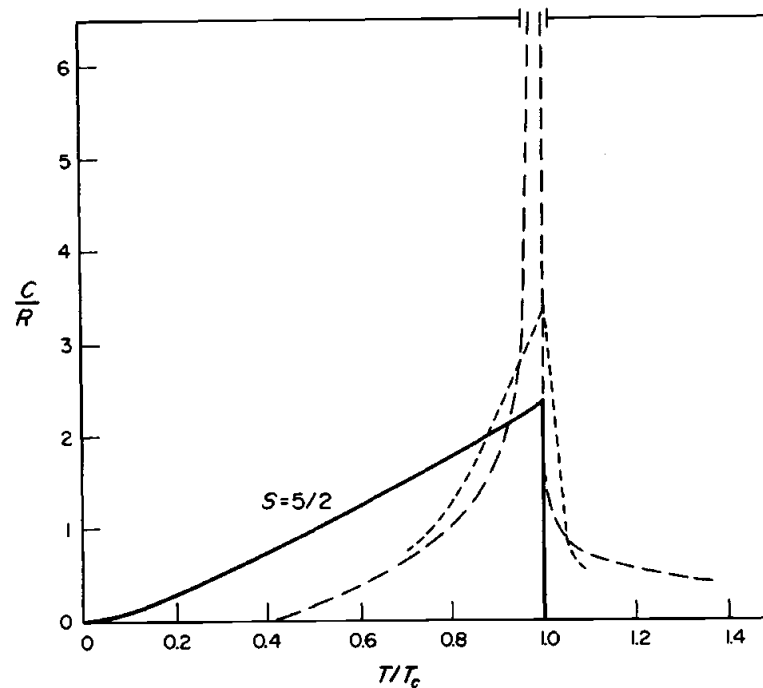


Рис. 3-1. Магнитная теплоёмкость двух халькогенидов марганца в окрестностях точки магнитного перехода: 1 - MnS_2 ; 2 - MnSe_2 . Для сравнения сплошной линией показаны результаты расчёта магнитной теплоёмкости атомов со спином $5/2$ в теории молекулярного поля [15].

Вторая температурная область – высокие температуры, $T > T_c$. Здесь принято считать, что магнитная теплоёмкость уменьшается с температурой примерно как T^{-1} [16]. Экспериментальные данные в целом подтверждают такой характер зависимости. На фоне уменьшения магнитного вклада и роста решёточной теплоёмкости с ростом температуры суммарное значение теплоёмкости

парамагнитных твёрдых тел остаётся примерно постоянным, хотя и превышающим значение $3R$ на средний грамм-атом.

Третья температурная область – низкие температуры $T \ll T_c$. Здесь разные модели дают разные зависимости магнитной теплоёмкости от температуры. По аналогии с решёточной теплоёмкостью мы могли бы ожидать, что низкотемпературные калориметрические измерения позволят установить, какая из теоретических моделей наиболее правильно описывает экспериментальные данные. Первым такую попытку сравнить температурные зависимости предпринял Ф. Блох в своей работе по теории спиновых волн в ферромагнетиках [6]. Он сравнил предсказания модели Ланжевена для парамагнетиков во внешнем магнитном поле, молекулярного поля Вейсса и своей теории спиновых волн. Во всех этих теоретических моделях формулы, выражающие зависимость магнитного момента от температуры, достаточно сложны, но в пределе низких температур можно воспользоваться приближёнными выражениями. Критерий применимости низкотемпературного разложения определяется по соотношению величин термодинамической температуры T и характеристической температуры Θ , зависящей от энергии магнитного взаимодействия. В моделях Ланжевена и Вейсса Θ соответствует по смыслу температуре Кюри. Итак, три модели, сравнивавшиеся в работе Блоха, предсказывают разную зависимость магнитного момента от температуры:

$$\begin{aligned} \text{Ланжевен:} \quad & \frac{M}{M_0} \sim 1 - \frac{T}{\Theta}; \\ \text{Вейсс:} \quad & \frac{M}{M_0} \sim 1 - 2 \cdot e^{-\frac{\Theta}{T}}; \\ \text{Блох:} \quad & \frac{M}{M_0} \sim 1 - \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned}$$

Энергия магнетика пропорциональна квадрату магнитного момента, а магнитная теплоёмкость – производная энергии по температуре. Перечисленные выше зависимости магнитного момента от температуры для трёх моделей приводят соответственно к температурным зависимостям магнитной теплоёмкости пропорционально T (Ланжевен), $e^{-\frac{\Theta}{T}}$ (Вейсс) и $T^{3/2}$ (Блох). Зависимость $T^{3/2}$ в температурной зависимости магнитного момента и теплоёмкости получила название «закон Блоха». Работа Блоха 1930 г. носила, если можно так выразиться, пробный характер. Блох предложил альтернативный подход к расчётам намагниченности ферромагнетика по сравнению с подходом Вейсса. Тот рассматривал взаимодействие каждого отдельного спина с внешним магнитным или внутренним молекулярным полем. Блох включил в рассмотрение низкоэнергетические спиновые волны, и в температурной зависимости теплоёмкости вместо экспоненты получил степень $3/2$.

Этот подход был новым для теории магнетизма, но уже опробованным в теории твёрдого тела, в той её части, которая касалась энергии колебаний атомов. Напомним, что в модели Эйнштейна все атомы колебались независимо

друг от друга, и вследствие таких колебаний теплоёмкость твёрдого тела росла с температурой экспоненциально (см. Главу 1). Модель Дебая включила в рассмотрение низкоэнергетические акустические колебания с изотропным законом дисперсии, и теплоёмкость стала зависеть от температуры по кубическому закону. Более поздние работы Тарасова по колебательному спектру цепочечных и слоистых твёрдых тел привели к зависимости решёточной теплоёмкости от температуры по квадратичному и линейному законам.

Развивая эту аналогию, мы можем понять дальнейшее развитие теории спиновых волн в магнетизме. Блох рассмотрел только один вариант связи энергии спиновых волн и направления спина, и получил $T^{3/2}$. Если же принять во внимание другие варианты, то можно получить другие выражения для низкотемпературного предела магнитной теплоёмкости, например T и T^2 [17]. Достаточно подробное описание расчёта магнитной теплоёмкости в системе со спиновыми волнами приводится в монографии [18]. Полное выражение для температурной зависимости магнитной теплоёмкости очень сложное, и авторы используют четыре приближенные формулы для разных температурных областей, от самых высоких до самых низких температур. Примечательно, что в пределе самых низких температур теплоёмкость у них зависит от температуры экспоненциально, что объясняется наличием энергии активации у спиновых волн, а «закон Блоха 3/2» выполняется при самых высоких температурах [18, с. 202].

В обсуждавшейся выше аналогии между теорией колебаний решётки твёрдого тела и спиновых волн в ферромагнетизме, существует, однако, очень важное различие между вариантами энергетического спектра в колебательной энергии атомов в кристаллической решётке и вариантами энергетического спектра спиновых волн. В первом случае мы имеем дело с параметрами структуры, проявляющимися в макроскопических свойствах (спайность, анизотропия свойств, дифракция рентгеновских лучей и нейтронов и т.д.). Во втором случае мы имеем дело с параметрами в модельных представлениях, судить о влиянии которых на макроскопические свойства можно только предположительно. Однозначной проверки соответствия параметров модели и свойств конкретных материалов провести нельзя. По этой причине низкотемпературные калориметрические измерения не использовались для проверки правильности той или иной модели ферромагнетизма.

Низкотемпературные данные по теплоёмкости использовались для демонстрации применимости теории спиновых волн. Если мы имеем зависимость теплоёмкости от температуры вида

$$C_p = a T^{3/2} + b T^3, \quad (3-01)$$

то, разделив правую и левую части уравнения на $T^{3/2}$, получим уравнение

$$C_p/T^{3/2} = a + b T^{3/2}, \quad (3-02)$$

которое описывает прямую линию в координатах $C_p/T^{3/2}$ от $T^{3/2}$. На рисунке 3-2 слева показана такая зависимость для низкотемпературной теплоёмкости пирротина $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$. Данные по теплоёмкости взяты из работы [19].

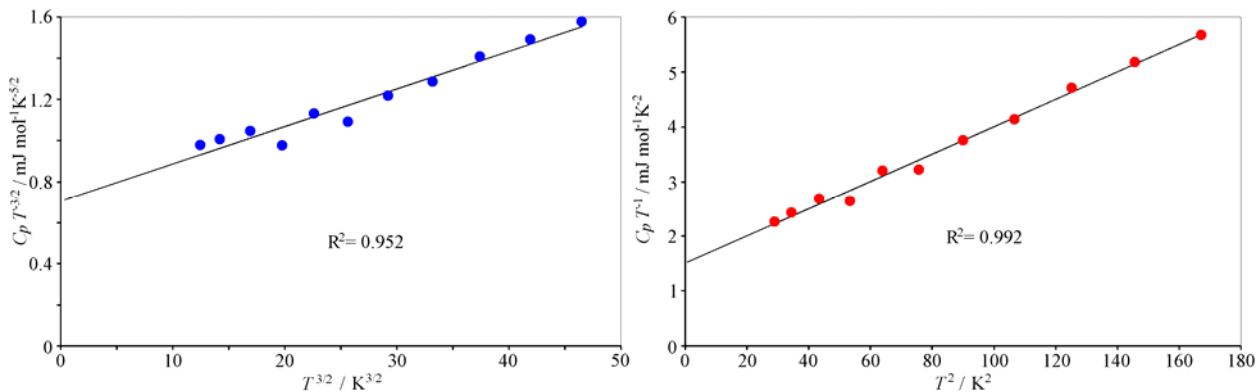


Рис. 3-2. Низкотемпературная теплоёмкость моноклинного пирротина $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$ в координатах $C_p/T^{3/2}$ от $T^{3/2}$ (слева), демонстрирующая согласие с законом Блоха 3/2, и в координатах C_p/T от T^2 (справа), традиционный способ выявления дополнительного вклада в решёточную теплоёмкость.

Обычно при анализе низкотемпературных данных по теплоёмкости принято использовать график в координатах C_p/T от T^2 . В случае металлов это позволяет выделить вклад свободных электронов, который будет рассмотрен ниже. Линейная температурная зависимость предполагается и для некоторых других вкладов в теплоёмкость, которые могут возникать в стёклах и/или в системах с магнитными примесями [20]. В случае наличия в низкотемпературной теплоёмкости любого дополнительного (к решёточному, дебаевскому) вклада неизвестного происхождения такая процедура позволяет сразу выявить такой вклад, а уже затем переходить к детальному анализу его природы и температурной зависимости. На рисунке 3-2 справа показаны те же результаты, что и на рисунке 3-2 слева, но уже в координатах C_p/T от T^2 . Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, ничуть не хуже, чем в координатах $C_p/T^{3/2}$ от $T^{3/2}$. Более того, коэффициент корреляции во втором случае даже больше, чем в первом. Это обстоятельство, тем не менее, не позволяет нам сделать каких-либо выводов о механизме магнитного взаимодействия в моноклинном пирротине $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$.

Трудности экспериментальной проверки теорий магнитного упорядочения хорошо видны на примере анализа низкотемпературной зависимости теплоёмкости оксидов урана в работе Э. Веструма. На рисунке 3-3 показаны данные ниже 10 К по теплоёмкости трёх оксидов урана в сравнении с оксидом тория и карбидом урана. Здесь даже не используются прямые. Линии, аппроксимирующие экспериментальные зависимости, для разной степени окисления урана имеют вид выгнутых и вогнутых дуг. Закономерности изгиба дуг от степени окисления не наблюдается. Теплоёмкость $\text{UO}_{2.667}$ лежит между $\text{UO}_{2.333}$ и $\text{UO}_{2.000}$. Даже сам механизм возникновения таких странных зависимостей C_p/T

от T^2 вызывает сомнения. Используя для оксидов урана термин «магнитный фазовый переход», Веструм ставит после него знак вопроса [21].

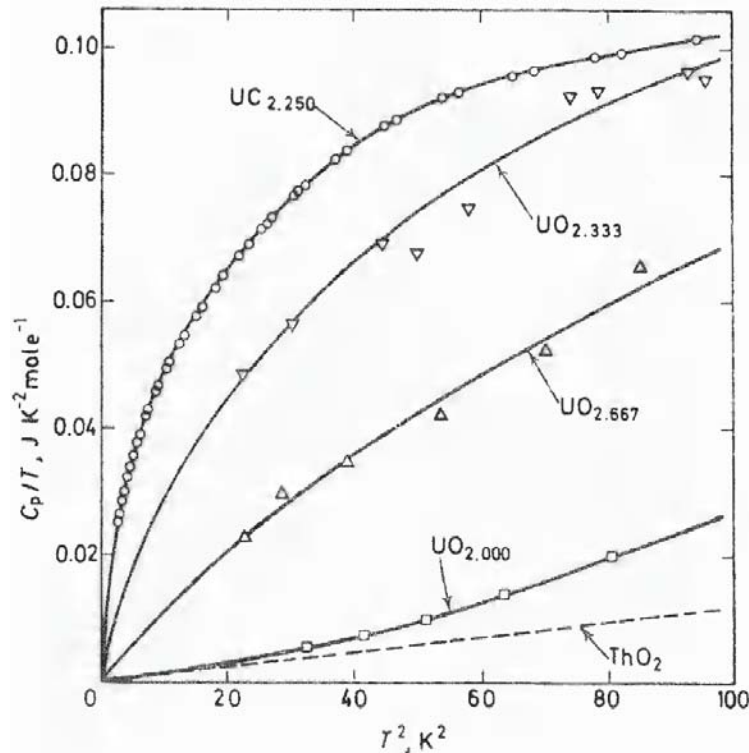


Рис. 3-3. Низкотемпературная теплоёмкость трёх оксидов урана в координатах C_p/T от T^2 . Для сравнения показаны данные для оксида тория и карбида урана [21].

До сих пор при обсуждении теории и эксперимента мы использовали достаточно старые работы, опубликованные от 30 до 80 лет назад. Это связано с тем, что за прошедшее время существенного прогресса в теории и эксперименте в этой области не наблюдается. Более того, в некотором отношении современные работы выглядят упрощением исходных теорий. В качестве примера приведём достаточно свежие работы по магнитной теплоёмкости, опубликованные немецкими коллегами [22, 23]. Интересно, что статьи не содержат ни одной формулы для температурной зависимости магнитной теплоёмкости. Эти же авторы опубликовали монографию Renormalization Group Theory, где в 11 главе под названием Magnetic Heat Capacity тоже нет ни одной формулы. Вообще ни одной. Наряду с этим продолжается публикация работ, в которых используются традиционные подходы к аппроксимации магнитной теплоёмкости при низких температурах [24].

Заканчивая раздел о магнитной теплоёмкости, приходится подводить неутешительные итоги. Уровень теоретической и экспериментальной изученности энергии магнитного взаимодействия в ферро- (ферри-, антиферро-) магнетиках не позволяет предсказать температурную зависимость теплоёмкости материала с магнитным упорядочением. Что ещё неприятнее, так это невозможность даже качественно оценить достоверность получаемых данных по магнитной теплоёмкости. На рисунке 3-3 были показаны очень разные температурные зависимости для нескольких соединений (оксиды урана). На рисунке 3-4 приве-

дены очень разные зависимости теплоёмкости для одного и того же соединения, магнетиоферрита MgFe_2O_4 , измеренные разными авторами, [25] и [26].

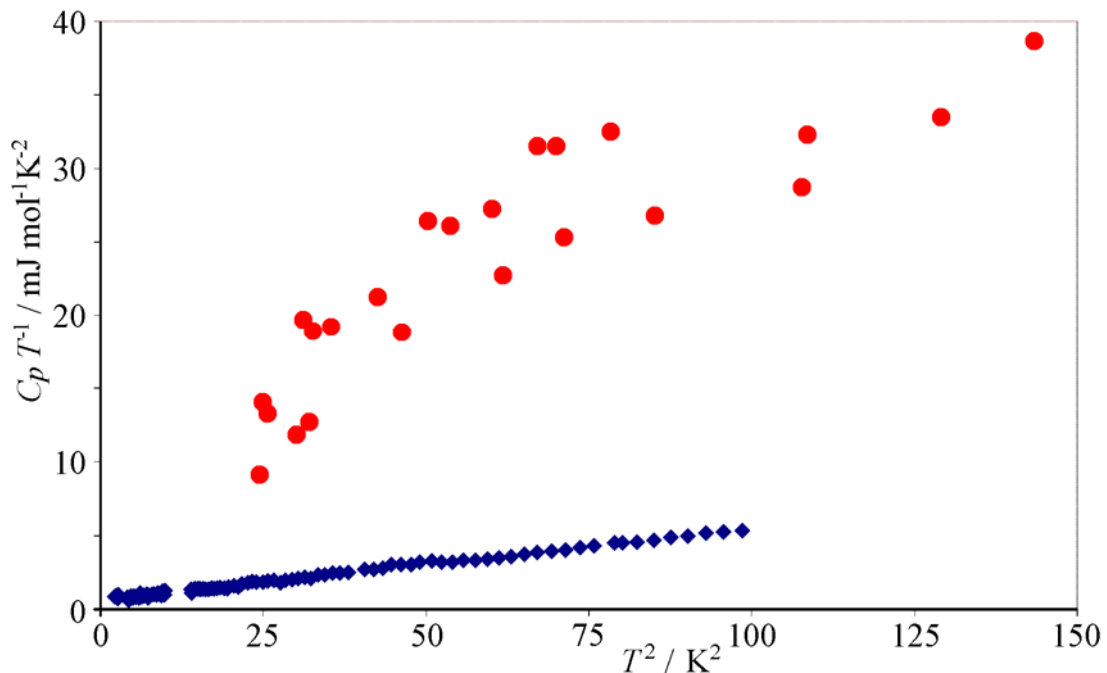


Рис. 3-4. Низкотемпературная теплоёмкость магнетиоферрита MgFe_2O_4 в координатах C_p/T от T^2 по данным двух коллективов авторов, [25] - ромбики и [26] - кружки.

Величина расхождений составляет не проценты или даже десятки процентов, а разы: 0,008 и 0,061 Дж моль⁻¹ К⁻¹ при 5 К; 0,054 и 0,30 при 10 К; 0,18 и 0,56 при 15 К. Причина расхождений заключается в том, что в работе [26] магнитный вклад в теплоёмкость имеет форму размытого пика, а в работе [25] теплоёмкость вообще не имеет аномалий. Разброс экспериментальных значений теплоёмкости в работе [26] объясняется тем, что теплоёмкость в области магнитной аномалии зависит от температурной предыстории [27]. Проблема заключается в том, что невозможно понять, какие именно результаты следует использовать для расчёта термодинамических функций магнетиоферрита. В обоих случаях использовался образец, синтезированный самими авторами, охарактеризованный рентгенографически, с одинаковыми параметрами элементарной ячейки: $a_0 = 8.398 \pm 0.002 \text{ \AA}$ [25] и $a_0 = 0.8398 \text{ нм}$ [28]. Разница заключается только в том, что в работе [26] при синтезе использовалась ампульная методика, чтобы избежать нарушения стехиометрии образца. Уровень разработанности теории не позволяет оценить, насколько такая разница в синтезе могла привести к разнице в экспериментальных значениях теплоёмкости образца.

Тем не менее, имеющаяся в литературе эмпирическая информация позволяет полагать, что именно различия в синтезе ответственны за очень большие различия в теплоёмкости магнетиоферрита в работах [25] и [26]. На рисунке 3-5, взятом из работы [27], показана разница в низкотемпературной теплоёмкости магнитных шпинелей на основе ZnFe_2O_4 .

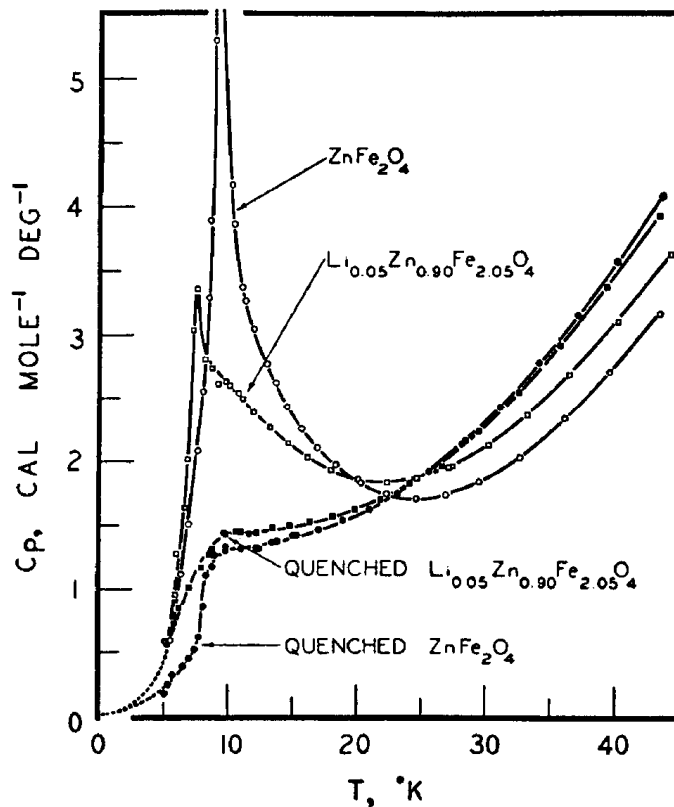


Рис. 3-5. Низкотемпературная теплоёмкость цинкового феррита ZnFe_2O_4 , стехиометрического и с примесью лития, с различной температурной предысторией (из работы [27]).

Причина различий – в различии температурной предыстории. На образцах, медленно охлаждённых от высоких температур, имеется ярко выраженный пик теплоёмкости при низких температурах. На закалённых образцах такой пик тоже имеется, но уже гораздо меньше. Образцы в работе [27] были закалены от $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Образец магнетиоферрита, исследованный в работе [25], был закалён от $900\text{ }^\circ\text{C}$, а в работе [26] – не закаливался, а был охлаждён естественным образом после отключения печи. Разница в закалке шпинелей обязательно приводит к разному значению параметра инверсии. Магнетиоферрит в работе [26] был синтезирован именно с целью исследовать зависимость параметра инверсии от температуры и давления [29].

3.2. Электрическое диполь-дипольное взаимодействие

Электрическое диполь-дипольное взаимодействие между молекулами в диэлектриках может приводить к образованию суммарного электрического момента отдельного участка (домена) в твёрдом теле. По аналогии с магнитными доменами в ферромагнетиках, вещества с электрическими доменами получили в англоязычной литературе название ферроэлектриков (ferroelectrics), хотя в русскоязычной литературе осталось название «сегнетоэлектрики». Термин ferroelectric (сначала ferro-dielectric, ferro-electric) был введён в употребление Гансом Мюллером [30-32]. Этот момент важен не только с лингвистической точки зрения, но и в плане дальнейшего обсуждения температурной зависимо-

сти теплоёмкости сегнетоэлектриков. Дело в том, что аналогия по внешнему виду зависимостей параметров исследуемого объекта от температуры и внешних полей (магнитных и электрических) в ферромагнетиках и сегнетоэлектриках, подкреплённая сходством названий в английском языке, привела к тому, что теоретические модели ферромагнетизма были напрямую перенесены в сегнетоэлектричество англоязычным научным сообществом, а затем уже восприняты как факт и другими научными сообществами, в том числе и русскоязычным. Действительно, все атрибуты ферромагнетизма (собственный магнитный момент, уменьшающийся с ростом температуры, кривые намагниченности во внешнем поле, точка Кюри и зависимость магнитной восприимчивости от температуры) имели свои аналоги в сегнетоэлектричестве. Кажется естественным модели, разработанные для описания аномалий в поведении ферромагнетиков, попытаться использовать для описания аномалий в сегнетоэлектриках. Это происходило даже в том случае, когда исходные положения моделей ферромагнетизма не имели адекватных оснований (аналогов) для применения в сегнетоэлектричестве, как, например, модель спиновых волн Блоха. Попытка аппроксимировать низкотемпературную теплоёмкость сегнетоэлектриков суммой двух вкладов, пропорциональных температуре в 3 и $3/2$ степени (см. формулу 3-01), была предпринята в работе [33] и признана самим автором удачной. Вполне естественно, что за этой эмпирической находкой последовала попытка обосновать такой результат теоретически, которая тоже была признана успешной самим автором [34]. Некоторые обстоятельства, однако, заставляют усомниться в применимости «закона Блоха» к низкотемпературной теплоёмкости сегнетоэлектриков. Во-первых, как уже было показано выше (см. рисунок 3-2), у самих ферромагнетиков линейная зависимость от температуры описывает магнитный вклад в теплоёмкость не хуже, а может быть даже и лучше, чем $T^{3/2}$. Во вторых, анализ низкотемпературных зависимостей теплоёмкости сегнетоэлектриков других калориметристов поставил под сомнение энтузиазм по поводу применимости закона Блоха к сегнетоэлектрикам [35]. В некоторых случаях температурные зависимости, обнаруженные Лоулессом, не подтвердились при измерениях на других образцах, что могло свидетельствовать о каких-то эффектах примесей. В некоторых случаях было показано, что анализ температурной зависимости теплоёмкости, проведённый Лоулессом, основывался на упрощённых моделях, а при учёте более тонких эффектов, для которых также имеются теоретические основания, эффекты, приписываемые сегнетоэлектричеству, исчезали [36]. По-видимому, в случае с низкотемпературной теплоёмкостью сегнетоэлектриков имеется та же проблема, что и с теплоёмкостью ферромагнетиков, а именно, отсутствие единой температурной зависимости. Этот момент уже был отражён при анализе низкотемпературной теплоёмкости сегнетоэлектриков с разным механизмом образования собственного электрического момента [37].

Ситуация с сегнетоэлектричеством отличается от ситуации с ферромагнетизмом, где определяющим фактором является присутствие в веществе атомов с незаполненными d - и f -оболочками (какие и в каком количестве). Для сегнетоэлектричества такого простого параметра нет. Будет или нет какое-то твёрдое

тело обладать сегнетоэлектрическими свойствами – однозначного ответа на этот вопрос пока нет. Среди сегнетоэлектриков выделяют оксидные (самые известные – неорганические соединения со структурой перовскита) и неоксидные (по большей части соединения с водородной связью, среди которых наиболее известны сегнетова соль, дигидрофосфат калия и триглицинсульфат). Попытки предсказания сегнетоэлектрического упорядочения были сделаны в основном для оксидных сегнетоэлектриков. Систематические исследования этого вопроса были предприняты С. Абрахамсом и опубликованы в серии из 11 статей с 1988 по 2010 гг. В последнее время выяснилось, что соединения со структурой перовскита представляют интерес не только как сегнетоэлектрики, но и как кислородные мембраны в водородной энергетике, причём максимальная кислородная проводимость связана с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. С предсказанием сегнетоэлектричества в органических кристаллах ситуация обстоит несколько хуже. Рассмотрим пример глицина и его соединений.

С момента открытия явления сегнетоэлектричества в кристаллах сегнетовой соли (1921 г.) прошло ещё почти 15 лет, пока не был открыт второй сегнетоэлектрик, дигидрофосфат калия. Далее процесс открытия новых сегнетоэлектрических соединений ускорился. К 1956 г. было известно уже около 15 соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. В 1956 году сегнетоэлектрические свойства были обнаружены у триглицинсульфата (TGS), $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. В следующем 1957 году были обнаружены сегнетоэлектрические свойства у соединения глицин · нитрат серебра, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{AgNO}_3$. Ещё через год – уже у двух соединений глицина, диглициндигидридхлорида марганца $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и диглициннитрата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3$. Примерно в это же время сегнетоэлектрические свойства были обнаружены также у триглицинселената (TGSe) and триглицинфторбериллата (TGBe). К настоящему времени известно несколько сот соединений, образованных молекулами двух сортов, одной из которых является молекула глицина (сокристаллы). Информация о сегнетоэлектрических свойствах таких соединений далеко не полная, но достоверно известно, что не все они являются сегнетоэлектриками. Предсказать, будет ли сокристалл сегнетоэлектриком или нет, невозможно. Каждая из молекул, входящих в сокристалл, может образовывать свои кристаллы (чистая однокомпонентная фаза). При этом из информации о сегнетоэлектрических свойствах чистых фаз нельзя сделать никаких выводов о сегнетоэлектрических свойствах сокристалла. Верно и обратное: сведения о перечисленных выше сокристаллах с глицином никакой информации о сегнетоэлектрических свойствах самого глицина нам не дают.

Глицин кристаллизуется в трёх полиморфных модификациях: альфа (моноклинная, $P2_1/n$), бета (моноклинная, $P2_1$) и гамма (гексагональная, $P3_1$ или $P3_2$). Структура бета- и гамма-модификаций нецентросимметрична, и при комнатной температуре кристаллы этих модификаций обладают высокой диэлектрической восприимчивостью. В принципе, мы могли бы ожидать, что если кристаллы глицина и обладают при комнатной температуре сегнетоэлектрическими свойствами, то это могло бы реализоваться только в бета- или гамма-модификации. До самого последнего времени считалось, что сегнетоэлектриче-

скими свойствами кристаллический глицин не обладает. Основанием для этого служили данные по температурной зависимости теплоёмкости кристаллического глицина, измеренные ещё в 1933 г на интервале 93 – 300 К [38] и позднее на интервале 11 – 305 К [39]. Никаких аномалий теплоёмкости, которые можно было бы отнести к переходу из сегнето- в параэлектрическую фазу, обнаружено не было. Интересно, что данные по теплоёмкости глицина приводились без указания полиморфной модификации, что оставляло какие-то надежды на обнаружение сегнетоэлектричества в чистом глицине, пусть и не во всех полиморфных модификациях.

Систематические исследования термодинамики молекулярных кристаллов глицина были проведены на всех трёх модификациях уже в XXI веке. Для этого были разработаны методы получения чистых полиморфных модификаций глицина в больших количествах, достаточных для измерений в адиабатическом вакуумном калориметре, и изучены условия взаимных превращений полиморфов. После этого были измерены теплоёмкости всех трёх полиморфных модификаций глицина. Аномалия теплоёмкости, похожая на переход сегнетоэлектрик-параэлектрик, была обнаружена у бета-глицина вблизи 252 К. Тепловой эффект аномалии очень мал, величина избыточной теплоёмкости в максимуме составляет около 4 %. На фоне растущей с температурой общей теплоёмкости эта аномалия выглядит как небольшой бугорок. У альфа-полиморфа аномалии теплоёмкости отсутствуют, и его температурная зависимость теплоёмкость очень подходит в качестве базовой линии для выявления аномалии на теплоёмкости бета-полиморфа. На рисунке 3-6 показана разность теплоёмкостей двух полиморфных модификаций глицина, альфа и бета.

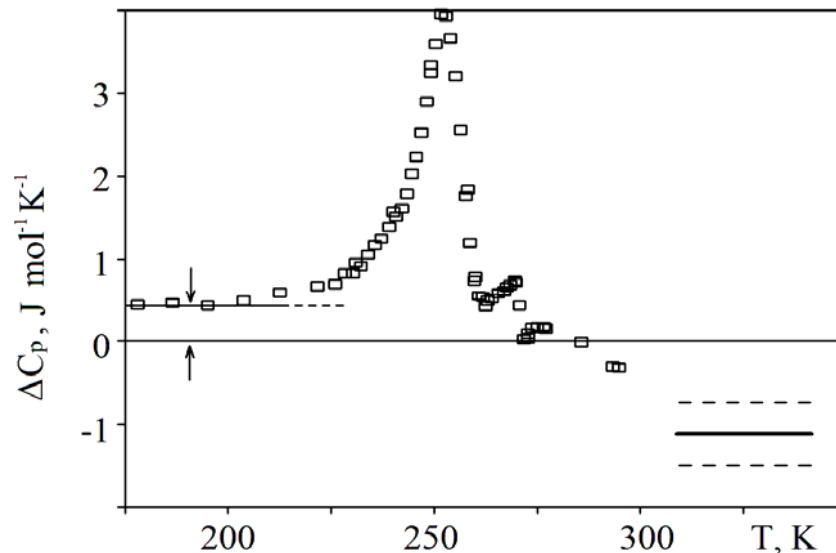


Рис. 3-6. Разность теплоёмкостей бета- и альфа-глицина в области фазового перехода в бета-глицине [41]. Линии и стрелочки поясняются в тексте.

Ниже температуры перехода теплоёмкость бета-модификации больше теплоёмкости альфа-модификации примерно на 0,5 Дж/моль·К. Это почти соответ-

ствует линейному вкладу в теплоёмкость, дополнительному по отношению к дебаевскому, что наглядно проявляется при анализе низкотемпературной зависимости теплоёмкости всех трёх полиморфов (см. ниже). Аномалия теплоёмкости регистрируется достоверно и подтверждается неоднократными измерениями, при этом экспериментальные точки воспроизводятся с точностью в сотые доли процента. При температурах выше 300 К разность теплоёмкостей показана сплошной линией с пунктирными линиями, показывающими доверительный интервал. Эти данные взяты из результатов измерений теплоёмкости бета-глицина на сканирующем калориметре [40].

Различия в теплоёмкости трёх полиморфных модификаций глицина при самых низких температурах хорошо видны на рисунке 3-7.

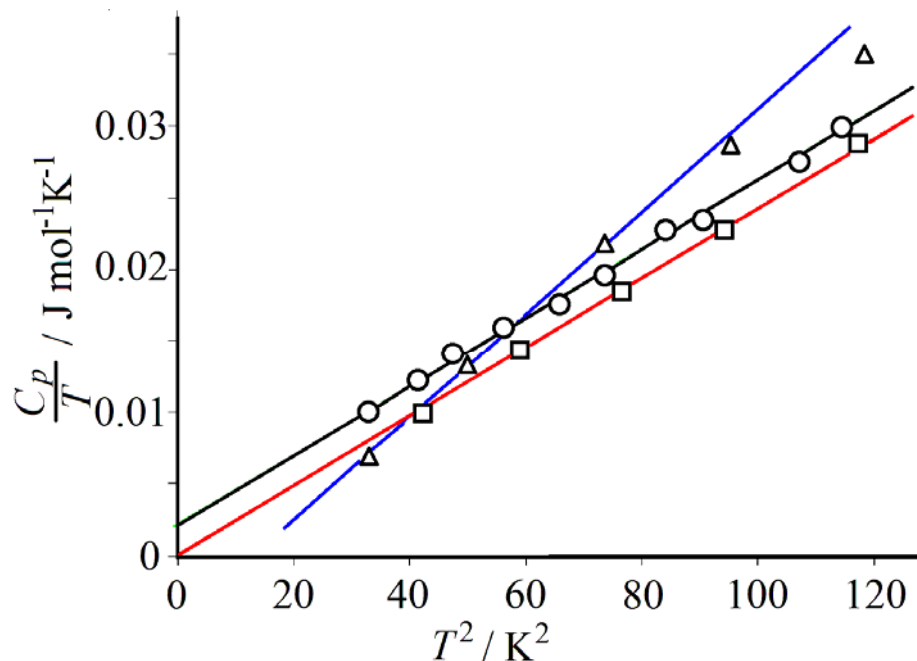


Рис. 3-7. Теплоёмкость трёх полиморфных модификаций глицина при низких температурах в координатах C_p/T от T^2 : альфа – квадраты, бета – кружки, гамма – треугольники.

В координатах C_p/T от T^2 теплоёмкости альфа- и бета-полиморфов хорошо аппроксимируются прямыми линиями, соответственно $a \cdot T^3$ и $a \cdot T^3 + b \cdot T$. Эти линии параллельны, из чего можно сделать вывод, что дебаевские температуры для этих двух кристаллических форм одинаковы. В то же время линия для бета-глицина смещена вверх относительно альфа-глицина на величину $b = 0,00231$ Дж/мольК². Это коэффициент может соответствовать тому самому вкладу в теплоёмкость сегнетоэлектрических материалов, которому и посвящён данный параграф. Если этот сегнетоэлектрический вклад в теплоёмкость, выявленный при самых низких температурах, экстраполировать к высоким температурам в область аномалии, показанной на рисунке 3-6, то его величина как раз и составит примерно 0,5 Дж/мольК, то есть, ту величину, на которую различаются теплоёмкости альфа- и бета-полиморфы. Таким образом, результаты калориметрических исследований вроде бы однозначно свидетельствуют о наличии в бе-

та-глицине аномалии теплоёмкости, соответствующей фазовому переходу сегнетоэлектрического типа (здесь используется выражение «типа», поскольку кроме собственно сегнетоэлектрического диполь-дипольного упорядочения существует ещё и антисегнетоэлектрическое упорядочение). Для полной уверенности в этом требуется дополнительная информация, которой мы на данный момент не располагаем.

Во-первых, было бы неплохо подтвердить обнаруженные при 252 К изменения в термодинамических свойствах бета-глицина синхронными изменениями в структуре. Это могли бы быть изменения параметров элементарной ячейки или изменение симметрии кристалла. Даже после тщательных рентгенографических исследований монокристалла бета-глицина таких изменений зафиксировать не удалось [41]. Однако, было обнаружено, что после нескольких проходов вверх и вниз по температуре через точку перехода при 252 К монокристалл начал перекристаллизовываться из нестабильного бета-глицина в более стабильный альфа-глицин. Этот факт можно признать косвенным доказательством того, что точка 252 К действительно является точкой фазового перехода. Дело в том, что бета-глицин, будучи нестабильной фазой, может храниться сколь угодно долго при низких температурах и низкой влажности. В рентгеновских экспериментах и температура и влажность были благоприятными для сохранения бета-глицина в исходном состоянии, но перекристаллизация, тем не менее, началась, что можно рассматривать как проявление эффекта Hedvall'a [42].

Во-вторых, вывод о сегнетоэлектрической природе аномалии, обнаруживаемой в диэлектриках, можно делать только на основе данных по электрической поляризуемости диэлектрических монокристаллов. На рисунке 3-8 приведены типичные петли гистерезиса электрической поляризации сегнето- и антисегнетоэлектриков.

Провести измерения электрической поляризации кристалла на бета-глицине – технически очень сложно, а, может быть, и вообще невозможно по причине трудностей с выращиванием крупного монокристалла термодинамически нестабильного полиморфа и проведения на нём измерений. Эта проблема хорошо известна, и ранее уже были предприняты попытки обойти такого рода трудности с помощью техники измерения зарядовых стоков с порошка при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [43].

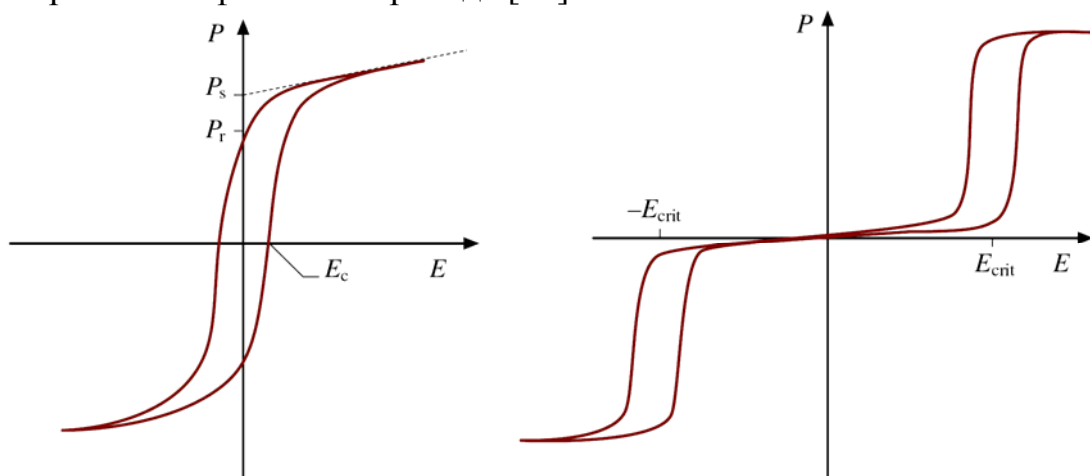


Рис. 3-8. Петли гистерезиса в электрической поляризации кристаллов сегнетоэлектрика (слева) и антисегнетоэлектрика (справа). P_s – полная поляризация кристалла, P_r – остаточная поляризация, E_c – коэрцитивное поле, E_{crit} – критическое поле. Рисунок взят из [44].

3.3. Вклад в теплоёмкость от электронов проводимости

В металлах повышение температуры вызывает рост не только средней энергии колебаний атомов, но и средней энергии электронов проводимости. Это становится очевидным, если вспомнить, что именно электроны проводимости обеспечивают основной перенос энергии по объёму металла, из-за чего теплопроводность металлов на несколько порядков выше теплопроводности диэлектриков. Средняя энергия системы электронов в металле в квантовой теории определяется выражением

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) \cdot E \cdot f(E) dE, \quad (3-03)$$

где $g(E)$ – плотность уровней энергии, а $f(E)$ – распределение Ферми

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (3-04)$$

где μ – энергия Ферми, а k_B – постоянная Больцмана. В общем виде такие интегралы не берутся, но при некоторых условиях, налагаемых на произведение $g(E) \cdot E = H(E)$, формула для средней энергии может быть приближённо заменена на сумму более простого интеграла и разложения в ряд Тэйлора

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(E) \cdot f(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} H(E) dE + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} H(E) \Big|_{E=\mu}, \quad (3-05)$$

Такая замена называется разложением Зоммерфельда. Подробности получения этой формулы можно найти, например, в [45]. Формула разложения Зоммерфельда с двумя первыми коэффициентами выглядит следующим образом:

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} H(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6. \quad (3-06)$$

Ограничившись первым членом разложения, получаем, что дальнейшее упрощение приводит к выражению

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F), \quad (3-07)$$

где E_0 – энергия основного состояния электронов, а $g(E_F)$ – плотность энергетических уровней электронов вблизи поверхности Ферми. Отсюда получается, что электронная теплоёмкость пропорциональна температуре:

$$c_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(E_F). \quad (3-08)$$

Выражение для коэффициента пропорциональности между температурой и теплоёмкостью содержит множитель $g(E_F)$, значение которого зависит от модели, принимаемой для энергетического спектра электронов. Мы не будем обсуждать этот вопрос, поскольку, как будет показано ниже, дальнейшее уточнение теории не приводит к улучшению согласия с экспериментом по причине уже экспериментальных трудностей.

Значения электронной теплоёмкости металлов обычно получают из экспериментальных данных, измеренных при низких температурах. Два вклада в теплоёмкость, решёточный, пропорциональный кубу температуры, и электронный, пропорциональный температуре в первой степени, можно разделить, аппроксимировав полную температурную зависимость теплоёмкости металла на интервале температур, где оба эти вклада сравнимы по величине. Воспользовавшись аппроксимирующей формулой

$$C_P = a T^3 + \gamma T, \quad (3-09)$$

где γ – коэффициент электронной теплоёмкости, мы можем разделить обе части формулы на температуру, и, исходя из соотношения

$$C_P/T = a T^2 + \gamma, \quad (3-10)$$

построить затем график C_P/T от T^2 . Пример такой обработки показан на рисунке 3-9.

Линии, показанные на рисунке, получены аппроксимацией большого количества экспериментальных точек на интервале от 0.4 до 30 К (268 точек для меди, 283 для серебра и 245 для золота). Аппроксимирующий полином имеет достаточно большую степень по температуре:

$$C_P = \sum_{n=0}^N A_n T^{2n+1}. \quad (3-11)$$

$N = 6$ для меди, 9 для серебра и 10 для золота, причём для золота были использованы два полинома, один для температур ниже 17,5 К, а другой – выше

17,5 К. На рисунке хорошо видно, что, во-первых, линии очень близки к прямым, во-вторых, эти прямые не идут в точку начала координат, а пересекают ось ординат при некотором положительном значении, близком у всех трёх веществ. Действительно, в работе сообщается, что коэффициент электронной теплоёмкости γ , имеет значение $0,691 \pm 0,001$ для меди, $0,640 \pm 0,001$ для серебра и $0,689 \pm 0,001$ мДж/г-ат/К² для золота.

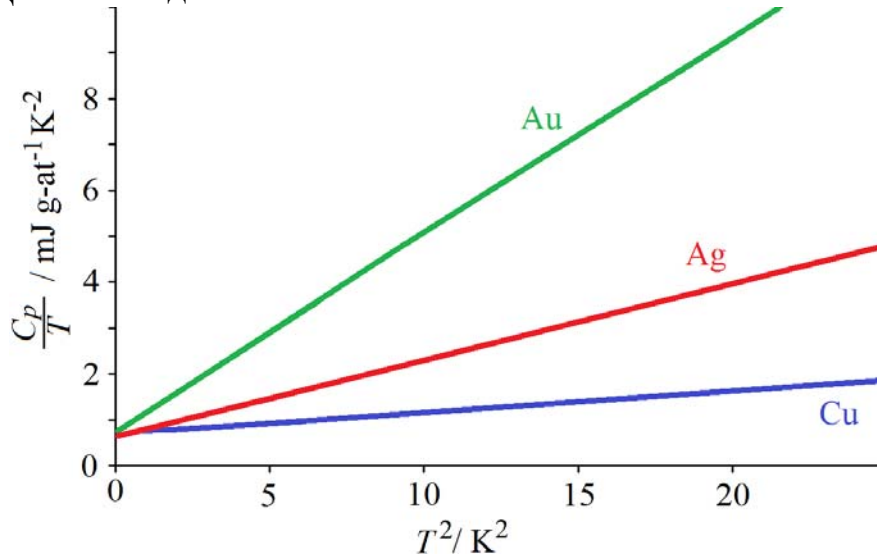


Рис. 3-9. Низкотемпературная теплоёмкость меди, серебра и золота в координатах C_p/T от T^2 . Данные взяты из [46].

Здесь достаточно точные экспериментальные данные получены в очень низкой температурной области. Самый низкотемпературный хладагент — жидкий гелий — имеет температуру кипения 4,2 К. Для получения более низких температур требуется специальная техника. Обычно температурный диапазон измерений в 70-е годы ограничивался снизу 13 К (ограничения по платиновому термометру сопротивления) или 5 К (ограничения по хладагенту — жидкому гелию). Именно по таким данным обычно и определяли коэффициент электронной теплоёмкости. В случае работы [46], точность измерения теплоёмкости (доли процента) заведомо превышала точность выделения электронного вклада. Расхождения со значениями теплоёмкости, полученными другими авторами, не превышало 1 %. Данный пример интересен именно своей высокой точностью полученных значений, поскольку сама работа была инициирована идеей создания низкотемпературного эталона калориметрических измерений ниже 20 К на основе температурной зависимости теплоёмкости меди. Но измерение теплоёмкости с высокой точностью и выделение электронного вклада с высокой точностью — это не одно и то же. Экспериментальные значения теплоёмкости описаны полиномами высокой степени. Невозможно, чтобы на всех температурных интервалах эта зависимость могла бы быть аппроксимирована суммой линейного и кубического вкладов с одними и теми же коэффициентами. Так и есть. В зависимости от того, какой температурный интервал мы выберем для аппроксимации, мы получим разные значения электронной теплоёмкости. Даже при самой высокой точности экспериментальных значений. Выбор температурного интервала не регламентируется, и поэтому разные исследователи по результа-

там своих измерений получают разные значения электронного вклада в теплоёмкость металлов.

Таблица 3-1. Коэффициенты электронной теплоёмкости металлов (мДж/мольК²) по данным из трёх разных источников.

Металл	[45]	[47]	[48]	Металл	[45]	[47]	[48]
Ag	0.67	0.611	0.609	Na	1.46	1.4	1.37
Al	1.26	1.35	1.36	Nb	8.4	7.6	8.82
Au	0.67	0.75	0.70	Ni		7.1	7.28
Ba	2.72	2.7	2.70	Os		2.4	2.35
Be	0.21	0.23	0.222	Pb	2.93	3.3	3.36
Bi	0.08	0.021		Pd		9.9	9.9
Ca	2.72	2.9	2.73	Pt		6.8	6.63
Cd	0.71	0.63	0.69	Rb	2.43	2.6	2.41
Co		4.7	4.75	Re		2.3	2.45
Cr		1.40	1.55	Rh		4.9	4.89
Cs	3.22		3.20	Ru		3.3	3.35
Cu	0.67	0.688	0.70	Sb	0.63	0.24	
Fe	5.0	5.0	5.02	Sn	1.84		1.75
Ga	0.63	0.60	0.60	Sr	3.64	3.6	3.65
Hf		2.6	2.64	Ta		5.9	5.85
Hg	2.09	2.1	1.86	Th		4.7	4.68
In	1.80	1.6	1.84	Ti		3.5	3.55
Ir		3.1	3.14	Tl	1.46	2.6	1.52
K	1.97	2.2	2.08	U		11	10.9
La		10		V		9.3	9.2
Li	1.76	1.8	1.75	W		1.3	1.21
Lu		9.5		Y		8.5	
Mg	1.34	1.3	1.37	Zn	0.59	0.65	0.627
Mn	16.7	18	18.0	Zr		3.0	3.03
Mo		2.0	2.11				

В таблице 3-1 приведены значения электронной теплоёмкости металлов, собранные авторами трёх монографий [45, 47, 48]. Ни в одной из монографий не дана ссылка на источники, откуда взяты значения, приведённые в таблицах. Видимо, значения были рассчитаны самими авторами монографий. Как и следовало ожидать, это привело к расхождению в значениях электронной теплоёмкости. Значения электронной теплоёмкости например для серебра примерно одинаковы в [47] и [48], а в [45] примерно на 10 % больше. В случае золота электронная теплоёмкость максимальна в [47] и минимальна в [45], расхожде-

ние опять же достигает 10 %. Нет смысла перебирать все примеры расхождений. Табличные данные из трёх монографий сравниваются здесь только для того, чтобы подтвердить тезис о том, что значение электронной теплоёмкости металла определяется из эксперимента не очень точно, гораздо менее точно, чем определяется полная теплоёмкость металла.

Следует также отметить существенные расхождения между экспериментом и теорией. В [45] специально отмечено, что экспериментальные значения электронной теплоёмкости для железа и марганца на порядок превосходят теоретические значения, а для висмута и сурьмы - наоборот, на порядок меньше. Возможная причина в том, что кроме электронной теплоёмкости в марганце и железе весьма существенный вклад вносит магнитное взаимодействие, которое, как мы уже знаем, тоже добавляет низкотемпературный вклад, близкий к линейному. Выделить эти дополнительные вклады из общей теплоёмкости, а затем разделить на составляющие – задача неразрешимая.

3.4. Аномалия Шоттки и эффект влияния сорта атома

В связи с последним выводом в предыдущем параграфе имеет смысл обсудить ещё один «вклад» в теплоёмкость. Существует ли он на самом деле – вопрос спорный, хотя в литературе адекватного обсуждения этой проблемы найти не удалось. Речь идёт о вкладе от аномалии Шоттки, действительной и мнимой. Последняя получается при расчёте разности теплоёмкостей двух веществ с разным набором атомов. Именно она нас и интересует больше всего, но начнём мы обсуждение с действительной аномалии Шоттки.

Аномалия Шоттки возникает в случае, когда атом или молекула имеет какие-то разные внутренние уровни энергии. Природа этих внутренних уровней может быть различна, главное – чтобы в молекуле имелись два неравных энергетических состояния и чтобы вероятность занять то или иное энергетическое состояние в одной молекуле не зависела от того, какое из двух энергетических состояний занято в соседней молекуле (условие, исключающее кооперативный характер явления). Наиболее частым примером применения аномалии Шоттки является изменение энергии электронов на внутренних оболочках (уровнях) d - и f -элементов.

Допустим, у атома имеются два электронных состояния с энергиями E_1 и E_2 , различающиеся на ΔE :

$$E_1 = E_2 + \Delta E. \quad (3-12)$$

Вероятность найти атом в состоянии с энергией E_1 обозначим через w_1 , а в состоянии с энергией E_2 - через w_2 . Отношение этих вероятностей при температуре T в статистической термодинамике определяется как

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (3-$$

13)

откуда

$$w_2 = w_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \text{или} \quad w_1 = w_2 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (3-14)$$

Средняя энергия такой двухуровневой системы составляет

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 w_1 + E_2 w_2}{w_1 + w_2} = \frac{E_1 w_1 + E_1 w_2 + \Delta E w_2}{w_1 + w_2} = E_1 + \Delta E \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + 1}. \quad (3-15)$$

При низких температурах, когда $kT \ll \Delta E$, $\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ стремится к бесконечности, и средняя энергия близка к E_1 . При высоких температурах, когда $kT \gg \Delta E$, $\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ стремится к единице, и средняя энергия близка к $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)$. Вклад в теплоёмкость твёрдого тела, содержащего моль атомов, в которых реализуется эта двухуровневая система, составит

$$C_v = \frac{dU}{dT} = N_A \frac{d\langle E \rangle}{dT} = R \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + 1\right)^2}. \quad (3-$$

16)

Если ввести характеристическую температуру $\Theta = \Delta E/k$, как это обычно делается в моделях теплоёмкости, и сделать замену $x = \Theta/k$, то формула для теплоёмкости в аномалии Шоттки приобретает следующий вид:

$$C_v = R x^2 \frac{\exp(x)}{(\exp(x) + 1)^2} = R x^2 \frac{1}{\exp(x) + \exp(-x) + 2}. \quad (3-17)$$

На рисунке 3-10 показана температурная зависимость аномалии Шоттки в координатах график C_v/R от T .

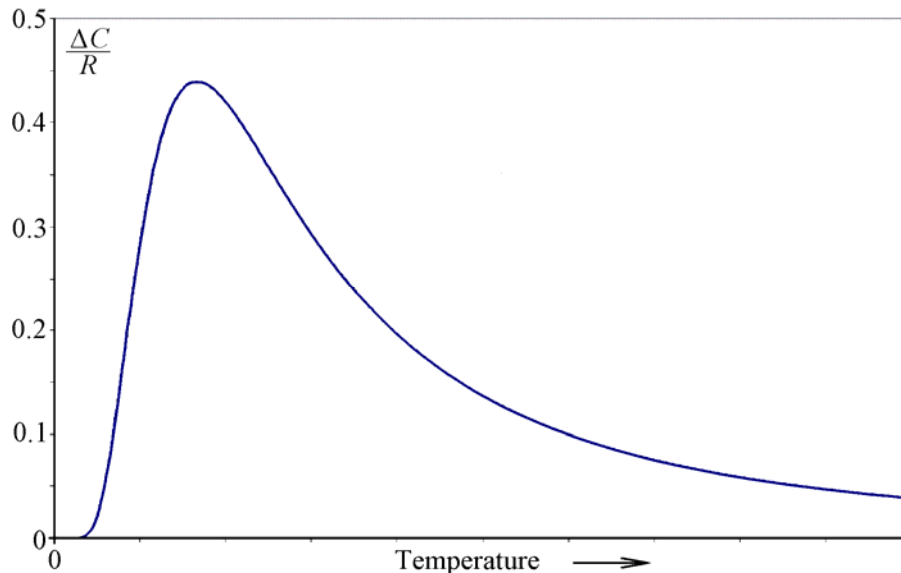


Рис. 3-10. Аномалия Шоттки в теплоёмкости.

Следует обратить внимание на две характерные особенности аномалии Шоттки. Во-первых, максимальное значение теплоёмкости не зависит от величины энергетического расщепления между уровнями, но зависит от вырождения уровней, о чём будет сказано ниже. Во-вторых, с ростом температуры относительный вклад в теплоёмкость уменьшается, и по этой причине обнаружить аномалию Шоттки можно только при низких температурах. Формула (17) получена для двухуровневой системы, в которой каждый уровень невырожден, или вырождение уровней одинаково. Если же уровни вырождены, и кратность вырождения у них разная (обозначим кратности вырождения g_1 и g_2), то исходная формула (15) для расчёта энергии принимает вид

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{E_1 g_1 w_1 + E_2 g_2 w_2}{g_1 w_1 + g_2 w_2} = \frac{E_1 g_1 w_1 + E_1 g_2 w_2 + \Delta E g_2 w_2}{g_1 w_1 + g_2 w_2} = \\ &= E_1 + \Delta E \frac{1}{\frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) + 1}, \end{aligned} \quad (3-18)$$

а формула (17) становится

$$C_V = R x^2 \frac{1}{\frac{g_1}{g_2} \exp(x) + \frac{g_2}{g_1} \exp(-x) + 2}. \quad (3-19)$$

Такого рода формулы используются для аппроксимации низкотемпературных данных по теплоёмкости соединений d - и f -элементов, имеющих магнитный вклад. Значения разности энергии между уровнями, получаемые из калориметрических результатов, можно проверить с помощью оптических методов. Как правило, результаты такой проверки оказываются весьма положительными. Независимый характер калориметрических и оптических измерений, приводя-

щих к одному и тому же результату, безусловно, подтверждает правильность как модели Шоттки, так и экспериментальных данных.

Модель Шоттки была опубликована в 1922 г. как чисто теоретическая модель, без каких-либо экспериментальных проверок. Безусловно, модель Шоттки - очень интересный и достаточно редкий пример того, как теория намного опережает эксперимент. Сам Шоттки, опубликовав свою модель аномалии теплоёмкости, больше никогда ею не занимался, целиком переключившись на другие свои открытия, такие как электронная лампа с экранной сеткой, зависимость электронного тока насыщения от внешнего ускоряющего поля (закон Шоттки), дефекты Шоттки, барьер Шоттки и многое другое. Следует, однако, отметить один курьёзный момент. Отыскав в литературе достаточно старую и тематически изолированную работу Шоттки, учёного, что называется, с именем, Е.Ф. Веструм почему-то всё время называл автора Вернером, хотя тот был Вальтером [49, 50].

Теперь рассмотрим слабое место модели или, точнее, некорректное её использование. Аномалия Шоттки может быть получена из результатов калориметрических измерений только после процедуры выделения из полной теплоёмкости дополнительного вклада, связанного с изменением энергии по формуле (18). Возникает вопрос, как этот вклад выделить? Поскольку температурная зависимость вклада от эффекта Шоттки в теплоёмкость достаточно сложна, то тут уже не удастся построить температурную зависимость полной теплоёмкости в спрямляющих координатах, как это было с суммой кубического и линейного вкладов по температуре или с суммой кубического и полуторного. Выделяют вклад Шоттки вычитанием теплоёмкости безаномального изоструктурного соединения из теплоёмкости соединения, которое содержит этот самый вклад. И тут как раз содержится опасность ошибки. Дело в том, что два изоструктурных соединения, но содержащих разные атомы, пусть даже они будут соседи по таблице Менделеева, имеют одинаковые температурные зависимости только в приведённых координатах $C_p(T/\Theta)$, где Θ - характеристическая температура. А характеристическая температура у соединений с разным химическим составом не может быть одинаковой, даже если эти соединения имеют совершенно одинаковую структуру. Разность в характеристических температурах приведёт к тому, что при вычитании теплоёмкости одного соединения из теплоёмкости другого мы получим отличный от нуля результат. Если построить график зависимости этой разницы от температуры, то мы получим картинку, похожую на аномалию Шоттки. Более того, можно строго показать, что если мы возьмём разность двух модельных эйнштейновских теплоёмкостей с характеристическими температурами Θ и 2Θ , то мы получим аномалию Шоттки с разностью по уровням энергии равной Θ .

Конечно, теплоёмкость реальных кристаллических соединений лучше описывается не эйнштейновской, а дебаевской моделью, но с учётом того, что реальные экспериментальные зависимости никогда абсолютно точно не соответствуют модельным, на практике при вычитании из одной экспериментальной зависимости другой экспериментальной зависимости мы всегда будем получать результат, похожий на аномалию Шоттки, опять же с какой-то точностью. Вос-

пользовавшись возможностью вариации параметров модели для подгонки эксперимента к модельной кривой, мы всегда можем получить наглядное подтверждение того, что разность теплоёмкостей двух изоструктурных соединений можно описать как аномалию Шоттки. И это будет мнимая аномалия Шоттки. На самом деле никаких физических оснований для её существования нет. Об опасности неправильного использования модели Шоттки при обработке результатов калориметрических измерений как раз и предупреждал Веструм в своей работе [50]. Более того, иногда аномалия типа Шоттки (в смысле формы температурной зависимости) наблюдается и без вычитания одной теплоёмкости из другой. Такое бывает, например, в аморфных образцах (см. главу 1, где обсуждается бозонный пик).

В качестве примера некорректного применения модели Шоттки из наиболее свежих публикаций можно привести работу по низкотемпературной калориметрии гемиморфита $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ и его безводного аналога $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$ [51]. Здесь намешаны и модель Дебая, и модель Эйнштейна, и аномалия Шоттки, а математическое описание перехода второго рода, разработанное Ландау, используется для фазового перехода первого рода.

Применение, хотя бы и в форме упоминания, аномалии Шоттки в работах по анализу низкотемпературной теплоёмкости обусловлено ещё и тем, что исходные положения модели можно варьировать, вводя не два, а три, четыре и так далее, энергетических уровней, задавая произвольно разность по энергиям. Проводя затем расчёты по такой модифицированной модели Шоттки, можно получать самые разные температурные зависимости избыточного вклада в теплоёмкость. Эта возможность также обсуждалась в обзоре Веструма [50]. На рисунке 3-11 слева показана температурная зависимость избыточной теплоёмкости для трёхуровневой системы с разными соотношениями по энергии между уровнями.

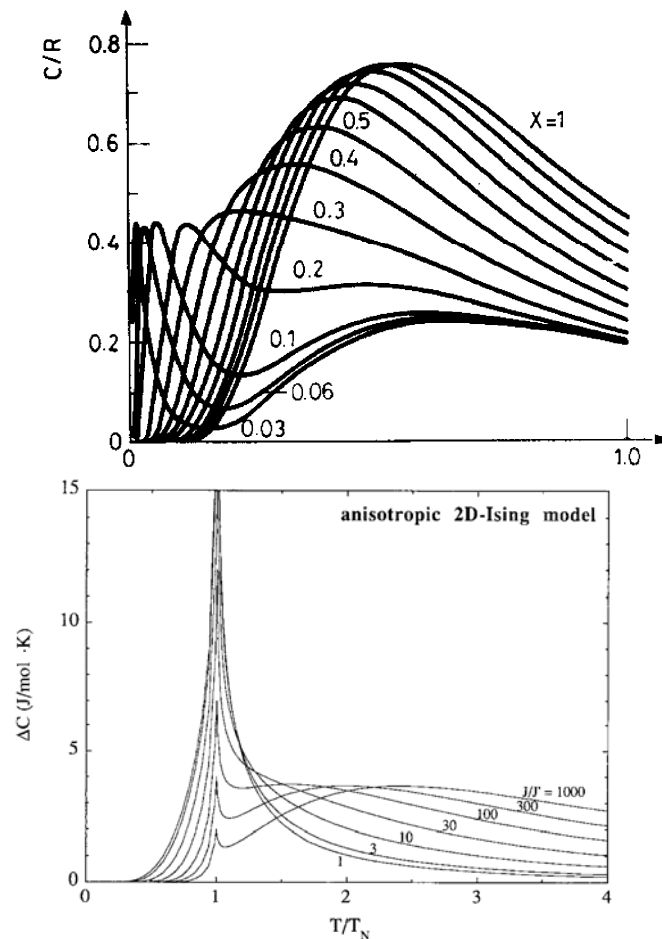


Рис. 3-11. Избыточная теплоёмкость трёхуровневой модели Шоттки с разными соотношениями по энергиям (слева) [50] и анизотропной модели Изинга с разным параметром анизотропии (справа) [52].

Мы не будем обсуждать здесь конкретные параметры устройства трёхуровневой системы, для которой проводились расчёты, результаты которых показаны на рисунке 3-11. Нас интересует возможность использовать численную зависимость, показанную на рисунке, для аппроксимации каких-то конкретных результатов калориметрических измерений, для которых мы можем и не знать всю информацию об энергиях внутренних электронных состояний атомов.

Для сравнения на рисунке 3-11 справа показана температурная зависимость избыточной теплоёмкости для двумерной анизотропной модели Изинга [52]. Опять же, мы не будем вдаваться в физический смысл параметров взаимодействия в данной модели Изинга. Модели принципиально отличаются по исходным посылкам. В модели Шоттки все взаимодействия между атомами или молекулами исключены. Расчёты ведутся только для отдельных атомов или молекул. В модели Изинга, наоборот, все энергетические эффекты связаны исключительно с межатомным взаимодействием. Если посмотреть на рисунок 3-11, то можно видеть, что температурная зависимость в модели Шоттки с параметром $X = 0,1$ имеет примерно такой же вид, что и зависимость в модели Изинга с $J/J' = 100$. Узкий пик при низких температурах и широкий горб при высоких. Пик по амплитуде примерно в полтора раза выше горба. Если мы об-

рабатываем результаты калориметрических измерений какого-то конкретного вещества и получаем избыточную теплоёмкость по виду похожую на зависимости, приведённые на рисунках 3-11 слева и справа, то при отсутствии каких-то достоверных данных о механизме возникновения этой аномалии мы можем использовать любой вариант объяснения, а затем и пообсуждать параметры модели (Шоттки или Изинга, как получится). Такой подход встречается в литературе достаточно часто. Что касается конкретных публикаций, из которых взяты рисунки 3-11, то проблема усугубляется ещё и тем, что в обоих случаях калориметрические измерения проводились в связи с исследованиями соединений с магнитным упорядочением. Проблема различия в энергиях спиновых состояний электронов связана ещё с одним явлением, спиновыми переходами, природа которых считается не связанной с эффектом Шоттки, а адекватная (доведённая до количественных соотношений) теория до сих пор не создана.

3.5. Разница между изохорической и изобарической теплоёмкостями

В первой главе мы рассматривали теоретические модели температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел. Во всех без исключения случаях речь там шла об изохорической теплоёмкости, C_V , поскольку расширение твёрдого тела при нагревании там никогда не учитывалось. В данной главе, когда мы рассматриваем теоретические модели, мы тоже имели дело с изохорической теплоёмкостью. Но как только речь заходила об экспериментальных данных, мы непременно имели дело с изобарической теплоёмкостью, C_P . Вообще говоря, разница между изохорической и изобарической теплоёмкостями существенна для газов, а для твёрдых тел она считается пренебрежимо малой, по крайней мере, когда речь идёт о термодинамических расчётах.

В советской калориметрической литературе полвека назад, когда начиналось развитие калориметрического сообщества, была сделана попытка разработать правила публикации экспериментальных калориметрических данных. В частности, требовалось обязательно указывать, какая именно теплоёмкость была измерена, C_V , C_P или C_S [53]. Сейчас уже не всякий калориметрист знает, что понимается под C_S . Это теплоёмкость соединения, измеряемого в атмосфере собственного пара, причём давление пара настолько большое, что им нельзя пренебрегать. В настоящее время это обозначение уже не встречается. В современной калориметрии принято считать, что все модельные расчёты для твёрдого тела относятся к изохорической теплоёмкости, а все экспериментальные значения – к изобарической. Никаких официальных рекомендаций на этот счёт нет, но именно по такому принципу ведётся обсуждение в литературе. Конечно, такого рода соглашение об изохорической и изобарической теплоёмкости не является строго корректным. Более того, в некоторых случаях, как, например, при низкотемпературных калориметрических исследованиях кристаллических неона, аргона, криптона и ксенона, несоответствие получаемых в эксперименте значений изобарической теплоёмкости очевидно. Этот вопрос обсуждался в предыдущем пособии в разделе “Соглашение об изобарической теплоёмкости” [54]. Но публикуются такие экспериментальные результаты всё

равно по большей части под названием «изобарическая теплоёмкость». Например, в работе 1936 года [55] изобарическая теплоёмкость и теплоёмкость «насыщенная» ещё рассматривались как эквиваленты, а через четверть века в работе того же автора, правда, на этот раз с коллегами, «насыщенная» теплоёмкость уже не обсуждается [56]. C_S исчезла из немецких калориметрических работ, поэтому не прижилась она и в российских (советских) публикациях.

Для связи между изохорической и изобарической теплоёмкостями имеется несколько формул. Наибольшей известностью пользуется соотношение

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{T\beta^2 V}{\alpha}, \quad (3-20)$$

где α – изотермическая сжимаемость, β – объёмное расширение. С автором этого уравнения имеется некоторая неопределённость. В работе за 1907 г. Г.Н. Льюис утверждал, что именно он вывел это уравнение из термодинамических соотношений [57], но в работе Р Клаузиуса за 1865 г. эта формула уже содержалась почти в таком же самом виде [58]. В любом случае это термодинамическое соотношение заменило ещё более раннее, выведенное ещё в период теории флогистона

$$C_P - C_V = -\Lambda_V \frac{\partial P}{\partial T} / \frac{\partial P}{\partial V}, \quad (3-21)$$

где Λ_V – скрытая объёмная теплота [59].

Примерно одновременно с формулой Льюиса было предложено другое соотношение между теплоёмкостями, известное как соотношение (закон) Нернста-Линдеманна

$$C_P - C_V = 0,0214 C_P^2 (T/T_m), \quad (3-22)$$

где T_m – температура плавления вещества [60].

Связь между изохорической и изобарической теплоёмкостями может создавать проблемы в термодинамических расчётах, поскольку исходные (можно сказать, базовые) формулы для взаимного преобразования термодинамических потенциалов (внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F) через термодинамические параметры (температура, объём, давление и энтропия) не используют соотношений наподобие (3-20) или (3-22). И вообще при переходе от изохорической к изобарической теплоёмкости в этих преобразованиях используются равенства

$$C_V dT = T dS \quad \text{и} \quad T dS = C_P dT, \quad (3-23)$$

причём вместо буквы «и» тоже ставится знак равенства, что формально приводит к равенству между изохорической и изобарической теплоёмкостями [61].

Такие преобразования создают предпосылки для получения разных результатов при разных способах преобразований, что приводит к возникновению парадоксов. В частности, для зависимости теплоёмкости от давления можно получить два уравнения, по-разному описывающие эту зависимость:

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = -TV\left[\alpha^2 + \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_P\right], \quad (3-24)$$

которое предсказывает уменьшение теплоёмкости с ростом давления, и было разработано ещё в период теории теплорода, и новое уравнение

$$\left(\frac{dC_p}{dP}\right)_T = \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \alpha(T)V(T), \quad (3-25)$$

которое предсказывает увеличение теплоёмкости с ростом давления, и было получено совсем недавно [62].

Разницу между изохорической и изобарической теплоёмкостью, безусловно, следует считать вкладом в теплоёмкость, поскольку, во-первых, она действительно существует (по крайней мере, на газах это установлено экспериментально достоверно и с большой точностью), а во-вторых, имеется очевидный механизм возникновения этого вклада (работа по расширению твёрдого тела против внешних сил, т.е. давления).

3.6. Связь между теплоёмкостью и коэффициентом термического расширения

Уравнения, связывающие теплоёмкость с коэффициентом термического расширения, являются отдельной проблемой. Единого подхода здесь тоже нет. В настоящее время наиболее популярен эмпирический подход, разработанный около века назад Э. Грюнайзеном. Подход Грюнайзена был очень кратко изложен на страницах 28 – 31 в предыдущем пособии [54] и здесь повторяться не будет. Отметим только его специфику по сравнению со всеми другими подходами.

Отличительной особенностью модели Грюнайзена является некая константа γ , называемая коэффициентом Грюнайзена. Она играет ключевую роль в модели, поскольку именно через неё связаны теплоёмкость и коэффициент термического расширения твёрдого тела:

$$\gamma = \frac{V\alpha}{C_v\beta}, \quad (3-26)$$

где α – объёмное расширение, а β – изотермическая сжимаемость. Исходно предполагалось, что коэффициент Грюнайзена – постоянная величина для всех

твёрдых тел. Это следовало из способа её введения. На рисунке 3-12 показаны результаты расчётов параметра Грюнайзена для кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe. Даже считая, что максимальное значение $\gamma \approx 5,9$ для ксенона могло быть вызвано ошибкой эксперимента при предельно низких температурах, всё равно приходится признать, что параметр Грюнайзена варьируется в пределах от 1,5 до 3 даже для простейших молекулярных кристаллов, наиболее удобных объектов моделирования.

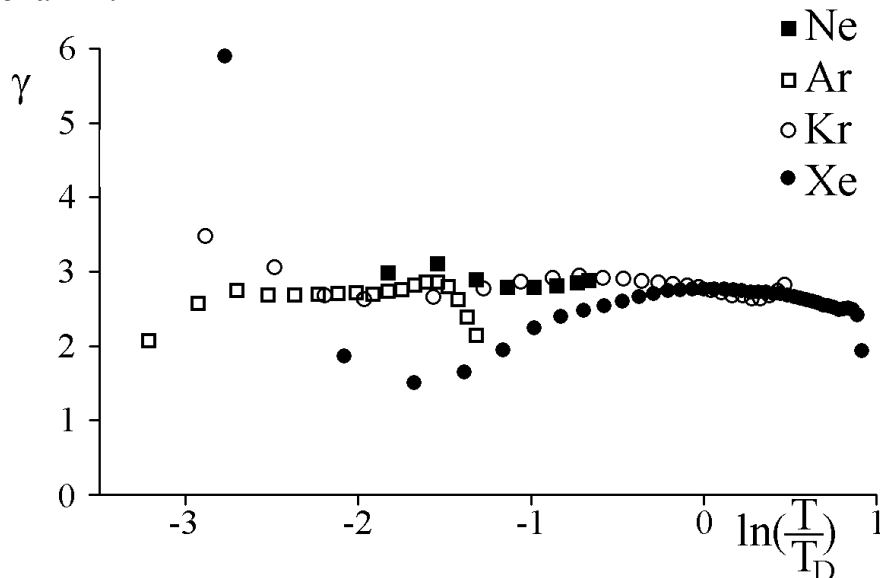


Рис. 3-12. Зависимость параметра Грюнайзена от приведённой температуры для кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe.

В учебнике по физике твёрдого тела [45] приведены результаты расчёта значения коэффициента Грюнайзена для галогенидов щелочных металлов. Рисунок 3-13, взятый из учебника, имеет своим первоисточником работу Уайта (White, 1965). Как видно из рисунка, при высоких температурах (порядка дебаевской температуры и выше) значения параметра Грюнайзена очень близки для пяти показанных на графике веществ и равны примерно 1,6 в пределах $\pm 10\%$. Это в два раза меньше значения, принятого в модели Грюнайзена. При низких температурах согласие экспериментальных данных с моделью гораздо хуже. Для разных соединений параметр Грюнайзена варьируется от +1,7 до -0,2. Возможность изменения знака коэффициента, конечно же, следует признать как очень плохое согласие между теорией и экспериментом.

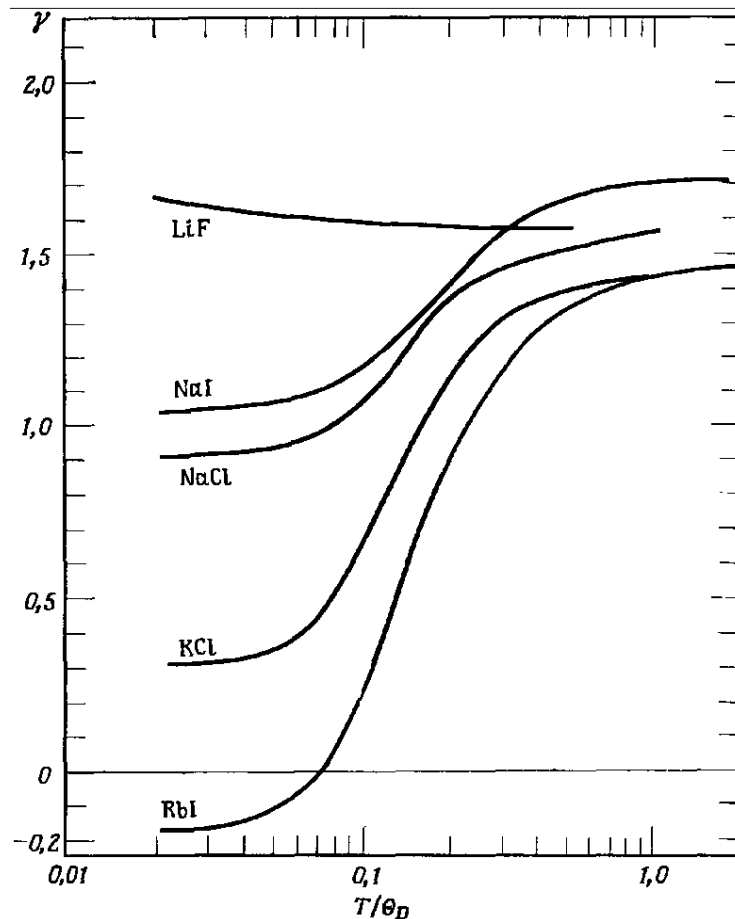


Рис. 3-13. Зависимость параметра Грюнайзена от приведённой температуры для кристаллических Ne, Ar, Kr и Xe.

В рамках курса «Термический анализ и калориметрия» используется альтернативный подход к взаимосвязи коэффициента термического расширения и теплоёмкости, через потенциал межатомного взаимодействия [54].

Если существует зависимость потенциальной энергии U от межатомного расстояния r

$$U = \varphi(r), \quad (3-27)$$

то существует и обратная зависимость расстояния между атомами как функция потенциальной энергии их взаимодействия:

$$r = f(U). \quad (3-28)$$

Коэффициент термического расширения изотропного твёрдого тела, содержащего N атомов, составляет

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{Nr^3} \frac{dNr^3}{dT} = \frac{3}{r} \frac{dr}{dT} = 3 \alpha_l. \quad (3-29)$$

Здесь мы получили связь объёмного (α_V) и линейного (α_l) коэффициентов термического расширения. Далее нам будет удобнее воспользоваться формулой для определения коэффициента термического расширения в несколько другой форме:

$$\alpha_V = \frac{3}{r} \frac{dr}{dT} = 3 \frac{d \ln r}{dT}. \quad (3-30)$$

Поскольку расстояние между атомами есть функция энергии, то по правилам дифференцирования сложной функции получим

$$\alpha_V = 3 \frac{d \ln r(U)}{dT} = 3 \frac{d \ln r(U)}{dU} \frac{dU}{dT}. \quad (3-31)$$

Производная энергии по температуре – это изохорическая теплоёмкость. Таким образом, мы можем написать

$$\alpha_V = 3C_V \frac{d \ln r(U)}{dU}. \quad (3-32)$$

Для расчёта производной $\frac{d \ln r(U)}{dU}$ требуется знать конкретный вид потенциала межатомного взаимодействия. Воспользуемся потенциалом Леннарда-Джонса, его ещё называют потенциалом “6-12” по степеням межатомного расстояния:

$$U(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right]. \quad (3-33)$$

Минимальное значение потенциальной энергии составляет $-U_0$ при $r = r_0$. На расстоянии r_0 друг от друга находятся атомы при нулевой колебательной энергии, которая реализуется при абсолютном нуле температур. Все параметры энергии межатомного взаимодействия показаны на рисунке 3-14. При конечной температуре T средняя энергия колебания атомов (сумма колебательной и потенциальной) составляет ΔU , полная энергия $-U_0 + \Delta U$, и расстояние между атомами меняется в пределах от r_1 до r_2 , где r_1 и r_2 – корни уравнения

$$U(r_0) + \Delta U = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right]. \quad (3-34)$$

Сделав замену переменных

$$x = \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (3-35)$$

и разделив обе части уравнения (34) на U_0 , мы приводим его к квадратному уравнению

$$x^2 - 2x + 1 - \frac{\Delta U}{U_0} = 0, \quad (3-36)$$

имеющему два корня:

$$x_{1,2} = 1 \pm \sqrt{\frac{\Delta U}{U_0}}. \quad (3-37)$$

Эти два корня надо как-то усреднить, чтобы в дальнейших расчётах использовать одно единственное значение межатомного расстояния.

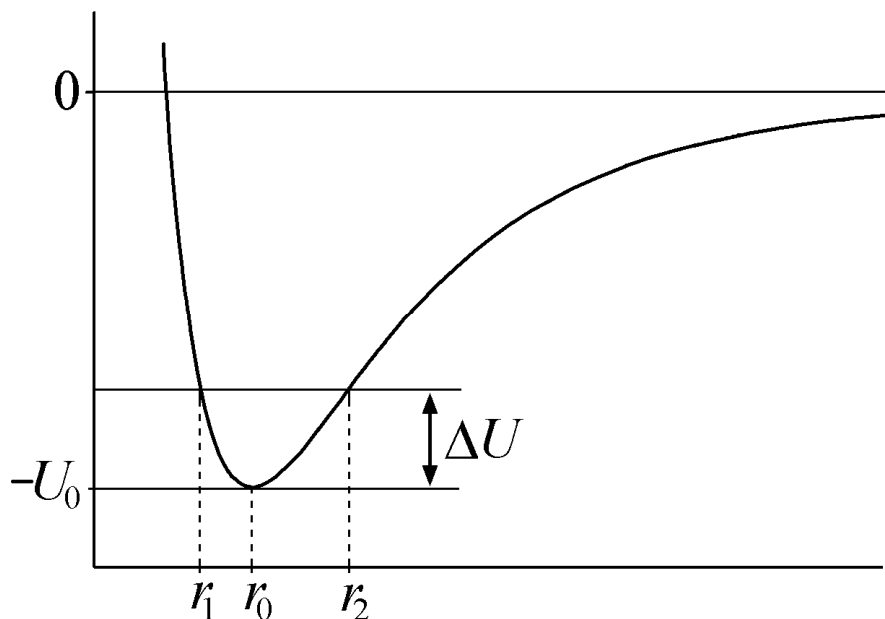


Рис. 3-14. Энергия межатомного взаимодействия. Минимальное значение энергии при $T = 0$ равно $-U_0$ и соответствует межатомному расстоянию r_0 . При конечных температурах энергия выше на ΔU , и расстояние между атомами меняется в пределах от r_1 до r_2 .

Если воспользоваться простейшей процедурой усреднения и взять среднее арифметическое от r_1 и r_2 , следует вспомнить, что среднее арифметическое двух логарифмов величин равно логарифму среднего геометрического этих величин:

$$\frac{\ln(x_1) + \ln(x_2)}{2} = \frac{1}{2} \ln(x_1 \cdot x_2) = \ln \sqrt{x_1 \cdot x_2} \quad (3-38)$$

Это очень удобное соотношение для нашего случая, поскольку среднее геометрическое максимального и минимального значений межатомного расстояния оказывается простым выражением. Для

$$x_{1,2} = 1 \pm \sqrt{\frac{\Delta U}{U_0}}$$

из формулы (3-37) получаем

$$\sqrt{x_1 \cdot x_2} = \sqrt{1 - \frac{\Delta U}{U_0}} \quad (3-39)$$

Поскольку в (3-35) мы воспользовались

$$x = \left(\frac{r_0}{r} \right)^6,$$

то

$$\bar{r} = r_0 \left(1 - \frac{\Delta U}{U_0} \right)^{-1/12}. \quad (3-$$

40)

Теперь подставим полученное среднее межатомное расстояние в формулу (3-32) и рассчитаем коэффициент термического расширения

$$\alpha_V = 3C_V \frac{d \ln \bar{r}(U)}{dU},$$

но сначала заметим, что $dU = d\Delta U$, и сделаем замену переменных

$$x = \frac{\Delta U}{U_0}. \quad (3-41)$$

Теперь формула для коэффициента термического расширения принимает вид

$$\alpha = 3C_v \frac{(1-x)^{1/12}}{U_0} \frac{d(1-x)^{-1/12}}{dx} \quad (3-42)$$

и окончательно

$$\alpha = \frac{1}{4} C_v \frac{1}{U_0} \frac{1}{1 - \frac{\Delta U}{U_0}}. \quad (3-43)$$

Мы специально оставили выражение в виде произведения четырёх множителей для удобства обсуждения. Первый множитель – численный коэффициент. Его значение зависит от модельного потенциала межатомного взаимодействия. При выборе другого потенциала, например, "8-16" или "4-8", значение коэффициента будет другое, в данном случае 3/16 или 3/8. Второй сомножитель – изохорическая теплоёмкость. Именно он обеспечивает давно замеченную в экспериментах пропорциональность между теплоёмкостью и коэффициентом термического расширения в низкотемпературной области. Третий множитель обратно пропорционален энергии связи между атомами. Чем больше энергия связи, тем меньше коэффициент термического расширения. Из общих соображений такого рода закономерность и должна быть, поскольку увеличение энергии связи уменьшает коэффициент термического расширения. Действительно, алмаз обладает наибольшей энергией связи, и его коэффициент термического расширения вблизи комнатной температуры составляет примерно $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Кристаллы инертных газов обладают очень малой энергией связи, и коэффициенты термического расширения для них максимальны: $5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-3}$ для неона при 23 К, $2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-3}$ для аргона при 75 К, $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-3}$ для криптона при 110 К и $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-3}$ для ксенона при 155 К [63]. Наконец, последний множитель в формуле (3-43) совершенно новый. Он предсказывает (или объясняет) эффект, который никогда раньше не рассматривался как результат регулярного расширения. Этот сомножитель очень близок к единице при низких температурах, когда приращение тепловой энергии ΔU пренебрежимо мало по сравнению с энергией межатомного взаимодействия U_0 . При высоких температурах, когда отношение $\frac{\Delta U}{U_0}$ стремится к единице, этот последний сомножитель неограниченно растёт. В результате начинает неограниченно расти коэффициент термического расширения.

Отношение $\frac{\Delta U}{U_0}$ позволяет объяснить очень важное расхождение в температурной зависимости теплоёмкости и коэффициента термического расширения твёрдых тел. На рисунке 3-15 показано сравнение экспериментальных и расчётных значений коэффициента термического расширения для CaF_2 . Расчёт проводился без учёта последнего сомножителя в формуле (3-43). Именно этот последний сомножитель и позволяет правильно рассчитывать коэффициент

термического расширения в области высоких температур, где энергия термического возбуждения атомов становится сравнима с энергией связи между атомами. Если не учитывать этот фактор, то требуются объяснения аномально быстрого увеличения коэффициента термического расширения при высоких температурах. Предпринимались попытки объяснить такое «аномальное» расширение образованием вакансий в кристаллической решётке. Такое объяснение поддётся экспериментальной проверке. В экспериментальных методах, основанных на измерении размеров массивного образца (дилатометрия, термомеханический анализ), эффект образования вакансий должен быть наибольшим. В рентгеноструктурных исследованиях, где непосредственно измеряется межатомное расстояние, образование вакансий не должно проявляться. Сравнение результатов тщательных измерений коэффициента термического расширения твёрдых тел с различным типом межатомного взаимодействия в области аномально быстрого роста коэффициента термического расширения не подтвердили вакансионную гипотезу. В пределах точности измерений результаты рентгенографических и термомеханических измерений совпали.

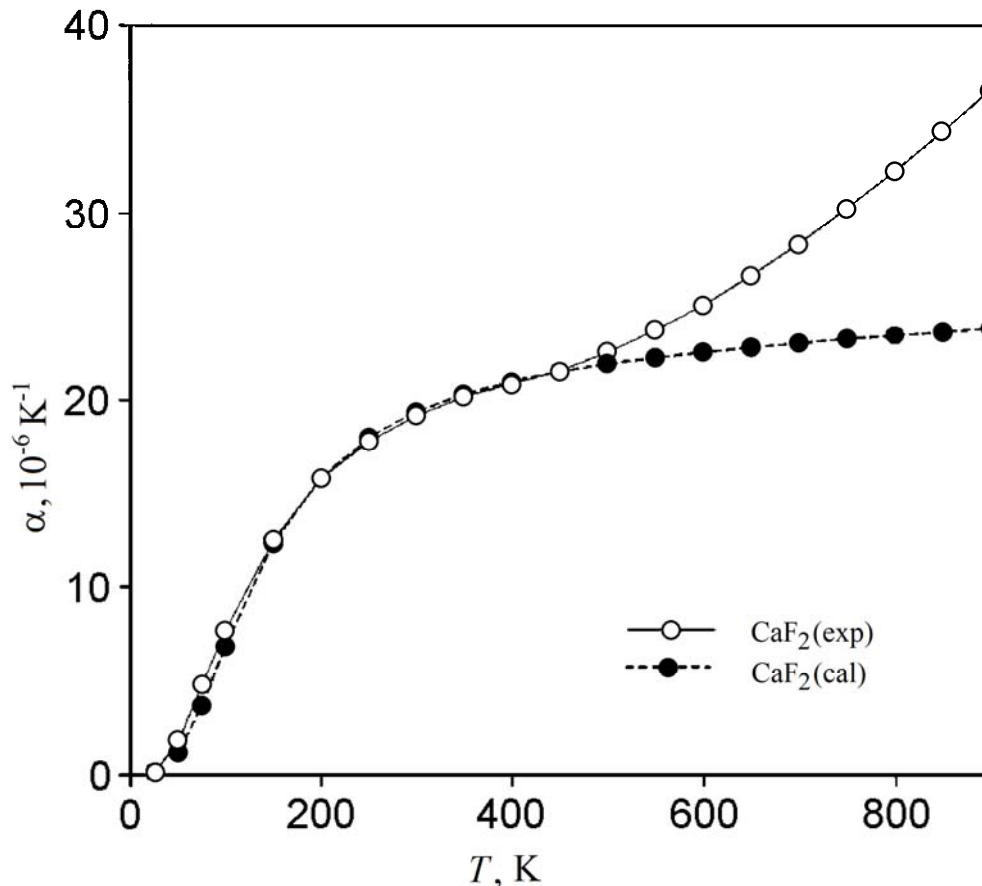


Рис. 3-15. Сравнение расчётных и экспериментальных значений коэффициента термического расширения CaF_2 .

Что необходимо усвоить из главы 3

Наряду с энергией колебательного движения атомов в твёрдом теле могут существовать другие энергетические вклады. Каждый из них может вносить

свой вклад и в теплоёмкость твёрдого тела, причём величина этого вклада может в несколько раз превышать колебательную (решёточную) теплоёмкость. В первую очередь это относится к магнитному вкладу, особенно в окрестностях магнитного фазового перехода (точка Кюри или точка Нееля).

Наличие магнитного и/или сегнетоэлектрического вклада, а также вклада от электронов проводимости можно обнаружить по температурной зависимости теплоёмкости при самых низких температурах. Для этого надо построить график экспериментальных данных в координатах C_p/T от T^2 , как это показано на рисунке 3-16. Если теплоёмкость не содержит дополнительных вкладов, только решёточную теплоёмкость, то практически всегда такая теплоёмкость описывается низкотемпературным пределом дебаевской модели и подчиняется кубической зависимости от температуры: $C_p = a T^3$. На графике эта зависимость будет выглядеть как прямая, проходящая через начало координат: $C_p/T = a T^2$. На рисунке 3-16 этот случай показан как аппроксимация залитых кружков прямой линией. Вторая линия тоже аппроксимирует экспериментальные точки (светлые кружки) прямой линией, но эта линия не проходит через начало координат, а отсекает на оси ординат отрезок b , который соответствует коэффициенту в линейном по температуре вкладу в теплоёмкость: $C_p/T = a T^2 + b$.

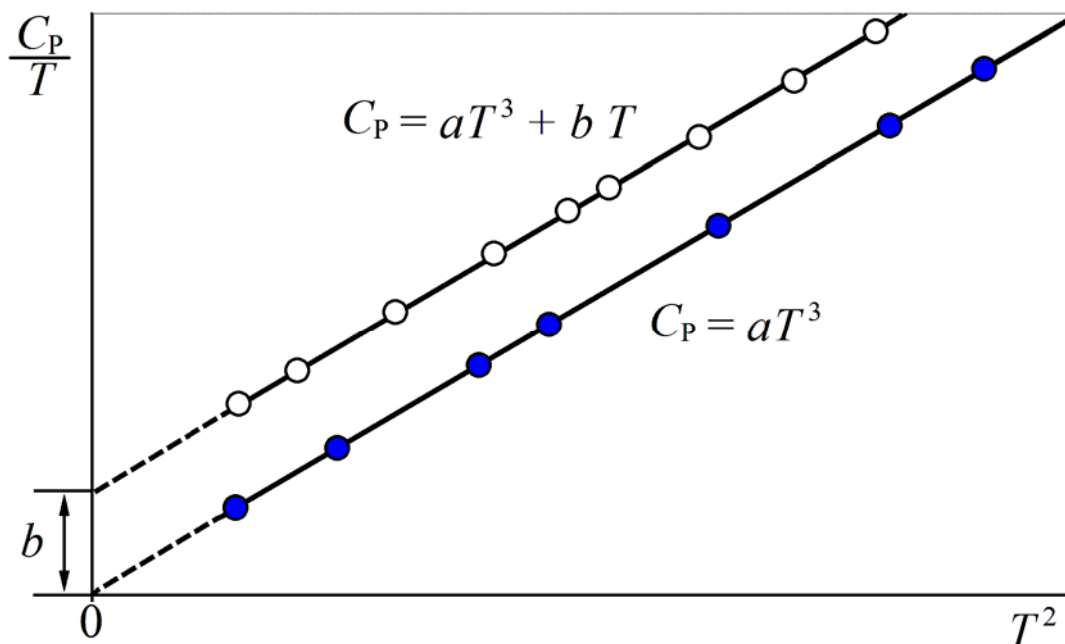


Рис. 3-16. Алгоритм обнаружения дополнительного вклада в низкотемпературную теплоёмкость твёрдого тела.

Может случиться, что на графике в координатах C_p/T от T^2 вместо прямых линий проявятся пики. Это может быть проявлением эффекта Шоттки в электронной подсистеме или бозонного пика из-за разупорядочения кристаллической структуры (описан в конце первой главы). В любом случае достоверные отклонения экспериментальных значений теплоёмкости от дебаевского закона T^3 требует специального изучения, по возможности с привлечением других методов анализа твёрдого тела.

Соединения с дополнительными вкладами в теплоёмкость обычно имеют фазовые переходы. В таких случаях требуется поиск и изучение структурных аналогов с подобными тепловыми эффектами. Универсального алгоритма идентификации механизма фазового перехода и природы дополнительного вклада в теплоёмкость твёрдых тел не существует.

Глава 4.

Математические приёмы в теориях теплоёмкости твёрдых тел

Теплоёмкость – производная энергии (энтальпии) по температуре. В случае, когда в твёрдом теле имеется несколько механизмов межатомного (межмолекулярного) взаимодействия, то каждый из них вносит свой вклад в общую энергию:

$$C_V = \frac{d(U_{\text{реш}} + U_{\text{магн}} + U_{\text{эл}} + U_{\text{спин}} + \dots)}{dT} = C_{\text{реш}} + C_{\text{магн}} + C_{\text{эл}} + C_{\text{спин}} + \dots$$

В первой главе мы рассмотрели температурные зависимости решёточной теплоёмкости ($C_{\text{реш}}$), во третьей главе – несколько других вкладов: магнитный ($C_{\text{магн}}$), электрический диполь-дипольный ($C_{\text{эл}}$), электронов проводимости, внутренних энергетических уровней молекулы (Шоттки). Решёточная теплоёмкость в первой главе рассматривалась как единая функция температуры. По крайней мере, все рассмотренные модели решёточной теплоёмкости были нацелены на то, чтобы получить для температурной зависимости изотропных, слоистых, и цепочечных кристаллических структур соответствующие формулы или обобщить эти три формулы в одну с переменной размерностью.

В этой главе мы рассмотрим решёточную теплоёмкость с несколько иной точки зрения. Современная наука имеет дело с композитами, полимерными смесями, сокристаллами и тому подобными гетерофазными системами. Сочетание термодинамически несочетаемого осуществляется не только на уровне массивных фаз, где можно выделить фазовые границы, но и на молекулярном уровне, где в известных и хорошо изученных структурах одни атомы целенаправленно замещаются на другие. В результате в одной и той же структуре сосуществуют разные типы межатомного и межмолекулярного взаимодействия. Поскольку в таких гетеродесмических твёрдых телах можно выделить несколько вкладов в энергию межатомного взаимодействия, то и решёточная теплоёмкость, а точнее теплоёмкость за счёт тепловых колебаний атомов в структуре, тоже может быть представлена в виде суммы отдельных вкладов. Здесь мы должны совершенно забыть об идее разработки универсальной температурной зависимости теплоёмкости твёрдого тела и перейти к решению совершенно другой задачи: на какие составляющие и как именно следует разлагать суммарную теплоёмкость твёрдого тела, чтобы дать наиболее эффективное количественное описание её.

4.1. Развитие модели Дебая в атомистическом направлении. Комбинация вкладов Дебая и Эйнштейна

Модель Дебая, предложенная в 1912 г., в первом приближении достаточно хорошо описывала температурную зависимость теплоёмкости кристаллических веществ с кубической решёткой, поскольку именно они больше всего соответствовали исходной посылке модели об изотропности твёрдого тела. В ориги-

нальной работе Дебая сравнение теории с экспериментом проводилось для алмаза, алюминия, меди, серебра и свинца [1]. Тем не менее, подход Дебая выбивался из современных ему тенденций. Атомистическая теория, которая именно в то время получила надёжные экспериментальные данные для своего существования, совершенно никак не была отражена в модели Дебая. В этом смысле очень интересно сравнить неатомистический подход Дебая, давший такие замечательные плоды, как температурная зависимость теплоёмкости, с атомистическим подходом, использованным Борном и Карманом [2], и не давшим никаких заметных преимуществ даже по сравнению с эмпирической формулой Нернста-Линдемманна [3]. Тем не менее, следуя общим тенденциям развития науки, теория тепловых колебаний твёрдого тела не могла остановиться на «континуальном» подходе Дебая, и дальнейшее её развитие было связано исключительно с решёточными атомистическими методами. Результат этого развития можно видеть в каждом современном учебнике, где теория Дебая по существу излагается в рамках модели Борна-Кармана. Переход от континуального к атомистическому (решёточному) варианту изложения теории Дебая происходил на протяжении всего времени с момента опубликования работы Дебая. Нас этот вопрос интересует с той точки зрения, что работа по «атомизации» модели Дебая привела к аппроксимации температурной зависимости теплоёмкости твёрдых тел суммой дебаевского и эйнштейновского вкладов. Предвосхищая обсуждение результатов, полученных в результате такой эволюции, приведём цитату из главы «Теплоёмкость твёрдых тел», опубликованной в многотомной энциклопедии физики: «Решёточная теория теплоёмкости не даёт никакого простого выражения для температурной зависимости теплоёмкости, по сути, она вообще не даёт возможности получить зависимости в удобоваримом виде для какого бы то ни было кристалла» [4, с.373]. Не будем и мы ожидать от решёточной теории никаких температурных зависимостей теплоёмкости.

В аналитической механике при решении задачи о колебаниях цепочки одинаковых атомов получаются решения, в которых длина волны зависит от частоты колебания нелинейно (дисперсия). На рисунке 4-1 показана зависимость частоты колебания линейной цепочки от волнового числа.

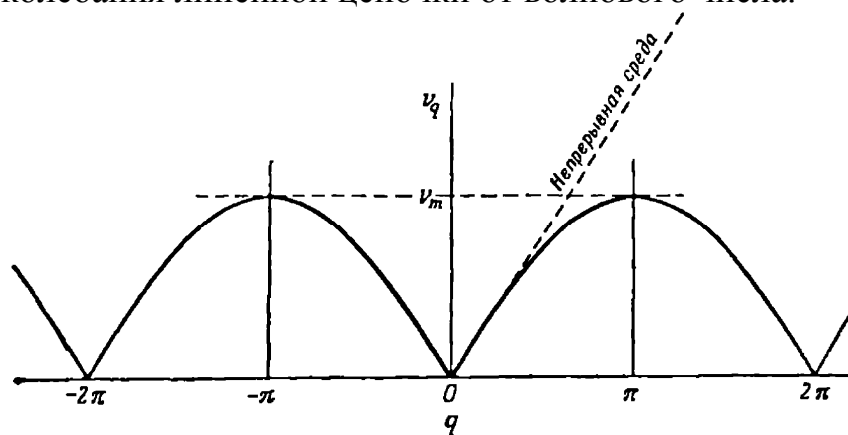


Рис. 4-1. Зависимость частоты от волнового числа для колебаний линейной цепочки [5, с.24].

При переходе от одномерной цепочки к трёхмерной решётке атомов закон дисперсии для колебаний по разным направлениям оказывается разным, кроме того, он зависит от поляризации колебания. Первое, с чего начинается существенная для нас модификация теории Дебая, - это рассмотрение по отдельности продольных и поперечных волн с учётом их поляризации, распространяющихся в твёрдом теле. Теперь плотность колебаний не $3VFv^2$ или $\frac{9N}{V_m^3}v^2$, как это было в «континуальной» версии (Глава 1), а, в лучшем случае

$$g(v) = 4\pi \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) V v^2, \quad (4-1)$$

где c_l и c_t - соответственно скорости продольных и поперечных волн. Законы дисперсии для этих волн различаются, различными будут и предельные значения частот. Поэтому плотность колебаний уже не выражается простой зависимостью, как это было у Дебая, а представляют собой сумму нескольких зависимостей. В обзорной работе [4] формула (4-1) подана как результат теории Дебая, но на самом деле это не так. В оригинальной работе Дебая продольные и поперечные волны не упоминаются, а формула (4-1) отсутствует. Это и есть первый этап «атомизации» модели Дебая. На рисунке 4-2 показаны результаты расчётов плотности колебаний в простой кубической решётке с одним атомом. Расчёты были проведены в рамках модели Борна - Кармана и аппроксимированы суммой трёх ветвей дебаевского спектра.

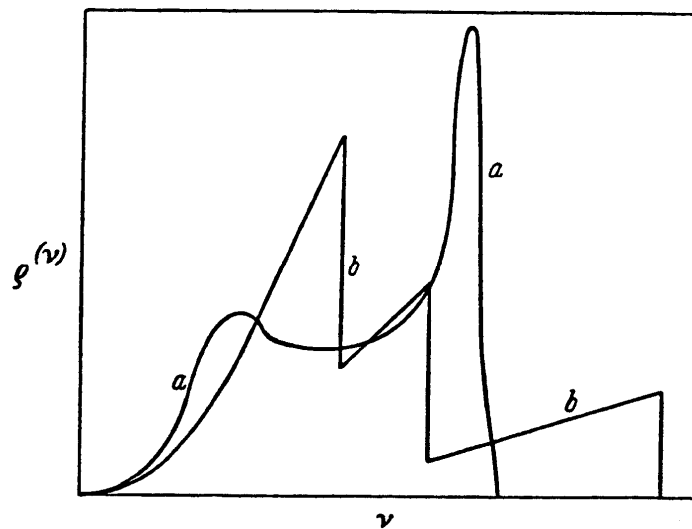


Рис. 4-2. Аппроксимация колебательного спектра простой кубической решётки в модели Борна - Кармана (а) суммой трёх дебаевских спектров (б). Рисунок взят из [4, с.341].

Следующий этап «атомизации» связан с разделением колебаний на акустические и оптические. В одномерной цепочке, состоящей из атомов двух сортов с массой m и M ($m < M$), связанных пружинками жёсткости k , имеются два

решения для зависимости длины волны от частоты. На рисунке 4-3 показан график дисперсионных зависимостей для колебаний такой цепочки.

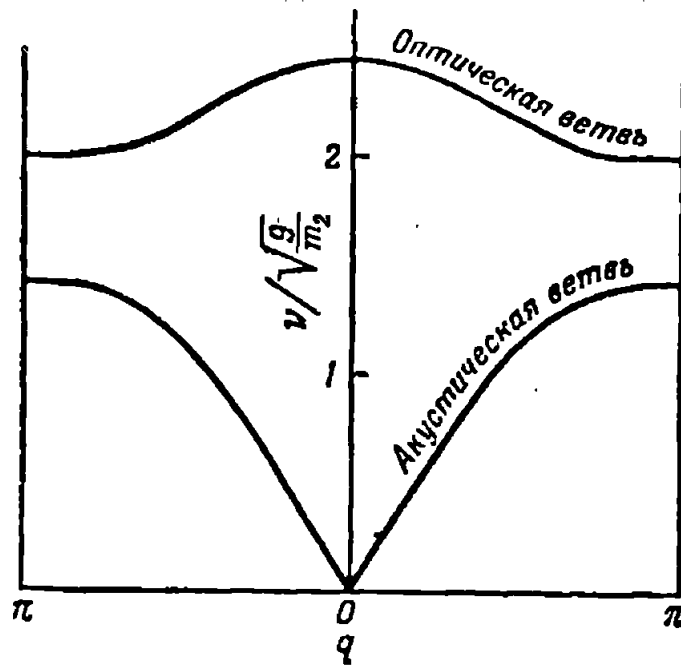


Рис. 4-3. Дисперсионные зависимости для колебаний двухатомной цепочки [5, с.44].

Теперь дисперсионная зависимость представляет собой не одну непрерывную линию, как это имеет место на рисунке 4-1, а две линии. Одна начинается от нулевого волнового числа и нулевой частоты и растёт, заканчиваясь при $q = \pi$ значением частоты $\sqrt{\frac{2k}{M}}$, вторая начинается от нулевого волнового числа и частоты $\sqrt{\frac{2k(m+M)}{Mt}}$ и уменьшается, заканчиваясь при $q = \pi$ значением частоты $\sqrt{\frac{2k}{m}}$. В интервале частот от $\sqrt{\frac{2k}{M}}$ до $\sqrt{\frac{2k}{m}}$ колебания в цепочке, состоящей из чередующихся атомов двух сортов, отсутствуют. Нижнюю ветвь дисперсионной кривой принято называть акустической, а верхнюю – оптической. Переходя от модели линейной цепи колеблющихся атомов к трёхмерным решёткам, можно ожидать, что рассчитанный спектр колебаний будет состоять из двух основных вкладов. Первый – низкоэнергетические акустические колебания, количество которых растёт с увеличением частоты, и заканчивается при некоторой максимальной частоте, которую можно назвать характеристической частотой акустических колебаний. Второй вклад – высокоэнергетические колебания, частоты которых лежат в относительно узкой области выше характеристической частоты акустических колебаний. Нечто похожее на такую картину можно наблюдать на рисунке 4-2, линия (а), полученная расчётами по модели Борна-Кармана. Эта двугорбая линия является суммой большого количества дисперсионных кривых по разным направлениям и разной поляризации. Предельные частоты на разных дисперсионных зависимостях различаются, интервалы за-

прещённых частот не совпадают, и в результате на суммарной кривой отсутствует разрыв в частотном спектре, область частот всех акустических ветвей перекрывается с областью частот всех оптических ветвей. Оптическая ветвь проявляется в виде узкого и высокого пика при самых больших частотах.

Если теперь по такому колебательному спектру перейти к расчёту теплоёмкости, то в первом приближении можно воспользоваться моделями Дебая и Эйнштейна. Действительно, свойства акустических колебаний вполне соответствуют исходным посылкам модели Дебая, а оптических – модели Эйнштейна. В первом приближении можно представить теплоёмкость кристалла суммой дебаевского и эйнштейновского вкладов с разными характеристическими температурами, дебаевского ниже, а эйнштейновского выше.

Расчёты теплоёмкости по колебательным спектрам – достаточно экзотическая область химии твёрдого тела по причинам, которые мы здесь обсуждать не будем. Гораздо более важное значение имеет аппроксимация экспериментальных теплоёмкостей. В качестве примера, иллюстрирующего совместное использование моделей Дебая и Эйнштейна, можно привести результаты калориметрических измерений, проводившихся Эдвардом Кингом в Минералогическом Бюро Министерства внутренних дел США (Такой перевод названия министерства United States Department of the Interior даётся в словаре «Новый большой англо-русский словарь» М.: Изд. «Русский язык» 2000, т.2, стр. 252. На самом же деле, это что-то вроде Министерства природопользования). Работа проводилась систематически на протяжении многих лет и ставила своей целью получение надёжных термодинамических данных для целого ряда практически важных материалов. Теплоёмкость измерялась на адиабатическом калориметре, где хладагентом служил азот (жидкий или твёрдый). Наименьшая температура, для которой можно было измерить теплоёмкость образца на таком калориметре, лежит выше 50 К. Для расчёта энтропии при 298.15 К требовалось экстраполировать экспериментальные зависимости теплоёмкости от 50 К к абсолютному нулю температуры. Экстраполяция проводилась следующим образом. Экспериментальные значения теплоёмкости на интервале от 51 К до некоторого верхнего предела, который, в зависимости от вида экспериментальной зависимости, составлял 125 – 250 К, аппроксимировались суммой дебаевского и эйнштейновского вкладов. Эта аппроксимационная зависимость экстраполировалась затем к абсолютному нулю. Приведём примеры таких аппроксимирующих функций:

$$\text{SnS: } D(146/T) + E(311/T) [6]$$

$$\text{SnS}_2: D(172/T) + E(369/T) + E(415/T) [6]$$

Здесь $D(146/T)$ обозначает функцию модельной теплоёмкости Дебая с характеристической температурой 146 К, а $E(311/T)$ – функцию модельной теплоёмкости Эйнштейна с характеристической температурой 311 К. Значение характеристической температуры в дебаевском вкладе меньше, чем характеристическая температура в любом из эйнштейновских вкладов не только в этих

примерах, но и во всех последующих. Это полностью соответствует обсуждавшимся выше соображениям об акустических и оптических ветвях колебаний решётки твёрдого тела. Что касается количественных соотношений между дебаевскими и эйнштейновскими вкладами, то никакого физического смысла такая аппроксимация не содержит. Например, из сравнения аппроксимации для сульфида и дисульфида олова видно, что эйнштейновское «слагаемое» в сульфиде одно, а в дисульфиде их два с разными характеристическими температурами. Но это не значит, что два атома серы в дисульфиде неэквивалентны и вносят разные вклады в теплоёмкость. В этом можно убедиться на следующем примере.

$$\text{CaFe}_2\text{O}_4: D(249/T) + 3E(355/T) + 3E(595/T) [7]$$

$$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5: D(175/T) + 3E(284/T) + 3E(610/T) + 2E(547/T) [7]$$

$$\text{MgFe}_2\text{O}_4: D(278/T) + 2E(375/T) + 2E(579/T) + 2E(796/T) [7]$$

Аппроксимирующий полином для CaFe_2O_4 содержит дебаевские и эйнштейновские вклады в соотношении 1:3:3, в то время как число атомов в химической формуле соотносится как 1:2:4. Понятно, что тут уже никакого алгоритма соотношения атомов в молекуле и вкладов в аппроксимирующей формуле обнаружить не удастся. Это подтверждается при переходе к $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Добавка к молекуле одного атома кальция и одного атома кислорода приводит к добавлению удвоенного эйнштейновского вклада. Затем, переходя к MgFe_2O_4 , мы могли бы ожидать в аппроксимирующей формуле снова что-то похожее на CaFe_2O_4 , но это не так. Вместо двух слагаемых с утроенным эйнштейновским вкладом, как в CaFe_2O_4 , мы имеем три эйнштейновских слагаемых с двойным вкладом каждый. Наконец, окончательно убедиться в отсутствии какого-то обоснованного алгоритма в аппроксимации теплоёмкости дебаевским и эйнштейновскими вкладами в работах Э. Кинга можно на следующем примере

$$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7: D(176/T) + 4E(283/T) + 4E(586/T) + 2E(950/T) [8].$$

Здесь эйнштейновские вклады соотносятся как 4:4:2, в то время как разные атомы в молекуле находятся в соотношении 3:2:7. Понятно, что никакой связи между количеством разных атомов в молекуле и количеством эйнштейновских вкладов, аппроксимирующих её теплоёмкость, не существует. Это мы уже видели на предыдущих примерах. Последний пример интересен другим. Сумма дебаевского и всех эйнштейновских вкладов составляет $1+4+4+2=11$, а количество атомов в молекуле равно $3+2+7=12$. При высоких температурах такая аппроксимация не может обеспечить значение $3R$, соответствующее закону Дюлонга-Пти. Но этого и не требуется. Аппроксимация нужна для экстраполяции в область низких температур, а не высоких. Таким образом, все рассмотренные примеры с аппроксимацией теплоёмкости суммой дебаевских и эйнштейновских вкладов должны убедить нас в том, что аппроксимация эксперименталь-

ных данных по температурной зависимости теплоёмкости суммой дебаевского и эйнштейновского вкладов соответствует общим представлениям о динамике кристаллической решётки, но выбор количества различных эйнштейновских вкладов и их характеристических температур не имеет под собой никакого обоснования.

4.2. Характеристические частоты колебаний атомов в твёрдом теле

Рассматривая различные модели температурной зависимости твёрдого тела (Эйнштейна, Борна-Кармана, Дебая, Тарасова), мы изучали в первую очередь колебательный спектр тела и совершенно не касались значения характеристической температуры. Сменим теперь объект исследования и обратим внимание именно на значение характеристической температуры. Представим себе, что мы имеем дело со структурой, образованной атомами только одного сорта. Примем для простоты, что между атомами действуют только центральные силы. Мы не будем обсуждать здесь вопрос о том, какая именно структура будет соответствовать наименьшей энергии для системы атомов, в которой действуют только центральные силы. Этот вопрос обсуждался уже более 50 лет назад и до сих пор не имеет однозначного ответа. В частности, если рассматривать межатомный потенциал вида $\varphi(r) = A/r^n - B/r^m$, $n > m$, то кубическая кристаллическая решётка оказывается стабильнее гексагональной при очень малых значениях n и m , которые не принимаются в теориях, а в эксперименте оказывается, что именно кубическая решётка и реализуется в кристаллах благородных газов [9, 10]. Какая бы ни была конкретная структура, образованная такими атомами, она будет иметь какой-то свой колебательный спектр. Теперь нас интересует вопрос, что произойдёт с этим спектром, если мы все атомы в этой структуре заменим на атомы другого сорта, аналоги исходных атомов по таблице Менделеева. Наверняка изменится межатомное расстояние при сохранении всех элементов симметрии и наверняка останутся неизменными все координаты атомов в приведённых единицах. А изменится ли приведённый спектр $g(v/v_{max})$? И как будут различаться значения v_{max} для двух сортов атомов? Некоторые представления о возможных изменениях в колебательном спектре при изменении межатомного расстояния можно получить, например, из работы [11]. Колебательный спектр твёрдого тела меняется при изменении межатомного расстояния, и эти изменения неодинаковы для высоко- и низкочастотных колебаний, и разница зависит от конкретной структуры.

При отсутствии теории, объясняющей зависимость колебательного спектра от межатомного расстояния и сорта атома вообще и характеристической температуры в частности, вопрос об изменении характеристической температуры твёрдого тела при изменении его химического состава был решён эмпирическим путём. История решения вопроса начинается ещё в доквантовый период, когда было эмпирически установлено примерное постоянство произведения $aT_m M^{1/6}$, где a – некий коэффициент, значение которого лежит в пределах от 0,04 до 0,05, T_m – температура плавления и M – атомная масса [12]. Эта эмпирическая формула была выведена на основании представлений о колебаниях ато-

мов вокруг их положений равновесия. В 1907 году Эйнштейн применил квантовую теорию для описания температурной зависимости теплоёмкости, а тремя годами позже Линдеманн использовал модель Эйнштейна для обоснования эмпирического соотношения Сазерленда [13]. Соотношение

$$T_m/M\Theta^2 v^{2/3} = \text{const}, \quad (4-2)$$

где v – объём, приходящийся на один атом, а Θ - характеристическая температура Эйнштейна, стало называться законом Линдеманна. Позднее характеристическую температуру стали считать температурой Дебая. Опыт применения этого соотношения для практического анализа экспериментальных данных показал, что

1) закон Линдеманна неточен, поскольку характеристическая температура по определению задаётся неточно;

2) при заданном значении характеристической температуры соотношение (4-2) примерно постоянно для элементов одной группы, но при переходе к другой группе требуются другие коэффициенты [14].

Поскольку закон Линдеманна был исходно эмпирическим, то при обнаружении каких-то несоответствий между его предсказаниями и экспериментальными данными в формулу, предложенную Линдеманном, вносились поправки. Иногда эти поправки называли именами новых исследователей, а иногда оставляли за новой формулой старое название. К настоящему времени имеется большое количество разных формул, связывающих температуру плавления вещества с его характеристической (дебаевской) температурой, и очень многие из них называются законом Линдеманна [15-21].

Эмпирический подход Сазерленда, развитый Линдеманом, не даёт нам возможности оценить, как будут варьироваться характеристические частоты колебаний атомов разного сорта, встроенных в одну кристаллическую решётку. В самом деле, не могут же разные атомы в решётке «плавиться» при разной температуре, а без значения температуры плавления мы не можем воспользоваться ни одним из вариантов закона Линдеманна для расчёта характеристических частот.

Воспользуемся другим подходом. Из анализа механической модели колеблющейся цепочки из атомов двух сортов мы уже получали уравнения для энергетической щели между акустической ветвью и оптической (см. рисунок 4-3). Совершенно не важно, какие именно значения массы атомов и жёсткости пружин были бы в анализируемой цепочке. Важно, чтобы отношение жёсткости к массе, равное собственной частоте колебаний, сохранялось постоянным

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (4-3)$$

Во всех таких цепочках колебательные спектры будут идентичны, а характеристические температуры, дебаевские или эйнштейновские, одинаковы. Оче-

видно, что характеристические температуры, определяемые через максимальные частоты в колебательном спектре, должны быть пропорциональны собственной частоте колебаний цепочки:

$$\Theta \sim \omega_0 \text{ или } \Theta = b \omega_0. \quad (4-4)$$

Наша задача – найти способ рассчитать характеристическую частоту. Для этого надо найти способ рассчитать «жесткость пружины» k в цепочке (решётке) атомов. Воспользуемся для этого потенциалом межатомного взаимодействия 6-12:

$$U(r) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (4-5)$$

где r_0 – равновесное расстояние между атомами в состоянии минимума энергии (U_0). Обозначив через x отклонение атома от положения равновесия, получаем

$$U(x) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r_0 + x} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r_0 + x} \right)^{12} \right]. \quad (4-6)$$

или

$$U(x) = U_0 \left[-2 \left(1 + \frac{x}{r_0} \right)^{-6} + \left(1 + \frac{x}{r_0} \right)^{-12} \right]. \quad (4-7)$$

Полная энергия колеблющегося атома массой m представляет собой сумму потенциальной и кинетической энергии

$$E = U(x) + \frac{m\dot{x}^2}{2}. \quad (4-8)$$

Из условия постоянства энергии во времени

$$\frac{dE}{dt} = 0 = \frac{dU}{dx} \dot{x} + m\dot{x}\ddot{x}. \quad (4-9)$$

$$\frac{dU}{dx} = \frac{12}{r_0} U_0 \left[\left(1 + \frac{x}{r_0} \right)^{-7} - \left(1 + \frac{x}{r_0} \right)^{-13} \right]. \quad (4-10)$$

Для малых отклонений от положения равновесия ($\frac{x}{r_0} \ll 1$) можно разложить уравнение (4-10) в ряд и ограничиться линейным членом по $\frac{x}{r_0}$:

$$\frac{dU}{dx} = \frac{12}{r_0} U_0 \left[1 - 7 \frac{x}{r_0} + O\left(\frac{x}{r_0}\right) \dots - 1 + 13 \frac{x}{r_0} - O\left(\frac{x}{r_0}\right) \dots \right] = \frac{72}{r_0^2} U_0 x. \quad (4-11)$$

Теперь, подставив это значение в уравнение (3-9), получаем

$$\frac{72}{r_0^2} U_0 x + m\ddot{x} = 0. \quad (4-12)$$

Это уравнение колебания с частотой

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{72U_0}{mr_0^2}}. \quad (4-13)$$

Воспользовавшись связью собственной частоты колебаний с характеристической температурой (4-4), получаем окончательную формулу для её оценки:

$$\Theta = b \sqrt{\frac{72U_0}{mr_0^2}}. \quad (4-14)$$

Для вывода этой формулы нам не пришлось вводить никаких модельных представлений о термическом расширении, что являлось исходной посылкой при выводе формулы Линдеманна. Интересно теперь сравнить полученный результат с эмпирической формулой Линдеманна (4-2):

$$T_m/M\Theta^2 v^{2/3} = \text{const}.$$

С точностью до множителя, близкого к единице, объём, приходящийся на один атом (v), равен кубу межатомного расстояния (r_0^3). Буквы m и M обозначают одну и ту же массу атома. Использование заглавной буквы вместо строчной связано с использованием маленькой буквы m в качестве подстрочного индекса для температуры плавления T_m , чтобы не спутать их. Формула Линдеманна

$$\Theta = \text{const} \sqrt{\frac{T_m}{Mr_0^2}}, \quad (4-15)$$

таким образом, очень похожа на формулу (4-14), но вместо температуры плавления в новой формуле стоит энергия взаимодействия между атомами U_0 .

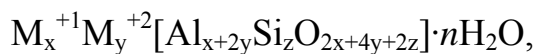
Формула (4-14) очень полезна для анализа возможных различий в теплоёмкости изоструктурных соединений, образованных атомами разного сорта. Кроме того, она полезна при анализе вкладов в теплоёмкость гетеродесмических твёрдых тел.

4.3. Разделение частот колебаний всей кристаллической структуры (Θ_D) как целого и отдельных атомов (Θ_E): $\Theta_D > \Theta_E$.

Разделение теплоёмкости кристаллических твёрдых тел на дебаевские и эйнштейновские вклады по результатам анализа колебаний в решётке, как мы видели из примеров в разделе 3.1, – достаточно искусственная процедура. А существуют ли другие случаи, когда структура и строение твёрдого тела приводят к разделению теплоёмкости на дебаевский и эйнштейновский вклад? Первое, с чего мы начнём, это попытаемся найти условия, при которых характеристическая температура эйнштейновского вклада будет меньше энергии дебаевского.

Принципиальное отличие модели Дебая от модели Эйнштейна заключается в характере межатомного взаимодействия. В модели Дебая атомы участвуют в коллективных колебаниях (волны), а в модели Эйнштейна рассматриваются невзаимодействующие осцилляторы, колеблющиеся на характеристической частоте независимо друг от друга. Нам нужно найти такие объекты, в которых энергия связи разных атомов будет меняться в очень больших пределах, причём атомы с очень малой энергией связи не должны образовывать связную трёхмерную решётку.

В качестве подходящих объектов исследования рассмотрим цеолиты. В идеальном случае состав цеолитов можно выразить формулой



где M^{+1} и M^{+2} - соответственно одно- и двухвалентные катионы. В природных цеолитах одновалентные катионы представлены, как правило, щелочными, а двухвалентные – щелочноземельными катионами. В квадратных скобках указан состав алюмосиликатного каркаса, содержащего полости разной геометрии и размера. Молекулы воды могут свободно проникать в полости цеолита и покидать их.

Энергии межатомного (межмолекулярного) взаимодействия для трёх компонентов структуры цеолита (каркас, катионы, молекулы воды) сильно различаются. Наибольшей энергией связи обладают атомы, входящие в каркас. Катионы Al^{+3} и Si^{+4} находятся в центре тетраэдров TO_4 , образованных атомами кислорода. Тетраэдры соединены друг с другом через вершины, образуя ажур-

ный каркас из различных колец, фонариков и т.д. Энергия связи атомов в каркасе цеолитов примерно такая же, как и энергия связи в других алюмосиликатах, например, полевых шпатах. Энтальпия образования полевых шпатов составляет 3500-4000 кДж/моль или 300-350 кДж/г-ат. Теплоёмкость дегидратированных цеолитов близка к теплоёмкости безводных алюмосиликатов, хотя для оценки теплоёмкости цеолитов, для которых калориметрических данных нет, использование суммы теплоёмкости оксидов предпочтительнее. При нагревании цеолитов до температур порядка 600-800 °С происходит необратимая аморфизация их структуры, а выше 1000-1100 °С возможна перекристаллизация в полевые шпаты.

Энергия связи молекул воды в цеолитах гораздо меньше. При температурах ниже комнатной в условиях высокой влажности полости цеолита заполнены молекулами воды, занимающими определённые позиции в структуре. При повышении температуры и понижении влажности цеолит дегидратируется. Энтальпия дегидратации-регидратации цеолита при самых больших заполнениях несущественно (примерно на 10-30 %) выше энтальпии испарения массивной воды. Разница возрастает с ростом температуры, поскольку из структуры цеолита в первую очередь уходят молекулы с наименьшей энергией связи, а остаются молекулы с наибольшей энергией связи. В результате по мере уменьшения содержания воды в цеолите энтальпия дегидратации растёт от примерно 50 до 80-90 кДж/моль. В любом случае энергия связи молекул воды в цеолите в несколько десятков раз меньше энергии ковалентной связи атомов в алюмосиликатном каркасе. Что касается энтальпии испарения воды, то теплоёмкость жидкой воды выше теплоёмкости пара, и энтальпия испарения уменьшается с ростом температуры. Определение точного значения энтальпии дегидратации цеолитов представляет определённую проблему, поскольку уход воды из каркаса может сопровождаться структурными изменениями, плавными и/или скачкообразными, обратимыми или необратимыми. Вообще исследование фазовых превращений при дегидратации цеолитов представляет самостоятельную тему, имеющую важное значение для практического применения цеолитов. От поведения цеолита при дегидратации, от наличия или отсутствия при дегидратации фазового перехода зависят не только условия применения и возможность регенерации цеолитов, но и диагностика их минерального вида, причём исследование фазовых переходов при дегидратации в цеолитах представляет серьёзную проблему даже при наличии самых современных экспериментальных возможностей. Как ни покажется это странным, интерпретация результатов исследований структурных превращений в цеолитах и выбор модели превращений (фазовый переход первого или второго рода) зависит от условий проведения эксперимента.

Третий компонент структуры цеолитов – одно- и двухвалентные катионы. Их ещё называют обменными катионами, чтобы отличать от тетраэдрических катионов Al^{+3} и Si^{+4} . Тетраэдры TO_4 электрически нейтральны в случае $T = Si$, и имеют один отрицательный заряд в случае $T = Al$. Для компенсации отрицательного заряда таких тетраэдров как раз и предназначены обменные катионы. Они располагаются в полостях каркаса рядом с «алюминиевым» тетраэдром в

позиции, точное положение которой может меняться в зависимости от степени гидратации цеолита и сорта катиона. Прямое измерение энергии связи катиона с каркасом калориметрическими методами невозможно. О малой величине этой энергии можно судить по спектрам ИК и КР в дальней области. Колебательные полосы в спектрах цеолитов обнаруживаются даже на предельно низких частотах. Кроме того, эксперименты по рассеянию нейтронов позволяют зарегистрировать колебания на частотах порядка нескольких десятков обратных сантиметров. Таким образом, оценить величину энергии связи катионов с каркасом цеолита можно примерно в 1 кДж/моль, то есть, в несколько десятков раз меньше энергии связи молекул воды в цеолите. Проявляется такая низкая энергия связи в катионном обмене. Поместив цеолит с одним сортом катионов, скажем натриевую форму цеолита А, в водный раствор, содержащий ионы калия, мы через некоторое время обнаруживаем, что катионы калия заместили часть катионов натрия в цеолите, а в растворе появились катионы натрия.

Все обменные катионы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга. Их ближайшими соседями являются кислороды алюминиевых тетраэдров и молекулы воды, если цеолит гидратирован. Колеблется каждый обменный катион на своей кристаллографической позиции. Низкая энергия взаимодействия с каркасом не позволяет обменным катионам участвовать в длинноволновых колебаниях. Это обеспечивает независимость (автономность) их колебаний. Энергия собственных частот колебаний катиона примерно на три порядка меньше, чем частота собственных колебаний катионов в алюмосиликатных тетраэдрах. При самых низких температурах, при которых будут возможны только самые низкоэнергетические (длинноволновые) колебания решётки, колебания обменного катиона уже будут возбуждены. Перечисленные факторы соответствуют исходным посылкам модели Эйнштейна. Мы можем ожидать, что обменные катионы внесут в низкотемпературную теплоёмкость цеолита эйнштейновский вклад.

Для проверки этой гипотезы воспользуемся экспериментальными данными по теплоёмкости природных цеолитов, для которых такие данные имеются. Таких данных много, но для наших целей не подходят образцы, представленные туфами. Как правило, это многокомпонентные смеси, содержащие кроме цеолита другие минералы (кварц, полевые шпаты, карбонаты, минералы глины) и остатки нераскristализованного стекла. Большая часть калориметрических исследований цеолитов американскими коллегами проводилась по программе создания долговременного хранилища ядерных отходов в Yucca Mountain, штат Невада, США. Для этих целей высокая точность значений термодинамических функций цеолитов идеализированных составов не является критической. Тем более для них оказались не очень важны модели температурной зависимости теплоёмкости от состава и структуры.

Следует отказаться также и от кристаллических цеолитов со сложным катионным составом. Если мы ожидаем, что обменные катионы внесут эйнштейновский вклад в общую теплоёмкость цеолита, то катионы разного сорта будут вносить этот вклад с разной характеристической температурой, и суммарная картина будет размыта. При анализе температурной зависимости таких цеолитов

тов надо выделять не один эйнштейновский вклад, а несколько, с разными характеристическими температурами и разным количеством степеней свободы. Пример таких неудобных объектов – гейландит и клиноптилолит. Катионный набор в них достаточно разнообразный, особенно в клиноптилолите.

Ещё один важный критерий для отбора экспериментальных данных по теплоёмкости цеолитов для проверки наличия эйнштейновского вклада – их достоверность, отсутствие систематических ошибок. Гейландит и клиноптилолит изоструктурны, образуют непрерывный ряд, и различаются только по термическим свойствам, а именно по наличию или отсутствию фазового перехода при дегидратации. Мы могли бы ожидать, что при отсутствии каких-то очень больших различий в катионном составе минералов этого ряда температурная зависимость теплоёмкости будет для них похожа. На рисунке 4-4 в координатах C_p/T от T^2 показана низкотемпературная теплоёмкость четырёх образцов ряда гейландит-клиноптилолит, опубликованная в четырёх разных работах.

Теплоёмкость двух гейландитов ниже теплоёмкости двух клиноптилолитов. Каких-то объективных факторов (содержание воды, средний грамм-атом, соотношение тетраэдрических и обменных катионов), которые могли бы объяснить такую ситуацию, выявить не удалось. Во-первых, для установления достоверной разности в теплоёмкостях гейландитов и клиноптилолитов четырёх образцов мало, а во-вторых, теплоёмкость клиноптилолита из работы [22] явно содержит систематическую ошибку. Температурная зависимость теплоёмкости для этого образца очень уж необычная: в координатах C_p/T от T^2 она представляет собой не прямую линию, а ломанную. Каких-то разумных объяснений такой необычной зависимости придумать трудно. Единственный вариант объяснения – наличие систематической ошибки.

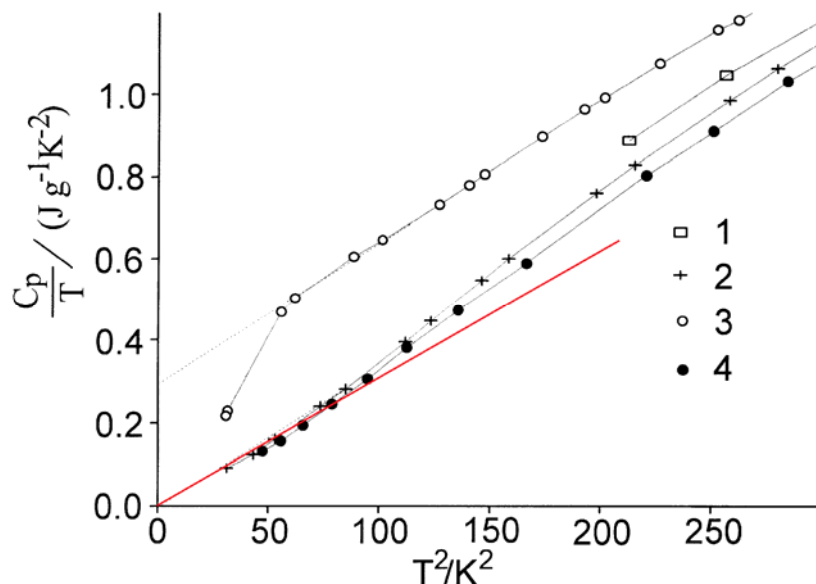


Рис. 4-4. Низкотемпературная теплоёмкость цеолитов ряда гейландит-клиноптилолит: 1 – клиноптилолит [23], 2 – гейландит [24], 3 – клиноптилолит [22], 4 – гейландит [25]. Прямая линия из начала координат соответствует идеальному случаю дебаевской модели с кубической зависимостью теплоёмкости от температуры.

Про возможную систематическую ошибку в низкотемпературной теплоёмкости другого цеолита, эдингтонита [26], имеется достоверная информация. Измерения теплоёмкости кристаллов эдингтонита проводились с отклонениями от обычной экспериментальной методики, в присутствии воздуха. В общепринятой методике низкотемпературных калориметрических измерений воздух из калориметрической ампулы откачивается, и туда напускается гелий, обеспечивающий теплообмен для ускорения достижения теплового равновесия в опытах при самых низких температурах. Эдингтонит измерялся без откачки воздуха. При понижении температуры в ходе подготовки к эксперименту этот воздух в калориметрической ампуле сначала перешёл в жидкое состояние, а при дальнейшем охлаждении – в твёрдое. Непосредственно при проведении калориметрических измерений, которые идут в режиме ступенчатого нагревания, от самых низких температур кристаллический воздух сначала расплавился (интервал 25-40 К), а затем выкипел (40-74 К). Несмотря на очень малое количество воздуха в ампуле (7,9 мг) по сравнению с массой образца (1,08 г), вклад плавления и кипения воздуха в суммарную энтальпию ампулы с образцом оказался достаточно большим, что привело к значительным искажениям измеренной теплоёмкости образца. Этот вклад пришлось вычитать по специально разработанному алгоритму, достоверность которого проверить невозможно. Таким образом, теплоёмкость эдингтонита на интервале температур от 15 до 75 К заведомо содержит ошибку модели температурной зависимости тепловых эффектов плавления и испарения воздуха внутри ампулы. Причина, по которой теплоёмкость эдингтонита была измерена с такими отклонениями от стандартной методики, заключается в том, что измерения теплоёмкости морденита, проведённые ранее теми же авторами, показали сильные изменения температурной зависимости теплоёмкости в низкотемпературной области. Эти изменения обсуждались в работе [27], но экспериментальные значения теплоёмкости, насколько известно, так и не были опубликованы. Этот пример систематической ошибки в интерпретации калориметрических данных очень поучителен. Найти эту ошибку удалось не сразу, хотя квалификация экспериментаторов не вызывает сомнений.

Выявить эйнштейновский вклад можно по более быстрому росту теплоёмкости с температурой по сравнению с кубической зависимостью, предсказываемой дебаевской моделью. Действительно, при самых низких температурах сумма дебаевского и эйнштейновского вкладов может быть представлена в первом приближении как

$$C_p \approx a \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + c \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (4-16)$$

где a и c – коэффициенты, пропорциональные количеству осцилляторов, а Θ_D и Θ_E – характеристические температуры соответственно дебаевского и эйнштейновского вкладов. Чем больше коэффициент c по сравнению с коэффициентом

a , тем заметнее проявление эйнштейновского вклада. Ещё более сильный эффект даёт снижение характеристической эйнштейновской температуры.

В координатах C_p/T от T^2 теплоёмкость, подчиняющаяся уравнению (4-16), будет отклоняться вверх от прямой линии, идущей из начала координат. Именно такую картину мы и видим на рисунке 4-4. Прямая линия, проходящая через экспериментальные точки образцов 2 и 4 на интервале 25 – 100 К² (5 – 10 К), при более высоких температурах расходится с ними и остаётся внизу. Теплоёмкость гейландитов-клиноптилолитов действительно растёт с температурой быстрее кубической зависимости. Гейландиты, однако, не самые удобные объекты. Отношение количества обменных катионов к количеству каркасных кислорода для разных образцов, показанных на рис. 4-4, варьируется в пределах от 0,069 до 0,074. Для других цеолитов это отношение в порядке возрастания составляет: морденит – 0,054, феррьерит – 0,063, брюстерит – 0,064, стильбит – 0,065, стеллерит – 0,082, леонгардит – 0,083, ломонтит – 0,083, шабазит – 0,083, гармотом – 0,084, эрионит – 0,084, филлипсит – 0,094, эдингтонит – 0,104, гмеллинит – 0,135, томсонит – 0,144, анальцим – 0,16, бикитаит – 0,175, П- и К-натролиты – 0,195, натролит – 0,2, паранатролит и тетранатролит – 0,218. Удобным объектом для выявления эйнштейновского вклада могли бы стать паранатролит и тетранатролит. К сожалению, они нам тоже не подходят. В Главе 1 паранатролит и тетранатролит обсуждались в разделе, где рассматриваются эффекты разупорядочения. Теплоёмкость этой пары цеолитов при низких температурах демонстрирует ещё один экзотический эффект – бозонный пик. Во избежание недоразумений паранатролит и тетранатролит из дальнейшего рассмотрения исключаются.

График в координатах C_p/T от T^2 позволяет убедиться в наличии или отсутствии эйнштейновского вклада. Количественно сравнить величину этого вклада в разных цеолитах можно по максимальному значению степени температурной зависимости теплоёмкости. Если мы имеем только дебаевский вклад, то при самых низких температурах

$$C_p \approx a \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \text{ и } \frac{d \ln C_p}{d \ln T} = 3. \quad (4-17)$$

Это максимальное значение производной. С ростом температуры значение производной (4-17) монотонно уменьшается до нуля. Если же мы имеем только эйнштейновский вклад, то в пределе самых низких температур

$$C_p \approx c \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right) \text{ и } \frac{d \ln C_p}{d \ln T} = \frac{\Theta_E}{T}. \quad (4-18)$$

Эта производная тоже монотонно уменьшается с температурой, и тоже до нуля, но исходное максимальное значение производной – бесконечно большая величина. Когда мы имеем дело с суммой дебаевского и эйнштейновского вкладов, то производная будет

$$\frac{d \ln C_P}{d \ln T} = \frac{3a \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + \frac{\Theta_E}{T} c \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)}{a \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + c \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)} \quad (4-19)$$

Эта производная будет уже немонотонной. В пределе низких температур значение производной по-прежнему будет

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{3a \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + \frac{\Theta_E}{T} c \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)}{a \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + c \cdot \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)} \right) = 3. \quad (4-20)$$

В пределе высоких температур, где в обеих моделях, Дебая и Эйнштейна, теплоёмкость асимптотически стремится к $3R$, производная логарифма теплоёмкости по логарифму температуры тоже будет стремиться к нулю. Однако при некоторых промежуточных значениях температуры, где эйнштейновский вклад сравним по величине с дебаевским, значение производной по формуле (4-19) может превышать значение 3. Такое возможно только при условии, что Θ_D в несколько раз больше, чем Θ_E .

Разные цеолиты имеют разную структуру, отношение кремния к алюминию, разную водную подсистему и т.д. Это приводит к вариациям в значениях a и Θ_D . Катионные подсистемы этих цеолитов также различаются, что приводит к вариациям значений c и Θ_E . Кроме того, вклад водной подсистемы цеолита в общую величину теплоёмкости является достаточно большим, а его температурная зависимость может быть достаточно замысловатой, как это было показано в первой главе при обсуждении эффектов разупорядочения. Точный количественный расчёт по формуле (4-19) и сравнение его с экспериментом в этих обстоятельствах выглядит малоперспективным.

Вместо этого мы рассмотрим влияние эйнштейновского вклада на теплоёмкость изоструктурных цеолитов – катионообменных форм натролита. Теплоёмкость природного натролита состава $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была измерена и опубликована в работе [28], калиевой формы состава $\text{K}_{1,86}\text{Na}_{0,01}\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{1,96}\text{Si}_{3,04}\text{O}_{10} \cdot 2,72\text{H}_2\text{O}$ – в работе [29], а таллиевой формы $\text{Tl}_{1,87}\text{Na}_{0,05}\text{Mg}_{0,03}\text{Al}_{1,98}\text{Si}_{3,02}\text{O}_{10} \cdot 2,33\text{H}_2\text{O}$ – в работе [30]. Различия в составе калиевой и таллиевой форм характеризуют скорее воспроизводимость результатов химического анализа, чем действительные изменения состава после катионного обмена.

На рисунке 4-5 показаны теплоёмкости всех трёх натролитов на интервале температур от 0 до 100 К. Уже при самых низких температурах наблюдаются очень большие расхождения в значениях.

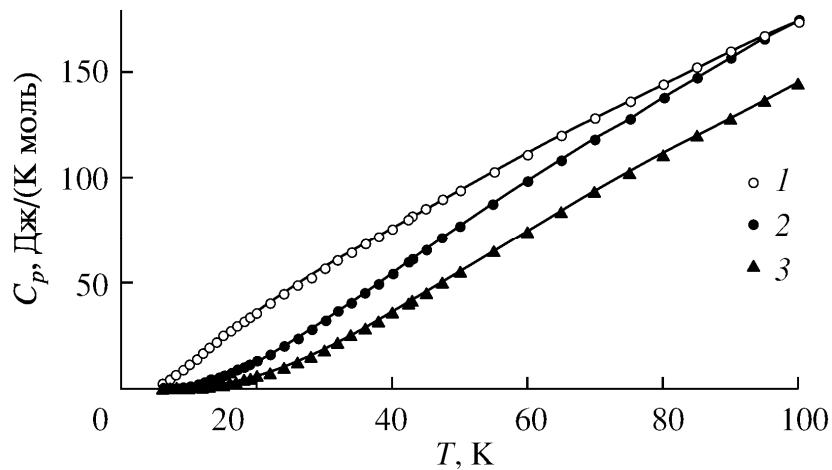


Рис. 4-5. Теплоёмкость трёх катионных форм натролита на интервале температур от 0 до 100 К: 1 – таллиевая форма, 2 – калиевая форма, 3 – натриевая форма (природный натролит).

Экстраполяция теплоёмкости трёх катионных форм натролита к нулю по дебаевской модели показана на рисунке 4-6 в координатах C_p/T от T^2 .

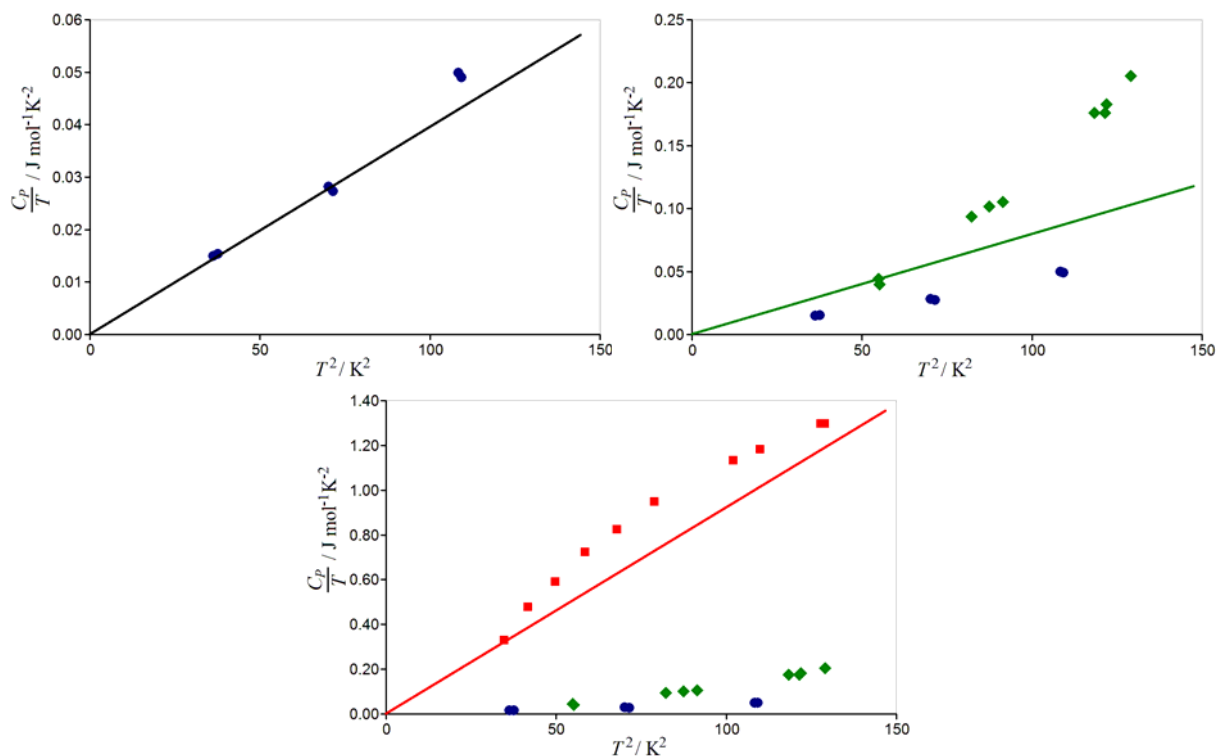


Рис. 4-6. Экстраполяция теплоёмкости трёх катионных форм натролита к нулю по дебаевской модели в координатах C_p/T от T^2 : кружки – натриевая форма, ромбики – калиевая, квадратики – таллиевая.

Для натриевой формы (природный натролит) экстраполяция низкотемпературных экспериментальных значений к нулю прямой линией на рисунке выглядит очень убедительно. Четыре точки ниже 10 К хорошо ложатся на пря-

мую, и только две точки выше 10 К указывают на отклонения от дебаевской модели. Для калиевой формы экстраполяция прямой линией в начало координат уже не кажется вполне правильной. Уже на самых первых точках заметно, что температурная зависимость отличается от предсказаний дебаевской модели. Превышение теплоёмкости калиевой формы над теплоёмкостью натриевой увеличивается с ростом температуры почти экспоненциально. Наконец, для таллиевой формы натролита экстраполяция теплоёмкости к нулю по дебаевской модели выглядит совершенно неадекватной. Экстраполяционная линия и ход экспериментальных точек явно имеют разные температурные зависимости, поскольку в самой первой точке, через которую проведена прямая линия, наблюдается излом. Экспериментальные точки теплоёмкости таллиевого натролита намного выше значений для калиевой и натриевой форм. Теплоёмкость последних примерно соответствует дебаевскому (решёточному) вкладу. В теплоёмкости таллиевой формы на рисунке 4-6 мы видим уже не начало эйнштейновского вклада, а сам вклад. Обозначим через $C_p(Tl)$ теплоёмкость таллиевого натролита, через $C_p(K)$ – теплоёмкость калиевой формы, а через $C_p(Na)$ – теплоёмкость натриевой формы. На рисунке 4-7 показаны температурные зависимости разностей теплоёмкостей $C_p(Tl) - C_p(Na)$ и $C_p(K) - C_p(Na)$.

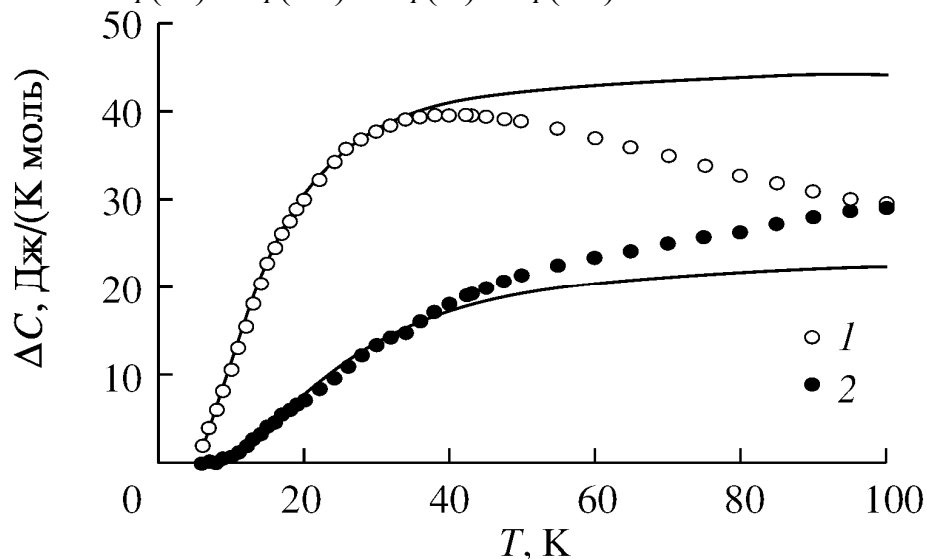


Рис. 4-7. Разность теплоёмкостей катионных форм натролита: 1 – $C_p(Tl) - C_p(Na)$, 2 – $C_p(K) - C_p(Na)$. Сплошными линиями показана температурная зависимость эйнштейновской модели.

Сплошными линиями на рисунке показаны аппроксимирующие зависимости $3nC_E(T/\Theta_E)$, где n – количество осцилляторов на формульную единицу цеолита, а Θ_E – эйнштейновская температура. Для таллиевой формы натролита начальный участок кривой аппроксимируется эйнштейновским вкладом с $\Theta_E = 43,5$ К и $n = 1,8$, а для калиевого натролита $\Theta_E = 78$ К и $n = 0,94$. Соотношение значений характеристических температур для этих двух катионных форм приблизительно соответствует уравнению (4-14)

$$\Theta = b \sqrt{\frac{72U_0}{mr_0^2}},$$

то есть, обратно пропорционально корню квадратному из массы катиона, если мы примем, что энергия связи катионов калия и таллия примерно одинакова. Что касается ионных радиусов, то они очень близки: 0,133 нм для K^+ и 0,136 нм для Tl^+ . Атомные массы калия и таллия соответственно равны 39,098 и 204,38.

Низкоэнергетическая эйнштейновская мода в колебательном спектре цеолитов представляет большой интерес с точки зрения предсказаний термодинамических функций кристаллических твёрдых тел. Действительно, при 10 К теплоёмкость составляет 0,434 Дж/(моль К) для натриевой формы натролита, 1,240 для калиевой и 11,20 для таллиевой. Естественно, такие большие различия в теплоёмкости при низких температурах приводят к большим расхождениям в энтропии при нормальных условиях. Значения $S(298.15)$ составляют $359,73 \pm 0,72$ Дж/(моль К) для натриевой формы, $460,5 \pm 0,6$ для калиевой и $501,6 \pm 2,0$ для таллиевой. Для изоструктурных соединений эти различия очень велики. Конечно, не вся разница в энтропии обусловлена только разницей в характеристической температуре эйнштейновской моды. Калиевая и таллиевая формы имеют фазовые переходы соответственно при 250,32 и 251,7 К. Энтропия этих переходов составляет 11,0 и 8,1 Дж/(моль К). Эти значения составляют 2 и 2,5 % от энтропии цеолита при нормальных условиях, что существенно меньше различий в энтропии между катионными формами цеолитов. Это даёт основания утверждать, что эйнштейновская мода в цеолитах, обусловленная низкочастотными колебаниями обменных катионов, играет очень важную роль в термодинамических функциях цеолитов.

4.4. Суммирование и интегрирование в моделях теплоёмкости

В первой главе, при описании модели Борна-Кармана, изложение оригинальной работы было сокращено, а кроме того было отмечено, что и сами авторы упрощали процедуру выводов формул. Важнейшее для нашего дальнейшего изложения упрощение заключалось в том, что по ходу обсуждения проблемы решение задачи о колебаниях цепочки атомов в рамках аналитической механики было заменено на колебания упругого континуума, то, что в модели Дебая было заложено с самого начала в качестве исходной предпосылки. Действительно, рассмотрение модели Борна-Кармана было начато с уравнения движения отдельного атома в цепочке, где его смещение относительно соседних атомов определяло потенциальную энергию атома, а его скорость – кинетическую энергию. Современное изложение этого подхода можно найти, например, в учебнике Ашкрофта и Мермина (т.2, стр.58), и мы не будем его рассматривать в деталях. Приведём только выражение для волнового вектора:

$$k = \frac{2\pi}{a_0} \frac{n}{N} = 2\pi \frac{n}{a}, \quad (4-21)$$

где a_0 – расстояние между атомами в цепочке, N – количество атомов, n – целое число, a – длина цепочки.

Анализ колебаний цепочки атомов, выполненный Борном и Карманом, заслужил репутацию пионерской работы в плане постановки граничных условий для этой задачи. Они так и называются, «граничные условия Борна-Кармана». Интересно, однако, отметить, что те же самые граничные условия были использованы в монографии Лагранжа [31, т.1, с.482], вышедшей почти за сто двадцать пять лет до статьи Борна и Кармана (соответственно 1788 и 1912). В параграфе «О колебаниях системы линейно расположенных тел» и следующем за ним «Применение выведенных выше формул к колебаниям натянутой струны, нагруженной несколькими телами, и к колебаниям нерастяжимой нити, нагруженной любым количеством грузов и закрепленной в обоих концах или только в одном из них» было получено то же самое выражение для частот колебаний в такой системе тел. Не менее интересным и важным результатом Лагранжа было утверждение о том, что количество различных колебаний (различных частот) в цепочке равно количеству тел, составляющих цепочку. Это тот самый результат, который позднее был использован как условие нормировки во всех теориях теплоёмкости твёрдых тел.

При переходе от линейной цепочки к слою атомов размерами a на b выражение для волнового вектора приобретает вид

$$k = \pi \sqrt{\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}}, \quad (4-22)$$

где n и m – целые числа [32, с.234]. Если же мы перейдём к трёхмерной решётке колеблющихся атомов, то для волнового вектора получим выражение, похожее на (4-22), но уже с тремя слагаемыми под радикалом.

Каждое колебание в твёрдом теле представляется точкой в пространстве обратных векторов. Для одномерного случая – это просто набор целочисленных значений по формуле (4-21) (одномерный вектор), для двух- или трёхмерного случаев – соответственно вектор в двухмерном пространстве, задаваемый формулой (4-22), или вектор в трёхмерном пространстве. В любом случае координаты каждого вектора (точки) задаются целыми числами, и полное количество этих точек соответствует количеству колебаний. При работе с такими целочисленными величинами, например при определении количества колебаний в диапазоне частот, следует подсчитывать, сколько точек попадает в заданный диапазон. Иными словами, вычисления параметров таких дискретных объектов следует проводить суммированием. Но вычисления теплоёмкости во всех моделях (Борна-Кармана, Дебая, Тарасова) проводятся методом интегрирования, а не суммирования. Дело в том, что интегрирование – более «технологичная» математическая процедура, чем суммирование. На рисунке 4-8 показана двухмерная решётка с расстоянием между точками a .

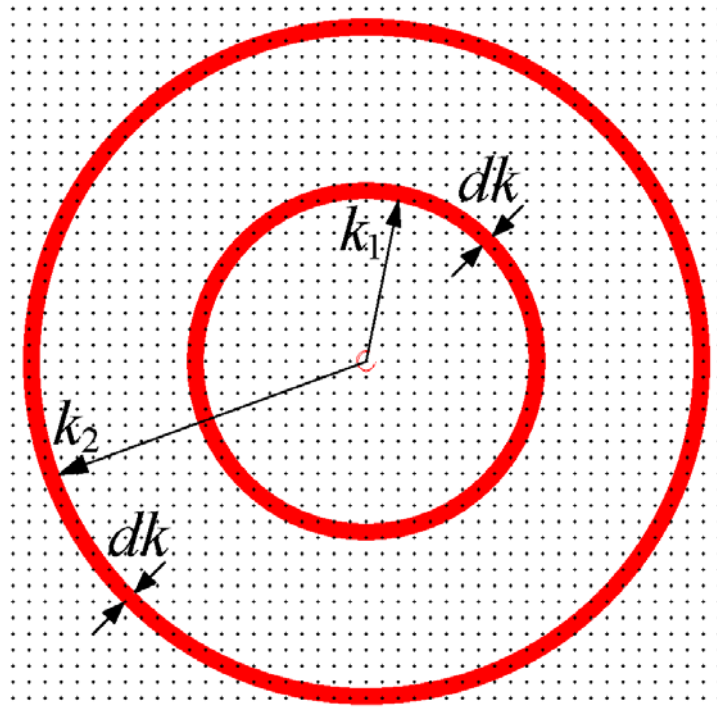


Рис. 4-8. Двумерная решётка векторов $k = nx + my$, демонстрирующая преимущества интегрирования над суммированием при расчёте количества векторов с заданной величиной. Области, соответствующие величинам векторов $k_1 + dk > k > k_1$ и $k_2 + dk > k > k_2$, закрашены.

Две закрашенные области соответствуют значениям векторов $k_1 + dk > k > k_1$ и $k_2 + dk > k > k_2$. Чтобы узнать, сколько векторов попадает в эти области значений, мы должны пересчитать все точки внутри областей значений, мы должны пересчитать все точки внутри областей значений, мы должны пересчитать все точки внутри областей значений. Эта процедура даёт нам значения 60 и 128 соответственно для первой и второй областей. Рассчитать теоретически, как соотносятся количества векторов в первой и второй закрашенных зонах, достаточно проблематично, даже если мы знаем значения k_1 , k_2 и dk . Для этого требуется перечислять все возможные варианты суммы квадратов двух целых чисел с учётом того, что положительные и отрицательные числа дают одинаковые квадраты. Если же мы вместо суммирования точек в областях воспользуемся интегрированием, то процедура упрощается. Площадь первой области примерно $2\pi k_1 dk$, второй – $2\pi k_2 dk$. Считая, что количество точек, попадающих в выделенную область, равно произведению средней плотности точек на площади (величина постоянная, характеризующая всю поверхность, заполненную точками) на величину выделенной площади, получаем отношение количества точек в первой и второй областях равно просто отношению векторов k_1/k_2 . Действительно, на рисунке 4-8 вектор k_1 вдвое меньше вектора k_2 и подсчитанные нами количества векторов для выделенных областей тоже отличаются примерно вдвое.

Для трёхмерного случая такое суммирование даже трудно изобразить на рисунке, так что эффективность его замены на интегрирование можно показать сравнением количества точек, рассчитанных суммированием для трёхмерного

случая, и функции $4/3\pi(nr)^3$, аппроксимирующей суммирование. Здесь r – расстояние между соседними точками.

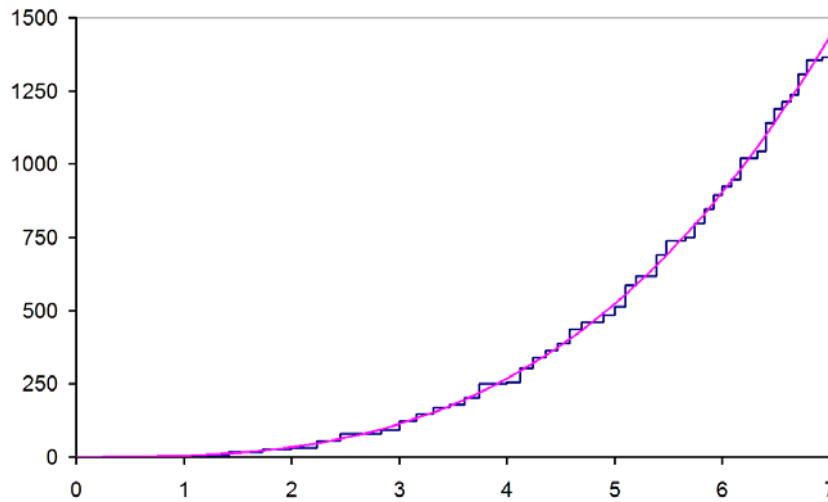


Рис. 4-9. Количество точек в простой кубической ячейке, расстояние до которых не превышает nr (r – расстояние между соседними точками).

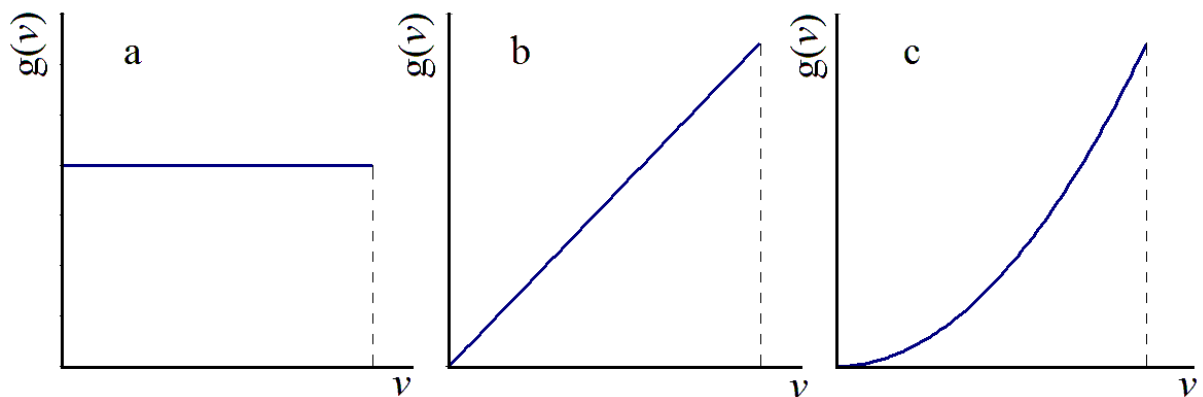


Рис. 4-10. Модельные спектральные плотности для коллективных колебаний атомов в цепочечных (a), слоистых (b) и изотропных структурах (c).

Именно по причине удобства аналитических расчётов формулы для теплоёмкости в моделях Борна-Кармана, Дебая и Тарасова выражаются через интегралы, а не сигмы (знаки суммирования). На рисунке 4-10 показаны модельные спектральные плотности для коллективных колебаний атомов в одно-, двух- и трёхмерных решётках (соответственно цепочечные, слоистые и изотропные структуры), используемые в моделях для интегрирования.

Преимущества замены суммирования колебательных мод на интегрирование было показано на рисунках 4-8 и 4-9 соответственно для двухмерного и трёхмерного случаев. Гораздо менее убедительна замена суммирования на интегрирование для одномерного случая.

На рисунке 4-11 показана спектральная плотность колебаний для цепочечной структуры вместе с тремя разными вариантами исходного спектра, два эквидистантных по частоте и один с вариациями разницы в частотах между от-

дельными колебаниями. Какой именно вариант последовательности колебаний реализуется в кристаллической решётке исследуемого твёрдого тела – это зависит от конкретной структуры и строения молекулы. Для нас важно, что в реальном спектре твёрдого тела имеется последовательность отдельных колебательных мод, каждая из которых вносит эйнштейновский вклад в теплоёмкость, а для простоты математического описания теория применяет одномерный тарасовский вариант спектра (рис. 4-10а).

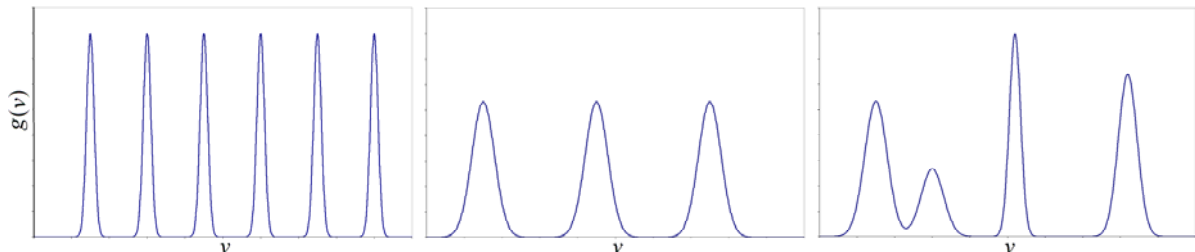


Рис. 4-11. Три варианта аппроксимации последовательности отдельных колебаний в твёрдом теле средней спектральной плотностью на интервале частот: *a*) – эквидистантные колебания с малой разницей по частоте и малой кратностью, *b*) – эквидистантные колебания с большой разницей по частоте и большой кратностью, *c*) – колебания варьируются по частоте и кратности.

Сравнивая три варианта аппроксимации суммы эйнштейновских мод постоянной спектральной плотностью, показанные на рисунке 4-11, следует задаться вопросом, каким образом можно различить эти варианты между собой. Первое и самое очевидное соображение заключается в том, что если расстояние между эйнштейновскими модами слишком велико ($\Theta_E \sim \Delta\Theta_E \sim kT$), то теплоёмкость такой системы будет расти с температурой не монотонно, а волнами. Действительно, если мы представим себе ситуацию, когда две первые колебательные моды находятся при 150 и 300 К, то суммарный вклад в теплоёмкость от этих двух мод наверняка будет быстро расти в окрестностях 100 К, затем рост замедлится, а при приближении к 200 К снова ускорится.

4.5. Разделение частот колебаний всей кристаллической структуры (Θ_D) как целого и отдельных атомов (Θ_E): $\Theta_D < \Theta_E$. Теплоёмкость органических молекулярных кристаллов.

Проверку нелинейности роста теплоёмкости проведём на органических молекулярных кристаллах. Удобство этих объектов для решения поставленной задачи станет очевидно после анализа температурной зависимости теплоёмкости этих веществ и сравнения с температурной зависимостью теплоёмкости других веществ, для которых используется модель Тарасова в варианте цепочечных структур.

Как уже отмечалось в первой главе, Тарасов связывал линейный рост теплоёмкости вещества с цепочечным строением его структуры. К этой идее он пришёл на основании общих соображений. И действительно, в настоящее время

теория Тарасова применяется по большей части именно к органическим кристаллическим полимерам. Активным энтузиастом этого подхода является М. Пыда, поддерживающий сайт «The Advanced Thermal Analysis System» (<http://athas.prz.rzeszow.pl/>), созданный под руководством Б. Вундерлиха [33, 34]. Если такая связь между линейным характером структурных элементов кристалла и линейным ростом его теплоёмкости с температурой действительно существует, то мы можем ожидать, что и другие органические соединения в кристаллическом состоянии, демонстрирующие линейный рост теплоёмкости, также имеют в своей структуре линейные элементы. Очень большое количество органических молекулярных кристаллов продемонстрировали наличие такой линейной зависимости, но мы остановимся только на нескольких, изученных наиболее тщательно. На рисунке 4-12 показана теплоёмкость двух молекулярных кристаллов, альфа-глицина и парацетамола.

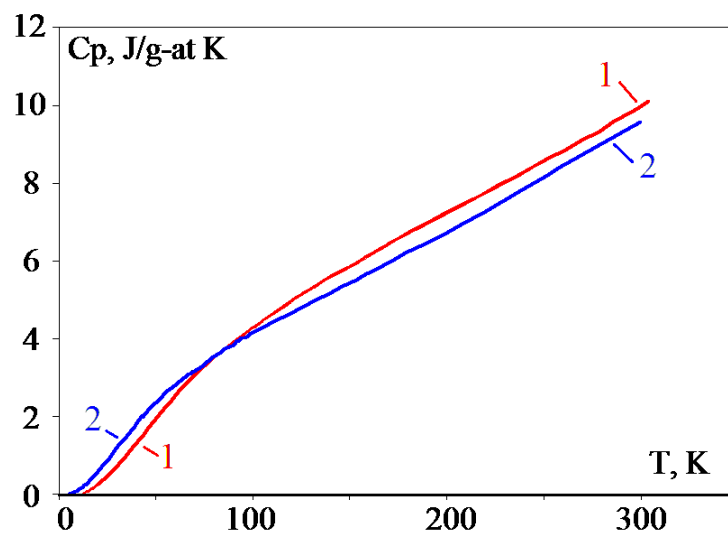


Рис. 4-12. Теплоёмкость двух кристаллических молекулярных кристаллов: 1 – альфа-глицин, 2 – парацетамол.

На интервале температур от 100 до 300 К теплоёмкость хорошо аппроксимируется прямой линией. Следуя теории Тарасова, мы могли бы ожидать, что эта линейная зависимость обусловлена какими-то линейными элементами структуры, но, к сожалению, это не так.

Температурная зависимость теплоёмкости молекулярных кристаллов, показанная на рисунке 4-12, очень похожа на температурную зависимость теплоёмкости линейных органических полимеров, но эти молекулярные кристаллы линейных элементов структуры не имеют. Тем не менее, иного варианта обеспечить математически линейный рост теплоёмкости, кроме как за счёт суммы эйнштейновских мод на широком интервале частот, у нас нет. Попытаемся выяснить, что именно в структуре органических молекулярных кристаллов может дать спектр колебаний, похожий на какой-нибудь из вариантов спектра на рисунке 4-11.

Рассмотрим два фактора, которые в принципе могут повлиять на температурную зависимость теплоёмкости молекулярных кристаллов: полиморфизм и длина молекулы.

Полиморфизм

В качестве примеров влияния полиморфизма на теплоёмкость молекулярных кристаллов рассмотрим глицин и парацетамол. Глицин, простейшая аминокислота, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, кристаллизуется в трёх полиморфных модификациях: α – моноклинная, п.г.с. $P2_1/n$; β – моноклинная, п.г.с. $P2_1$; γ – тригональная, п.г.с. $P3_1$. Различия в низкотемпературной теплоёмкости всех трёх полиморфных модификаций глицина, очень значительные, обсуждались в предыдущей главе в связи с тем, что бета-модификация, по-видимому, обладает сегнетоэлектрическими свойствами, что обеспечивает дополнительный линейный по температуре вклад в её теплоёмкость. Альфа-модификация сегнетоэлектрическими свойствами не обладает, и поэтому её теплоёмкость при самых низких температурах хорошо описывается моделью Дебая. Теплоёмкость гамма-модификации имеет аномалию в области низких температур, но механизм этой аномалии не понятен. По мере роста температуры различия в теплоёмкости между тремя полиморфными модификациями уменьшаются. На рисунке 4-13 показаны характеристические дебаевские температуры для всех трёх полиморфных модификаций глицина, рассчитанные по их теплоёмкостям. Пересчёт из теплоёмкости в характеристические температуры – удобный способ выделения аномального поведения теплоёмкости или сравнения схожих теплоёмкостей разных веществ. Сама теплоёмкость глицинов во всём температурном интервале измерений меняется более чем на три порядка, от 0,04 до 100 Дж/моль/К. По этой причине на одном графике $C_p(T)$, построенном для всего температурного интервала, трудно увидеть различия в теплоёмкости при низких температурах, даже если они составляют десятки процентов. Рассчитанные же из теплоёмкости значения характеристической температуры различаются только в пять раз, от 300 до 1500 К, и на графике $\Theta_D(T)$ такие различия хорошо видны.

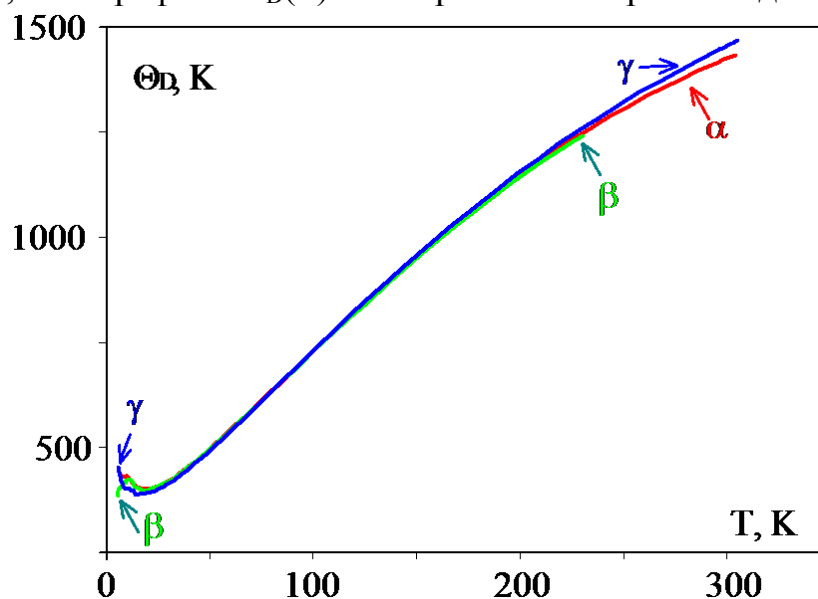


Рис. 4-13. Температура Дебая для трёх полиморфных модификаций глицина.

От 50 до примерно 200 К линии на рисунке для всех трёх глицинов сливаются, значения теплоёмкостей очень близки. Для бета-глицина значения показаны только до 230 К, поскольку далее в этой полиморфной модификации имеется фазовый переход. При высоких температурах теплоёмкости альфа- и гамма-глицинов различаются примерно на 5 %, что приводит к заметным различиям в характеристической температуре на графике. Таким образом, различия в структуре трёх полиморфных модификаций глицина не проявляются в температурной зависимости их теплоёмкости на интервале температур от 50 до 250 К, достаточно большом, определяющем значения термодинамических функций при 298.15 К.

На рисунке 4-14 показаны различия в теплоёмкости двух полиморфных модификаций парацетамола, $C_8H_9NO_2$, моноклинного ($P2_1/n$) и ромбического ($Pbca$). Сравнение показано в форме относительной разности теплоёмкостей, поскольку сравнение самих теплоёмкостей бессмысленно. Разница между теплоёмкостями полиморфных модификаций так мала, что линии или точки, относящиеся к двум полиморфам на графике различить не удаётся.

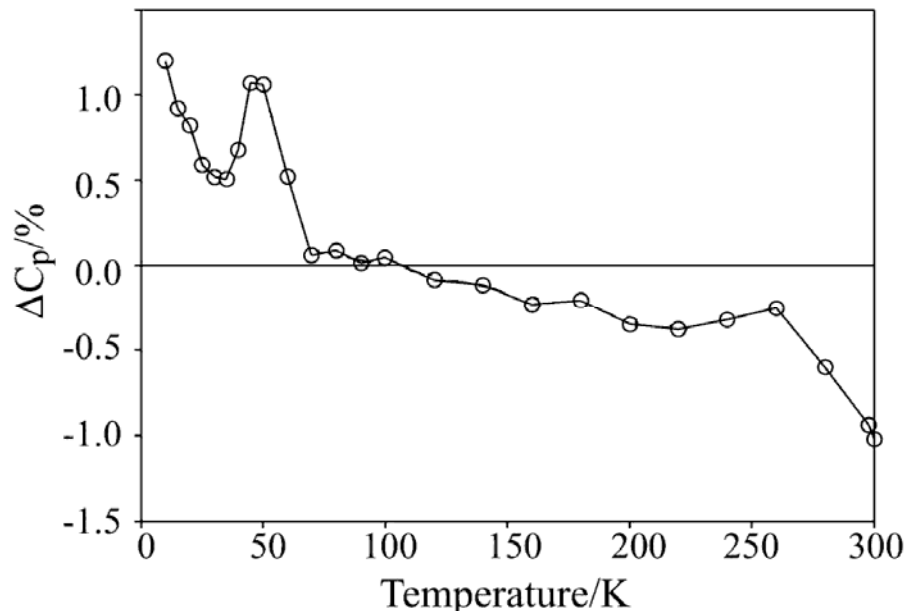


Рис. 4-14. Разница в теплоёмкости двух полиморфных модификаций парацетамола, ромбического и моноклинного [35].

На основании результатов, представленных на рисунках 4-13 и 4-14 мы можем сделать вывод, что кристаллическая структура молекулярных кристаллов оказывает очень слабое влияние на их теплоёмкость как раз в той области, где наблюдается линейный по температуре рост. Сам по себе способ упаковки молекул не имеет отношения к той области температур, где основной вклад в теплоёмкость вносит последовательность эйнштейновских мод.

Длина молекулы

Исходная посылка модели Тарасова – связь «одномерного» колебательного спектра с линейной (цепочечной) структурой – выглядит вполне убедительной, если вспомнить, что полимеры (полиэтилены, полипропилены и т.д.) действи-

тельно демонстрируют линейный рост теплоёмкости на очень большом интервале температур. В случае, показанном на рисунке 4-12, молекулы глицина и парацетамола только с очень большой натяжкой могут быть названы линейными. Тем не менее, посмотрим, как длина молекулы влияет на теплоёмкость молекулярных кристаллов, образуемых ими. Для этого воспользуемся глицином ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, gly) и его пептидами, глицилглицином ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, glygly) и диглицилглицином ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, glyglygly), показанными на рисунке 4-15.

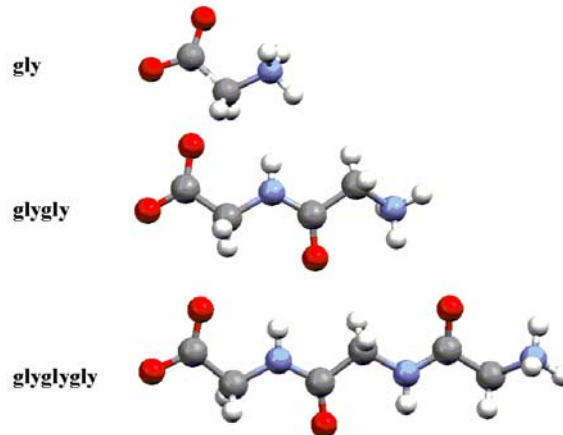


Рис. 4-15. Молекулы глицина (gly), глицилглицина (glygly) и диглицилглицина (glyglygly).

То, как молекулы выглядят на рисунке, соответствует пространственному расположению атомов в кристаллических структурах, образованных этими молекулами. Теперь посмотрим, как выглядит теплоёмкость молекулярных кристаллов. На рисунке 4-16 показаны зависимости $C_p(T)$ для трёх молекулярных кристаллов.

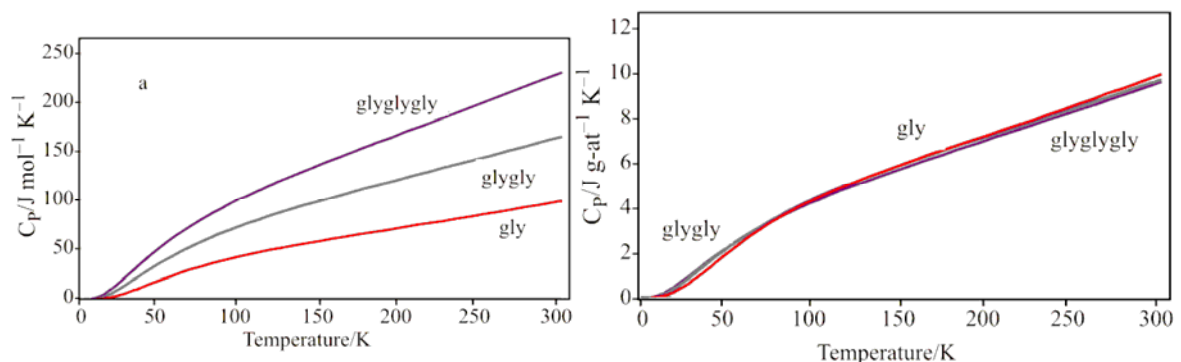


Рис. 4-16. Слева – мольная теплоёмкость глицина (gly), глицилглицина (glygly) и диглицилглицина (glyglygly), справа – теплоёмкость этих же веществ на средний грамм-атом.

У всех трёх молекулярных кристаллов выше 100 К мольная теплоёмкость растёт с температурой приблизительно линейно. Разница в величине между мольными теплоёмкостями очевидна, но эта разница целиком обязана разному количеству атомов в молекуле. В калориметрии, как мы помним из главы 1, нормировать теплоёмкость следует на количество атомов-осцилляторов. На том

же рисунке справа показаны эти же данные по теплоёмкости, но пересчитанные на средний грамм-атом.

Теперь видно, что линейный рост теплоёмкости с температурой не зависит от длины молекулы. Зато низкотемпературная теплоёмкость зависит. Наибольшая теплоёмкость – у наибольшей молекулы (диглицилглицин, молекулярная масса 189.17), а наименьшая теплоёмкость – у наименьшей же молекулы (глицин, 75,07). Это находится в полном соответствии с обсуждавшейся выше (раздел 3.2) зависимостью характеристической температуры от массы колеблющейся молекулы (атома). При самых низких температурах теплоёмкости всех этих трёх веществ хорошо согласуются с моделью Дебая и в координатах C_p/T от T^2 аппроксимируются прямой линией $C_p = a T^3$. Значения коэффициента a равны 0,238 мДж/(моль К⁴) для альфа-глицина, 0,702 для глицилглицина [36] и 1,62 для диглицилглицина [37].

Дебаевская модель при низкой температуре

Если теплоёмкости кристаллических молекулярных кристаллов при самых низких температурах согласуются с моделью Дебая, то можно попытаться привести их теплоёмкости к какой-то универсальной кривой в координатах $C_p(T/\Theta)$, как это обычно делается для иллюстрации эффективности модели Дебая. Сделать это можно двумя способами. Первый способ – традиционный. Для каждого образца каким-то образом определяется характеристическая температура Θ , затем температурная зависимость $C_p(T)$ пересчитывается в зависимость $C_p(T/\Theta)$, а затем строится график, на котором показаны зависимости для всех сравниваемых образцов.

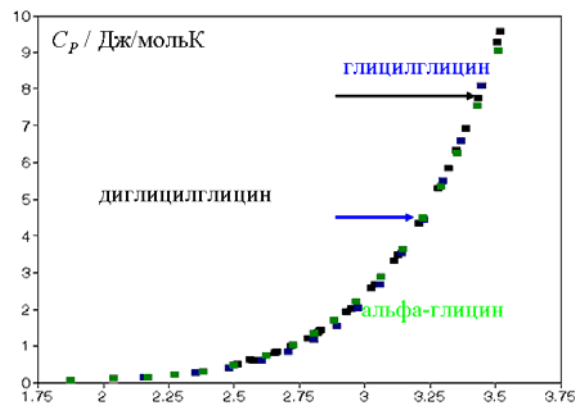
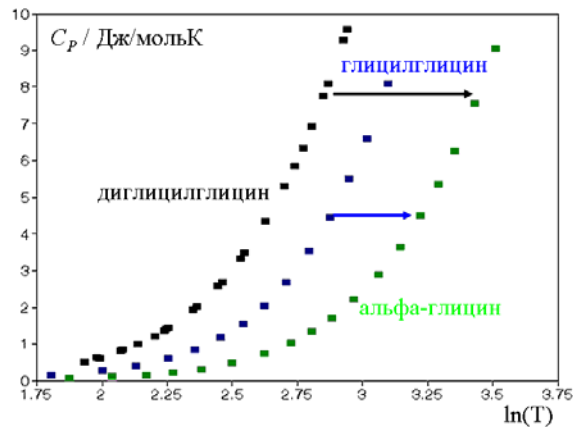


Рис. 4-17. Слева – мольная теплоёмкость глицина, глицилглицина и диглицилглицина от логарифма температуры, справа – теплоёмкость этих же веществ, но смещённая для глицилглицина и диглицилглицина вправо на одно и то же значение для каждого вещества. Стрелочками показано, как это смещение происходит.

Показывать график исходной зависимости $C_p(T)$ для сравниваемых образцов бессмысленно – на таком графике только видно, что температурные зависимости разные. Гораздо нагляднее использовать второй способ, который был в ходу в 30-е годы прошлого века. Этот способ основан на логарифмической оси по температуре. Дело в том, что если у нас имеется семейство функций $F(x/c_i)$, где c_i – некий фиксированный параметр, разный для каждой отдельной функции, то в логарифмических координатах по оси x все эти функции будут выглядеть совершенно одинаково, но сдвинуты на $\ln(c_i)$. Действительно, $F(\ln(x/c_i)) = F(\ln(x) - \ln(c_i))$. Покажем это на примере всё тех же глицина, глицилглицина и диглицилглицина. На рисунке 4-17 слева показана низкотемпературная мольная теплоёмкость этих трёх кристаллических молекулярных кристаллов в логарифмических координатах по оси x . Стрелочками показано, как это смещение происходит.

Мы видим, что экспериментальные точки для этих трёх веществ хорошо совпадают, демонстрируя общую температурную зависимость.

Сравнивая рисунки 4-16 и 4-17, мы видим, что высокотемпературная часть теплоёмкости молекулярных кристаллов с близкими молекулами не требует никакого масштабирования для приведения к универсальной зависимости. Достаточно вместо мольной теплоёмкости использовать нормировку на количество осцилляторов (на средний грамм атом). Что касается низкотемпературной теплоёмкости, то тут масштабирование необходимо, и проводится оно по модели Дебая с целой молекулой как единым осциллятором. Этот вывод имеет весьма важное следствие: невозможно получить формулу для универсальной температурной зависимости молекулярных кристаллов, которая бы описывала всю температурную зависимость органических молекулярных кристаллов. Механизмы тепловых колебаний этих веществ при низких и высоких температурах различаются.

Серин, рацемат и энантиоморф

В самом начале этого раздела мы рассмотрели два фактора, которые могли бы повлиять на температурную зависимость теплоёмкости молекулярных кристаллов, это полиморфизм и длина молекулы. Как было показано на примере глицина, полиморфизм может сказаться на физических свойствах молекулярного кристалла. Разные полиморфные модификации имеют разные скорости растворения, разные технологические свойства (способность к прессованию порошка в таблетку, слёживаемость порошка и т.д.). Эффекты полиморфизма на теплоёмкость молекулярных кристаллов можно было ожидать, хотя и трудно было предсказать какого именно рода и какой величины они могут оказаться. Длина молекулы, как было показано на примере глицина и его пептидов, гли-

цилглицина и диглицилглицина, непосредственно влияет на температурную зависимость теплоёмкости, и здесь можно было предсказать характер этого влияния и даже оценить количественно величины.

Что совершенно нельзя было предсказать, так это влияние хиральности молекул на теплоёмкость молекулярных кристаллов. Большинство низкотемпературных данных по теплоёмкости кристаллических аминокислот было получено в три захода: 1) – с 1932 по 1941 гг. в группе Хаффмана (Н.М. Huffman) было измерено 16 аминокислот в температурном интервале от примерно 85 К до комнатной температуры, 2) – с 1960 по 1969 гг. группой в составе Коула, Хатченса и Стаута (А.Г. Cole, J.O. Hutchens and J.W. Stout) было измерено 18 образцов от примерно 10 К до температуры чуть выше комнатной, 3) с 2003 г. по настоящее время группой Е.В. Болдыревой (Новосибирский Госуниверситет) опубликованы данные по теплоёмкости 10 образцов в интервале температур от примерно 6 К до температуры чуть выше комнатной. Образцы для измерений подбирались так, чтобы исключить дублирование. Измерялся либо L-энантиомер, либо D-энантиомер, либо рацемат.

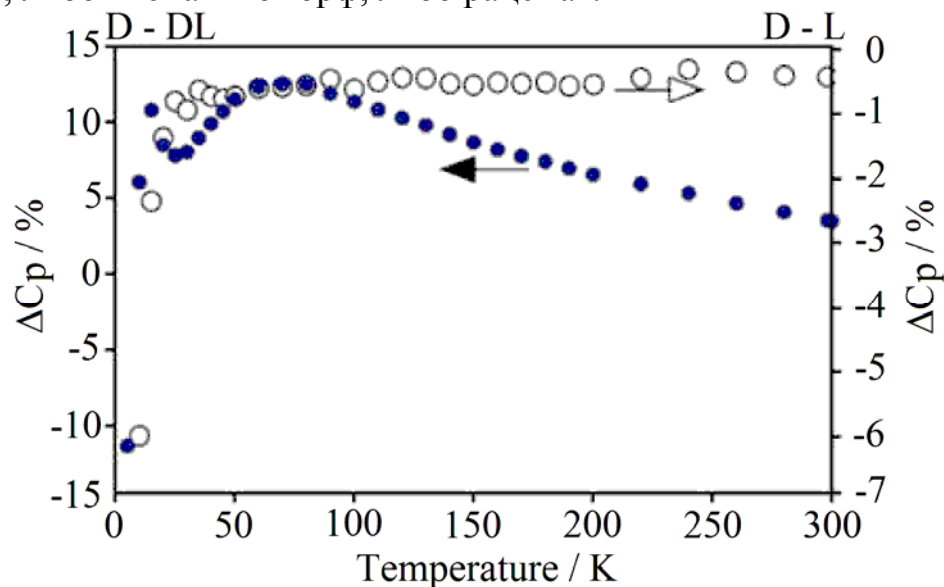


Рис. 4-18. Относительная разница в теплоёмкостях различных образцов серина. Залитые кружки – разница в теплоёмкостях энантиомерф D и рацемата DL, пустые кружки – разница в теплоёмкостях между D и L энантиомерфами. Рисунок из работы [38].

Впервые результаты измерений теплоёмкости рацемата и энантиомерфа одной и той же аминокислоты (D- и DL-серин) были опубликованы в 2007 г. [38]. Причиной для такого выбора образцов для калориметрических измерений стало обнаруженное незадолго перед этим разное поведение энантиомерфа и рацемата серина под давлением [39]. Фазовых переходов при понижении температуры в серине найти не удалось, ни в энантиомере (как ожидалось), ни в рацемате. Зато неожиданно обнаружилось, что регулярные их теплоёмкости различаются очень значительно, превышая 10 %. Это очень большое различие,

если вспомнить, что различия в теплоёмкости между всеми полиморфными модификациями глицина не превышали 5 %.

Сама по себе относительная разница в теплоёмкости, показанная на рисунке 4-18, не даёт оснований для того, чтобы определиться с механизмом возникновения такой большой разницы. Представление о природе такого механизма можно составить, если посмотреть на абсолютную разницу в теплоёмкости (рисунки 4-19).

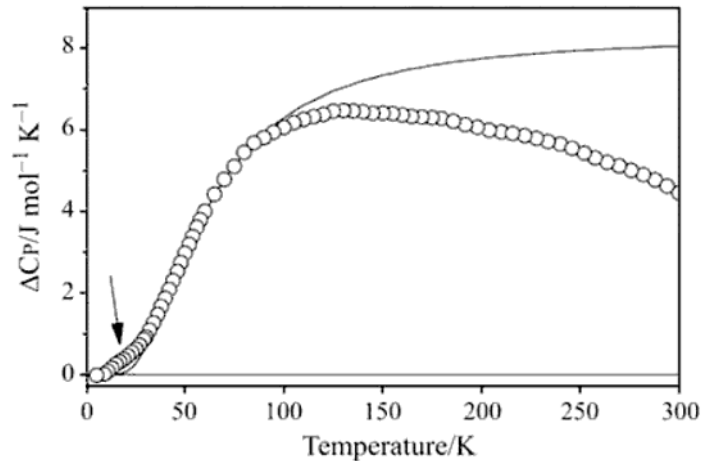


Рис. 4-19. Абсолютная разница в теплоёмкостях энантиоформа D и рацемата DL серина.

Если сравнить этот рисунок с рисунком 4-7, то становится очевидным их сходство. Можно полагать, что, как и в случае с катионзамещёнными формами натролита, причиной больших расхождений в теплоёмкостях энантиоформа и рацемата серина является низкоэнергетическая эйнштейновская мода в колебательном спектре кристалла. Рисунок 4-19 взят из работы [38], и стрелочка на нём относится к обсуждению низкотемпературного пика в разнице теплоёмкостей, который здесь не обсуждается. Соотнести аномалию в теплоёмкости, вызванную эйнштейновской модой, с конкретным колебанием в спектре кристаллического серина напрямую не удалось. Это показывает, что вопрос о динамике кристаллической решётки и полиморфизме молекулярных кристаллов ещё далёк от своего разрешения.

Что необходимо усвоить из главы 4

Современное изложение теории теплоёмкости твёрдых тел обычно основано на дебаевской модели, но имеет мало общего с континуальным подходом самого П. Дебая. В настоящее время повсеместно используется атомистический подход Борна-Кармана, что проявляется в рассмотрении продольных и поперечных колебаний, которые, в свою очередь, делятся на акустические и оптические. По этой причине экспериментальные теплоёмкости аппроксимируются суммой дебаевских и эйнштейновских вкладов, причём характеристическая температура эйнштейновских колебаний всегда принимается выше дебаевской температуры. Для решения практических задач такой способ обработки экспериментальных данных по теплоёмкости выглядит малопродуктивным.

Неизвестную характеристическую температуру теплоёмкости твёрдого тела можно оценить по известным характеристическим температурам его структурных аналогов сходного состава исходя из формулы (4-14).

Обычно адаптация дебаевской модели теплоёмкости к атомистическому подходу Борна-Кармана всегда остаётся в рамках гомодесмических твёрдых тел, и именно по этой причине характеристическая температура эйнштейновских колебаний всегда принимается выше дебаевской температуры. На самом деле в гетеродесмических твёрдых телах характеристическая энергия колебаний отдельных атомов или групп атомов (эйнштейновский вклад) может быть намного меньше характеристической энергии колебаний каркаса как целого (дебаевский вклад). Проверка наличия таких низкоэнергетических эйнштейновских мод в теплоёмкости гетеродесмических твёрдых тел выглядит очень перспективным инструментом для исследования серий соединений близкого химического состава.

Существенным элементом модельного рассмотрения теплоёмкости твёрдого тела в рамках атомистического подхода является замена суммирования количества колебаний, попадающих в заданный интервал волновых векторов, на интегрирование. На самом деле та часть температурного интервала, где теплоёмкость растёт с температурой почти линейно, как раз и обусловлена суммой эйнштейновских мод, не относящихся к колебаниям кристаллической решётки. Колебания решётки как целого ответственны за низкотемпературную область, где справедливы все закономерности дебаевской модели. Таким образом, весь температурный диапазон изменения теплоёмкости молекулярных кристаллов в принципе нельзя аппроксимировать единой моделью. По этой причине использование универсальных зависимостей наподобие фрактальной модели теплоёмкости выглядит малоперспективным.

Современный уровень моделей температурной зависимости теплоёмкости органических молекулярных кристаллов не позволяет предсказывать теплоёмкость конкретного соединения, даже если его состав и структура хорошо известны. Для этих соединений возможно обнаружение новых эффектов, наподобие очень больших (более 10 %) различий в теплоёмкости рацемата и энантиомера серина.

Список использованной литературы

Глава 1

- [1] Petit A., Dulong P. Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de Chimie et de Physique* 10 (1819) 395-413.
- [2] Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Ann. Physik*, 22 (1907) 180-190.
- [3] Nernst W., Lindemann F.A. Spezifische Wärme und Quantentheorie. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 17_18 (1911) 817-827.
- [4] Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.-Л.: Государственное издательство. 1929. 250 с.
- [5] Born M., Kármán Th. Über Schwingungen in Raumgittern // *Physikalische Zeitschrift*, v.13, N.8 (1912) 297-309.
- [6] Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen // *Ann. Physik*, 39 (1912) 789-839. (Имеется русский перевод "К теории удельной теплоёмкости" в кн.: П. Дебай, Избранные труды. - Л.:Наука, 1987 - 559 с.)
- [7] Тарасов В.В. К теории низкотемпературной теплоёмкости линейных макромолекул. *ДАН*, 46_1 (1945)а 22-25.
- [8] Тарасов В.В. К теории низкотемпературной теплоёмкости линейных макромолекул. *ДАН*, 46_1 (1945)б 22-25.
- [9] Тарасов В.В. К теории теплоёмкости высокополимеров III. Слоистые решётки // *ДАН СССР*, 54_9 (1946) 803-806.
- [10] Тарасов В.В. Теория теплоёмкости цепных и слоистых структур // *Журнал Физической Химии*, 24_1 (1950) 111-128.
- [11] Wunderlich B. The Athas database on heat capacities of polymers // *Pure & Appl. Chem.*, 67_6 (1995) 1019-1026.
- [12] Lau S.-F., Wunderlich B. An Addition Scheme of Heat Capacities of Linear Macromolecules. Carbon Backbone Polymers. *J. Thermal Anal.*, 31 (1986) 421-445.
- [13] Тарасов В.В. Цепные структуры полуторных окислов As, Sb, Bi и В и теория теплоёмкости // *Журнал Физической Химии*, 29_1 (1955) 198-202.
- [14] Дребущак В.А. Калориметрическое изучение дегидратированных цеолитов: натролит, гейландит, шабазит, морденит. *Геохимия*, 1993, №5, 756-764.
- [15] Donovan B. The Specific Heat of a Linear Ionic Lattice. *Proc. Phys. Soc.* 60 (1948) 325-341.
- [16] Kieffer, S.W. Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 1. Mineral Heat Capacities and Their Relationships to Simple Lattice Vibrational Models. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. 17_1 (1979a) 1-19.
- [17] Kieffer, S.W. Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 2. Vibrational Characteristics of Silicates. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. 17_1 (1979b) 20-34.

- [18] Kieffer, S.W. Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 3. Lattice Dynamics and an Approximation for Minerals With Application to Simple Substances and Framework Silicates. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. 17_1 (1979c) 35-59.
- [19] Kieffer, S.W. Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 4. Application to Chain and Sheet Silicates and Orthosilicates. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. 18_4 (1980) 862-886.
- [20] Kieffer, S.W. Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 5. Application to Phase Equilibria, Isotopic Fractionation, and High-Pressure Thermodynamic Properties. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. 20_4 (1982) 827-849.
- [21] Jacobs M.H.G., de Jong B.H.W.S. The high-temperature and high-pressure behavior of MgO derived from lattice vibration calculations. Kieffer's model revisited. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:10 (2003) 2056-2065.
- [22] Ottonello G., Bokreta M., Sciuto P.F. Parameterization of energy and interactions in garnets: End-member properties. *American Mineralogist*. 81:3-4 (1996) 429-447.
- [23] Haselton, H.T., Westrum, E.F. (1980) Low-temperature heat capacities of synthetic pyrope, grossular, and pyrope₆₀-grossular₄₀. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 701-709.
- [24] Newton, R.C., Charlu, T.V., Kleppa, O.J. (1977) Thermochemistry of high pressure garnets and clinopyroxenes in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 369-377.
- [25] Tequi, C., Robie, R.A., Hemingway, B.S., Neuville, D.R., Richet, P. Melting and thermodynamic properties of pyrope (Mg₃Al₂Si₃O₁₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, (1991) 1005-1010.
- [26] Anivitz, L.M., Essene, E.J., Metz, G.W., Bohlen S.R., Westrum, E.F., J., Hemingway, B.S. Heat capacity and phase equilibria of almandine, Fe₃Al₂Si₃O₁₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, (1993) 4191-4204.
- [27] Robie, R.A., Bin, Z., Hemingway, B.S., Barton, M.D. (1987) Heat capacity and thermodynamic properties of andradite garnets, Ca₃Fe₂Si₃O₁₂, between 10 and 1000 K and revised values for $\Delta_f G_m^0$ (298.15 K) of gedembergite and wollastonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2219-2236.
- [28] Turkin A.I., Drebuschak V.A., Gusak S.N. Synthesis and characterization of Mg₃Cr₂Si₃O₁₂-Fe₃Cr₂Si₃O₁₂ garnet solid solutions // *Materials Research Bulletin*, 2002, Vol. 37, N 6, 1117-1121.
- [29] Mandelbrot B.B. *Fractals: Form, Chance and Dimension*. San Francisco: W.H. Freeman, 1977. 427 p.
- [30] Пайтген Х.-О., Рихтер П.Х. Красота фракталов. М.: Мир 1993 г. 176 с.
- [31] Кроновер Р. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории. М.: Постмаркет 2000 г. 352 с.
- [32] Шредер М. Фракталы, хаос, степенные законы. РХД 2001 г. 528 стр.
- [33] Якубов Т.С. О теплоёмкости твёрдых тел, проявляющих фрактальный характер // *ДАН* 310_1 (1990) 145-149.

- [34] Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б., Шебершнева О.В. Температурная зависимость теплоёмкости веществ с мультифрактальной структурой. Неорганические материалы. 1994, v.30, No 4, p.449-456.
- [35] Шебершнева О.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С., Лазарев В.Б. Метод обработки данных низкотемпературной калориметрии с учётом мультифрактальности колебательных состояний атомов // Неорганические Материалы, 32_1 (1996) 36-40.
- [36] Heseltun H.T., Hemingway B.S., Robie R.A. Low-temperature heat capacities of $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ glass and pyroxene and thermal expansion of $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ pyroxene. American Mineralogist 69_5-6 (1984) 481-489.
- [37] Robie R.A., Hemingway B.S., Wilson W.H. Low-temperature heat capacities and entropies of feldspar glasses and anorthite. American Mineralogist 63_1-2 (1978) 109-123.
- [38] Duval E., Mermet A., Le Parc R., Champagnon B. About the origin of the boson peak in vitreous silica. Philosophical Magazine, 84_13 (2004) 1433 – 1436.
- [39] Van Hove L. The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal. Phys. Rev. 89 (1953) 1189–1193.
- [40] Champagnon B., Chemarin C. and Richet P. Fictive temperature and medium range order in silicate glasses: A relationship between heat capacity and boson peak. Philosophical Magazine Part B, 77_2 (1998) 663 – 669.
- [41] Davronov O., Berezovsky G.A. Heat capacity of neutron-irradiated silica glass. J. Therm. Anal. 33 (1988) 749-753.
- [42] Paukov I.E., Moroz N.K., Kovalevskaya Y.A., Belitskii I.A. Low-temperature thermodynamic properties of disordered zeolites of the natrolite group. Phys. Chem. Minerals. 29_4 (2002) 300-306.
- [43] Drebuschak V.A., Kovalevskaya Y.A., Paukov I.E. and Surkov N.V., Low-temperature heat capacity of monoclinic enstatite. J. Thermal Analysis and Calorimetry, 94_2 (2008) 493–497.
- [44] Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S., Kerrick D.M., Ito J. Low-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, enstatite, bronzite, and wollastonite. Am. Miner., 70_3-4 (1985) 249-260.

Глава 2

- [1] Sharlin H.I., William Thomson's dynamical theory: An insight into a scientist's thinking. Annals of Science, 32:2 (1975) 133 - 147.
- [2] Карно С., "Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу" Москва, Государственное издательство, 1923, 74 с.
- [3] Thomson W. Note (A) on the Mechanical Action of Heat, and (B) the Specific Heat of Air. Camb Dublin Math J. Nov. 1853.
- [4] Гуггенгейм, Современная термодинамика изложенная по методу У. Гиббса. М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1941. 188 с.

- [5] Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, 238с.
- [6] Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ - Химтеорет, 1936, 532 с.
- [7] Бриджмен П.В., Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Гос. Изд. Иностранной литературы. 1948, 299 с. Перевод с английского издания: Bridgman P.W., Recent work in the Field of High Pressures. Rev. Mod. Phys., 18_1 (1946) 1-93.
- [8] Subramanian N., Chandra Shekar N.V., Sanjay Kumar N.R. and Sahu P.Ch., Development of laser-heated diamond anvil cell facility for synthesis of novel materials. Current Science 91_2 (2006) 175-182.
- [9] Brosh E., Makov G, Shneck R.Z., Application of CALPHAD to high pressures. CALPHAD 31_2 (2007) 173-185.
- [10] Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М., Статистическая физика, часть 1. М.: Наука, 1976, 584 с.
- [11] Andersson S., Dzhavadov L., Thermal conductivity and heat capacity of amorphous SiO₂: pressure and volume dependence. J. Phys.: Condens. Matter, 4 (1992) 6209-6216.
- [12] Anderson D.L., Theory of the Earth. Blackwell Scientific Publications. Boston. 1989, 366 p.
- [13] Ашкрофт Н. и Мермин Н., Физика твёрдого тела. т.2, М.: Мир, 1979, 422 с.
- [14] Harrison D., Moelwyn-Hughes E.A., The Heat Capacities of Certain Liquids. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 239 (1957) 230-246.
- [15] Karki B.B., Bhattarai D., and Stixrude L., First-principles calculations of the structural, dynamical, and electronic properties of liquid MgO. Phys. Rev. B, 73 (2006) 174208.
- [16] Karki B.B., Bhattarai D., and Stixrude L., First-principles simulations of liquid silica: Structural and dynamical behavior at high pressure. Phys. Rev. B, 76 (2007) 104205.
- [17] Alfe D., Price G.D., and Gillan M.J., Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under Earth's core conditions. Phys. Rev. B, 64 (2001) 045123.
- [18] Sha X. and Cohen R.E., Lattice dynamics and thermodynamics of bcc iron under pressure: First-principles linear response study. Phys. Rev. B, 73 (2006) 104303.
- [19] Нернст В., Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.-Л.: Государственное издательство. 1929, 250 с.
- [20] Новикова С.И., Тепловое расширение твёрдых тел. М.: Наука, 1974, 292 с.
- [21] Drebuschak V.A., (2009a) Heat capacity increases with pressure. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 95, № 1, P. 313-317.
- [22] Magee J.W., Molar Heat Capacity at Constant Volume for Air from 67 to 300 K at Pressures to 35 MPa. Int. J. Thermophys., 15_5 (1994) 849-861.
- [23] Бретшнайдер Ст., Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966, 535 с.
- [24] Caratheodory C. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Math Ann. 1909;67:355–86.
- [25] Гельфер Я.М., История и методология термодинамики и статистической физи-ки. М.: Высшая школа, 1981, 536 с.

- [26] Antoniou IE. Caratheodory and the Foundations of Thermodynamics and Statistical Physics. *Found Phys.* 2002;32:627–41.
- [27] Клейн Ф., Элементарная математика с точки зрения высшей. т. 1. Арифметика, алгебра, анализ. М.: Наука, 1987, 431 с.
- [28] Фихтенгольц Г.М., Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Наука, т.1, изд.6-е, 1966, с.407.
- [29] Stracher GB, Guy AG. The Internal Energy of $PV = RT$ Gas: A Univariable or Milti-variable Function. *Math Geol.* 1998;30: 251–8.
- [30] Guy AG. The 7th Major Disproof of the Ideal-Gas Concept. *JOM.* 1995;47(9):3–4.
- [31] Guy AG. The Seventh Major Disproof of the 'Ideal-Gas' Concept (vol 47, pg 4, 1995). *JOM.* 1996;48(4):4.
- [32] Guy AG. More on Ideal Gas. *JOM.* 1997;49(6):4–5.
- [33] Trumble KP, Gaskell DR. More on the Ideal Gas Law. *JOM.* 1997;49(1):3.
- [34] Гиббс Дж.В., Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1950.
- [35] Хайтун С.Д., История парадокса Гиббса. М.: Наука, 1986, 165 с.
- [36] Brush SG. The Development of the Kinetic Theory of Gases, VIII. Randomness and Irreversibility. *Arch Hist Exact Sci.* 1974;12:1–88.
- [37] Fink JK. *Physical Chemistry in Depth.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009. P. 295.
- [38] Bransom SH. *Applied Thermodynamics.* London: D. Van Nostrand Company, Ltd.; 1961.
- [39] Brush SG. Foundations of Statistical Mechanics 1845-1915. *Arch Hist Exact Sci.* 1967;4:145–83.
- [40] Lavenda BH. *A New Perspective on Thermodynamics.* New York Dordrecht Heidelberg London: Springer; 2010.
- [41] Carnot NLS. *Réflexions sur la puissance motrice du feu.* Paris (1824). Русский перевод: С. Карно, Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу. В кн.: Второе начало термодинамики. Под.ред. А.К. Тимирязева. М.-Л.: Гостехтеориздат. 1934. стр. 17-61.
- [42] Lervig Ph. On the Structure of Carnot's Theory of Heat. *Arch Hist Exact Sci* 1972;9:222–39.
- [43] Thomson W. *Mathematical and physical papers.* Vol.1. Cambridge; 1882.
- [44] Miller WA. *Elements of Chemistry: Theoretical and Practical.* Part 1. Chemical Physics. (4th ed.) London: Longmans, Green, Reader, and Dyer; 1867.
- [45] Hoxton L.G., Note on the Pressure Variation of Specific Heats of Gases Derived from Compressibility Data. *Phys. Rev.* 36 (1930) 1091-1095.

Глава 3

- [1] Langevin P. Magnétisme et Théorie des électrons. *Annales de Chimie et de Physique.* 8e série 5, (1905) 70-127.
- [2] Weiss P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.* 6 1 (1907) 661-690.

- [3] Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. 31_1 (1925) 253-258.
- [4] Peierls R. On Ising's model of ferromagnetism. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 32_03 (1936) 477-481.
- [5] Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. Zeitschrift für Physik A 49_9-10 (1928) 619-636.
- [6] Bloch F. Zur Theorie des Ferromagnetismus. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. 61_3-4 (1930) 206-219.
- [7] Вонсовский В.С. Магнетизм. М.: Наука, 1971, 1032 с.
- [8] Weiss P.R. The Application of the Bethe-Peierls Method to Ferromagnetism. Phys. Rev. 74 (1948) 1493–1504.
- [9] Fisher M.E. Notes, Definitions, and Formulas for Critical Point Singularities. In: Critical Phenomena. Proceedings of a Conference Held in Washington, D.C., April 1965. Eds.: M.S. Green and J.V. Sengers. National Bureau of Standards Miscellaneous Publications 273, 1966.
- [10] Kadanoff, L.P., Götze, W., Hamblen, D., Hecht, R., Lewis, E.A., Palciauskas, V.V., Rayl, M., Swift, J., Aspnes, D., Kane, J. Static Phenomena Near Critical Points: Theory and Experiment. Reviews of Modern Physics. 39_2 (1967) 395-431.
- [11] Анисимов М.А. Исследования критических явлений в жидкостях. УФН 114_10 (1974) 249-294.
- [12] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982, 382 с.
- [13] Cook F.J. Analysis of Specific Heat Data in the Critical Region of Magnetic Solids. J. Phys. Chem. Ref. Data 2_1 (1973) 11-24.
- [14] Паташинский А. З., Покровский В. Л. Метод ренорм-групп в теории фазовых переходов. УФН 121_1 (1977) 55-96.
- [15] Grønvold F. Heat capacities in critical regions. Pure & Appl. Chem. 47 (1976) 251-266.
- [16] Van Vleck J.H. The Influence of Dipole-Dipole Coupling on the Specific Heat and Susceptibility of a Paramagnetic Salt. J. Chem. Phys. 5 (1937) 320-337.
- [17] Herring C., Kittel Ch. On the Theory of Spin Waves in Ferromagnetic Media. Phys. Rev. 81 (1951) 869–880.
- [18] Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. М.: Наука. 1967, 368с.
- [19] Grønvold F., Westrum E. F., Chou C. Heat Capacities and Thermodynamic Properties of the Pyrrhotites FeS and Fe_{0.877}S from 5 to 350°K. J. Chem. Phys. 30 (1959) 528-531.
- [20] Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses. Philosophical Magazine. 25 (1972) 1-9.
- [21] Westrum E.F., Calorimetry of phase and ordering transitions. Pure & Appl. Chem. 38_4 (1974) 539-555.
- [22] Köbler U., Kawakami M., Schnelle W. Universal behaviour of the magnetic heat capacity for T→0. Physica B: Condensed Matter. 367_1-4 (2005) 255-266.

- [23] Köbler U., Thomas C. Universality in the heat capacity of magnetic and superconducting solids for $T \rightarrow 0$. *Physica B: Condensed Matter*. 395_1-2 (2007) 39-47.
- [24] Новиков В.В. Низкотемпературная теплоемкость и намагниченность ферромагнетиков. *ФТТ* 51_10 (2009) 1981-1983.
- [25] Klemme S., Ahrens M. Low-temperature heat capacity of magnesioferrite (MgFe_2O_4). *Phys Chem Minerals* 32 (2005) 374–378.
- [26] Turkin A.I., Drebuschak V.A., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E. Low-temperature heat capacity of magnesioferrite, MgFe_2O_4 . *J Therm Anal Calorim.* 92_3 (2008) 717–721.
- [27] Grimes, D.M., Westrum, E.F. *J Appl Phys* 29_3 (1958) 384-385 Effect of Thermal History on the Antiferromagnetic Transition in Zinc Ferrite
- [28] Turkin A.I., Drebuschak V.A. Synthesis and calorimetric investigation of stoichiometric Fe-spinels: MgFe_2O_4 . *Journal of Crystal Growth* 265 (2004) 165–167.
- [29] Turkin A.I., Drebuschak V.A. Cation distribution in MgFe_2O_4 vs. pressure and temperature: Experiments in a “piston-cylinder” apparatus. *American Mineralogist*. 90 (2005) 764-767.
- [30] Mueller H. Properties of Rochelle Salt. *Phys Rev* 47 (1935) 175–191.
- [31] Mueller H. Properties of Rochelle Salt. *Phys Rev* 57 (1940) 829–839.
- [32] Mueller H. Properties of Rochelle Salt III. *Phys Rev* 58 (1940) 565–573.
- [33] Lawless W.N. $T^{3/2}$ Contribution to the Specific Heat of Ferroelectrics at Low Temperatures. *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 478–479.
- [34] Gonzalo J.A. Ferroelectric dipole waves. *Ferroelectrics*. 20 (1978) 159 – 161.
- [35] Gmelin E., Burns G. Low-temperature specific heat in ferroelectric $(\text{Pb,Ba})_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ crystals. *Phys. Rev. B* 38 (1988) 442–444.
- [36] Burns G. Comment on the low temperature specific heat of ferroelectrics, antiferroelectrics, and related materials. *Solid State Communications*. 35_11 (1980) 811-814.
- [37] De Yoreo J.J., Pohl R.O., Burns G. Low-temperature thermal properties of ferroelectrics. *Phys. Rev. B* 32, (1985) 5780-5784.
- [38] Parks G.S., Huffman H.M., Barmore M. Thermal Data on Organic Compounds. XI. The Heat Capacities, Entropies and Free Energies of Ten Compounds Containing Oxygen or Nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 2733-2740.
- [39] Hutchens J.O., Cole A.G., Stout J.W. Heat Capacities from 11 to 305°K. and Entropies of l-Alanine and Glycine. *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4813-4815.
- [40] Drebuschak V.A., Kovalevskaya Y.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V. Low-temperature heat capacity of alpha and gamma polymorphs of glycine // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2003. - Vol. 74. - № 1. - P. 109-120.
- [41] Drebuschak V.A., Boldyreva E.V., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E., Drebuschak T.N. Low-temperature heat capacity of β -glycine and a phase transition at 252 K. *J. Therm. Anal. Cal.*, Vol. 79 (2005) 65–70.
- [42] Boldyrev V.V., Bulens M., Delmon B. *The Control of the Reactivity of Solids*. Amsterdam: Elsevier. 1979. 226 p.

- [43] Topić M., Luić M. A Qualitative Test for Detection of Ferroelectricity in Crystalline Powder. *Czech. J. Phys. B* 29 (1979) 893-897.
- [44] Mitsui T. Ferroelectrics and Antiferroelectrics. In: *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. (Eds.: W. Martienssen and H. Warlimont) Springer: Berlin, Heidelberg. (2005) 903-938.
- [45] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика Твёрдого Тела. М.: Мир, 1979, т.2, стр.59.
- [46] Martin D.L. Specific Heat of Copper, Silver, and Gold below 30 °K. *Phys. Rev. B* 8_12 (1973) 5357-5360.
- [47] Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твёрдых телах. М.: Мир, 1971, 472с.
- [48] Gopal, E.S.R. Specific Heats at Low Temperatures. Plenum Press: New York. 1966. 240p.
- [49] Westrum E.F., From Bixbyite to Schottky and back again (Progress in the Morphology of Heat-Capacity Curves or Schottky Contributions for Chemists). *Pure Appl Chem* 55_03 (1983) 539-551.
- [50] Westrum E.F., Schottky Contribution in Chemical Thermodynamics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 30_6 (1985) 1209-1215.
- [51] Dachs E., Geiger C.A. Heat-capacity behaviour of hemimorphite, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$, and its dehydrated analogue $Zn_4Si_2O_7(OH)_2$: a calorimetric and thermodynamic investigation of their phase transitions. *Eur. J. Mineral.* 21_5 (2009) 971-983.
- [52] Allenspach P., Lee B.W., Gajewski D.A., Barbeta V.B., Maple M.B., Nieva G., Yoo S.-I., Kramer M.J., McCallum R.W., Ben-Dor L. Comparison between the magnetic specific heat of $NdBa_2Cu_3O_x$ and $DyBa_2Cu_3O_x$. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter.* 96_4 (1995) 455-464.
- [53] Соколов В.А., Колесов В.П., Воробьёв А.Ф. Рекомендации относительно публикации результатов калориметрических измерений. *ЖФХ* 39_5 (1965) 1298-1299.
- [54] Дребущак В.А., Шведенков Г.Ю. Термический анализ. Новосибирск: НГУ. 2003. 114 с.
- [55] Clusius K. Atomwärmern und Schmelzwärmern von Neon, Argon, und Krypton. *Z. phys. Chem. B* 31 (1936) 459-469.
- [56] Clusius K., Flubacher P., Piesbergen U., Schleich K., Sperandio A. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXVII. Vergleich der Atom- und Schmelzwarmern sowie der Entropien der kondensierten Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne . *Z. Naturforschung.* 15a (1960) 1-9.
- [57] Lewis G.N. The Specific Heat of Solids at Constant Volume, and the Law of Dulong and Petit. *J. Am. Chem. Soc.* 29_8 (1907) 1165-1168.
- [58] Clausius R. Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. *Ann. Phys. Chem.* 125 (1865) 353-400.
- [59] Truesdell C. The Tragical History of Thermodynamics 1822-1854. Springer: New York. 1980. 372 p.
- [60] Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона. М.-Л.: Госиздат. 1929. 250 с.

- [61] Drebuschak V.A. Concepts against mathematics: self-inconsistency in thermodynamic evaluations. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 103 (2011a) 753–759.
- [62] Drebuschak V.A. Heat capacity increases with pressure. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 95:1 (2009a) 313-317.
- [63]Новикова С.И., Тепловое расширение твёрдых тел. М.: Наука, 1974.

Глава 4

- [1] Debye P. Zur Theorie der spezifischen Waermen // *Ann. Physik*, 39 (1912) 789. (Имеется русский перевод "К теории удельной теплоёмкости" в кн.: П. Дебай, Избранные труды. - Л.:Наука, 1987 - 559 с.)
- [2] Born M., Kármán Th. Über Schwingungen in Raumgittern // *Physikalische Zeitschrift*, v.13, N.8 (1912) 297-309.
- [3] Nernst W., F.A. Lindemann, Spezifische Wärme und Quantentheorie. *Zeitschr. f. Elektrochemie*, 17 (1911) 817
- [4] Blackman M. The Specific Heat of Solids. in: *Handbuch der Physik*, Springer - Verlag, Berlin vol. 7, no. 1 (1955) 325-382.
- [5] Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твёрдых телах. М.: Изд. Иностран. Лит. 1962. 488с.
- [6] King E.G., Todd S.S. Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16°K of Stannic and Stannous Sulfides. *J Am Chem Soc* 75_12 (1953) 3023-3024.
- [7] King E.G. Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.16°K of Calcium and Magnesium Ferrites. *J Am Chem Soc* 76_22 (1954) 5849-5850.
- [8] King E.G. Low Temperature Heat Capacities and Entropies at 298.15°K of Some Crystalline Silicates Containing Calcium. *J Am. Chem. Soc.* 79_20 (1957) 5437-5438.
- [9] Barron T.H.K., Domb C. On the Cubic and Hexagonal Close-Packed Lattices. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 227, N 1171 (1955) 447-465.
- [10] Dobbs E.R., Jones G.O. Theory and properties of solid argon. *Rep Prog Phys.* 20 (1957) 516-564.
- [11] Hurst M.J. Comparison of hexagonal close packed and cubic close packed rare gas solids. Thesis (Ph.D.) - University of British Columbia, 1975, 228p.
- [12] Sutherland W. A New Periodic Property of the Elements. *Phil. Mag.* 30 (1890) 318-328.
- [13] Lindemann F.A. The calculation of molecular vibration frequencies. *Phys. Z.* 11 (1910) 609-612.
- [14] Wallace D.C. Melting of Elements. *Proc R Soc Lond A* 433 (1991) 631-661.
- [15] Evjen H.M. A Contribution to the Theory of Heteropolar Crystals. *Phys. Rev.* 44_6 (1933) 501–509.
- [16] Gilvarry J.J. The Lindemann and Gruneisen Lows. *Phys Rev.* 102_2 (1956) 308-316.

- [17] Ross M. Generalized Lindemann Melting Law. *Phys Rev.* 184_1 (1969) 233-242.
- [18] Lawson, A.C. An improved Lindemann melting rule. *Philosophical Magazine Part B*, 81:3 (2001) 255–266.
- [19] Aree T., Bürgi H.-B. Specific Heat of Molecular Crystals from Atomic Mean Square Displacements with the Einstein, Debye, and Nernst–Lindemann Models. *J. Phys. Chem. B*, 110_51 (2006) 26129–26134
- [20] Lubchenko V. A Universal Criterion of Melting. *J. Phys. Chem. B*, 110_38 (2006) 18779–18786.
- [21] Guardiola R., Navarro J. On the Lindemann Criterion for Quantum Clusters at Very Low Temperature. *J. Phys. Chem. A*, 115_25 (2011) 6843–6850.
- [22] Johnson G.K., Tasker I.R., Jurgens R., O'Hare P.A.G. Thermodynamic studies of zeolites: clinoptilolite. *J Chem Thermodynamics*. 23_5 (1991) 475-484.
- [23] Hemingway B.S., Robie R.A. Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature. *Am. Miner.* 69_7-8 (1984) 692-700.
- [24] Johnson G.K., H.E. Flotow, P.A.G. O'Hare, W.S. Wise. Thermodynamic studies of zeolites: heulandite. *Am. Miner.* 70_9-10 (1985) 1065-1071.
- [25] Drebuschak V.A., Naumov V.N., Nogteva V.V., Belitsky I.A., Paukov I.E. Low-temperature heat capacity of heulandite: comparison with clinoptilolite. *Thermochimica Acta*, 348:1-2 (2000) 33-40.
- [26] Белицкий И.А., Габуда С.П., Дребущак В.А., Наумов В.Н., Ногтева В.В. Теплоёмкость эдингтонита в интервале температур 5-316 К, энтропия и энтальпия при стандартных условиях. *Геохимия*. N2, (1984) 276-278.
- [27] Белицкий И.А., Габуда С.П., Кригер Ю.Г., Мороз Н.К., Наумов В.Н., Ногтева В.В., Панич А.М., Пауков И.Е. Структура и структурные превращения воды в цеолите. // Труды Института геологии и геофизики. Вып. 487. Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов (Отдельный оттиск). Новосибирск: Наука. 1981. С. 167-178.
- [28] Johnson G.K., H.E. Flotow, P.A.G. O'Hare and W.S. Wise. Thermodynamic studies of zeolites: natrolite, mesolite and scolecite. *Am. Miner.* 68_11-12 (1983) 1134-1145.
- [29] Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Серёткин Ю.В., Белицкий И.А. Термодинамические свойства и структура калийзамещённой формы натролита в области фазового перехода. *ЖФХ* 76:9 (2002) 1560-1564.
- [30] Пауков И.Е., Ковалевская Ю.А., Дребущак В.А., Серёткин Ю.В. Термодинамические свойства таллийзамещённой формы натролита. *ЖФХ* 79:12 (2005) 1-5.
- [31] Лагранж Ж. Аналитическая механика. (в 2-х томах) М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1950.
- [32] Зоммерфельд А. Дифференциальные уравнения в частных производных физики. М.: Изд. Иностранной литературы. 1950.

- [33] Pyda M., Bartkowiak M., Wunderlich B. Computation of Heat Capacities of Solids Using a General Tarasov Equation. *J. Therm. Anal. Cal.* 52_2 (1998) 631-656.
- [34] Judovits L., Wunderlich B. On the entropies of glassy and monoclinic selenium at 0 K. *J. Therm. Anal.* 30_4 (1985) 895-899.
- [35] Boldyreva, E.V., Drebushchak, V.A., Paukov, I.E., Kovalevskaya, Y.A., Drebushchak, T. N. DSC and adiabatic calorimetry study of the polymorphs of paracetamol. An old problem revisited // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. - Vol. 77. - P. 607-623.
- [36] Drebushchak V.A., Kovalevskaya Y.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V. Heat capacity of α -glycylglycine in a temperature range of 6 to 440 K. Comparison with glycines. *J. Therm. Anal. Cal.*, 85 (2006) 485-490.
- [37] Drebushchak V.A., Kovalevskaya Y.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V. Low-temperature heat capacity of diglycylglycine. Some summaries and forecasts for the heat capacity of amino acids and peptides. *J. Therm. Anal. Cal.* 93 (2008) 865–869.
- [38] Drebushchak V.A., Kovalevskaya Yu.A., Paukov I.E., Boldyreva E.V. Heat capacity of D- and DL-serine in a temperature range of 5.5 to 300 K. *J. Therm. Anal. Cal.*, 89:2 (2007) 649-654.
- [39] Колесник Е.Н., Горайнов С.В., Болдырева Е.В. Различное поведение кристаллов L- и DL-серина при высоких давлениях: фазовые переходы в L-серине и стабильность структуры DL-серина. Доклады АН, 2005, № 404, с. 61-64.

Содержание

Глава 1. Температурная зависимость колебательной теплоёмкости атомов в твёрдом теле	1
1.1. Эмпирический закон Дюлонга-Пти	1
1.2. Молекулярно-кинетическая теория	2
1.3. Модель Эйнштейна	5
1.4. Модель Борна-Кармана	8
1.5. Модель Дебая	13
1.6. Модель Тарасова	18
1.7. Модель Киффер	23
1.8. Фрактальная модель	28
1.9. Аморфные фазы и бозонный пик	31
Что необходимо усвоить из главы 1	35
Глава 2. Зависимость теплоёмкости от давления	39
2.1. Источник современных проблем: теория теплорода	39
2.2. Развитие теории и общепринятые модели зависимости теплоёмко-	40

сти от давления	
2.3. Термодинамический вывод соотношения между теплоёмкостью и давлением	48
2.4. Экспериментальная проверка новых термодинамических соотношений	52
2.5. Проблема противоречия между старым и новым термодинамическими соотношениями для зависимости теплоёмкости от давления	56
2.6 Эволюция представлений о зависимости теплоёмкости от давления	66
Что необходимо усвоить из главы 2	69
Глава 3. Дополнительные вклады в теплоёмкость твёрдого тела и факторы, влияющие на температурную зависимость твёрдых тел	70
3.1. Магнитный вклад в теплоёмкость	70
3.2. Электрическое диполь-дипольное взаимодействие	79
3.3. Вклад в теплоёмкость от электронов проводимости	85
3.4. Аномалия Шоттки и эффект влияния сорта атома	89
3.5. Разница между изохорической и изобарической теплоёмкостями	94
3.6. Связь между теплоёмкостью и коэффициентом термического расширения	96
Что необходимо усвоить из главы 3	103
Глава 4. Математические приёмы в теориях теплоёмкости твёрдых тел	106
4.1. Развитие модели Дебая в атомистическом направлении. Комбинация вкладов Дебая и Эйнштейна	106
4.2. Характеристические частоты колебаний атомов в твёрдом теле	112
4.3. Разделение частот колебаний всей кристаллической структуры (Θ_D) как целого и отдельных атомов (Θ_E): $\Theta_D > \Theta_E$.	116
4.4. Суммирование и интегрирование в моделях теплоёмкости	125
4.5. Разделение частот колебаний всей кристаллической структуры (Θ_D) как целого и отдельных атомов (Θ_E): $\Theta_D < \Theta_E$. Теплоёмкость органических молекулярных кристаллов.	129
Что необходимо усвоить из главы 4	137
Литература	139