

01;06

Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур

© В.М. Кузнецов, В.И. Хромов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Россия
e-mail: vikhromov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 июля 2007 г. В окончательной редакции 10 января 2008 г.)

Традиционная теория теплоемкости Дебая с одним свободным параметром — характеристической температурой θ_D — распространяется на фрактальные пространства с учетом еще двух содержащихся в ней „скрытых“ параметров — размерности d_f фонованного спектра и размерности d , определяющей геометрию каркаса исследуемой структуры. В классическом варианте дебаевской теории $d_f = d = 3$. В рассматриваемом случае эти параметры могут принимать произвольные значения, в том числе и дробные, что характерно для таких материалов, как полимеры, коллоидные агрегаты, различные пористые и наноструктуры, а также материалы сложного химического состава. Тем самым применение фрактального подхода позволяет существенно расширить класс материалов, теплоемкость которых описывается континуальным приближением Дебая.

PACS: 65.80.+n, 61.43.Nv

Введение

Любой физический объект характеризуется определенной геометрической размерностью, которая в евклидовой геометрии, повсеместно применяемой в естественных науках, принимает только целочисленные значения. Так, любая гладкая (дифференцируемая) кривая является одномерным, поверхность — двумерным, а объемная фигура — трехмерным объектом. Их пространственные размерности принимают целочисленные значения $d = 1, 2, 3$ соответственно. Интуитивно такие размерности кажутся очевидными и даже единственно возможными.

Однако большинство природных объектов имеет неправильные, изломанные, так называемые фрактальные формы (в математике такие формы описываются непрерывными, но недифференцируемыми функциями). К ним относятся контуры берегов озер, рек и морей, формы облаков, рельеф различных поверхностей, в том числе поверхности Земли, структуры галактик и их скоплений и др., а также практически все материалы (за исключением монокристаллов), поскольку они в том или ином смысле являются неупорядоченными [1]. Внутреннее строение этих объектов можно описать, пользуясь представлениями о процессах случайного роста, таких как полимеризация, агрегация коллоидов и т. д. Соответственно такие случайные структуры, как полимеры, коллоидные агрегаты, перколяционные кластеры, а также грубые поверхности и пористые материалы, могут быть исследованы с помощью фрактальной геометрии [2].

Теплоемкость фрактальных макро- и микроструктур

Рассмотрим сначала модельные фрактальные структуры типа коллоидных агрегатов, процедура образования которых состоит в следующем (рис. 1).

Берется частица (атом, молекула) радиуса R и к ней по углам шестиугольника присоединяется еще шесть таких же частиц. Затем получившийся блок „размножается“ подсоединением целиком к своим крайним периферийным атомам. Нетрудно убедиться, что в n -ом поколении агрегат содержит 7^n частиц и имеет радиус $3^n R$, а его фрактальная размерность $d = \ln 7 / \ln 3 = 1.77$ [1].

Чтобы определить решеточную теплоемкость подобных структур, необходимо обобщить закон Дебая на произвольную дробную размерность прямого и обратного пространства. Для этой цели нужно, прежде всего, определить функциональный вид плотности фонованного спектра. Поскольку обычное соотношение евклидовой геометрии для альтернативной оценки линейной протяженности, когда длина $L \sim$ площади $S^{1/2} \sim$ объему $V^{1/3}$

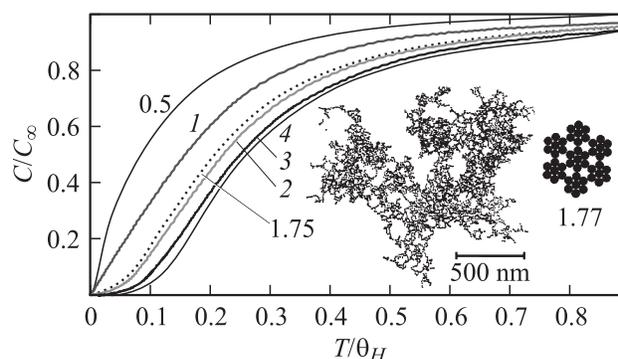


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры для структур с различной топологической и фрактальной размерностью (соответствующие значения обозначены цифрами с указателями). Пунктирная кривая с обозначением 1.75 — фрактальный кластер золота, полученный при восстановлении NaAuCl_4 нитратом натрия в присутствии раствора пиридина [4]. На вставках: в центре кластер золота из [4], справа — модельный кластер с размерностью $d \approx d_f = 1.77$. C_∞ — величина классической теплоемкости по Дюлонгу и Пти.

более не имеет места, необходимо принять, что фрактальная мера $M \sim L^{d_f}$, а показатель d_f может быть дробным.

Будем решать задачу в дебаевском приближении, в котором имеет место линейный дисперсионный закон $\omega = vk$ (ω — частота, $v = \text{const}$ — скорость звука). Кроме того, в этом приближении в k -пространстве волновых векторов вместо зоны Бриллюэна берется сфера эквивалентного объема [3]. Если фрактальная структура состоит из N частиц ($N = \mathcal{N}\mu$, где \mathcal{N} — число молекул, μ — число атомов в молекуле), их плотность в единице меры равна $n = N/L^d$, а число колебательных мод и плотность состояний в единице меры

$$n = B\omega^{d_f}, \quad g(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = Bd_f\omega^{d_f-1}. \quad (1)$$

Заметим, что для определения внутренней энергии исследуемого объекта и его теплоемкости нет необходимости раскрывать структуру коэффициента B , в которую обычно входят скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн, число поляризации, топологические признаки окружающего пространства, связанные, например, с наличием фракталов [2], и т.д. Поскольку независимо от значения d_f число степеней свободы атомов в единице меры равно $3n$, для плотности состояний можно получить

$$3n = \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega)d\omega, \quad g(\omega) = \frac{3nd_f\omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f}}, \quad (2)$$

где ω_{\max} — усредненное по продольным и поперечным колебаниям максимальное значение частоты.

Отметим, что в континуальных моделях структура фонного спектра отличается от реально существующей в материалах, но эквивалентна ей по суммарному вкладу в теплоемкость. В этом смысле представление (1), (2) является более общим по сравнению, например, с теорией Эйнштейна, где спектр заменяется одной частотой, или классическим вариантом теории Дебая с размерностью спектра $d_f = 3$.

Следуя обычному способу получения выражения внутренней энергии U кристалла в случае $d_f = 3$ [3], с учетом выражения (2) (d_f — произвольная величина) будем иметь

$$U = U_0 + \frac{3d_f n}{\omega_{\max}^{d_f}} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega^{d_f}}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \\ = U_0 + \frac{3d_f n k_B T^{d_f+1}}{\theta_H^{d_f}} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^{d_f}}{e^x - 1} dx, \quad (3)$$

где

$$U_0 = \frac{3}{2} \frac{d_f n \hbar \omega_{\max}}{(d_f + 1)}, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T} = \frac{\theta_H}{T}, \quad (4)$$

U_0 — нулевая энергия; θ_H — характеристическая температура, k_B — постоянная Больцмана.

Для теплоемкости соответственно получим

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3d_f n k_B \left(\frac{T}{\theta_H} \right)^{d_f} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (5)$$

При низких температурах $T \rightarrow 0$ выражение (5) принимает вид

$$C = 3d_f n k_B \left(\frac{T}{\theta_H} \right)^{d_f} D_{d_f}(x_{\max} \rightarrow \infty), \quad (6)$$

где интегралы

$$D_{d_f} = \int_0^{\infty} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7)$$

при различных d_f являются постоянными числами, например, $D_3 = 4\pi^4/15 = 25.976$, $D_{2.5} = 13.106$, $D_{1.5} = 4.458$ и т.д.

Таким образом, в общем случае теплоемкость не обязательно следует дебаевскому закону $C \sim T^3$ даже при $T \rightarrow 0$.

Выражения (3)–(5) переходят в известные формулы для расчета внутренней энергии и теплоемкости кристаллических образцов не только для значений показателя размерности $d = d_f = 3$ (закон Дебая), но и в линейном $d = d_f = 1$ и плоском случае $d = d_f = 2$, а при $T \gg \theta_H$ — в закон Дюлонга и Пти. Соответствующие температурные зависимости для различных значений d_f приведены на рис. 1, в том числе для модельного и реально выращенного в растворе фрактального кластера Au [4], если для оценок принять, что значения d и d_f в каждой из этих структур совпадают.

Теплоемкость фрактальных наноструктур

Известно, что при переходе к наномасштабу при одном и том же химическом составе вещества наблюдается изменение практически всех его физико-химических свойств. Это происходит всякий раз, когда размер образца сравнивается или становится меньше некоторого характерного масштаба проявления квантовых свойств, связанных, например, с размером доменов в ферромагнетиках, длиной когерентности куперовских пар в сверхпроводниках, размером экситона Ванье–Мотта в полупроводниках и т.д.

В рассматриваемом случае границей влияния служит лимитируемая размером нанобъекта L_N длина волны $\lambda_{\max} \sim L_N$, „обрезающая“ длинноволновую часть функции $g(\omega)$. Изменяется также спектральная размерность образца d_f , влияющая на его физико-химические характеристики. С точки зрения евклидовой геометрии это влияние обычно связывают с атомами, находящимися на поверхности нанобъекта. В массивных образцах оно пренебрежимо мало.

В макро- и даже микромасштабах L_m длина волны $\lambda_{\max} \sim L_m$ обычно находится за пределами влияния реального фононного спектра. В длинноволновых колебаниях практически нет энергии, поэтому можно пользоваться моделью бесконечного по спектру длин волн кристалла [5].

Плотность фононного спектра в наноструктурах, в отличие от выражения (2), имеет вид

$$g(\omega) = \frac{3nd_f\omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}}, \quad (8)$$

здесь ω_{\min} — частота, соответствующая максимальной длине волны λ_{\max} .

В связи с влиянием размера нанобъекта на нижнюю границу его фононного спектра наименьшей частоте колебаний ω_{\min} целесообразно поставить в соответствие температуру $\theta_N = \hbar\omega_{\min}/k_B$ независимо от того, является объект фрактальным, или нет [6]. Таким образом, у нанобъекта в отличие от бесконечного по спектру длин волн кристалла теплоемкость зависит от двух характерных температур — θ_H и температуры θ_N , соответствующей наибольшей длине волны колебаний $\lambda_{\max} = 2\pi v/\omega_{\min}$.

Для внутренней энергии фрактальной наноструктуры, учитывая выражение (3), можно получить

$$U = U_0 + \frac{3d_fnk_B T}{\left(\frac{\theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f}}{e^x - 1} dx, \quad (9)$$

а теплоемкости

$$C = \frac{3d_fnk_B}{\left(\frac{\theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (10)$$

где $x_{\min} = \theta_N/T$. При $x_{\min} = 0$ выражения (9) и (10) переходят в (3) и (5) соответственно.

Заметим, что у одинаковых по химическому составу материалов с различной пространственной размерностью фононного спектра, или имеющих наноразмеры, параметры кристаллической решетки и значения температуры θ_H могут различаться. Изменения этих величин (если они известны) легко могут быть учтены в полученных формулах для внутренней энергии и теплоемкости (9), (10), поскольку входят в них параметрически. Однако следует иметь в виду, что в континуальных моделях не учитывается дисперсия скорости звука. Поэтому частота ω_{\max} является осредненной величиной, не связанной однозначно с параметрами решетки, а ω_{\min} — соответственно с размером наночастицы.

При исследовании теплоемкости нанобъектов часто используется подход, основанный на евклидовых представлениях о геометрической форме этих структур, например, частица считается сферической или прямоугольной, что не всегда достаточно обосновано. Теплоемкость определяется суперпозицией выражений типа (5) с целочисленными размерностями d_f и разными весовыми коэффициентами [7].

С точки зрения евклидовой геометрии, уменьшение размера ведет к относительному увеличению доли атомов, находящихся на поверхности частиц и их вклада в теплоемкость. Но соответствующая перестройка фононного спектра при переходе к наномасштабу может быть представлена и как процесс изменения фрактальной размерности d_f , тем более что во многих неупорядоченных материалах (например, аморфных) наблюдается избыточная, по сравнению с дебаевской, плотность колебательных состояний. При этом теплоемкость может увеличиваться особенно при низких температурах $T \ll \theta_H$, что отмечено в [7].

Таким образом, при переходе к наномасштабу возникают факторы, ведущие как к уменьшению, так и увеличению значения решеточной теплоемкости, причем второй фактор, как правило преобладает.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости наночастиц Pd, полученные путем конденсации паров, и массивного образца Pd, приведенные в [7], а также их сравнение с предлагаемой теоретической моделью (9), (10). Учет влияния электронной части теплоемкости $C_e \sim \gamma T$ на общую измеряемую величину C в этих экспериментах не вызывал затруднений, поскольку коэффициент γ был одинаковым как для наночастиц Pd, так и для массивных образцов [7].

Как и следовало ожидать, при сравнении расчетных и экспериментальных данных для массивного образца Pd значения параметров d_f и θ_N , изначально предполагаемые неизвестными, в процессе расчета привели к величинам $d_f = 3$ и $\theta_N = 0$. Фиксация нижнего предела интегрирования в (10) последовательностью значений $\theta_N = 1, 2, 3 \text{ К}, \dots$ формально соответствует процессу „дробления“ исходного образца. Результаты расчетов по этой процедуре, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что параметры d_f и θ_H массивного образца начинают меняться при $\theta_N \geq 10 \text{ К}$. Этой температуре

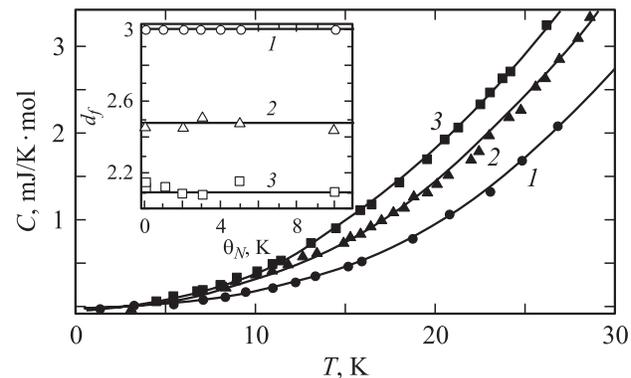


Рис. 2. Решеточная теплоемкость различных образцов Pd: массивного (кривая 1) $d_f = 3.0$, $\theta_H = 272 \text{ К}$, $\theta_N = 0$, и наночастиц с диаметрами: $D_1 = 6.6 \text{ нм}$ (кривая 2), $d_f = 2.45$, $\theta_H = 268 \text{ К}$, $\theta_N \approx 5 \text{ К}$; $D_2 = 3.0 \text{ нм}$ (кривая 3), $d_f = 2.1$, $\theta_H = 263 \text{ К}$, $\theta_N = 10 \text{ К}$. Сплошные кривые — теоретический расчет. На вставке демонстрируется характерная „чувствительность“ параметра d_f к изменению температуры θ_N .

и табличному значению скорости звука в Pd соответствует нанообъект с размером $D_m = \frac{\lambda_{\max}}{2} = \frac{\pi h V}{k_B \theta_N} \approx 5 \text{ nm}$.

Таким образом, по совокупности значений θ_N , d_f и θ_H , определяемых с помощью соотношения (10) и экспериментальной зависимости $C(T)$, можно судить о различных свойствах нанообъектов, получаемых из одного и того же вещества, но различающихся технологией приготовления (рис. 2).

Для установления соответствия экспериментальных значений $C(T)$ с теоретическими в данной работе использовался нелинейный метод наименьших квадратов [8] с оптимизацией параметров θ_H , θ_N , d_f , задаваемых в начале расчета с известной степенью произвола. Наилучшее соответствие теоретических (5), (10) и экспериментальных результатов достигалось при минимизации квадратичного функционала

$$x^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[C_i(\text{exp}) - C(\theta_H, d_f, \theta_N, T_i)]^2}{\sigma_i^2}, \quad (11)$$

где $C_i(\text{exp})$ — значения экспериментально определенной зависимости теплоемкости в i -й температурной точке наблюдения T_i ; σ_i — дисперсия экспериментальной погрешности в i -й точке, устанавливаемая по экспериментальным данным авторов работ (см. соответствующие ссылки), либо назначаемая в долях $C_i(\text{exp})$ из условий соответствия (11) статистическому критерию χ^2 [8]. В качестве процедуры оптимизации использовалась стандартная функция Minimize математического пакета MathCad, встроенная в алгоритм поиска минимума функционала χ^2 . Для вычисления погрешностей параметров использовался метод ковариационной матрицы, полученной дифференцированием χ^2 по искомым параметрам с последующим ее обращением.

Характеристическая температура θ_H в выражениях (5), (10) является аналогом температуры Дебая θ_D в трехмерном континууме ($d_f = d = 3$).

Заметим, что в рассматриваемой континуальной модели показатель d_f , если он не задан заранее, как в модели Дебая ($d_f = 3$), формально является свободным параметром и определяется в результате расчета с различной степенью точности, зависящей от качества эксперимента, с которым сравнивается модель.

Из выражения (2) для плотности фононного спектра $g(\omega)$ следует, что показатель d_f связан с направленностью сил взаимодействия между атомами или молекулами, а также с допускаемым размером каркаса вкладом в теплоемкость тех или иных участков фононного спектра. Что касается температуры θ_H , то ее величина характеризует в большей степени силу связей между атомами, составляющими структуру. По мнению авторов работы [9], по зависимости $\theta_H = \theta_H(T)$ можно делать выводы о характере взаимодействия структурных элементов решетки, ее упругих постоянных, а также об истинном спектре решетки. То же можно сказать и о зависимости $d_f = d_f(T)$, получаемой приравнением расчетных (5) и экспериментальных значений $C(T)$ при

различных температурах T . Тем самым в рассматриваемой „фрактальной“ модели (5) параметры d_f и θ_H дополняют друг друга, представляя различные аспекты температурного „дыхания“ фононного спектра.

В заключении раздела заметим, что применительно к теории Дебая многопараметрические модели разрабатывались и ранее [9,10] путем введения нескольких характеристических температур для различных интервалов фононного спектра и пространств с фиксированными топологическими размерностями $d = d_f = 1, 2, 3$. При этом, как правило, каждая модель по критерию соответствия с результатами измерений решеточной теплоемкости имела ограничение применимости как по типам рассматриваемых материалов, так и значениям температурных интервалов $T \ll \theta_H$, $T \geq \theta_H$. Модель (3)–(5), предлагаемая в данной работе, таких ограничений фактически не имеет.

Теплоемкость евклидовых структур с фрактальным фононным спектром

Обратимся теперь к исследованию структур с топологической размерностью каркаса $d = 3$ и некоторой достаточно произвольной размерностью фононного спектра d_f .

Известно, что формула Дебая, соответствующая значению $d = d_f = 3$ в (5), хорошо передает зависимость $C(T)$ для тел с простыми кристаллическими решетками, спектр колебаний которых достаточно равномерно распределен в трехмерном континууме. Но, как отмечено в [5,10], она совершенно неприменима к структурам „слоистого“ или „цепочечного типа“, когда взаимодействие внутри каждого атомного слоя или атомной цепочки за счет направленных ковалентных или ионно-ковалентных связей значительно превышает взаимодействие за счет ненаправленных ионных или металлических связей между различными атомными слоями или цепочками. Таким образом, пространственные размерности самого образца и принадлежащего ему фононного спектра могут сильно различаться.

Рассмотрим, например, образец графита прямоугольной формы ($d = 3$), который по направленности силовых связей, определяющих взаимодействие атомов, имеет „слоистую“ структуру, что заметно, в частности, по следу, оставляемому графитовым карандашом на бумаге. Фактически такой образец напоминает колоду игральные карты, легко проскальзывающих друг относительно друга. Если считать, что взаимодействие между слоями полностью отсутствует, то структуру фононного спектра такого образца можно моделировать выражением (5) при $d = 2$ и $d_f \leq 2$ для отдельных плоских слоев.

Однако реально между слоями есть некоторое взаимодействие, которое необходимо учитывать. Учет этого взаимодействия можно интерпретировать как перестройку фононного спектра с изменением фрактальной размерности d_f , что полностью подтверждается результатами расчетов и их сопоставлением с экспериментальными данными (рис. 3). Действительно, при низких

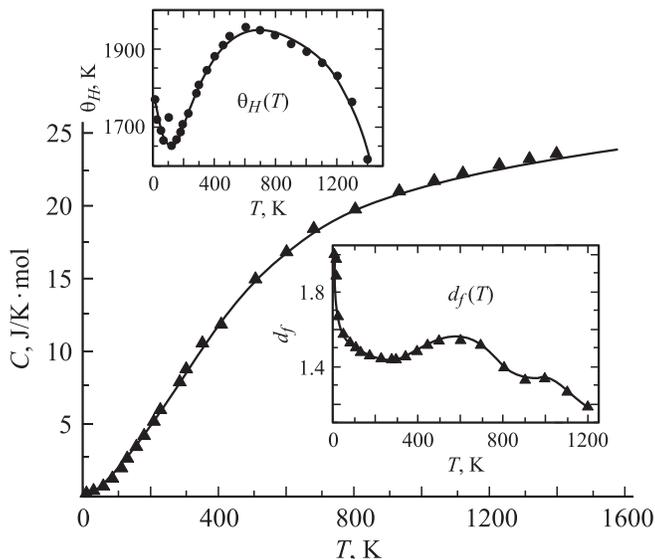


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости природного графита: \blacktriangle — экспериментальные точки [9]; сплошная линия — расчет по (5) ($\theta_H = 1900$ K, $d_f = 1.5$ — средние значения по интервалу изменения T). На вставках — температурные зависимости характеристической температуры θ_H (вверху) и размерности d_f (внизу справа).

температурах $T \ll \theta_H$ возбуждены в основном длинноволновые колебания, распространяющиеся по всему объему образца, и при этом размерность $d_f > 2$. При повышении температуры все большую роль начинают играть колебания, возбуждаемые внутри слоев плоской решетки графита. Однако, как показывает реальная структура фононного спектра графита [9], даже при относительно высоких температурах его высокочастотная часть ($\nu \geq 4.5 \cdot 10^{13}$ Hz) не является преобладающей, и осредненная по всему температурному интервалу размерность спектра оказывается равной $d_f = 1.5$.

К „депочечным“ образованиям относят полимероподобные структуры, в том числе силикатные стекла и ряд других материалов [10]. Эффективная фрактальная размерность фононных спектров подобных структур $d_f \geq 1$.

На рис. 4 приведены результаты сравнения экспериментальных значений теплоемкости различных химических соединений [10], а также сурьмы, селена и алмаза [9] с расчетной моделью (5) в температурном диапазоне вплоть до границ влияния ангармоничности колебаний, свидетельствующие об универсальных возможностях ее применения. При этом обработка экспериментальных данных теплоемкости алмаза [9] по классической дебаевской модели ($d_f = 3$) и по „фрактальной“ модели (5) без этого ограничения показала, что по критерию χ^2 лучшее соответствие с экспериментом в температурном интервале $10 \leq T \leq 700$ K наблюдается при $d_f = 3.3$. По-видимому, это связано с наличием аномального пика в фононном спектре алмаза на границе зоны Бриллюэна.

На рис. 5 представлены результаты измерений теплоемкости белого олова, демонстрирующие непримени-

мость дебаевского приближения (кривая 3). Известно, что эквивалентная этому приближению температура Дебая изменяется в полтора раза на интервале температур ~ 10 K.

Для описания температурной зависимости теплоемкости решетки белого олова была разработана достаточно сложная динамическая модель [11] в рамках борн–кармановской схемы с использованием всех силовых постоянных, входящих в динамическую матрицу для первых трех координационных сфер и с учетом взаимодействия еще с тремя последующими сферами. Полученная из этой модели функция $g(\omega)$ и рассчитанная по ней зависимость $C(T)$ практически совпали с экспериментальной вплоть до границ влияния ангармоничности колебаний решетки. Как видно из представленных на рис. 5 данных, результаты, полученные по существенно более

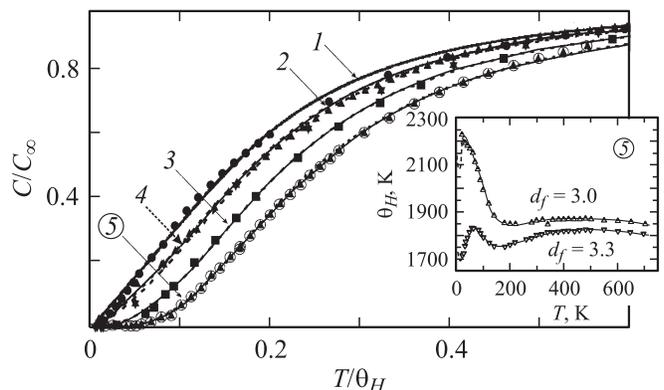


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости различных веществ и параметра θ_H : 1 — SiO_2 (кварцевое стекло) — $\theta_H = 1490$ K, $d_f = 1.05$; 2 — CdSnAs_2 $\theta_H = 360$ K, $d_f = 1.3$; 3 — Sb $\theta_H = 218$ K, $d_f = 2$; 4 — Se $\theta_H = 310$ K, $d_f = 1.3$; 5 — C (алмаз) $\theta_H = 1805$ K, $d_f = 3.3$. Линии (пунктирная для Se и сплошные для остальных веществ) — расчетные функции по (5). Символы \bullet , \blacktriangle , \blacklozenge , \blacksquare , \blacktriangleleft — экспериментальные данные [9,10].

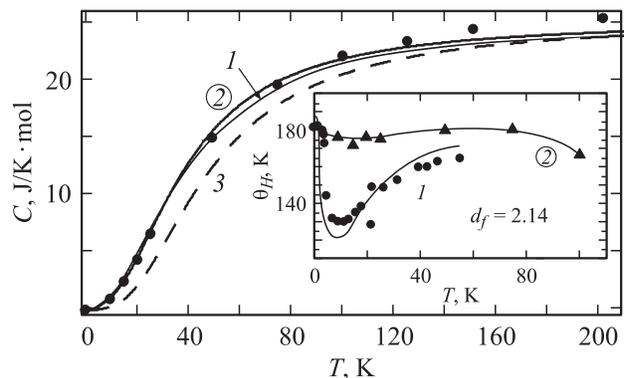


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ для белого олова: кривая 1 — расчетные данные по динамической модели [11]; 2 — расчетные данные по „фрактальной“ модели (5); 3 — дебаевское приближение при $\theta_D = 200$ K. Символы \bullet — экспериментальные точки [11]; \blacktriangle — точки на зависимости $\theta_H(T)$ по тем же экспериментальным данным.

простой „фрактальной“ модели (5), по крайней мере, не хуже полученных в [11]. Это обусловлено, главным образом, тем, что характеристическая температура θ_H в области $T \ll \theta_H$ изменяется существенно меньше, чем дебаевская θ_D (см. вставку на рис. 5).

Заключение

1. Континуальное приближение Дебая квантовой теории теплоемкости твердых тел обобщено на фононные спектры с дробными размерностями волнового пространства, характерные для фрактальных кристаллических и аморфных структур, включая наномасштабные объекты (фрактальные кластеры, разветвленные полимеры, нанопорошки и т.д.). Для расчета теплоемкости нанообъектов вводится дополнительный параметр $\theta_N = \hbar\omega_{\min}/k_B$, регулируемый размером наноструктуры.

2. Континуальная модель (3)–(5) применима в малоисследованной области изменения $C(T)$, относящейся к объектам с размерностью фононного спектра $d_f < 1$ (см. рис. 1). При этом кандидатами на роль соответствующих материалов могут быть рыхлые фрактальные структуры с низкочастотной расходимостью плотности колебательных мод [12].

3. Предлагаемое обобщение континуальной модели квантовой теории теплоемкости Дебая может быть использовано также в мессбауэровской спектроскопии при анализе температурной зависимости фактора Дебая–Валлера (вероятности эффекта Мессбауэра), при определении температурного релятивистского сдвига линий резонансного поглощения гамма-квантов, интенсивности рассеяния рентгеновского излучения и тепловых нейтронов, а также для получения аналитических выражений термодинамических потенциалов с произвольным значением показателя размерности d_f .

4. Показано, что при оптимизации по критерию χ^2 параметров d_f , θ_H , θ_N в модельных функциях (5) и (10) расчетные и экспериментальные значения теплоемкости практически совпадают для самых различных материалов как в области низких $T \ll \theta_H$, так и высоких температур $T \geq \theta_H$.

Список литературы

- [1] Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: ИКИ, 2002. С. 16. (Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. Freeman, San Francisco, 1982).
- [2] Alexander S., Laermans C., Orbach R., and Rosenberg H.M. // Phys. Rev. B28, 1983. P. 4615.
- [3] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [4] Weitz D.A., Hung J.S. // J. Aggregation Gelation / Ed. by F. Family and D.P. Landau. North Holland, Amsterdam, 1984. P. 19–28.
- [5] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 217 с.
- [6] Кузнецов В.М. Концепции мироздания в современной физике. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. 67 с.
- [7] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 219 с.
- [8] Живописцев А.Ф., Иванов В.А. Регрессионный анализ в экспериментальной физике. М.: Изд-во Московского ун-та, 1995. С. 15.
- [9] Вундерlich Б., Бауэр Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 104 с. Wunderlich B., Bauer H. Heat Capacities of Linear High Polymers. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer-Verlag, 1970.
- [10] Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
- [11] Бровман Е.Г., Каган Ю. // ФТТ. 1960. Т. 8. Вып. 5. С. 1402.
- [12] Уэбман И. // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. 488 с.