

Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,
Махачкала, Россия

E-mail: danterm@dinet.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 9 апреля 2002 г.)

Получены уравнения, которым должна следовать зависимость температуры Дебая от температуры $(\Theta(T))$, чтобы вычисляемые на ее основе термодинамические функции удовлетворяли как третьему началу термодинамики, так и закону о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Получено общее выражение для функции $\Theta(T)$, которое удовлетворяет данным термодинамическим закономерностям.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33301).

В традиционной теории Дебая [1–6] интегрирование по частоте производится от нуля до величины ω_D , которую называют частотой Дебая. Предполагая, что ω_D не зависит от температуры (T) , выражения для свободной энергии (F_D) , энтропии (S_D) и изохорной теплоемкости (C_D) трехмерного кристалла получают в виде [1–6]

$$F_D/3N_A n_i k_b = 3\Theta/8 + T \ln[1 - \exp(-\Theta/T)] - (T/3)D_3(\Theta/T),$$

$$S_D/3N_A n_i k_b = -\ln[1 - \exp(-\Theta/T)] + (4/3)D_3(\Theta/T),$$

$$C_D/3N_A n_i k_b = 4D_3(\Theta/T) - 3(\Theta/T)/[\exp(\Theta/T) - 1]. \quad (1)$$

Здесь N_A — число Авогадро, n_i — число ионов в молекуле, $\Theta = \hbar\omega_D/k_b$ — температура Дебая, \hbar и k_b — постоянные Планка и Больцмана, $D_n(x)$ — функция Дебая для n -мерного кристалла, имеющая следующий вид:

$$D_n(x) = (n/x^n) \int_0^x \{t^n [\exp(t) - 1]\} dt. \quad (2)$$

Вместе с тем у некоторых веществ обнаруживается зависимость параметра Θ от температуры. Если принять во внимание наличие такой зависимости, то выражения для энтропии изохорной теплоемкости будут содержать производные от функции $\Theta(T)$ и иметь вид

$$S/3N_A n_i k_b = S_D/3N_A n_i k_b - [3/8 + (T/\Theta)D_3(\Theta/T)](d\Theta/dT)_v, \quad (3)$$

$$C/3N_A n_i k_b = (C_D/3N_A n_i k_b)[1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]^2 - [3/8 + (T/\Theta)D_3(\Theta/T)]T (d^2\Theta/dT^2)_v. \quad (4)$$

При низких температурах $(T \ll \Theta(T))$ функции (3) и (4) должны удовлетворять третьему началу термодинамики, которое в формулировке Планка [2,6] записывается в виде

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} S/3N_A n_i k_b = 0, \quad \lim_{T/\Theta \rightarrow 0} C/3N_A n_i k_b = 0. \quad (5)$$

При высоких температурах $(T \gg \Theta(T))$ функция (4) должна удовлетворять классическому закону о равномерном распределении энергии по степеням свободы [2,6], частным случаем которого является закон Дюлонга–Пти [1–6]

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow 0} C/3N_A n_i k_b = 1. \quad (6)$$

Граничные условия (5) и (6) накладывают определенные требования к зависимости $\Theta(T)$ в уравнениях (3) и (4). Используя для области низких температур $(T \ll \Theta(T))$ представление функции Дебая в виде [1–6]: $D_3(\Theta/T) \cong (\pi^4/5)[T/\Theta(T)]^3$, преобразуем (3) и (4) следующим образом:

$$(S/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} \cong (S_D/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} - (3/8)(d\Theta/dT)_v, \quad (7)$$

$$(C/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} \cong (C_D/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} \times [1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]^2 - (3/8)T (d^2\Theta/dT^2)_v. \quad (8)$$

Здесь введены обозначения функций, которые обычно и используются для определения $\Theta(T)$ при низких температурах [1–6]

$$(S_D/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/15)[T/\Theta(T)]^3,$$

$$(C_D/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} \cong (4\pi^4/5)[T/\Theta(T)]^3. \quad (9)$$

Легко видеть, что для выполнения третьего начала термодинамики (5) функция $\Theta(T)$ при $T \rightarrow 0$ К не должна содержать линейных по T членов. На это указывали еще Борн и Карман [1], и этого же придерживались в работах [3,5,7].

Примем для зависимости $\Theta(T)$ при $T \ll \Theta_0$ формулу вида

$$\Theta(T)_{\text{low}} \cong \Theta_0 [1 - \chi(T/\Theta_0)^k], \quad (10)$$

где $\Theta_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Theta(T)$ при $T \rightarrow 0$ К. Данная зависимость обобщает выражения для $\Theta(T)_{\text{low}}$, предложенные в [1,3,5,7], и переходит в них при $k = 2$. Множитель χ определяется в результате расчета функции $\Theta(T)_{\text{low}}$.

Учитывая, что (10) обычно получают при $T \ll \Theta_0$ как разложение по степеням малости величины

$\chi(T/\Theta_0)^k \ll 1$, для функции $\Theta(T)_{\text{low}}$ можно также принять

$$\Theta(T)_{\text{low}} \cong \Theta_0 \exp[-\chi(T/\Theta_0)^k]. \quad (11)$$

Подставляя (11) (или (10)) в (7) и (8) при $T \ll \Theta_0$, легко получить

$$\begin{aligned} (S/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} &\cong (4\pi^4/15)(T/\Theta_0)^3 + (3/8)k\chi(T/\Theta_0)^{k-1}, \\ (C/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} &\cong (4\pi^4/5)(T/\Theta_0)^3 \\ &+ (3/8)k(k-1)\chi(T/\Theta_0)^{k-1}. \quad (12) \end{aligned}$$

Из (12) видно, что, если $k = 1$ (как это допускалось в [8,9]), нарушается третье начало термодинамики (5). Если взять $k = 2$ (как это получалось в [1,3,5,7]), то из (12) следует, что решеточная энтропия и теплоемкость кристаллов при низких температурах изменяются по линейному закону $S, C \sim T$. Это противоречит эксперименту и делает некорректным экспериментальное определение электронного вклада в теплоемкость, который предполагается доминирующим (из-за линейной по T зависимости) над решеточным при $T \rightarrow 0$ К (см., например, работы [1–6,8,9]). Если взять $k = 3$, то получим $S, C \sim T^2$. Это также противоречит опытным данным о кубической зависимости от T решеточной теплоемкости трехмерных кристаллов при $T \rightarrow 0$ К.

При $K = 4$ зависимость в (12) будет соответствовать экспериментальной, но вычисление величины Θ_0 необходимо будет производить уже не из (9), а из выражения, которое следует из формулы (12):

$$(C/3N_A n_i k_b)_{\text{low}} \cong [(4\pi^4/5) + (9/2)\chi] (T/\Theta_0)^3.$$

Это приведет к поправке в рассчитанную из (9) температуру Дебая

$$\Theta_0 = \Theta_0^s [1 + (45\chi/8\pi^4)]^{1/3}, \quad (13)$$

где Θ_0^s — это величина, определенная из экспериментальных значений теплоемкости без учета зависимости $\Theta(T)_{\text{low}}$; т.е. Θ_0^s рассчитывается непосредственно из (9).

Отметим, что некоторые авторы использовали для восстановления функции $\Theta(T)_{\text{low}}$ методы, исходя из которых получали $\chi < 0$ при $k = 2$ (см., например, главу 4 в [3], где это получено для свинца). Такой подход не вполне корректен. Если допустить возможность $\chi < 0$ при $k = 2$, то из (12) следует наличие минимумов на зависимостях $S(T)_{\text{low}}$ и $C(T)_{\text{low}}$. Причем величины функций в точках минимумов при $1 < k < 3$ лежат в отрицательной области значений. Именно поэтому для (10) и (11) необходимо принять: $\chi \geq 0, k \geq 4$.

При высоких температурах ($T \gg \Theta(T)$) функцию Дебая можно представить в виде [1–6]

$$D_3(\Theta/T) \cong 1 - (3/8)(\Theta/T) + (1/20)(\Theta/T)^2.$$

Тогда (4) можно преобразовать в выражение

$$\begin{aligned} (C/3N_A n_i k_b)_{\text{high}} &\cong [1 - (1/20)(\Theta/T)^2] \\ &\times [1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]^2 - (T^2/\Theta) (d^2\Theta/dT^2)_v. \quad (14) \end{aligned}$$

Высокотемпературное поведение функции $\Theta(T)$ обычно оценивают, приравнявая полученную в эксперименте зависимость $(C(T)/3N_A n_i k_b)_{\text{high}}$ к выражению $\{1 - (1/20)[\Theta(T)/T^2]\}$ (см. [1–6]). Таким образом, игнорируется вклад как от первой, так и от второй производных функции $\Theta(T)$ в решеточную теплоемкость кристалла при $T \gg \Theta(T)$.

Из (6) и (14) легко получить дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция $\Theta(T)$ при $[T/\Theta(T)] \rightarrow \infty$

$$T (d^2\Theta/dT^2)_v - (T/\Theta)[(d\Theta/dT)_v]^2 + 2(d\Theta/dT)_v = 0. \quad (15)$$

Тривиальным решением данного уравнения является независимая от T постоянная величина Θ_∞ . В общем же случае уравнению (15) удовлетворяет функция вида

$$\Theta(T)_{\text{high}} = \Theta_\infty \exp(-\alpha\Theta_\infty/T),$$

где $\Theta_\infty = \lim \Theta(T)$ при $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$, причем величина α представляет собой подгоночный параметр, задающий скорость роста функции $\Theta(T)_{\text{high}}$ при $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$.

Объединяя низкотемпературную ветвь (11) с высокотемпературной функцию $\Theta(T)$ на всем температурном интервале можно представить в виде

$$\Theta(T) = \Theta_0 \exp[-\chi(T/\Theta_0)^k] + \Theta_\infty \exp(-\alpha\Theta_\infty/T). \quad (16)$$

Таким образом, функция $\Theta(T)$ плавно спадает от Θ_0 (при $T = 0$ К) до минимума, а потом возрастает, стремясь при $T \rightarrow \infty$ к асимптотическому значению Θ_∞ . Для вычисления $\Theta(T)$ необходимо определить пять параметров: $\Theta_0, \chi, k, \Theta_\infty, \alpha$. При этом функция $\Theta(T)$ не будет приводить к результатам, противоречащим законам термодинамики.

Для простых одноатомных ($n_i = 1$) n -мерных кристаллов функцию $\Theta(T)$ можно определить по разработанной в [7] методике, если известны параметры межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса,

$$\varphi(r) = [\varepsilon/(b-a)] \{a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a\}. \quad (17)$$

Здесь ε и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала, c — расстояние между центрами ближайших атомов в n -мерном кристалле.

Рассмотрим трехатомную модель кристалла, предложенную еще Я.И. Френкелем [10]. Пусть крайние атомы фиксированы на расстоянии $2c$ друг от друга, а центральный атом колеблется в потенциальной яме, образованной „центральными ветвями“ парных потенциалов взаимодействия центрального атома с двумя крайними [7],

$$\begin{aligned} v(r) &= [\varepsilon^* a/2(b-a)] \\ &\times \{[r_0/(c-r)]^b - 4(r_0/c)^b + [r_0/(c+r)]^b\}. \quad (18) \end{aligned}$$

Здесь ε^* — эффективная глубина потенциальной ямы (18)

$$\varepsilon^* = \varepsilon - E_n/(k_n/2), \quad (19)$$

где E_n — энергия колебательного движения атома в n -мерном кристалле, k_n — первое координационное число в n -мерной решетке, т.е. $(k_n/2)$ это число диаметрально противоположных пар атомов, окружающих рассматриваемый атом.

Используя модель Дебая с функцией $\Theta(T)$, для E_n можно получить

$$E_n = nk_b\Theta\{[n/2(n+1)] + (T/\Theta)D_n(\Theta/T)\} \times [1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v]. \quad (20)$$

Здесь первое слагаемое — это энергия „нулевых колебаний“, второе — энергия теплового возбуждения системы гармонических осцилляторов с дебаевским спектром частот.

Отметим, что в [7] мы, рассматривая колебания атома между двумя крайними в n -мерном кристалле как одномерное, вместо (19) использовали $\varepsilon^* = \varepsilon - E_{n=1}$, где второе слагаемое входила одномерная функция Дебая. Именно это и привело к тому, что в [7] для n -мерного кристалла получена зависимость (10), где $k = 2$ и $\chi = (4/3)\pi^2$. Как будет показано далее, использование (19) приведет к более термодинамически согласованной зависимости в (10) и (11) со значением $k = n + 1$.

Используя (19), (20) и делая такие же преобразования как и в [7], для функции $\Theta(T)$ можно получить выражение

$$\Theta(T) = A\xi_0 \left\{ -1 + [1 + (8\varepsilon/k_b A \xi_0^2) (1 - (k_b T/4\varepsilon) S_n)]^{1/2} \right\}, \quad (21)$$

где m — масса атома,

$$A = K_R [5k_n ab(b+1)/144(b-a)] (r_0/c)^{b+2},$$

$$K_R = \hbar^2/k_b r_0^2 m,$$

$$\xi_0 = 4n^2/k_n(n+1),$$

$$S_n = -\xi_0(d\Theta/dT)_v + (8n/k_n)[1 - (T/\Theta)(d\Theta/dT)_v] D_n(\Theta/T). \quad (22)$$

Легко показать, что выражение (21) для функции $\Theta(T)$ при $T = 0$ К достигает максимума. Это согласуется с экспериментальными данными. Для величины максимума из (21) можно получить

$$\Theta_0 = A\xi_0 \left\{ -1 + [1 + (8\varepsilon/k_b A \xi_0^2)]^{1/2} \right\}. \quad (23)$$

Последнее выражение обобщает формулу для Θ_0 , полученную в [7], и переходит в нее при $\varepsilon_0 = 1$. В данном же случае величина ξ_0 для кубических трехмерных

кристаллов равна

$$\xi_0(n=3) = (9/k_{n=3}) = \begin{cases} 0.750 & \text{для } k_{n=3} = 12, \\ 1.125 & \text{для } k_{n=3} = 8, \\ 1.500 & \text{для } k_{n=3} = 6, \\ 2.250 & \text{для } k_{n=3} = 4. \end{cases} \quad (24)$$

Таким образом, для плотных структур величина ξ_0 также близка к единице.

При температурах, близких к 0 К (т.е. при $(\Theta/T) \gg 1$), для функции Дебая имеем [11] $D_n(\Theta/T) \cong \cong nm! \xi(n+1)(T/\Theta)^n$. Здесь $\xi(n+1)$ — дзета-функция Римана, равная $\xi(2) = \pi^2/6$ для одномерной системы; $\xi(3) = 1.202$ для двумерной системы; $\xi(4) = \pi^4/90$ для трехмерной системы. В этом случае для функции $\Theta(T)_{\text{low}}$ легко получить зависимость вида (10), где $k = n + 1$. Таким образом, для трехмерных кристаллов в (16) можно принять $k = 4$.

Для n -мерного кристалла одноатомного вещества, где энергия „нулевых колебаний“ мала по сравнению с глубиной потенциала (17), т.е. где выполняется условие

$$8\varepsilon/k_b A \gg \xi_0^2 [\xi_0^2(n+1)^2 - 1], \quad (25)$$

для функции χ можно получить выражение

$$\chi = (n^2/k_n)n!\xi(n+1)(k_b\Theta_0/\varepsilon). \quad (26)$$

Отметим, что условие (25) выполняется для всех трехмерных кристаллов простых веществ за исключением кристаллов гелия.

Таким образом, для трехмерных кристаллов простых веществ имеем

$$\chi = (3\pi^4/5k_{n=3})(k_b\theta_0/\varepsilon). \quad (27)$$

Тогда из (13) получаем выражение для вычисления Θ_0 из определенной с помощью (9) величины Θ_0^s (а также из координационного числа и глубины потенциала (17)) в виде

$$\Theta_0 = \Theta_0^s [1 + (27/8k_{n=3})(k_b\Theta_0^s/\varepsilon)]^{1/3}. \quad (28)$$

Конкретные расчеты с использованием величин Θ_0^s и (ε/k_b) из [7] показали, что для He, o-H₂ и p-D₂ величина Θ_0 больше, чем Θ_0^s , на 25–30%; для Ne — на 12–16%; для Ar — на 5–7%; для Kr и Xe — на 2–4%. Таким образом, для кристаллов для вычисления величины Θ_0 необходимо учитывать поправку к значению Θ_0^s , которое вычисляют из (9), без учета зависимости $\Theta(T)$. Что касается иных кристаллов, то для них поправка к Θ_0^s очень мала (ибо для них имеем $(k_b\Theta_0^s/\varepsilon) \ll 1$). Даже для Li получаем $(\Theta_0 - \Theta_0^s)/\Theta_0^s \leq 1\%$.

Именно ввиду хорошей выполнимости условия (25), малости величины χ и близости значения ξ_0 к единице для трехмерных ГЦК и ОЦК кристаллов в [7] было получено хорошее согласие с экспериментом как при

расчетах температуры Дебая, так и при вычислении параметра Грюнайзена. В дальнейшем эта методика была обобщена в [12,13] на случай бинарных ионных кристаллов типа АВ с кубической структурой решетки и также показала хорошие результаты. По этой же причине определенные в [14–16] параметры потенциала (17) будут мало отличаться от тех, которые будут рассчитаны, исходя из полученного здесь выражения для температуры Дебая.

Для определения величины Θ_∞ можно привлечь предлагаемые в литературе методы. Заметим, что высокотемпературное значение температуры Дебая (Θ_∞) определяется в эксперименте намного надежнее, чем величина Θ_0 (ввиду слабой зависимости изохорной теплоемкости от температуры при $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$), и приводится во многих справочниках. Это сведет число подгоночных параметров для расчета $\Theta(T)$ только к величине α .

В заключение автор благодарит К.М. Магомедова, а также К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за всестороннюю помощь в работе.

Список литературы

- [1] Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Т. 3. Часть Б: Динамика решетки. Мир, М. (1968). 392 с.
- [2] J.E. Mayer, M. Goepfert-Mayer. Statistical mechanics. J. Wiley & Sons, N. Y. (1977). 554 p.
- [3] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss. Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation. Academic Press, London. (1963). 384 p.
- [4] Ch. Kittel. Introduction to solid state physics. 5th ed. J. Wiley & Sons, N. Y. (1976). 792 p.
- [5] G. Grimvall. Thermophysical properties of materials. North-Holland, Amsterdam (1986). 348 p.
- [6] Н. Schilling. Statische Physik in Beispielen. VEB Fachbuchverlag, Leipzig (1972). 432 p.
- [7] М.Н. Магомедов. ЖФХ **61**, 4, 1003 (1987).
- [8] В.Ю. Бодряков, В.М. Замятин. Физика металлов и металловедение **85**, 4, 18 (1998).
- [9] В.Ю. Бодряков, В.М. Замятин. Теплофизика высоких температур **38**, 5, 724 (2000).
- [10] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИФМЛ, М. (1958). 368 с.
- [11] Handbook of Mathematical Function / Ed. M. Abramowitz and I.A. Stegun. National Bureau of Standards, Washington (1964). 832 p.
- [12] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур **30**, 6, 1110 (1992).
- [13] М.Н. Магомедов. ЖФХ **67**, 11, 2280 (1993).
- [14] М.Н. Магомедов. ЖФХ **62**, 8, 2103 (1988).
- [15] М.Н. Магомедов. ЖФХ **63**, 11, 2943 (1989).
- [16] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур **32**, 5, 686 (1994).