

01;05

Термодинамический подход к описанию металлических твердых тел

© В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, И.В. Сафонов

Уральский государственный технический университет — УПИ,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: povz@kf.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 18 марта 2005 г.)

На примере Cu развит последовательный самосогласованный термодинамический подход к построению модели кристаллической решетки металлических немагнитных твердых тел, учитывающий влияние ангармонизма тепловых фононов. Проведенные в рамках сформулированного подхода расчеты температурных зависимостей базовых термодинамических функций модельного металла показали вполне удовлетворительное количественное согласие с имеющимися экспериментальными данными в широком диапазоне температур, исчисляемом сотнями кельвинов.

PACS: 05.70.-a

Введение

О принципиальном наличии ангармонизма колебаний атомов в кристаллической решетке реальных твердых тел и о том, что этот ангармонизм вносит вполне наблюдаемый вклад в полную величину термодинамических функций известно давно [1–6]. Вместе с тем именно в последнее время усилился интерес к анализу поведения термодинамических функций твердых тел с учетом ангармонизма фононов, понимаемого как отражение неидеальности (ангармоничности) кристаллической решетки реальных твердых тел [7–18]. Это видно не только из опубликованных работ авторов настоящей статьи [7–12], посвященных, в основном, рассмотрению неметаллов, но и из работ других исследователей (см. работы [13–18] и ссылки в них). Это усиление интереса к, казалось бы, старой теме обусловлено развитием конкретных термодинамических процедур, позволяющих количественно учесть вклад ангармонизма фононов в ходе расчета термодинамических функций для реальных веществ.

Фононный ангармонизм может быть обусловлен термическим возбуждением с ростом температуры высокоэнергетичных „нелинейных“ фононов, взаимодействием фононов друг с другом и электронами, или магнитным упорядочением вещества и „включением“ магнито-фононного взаимодействия. В настоящей работе обсуждаются термодинамические следствия ангармонизма фононов для простого металлического немагнитного твердого тела. Можно утверждать, что ангармонизм фононов способен заметным образом трансформировать температурные зависимости термодинамических функций, особенно в области повышенных температур, и приводит к ряду эффектов, не находящихся объяснения в рамках традиционной теории Дебая–Грюнейзена (Д.–Г.) [19–22].

В настоящей работе развит учитывающий ангармонизм фононов самосогласованный термодинамический подход к построению модели кристаллической решетки простых металлических немагнитных твердых тел

(говоря более определенно — непереходных металлов). Для верификации положений развитого термодинамического подхода в сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными проведены конкретные расчеты базовых термодинамических функций Cu, в частности, молярной теплоемкости $C(T)$; объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) $\alpha(T)$; модуля всестороннего сжатия (МВС) $K(T)$; плотности $\rho(T)$; температуры Дебая $\theta(T)$; обобщенного параметра Грюнейзена $\gamma_\theta(T)$. Если основы самосогласованного термодинамического подхода применительно к неметаллам достаточно полно обсуждались нами ранее (см., в частности, работы [8–10,12]), то полноценного обсуждения подхода применительно к металлам еще не проведено. Отличительной особенностью металлов является наличие электронного вклада в термодинамические функции, в том числе, как это будет видно далее, и в температурную зависимость характеристической температуры Дебая $\theta(T)$. Последнее можно интерпретировать как термодинамическое отражение электрон–фононного взаимодействия (ЭФВ) электронной и фононной подсистем металла.

1. Теория

В этом разделе мы убедимся в необходимости учета температурной зависимости температуры Дебая $\theta(T)$, которая появляется при последовательном рассмотрении даже в рамках самой модели Дебая–Грюнейзена (Д.–Г.). Говоря обобщенно, температурная зависимость $\theta(T)$ проистекает из целого ряда обстоятельств, в числе которых можно назвать неудовлетворительность дебаевского описания реальных фононных спектров твердых тел; отчетливо наблюдаемые температурные зависимости молярного объема (плотности) и упругих модулей; электрон–фононное взаимодействие и др. Заметим, что подход Д.–Г. используется нами лишь для стартовых („затравочных“) оценок термодинамических функций; эти оценки затем уточняются взаимосогласованным об-

разом при проведении итерационных вычислений в рамках самосогласованного термодинамического подхода.

1.1. Температура Дебая и параметр Грюнейзена твердого тела. Необходимость в расширении классического подхода

Как известно, характеристическая температура Дебая является усредненной характеристикой акустического (фононного) спектра твердого тела [6,20–22] и может быть найдена в результате процедуры усреднения „парциальных“ температур Дебая θ_l и θ_t :

$$\theta = \left(\frac{3}{\frac{1}{\theta_l^3} + \frac{2}{\theta_t^3}} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

„Продольная“ температура Дебая θ_l отвечает продольной моде акустических колебаний в твердом теле:

$$\theta_l = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N_A}{V} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}; \quad (2)$$

„поперечная“ температура Дебая θ_t отвечает поперечной моде акустических колебаний:

$$\theta_t = \frac{\hbar}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N_A}{V} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (3)$$

Здесь \hbar, k_B, N_A — постоянные Планка, Больцмана и Авогадро; V — молярный объем; $\rho = \mu/V$ — плотность; K и G — упругие модули всестороннего сжатия и сдвига, μ — молярная масса. Модуль сдвига G удобно выразить через модуль всестороннего сжатия K и коэффициент Пуассона σ [23]; слабой температурной зависимостью последнего обычно можно пренебречь [24]:

$$K + \frac{4}{3}G = 3 \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} K = 3\Xi_l K; \quad (4)$$

$$G = 3 \frac{1/2 - \sigma}{1 + \sigma} K = 3\Xi_t K. \quad (5)$$

В выражениях (4), (5) введены обозначения

$$\Xi_l = \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}; \quad (6)$$

$$\Xi_t = \frac{1/2 - \sigma}{1 + \sigma} \quad (7)$$

для зависящих только от коэффициента Пуассона „продольной“ (Ξ_l) и „поперечной“ (Ξ_t) $\Xi(\sigma)$ функций твердого тела, соответственно.

С учетом сказанного, температуру Дебая твердого тела удобно представить в следующем компактном виде:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 N_A)^{1/3} \sqrt{\frac{3}{\mu}} \Xi^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (8)$$

где усредненная по Дебаю $\Xi(\sigma)$ — функция есть

$$\Xi = \left(\frac{3}{1/\Xi_l^{3/2} + 2/\Xi_t^{3/2}} \right)^{2/3}. \quad (9)$$

Очевидно, именно эта функция несет в себе информацию о способе усреднения вкладов различных мод акустических колебаний в твердом теле. Хотя формально проведенные выше выкладки выполнены для простых изотропных тел, подход может быть легко обобщен и на случай более сложных веществ с выраженной анизотропией, таких, как монокристаллы. Для этого потребуется изменить усредняющие процедуры, в частности выражения (1), (9). Это обобщение несколько усложнит расчеты, но не изменит саму „идеологию“ развиваемого подхода.

Таким образом, в модели Д.–Г. в пренебрежении температурной зависимостью коэффициента Пуассона, температурная зависимость температуры Дебая θ определяется температурными зависимостями модуля всестороннего сжатия K и молярного объема V . Объемная зависимость температуры Дебая определяется, помимо самого объема V , соответствующими зависимостями МВС K и Ξ — функции коэффициента Пуассона σ . Появление температурной зависимости характеристической температуры $\theta(T)$ — есть одно из проявлений фононного ангармонизма кристаллической решетки твердого тела.

В исходном „аддитивном“ приближении (см. далее) молярный объем V и модуль всестороннего сжатия K металла могут быть представлены в виде суммы не зависящего от температуры „постоянного“ (индекс „0“), фононного или решеточного (индекс „p“) и электронного (индекс „e“) вкладов:

$$V = V_0 + V_p + V_e; \quad (10)$$

$$K = K_0 + K_p + K_e. \quad (11)$$

В результате, температура Дебая θ металлического твердого тела также будет включать в себя соответствующие вклады, причем, как видно из выражения (8), уже не просто аддитивным, а более сложным образом. Более подробно этот вопрос обсуждается ниже.

Необходимые в дальнейшем безразмерные объемные производные произвольной термодинамической величины $f = f(T, V)$ в условиях постоянства температуры и давления (обобщенные γ_f -параметры Грюнейзена твердого тела), определим как

$$\gamma_f = \frac{V}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_{TP}; \quad (12)$$

$$\gamma_f^* = \frac{V^2}{f} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial V^2} \right)_{TP}. \quad (12)$$

Обобщенные параметры Грюнейзена более высоких порядков определяются аналогично. Нетрудно видеть, что обобщенный параметр Грюнейзена первого порядка γ_θ от температуры Дебая θ с точностью до обращения знака совпадает с обычным определением параметра Грюнейзена твердого тела $\Gamma = -\gamma_\theta$. Введение обобщенных параметров Грюнейзена от термодинамических функций диктуется соображениями единства и удобства

изложения. Обобщенные параметры Грюнейзена первого и второго порядка от температуры Дебая составляют (см. выражение (8))

$$\gamma_\theta = \frac{1}{2} \gamma_\Xi + \frac{1}{2} \gamma_K + \frac{1}{6}; \quad (14)$$

$$\gamma_\theta^* = \gamma_\theta^2 - \left[\frac{1}{2} \gamma_\Xi^2 + \frac{1}{2} \gamma_K^2 + \frac{1}{6} \right] + \left[\frac{1}{2} \gamma_\Xi^* + \frac{1}{2} \gamma_K^* \right]. \quad (15)$$

Ясно, что вслед за температурой Дебая металла θ обобщенные γ_θ -параметры Грюнейзена содержат температурную зависимость и включают в себя электронный вклад через обобщенные γ_K -параметры Грюнейзена от модуля всестороннего сжатия, поскольку, согласно сделанным предположениям, обобщенные γ_Ξ -параметры от T не зависят.

Усредненные по Дебаю обобщенные параметры Грюнейзена Ξ -функции есть

$$\gamma_\Xi = \frac{\gamma_{\Xi l} / \Xi_l^{3/2} + 2\gamma_{\Xi t} / \Xi_t^{3/2}}{1 / \Xi_l^{3/2} + 2 / \Xi_t^{3/2}}; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \gamma_\Xi^* = \frac{5}{2} \gamma_\Xi^2 - \frac{5}{2} \frac{\gamma_{\Xi l}^2 / \Xi_l^{3/2} + 2\gamma_{\Xi t}^2 / \Xi_t^{3/2}}{1 / \Xi_l^{3/2} + 2 / \Xi_t^{3/2}} \\ + \frac{\gamma_{\Xi l}^* / \Xi_l^{3/2} + 2\gamma_{\Xi t}^* / \Xi_t^{3/2}}{1 / \Xi_l^{3/2} + 2 / \Xi_t^{3/2}}, \end{aligned} \quad (17)$$

где в свою очередь для обобщенных параметры Грюнейзена первого и второго порядков для продольной и поперечной „составляющих“ Ξ -функции, соответственно, имеем:

$$\gamma_{\Xi l} = -\frac{2\sigma}{(1-\sigma)(1+\sigma)} \gamma_\sigma; \quad (18)$$

$$\gamma_{\Xi t} = -\frac{\frac{3}{2}\sigma}{(\frac{1}{2}-\sigma)(1+\sigma)} \gamma_\sigma; \quad (19)$$

$$\gamma_{\Xi l}^* = \frac{2\sigma}{(1-\sigma)(1+\sigma)^2} [2\sigma \gamma_\sigma^2 - (1+\sigma) \gamma_\sigma^*]; \quad (20)$$

$$\gamma_{\Xi t}^* = \frac{\frac{3}{2}\sigma}{(\frac{1}{2}-\sigma)(1+\sigma)^2} [2\sigma \gamma_\sigma^2 - (1+\sigma) \gamma_\sigma^*]. \quad (21)$$

Отметим, что наличие прямой взаимосвязи между параметром Грюнейзена и коэффициентом Пуассона твердых тел указано также в работе [17].

Выражение для обобщенных γ_K -параметров Грюнейзена модуля всестороннего сжатия первого и второго порядка равны соответственно:

$$\gamma_K = \frac{V \left(\frac{\partial K_0}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial K_p}{\partial V} \right)_T + V \left(\frac{\partial K_e}{\partial V} \right)_T}{K_0 + K_p + K_e}; \quad (22)$$

$$\gamma_K^* = \frac{V^2 \left(\frac{\partial^2 K_0}{\partial V^2} \right)_T + V^2 \left(\frac{\partial^2 K_p}{\partial V^2} \right)_T + V^2 \left(\frac{\partial^2 K_e}{\partial V^2} \right)_T}{K_0 + K_p + K_e}, \quad (23)$$

где

$$V \left(\frac{\partial K_0}{\partial V} \right)_T = \gamma_{K_0} \cdot K_0; \quad (24)$$

$$V^2 \left(\frac{\partial^2 K_0}{\partial V^2} \right)_T = \gamma_{K_0}^* \cdot K_0. \quad (25)$$

Выражения, содержащие объемные производные решеточной части МВС K_p , оказываются довольно громоздкими (см. далее):

$$\begin{aligned} V \left(\frac{\partial K_p}{\partial V} \right)_T = K_p + \frac{3RT}{V} \left\{ U(z) \cdot \gamma_\theta^3 \right. \\ \left. - 3C_{VR}(z) \cdot \gamma_\theta \cdot \gamma_\theta^* + \left[\frac{3}{8}z + D(z) \right] \cdot \gamma_\theta^* \right\}; \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} V^2 \left(\frac{\partial^2 K_p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{3RT}{V} \left\{ -W(z) \cdot \gamma_\theta^4 + U(z) \cdot [2\gamma_\theta^3 + 6\gamma_\theta^2 \cdot \gamma_\theta^*] \right. \\ \left. - C_{VR}(z) \cdot [6\gamma_\theta \cdot \gamma_\theta^* + 4\gamma_\theta \gamma_\theta^{**} + 3\gamma_\theta^{*2}] \right. \\ \left. + \left[\frac{3}{8}z + D(z) \right] \cdot (2\gamma_\theta^{**} + \gamma_\theta^{***}) \right\}. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь введены обозначения:

$$U(z) = 2C_{VR}(z) - zC'_{VR}(z); \quad (28)$$

$$W(z) = 6C_{VR}(z) - 4zC'_{VR}(z) + z^2C''_{VR}(z); \quad (29)$$

штрихи обозначают производную по аргументу; $z = \theta/T$; $D(z)$ и $C_{VR}(z)$ — табулированные функция и нормированная на единицу теплоемкость Дебая.

Выражения, содержащие объемные производные электронной части МВС K_e , имеют вид (см. далее)

$$\begin{aligned} V \left(\frac{\partial K_e}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{2} V \left[\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial V^2} \right)_T + V \left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial V^3} \right)_T \right] T^2 \\ = -\frac{1}{2} \frac{\xi T^2}{V} [\gamma_\xi^* + \gamma_\xi^{**}]; \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} V^2 \left(\frac{\partial^2 K_e}{\partial V^2} \right)_T = -\frac{1}{2} V \left[2 \cdot \left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial V^3} \right)_T + V \left(\frac{\partial^4 \xi}{\partial V^4} \right)_T \right] T^2 \\ = -\frac{1}{2} \frac{\xi T^2}{V} [2\gamma_\xi^{**} + \gamma_\xi^{***}]. \end{aligned} \quad (31)$$

Как уже указывалось, наличие электронных составляющих в температуре Дебая θ и ее обобщенных γ_θ -параметрах Грюнейзена можно интерпретировать как термодинамическое свидетельство и отражение фактического наличия электрон-фононного взаимодействия электронной и фононной подсистем металлического твердого тела. Отметим, что последовательное термодинамическое рассмотрение с неизбежностью приводит к „включению“ ЭФВ, даже если мы „стартуем“ с аддитивных представлений о термодинамических функциях вида (10), (11), не подразумевающих учета взаимодействия электронной и фононной подсистем. Более того, можно утверждать, что учет электронного вклада в такую,

традиционно считающуюся исключительно решеточной величину металла, как его температура Дебая, является удобным и практичным способом термодинамического учета ЭФВ, не прибегая в привлечению каких-либо дополнительных микроскопических представлений. Специальное рассмотрение влияния ЭФВ на термодинамические функции металла не входит в цели настоящей работы; укажем только, что это взаимодействие приведет к перенормировке всего комплекса термодинамических функций металла.

Вероятно, обобщенными параметрами Грюнейзена более высоких порядков, чем второй, без ограничения общности можно пренебречь, т.е. положить $\gamma_{\theta}^{***} = \gamma_{\xi}^{***} = \dots = 0$; а величины $\gamma_{\theta}^{**}, \gamma_{\xi}^{**}$ можно рассматривать в качестве свободно варьируемых при счете термодинамических параметров или, если лучшего не позволяют точность и объем имеющихся экспериментальных данных, также считать $\gamma_{\theta}^{**} = \gamma_{\xi}^{**} = 0$. Такие предположения позволят корректно „замкнуть петлю“ самосогласованных термодинамических расчетов.

Завершая настоящий раздел статьи, уместно кратко подвести его основные итоги. При наличии аналитических выражений для температурных зависимостей молярного объема $V(T)$ и модуля всестороннего сжатия $K(T)$ металла становится возможным получение аналитических выражений для характеристической температуры Дебая $\theta(T)$ и ее обобщенных $\gamma_{\theta}(T)$ параметров Грюнейзена. Температурные зависимости последних обусловлены, как минимум, температурными зависимостями $V(T)$ и $K(T)$. Термодинамически точные (в пределах модели) выражения для $V(T)$ и $K(T)$ получены в следующих разделах статьи. Наличие электронных вкладов в молярный объем и МВС обуславливает наличие соответствующих вкладов в температуре Дебая и параметрах Грюнейзена, что можно термодинамически интерпретировать как проявление электрон-фононного взаимодействия электронной и фононной подсистем металла. Эти две подсистемы, вообще говоря, не являются изолированными и независимыми друг от друга.

1.2. Термодинамический потенциал (ТДП) и свободная энергия (СЭ) металла с учетом зависимости $\theta = \theta(T)$. Первые термодинамические производные ТДП и СЭ

Для вычисления всего комплекса базовых „статических“ термодинамических функций простого немагнитного металла удобно использовать два термодинамических потенциала (в расчете на один моль вещества): термодинамический потенциал Гиббса Φ в функции температуры T и давления P , и сводную энергию Гельмгольца F в функции температуры T и молярного объема V [20]. Первый удобен при вычислении молярной теплоемкости C и объемного коэффициента теплового расширения α ; вторая удобна при вычислении модуля всестороннего сжатия K . В большинстве случаев выбор ТДП в качестве базового термодинамического потенциала более оправдан, так как именно давление, а не объем, могут быть заданы и изменены экспериментатором в

известной степени произвольным образом. Впрочем, от одного набора переменных (T, P) нетрудно перейти к другому набору (T, V) , как и наоборот.

Формально выражения для дифференциальных и интегральных представлений ТДП и СЭ в рамках самосогласованной термодинамической модели немагнитного металла не изменятся и останутся такими же, как и в традиционном подходе, не учитывающем температурное изменение характеристической температуры. А именно, дифференциалы молярных ТДП и СЭ имеют вид, соответственно

$$d\Phi = -SdT + VdP; \quad (32)$$

$$dF = -SdT - PdV, \quad (33)$$

где S — молярная энтропия, V — молярный объем, P — давление. Интегральные представления ТДП и СЭ имеют одинаковый вид и отличаются лишь набором переменных. В частности, для молярного термодинамического потенциала можно исходно записать в традиционном аддитивном виде:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_p + \Phi_e, \quad (34)$$

где $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — „постоянная“ часть ТДП не зависит от температуры, но является функцией давления; отражающая вклад акустических колебаний кристаллической решетки твердого тела и отвечающая закону соответственных состояний Грюнейзена молярная решеточная (фононная, парамагнитная) часть ТДП $\Phi_p = \Phi_p(\theta(P), T)$ есть

$$\Phi_p = 3R \left[\frac{3}{8} \theta + T\phi(z) \right]. \quad (35)$$

Здесь $R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная и

$$\phi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - \frac{1}{3} D(z). \quad (36)$$

„Чисто“ электронная часть молярного ТДП есть

$$\Phi_e = -\frac{1}{2} \xi T^2. \quad (37)$$

„Постоянный“ вклад в СЭ $F_0 = F_0(V)$ и выражения для фононного $F_p = F_p(\theta(V), T)$ и электронного $F_e = F_e(\xi(V), T)$ вкладов в свободную энергию имеют вид, идентичный таковому для ТДП с учетом соответствующей замены переменных: $(T, P) \rightarrow (T, V)$.

Необходимо подчеркнуть, что учет температурной зависимости $\theta = \theta(T)$ приведет к перенормировке температурной зависимости фононной части термодинамического потенциала $\Phi_p = \Phi_p(\theta(T, P), T)$, что в свою очередь автоматически приведет к перенормировке температурных зависимостей решеточных составляющих всего комплекса термодинамических функций. Хотя формально мы сохраняем далее „аддитивное“ представление ТДП (34), но называемая, по-прежнему, решеточным вкладом в ТДП величина Φ_p содержит теперь не только собственно решеточные термодинамические параметры,

но и электронные параметры (через θ). Называемая электронным вкладом Φ_e часть ТДП отвечает „чисто“ электронному вкладу без учета ЭФВ. То же справедливо далее и для других термодинамических функций.

С учетом вышесказанного выражения для первых термодинамических производных ТДП и СЭ, а именно, для молярной энтропии $S(T)$, молярного объема $V(T)$, давления $P(T)$ вслед за аддитивным представлением термодинамических потенциалов, также могут быть с учетом зависимости $\theta = \theta(T)$ представлены в исходно аддитивном виде:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = S_p + S_e \\ &= 3R \left\{ D(z) - \phi(z) - \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right\} + \xi T; \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = V_0 + V_p + V_e \\ &= V_0 + 3R \left[\frac{3}{4} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T T^2; \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_T = P_0 + P_p + P_e \\ &= P_0 - 3R \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_T \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial V} \right)_T T^2. \end{aligned} \quad (40)$$

Мы не будем проводить анализ поведения термодинамических функций в предельных случаях высоких и низких по сравнению с температурой Дебая θ температур. Проведение такого анализа не составляет затруднений. Как уже указывалось, роль температурной зависимости температуры Дебая $\theta(T)$ твердого тела в целом сводится к появлению ангармонических эффектов (фононного ангармонизма), усиливающихся с ростом температуры. В общем случае эти эффекты нелинейны по температуре, причем эта нелинейность усиливается по мере приближения к точке плавления и должна быть учтена в области высоких температур.

Термодинамические функции, соответствующие первым термодинамическим производным термодинамических потенциалов металла, в ряде случаев могут быть непосредственно измерены. Например, молярный объем V может быть легко вычислен по измеренным рентгенографически параметрам кристаллической решетки тела (см., например, [25]), а плотность вещества $\rho = \mu/V$ может быть измерена по поглощению γ -излучения (как, например, в [26]). Однако более востребованными на практике являются термодинамические функции, соответствующие вторым термодинамическим производным ТДП и СЭ.

1.3. Вторые термодинамические производные ТДП и СЭ с учетом зависимости $\theta = \theta(T)$

В этом разделе выписаны термодинамически точные (в пределах модели) выражения для функций, соответствующих вторым термодинамическим производным ТДП и СЭ, а именно для молярной теплоемкости $C(T)$, объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) $o(T)$, модуля всестороннего сжатия (МВС) $K(T)$ с учетом имеющейся температурной зависимости $\theta(T)$.

Функции $C(T)$, $o(T)$, $K(T)$, вслед за термодинамическими потенциалами и их первыми термодинамическими производными, удобно представить в аддитивном виде, как сумму „постоянного“ (для K), решеточного и электронного вкладов. Решеточный вклад, как уже указывалось, помимо собственно решеточных параметров имеет и некоторую электронную составляющую в силу соответствующего вклада в температуру Дебая. Учет зависимости $\theta(T)$ наиболее заметным трансформирует выражения для молярной теплоемкости и ОКТР соответственно:

$$\begin{aligned} C &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_p + C_e \\ &= 3R \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right]^2 \right. \\ &\quad \left. - T \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial T^2} \right)_P \right\} + \xi T; \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} o &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = o_p + o_e \\ &= \frac{3R}{V} \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right] \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial T \partial P} \right) \right\} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T T. \end{aligned} \quad (42)$$

С учетом того, что

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T = - \frac{\theta \gamma_\theta}{K}; \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial T \partial P} \right) &= - \frac{\theta \gamma_\theta}{K} \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\gamma_\theta} \left(\frac{\partial \gamma_\theta}{\partial T} \right)_P - \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \right]; \end{aligned} \quad (44)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T = - \frac{\xi \gamma_\xi}{K} \quad (45)$$

для ОКТР $o(T)$ удобно переписать в виде выражения, содержащего безразмерные обобщенные γ -параметры

Грюнейзена:

$$\begin{aligned} o = & -\frac{3R\theta\gamma_\theta}{VK} \left\{ C_{VR}(z) \left[1 - \frac{T}{\theta} \left(\frac{\partial\theta}{\partial T} \right)_P \right] \frac{1}{\theta} \right. \\ & + \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \cdot \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial\theta}{\partial T} \right)_P + \frac{1}{\gamma_\theta} \left(\frac{\partial\gamma_\theta}{\partial T} \right)_P \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_P \right] \right\} + \frac{\xi\gamma_\xi}{VK} T. \end{aligned} \quad (46)$$

Выражение для температурной зависимости модуля всестороннего сжатия $K(T)$ при учете зависимостей $\theta(T)$, $\gamma_0(T)$, $\gamma_0^*(T)$ формально не изменяется:

$$\begin{aligned} K = & -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = K_0 + K_p + K_e \\ = & K_0 + \frac{3R}{V} \left\{ \frac{3}{8} \gamma_\theta^* \theta - T [\gamma_\theta^* C_{VR}(z) - \gamma_\theta^* D(z)] \right\} \\ & - \frac{1}{2V} \gamma_\xi^* \xi T^2, \end{aligned} \quad (47)$$

но, очевидно, происходит перенормировка всего хода температурной зависимости $K(T)$.

Как и для термодинамических функций, соответствующих первым термодинамическим производным ТДП и СЭ, мы не будем проводить анализ поведения выписанных термодинамических функций в предельных случаях высоких и низких по сравнению с температурой Дебая θ температур. Проведение такого анализа не составляет затруднений. Как и выше, учет температурной зависимости температуры Дебая $\theta(T)$ в целом приводит к появлению дополнительных и в общем случае нелинейных по T ангармонических эффектов, усиливающихся с ростом температуры.

Возникающая благодаря ангармонизму фононов и ЭФВ температурная зависимость температуры Дебая $\theta(T)$ перенормирует температурные зависимости всего комплекса зависящих от нее термодинамических функций. Соответствующее изменение хода температурных зависимостей молярного объема $V(T)$ и модуля всестороннего сжатия $K(T)$ влечет за собой перенормировку температурной зависимости самой температуры Дебая $\theta(T)$, что вновь приводит к изменению хода температурных зависимостей термодинамических функций и т.д. Отсюда ясна и схема „организации“ сходящегося итерационного процесса, в результате которого могут быть вычислены взаимосогласованные значения всего комплекса „статических“ термодинамических функций практически во всем температурном диапазоне твердого состояния немагнитного металла.

Легко убедиться, что достаточно задать довольно ограниченное количество параметров (порядка десяти), чтобы полностью определить „термодинамику“, т.е. количественно описать температурное поведение всего комплекса базовых термодинамических функций простого немагнитного металлического твердого тела.

„Решеточными“ параметрами являются: „начальный“ молярный объем V_0 ; „начальный“ модуль всестороннего сжатия K_0 и его обобщенные параметры Грюнейзена первого и второго порядка, соответственно, γ_{K0} и γ_{K0}^* ; коэффициент Пуассона σ и его обобщенные параметры Грюнейзена первого и второго порядка, соответственно, γ_σ и γ_σ^* ; в отдельных случаях, если позволяют объем и точность имеющихся экспериментальных данных, можно дополнительно использовать в качестве параметра обобщенный γ_θ -параметр Грюнейзена третьего порядка γ_θ^{**} для более „тонкого“ описания хода температурных зависимостей термодинамических функций. По-видимому, в подавляющем большинстве практических случаев параметром „высокого“ порядка γ_θ^{**} следует пренебречь, и положить $\gamma_\theta^{**} = 0$, считая, что если вклад от величины γ_θ^{**} и имеет место, то он перекрывается более выраженными вкладами $\gamma_\theta(T)$ и $\gamma_\theta^*(T)$. В этом случае для полного определения термодинамики немагнитного твердого тела будет достаточно указать лишь семь параметров: V_0 ; K_0 ; γ_{K0} ; γ_{K0}^* ; σ ; γ_σ и γ_σ^* . При этом из названных параметров „размерными“ являются только два: V_0 и K_0 . Часть из указанных семи параметров может быть определена из эксперимента, например, V_0 ; K_0 ; σ , что еще более сократит число свободно варьируемых параметров. Дополнительными для металла электронными параметрами являются: молярный коэффициент электронной теплопроводности ξ и его обобщенные безразмерные параметры Грюнейзена первого (γ_ξ) и второго порядков (γ_ξ^*). Учет электронных параметров Грюнейзена более высоких порядков, по-видимому, целесообразен лишь в исключительных случаях. Укажем, что значения электронных параметров Грюнейзена конкретного металла могут быть установлены из зонных расчетов. Подчеркнем также, что варьируемые термодинамические параметры отнюдь не являются действительно свободными, а достаточно жестко увязаны между собой уже в силу достаточно жесткой взаимной согласованности всех термодинамических функций металлов при всех температурах.

Технические детали организации соответствующего итерационного вычислительного процесса для самосогласованного расчета одновременно всего комплекса базовых термодинамических функций твердых тел в их взаимосогласованном влиянии друг на друга описывались нами ранее [8–11] и не обсуждаются здесь. Подчеркнем, что термодинамически неизбежную необходимость в указании лишь порядка десяти термодинамических параметров, часть из которых может быть получена из независимых источников, следует, по-видимому, расценить как достаточно скромную „плату“ за возможность дать термодинамически корректное и количественно адекватное описание массива температурных зависимостей одновременно всего комплекса базовых термодинамических функций твердого тела, практически, во всем температурном диапазоне твердого состояния. Исключением является область температур, непосредственно приближающихся к точке плавления.

ления T_m (область предплавления), где существенный вклад в термодинамические функции начинают вносить дефекты кристаллической структуры френкелевского типа [27,28]. Но и в этом случае развитый самосогласованный термодинамический подход оказывается полезным для термодинамически корректной экстраполяции термодинамических функций на область предплавления из более низкотемпературной области, выделения и последующего анализа вакансионных вкладов. Именно такая программа была, например, успешно реализована ранее для кремния [7].

2. Результаты и обсуждение

Проиллюстрировать количественную адекватность развитого подхода мы намерены на примере меди, для которой имеется комплекс достаточно подробных, хотя и далеко не исчерпывающих, термодинамических данных, приведенных в справочных изданиях ([19,24,29–33] и др.) и оригинальных работах ([34–36] и др.). Анализ литературы показывает, что несмотря на кажущуюся исчерпывающей изученности меди, некоторые сведения о ней устарели или недостаточны и нуждаются в серьезном уточнении. Очень краткая обобщенная „термодинамическая характеристика“ меди дана ниже.

Медь ($\mu = 0.063546 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) — типичный представитель группы непереходных металлов, при атмосферном давлении имеет ГЦК структуру решетки и сохраняет ее вплоть до точки плавления $T_m = 1357.6 \text{ K}$. Подробные исследования теплоемкости и теплового расширения меди демонстрируют хорошую воспроизводимость данных разных авторов (с точностью до десятых и сотых долей процента) и свидетельствуют о том, что медь может быть рекомендована в качестве эталонного вещества для указанных свойств (см., например [31]). Усиливающийся по мере повышения температуры ангармонизм колебаний решетки совместно с вкладом вакансий приводит к дополнительному (до 30%) нелинейному росту теплоемкости меди по мере приближения к точке плавления металла. По литературным данным, в отличие от алюминия [32] температура Дебая меди $\theta(T)$ ведет себя с температурой существенно немонотонным образом, быстро уменьшаясь от 345 K (вблизи $T = 0$) до $\sim 300 \text{ K}$ при 40 K после чего монотонно увеличивается до $\theta \sim 320 \text{ K}$ в районе комнатных температур [32]. Согласно разным справочным данным коэффициент электронной теплоемкости меди (в $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) равен $\xi \approx 0.688$ [32], 0.69 [33], 0.695 [21]. Обобщенные упругие характеристики меди представлены в справочных изданиях [24,32]. При комнатной температуре для поликристаллической меди имеем $E = 132.6 \text{ GPa}$; $G = 49.25 \text{ GPa}$; $\sigma = 0.35$. Согласно современным справочным данным [33], при комнатной температуре плотность меди составляет $\rho = 8960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; молярная теплоемкость $C = 24.43 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $110 \leq E \leq 130 \text{ GPa}$;

$41.5 \leq G \leq 44 \text{ GPa}$; $K = 151.03 \text{ GPa}$; коэффициент Пуассона $\sigma = 0.38$.

Расчетные значения термодинамических параметров, определяющих температурные зависимости термодинамических функций Cu, составили: $V_0 = 6.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $K_0 = 141.0 \text{ GPa}$; $\gamma_{K0} = -1.464$; $\gamma_{K0}^* = 4.98$; $\sigma = 0.34$; $\gamma_\sigma = 1.344$; $\gamma_\sigma^* = -0.283$; $\xi = 0.80 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$; $\gamma_\xi = 0.66$; $\gamma_\xi^* = -0.001$. Наши расчеты, таким образом, дают значения ряда термодинамических параметров (K , σ , ξ), несколько отличающиеся от приводимых справочных значений. Очевидно, значения термодинамических параметров потребуют уточнения в последующем по мере накопления более достоверных экспериментальных сведений. Ограниченность справочных данных также не позволила при вычислениях учитывать параметр γ_θ^{**} , который был положен равным нулю, равно как и параметр γ_ξ^{**} . При проведении расчетов одновременно минимизировались среднеквадратичные отклонения вычисляемых значений всего комплекса термодинамических функций от имеющихся экспериментальных данных для меди при температурах выше 200 K. Оценки среднеквадратичных ошибок аппроксимации дали для зависимости $C(T)$: $\pm 2.69\%$; $o(T)$: $\pm 2.69\%$; $K(T)$: $\pm 0.63\%$; $\rho(T)$: $\pm 0.50\%$; $\theta(T)$: $\pm 8.43\%$.

Температурные зависимости молярной теплоемкости $C(T)$, объемного коэффициента теплового расширения $o(T)$, модуля всестороннего сжатия $K(T)$, плотности $\rho(T)$, температуры Дебая $\theta(T)$, обобщенного параметра Грюнейзена $\gamma_\theta(T)$ меди представлены на рис. 1–6. Символами показаны известные из литературы экспериментальные значения названных термодинамических функций; сплошными линиями — результаты расчетов, выполненных в рамках развитого выше самосогласованного термодинамического подхода. Пунктирными линиями на рис. 1, 2 показаны, соответственно, величина теплоемкости $C(T)$ и коэффициента теплового расширения $o(T)$ за вычетом „чисто“ электронных вкладов.

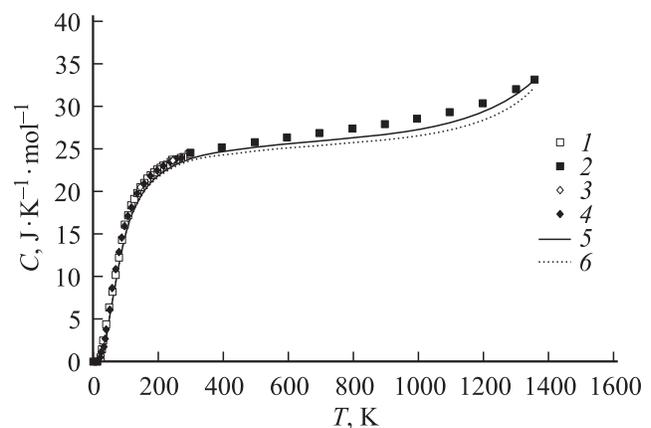


Рис. 1. Температурная зависимость молярной теплоемкости $C(T)$ меди. Символы — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет. Данные 1 — [29]; 2 — [32]; 3 — [33]; 4 — [31].

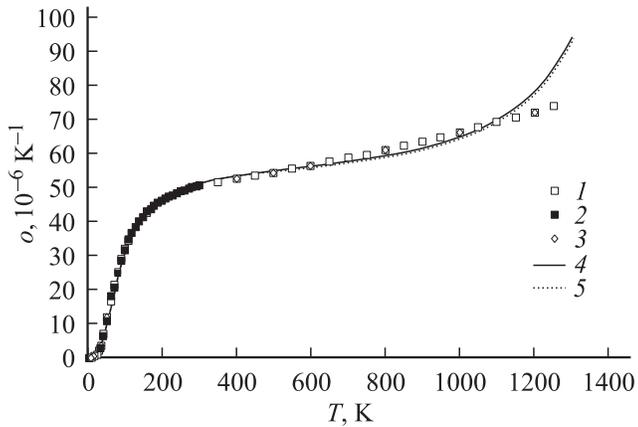


Рис. 2. Температурная зависимость ОКТР $\alpha(T)$ меди. Символы — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет. Данные 1 — [19]; 2 — [29]; 3 — [33].

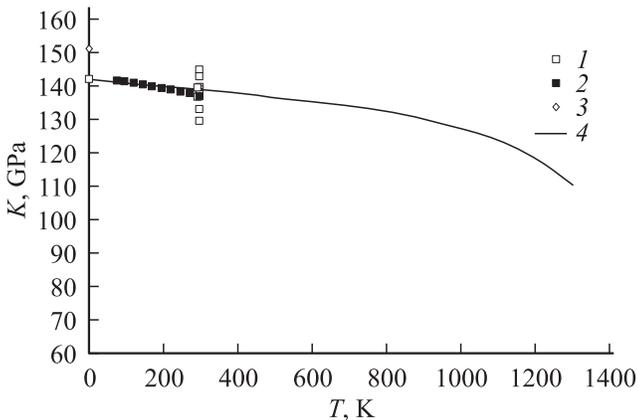


Рис. 3. Температурная зависимость МВС $K(T)$ меди. Символы — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет. Данные 1 — [24]; 2 — [32]; 3 — [33].

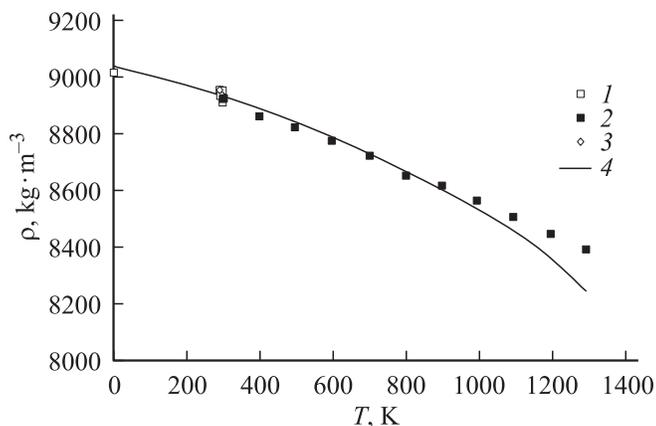


Рис. 4. Температурная зависимость плотности $\rho(T)$ меди. Остальные обозначения те же, что и на рис. 3.

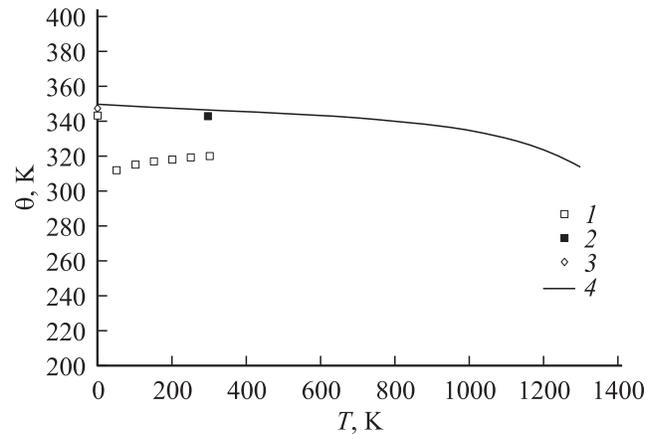


Рис. 5. Температурная зависимость температуры Дебая $\theta(T)$ меди. Символы — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет. Данные 1 — [32]; 2 — [24]; 3 — [33].

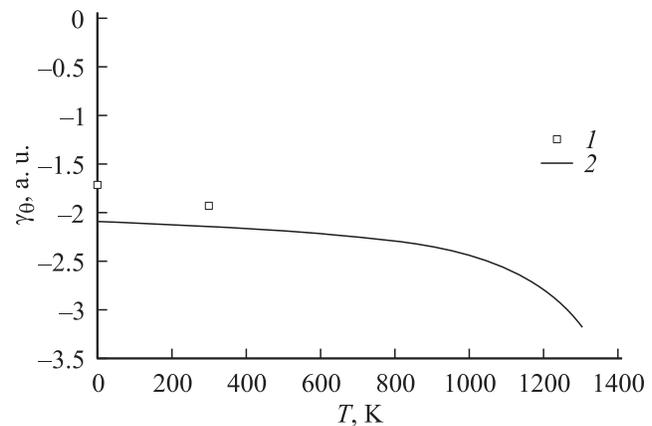


Рис. 6. Температурная зависимость параметра Грюнейзена $\gamma_\theta(T)$ меди. Символы — экспериментальные значения; сплошная линия — расчет. Данные 1 — [19].

Иными словами, пунктирные линии дают ход температурной зависимости „композиции“ решеточного вклада в $C(T)$ и $\alpha(T)$ с учетом фонового ангармонизма и вклада, отвечающего ЭФВ. Сопоставление сплошной и пунктирной линий дает представление о величине „чисто“ электронного вклада в анализируемую термодинамическую функцию. Как показали наши расчеты, электронные вклады относительно заметны для молярной теплоемкости и ОКТР, но пренебрежимо малы для других термодинамических функций меди. Необходимо отметить во всех случаях выраженное резкое „усиление“ температурных зависимостей термодинамических функций с повышением температуры выше ~ 1100 К, которое обусловлено повышением роли ангармонизма при высоких температурах.

Из рис. 1–6 на примере меди в целом видно, что в рамках развитого самосогласованного термодинамического подхода возможно вполне удовлетворительное количественное описание всего комплекса базовых тер-

модинамических функций металлического твердого тела в широком температурном диапазоне, исчисляемом многими сотнями кельвинов. Тем более полезным будет отметить имеющиеся расхождения.

Так, справочные данные по теплоемкости меди (рис. 1) лежат несколько выше расчетной кривой $C(T)$. Расхождение для ОКТР $\alpha(T)$ (рис. 2) становится выраженным лишь при высоких температурах (выше 1150–1200 К). К сожалению, мы не располагаем надежными экспериментальными данными для модуля всестороннего сжатия меди при температурах выше комнатной, хотя нельзя не отметить весьма заметный разброс данных разных авторов в величине МВС K меди даже для комнатной температуры (рис. 3). Расчетная кривая плотности меди $\rho(T)$ (рис. 4) заметно отклоняется вниз от табличных данных лишь выше ~ 1100 К. Согласие расчетных данных по температуре Дебая меди (рис. 5) с табличными данными имеет место при самых низких температурах и вблизи комнатной температуры; при промежуточных температурах справочные данные [32] лежат ниже гладкой расчетной кривой $\theta(T)$. Наконец, ограниченные данные Новиковой [19] по величине параметра Грюнейзена меди располагаются ниже по абсолютной величине расчетной кривой $\gamma_\theta(T)$ (рис. 6). Уменьшение отмеченных расхождений результатов вычислений со справочными данными лежит на пути уточнения экспериментальных данных по величине термодинамических свойств Cu с расширением температурного диапазона измерений и последующего пересчета в рамках развитого подхода.

Заключение

Подведем основные итоги работы. Несмотря на то что развитая модель со строгой микроскопической точки зрения может быть подвергнута определенной критике, решена основная задача, которую ставили перед собой авторы, а именно, установить связи между разными термодинамическими функциями кристалла для последующей термодинамической обработки массивов экспериментальных данных. В рамках решения основной задачи:

- 1) выписано термодинамически точное (в пределах модели) выражение для характеристической температуры Дебая θ простого немагнитного металлического твердого тела через упругий модуль всестороннего сжатия K , молярный объем V и зависящую от коэффициента Пуассона σ функцию $\Xi(\sigma)$, несущую информацию о способе усреднения различных колебательных мод в твердом теле;
- 2) показано, что при последовательном рассмотрении, даже в пренебрежении температурной зависимостью коэффициента Пуассона, температура Дебая металла не может не быть явной функцией температуры уже в силу наличия температурных зависимостей $K(T)$ и $V(T)$, следующих из самой теории Дебая–Грюнейзена.

Термодинамически установленная зависимость $\theta = \theta(T)$ может быть интерпретирована как отражение и следствии фактически имеющего место в твердом теле ангармонизма фононов;

3) получены термодинамически точные в пределах модели выражения, определяющие величину обобщенных параметров Грюнейзена твердого тела первого (γ_θ) и второго (γ_θ^*) порядков. Параметры γ_θ и γ_θ^* являются явными функциями температуры в силу соответствующей зависимости температуры Дебая, или, иными словами, ангармонизма фононов;

4) показано, что помимо „решеточных“ параметров, выражения для температуры Дебая $\theta(T)$ и параметров Грюнейзена $\gamma_\theta(T)$ и $\gamma_\theta^*(T)$ явным образом содержат также электронные параметры. Иными словами, электронная подсистема через свой вклад в решеточные величины $\theta(T)$, $\gamma_\theta(T)$ и $\gamma_\theta^*(T)$ также вносит вклад в формирование термодинамических свойств кристаллической решетки металла. Это влияние можно интерпретировать как отражение электрон–фононного взаимодействия;

5) развит последовательный самосогласованный термодинамический подход, позволяющий, исходя из перенормированных зависимостей $\theta = \theta(T)$ выражений для термодинамического потенциала и свободной энергии, с учетом фононного ангармонизма провести вычисление температурных зависимостей базовых термодинамических функций твердого тела;

6) с учетом зависимости $\theta = \theta(T)$ и электронных вкладов получены термодинамически точные в пределах модели выражения для температурных зависимостей базовых термодинамических функций металла, соответствующих первым и вторым термодинамическим производным ТДП и СЭ; в частности, для молярной энтропии $S(T)$, молярного объема $V(T)$, молярной теплоемкости $C(T)$, объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$, модуля всестороннего сжатия $K(T)$;

7) указан ограниченный набор термодинамических параметров, задание которых полностью определяет ход температурных зависимостей термодинамических функций металлического твердого тела, в принципе, во всей области твердого состояния, за исключением области предплавления;

8) указан алгоритм проведения самосогласованных итерационных расчетов температурных зависимостей термодинамических функций металла; вычислительный алгоритм реализован в программе для персонального компьютера;

9) в рамках развитого подхода проведено конкретное вычисление температурных зависимостей базовых термодинамических функций для модельного металла (меди);

10) сопоставление результатов вычислений с имеющимися экспериментальными данными для Cu показало количественную адекватность развитого самосогласованного термодинамического подхода в широком интервале температур, исчисляемом многими сотнями кельвинов.

Список литературы

- [1] *Flubacher P., Leadbetter A.J., Morrison J.A.* // *Phil. Mag.* 1959. Vol. 4. N 39. P. 273–294.
- [2] *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория упругих и тепловых свойств кристаллов. М.–Л.: ГИФМЛ, 1963. 312 с.
- [3] *Лейбфрид Г., Людвиг В.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: ИЛ, 1963. 229 с.
- [4] *Leadbetter A.J.* // *J. Phys. C.* 1968. Vol. 1. Ser. 2. P. 1481–1488.
- [5] *Leadbetter A.J.* // *J. Phys. C.* 1968. Vol. 1. Ser. 2. P. 1489–1504.
- [6] *Рейсланд Дж.* Физика фононов. М.: Мир, 1975. 367 с.
- [7] *Бодряков В.Ю., Замятин В.М.* // *ТВТ.* 2000. Т. 38. № 5. С. 724–730.
- [8] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* Самосогласованная термодинамическая модель кристаллической решетки твердого тела. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ (УПИ), 2002. Ч. 1. 95 с.
- [9] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* // *ФТТ.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1196–1201.
- [10] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* // *ЖТФ.* 2003. Т. 73. № 7. С. 136–138.
- [11] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* Самосогласованная термодинамическая модель кристаллической решетки твердого тела. Ч. 2. Неферромагнитные металлы. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ (УПИ), 2003. Ч. 2. 146 с.
- [12] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* // *ТВТ.* 2004. Т. 42. № 4. С. 563–571.
- [13] *Магомедов М.Н.* // *ТВТ.* 2002. Т. 40. № 4. С. 586–590.
- [14] *Магомедов М.Н.* // *ЖФХ.* 2002. Т. 76. № 5. С. 785–788.
- [15] *Магомедов М.Н.* // *ФТТ.* 2003. Т. 45. № 1. С. 33–36.
- [16] *Чирков А.Г., Пономарев А.Г., Чудинов В.Г.* // *ЖТФ.* 2005. Т. 74. № 2. С. 62–65.
- [17] *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. № 8. С. 140–142.
- [18] *Кислов А.Н.* Формирование локализованных колебаний решетки и их влияние на физические свойства кристаллов и нанокристаллов. Дис. докт. физ.-мат. наук. Екатеринбург: УГТУ (УПИ), 307 с.
- [19] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
- [20] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [21] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
- [22] *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. В 2-х томах. Т. 1. 400 с., Т. 2. 424 с.
- [23] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [24] *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова Думка, 1982. 287 с.
- [25] *Финкель В.А.* Высокотемпературная рентгенография металлов. М.: Metallurgy, 1968. 272 с.
- [26] *Станкус С.В.* Исследование плотности и теплового расширения лантаноидов в широком интервале температур жидкого и твердого состояний. Дис. канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Инст. теплофизики, 1983. 246 с.
- [27] *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. М.: ГИФМЛ, 1958. 368 с.
- [28] *Крафтмахер Я.А.* Точечные дефекты и теплофизические свойства металлов. Препринт № 88-12. Новосибирск: Инст. неорг. химии СО АН СССР, 1988. 48 с.
- [29] *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства металлов при низких температурах. Справ. изд. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
- [30] *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А.* и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд-ва / Под ред. В.П. Глушко. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. 496 с.
- [31] *Медь.* Изобарная теплоемкость в диапазоне температур 4–273.15 К. Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 21-81.
- [32] *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Metallurgy, 1989. 384 с.
- [33] *Физические величины.* Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1323 с.
- [34] *Chang Y.A., Himmel L.* // *J. Appl. Phys.* 1966. Vol. 37. N 11. P. 3567–3572.
- [35] *Benneff S.J.* // *J. Phys. D.* 1978. Vol. 11. N 5. P. 777–780.
- [36] *White G.K., Collocott G.K.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. Vol. 13. P. 1225–1271.