УДК 548.12

В. А. Лиопо д-р. физ.-мат. наук, проф., **Е. В. Овчинников** канд. техн. наук, доц.,
А. Л. Ситкевич аспирант
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Тел./факс. +375(152) 484421, E-mail:ovchin_1967@mail.ru

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛОВ

Предложено уравнение для описания связи теплоемкости и температуры от предельно низких до высоких значений. Показано, что предложенная формула согласуется с экспериментом точнее, чем расчет $C_V(T)$ по формулам Дебая и Эйнштейна. Результаты расчета $C_V(T)$ полностью согласуются с экспериментальными литературными данными для металлов.

Ключевые слова: *электронная плазма, теплоемкость, кристаллы, формула Дебая, формула Эйнштейна*

V. A. Liopo, Y. V. Auchynnikau, A. L. Sitkevich

GENERALIZED EQUATIONS OF HEAT CAPACITY OF CRYSTALS

The aim is to check compliance with the proposed formula of calculation of the specific heat at constant volume of the temperature. Function $C_V(T)$ has the form $C_V(T) = \frac{C_V}{\exp\left[\alpha \cdot \Delta(T) \cdot \left(\frac{\theta - T}{T}\right)\right]}$*, where C_V – heat capacity of the substance at $T > \theta_D$ $\Delta(T > \theta_D) = 0$, $\Delta(T < \theta_D) = 1$. θ_D – Debye temperature is determined by the experimental results. Calculations $C_V(T)$ according to the Debye $C_{VD}(T)$, Einstein $C_{VE}(T)$ and said formula have shown that the proposed formula corresponds to experimental (literature) According to a greater extent compared with the $C_{VD}(T)$ and $C_{VE}(T)$ formulas. This formula does not require any additional conditions.*

Keywords: *electron plasma, heat, crystal, Debye formula, Einstein’s formula*

1.Введение.

В классической термодинамике теплоемкость твердых тел при постоянном объеме (C_V) приводит к значению этой величины для 1 моля $C_V = 3R\frac{Дж}{К \cdot моль}$, где $R = 8{,}31\ (К{\cdot}моль)^{-1}$ – универсальная газовая постоянная. Постоянство C_V в широком температурном интервале подтверждается многочисленными экспериментальными данными различных исследователей. В начале XX века в связи с развитием криогенной физики и криогенных технологий были исследованы свойства кристаллов при низких температурах. Установлено, что теплоемкость при определенных для каждого вещества температурах θ_D начинает уменьшаться при $T < \theta_D$. П.И. Дебай и А. Эйнштейн независимо друг от друга пришли к выводу, что объяснить этот экспериментальный факт можно только на основе квантовой теории. Если при высоких температурах колебания атомных ядер имеет высокую частоту, то атом можно рассматривать как жесткую сферу. При понижении температуры частоты колебаний уменьшаются, и атомы рассматриваются как квантовые осцилляторы.

В модели Эйнштейна для моно атомных металлов все атомы тождественны друг другу и поэтому частота этих атомных осцилляторов принимается одинаковой и равной ω_E. Эта частота носит название частоты Эйнштейна.

В модели Дебая частоты атомных осцилляторов описываются функцией распределения P(ω) вида $P(\omega) \sim \omega^2$ вплоть до значений ω_D, называемой частотой Дебая. Частоты ω_j (j = E или D) позволяют определить соответствующие им энергии (E_j), температуры (θ_j), квазиимпульса (P_j) и длины волны (λ_j). Эти величины взаимосвязаны условиями:

$$E_D = \hbar\omega_D = k\theta_D = \frac{P_D^2}{2m_e} = \frac{h^2}{2m\lambda_D^2},$$

Так как взаимодействие между ионами осуществляется через квантовый электронный газ, который является основным переносчиком фононов, как квантов волны механических возбуждений, то m_e – это масса электрона. В этой формуле ħ, – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

Сам факт наличия двух подходов к описанию $C_V(T)$ при $T < \theta$j (Эйнштейна и Дебая) говорит о том, что обе модели, во-первых, имеют как достоинства, так и недостатки. Во-вторых, можно сделать вывод, что зависимость $C_V(T)$ нуждается в дополнительном изучении. Необходимо найти аналитическую зависимость этой функции для всего интервала температур, а не только для $T < \theta_j$ (или $T > \theta$j)

Целью данной работы является установление зависимости для описания связи теплоемкости и температуры от предельно низких до высоких значений.

2.Результаты исследований.

Теплоемкость в моделях Эйнштейна и Дебая. Оба рассматриваемых метода основаны на описании фононов, как квантов механических возбуждений, сопровождающих тепловые процессы. На первом этапе анализа учитывается дисперсионное соотношение для фононов вида

$$\omega_q = f(q), \tag{1}$$

где q – волновое число $\left(q = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$.

Распределение фононов по энергии подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна

$$E_q = \frac{1}{2}\hbar\omega^0 + \frac{\hbar\omega_q}{\exp\left(\hbar\omega_q / kT\right) - 1} \tag{2}$$

где ω^0 – частота нулевых колебаний.

Если источником фонона является ион, то для одного моля внутренняя энергия, с учетом трех степеней свободы фонона, равна:

$$E_q \cdot A = A\left(\frac{1}{2}\hbar\omega^0 + \frac{\hbar\omega_q}{\exp\left(\hbar\omega_q / kT\right) - 1}\right) \tag{3}$$

где A – постоянная Авогадро.

Если $kT \gg \hbar\omega$, то, разложив $e^{\hbar\omega/kT}$ в ряд и ограничившись членами $1 + \hbar\omega / kT$, получим значение внутренней энергии $U = 3AkT = 3RT$ откуда

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R.$$

Если $\hbar\omega \gg kT$, то требуется ввести функцию распределения фононов по частотам

$F(\omega_q)$. Тогда $F(\omega_q)\,d\omega_q$ – определяет число частотных мод в интервале $\omega_q \div \omega_q + d\omega_q$. В этом случае внутренняя энергия равна

$$U = \int F(\omega)E(\omega)\,d\omega \tag{4}$$

Функция $E(\omega)$ определяется условием (2). При этом

$$\int F(\omega)d\omega = 3N \tag{5}$$

Эйнштейн считал, что одинаковые ионы колеблются с одинаковыми частотами, то есть условие (5) он представил в виде

$$\int F(\omega)d\omega = 3N\delta(\omega - \omega_E) \tag{6}$$

где $\delta(\omega-\omega_E) = \begin{cases} 1\ при\ \omega = \omega_E \\ 0\ при\ \omega \neq \omega_E \end{cases}$

На основе этого теоретического метода Эйнштейн получил формулу

$$C_V = \frac{3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\frac{\theta_E}{T}}{\left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right)^2} \tag{7}$$

Модель Дебая основана на предположении, что в пространстве волнового вектора каждому значению q соответствует определенная точка и эти точки распределены равномерно по всему q-пространству. С учетом принятой Дебаем модели внутренняя энергия

$$U = \int_0^{\omega_D} F(\omega)E(\omega)d\omega = 3\int_0^{\omega_D} a\omega^2 \frac{\hbar\omega}{\exp\frac{\hbar\omega}{kT} - 1}d\omega = 3\hbar a\int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp\frac{\hbar\omega}{kT} - 1}d\omega \tag{8}$$

или (для оного моля)

$$U = \frac{3Nk^4T^4}{2\pi^3\hbar^3U^3}\int_0^{\omega_D} \frac{x^2}{e^x - 1}dx \tag{9}$$

где $x = \hbar\omega/kT$.

Молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 9R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^x \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2}dx\,. \tag{11}$$

Принято считать, что в основе модели Эйнштейна лежит дисконтинуальное распределение ионов, а модель Дебая – это континуальное «электронное желе». Но «электронное желе» присутствует и в модели Эйнштейна. Частота Эйнштейна рассчитывается по формуле:

$$\omega_E = \left(\frac{4\pi Z^2 e^2}{MW}\right)^{1/2} \quad (12)$$

где Z, M, W – соответственно атомная валентность, масса и объем. Частота колебаний плазмонов в «чистой» электронной плазме описывается формулой Лэнгмюра

$$\omega_L = \left(4\pi n e^2 / m_e^*\right)^{1/2} \quad (13)$$

где n – концентрация электронов, m_e^* – эффективная масса электрона. Из совместного рассмотрения формул (12) и (13) следует вывод, что в теории Эйнштейна рассматривается модель электронного желе.

Различия частот ω_E и ω_L обусловлено тем, что Лэнгмюр рассматривал «чистую» электронную плазму, а в модели Эйнштейна эта электронная плазма (электронное желе) «армирована» ионами с решеточной симметрией их расположения в плазме. Именно учет этого «желе» позволяет объяснить различие между θ_E и θ_D.

Обобщенная формула зависимости $C_V = f(T)$. Ограничения моделей Эйнштейна и Дебая, их определенная внутренняя противоречивость, не вполне обоснованные допущения еще раз подтверждают необходимость дополнительного изучения зависимости $C_V(T)$. Из этих моделей вытекает неоспоримый вывод: механизмы физических процессов, связанных с прохождением фононов как квантов волн динамических возбуждений описывается в рамках квантовых представлений в температурном интервале $T < \theta j$ ($j = E$ или D). При $T > \theta j$ «работает» теория классической термодинамики. Температура Дебая определяется из эксперимента по кривым зависимости $C_V = f(T)$. Если в качестве температурной шкалы рассматривается параметр T/θ, то экспериментальные точки $C_V(T/\theta)$ различных металлов располагаются на одной кривой (рисунок 1).

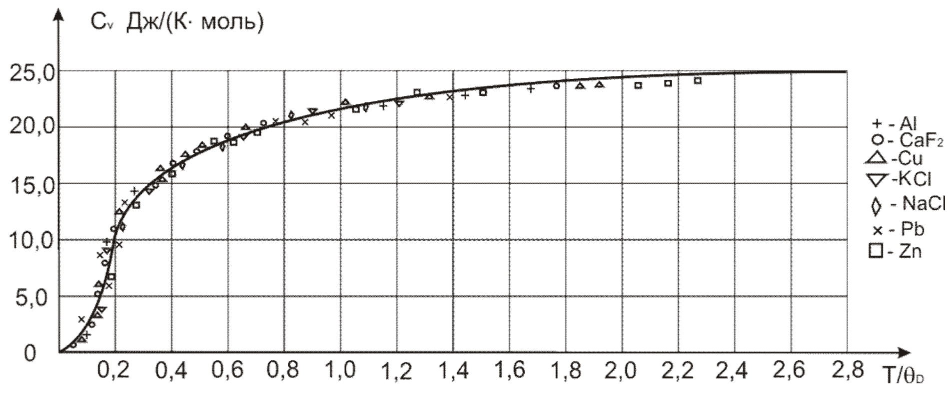

Рис. 1. Теплоемкость C_v различных веществ в зависимости от отношения температуры вещества к его дебаевской температуре. [1].

Для определения значения температуры Дебая необходимо основываться на экспериментальной кривой $C_V(T)$. Нами для нахождения θ_D использована следующая методика. Выбирались две температурные точки, которые соответствовали $C_V \approx 3R$ ($T > \theta_D$) и $C_V < 3R$ ($T < \theta_D$). Эти выбранные точки сближались до тех пор, пока первое значение отличается от $C_V = 3R$ на величину, превышающую погрешности эксперимента. Вторая точка ($T < \theta_D$) сдвигалась до значений $1 - \frac{C_V(T_2)}{8.31} \approx 1\%$. Значение θ_D определялось по условию $\theta_D = 0.5(T_1 - T_2)$. Именно поэтому значения T/θ_D, приведенные в работе [1] (рисунок 1), мы сочли необходимым уточнить. Поскольку теплоемкость $C_V(T)$ перестает изменяться, когда отношение температур T/θ_D достигает значения 2,5, то это значение относительной температуры было принято за 1 и в соответствии с этим условием пересчитаны остальные значения шкалы T/θ_D.

В литературе [2] можно встретить утверждения, что θ_D зависит от температуры определения $C_V(T)$. Это утверждение лишено смысла. Предположим, что действительно $\theta_D = f(T_э)$, где $T_э$ – температура эксперимента. Размерность левой и правой частей должны совпадать. Соответственно правая часть имеет вид $\theta_D = a\, T_э + b$. В этом случае θ_D не является характеристикой изучаемого вещества, но описывает переход к новой температурной шкале. θ_D описывает вещество, а не метод исследования.

Для нахождения аналитической зависимости $C_V(T)$ нами была выбрана в качестве аргумента относительная разность температуры, при которой определялась $C_V(T)$. Этот параметр имеет вид

$$Z = \frac{\theta_D - T}{T} = \frac{\theta_D}{T} - 1 = \frac{1}{x} - 1$$

где $x = T/\theta_D$.

Как следует из рисунка 1, зависимость $dC_V(T)$ можно представить в виде

$$dC_V(\mathrm{Z}) = -\alpha C_V(\mathrm{Z})dZ\ . \qquad (14)$$

Отсюда

$$\ln C_V(\mathrm{Z}) = -\alpha Z + \beta$$

Минус в формуле (14) отражает уменьшение C_V с ростом Z (уменьшением T), β – постоянная интегрирования

При $T = \theta$ параметр $Z = 0$, $C_V(Z) = C_V$. То есть

$$\ln C_V = \beta \qquad (15)$$

Отсюда

$$\ln C_V(Z) = -\alpha Z + \ln C_V$$

$$\ln \frac{C_V(Z)}{C_V} = -\alpha Z$$

Таким образом

$$C_V(\mathrm{T}) = \frac{C_V}{\exp\left[\alpha \cdot \Delta(T) \cdot \left(\frac{\theta - T}{T}\right)\right]} \qquad (16)$$

где функция $\Delta(T)$ принимает значения

$$\Delta(T) = \begin{cases} 1 \ \text{при} \ T < \theta_D \\ 0 \ \text{при} \ T > \theta_D \end{cases}$$

В этом случае C_V имеет табличное значение теплоемкости (когда $T > \theta$), α – численный параметр. Формулу (16) запишем в виде $\ln \frac{C_V}{C_V(T)} = \alpha Z = \alpha\left(\frac{\theta}{T} - T\right)$, что соответствует линейной зависимости между $Y = \ln \frac{C_V}{C_V(T)}$ и Z. Поле распределения значений Y и Z, рассчитанных по результатам, приведенным в работе [1], представлено на рисунке 2.

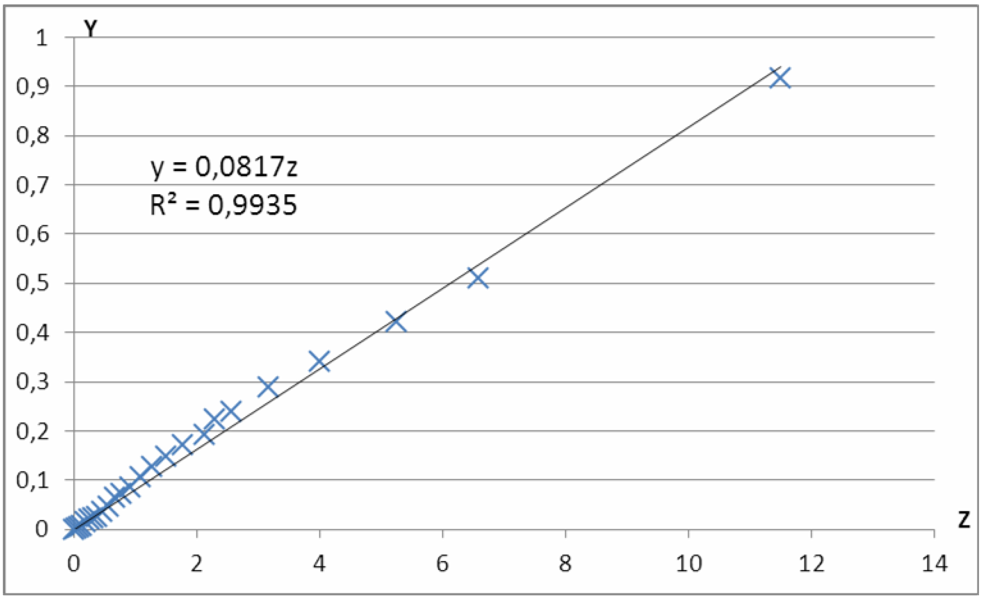

Рис. 2. Распределение $(Y, Z) = \left(\ln \frac{C_V}{C_V(T)}, \left(\frac{\theta}{T} - 1 \right) \right)$

Поскольку квадрат коэффициента корреляции Пирсона $R^2 = 0,9935$, то между значениями Y и Z весьма высокая линейная связь (коэффициент линейной связи $\alpha = 0,0817$).

Таким образом, аналитическая зависимость $C_V(T)$ имеет вид

$$C_V(T) = \frac{C_V}{\exp\left[0.0817 \cdot \Delta(T) \cdot \left(\frac{\theta_D}{T} - 1 \right) \right]} \tag{17}$$

При $T \le \theta_D$ формула (17) имеет вид

$$C_V(T) = \frac{C_V}{\exp\left[0.0817 \left(\frac{\theta_D}{T} - 1 \right) \right]} \tag{18}$$

При $T > \theta_D$ $C_V(T) = C_V = const$.

На рисунке 3 для сравнения приведены кривые зависимости $C_V(T)$, полученные на основе экспериментальных данных [1], из расчета по формуле (18), по соответствующим значениям функции Дебая и Эйнштейна [3] для различных $\left(\frac{T}{\theta} \right)$.

Распределение точек на всем температурном интервале и особенно на выделенных участках (вставках) показывает, что эксперименту функция (17) соответствует точнее, чем расчеты по формулам (7) и (11).

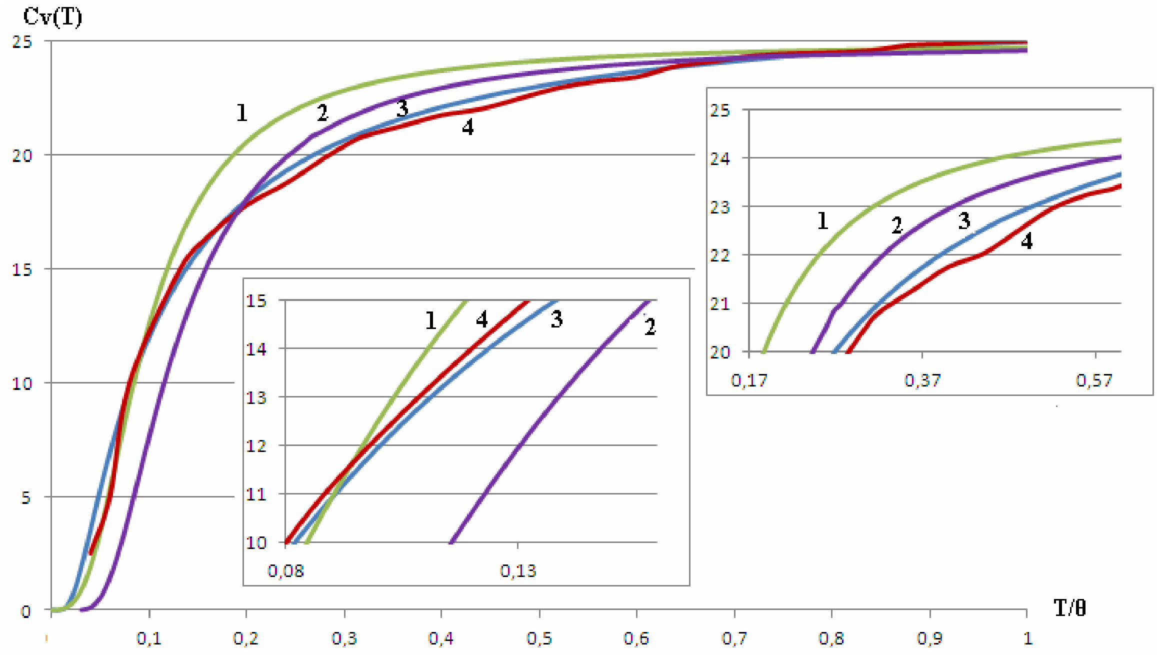

Рис. 3. Теплоемкость C_v различных веществ в зависимости от отношения температуры вещества к его дебаевской температуре. 1 –по Дебаю, 2 – по Эйнштейну, 3 – рассчитанная по формуле (17), 4 – экспериментальная кривая

Из представленных графиков видно, что наилучшее согласие с экспериментом имеет теоретическая кривая.

Выводы.

Предложена феноменологическая формула расчета теплоемкости вещества при постоянном объеме в зависимости от температуры:

$$C_V(T) = \frac{C_V}{\exp\left[\alpha \cdot \Delta(T) \cdot \left(\frac{\theta - T}{T}\right)\right]} \qquad (16)$$

где функция $\Delta(T)$ имеет значения $\Delta(T > \theta_D) = 0$, $\Delta(T < \theta_D) = 1$. θ_D – дебаевская температура, которая является параметром вещества. Показано, что предложенная формула согласуется с экспериментом точнее, чем расчет $C_V(T)$ по формулам Дебая и Эйнштейна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анималу А. // Квантовая теория кристаллических твердых тел. Москва, 1981.

2. Ашкрофт Н., Мермин Н. // Физика твердого тела. Москва, 1979.

3. Никольский Б. П. (гл. ред.) [и др.]. // Справочник химика: общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. Т. 1, 2-е изд. Москва, 1963

Поступила в редколлегию 20.01.2016 г.