01;05

Самосогласованный термодинамический подход к вычислению параметров Грюнейзена кристаллической решетки твердых тел

© В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер

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

(Поступило в Редакцию 17 декабря 2002 г.)

Для неметаллического изотропного парамагнитного твердого тела введено удобное в приложениях теории семейство обобщенных γ_i-параметров Грюнейзена; получены термодинамически точные выражения, определяющие температурные зависимости параметров Грюнейзена γ_θ и γ_θ^*; определены основные причины появления температурных зависимостей параметров γ_θ и γ_θ^*; установлены термодинамические условия смены знака параметра γ_θ и возможности „реализации" инварного эффекта в веществе.

1. Одним из основных параметров в теории твердого тела Дебая–Грюнейзена наряду с характеристической температурой Дебая θ является безразмерный параметр Грюнейзена Γ, определяемый как изотермическая логарифмическая производная температуры Дебая по объему V [1,2],

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V}\right)_T. \tag{1}$$

Говоря обобщенно, параметр Γ характеризует усредненную степень „деформации" фононного спектра акустических колебаний кристаллической решетки твердого тела внешним приложенным напряжением, изменяющим объем твердого тела. Для большинства твердых тел параметр Грюнейзена положителен и принимает значения порядка единицы. Однако в некоторых случаях параметр Грюнейзена Γ может изменить знак и стать отрицательным. Считается (см., например, [2]), что именно с этим обстоятельством связано необычное поведение коэффициента теплового расширения ряда веществ, в частности Si и Ge. Их коэффициент теплового расширения в области низких температур изменяет знак и отрицателен в довольно широком температурном интервале („инварная" аномалия). Этот факт известен давно, объясняется в [2] особенностями фононного спектра, но до сих пор не получил должной термодинамической интерпретации. Не выяснены даже термодинамические условия, при которых возможна смена знака параметра Грюнейзена. Неизвестно, аномалии каких измеряемых термодинамических свойств главным образом ответственны за „инварное" поведение таких веществ.

В настоящей работе авторы намерены показать, каким образом в рамках самосогласованного термодинамического подхода могут быть вычислены параметры Грюнейзена различного порядка для неметаллического изотропного парамагнетика. Работа является продолжением и развитием идей авторов, заложенных в предыдущих публикациях, в частности [3–6].

Для удобства и единства стиля дальнейшего изложения введем понятие обощенных γ_i-параметров Грюнейзена первого и второго порядка, определив их соотношениями

$$\begin{cases} \gamma_i = \dfrac{V}{i}\left(\dfrac{\partial i}{\partial V}\right)_T, \\ \gamma_i^* = \dfrac{V^2}{i}\left(\dfrac{\partial^2 i}{\partial V^2}\right)_T \end{cases} \tag{2}$$

соответственно. Символьная переменная i принимает значения (см. далее по тексту) $i = \theta$; θ_l; θ_t; K; K_0; K_p; σ; Ξ; Ξ_l; Ξ_t. Легко видеть, в частности, что с точностью до знака γ_θ-параметр Грюнейзена из (2) совпадает с традиционным определением (1).

Как уже указывалось, предметом конкретного интереса в настоящей работе является анализ температурных зависимостей параметров γ_θ и γ_θ^*.

2. Параметром, определяющим саму величину γ_θ-параметров, является температура Дебая, которую удобно представить в виде „усредняющего" по ветвям фононного спектра акустических колебаний кристаллической решетки твердого тела (продольной и двум поперечным) выражения [1]

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

где отвечающая продольная звуковым колебаниям „продольная" парциальная температура Дебая равна

$$\theta_l = \frac{\hbar(6\pi^2 N_A)^{1/3}}{k_B}\sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\mu}}\, V^{1/6}; \tag{4}$$

отвечающая поперечным звуковым колебаниям „поперечная" парциальная температура Дебая равна

$$\theta_t = \frac{\hbar(6\pi^2 N_A)^{1/3}}{k_B}\sqrt{\frac{G}{\mu}}\, V^{1/6}. \tag{5}$$

В (4), (5) $\hbar$, N_A и k_B — постоянные Планка, Авогадро и Больцмана; μ и V — молярные масса и объем; K

и G — модуль всестороннего сжатия и сдвига соответственно. Известные из теории упругости [7] соотношения позволяют выразить так называемый продольный модуль упругости

$$K + \frac{4}{3}G = 3\,\frac{1-\sigma}{1+\sigma}\,K,$$

поперечный модуль упругости (модуль сдвига)

$$G = 3\,\frac{1-2\sigma}{1+\sigma}\,K$$

через коэффициент Пуассона и модуль всестороннего сжатия. Поскольку коэффициент Пуассона σ не имеет термодинамического определения и о природе его возможной температурной зависимости достоверной информации нет, авторы будут считать его температурно независящей константой для данного вещества, полагая, что температурная зависимость парциальных температур Дебая (4) и (5) определяется главным образом температурными зависимостями модуля всестороннего сжатия и молярного объема.

Вышесказанное дает возможность представить парциальные температуры Дебая в удобном для дальнейших выкладок виде

$$\theta_i = \mathrm{const}\,\Xi_i^{1/2}K^{1/2}V^{1/6}, \qquad (6)$$

где символьная переменная i принимает значения $i = l,\, t$, отвечающие продольной и поперечной модам фононных колебаний соответственно; несущественная для дальнейших выкладок

$$\mathrm{const} = \sqrt{\frac{3}{\mu}}\,\hbar(6\pi^2 N_A)^{1/3}/k_B;$$

функция коэффициента Пуассона

$$\Xi_i = \begin{cases} \dfrac{1-\sigma}{1+\sigma}, & i = l, \\[2ex] \dfrac{1-2\sigma}{1+\sigma}, & i = t. \end{cases} \qquad (7)$$

Таким образом, в (6) явно выделены термодинамические параметры вещества, являющиеся функциями объема: Ξ, K, V и температуры: K, V. Для молярного объема и модуля всестороннего сжатия воспользуемся термодинамически точными выражениями, полученными авторами ранее,

$$V = V_0 + V_p = V_0 + 3R\left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z}\right]\left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_T, \qquad (8)$$

$$K = K_0 + K_p$$
$$= K_0 + \frac{3R}{V}\left\{\frac{3}{8}\gamma_\theta^*\theta - T\left[\gamma_\theta^2 C_{VR}(z) - \gamma_\theta^* D(z)\right]\right\}. \qquad (9)$$

В (8), (9) V_0 и K_0 — экстраполированные к $T = 0$ „начальные“ молярный объем и модуль всестороннего сжатия; V_p и K_p — решеточные (фононные) вклады в соответствующие величины; $z = \theta/T$; $D(z)$ и $C_{VR}(z)$ — стандартные табулированные функция Дебая и нормированная на единицу теплоемкость Дебая. Барическая изотермическая производная от температуры Дебая в (9) с помощью известных термодинамических соотношений [1] может быть выражена через γ_θ

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial P}\right)_T = -\frac{\theta}{K}\gamma_\theta. \qquad (10)$$

В результате может быть выстроена система взаимосогласованных выражений, отражающих термодинамическую взаимосвязь параметров V, K, σ, θ, γ_θ и γ_θ^*. Далее, может быть выстроена итерационная схема, позволяющая методом последовательных приближений найти взаимосогласованные значения указанных термодинамических параметров в достаточно широком интервале температур, в том числе определить температурные зависимости параметров γ_θ и γ_θ^*.

3. Опуская несложные выкладки, основанные на использовании (2), (3), запишем усредняющие выражения для γ_θ и γ_θ^*

$$\begin{cases} \gamma_\theta = \dfrac{\gamma_{\theta l}/\theta_l^3 + 2\gamma_{\theta t}/\theta_t^3}{1/\theta_l^3 + 2/\theta_t^3}, \\[2ex] \gamma_\theta^* = \dfrac{\gamma_{\theta l}^*/\theta_l^3 + 2\gamma_{\theta t}^*/\theta_t^3}{1/\theta_l^3 + 2/\theta_t^3}. \end{cases} \qquad (11)$$

Используя (6)–(10), несложно получить системы четырех выражений для $\gamma_{\theta l}$, $\gamma_{\theta t}$, $\gamma_{\theta l}^*$ и $\gamma_{\theta t}^*$

$$\begin{cases} \gamma_{\theta i} = \dfrac{1}{2}\gamma_{\Xi i} + \dfrac{1}{2}\gamma_K + \dfrac{1}{6}, \\[2ex] \gamma_{\theta i}^* = -\dfrac{1}{4}(\gamma_{\Xi i} - \gamma_K)^2 + \dfrac{1}{6}(\gamma_{\Xi i} + \gamma_K) \\ \qquad + \dfrac{1}{2}(\gamma_{\Xi i}^* + \gamma_K^*) - \dfrac{5}{36}; \qquad i = l, t. \end{cases} \qquad (12)$$

Опуская несложные расчеты, приведем основные результаты для $\gamma_{\Xi l}$ и $\gamma_{\Xi t}$

$$\begin{cases} \gamma_{\Xi i} = -\dfrac{2}{(1+\sigma)(1-\sigma)}\gamma_\sigma, \\[2ex] \gamma_{\Xi t} = -\dfrac{3}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}\gamma_\sigma, \end{cases} \qquad (13)$$

для $\gamma_{\Xi l}^*$ и $\gamma_{\Xi t}^*$

$$\begin{cases} \gamma_{\Xi l}^* = -\dfrac{2\sigma}{(1+\sigma)^2(1-\sigma)}\left[2\sigma\gamma_\sigma^2 - (1+\sigma)\gamma_\sigma^*\right], \\[2ex] \gamma_{\Xi t}^* = -\dfrac{3\sigma}{(1+\sigma)^2(1-2\sigma)}\left[2\sigma\gamma_\sigma^2 - (1+\sigma)\gamma_\sigma^*\right], \end{cases} \qquad (14)$$

а также для

$$\gamma_K = \frac{\gamma_{K0}K_0 + \gamma_{Kp}K_p}{K_0 + K_p}. \qquad (15)$$

Наконец, параметр γ_{Kp} определяется довольно громоздким выражением

$$\gamma_{Kp}+1=\frac{3PT}{V}\left\{\left[\left(\frac{3}{8}+D'(z)\right)\gamma_\theta^*-\gamma_\theta^2C'_{VR}(z)\right]z\gamma_\theta\right.$$
$$+\left[\frac{3}{8}+\frac{D(z)}{z}\right](2\gamma_\theta^*-\gamma_\theta\gamma_\theta^*+\gamma_\theta^{**})$$
$$\left.-2\gamma_\theta C_{VR}(z)(\gamma_\theta+\gamma_\theta^*-\gamma_\theta^2)\right\}. \qquad (16)$$

В (16) штрих обозначает производную по аргументу

$$\gamma_\theta^{**}=\frac{V^3}{\theta}\left(\frac{\partial^3\theta}{\partial V^3}\right)_T.$$

Таким образом, полученные выражения (12)–(16) совместно с (3)–(5) и (8), (9) полностью определяют температурную зависимость параметров Грюнейзена γ_θ и γ_θ^*. При организации итерационного процесса параметры σ, γ_σ, γ_σ^*, γ_{K0}, γ_θ^{**} можно использовать в качестве варьируемых констант вещества, если только о них нет какой-либо экспериментальной информации. Такая информация может быть, например, о величине σ или γ_{K0}. Последний параметр определяется величиной барической производной модуля всестороннего сжатия и в принципе может быть измерен. Как видно из вышеприведенных соотношений, температурная зависимость γ_θ-параметров Грюнейзена определяется главным образом температурными зависимостями термодинамических величин K_p и γ_{Kp}.

Из (12) ясны термодинамические условия, при которых обычно отрицательный γ_θ-параметр Грюнейзена вслед за $\gamma_{\theta l}$ и $\gamma_{\theta t}$ изменяет знак на противоположный, а именно

$$\gamma_{\Xi l}+\gamma_K=-\frac{1}{3}$$

и (или)

$$\gamma_{\Xi t}+\gamma_K=-\frac{1}{3}.$$

Дальнейшее углубление расчетов, например вычисление γ_θ^{**}, возможно по той же схеме, однако едва ли оправдано с точки зрения экспериментальной точности.

Подведем основные результаты настоящей работы. Введено удобное в приложениях теории твердого тела семейство обобщенных γ_i-параметров Грюнейзена. Впервые, насколько известно авторам, для неметаллического изотропного парамагнитного твердого тела получены термодинамически точные выражения, определяющие температурные зависимости параметров Грюнейзена γ_θ и γ_θ^*. Термодинамически корректно определены основные причины температурных зависимостей параметров γ_θ и γ_θ^*. Установлены термодинамические условия смены знака параметра γ_θ и соответственно возможности „реализации“ инварного эффекта в неметаллическом изотропном парамагнетике.

Список литературы

[1] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука, 1976. 586 с.

[2] *Новикова С.И.* Тепловое расширения твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.

[3] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелюкова О.Г.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 9. С. 1581–1583.

[4] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелюкова О.Г.* // Металлы. 2000. № 2. С. 79–82.

[5] *Бодряков В.Ю., Петрушкин В.В., Повзнер А.А.* // ФММ. 2000. Т. 89. № 4. С. 5–9.

[6] *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.*// ФММ. 2000. Т. 89. № 6. С. 21–26.

[7] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.