

01;05

Фрактальная модификация континуального приближения квантовой теории решеточной теплоемкости

© В.М. Кузнецов, В.И. Хромов

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

Поступило в Редакцию 12 октября 2009 г.

С помощью фрактального подхода к исследованию континуального приближения квантовой теории конденсированного состояния вещества установлены границы температурной зависимости значений решеточной теплоемкости, существенно расширяющие соответствующую область, определяемую теорией Дебая и ее нефрактальными обобщениями.

Квантовая теория решеточной теплоемкости насчитывает уже столет, с тех пор как Эйнштейн, а затем Дебай предложили рассматривать конденсированную среду как упругий колеблющийся континуум.

Теория Дебая хорошо согласуется с экспериментальными результатами для теплоемкости целого ряда веществ с простым строением кристаллической решетки. Для веществ со сложным химическим составом или структур „слоистого“ и „цепочечного“ типа, когда преобладают взаимодействия направленных ковалентных или ионно-ковалентных связей внутри атомных слоев, она нуждается в модификации.

Модификации теории проводились рядом авторов (см., например, [1]) для целочисленных размерностей пространства фононного спектра $d_f = 1, 2, 3$ ($d_f = 3$ соответствует теории Дебая) или их комбинаций. Фрактальная (дробная) размерность фононного спектра вводилась в [2,3] для теплоемкости, температурное поведение которой изучалось в интервале значений $1 \leq d_f \leq 3$, а в [4,5] — для решения динамической задачи о колебаниях решетки и исследования фазовых переходов. Физические свойства материалов вне интервала $1 \leq d_f \leq 3$ практически не исследованы.

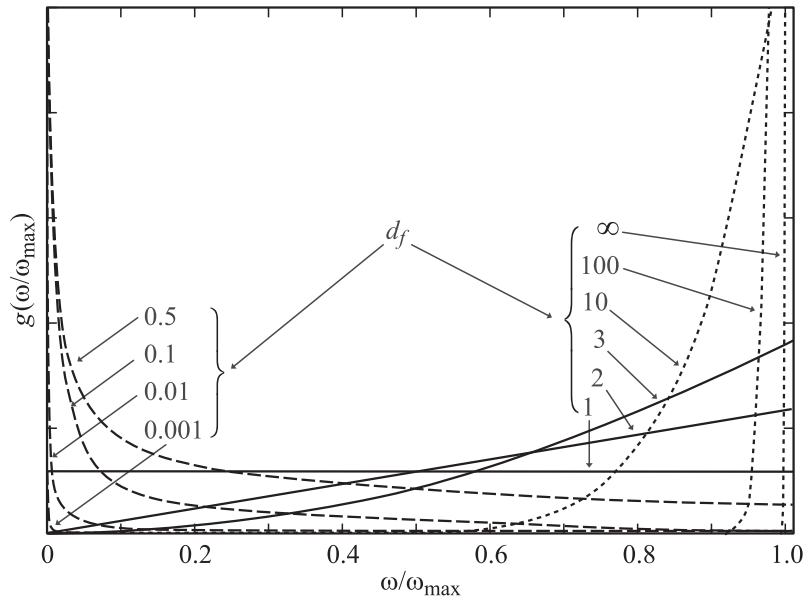


Рис. 1. Функции плотности состояний фоновнного спектра при $0 \leq d_f < \infty$.

В литературе [6] имеются указания на то, что в рыхлых фрактальных структурах значения $d_f < 1$, а многомерные пространства с $d_f > 3$ рассматривались при расчетах фрактальных свойств материалов на перколяционных сетках [7]. Поэтому представляет интерес определить область возможных температурных значений решеточной теплоемкости в интервале размерностей $0 \leq d_f \leq \infty$.

Функция плотности состояний фоновнного спектра для произвольных значений d_f имеет вид [3]

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

где N — число атомов в системе; ω_{\min} , ω_{\max} — частота нижней и верхней границы фоновнного спектра соответственно.

На рис. 1 в условных единицах ($3N/\omega_{\max} = 1$ при $\omega_{\min} = 0$) представлена зависимость (1) при различных показателях размерности d_f .

Из рис. 1 видно, что при $d_f > 1$ по мере увеличения фрактальной размерности все большую роль начинают играть частота ω_{\max} и ее „ближайшее окружение“. Действительно, уже в теории Дебая ($d_f = 3$) вклад в теплоемкость низкочастотной части фоновонного спектра оказывается несущественным по причине малости содержащейся в ней энергии и практического отсутствия ее в дебаевском спектре. Наоборот, при $d_f < 1$ и ее уменьшении роль низкочастотной части спектра все более возрастает. Насыщенность фоновонного спектра низкочастотными колебаниями характерна для ряда „нетрадиционных“ материалов, например, реакционно-способных полимеров (ионообменников и сорбентов [8]), белков, биоструктур типа ДНК [9] и др. В белках, например, при температурах ≈ 200 К интенсивно возбуждаются низкочастотные, так называемые конформационные колебания, что при исследованиях методом гамма-резонансной спектроскопии приводит к резкому (аномальному) падению вероятности эффекта Мёссбауэра [10]. В связи с этим рассмотрим основные особенности поведения фоновонного спектра при значениях $d_f \ll 1$ и $d_f \gg 1$.

Влияние размерности d_f на характерную (среднюю) частоту $\langle \omega \rangle$ фоновонного спектра можно определить из выражения

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{3N} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \frac{d_f}{d_f + 1} \omega_{\max} \frac{1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f+1}}{1 - (\theta_N/\theta_H)^{d_f}}, \quad (2)$$

где $\theta_{N,H} = \hbar\omega_{\min,\max}/k_B$ — температура, связанная со степенью „обрезания“ фоновонного спектра снизу и сверху соответственно. На рис. 2 показано изменение относительной величины $\langle \omega \rangle/\omega_{\max}$ в зависимости от $\lg d_f$ при различных значениях θ_N/θ_H . Видно, что при больших размерностях $d_f \gg 1$ степень „обрезания“ фоновонного спектра несущественна, а при малых $d_f \leq 0.1$, наоборот, определяет значение $\langle \omega \rangle/\omega_{\max}$, которое становится постоянной величиной, зависящей от параметра θ_N/θ_H (рис. 2). Эта особенность свидетельствует о том, что в области $d_f \ll 1$, за исключением наномасштаба ($\theta_N/\theta_H \sim 1$), отношение $\hbar\langle \omega \rangle/kT \ll 1$. Поэтому даже при низких температурах ($T/\theta_H \ll 1$) теплоемкость $C(T)$ следует классическому закону.

Температурная зависимость решеточной теплоемкости при фрактальном представлении фоновонного спектра для массивного тела

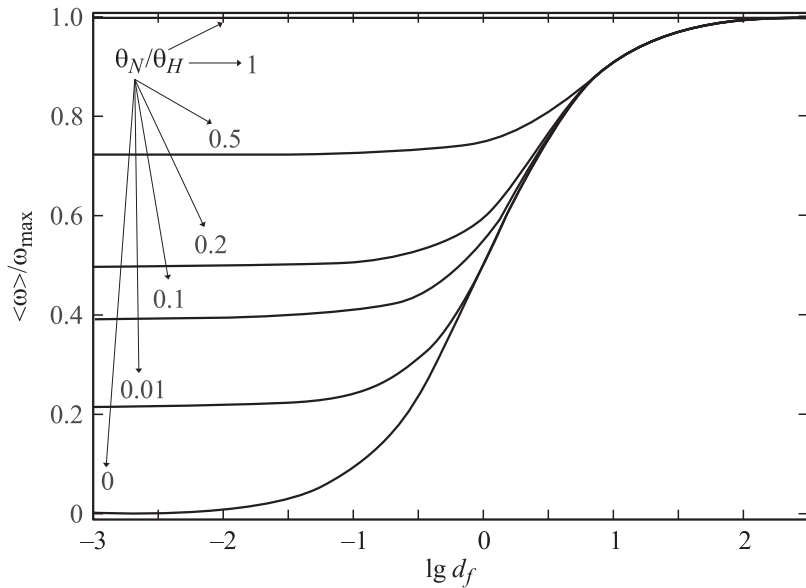


Рис. 2. Влияние степени обрезания θ_N/θ_H и размерности d_f на среднюю частоту фононного спектра.

($\theta_N \rightarrow 0$) в расчете на один атом дается выражением [3]

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

где $x = (\hbar\omega)/(k_B T)$. Для различных d_f она показана на рис. 3, где величина C_∞ соответствует классической теплоемкости. Видно, что с одной стороны область возможных значений $C(T)$ ограничена кривой, соответствующей предельному значению $d_f \rightarrow \infty$ (в численных расчетах это значение достигается при $d_f \sim 50$), с другой (при $d_f \rightarrow 0$) — осью ординат и прямой, задаваемой законом Дюлонга и Пти.

Таким образом, при $d_f > 1$ классический предел, определяемый отношением $(\hbar\omega)/(k_B T) \ll 1$, выполняется, если $T \rightarrow \infty$, а при $d_f < 1$, если $\omega \rightarrow 0$.

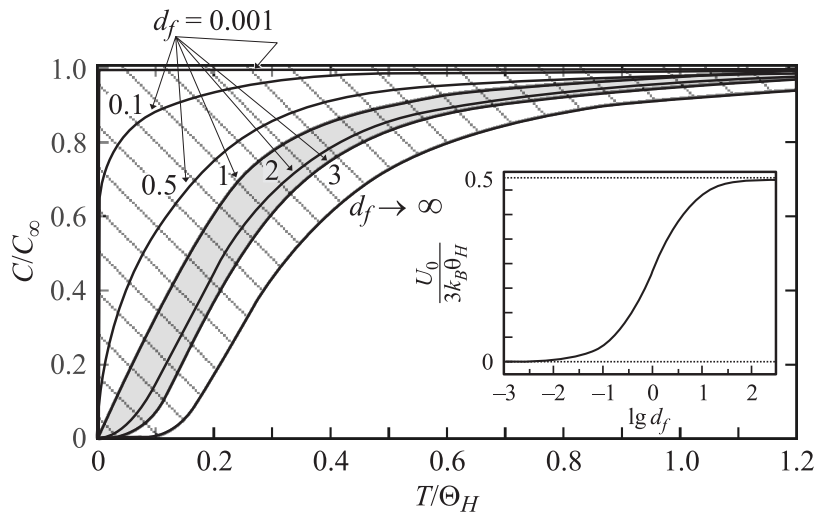


Рис. 3. Область возможных значений решеточной теплоемкости конденсированных сред. На вставке зависимость нормированной нулевой энергии от $\lg d_f$. Заливкой выделена область топологических размерностей $d_f = 1, 2, 3$.

Площадь, выделенная штриховкой на рис. 3, для каждого фиксированного значения d_f представляет нулевую энергию

$$U_0 = \frac{3}{2} \frac{d_f}{d_f + 1} k_B \theta_H.$$

При $d_f \rightarrow 0$ величина $U_0 \rightarrow 0$. Для $d_f = 3$ (закон Дебая) нулевая энергия принимает известное значение $U_0 = (9/8)k_B \theta_H$, а при $d_f \rightarrow \infty$ величина $U_0 = (3/2)k_B \theta_H$, т.е. при $T = \theta_H$ составляет половину классической энергии, даваемой законом Дюлонга и Пти. По-видимому, доступная область температурных значений $C(T)$, отмеченная штриховкой на рис. 3, соответствует всем возможным устойчивым и неустойчивым состояниям веществ, теплофизические свойства которых описываются гармоническим приближением континуальной среды.

Список литературы

- [1] *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
- [2] *Якубов Т.С.* // ДАН СССР. 1990. Т. 310. С. 145–149.
- [3] *Кузнецов В.М., Хромов В.И.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 11. С. 11–16.
- [4] *Кузнецов В.М., Хромов В.И.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 10. С. 66–72.
- [5] *Кузнецов В.М., Хромов В.И.* // Труды МФТИ. 2009. № 2. С. 1–10.
- [6] *Уэбман И.* // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 488.
- [7] *Тарасевич Ю.Ю.* Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: УРСС, 2002. 112 с.
- [8] *Плачинда А.С., Ласкорин Б.Н., Поблинков Д.Б., Макаров Е.Ф., Жукова Н.Г., Крылова В.В., Логвиненко И.А., Пермогоров А.Ю., Хромов В.И.* // ДАН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 938–941.
- [9] *Рубин А.Б.* Биофизика. Т. 1. М.: Книжный дом „Университет“, 1999. С. 448.
- [10] *Суздаев И.П.* Физика-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2005. 289 с.