01

Уравнение состояния твердого тела с фрактальной структурой

© С.Ш. Рехвиашвили

НИИ прикладной математики и автоматизации КБНЦ РАН, Нальчик
E-mail: rsergo@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 марта 2010 г.

В рамках модели Дебая получены выражения для характеристической частоты и свободной энергии, а также обобщенное уравнение состояния для твердого тела, имеющего фиксированную фрактальную структуру. Уравнение состояния содержит параметр Грюнайзена. Обсуждаются условия, при которых должна заметно сказываться фрактальная структура твердого тела.

Фрактальной структурой обладают многие твердые материалы. К ним причисляются полимеры, углеродные наноматериалы и нанокомпозиты, пористый кремний, гранулированные металлы, керамики и др. Исследование их теплофизических свойств представляет значительный теоретический и практический интерес. В широком диапазоне давлений и температур вещества с фрактальной структурой характеризуются разнообразными свойствами, которые тесно связаны с элементарными возбуждениями (фононами, плазмонами, магнонами и др.).

В настоящее время предложено значительное число классических и квантово-механических способов получения уравнений состояния (см. работы [1,2] и ссылки в них). Но для твердых тел с фрактальной структурой попытки установить уравнение состояния весьма немногочисленны. Так, в работе [3] построена близкая к фрактальной модель пористого твердого тела в области неполного закрытия пор, которая согласуется со вторым началом термодинамики. В работе [4] для вывода и анализа уравнений состояния предложено использовать математический аппарат дробного дифференцирования, который сейчас широко применяется в теории фракталов.

Данная статья посвящена выводу и анализу уравнения состояния твердого тела с неизменной фрактальной структурой с использованием обобщения модели Дебая. Этот, по сути, феноменологический подход ранее использовался для расчета изохорной теплоемкости в гармоническом и ангармоническом приближениях [5,6].

Твердое тело представляется в виде „фрактала, заполненного фононным газом“ [5]. Степень заполнения определяется спектральной фрактальной размерностью

$$D = \frac{\ln(N/A)}{\ln(1/\lambda)} = \frac{\ln(N/B)}{\ln(\omega)}, \tag{1}$$

где N — число фононов, A и B — некоторые постоянные, зависящие от физических свойств твердого тела, λ и ω — длина волны и частота фононов. Из решения уравнения колебаний для атомной цепочки следует, что минимальное расстояние между разрешенными значениями волновых чисел равно $2\pi/L$, где L — длина цепочки [7]. Поэтому для элементарного фрактального объема, приходящегося на одно разрешенное состояние волнового числа, можно записать

$$V_0 = (2\pi/L)^D. \tag{2}$$

Объем всей фрактальной сферы в k-пространстве равен

$$V_s = \frac{(\sqrt{\pi}k)^D}{\Gamma(1 + D/2)}, \tag{3}$$

где k — волновое число, D — фрактальная размерность, $\Gamma(x)$ — гамма-функция Эйлера. Из (2) и (3) находим число мод

$$z = D\frac{V_s}{V_0} = \frac{2}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{L}{2\sqrt{\pi}c_s}\right)^D w^D, \tag{4}$$

где c_s — скорость звука. Частота и волновое число связаны между собой соотношением $\omega = c_s k$. Множитель D в (4) учитывает поляризацию фононов: при $D = 3$ имеется одна продольная и две поперечные поляризации, при $D = 2$ имеется одна продольная и одна поперечная поляризация, при $D = 1$ имется одна продольная поляризация. Плотность состояний есть

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = \frac{2D}{\Gamma(D/2)} \left(\frac{L}{2\sqrt{\pi}c_s}\right)^D \omega^{D-1}. \tag{5}$$

Условие нормировки записывается в виде

$$\int_0^{\omega_0} g(\omega)d\omega = DN_A, \tag{6}$$

где ω_0 — характеристическая частота, N_A — постоянная Авогадро. Подставляя (5) в (6), находим

$$\omega_0 = \frac{2\sqrt{\pi}c_s}{V^{1/3}}\left(N_A\Gamma\left(\frac{D}{2}+1\right)\right)^{1/D}, \tag{7}$$

где $V = L^3$ — объем одного моля вещества. С учетом (5), (7) и выражения для энергии фононов $E(\omega) = \hbar\omega/(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)$ средняя энергия твердого тела равна

$$\langle E\rangle = \int_0^{\omega_0} g(\omega)E(\omega)d\omega = D^2R\theta\left(\frac{T}{\theta}\right)^{D+1}\int_0^{\theta/T}\frac{x^D dx}{\exp(x)-1}, \tag{8}$$

где $\theta = \hbar\omega_0/k_B$ — характеристическая температура, R — газовая постоянная, $\hbar$ и k_B — постоянные Планка и Больцмана. Легко убедиться, что при $D = 3$ из (7) и (8) получаются известные из литературы выражения [7].

Интеграл в (8) не выражается через элементарные функции. В связи с этим для удобства дальнейших расчетов введем новую переменную $y = (xT/\theta)^D$. Тогда выражение (8) преобразуется к виду

$$\langle E\rangle = DR\theta\int_0^1 \frac{y^{1/D}dy}{\exp\left(\frac{y^{1/D}\theta}{T}\right)-1}. \tag{9}$$

При высоких температурах ($T \gg \theta$) имеем $\langle E\rangle \sim T$. При низких температурах ($T \ll \theta$) интегралы в (8) и (9) сводятся к одному табличному интегралу и $\langle E\rangle \sim T^{D+1}$. Свободная энергия

$$\langle F\rangle = -T\int_0^T \langle E\rangle\frac{dT}{T^2} = -DRT\int_{\theta/T}^{+\infty}d\xi\int_0^1\frac{y^{1/D}dy}{\exp(y^{1/D}\xi)-1}. \tag{10}$$

Выполняя интегрирование в (10), находим

$$\langle F\rangle = DRT\int\limits_0^1 \ln\left(1-\exp\left(-\frac{y^{1/D}\theta}{T}\right)\right)dy. \tag{11}$$

Уравнение состояния получается путем дифференцирования свободной энергии по объему [8]: $p = -(\partial\langle F\rangle/\partial V)_T$. После такого дифференцирования окончательно получаем

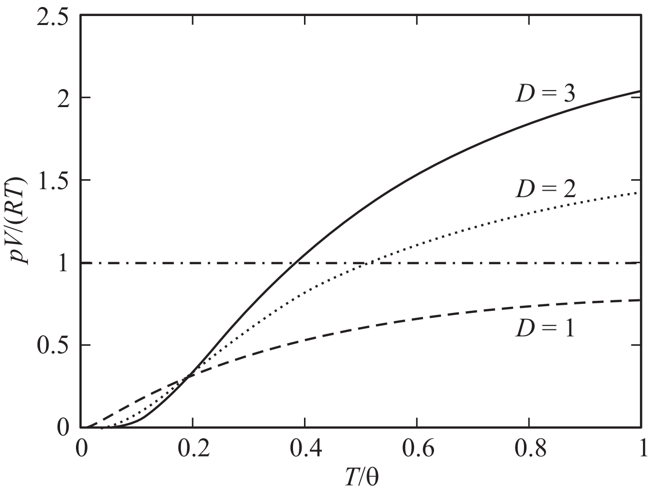
$$pV = \gamma DR\theta \int\limits_0^1 \frac{y^{1/D}dy}{\exp\left(\frac{y^{1/D}\theta}{T}\right)-1}, \tag{12}$$

$$\gamma = -\frac{\partial\ln\theta}{\partial\ln V},$$

где γ — параметр Грюнайзена. Примечательно, что обобщение уравнения состояния на фрактальные структуры при $D = \mathrm{const}$ не меняет форму закона Грюнайзена $\alpha = \gamma C_V^0/(3K)$, где α — линейный коэффициент теплового расширения, C_V^0 — приходящаяся на единицу объема изохорная теплоемкость, K — модуль всестороннего сжатия. При $D = 3$ из (12) следует известное из литературы уравнение состояния (см. (4.72a) в [8]).

На рисунке показаны результаты расчета по формуле (12) при $\gamma = 1$. Из рисунка видно, что при низких температурах в веществе с фрактальной размерностью структуры $D < 3$ может возникать давление выше, чем при $D = 3$. Это связано с тем, что в низкоразмерных системах атомы связаны между собой слабо и поэтому более подвижны. При высоких температурах превалирует вклад степеней свободы.

Условия термодинамической устойчивости имеют вид [9]: $C_V > 0$ и $(\partial p/\partial V)_T < 0$. При их выполнении вещество всегда должно стремиться восстановить первоначальную однородность. Для высоких и низких температур условие теплового равновесия выполняется при любых положительных D. Условие механического равновесия при высоких температурах выполняется, если $\gamma = \mathrm{const} > 0$. Для низких температур возможны два случая: $\gamma > 0$ и $\gamma < -1/D$. Отметим, что отрицательные параметры Грюнайзена и линейные коэффициенты теплового расширения встречаются у сплавов, полимеров, композитов и



Модельные диаграммы состояний при различных фрактальных размерностях. Штрихпунктирная линия $pV/(RT) = 1$ соответствует уравнению состояния идеального газа.

керамических соединений. Например, у ZrW_2O_8 сжатие при нагревании происходит изотропно и в очень широком диапазоне температур: от 0.3 до 1050 K [10]. В целом условия термодинамической устойчивости справедливы для конечных возмущений или флуктуаций [9, с. 60], которые в рассматриваемой модели имеют место лишь при $D > 2$ [6].

Таким образом, в настоящей работе получены вполне корректные с физической точки зрения результаты. Для их всестороннего подтверждения требуется проведение в единых экспериментальных условиях измерений скорости звука, фрактальной размерности, тепловых и барометрических свойств в широком интервале температур и для различных веществ, имеющих фрактальную структуру. Насколько известно, подобные эксперименты пока не проводились. Для оценки параметра Грюнайзена можно рекомендовать формулы, выведенные в работах [11–13]. Несмотря на простоту, эти формулы, по-видимому, остаются приемлемыми для однородных твердотельных фрактальных структур, если не учитывать изменение поляризации фононов. Особый интерес, кроме того, представляет исследование веществ с фрактальной структурой, обладающих отрицательными коэффициентами Пуассона [14]. Спектральная (или фононная) фрактальная размерность, которая фигурирует в полученных выше формулах, зависит от структуры вещества и должна быть непосредственно связана с геометрической фрактальной размерностью твердого тела, которая равна $3\ln N_A/\ln(V/V_a)$, где молярный объем $V \geqslant N_A V_a$ определяется через выражение (7) для характеристической частоты, V_a — объем, занимаемый одним атомом. Экспериментальное установление этой зависимости также представляет значительный интерес.

Список литературы

[1] *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 311 с.
[2] *Бушман А.В., Фортов В.Е.* // УФН. 1983. Т. 140. В. 2. С. 177–232.
[3] *Подурец М.А.* // Математическое моделирование. 1996. Т. 8. № 2. С. 29–36.
[4] *Нахушев А.М.* Дробное исчисление и его применение.М.: Физматлит, 2003. 272 с.
[5] *Рехвиашвили С.Ш.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 22. С. 65–69.
[6] *Рехвиашвили С.Ш.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. В. 12. С. 54–58.
[7] *Брандт Н.Б., Чудинов С.М.* Электроны и фононы в металлах. М.: Изд-во МГУ, 1990. 335 с.
[8] *Рейслeнд Дж.* Физика фононов. М.: Мир, 1975. 365 с.
[9] *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
[10] *Chaplot S.L.* // Current Science. 2005. V. 88. N 3. P. 347–349.
[11] *Беломестных В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 3. С. 14–19.
[12] *Беломестных В.Н., Теслева Е.П.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 140–142.
[13] *Сандитов Д.С., Мантатов В.В., Дармаев М.В., Сандитов Б.Д.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 3. С. 59–62.
[14] *Новиков В.В., Wojciechowski K.W.* // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 12. С. 2147–2153.