

01;05

# Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов

© С.Ш. Рехвиашвили

Кабардино-Балкарский государственный университет,  
360004 Нальчик, Россия  
e-mail: rsergo@mail.ru

(Поступило в Редакцию 14 сентября 2007 г. В окончательной редакции 20 февраля 2008 г.)

Квантово-статистическим методом выведены выражения для изохорной теплоемкости твердого тела, учитывающие фрактальную размерность структуры и ангармонизм колебаний атомов. При низких и высоких температурах получаются аналоги законов Дебая и Дюлонга–Пти. В первом приближении теории возмущений показано, что независимо от значения фрактальной размерности при сравнительно высоких температурах теплоемкость пропорциональна первой степени температуры. Проанализированы некоторые результаты экспериментов и компьютерного моделирования.

PACS: 65.80.+n

## Введение

Если структура твердого тела обладает свойством геометрического подобия хотя бы в двух-трех пространственных масштабах, то такую структуру уже правомерно называть фрактальной [1]. К твердым телам с фрактальной структурой относятся многие полимеры, углеродные наноматериалы, пористый кремний и др. Исследование их физико-химических характеристик представляет значительный теоретический и практический интерес [2,3].

Попытка рассчитать при низких температурах в модели Дебая теплоемкость твердого тела, имеющего фрактальную структуру, была сделана в работе [4]. В данной работе, однако, не было принято во внимание, что число разрешенных частот фононов должно соответствовать числу степеней свободы (см., например, [5, с. 51–62]), т.е. необходимо учитывать фрактальность. Это, в частности, приводит к тому, что при высоких температурах теплоемкость становится равной постоянной величине  $3R$  ( $R$  — газовая постоянная) независимо от фрактальной размерности, что, по всей видимости, ошибочно. Указанная неточность была устранена в работе [6], вместе с тем была показана возможность существования равновесной фрактальной структуры.

В работах [4,6] применялось гармоническое приближение, в рамках которого предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия атомов в кристалле является квадратичной функцией их смещения из положения равновесия. Но известно, что при высоких температурах это приближение перестает работать из-за нелинейности межатомных сил взаимодействия, которая проявляется при больших амплитудах колебаний атомов решетки. Ангармонизм колебаний атомов вызывает тепловое расширение тела, фонон-фононное взаимодействие, зависимость упругих постоянных от температуры и возрастание теплоемкости при больших температурах.

Цель настоящей статьи — расчет теплоемкости твердого тела с учетом фрактальной размерности его структуры и более реалистической потенциальной функции для атомов-осцилляторов. Предлагаемая теоретическая модель основана на квантово-статистической теории и теории возмущения.

## 1. Теория

Фрактальная размерность вводится как феноменологический параметр, определяющий степень заполнения твердого тела фононным газом [6]:

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

где  $N$  — число фононов,  $A$  и  $B$  — некоторые постоянные, зависящие от физических свойств твердого тела,  $\lambda$  и  $\omega$  — длина волны и частота фононов. Общее выражение для теплоемкости, полученное в работе [6], имеет вид

$$C_V = D^2 R \left( \frac{T}{\theta} \right)^D \int_0^{\theta/T} \frac{y^{D+1} \exp(y) dy}{(\exp(y) - 1)^2}, \quad (2)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $\theta$  — характеристическая температура. Для характеристической температуры в работе [7] выведена следующая формула:

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

где  $\hbar$ ,  $k_B$  и  $N_A$  — постоянные Планка, Больцмана и Авогадро соответственно,  $c_s$  — скорость звука,  $V$  — молярный объем. Интеграл в (2) не берется, поэтому целесообразно рассматривать предельные случаи. При низких температурах верхний предел в интеграле заме-

няется бесконечностью. В этом случае

$$C_V = D^2(1+D)\Gamma(1+D)\xi(1+D)R\left(\frac{T}{\theta}\right)^D, \quad (3)$$

где  $\Gamma(1+D)$  — гамма-функция Эйлера,  $\xi(1+D)$  — дзета-функция Римана. Формула (3) представляет собой аналог закона Дебая. При высоких температурах в знаменателе подынтегральной функции можно избавиться от экспоненты, поэтому

$$C_V = DR. \quad (4)$$

Формула (4) — это аналог закона Дюлонга–Пти.

Дальнейшее наше рассмотрение заключается в учете ангармонизма колебаний атомов. Пусть имеется длинная линейная атомная цепочка. Если цепочка не содержит дефектов в виде вакансий и междоузельных атомов, то при любых температурах вплоть до температуры плавления колебания атомов будут симметричны относительно узловых положений (за исключением, конечно, атомов на концах цепочки). Это означает, что в разложении потенциальной функции по степеням смещения необходимо удерживать только члены с четной степенью. Для потенциальной энергии с точностью до первых двух членов разложения имеем

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + \frac{m^2\omega^2\varepsilon}{\hbar^2}x^4, \quad (5)$$

где  $x$  — смещение,  $m$  — масса атома,  $\varepsilon$  — параметр с размерностью энергии, который определяется ниже. В первом приближении теории возмущений [8, задача № 35] из (5) находят собственные значения энергии

$$E_i = \hbar\omega\left(i + \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{4}\varepsilon(2i^2 + 2i + 1), \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

Следуя квантово-статистической схеме, с использованием (6) необходимо рассчитать статистическую сумму

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \quad (7)$$

Подставив (6) в (7) и произведя разложение в ряд по степеням параметра  $3\varepsilon/(4k_B T)$ , с точностью до первых двух членов находим

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right) - \frac{3\varepsilon}{4k_B T} \sum_{i=0}^{\infty} (2i^2 + 2i + 1) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\left(i + \frac{1}{2}\right)\right). \quad (8)$$

Вычисление сумм в (8) выполняется без труда. Результат записывается в виде

$$Z = \frac{\exp(-\hbar\omega/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)} \left(1 - \frac{3\varepsilon}{4k_B T \operatorname{th}^2(\hbar\omega/2k_B T)}\right). \quad (9)$$

В силу сделанных допущений выражение (9) справедливо лишь при высоких температурах, когда параметр  $3\varepsilon/(4k_B T)$  достаточно мал. В противном случае в (8) требуется учитывать дополнительные члены разложения. В этом, очевидно, нет надобности, так как при низких температурах колебания атомов носят линейный характер, а в (5) можно ограничиться первым слагаемым. Как и должно быть, из (9) при  $\varepsilon \rightarrow 0$  получим известное выражение для линейного осциллятора.

С помощью (9) рассчитывается свободная энергия, отвечающая фиксированной частоте  $\omega$ :

$$F(\omega) = -k_B T \ln Z = F_0(\omega) + k_B T \ln \left(1 - \frac{3\varepsilon}{4k_B T \operatorname{th}^2(\hbar\omega/2k_B T)}\right), \quad (10)$$

где  $F_0(\omega)$  — свободная энергия линейного осциллятора на частоте  $\omega$ . Чтобы отыскать результирующую свободную энергию надо проинтегрировать формулу (10), помножив ее на спектральную плотность фононных состояний. Для твердого тела с фрактальной структурой плотность состояний дается выражением [6]:

$$g(\omega) = D^2 N_A \frac{\omega^{D-1}}{\omega_0^D}, \quad (11)$$

где  $\omega_0$  — характеристическая частота. Результирующая свободная энергия с учетом (10) и (11) будет

$$\langle F \rangle = \int_0^{\omega_0} F(\omega)g(\omega)d\omega = \langle F \rangle + \frac{D^2 RT}{\omega_0^D} \times \int_0^{\omega_0} \omega^{D-1} \ln \left(1 - \frac{3\varepsilon}{4k_B T \operatorname{th}^2(\hbar\omega/2k_B T)}\right) d\omega, \quad (12)$$

$$\langle F \rangle = \int_0^{\omega_0} F_0(\omega)g(\omega)d\omega.$$

Интеграл в (12) не выражается через элементарные функции. Для его оценки введем безразмерную переменную  $z = \hbar\omega/(2k_B T)$  и примем во внимание, что при больших температурах параметр  $3\varepsilon/(4k_B T)$  является малым. После несложных преобразований получим

$$\langle F \rangle = \langle F_0 \rangle - \frac{3D^2 N_A \varepsilon}{4} \left(\frac{2T}{\theta}\right)^D \int_0^{\theta/(2T)} \frac{z^{D-1} dz}{\operatorname{th}^2(z)}, \quad (13)$$

где учтена связь между характеристической температурой и характеристической частотой:  $\theta = \hbar\omega_0/k_B$ . Поскольку при больших температурах переменная  $z$  также оказывается малой, то можно написать  $\operatorname{th}(z) \approx z$ . Следовательно, интеграл в (13) асимптотически равен

$$\frac{1}{D-2} \left(\frac{\theta}{2T}\right)^{D-2}.$$

В итоге для свободной энергии запишем

$$\langle F \rangle = \langle F_0 \rangle - \frac{3D^2 N_A \varepsilon T^2}{(D-2)\theta^2}. \quad (14)$$

Полная энергия

$$\langle E \rangle = \langle F \rangle - T \frac{\partial \langle F \rangle}{\partial T} = \langle E_0 \rangle + \frac{3D^2 N_A \varepsilon T^2}{(D-2)\theta^2}, \quad (15)$$

$$\langle E_0 \rangle = \langle F_0 \rangle - T \frac{\partial \langle F_0 \rangle}{\partial T}.$$

Теплоемкость определяется как производная от выражения (15) по температуре

$$C_V = \frac{d\langle E \rangle}{dT} = DR + \frac{6D^2 N_A \varepsilon T}{(D-2)\theta^2}, \quad (16)$$

где слагаемое  $DR$  отвечает формуле (4).

Как и следовало ожидать, в первом приближении теории возмущений поправка на ангармоничность колебаний атомов к теплоемкости оказывается линейно зависящей от температуры. Выражению (16) можно придать и другой удобный для интерпретации вид. В работе [7] с учетом фрактальной размерности найден средний квадрат амплитуды тепловых колебаний при высоких температурах

$$\langle u^2 \rangle = \frac{D^2 \hbar^2 T}{(D-2)mk_B \theta^2}. \quad (17)$$

С помощью формулы (17) из формулы (16) можно исключить температуру и фрактальную размерность. Таким образом, получаем

$$C_V = R \left( D + \frac{6m\varepsilon}{\hbar^2} \langle u^2 \rangle \right). \quad (18)$$

Формула (18) является обобщающей; при снижении температуры амплитуда тепловых колебаний атомов уменьшается и (18) постепенно переходит в (4).

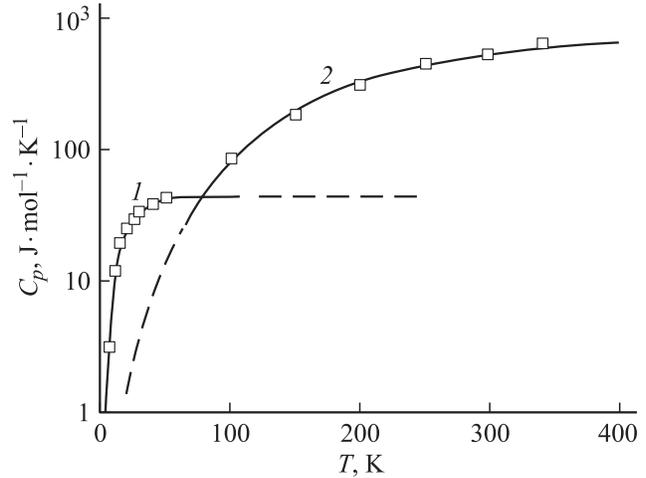
Наконец, нам остается определить параметр  $\varepsilon$ . Парные потенциалы Леннарда–Джонса и Морзе дают

$$\varepsilon = \frac{371\hbar^2}{24mr_0^2}, \quad \varepsilon = \frac{7\hbar^2\alpha^2}{24m}, \quad (19)$$

где  $r_0$  — равновесное расстояние между атомами в потенциале Леннарда–Джонса,  $\alpha$  — параметр в показателях экспонент потенциала Морзе. Подстановка типичных численных значений  $r_0$  и  $\alpha$  в формулы (19) дает  $\varepsilon \sim 10^{-2} - 10^{-4}$  eV.

## 2. Обсуждение

При практическом использовании формул (2)–(4) и (16)–(18) нужно иметь в виду следующее. Интеграл в (13) расходится при  $D \leq 2$ . Подобная ситуация возникает и при вычислении среднего квадрата амплитуды

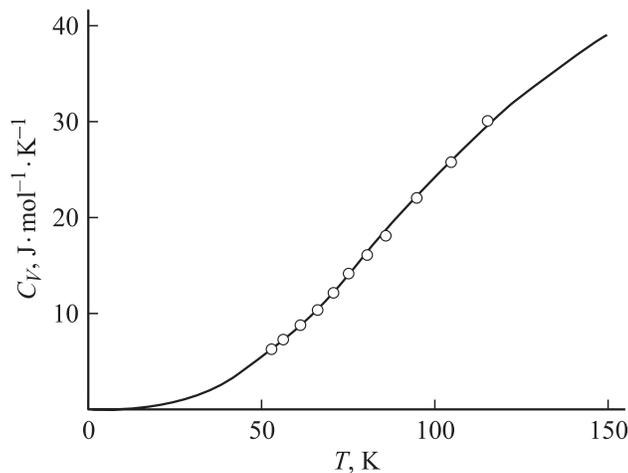


**Рис. 1.** Зависимость изобарной теплоемкости от температуры для  $C_{60}$ : квадратики — экспериментальные данные; сплошные линии — расчет.

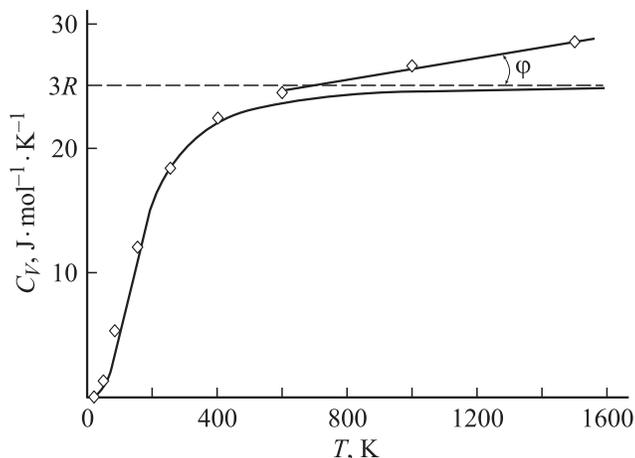
тепловых колебаний (см. [7]), что можно заметить, если сравнить зависящие от  $D$  множители в формулах (16) и (17). Это положение носит фундаментальный характер, и в общем виде было впервые сформулировано в [9]. С физической точки зрения оно выражает принципиальную невозможность существования вследствие бесконечной флуктуации термодинамически устойчивых фаз с размерностью  $D \leq 2$ .

В работе [10] для спрессованных образцов кристаллического фуллерита измерялась теплоемкость при постоянном давлении, а также проводились исследования структуры методом рентгеновской дифракции. Авторы предположили, что димер  $(C_{60})_2$  может обладать фрактальными свойствами. В связи с этим представляет интерес сопоставить вышеизложенную теорию с результатами экспериментов [10].

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, которые взяты из таблицы в работе [10]. Видно, что в интервале температур от 50 до 100 К происходит резкое увеличение теплоемкости, свидетельствующее о фазовом переходе второго рода. При таком переходе каждая из фаз распространяется сразу на весь объем, поэтому рассмотрение может быть отнесено к каждой фазе по отдельности. Кривыми на рис. 1 показаны расчеты по формуле (2). Формула дополнительно умножалась на корректирующий множитель  $n$ , характеризующий число атомов в молекуле и отличие, в данном случае, избранной теплоемкости от изохорной теплоемкости. Зависимости 1 и 2 построены со следующими параметрами:  $D = 2.1$ ,  $\theta = 80$  К,  $n = 2.6$  и  $D = 2.5$ ,  $\theta = 1050$  К,  $n = 42$ . Для низкотемпературной фазы (зависимость 1) присущи невысокие значения всех параметров, что говорит о ее слабой устойчивости и значительной роли флуктуаций (см. формулу (17)). По мере увеличения температуры флуктуации достигают критического уровня, что приводит к фазовому превращению. Выше точки



**Рис. 2.** Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для  $\text{MgSiO}_3$ : кружки — экспериментальные данные; сплошные линии — расчет.



**Рис. 3.** Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для Si: ромбики — экспериментальные данные; линии — расчет.

Кюри, когда новая высокотемпературная фаза уже установилась, флуктуации затухают (зависимость 2). Более подробное выяснение физики наблюдаемого фазового перехода является темой отдельного исследования и остается за рамками данной статьи.

В работе [4] с позиции фрактального подхода описывалась температурная зависимость теплоемкости соединения  $\text{MgSiO}_3$  при постоянном объеме. Проведенные расчеты нельзя считать удовлетворительными. Так, отклонение приведенных в [4] экспериментальных данных от расчетов в классической модели Дебая (формула (2) при  $D = 3$ ,  $\theta = 478$  К и  $n = 2.46$ ) составляет не более 3.5%, в то время как формула (12) из [4] дает максимальную ошибку почти 19%.

На рис. 2 показаны экспериментальные данные из [4] и расчет по формуле (2) при  $D = 2.806$ ,  $\theta = 499$  К и  $n = 2.701$ . Максимальная ошибка здесь не превы-

шает 2.5% (т.е. меньше, чем при  $D = 3$ ), поэтому основание полагать, что соединение  $\text{MgSiO}_3$  проявляет фрактальные свойства все же имеется.

При высоких температурах с помощью формулы (16) можно определить один из параметров  $D$ ,  $\varepsilon$  или  $\theta$ , если известны два других.

На рис. 3 представлена температурная зависимость изохорной теплоемкости для кремния, построенная по данным справочника [11]. Параметры в формуле (2) имеют значения  $D = 3$  и  $\theta = 645$  К. При температуре  $T > 800$  К наблюдается увеличение теплоемкости ( $C_V > 3R$ ), которое, как предполагается, обусловлено ангармонизмом колебаний атомов. Наклон линейного участка, расположенного на рис. 3 выше  $3R$ , находится из формулы (16). При  $D = 3$

$$\text{tg } \varphi = \frac{54N_A\varepsilon}{\theta^2}.$$

Для кремния находим  $\text{tg } \varphi = 0.134 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$  и  $\varepsilon = 10^{-2} \text{ eV}$ , что несколько превышает оценки по формулам (19).

Вычисления показывают, что теплоемкость твердого тела при низких температурах ( $T < 0.1\theta$ ) увеличивается с уменьшением фрактальной размерности [6]. Это объясняется тем, что в низкоразмерных системах атомы связаны между собой слабо и более „охотно“ совершают тепловые колебания. При больших температурах ( $T > 0.1\theta$ ) увеличение размерности приводит к увеличению теплоемкости за счет преобладающего вклада степеней свободы. Похожее поведение теплоемкости обнаруживается в экспериментах с наноматериалами [2,3] и при компьютерном моделировании изолированных наночастиц [12].

## Заключение

В настоящей работе развита теория теплоемкости твердого тела, имеющего фрактальную структуру. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными дало хорошее согласие.

Основные результаты работы следующие:

- 1) с помощью квантово-статистического метода получены выражения для изохорной теплоемкости твердого тела с учетом произвольной фрактальной размерности и ангармонизма колебаний атомов;
- 2) показано, что при высоких температурах изохорная теплоемкость изменяется пропорционально первой степени температуры независимо от фрактальной размерности структуры;
- 3) теоретические результаты применены к таким веществам, как  $(\text{C}_{60})_2$ ,  $\text{MgSiO}_3$  и Si.

Во многих экспериментальных работах совместно с измерением теплоемкости осуществляются измерения температурных зависимостей коэффициентов объемного или линейного расширения и теплопроводности. По этой причине важно также рассчитать эти коэффициенты, чему должна быть посвящена отдельная работа.

## Список литературы

- [1] *Шредер М.* Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая. Ижевск: НИЦ „Регулярная и хаотическая динамика“, 2001. 528 с.
- [2] *Андриевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурированные материалы. М.: Изд. центр „Академия“, 2005. 192 с.
- [3] *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- [4] *Якубов Т.С.* // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 3. С. 145–149.
- [5] *Брандт Н.Б., Чудинов С.М.* Электроны и фононы в металлах. М.: Изд-во МГУ, 1990. 335 с.
- [6] *Рехвиашвили С.Ш.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 22. С. 65–69.
- [7] *Рехвиашвили С.Ш., Киштикova Е.В.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 10. С. 50–55.
- [8] *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 341 с.
- [9] *Ландау Л.Д.* // ЖЭТФ. 1937. Т. 7. № 5. С. 627–632.
- [10] *Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В.* и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 4. С. 761–766.
- [11] *Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [12] *Лихачев В.Н., Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Алымов М.И.* // Химическая физика. 2007. Т. 26. № 1. С. 89–93.