

Н. Н. СИРОТА

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРОСТЫХ
ТЕЛ В СВЯЗИ С ПОЛОЖЕНИЕМ ИХ В ТАБЛИЦЕ МЕНДЕЛЕЕВА. I**

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 3 VII 1944)

Полученная Дебаем ⁽¹⁾ и более строго Борном и Карманом ⁽²⁾ температурная зависимость теплоемкости простых тел сравнительно хорошо совпадает с экспериментально наблюдаемой для ряда относительно изотропных простых тел. Вместе с тем, для значительного числа простых тел, в большинстве случаев обладающих заметной анизотропией, характерно отступление от дебаевской кривой. Отметим для определенности, что при этом, как и в последующем изложении, не принимаются во внимание аномалии теплоемкости вблизи абсолютного нуля и при высоких температурах; аномалии, свойственные переходным металлам, ферромагнетикам и т. п.

Льюис и Гибсон ⁽³⁾, рассматривая вопрос об энтропии элементов при стандартных температурах в связи с третьим законом термодинамики, разделили элементы на два класса. Для элементов первого класса характерно удовлетворительное совпадение температурной зависимости теплоемкости с дебаевской кривой, и, напротив, для элементов второго класса характерно более или менее заметное отклонение от нее. Чисто эмпирически, авторами было показано, что для элементов первого класса справедлива функциональная зависимость, соответствующая дебаевскому выражению

$$c_v = f(T/\theta), \quad (1)$$

а для элементов второго класса эта зависимость может быть справедливой лишь в измененном виде

$$c_v = f(T^n/\theta^n). \quad (2)$$

Показатель степени n является, таким образом, константой, характерной для данного элемента. К сожалению, авторы не обратили должного внимания на эту сторону вопроса, имея в виду другие цели.

Очевидно, что в соответствии с исходными положениями, поскольку рассматривалась изотропная среда, для тел с резко выраженной анизотропией следует в отношении скорости распространения упругих волн ожидать плохого согласия с дебаевской кривой. В работах, основывавшихся на методе Борна и Дебая и учитывавших анизотропию кристаллической решетки ⁽⁴⁾, не было дано общего количественного критерия, позволяющего оценить влияние анизотропии на температурную зависимость теплоемкости. Поэтому кажется целесообразным получить хотя бы приблизительный количественный критерий влияния анизотропии (мерности) распространения упругих

волн в твердом теле на температурную зависимость теплоемкости, аналогично тому, как это было сделано нами при анализе кинетических кривых фазовых превращений⁽⁵⁾. В дальнейшем мы ограничимся простыми телами, оставаясь в рамках теории Дебая, и не будем учитывать эффектов высшего порядка, связанных с ангармоничностью колебания атомов, с зависимостью скорости распространения упругих волн от их длины и т. п. Нужно полагать, что получаемые ниже выражения в какой-то мере могут быть распространены и на сложные тела.

Пусть внутри параллелепипеда с ребрами a, b, c , соответствующему грамматому простого тела, распространяются упругие волны, отвечающие собственным колебаниям этого параллелепипеда. Поскольку выбор размера ребер параллелепипеда произволен, для ясности последующего изложения выберем такое отношение размеров ребер, чтобы оно было равно отношению скоростей распространения упругих волн вдоль этих направлений. Тогда, поскольку речь идет о собственных колебаниях, очевидно, что в каждом ребре укладывается целое число полуволн:

$$k_{x_{\max}} = \frac{2a}{\lambda_{x_{\min}}}, \quad k_{y_{\max}} = \frac{2b}{\lambda_{y_{\min}}}, \quad k_{z_{\max}} = \frac{2c}{\lambda_{z_{\min}}}. \quad (3)$$

Условием (3) и тем обстоятельством, что общее число возможных волн z_{\max} должно соответствовать утроенному числу осцилляторов $z_{\max} = 3N$, т. е. общему числу степеней свободы системы, определяются, вообще говоря, верхняя и нижняя границы длин волн.

Величины $k_{x_{\max}}, k_{y_{\max}}$ и $k_{z_{\max}}$, отвечающие соответствующим волновым числам, можно рассматривать как полуоси эллипсоида пространства $k(x, y, z)$.

Воспользовавшись принципом Рэля и Джинса, можно определить общее число положительных волновых чисел в пространстве k

$$\begin{aligned} z_{\max} &= \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2a2b2c}{\lambda_{x_{\min}} \lambda_{y_{\min}} \lambda_{z_{\min}}} - \frac{2a2b2c}{\lambda_{x_{\max}} \lambda_{y_{\max}} \lambda_{z_{\max}}} \right) = \\ &= \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{1}{\lambda_{x_{\min}} \lambda_{y_{\min}} \lambda_{z_{\min}}} - \frac{1}{\lambda_{x_{\max}} \lambda_{y_{\max}} \lambda_{z_{\max}}} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где V — объем одного грамматома.

В действительности мы имеем дело с прерывной кристаллической средой, образованной из отдельных атомов; колебательное движение каждого из атомов описывается суперпозицией всех волн, независимо от того, продольные они или поперечные. Очевидно, что действительное колебание не соответствует ни одной из них. Таким образом, рассмотрение распространения упругих волн является лишь способом статистического рассмотрения вопроса, облегчающим его математическое оформление.

Однако соотношение вероятностей смещения атомов по различным направлениям и, таким образом, соотношение минимальных длин волн по этим направлениям не произвольно, но определяется упругими свойствами среды и соответствующими модулями упругости, если оставаться в рамках закона Гука, или, иными словами, определяется анизотропией силового поля междуатомного взаимодействия.

Удобно соотношение минимальных длин волн по направлению осей координат выразить через наименьшую из них, и соответствующие максимальные частоты колебания атомов по направлению осей координат $\nu_{x_{\max}}, \nu_{y_{\max}}, \nu_{z_{\max}}$ выразить через максимальную частоту ν_z ,

так же как соответствующие компоненты скорости распространения волн c_x , c_y , c_z через наибольшую из них c_z

$$\lambda_{x\min} = \lambda_{z\min}^\alpha = \lambda_{\min}^\alpha, \quad \lambda_{y\min} = \lambda_{z\min}^\beta = \lambda_{\min}^\beta. \quad (5)$$

И вообще

$$\lambda_x = \lambda_z^\alpha, \quad \lambda_y = \lambda_z^\beta. \quad (5a)$$

Воспользовавшись соотношениями (5), (5a), выражение (4) можно переписать в следующем виде:

$$z_{\max} = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{1}{\lambda_{z\min}^{\alpha+\beta+1}} - \frac{1}{\lambda_{z\max}^{\alpha+\beta+1}} \right) = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{1}{\lambda_{z\min}^{q+1}} - \frac{1}{\lambda_{z\max}^{q+1}} \right), \quad (6)$$

где $q = \alpha + \beta$. Или, выразив длину волны через частоту и скорость распространения волны $\lambda_{\min} = c/v_{\max}$, будем иметь:

$$z_{\max} = \frac{4}{3} \pi V \frac{1}{c^{q+1}} \left(v_{z\max}^{q+1} - v_{z\min}^{q+1} \right). \quad (7)$$

Тогда, на основании (5a),

$$dz = \frac{4}{3} \pi (q+1) \frac{V}{c^{q+1}} v^q dv, \quad (8)$$

а из условия $z = 3N$ на основании выражения (7) получаем

$$v_{\max}^{q+1} = \frac{9Nc^{q+1}}{4\pi V}; \quad v_{\min} = \frac{1}{2} c V^{-\frac{1}{q+1}}. \quad (9)$$

Воспользовавшись распределением Планка, получаем выражение для внутренней энергии

$$u = 3RT \frac{q+1}{x_{\max}^{q+1} - x_{\min}^{q+1}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{q+1}}{e^x - 1} dx, \quad (10)$$

где, как обычно, $x = h\nu/kT$. Длинные волны играют незначительную роль в энергетическом балансе, и поэтому без заметной погрешности нижний предел может быть заменен нулем, по крайней мере для случая не слишком мелких кристаллов. Дифференцируя выражение для внутренней энергии по температуре, получаем выражение для температурной зависимости теплоемкости с учетом мерности распространения упругих волн:

$$c_v = \frac{du}{dT} = 3R \frac{q+1}{x_{\max}^{q+1} - x_{\min}^{q+1}} \left\{ \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{q+2} e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \frac{x_{\max}}{e^{x_{\max}} - 1} + \frac{x_{\min}}{e^{x_{\min}} - 1} \right\}. \quad (11)$$

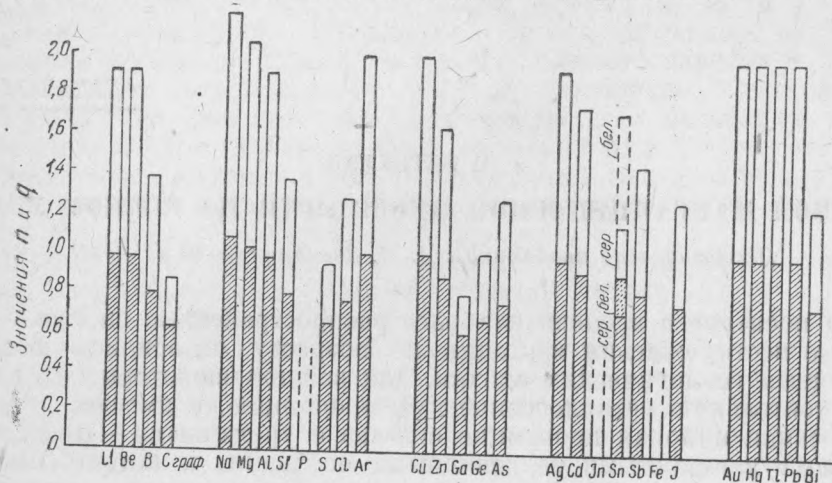
В полученном выражении q , таким образом, характеризует мерность распространения упругих волн. При $q = 2$ имеет место трехмерное распространение, при $q = 1$ двумерное и при $q = 0$ одномерное. Для одномерного случая выражение (11) становится тождественным выражению, полученному для линейной цепочки атомов⁽⁶⁾.

Если ограничиться грубым приближением и положить, что $c_v = f(T^n/\theta^n)$, как это сделано Льюисом и Гибсоном, то из сравнения выражения (11) с дебаевской формулой следует:

$$q \approx 3n - 1. \quad (12)$$

Показатели степени q и n связаны, таким образом, с анизотропией силового поля в кристаллической решетке и в известной мере являются ее количественной характеристикой. Иными словами, q и n

связаны с анизотропией энергии химической связи внутри кристаллической решетки простого тела, обусловленной в значительной мере ее типом. На этом основании можно ожидать определенной зависимости величин n и q от положения элементов в таблице Менделеева. На приведенном рисунке даны значения n и q , вычисленные по Льюису и Гибсону и на основании выражения (12). Данные для расчета взяты из таблиц Ландольта и Бернштейна.



Как видно из приведенной фигуры, действительно существует вполне определенная зависимость этих величин от положения элементов в таблице Менделеева. В большинстве случаев для коротких рядов наибольшие значения соответствуют левой части таблицы Менделеева. Для элементов первой группы n близко к 1, а q к 2. По мере передвижения по таблице Менделеева вправо n и q заметно снижаются до какого-то минимума, что свидетельствует о возрастании степени анизотропии. У элементов нулевой группы n и q снова возрастают. Наличие периодичности n и q следовало ожидать на основании представления об изменениях характера межуатомной связи в зависимости от положения элементов в таблице Менделеева. Кажется уместным указать, что здесь имеется связь с правилом Юм-Розери об изменении координационного числа в зависимости от номера группы, к которой принадлежит элемент в данном ряду таблицы Менделеева.

В заключение сделаем следующее замечание: поскольку пространственные отношения в твердом теле в значительной мере обусловлены энергетическими соотношениями, в случае анизотропного силового поля структуру кристаллической решетки следует представлять не как структуру плотно упакованных шаров, но скорее как структуру плотно упакованных эллипсоидов или геоидов.

Нам кажется, что идя этим путем можно достигнуть значительных успехов.

Поступило
11 III 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Debye, Ann. Phys., **39**, 789 (1912). ² M. Born and Th. Karman, Phys. Z., **13**, 297 (1912); **14**, 5 (1913). ³ G. Lewis and J. Gibson, J. Am. Chem. Soc., **XXXIX**, No. 12, 2554 (1917). ⁴ М. Борн и Гепперт Мейер, Теория твердого тела, 1938. ⁵ Н. Сирота, ДАН, **XXXVI**, 13, 6 (1942). ⁶ F. Seitz, The Modern Theory of Solids, N. Y.