

В. В. ТАРАСОВ

К ТЕОРИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕПЕЙ И СЛОЕВ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 20 V 1947)

Дебаевское решение задачи о колебательной теплоемкости твердого тела оперирует с представлением об изотропном, упругом трехмерном континууме. Это представление отвечает действительным кристаллическим и стеклообразным веществам (со степенью приближения, соответствующей исходным положениям Дебая) лишь в тех случаях, когда силы, связывающие атомы или молекулы в цепи, цепи в слои и слои в трехмерную решетку, одинаковы по величине. Такие структуры имеет смысл назвать „гомодинамическими“.

В противоположность им можно указать большое число структур „гетеродинамических“. Разделение гетеродинамических структур на линейные и двумерные естественно производить, относя образование „первичных“ элементов таких структур — цепей или слоев — к связи с наибольшей величиной квази-упругих коэффициентов. Связи, обуславливающие соединение цепей или слоев в трехмерную структуру, можно назвать вторичными. В частности, когда образование цепей или слоев вызвано силами главных валентностей, термин гетеродинамичность естественно заменить общепринятым: полимеризация (линейная или двумерная).

Понятия гетеродинамичность и анизотропия, разумеется, не тождественны. Анизотропия может быть обусловлена гетеродинамичностью, однако, гетеродинамичность существует и без проявлений анизотропии. Большинство стекол неорганического и органического происхождения гетеродинамичны. Однако стекла всегда изотропны. Кристаллические метасиликаты, например, и гетеродинамичны и анизотропны. Стеклообразные — гетеродинамичны, но изотропны.

Теория теплоемкости „высокополимеров“, принадлежащая автору (1), по существу является теорией теплоемкости гетеродинамических твердых тел. В опубликованной части эта теория является первым приближением, не учитывающим сил взаимодействия цепей или слоев. Общий вид предложенной мной функции теплоемкости для линейного двумерного и трехмерного континуума следующий:

$$C_m = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int_0^{\theta_m/T} \frac{x^m dx}{e^{-x} - 1} - 3mR \frac{\theta_m}{T} \left(e^{\theta_m/T} - 1\right)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь $m=1$ для невзаимодействующих многоатомных цепей, $m=2$ для слоев и $m=3$ для случая Дебая. В одном из предыдущих сообщений (1) было показано, что функция (1) при $m=2$ прекрасно

согласуется с опытными данными по теплоемкостям слоистых решеток типа иодистого кадмия и типа молибденита. Для того чтобы кроме предельных случаев слабого взаимодействия, которым можно пренебречь, теория охватывала все промежуточные условия, здесь дается попытка рассмотрения вопроса об учете взаимодействий цепей и слоев.

Исходя из обобщенного закона распределения числа S собственных частот ν , для m -мерного континуума (1)

$$dS_m = 3m N \nu_{\max}^{-m} \nu^{m-1} d\nu, \quad (2)$$

где $m=1, 2$ или 3 , сделаем естественное допущение, что в случае взаимодействующих цепей не все $3N$ частот, от ν_{\max} до 0 , распределены по закону линейного континуума

$$dS_1 = 3N \nu_{\max}^{-1} d\nu, \quad (3)$$

как это следует из уравнения (2), а лишь некоторое их число $3N_1$ (от ν_{\max} до ν_1). Тогда закон (3) распределения частот переписется в таком виде:

$$dS'_1 = 3N_1 (\nu_{\max} - \nu_1)^{-1} d\nu, \quad (3')$$

так как только в этом случае $\int_{\nu_1}^{\nu_{\max}} dS'_1 = 3N_1$, как это необходимо в связи со сделанным допущением.

Величина ν_1 рассматривается как предельная частота колебаний узла данной цепи в поле сил окружающих цепей. Она обусловлена величиной квази-упругих коэффициентов вторичных связей. Будем считать, что частоты низшие, чем ν_1 , т. е. от ν_1 до 0 , распределены уже не по закону линейного континуума (3'), а по закону Дебая для трехмерного континуума:

$$dS_3 = 9N_2 \nu_1^{-3} \nu^2 d\nu, \quad (4)$$

так что $\int_0^{\nu_1} dS_3 = 3N_2$. Все число колебательных степеней свободы для тела из N атомов при таком „комбинированном“ законе распределения, конечно, равно $3N$. Поэтому $3N_1 + 3N_2 = 3N$.

Согласно сделанному выше допущению, собственные частоты распределены по закону (3) лишь в диапазоне $\nu_{\max} - \nu_1$. Их число, очевидно, можно выразить так:

$$3N_1 = 3N - \int_0^{\nu_1} dS_1 = 3N \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_{\max}}\right). \quad (5)$$

Число собственных частот, распределенных по закону (4) трехмерного континуума, равно, следовательно, $3N_2 = 3N - 3N_1 = 3N (\nu_1/\nu_{\max})$.

В соответствии с уравнениями (3) и (4) для колебательной энергии $U_{1(3)}$ взаимодействующих цепей можно написать:

$$U_{1(3)} = 3N_1 (\nu_{\max} - \nu_1)^{-1} \int_{\nu_1}^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu + 9N_2 \nu_1^{-3} \int_0^{\nu_1} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (6)$$

Используя уравнение (5), только что написанное выражение преобразуем в следующем виде:

$$U_{1(3)} = \frac{3N}{\nu_{\max}} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu + \frac{9N}{\nu_1^2 \nu_{\max}} \int_0^{\nu_1} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (6')$$

Уравнение (6') при введении обозначений $h\nu/kT = x$, $h\nu/k = \theta_1$, $h\nu_1/k = \theta_3$ приводит в окончательном, интересующем нас результате для теплоемкости $C_{1(3)}$ взаимодействующих цепей к формуле следующего вида:

$$C_{1(3)} = D_1 \left(\frac{\theta_1}{\theta} \right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_1 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right]. \quad (7)$$

Здесь через символ D_1 обозначены функции теплоемкости линейного континуума. Таблица хода функции C_1 была дана мной ранее (1). Через символ D_3 обозначена обычная функция Дебая. Совершенно аналогичным путем легко найти решение вопроса о функции теплоемкости для взаимодействующих слоев.

Считая, что закон распределения в двумерном континууме (см. уравнение (2))

$$dS_2 = 6N\nu_{\max}^{-2} \nu d\nu \quad (8)$$

передает действительное распределение частот при наличии взаимодействующих слоев лишь в диапазоне от ν_{\max} до ν_1 , перепишем его в такой форме:

$$dS_2' = 6N_1 (\nu_{\max}^2 - \nu_1^2)^{-1} \nu d\nu, \quad (8')$$

т. е. так, чтобы $\int_{\nu_1}^{\nu_{\max}} dS_2' = 3N_1$. Далее, от ν_1 до 0, распределение частот следует „трехмерному“ закону (4), охватывая число колебательных степеней свободы, равное $3N_2$.

Используя уравнение (8'), определим N_1 и N_2 :

$$3N_1 = 3N - \int_0^{\nu_1} dS_2 = 3N \left[1 - \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}} \right)^2 \right], \quad 3N_2 = 3N \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}} \right)^2. \quad (9)$$

Следуя далее путем, аналогичным тому, который был продемонстрирован применением уравнений (5), (6) и (6') при выводе функции для теплоемкости $C_{1(3)}$, придем к решению вопроса о $C_{2(3)}$ — теплоемкости взаимодействующих слоев:

$$C_{2(3)} = D_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[D_2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right]. \quad (10)$$

В полученном уравнении (10) D_2 является символом* двумерной функции теплоемкости (таблица функции D_2 дана в одной из цитированных ранее работ (1)). Уравнения (7) и (10) показывают, что ход теплоемкости для гетеродинамических структур может быть выражен через две характеристических температуры: θ_1 или θ_2 „внутренних“ колебаний цепей (слоев) и θ_3 их взаимодействия.

Необходимо подчеркнуть, что уравнения (7) и (10) при температурах низких относительно θ_3 приводят к T^3 -закону теплоемкости. Действительно, при $T \rightarrow 0$

$$D_1 \left(\frac{\theta}{T} \right) = \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta} \right), \quad D_2 \left(\frac{\theta}{T} \right) = 43,27 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2, \quad D_3 \left(\frac{\theta}{T} \right) = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

* В отличие от примененного ранее (1) обозначения $D_m = \int_0^{\theta/T} \frac{x^m dx}{e^x - 1}$ здесь через

D_m обозначена вся функция теплоемкости, как это общепринято.

(см. (1)). При этом два первых члена в правой части уравнений (7) и (10) делаются тождественными, отличаясь лишь знаком. Поэтому:

$$C_{1(3)T \rightarrow 0} = \frac{\theta_3}{\theta_1} \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^3 = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_{1,3}} \right)^3,$$

$$C_{2(3)T \rightarrow 0} = \left(\frac{\theta_3}{\theta_1} \right)^2 \frac{12}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 R = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_{2,3}} \right)^3,$$

где $\theta_{1,3} = \theta_1^{1/3} \theta_3^{2/3}$ и $\theta_{2,3} = \theta_3^{1/3} \theta_2^{2/3}$. Тем не менее, при большом различии характеристических температур, когда θ_3/θ_1 или $\theta_3/\theta_2 \ll 1$, для функций (7) и (10) существует область температур, в которой наблюдается практическое подчинение T^1 -закону для цепей и T^2 -закону для слоев, так как разности, стоящие в квадратных скобках уравнений (7) и (10), при указанных условиях очень малы. При дальнейшем понижении температуры происходит отклонение от T^1 - или T^2 -закона и, наконец, переход к T^3 -закону уже при $T \ll \theta_3$. Очевидно, что соответственно изменению θ_3/θ_1 в пределах от 0 до 1 возможны все промежуточные кривые между функцией C_1 — невзаимодействующих цепей и функцией C_3 — Дебая. Аналогичным образом, геометрическим местом всех кривых, изображающих ход теплоемкости $C_{2(3)}$ взаимодействующих слоев (уравнение) 10, является область, лежащая между кривыми C_2 и C_3 .

Таблица 1

θ_1/T	θ_3/θ_1							
	0,00	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
20	0,981	0,975	0,937	0,746	0,340	0,163	0,091	0,058
16	1,226	1,222	1,197	1,046	0,599	0,314	0,187	0,113
14	1,401	1,398	1,377	1,242	0,806	0,446	0,272	0,169
12	1,634	1,632	1,616	1,488	1,087	0,671	0,420	0,267
10	1,961	1,960	1,949	1,877	1,492	1,028	0,680	0,452
9	2,171	—	—	2,097	1,763	1,292	0,889	0,604
8	2,424	—	2,416	2,366	2,064	1,601	1,170	0,823
7	2,747	—	—	2,699	2,427	2,011	1,555	1,137
6	3,136	—	3,132	3,101	2,860	2,518	2,036	1,582
5	3,618	—	—	3,594	3,442	3,099	2,676	2,197
4	4,173	—	4,172	4,158	4,057	3,759	3,453	2,996
3	4,812	—	—	4,804	4,740	4,591	4,270	3,948

В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнению (7) значения теплоемкостей $C_{1(3)}$ для различных степеней взаимодействия, характеризуемых отношением θ_3/θ_1 . Применение функции $C_{1(3)}$ к вычислению хода теплоемкости некоторых метасиликатов щелочноземельных металлов, недавно произведенное мной, дало прекрасные результаты. Например, для $MgSiO_3$ по данным измерений теплоемкостей Келли⁽²⁾ получены, в соответствии с уравнением (7), значения для $\theta_1 = 1325^\circ$, $\theta_3 = 390^\circ$. При этом теоретическая кривая очень хорошо совпадает с экспериментальными данными.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. Ф. Иоффе за интерес и внимание к этой работе, а также за ценные замечания, сделанные при ее обсуждении.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступило
20 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Гарасов, ДАН, 46, № 1 (1945); 46, № 3 (1945); 54, № 9 (1946). К. К. Kelley, J. Amer. Chem. Soc., 65, 339 (1943).