

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  $\nu$ , для  $m$ -мерного континуума<sup>(1)</sup>

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

где  $m=1, 2$  или  $3$ , сделаем естественное допущение, что в случае взаимодействующих цепей не все  $3N$  частот, от  $\nu_{\max}$  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  $\nu_{\max}$  до  $\nu_1$ ). 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  $\nu_1$  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  $\nu_1$ , т. е. от  $\nu_1$  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  $\nu_{\max}$  до  $\nu_1$ , 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  $\nu_1$  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:  $\theta_1$  или  $\theta_2$  „внутренних“ колебаний цепей (слоев) и  $\theta_3$  их взаимодействия.

Необходимо подчеркнуть, что уравнения (7) и (10) при температурах низких относительно  $\theta_3$  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  $\theta_3/\theta_1$  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  $\theta_3/\theta_1$  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

| $\theta_1/T$ | $\theta_3/\theta_1$ |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | 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  $\theta_3/\theta_1$ . 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<sup>(2)</sup> 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

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