

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТАРАСОВ

**АНИЗОТРОПИЯ АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ
И ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЛОИСТЫХ И ЦЕПНЫХ СТРУКТУР**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 24 VI 1954)

§ 1. Основные положения квантовой теории теплоемкости цепных и слоистых структур, называемых нами гетеродинамическими, изложены в работах (¹⁻³). Применение этой теории к ряду структур дано в работах (⁴⁻⁷, ¹⁰, ¹¹, ¹⁸, ¹⁹).

Обобщенное уравнение для теплоемкости, содержащееся в работах (¹⁻³), приводит (при $T \ll \theta$) к следующим законам:

$$C_2 = 43.272 R(T/\theta_2)^2 \quad (\text{для слоистых структур}); \quad (1)$$

$$C_1 = \pi^2 R(T/\theta_1)^1 \quad (\text{для цепочечных структур}). \quad (2)$$

Автором был рассмотрен случай взаимодействующих цепей или слоев (²). Для взаимодействующих цепей или слоев закон распределения числа собственных частот от $\nu_{\text{макс}}$ до ν' будет соответственно, одномерным или двумерным. От ν' до 0 этот закон в том и другом случае трехмерный, как у Дебая. Использование такого «комбинированного» закона распределения частот в работах (^{2,3}) приводит к двухпараметровым функциям теплоемкости для гетеродинамических структур:

$$\text{для цепей:} \quad C_{1(3)} = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_1) [D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)], \quad (3)$$

$$\text{для слоев:} \quad C_{2(3)} = D_2(\theta_2/T) - (\theta_3/\theta_2)^2 [D_2(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)], \quad (4)$$

где D_1 , D_2 и D_3 — одно-, двух- и трехмерные дебаевские функции из работ (¹⁻³), θ_1 или $\theta_2 = h\nu_{\text{макс}}/k$, $\theta_3 = h\nu_1/k$.

В последнее время Штокмайер и Гехт (⁸), исходя из представлений о колебаниях атомов в решетке кубического кристалла, состоящего из длинных полимерных цепей, и используя метод, аналогичный методу Блекмена (⁹), пришли к дополнительному теоретическому подтверждению нашего двухпараметрового уравнения (3). Авторы работы (⁸) отмечают, что произведенные ими подсчеты хорошо согласуются с нашим уравнением с двумя параметрами для цепочечных структур и могут служить его независимым подтверждением.

§ 2. Результаты применения теории к слоистым структурам. Теплоемкости элементов и простых неорганических соединений, кристаллические решетки которых имеют слоистое строение, в ряде случаев очень хорошо передаются уравнением с одним параметром θ_2 , как это было показано автором (⁴). Важно подчеркнуть, что однопараметровое уравнение выполняется для ряда веществ (^{3,4}) не только в области низких температур ($T \ll 0,1 \theta_2$), но и в области средних температур (от 0,1 до $0,5 \theta_2$).

Точность, с которой выполняется предельный T^2 -закон до $T \leq 0,10\theta_2$ для MnCl_2 , видна из табл. 1, помещенной в работах (3, 19).

Де Сорбо и Тейлер (10) измерили теплоемкость графита от 13 до 300 °K и подтвердили наш предельный закон для графита. В работе Дворкина, Сасмора и ван Артсдалена (11) была измерена теплоемкость нитрида бора и указано на хорошее выполнение T^2 -закона для этого аналога графита до 60—65 °K.

Герни (12) полагал, что предельный закон (1) в применении к графиту должен быть написан в форме

$$C_2 = 9,6 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2. \quad (5)$$

Согласно Герни при достаточно низких T в слоистой решетке графита будут возбуждаться только колебания атомов, перпендикулярные к слоям, так как этим колебаниям отвечают наименьшие значения квазиупругих коэффициентов. Герни неправ, полагая, что в слое имеется всего $2N$ колебательных степеней свободы, а не $3N$, однако, исходя именно из вышеизложенного, он редуцирует наш предельный закон применительно к графиту следующим образом:

$$C = \frac{1}{3} \frac{(2N)}{(3N)} 43,272 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 = 9,616 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2. \quad (6)$$

В действительности, как было показано автором (2, 3), число колебательных степеней свободы, которым и обладают N атомов внутри слоя, равно $S_2 = 3N [1 - (\nu_1/\nu_{\text{макс}})^2]$. Те же N атомов обладают определенным числом S_3 колебательных степеней свободы «между слоями»: $S_3 = 3N (\nu_1/\nu_{\text{макс}})^2$. При этом, конечно, $S_1 + S_3 = 3N$. Частота ν' — это максимальная «внешняя частота» колебаний слоев, обусловленная их сравнительно слабым боковым взаимодействием. Для случая графита $\nu_1 \ll \nu_{\text{макс}}$; это приводит к выводу, что $S_2 \simeq 3N$.

Из условия наличия $3N$ колебательных степеней свободы для атомов внутри слоя (в противовес ошибочному допущению Герни о наличии $2N$) правильно исходят Крамхансл и Брукс в работе (13), посвященной динамике колебаний решетки графита. При низких температурах теплоемкость определяется только через $1/3$ общего числа степеней свободы, т. е. полностью обусловлена колебаниями атомов, перпендикулярными к слоям.

В соответствии с этим низкотемпературная теплоемкость графита передается уравнением

$$C_{\text{графит}} = \frac{1}{3} \cdot 43,272 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 = 14,424 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^2. \quad (7)$$

На основании экспериментальных данных по низкотемпературным теплоемкостям графита авторы работы (13) получают значение $\theta_{\text{мз}} = 950^\circ$.

Большим просчетом в работе Герни (12), а также в работе (11) по нитриду бора является то, что авторы, интересуясь, до какой температуры выполняется T^2 -закон, забывают о другом весьма конкретном экспериментальном факте: о величине теплоемкости при той температуре, при которой начинается отклонение от T^2 -закона. Дело в том, что именно на этом основании можно решить вопрос о числе колебательных степеней свободы, возбужденных при низких температурах. В случае ионных или металлических связей следует ожидать проявления изотропности атомных колебаний, т. е. возбуждения всех $3N$ степеней свободы и при низких температурах.

Напротив, при наличии ковалентных или близких к ним по анизотропии связей в слоистых структурах при низких температурах будет

возбуждена только $1/3$ всех колебательных степеней свободы. Исходя из таблиц наших функций ⁽¹⁴⁾, можно предсказать, что в первом случае отклонение от T^2 -закона начнется (соответственно значению $\theta/T \sim 10$, точнее 9,5) при достижении теплоемкостью значения

$$C'_2 = 0,966 \frac{\text{г-кал}}{\text{г-ат-град}} \quad \text{для слоистых структур с ионными и металлическими связями} \quad (8)$$

Во втором случае отклонение от T^2 произойдет при

$$C''_2 = \frac{1}{3} \cdot 0,966 = 0,322 \frac{\text{г-кал}}{\text{г-ат-град}} \quad \text{для слоистых структур с ковалентными связями.} \quad (9)$$

Так например, из графика даваемого авторами работы ⁽¹¹⁾ для BN, видно, что отклонение от T^2 -закона начинается около 65 °K при значении теплоемкости

$$C_{BN} = 0,64 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}} = 0,32 \frac{\text{кал}}{\text{г-ат-град}},$$

что в точности отвечает условию (9).

Это показывает, что динамика колебаний атомов в решетке BN подобна динамике колебаний в графите. Из этого следует, что авторы делают существенную ошибку, определяя $\theta_{BN} = 348^\circ\text{K}$, исходя из редукции нашего T^2 -закона по Герни ⁽⁶⁾, тогда как следует исходить из формулы (7). Исправленное значение θ_{BN} на основании формулы (7) будет:

$$\theta_{BN} = 598,5^\circ \approx 600^\circ *.$$

Для графита, по данным работы ⁽⁹⁾, отклонения около 1,5% от T^2 -функции получаются при $\sim 90^\circ$. Такой процент отклонения таблицы наших функций ⁽¹⁴⁾ дают при $T/\theta = 0,1$.

Из экспериментальных данных в работе ⁽¹⁰⁾ на стр. 1661 находим: $C_{\text{графит}} = 0,340$ при $89,52^\circ$, что отвечает условию (9) и характеристической температуре $\sim 900^\circ$.

Напротив, в случае галлия полностью реализуется условие (8) для ионных и металлических связей. Характеристическая температура галлия $\theta = 257^\circ$ ⁽⁴⁾. Соответственно этому отклонения от T^2 -закона начнутся при $0,1 \cdot 257 \approx 26^\circ\text{K}$.

Из таблицы экспериментальных данных по работе ⁽¹⁵⁾ для $26,88^\circ$ имеем $C_{\text{Ga}} = 0,969$, т. е. почти полное соответствие с условием (8). Это показывает, что колебания атомов галлия изотропны.

Из табл. 1 для MnCl_2 по работам ^(3,19), соответственно началу отклонения от T^2 при $34,20^\circ$ и отвечающей этой температуре молярной теплоемкости $2,83$ кал/моль·град, получаем

$$C_{\text{MnCl}_2} = 0,943 \frac{\text{кал}}{\text{г-ат-град}},$$

т. е. опять хорошее приближение к условию (8) для изотропных колебаний, характерных для ионной слоистой структуры.

§ 3. Некоторые результаты применения теории к цепным структурам. Для ковалентных цепей исследования температурного фактора рассеяния рентгеновских лучей показывают,

* В недавно появившейся работе ⁽¹⁸⁾ авторы исправили эту ошибку. Они дают для θ_{BN} значение 598° , что в точности совпадает с приводимым нами.

что атомы колеблются лишь перпендикулярно к цепям, но не вдоль цепей (¹⁶).

Применительно к вопросу о теплоемкости это означает, что при низких температурах будут играть роль только две «поперечных волны», «продольная» же волна не возбуждается. Это отвечает $\frac{2}{3}$ всех колебательных степеней свободы и редуцированию нашего предельного закона (2) для теплоемкости цепочечных ковалентных структур в следующую форму:

$$C_1 = \frac{2}{3} \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^1 \quad (\text{для ковалентных цепей}) \quad (10)$$

тогда как для ионных цепей с изотропными связями остается справедливым уравнение (2).

В литературе имеются экспериментальные данные по политетрафторэтилену от 14 до 365 °K (¹⁷). Эти данные находятся в полном соответствии с уравнением (10), но не (2), как и следовало ожидать. Действительно, согласно таблицам (¹⁴) и уравнению (2) отклонения от T^1 -закона составляют 1,56% при $\theta_1/T = 7$. По данным работы (¹⁷), используя предельный закон в форме (10), получаем $\theta_1 = 850^\circ$. Если же исходить из уравнения (2), то для характеристической температуры получается более высокое значение, равное 1275°. Однако эксперимент (¹⁷) дает выполнение T^1 -закона до 120°K, что составляет почти точно $\frac{1}{7}$ от 850°.

Это доказывает справедливость для ковалентной структуры $(CF_2)_n$ формулы (10), т. е. возбуждения только поперечных колебаний в цепях тефлона при невысоких температурах.

При $T = \frac{1}{7}\theta = 850/7 = 121^\circ$ наши таблицы (¹⁴) дают $C_1 = 2,758$ кал/г-ат·град, а эксперимент при $T = 120^\circ$ дает $C_1 = 1,812$ кал/г-ат·град (см. (¹⁷), стр. 276, табл. 2). Однако, умножая первое число на $\frac{2}{3}$, получаем, соответственно (10), $2,758 \cdot \frac{2}{3} = 1,839$ (теор.) вместо 1,812 (экспер.) при $T = 120^\circ$.

Этим подтверждается существование анизотропии колебаний в цепях главных валентностей политетрафторэтилена.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
19 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22 (1945). ² В. В. Тарасов, ДАН, 58, 577 (1947).
- ³ В. В. Тарасов, ЖФХ, 24, 111 (1950). ⁴ В. В. Тарасов, ДАН, 54, 803 (1946); ДАН, 46, 117 (1945). ⁵ J. T. Law, J. Chem. Phys., 20, 1329 (1952). ⁶ W. De Sorbo, *ibid.*, 21, 168 (1953). ⁷ W. De Sorbo, *ibid.*, 21, 764 (1953); 21, 1144 (1953). ⁸ W. H. Stockmayer, C. E. Hecht, *ibid.*, 21, 1954 (1953). ⁹ H. Blackman, Proc. Roy. Soc. London, A, 148, 384 (1935); A, 159, 416 (1937). ¹⁰ W. De Sorbo, W. W. Tyler, J. Chem. Phys., 21, 1660 (1953). ¹¹ A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. Van Artsdalen, *ibid.*, 21, 954 (1953). ¹² R. W. Gurney, Phys. Rev., 88, 465 (1952). ¹³ J. Krumhansl, H. Brooks, J. Chem. Phys., 21, 1663 (1953). ¹⁴ Н. А. Черноплеков, ЖФХ, 25, 878 (1951). ¹⁵ G. B. Adams, H. L. Johnston, E. C. Kerr, J. Am. Chem. Soc., 74, 4784 (1952). ¹⁶ K. Lonsdale, Crystals and X-Rays, London, 1948. ¹⁷ G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, G. J. King, J. Res. Nat. Bur. Stand., 43, 273 (1952). ¹⁸ A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. Van Artsdalen, J. Chem. Phys., 22, 837 (1954). ¹⁹ В. В. Тарасов, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, в. 10, 309 (1954).