

УДК 539.2

В. М. Кузнецов*, К. Б. Терешкина**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

(РХТУ им. Д.И. Менделеева),

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН (ИХФ РАН)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЕЩЕСТВ С ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТЬЮ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Аннотация. Согласно общепринятой точке зрения, температурная зависимость $C(T)$ решёточной теплоёмкости твёрдых тел в области температур $T \rightarrow 0$ должна иметь участок, соответствующий так называемому предельному закону Дебая $C(T) \sim T^3$. Этот закон должен выполняться независимо от атомной (молекулярной) структуры и типа химической связи в твёрдом теле. В данной работе показано, что такое утверждение справедливо, если принять, что частотный спектр исследуемого тела непрерывен и меняется в диапазоне $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ (модель бесконечного по спектру длин волн кристалла), а степенной показатель его размерности – в интервале $1 \leq d_f \leq 3$. Эта модель уже столетие успешно применяется в исследовании макротел, но малоприменяется для кластеров и наноструктур. В общем случае, т. е. вне указанного интервала, когда $d_f < 1$ или $d_f > 3$, и конечном с двух сторон спектре и температурное изменение решёточной теплоёмкости имеет иной характер.

Ключевые слова: димеры, межмолекулярные спектры, фрактальная размерность колебательных спектров, низкотемпературная теплоёмкость.

V.M. Kuznetsov*, K.B. Tereshkina**

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia)

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
(Moscow, Russia)

LOW-TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF MATTER WITH FRACTAL DIMENSION OF VIBRATIONAL SPECTRA

Abstract. According to common point of view, the temperature dependence $C(T)$ of the lattice heat capacity of solid bodies in the temperature range $T \rightarrow 0$ should have a region corresponding to the so-called Debye limiting law $C(T) \sim T^3$. This law should be obeyed regardless of the atomic (molecular) structure and type of chemical bonding in solid bodies. This paper shows that this is true, if it is assumed that the frequency spectrum of the investigated body is continuous and varies in the range of $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ (model of infinite wavelength spectrum of the crystal), and the exponent of its dimensions varies in the range of $1 \leq d_f \leq 3$. This model has been successfully applied during the past century studying of macroscopic bodies, but it is practically useless for clusters and nanostructures. In the general

case, i.e. outside this range, when $df < 1$ or $df > 3$, and with finite of the both sides spectrum, the temperature change of the lattice heat capacity has a different nature.

Key words: dimers, intermolecular spectra, zero dimension, low-temperature heat capacity, fractal dimension of vibrational spectrum

Введение

Для расчёта температурной зависимости решёточной теплоёмкости конденсированных сред в континуальных моделях вместо реальных колебательных спектров рассматриваемых объектов используются их осреднённые по степенному закону аналоги со специально подобранными параметрами. Такая замена практически не влияет на результаты расчёта $C(T)$, поскольку задача имеет интегральный характер и нечувствительна к деталям формы спектра. В общем случае, если показатель размерности d_f такого спектра принимает произвольные целые и дробные значения из диапазона $0 \leq d_f \leq \infty$, для функций плотности частотного спектра $g(\omega)$ будем иметь [1,2]

$$g(\omega) = \frac{N^* d_f \omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}} \quad \text{для } d_f > 0, \quad (1)$$

и

$$g(\omega) = \frac{N^*}{\omega \ln(\omega_{\max}/\omega_{\min})} \quad \text{для } d_f = 0,$$

где $N^* = 3\mu N - 6$ – число колебательных мод, μ – число атомов в молекуле, N – число молекул; $\omega_{\max}$, $\omega_{\min}$ – значения частот, ограничивающих спектр сверху и снизу соответственно, которым можно поставить в соответствие температуры

$$\theta_H = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_B}, \quad \theta_N = \frac{\hbar \omega_{\min}}{k_B} \quad (\text{здесь } \hbar - \text{постоянная Планка, } k_B - \text{постоянная}$$

Больцмана). В такой обобщённой фрактальной модели, содержащей три параметра θ_H , θ_N , d_f , выражения для температурной зависимости решёточной теплоёмкости имеют вид [1,2]

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{d_f}{(\theta_H/T)^{d_f} - (\theta_N/T)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{для } d_f > 0, \quad (2)$$

и

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{1}{\ln(\theta_H/\theta_N)} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{для } d_f = 0,$$

где $x_{\min} = \theta_N/T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, C_∞ – значение теплоёмкости, соответствующее закону Дюлонга и Пти.

При этом континуальной модели Дебая соответствует случай, когда $\theta_N = 0$ (модель бесконечного по спектру длин волн кристалла), и $d_f = 3$ (изотропное трёхмерное волновое пространство). При низких температурах $T \ll \theta_H$ показатель d_f размерности частотного (фононного) спектра по величине совпадает с показателем температурной зависимости $C(T)$. Поэтому предельный закон Дебая имеет вид $C(T) = \text{const}(T/\theta_H)^3$. Обычно полагают [3], что этот закон должен иметь место не только для показателя $d_f = 3$, но также и для спектров гетеродинамических структур, когда $1 \leq d_f < 3$. Напомним, что гетеродинамичными обычно считаются плоско-слоистые ($d_f \approx 2$) или линейно-цепочечные ($d_f \approx 1$) структуры, в которых при $T \leq \theta_H$ взаимодействия между атомами (молекулами), находящимися в составе слоёв (цепей) значительно сильнее соответствующих межслоевых (межцепочечных) взаимодействий [3]. Гетеродинамизм имеет место на масштабах нескольких постоянных a решётки и не проявляется при предельно низких $T \ll \theta_H$ температурах, поскольку при этом могут возбуждаться лишь низкочастотные колебания, которым соответствуют длинные волны ($\lambda \gg a$). При этом твёрдое тело в динамическом смысле ведёт себя как трёхмерный изотропный континуум колеблющихся частиц-осцилляторов, и функция распределения (1) для низкочастотной части спектра и температурная зависимость теплоёмкости (2) могут быть представлены формулами дебаевского приближения [3]

$$g(\omega) = \frac{N^* \omega^2}{\omega_{\max}^3} \quad (3)$$

и соответственно

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = 3 \left(\frac{T}{\theta_H} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Конечно, в области низких температур $T \rightarrow 0$ помимо колебаний решётки могут быть и другие механизмы, существенно влияющие на ход зависимости $C(T)$. Это электронная теплоёмкость в металлах, наблюдаемый в стёклах линейный вклад в теплоёмкость двухуровневых состояний среды, или вращения молекул в решётке, как, например, у фуллерита C_{60} и др. В дальнейшем предполагается, что вклад таких механизмов в теплоёмкость может быть отделён от колебаний решётки и проанализирован независимо.

1. Параметр θ_N и его влияние на теплоёмкость

Итак, если показатель размерности колебательного спектра вещества находится в интервале значений $1 \leq d_f \leq 3$ и $\theta_N = 0$, то при $T \rightarrow 0$ должен выполняться предельный закон Дебая. Однако, если $\theta_N \neq 0$, то при низких температурах зависимость $C(T)$ имеет вид

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{d_f}{\left(\frac{\theta_H}{T}\right)^{d_f} - \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^{d_f}} \int_{\theta_N/T}^{\infty} \frac{x^{d_f+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4)$$

При этом интеграл в выражении (4) уже не является числом, как в (3), а функцией температуры. При очень низких температурах $T < \theta_N$, когда в знаменателе подынтегральной функции $\exp x \gg 1$, для целочисленных значений d_f из выражений (2) и (4) для $C(T)$ можно получить следующие оценки

$$d_f = 0$$

$$\frac{C(T)}{C_\infty} \sim \left(\frac{\theta_N}{T}\right) \left[\ln \left(\frac{\theta_H}{\theta_N} \right) \right]^{-1} e^{-\theta_N/T},$$

$$d_f = 1$$

$$\frac{C(T)}{C_\infty} \sim \left(\frac{\theta_N}{T}\right) \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right) e^{-\theta_N/T},$$

$$d_f = 3$$

$$\frac{C(T)}{C_\infty} \sim \left(\frac{\theta_N}{T}\right) \left(\frac{\theta_N}{\theta_H}\right)^3 e^{-\theta_N/T} = \left(\frac{\theta_N}{T}\right)^4 \left(\frac{T}{\theta_H}\right)^3 e^{-\theta_N/T}$$

Из полученных оценок следует, что даже при $d_f = 3$ предельный закон Дебая не выполняется. Однако, необходимо учесть, что для макрообъектов

отношение $\theta_N/\theta_H \leq 10^{-6} - 10^{-8}$, и области $T \leq \theta_N$ соответствуют значения $T \sim 10^{-4} - 10^{-6} K$, при которых теплоёмкость стремится к нулю. Следовательно, из-за небольшой плотности низкочастотных мод при размерностях $d_f > 1$ и малости содержащейся в них энергии, колебательный спектр можно экстраполировать в область $\omega \rightarrow 0$ ($\theta_N = 0$), т. е. перейти к модели бесконечного по спектру длин волн кристалла, для которой при $1 \leq d_f \leq 3$ должен выполняться предельный закон Дебая. Однако, в случае кластеров и нанообъектов отношение θ_N/θ_H может составлять $\sim 10^{-1}$, а величина $\theta_N \geq 1 - 50 K$.

Так, например, расчёты *ab initio* частот колебаний кластеров воды показали [4], что для димера $(H_2O)_2 \rightarrow \theta_N/\theta_H \approx 0.3$, для $(H_2O)_{10} \rightarrow \theta_N/\theta_H \approx 5 \cdot 10^{-2}$, для $(H_2O)_{21} \rightarrow \theta_N/\theta_H \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Из проведённых нами аналогичных расчётов для кластеров метана следует, что для тримера $(CH_4)_3 \rightarrow \theta_N/\theta_H \approx 0.23$, для $(CH_4)_{10} \rightarrow \theta_N/\theta_H \approx 6 \cdot 10^{-2}$ и т. д.

Таким образом, существенных отклонений в поведении температурной зависимости теплоёмкости от предельного закона Дебая следует ожидать в кластерах и наночастицах, а также в материалах со структурой колебательных спектров, размерность которых находится вне интервала значений $1 \leq d_f \leq 3$.

На рис. 1 представлена кривая (1) низкотемпературной зависимости теплоёмкости $C(T)$ с различными значениями θ_H , для семейства тел, соответствующая предельному закону Дебая (3), и отличающаяся от неё кривая 2, полученная из формулы (4) с учётом обрезания частотного спектра при значении $\theta_N/\theta_H = 0.1$. Явное отличие кривой 2 от закона Дебая (прямая 1) наглядно иллюстрируется в координатах $\frac{C(T)}{C_\infty} / T^3$, на вставке В.

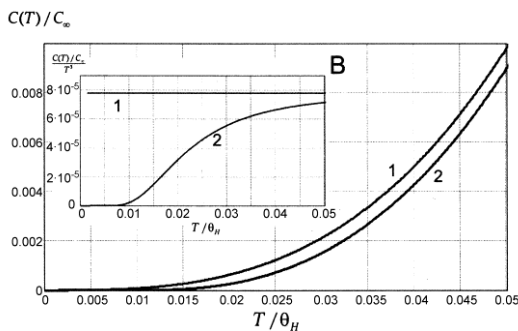


Рис. 1. Иллюстрация влияния параметра θ_N на отклонение от предельного закона

Дебая. Кривая 1 (и прямая 1 на вставке В): $d_f = 3$, $\theta_N/\theta_H = 0$; кривые 2:

$$d_f = 3, \theta_N/\theta_H = 0.1$$

2. Параметр d_f и его влияние на теплоёмкость

Отклонения от закона Дебая возникают также для веществ с колебательными спектрами, имеющими размерность $d_f < 1$. Из-за доминирования в таких спектрах низких частот вещества изначально являются гомодинамичными. Подобными спектрами обладают, например, молекулярные кластеры воды, для которых температура $\theta_N \approx 30 - 50 \text{ K}$ и $d_f \approx 0.3 - 0.5$ [1].

На рис. 2 показаны температурные зависимости теплоёмкости пяти аллотропных модификаций кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (кривые 1-5) с $\theta_H = 1520 - 1560 \text{ K}$, $\theta_N = 40 - 51 \text{ K}$, $d_f \approx 0.45 - 0.48$ и кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ (кривая 6) с $\theta_H = 1510 \text{ K}$, $\theta_N = 55 \text{ K}$ (данные работы [1]), рассчитанные по соотношениям (2), а также зависимость $C(T)$, соответствующая закону Дебая (3) для $\theta_H = 1500 \text{ K}$, $\theta_N = 0$ (кривая 7). Кажущееся совпадение кривых при $T < 2 \text{ K}$ вызвано малостью всех исследуемых функций в этой области и легко устраняется растяжением масштаба.

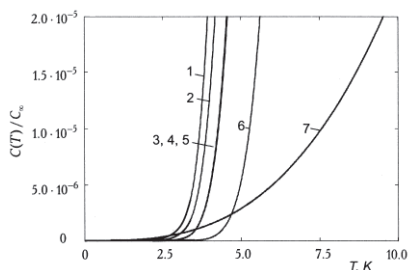


Рис. 2. Теплоёмкость $C(T)$ изомеров кластеров $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ (кривые 1-5), кластера $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ (кривая 6) и предельный закон Дебая (кривая 7)

Отклонения от закона Дебая имеют место и для ряда веществ более сложного химического состава, например, алкилрезорцинов – биологически активных соединений, обладающих антиоксидантной и антибактериальной активностью [5], которые представляют собой бесцветные кристаллы с температурой плавления $T_m \approx 380\text{ K}$. К семейству алкилрезорцинов относится и 5-метилрезорцин с брутто формулой $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH})_2$, структурные формы мономера, димера и гексамера которого показаны на рис. 3. Для указанных структур были проведены ab initio расчёты колебательных частот по методу Хартри-Фока [6] с использованием универсального пакета квантово-химических программ FIREFLY (ранее PC GAMESS) [7] и наборами базисных функций 6-311 G(d,p), 6-31 G(d). Построенная на основе этих расчётов гистограмма колебательного спектра гексамера 5-метилрезорцина ($\mu = 17$, $N = 6$) приведена на рис. 4 (см. вставку). Её отличительной особенностью является смыкание межмолекулярной части спектра, представленной $N^* = 6N - 6 = 30$ колебаниями, с внутримолекулярной (граница отмечена стрелкой с символом A). На рисунке также показаны отдельно вклады в температурную зависимость $C(T)$ теплоёмкости 5-метилрезорцина: от части спектра с $N^* = 30$ межмолекулярных колебаний, их суммы с примыкающей частью внутримолекулярных колебаний ($N^* = 252$) и от общего числа $N^* = 300$ нормальных колебаний. Расчёт $C(T)$ проводился по соотношению Эйнштейна

$$C(T) = k_B \sum_{i=1}^{N^*} \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}, \quad (5)$$

где $\theta_i = \hbar \omega_i / k_B$. Здесь же указано положение точки T_m плавления кристаллической фазы 5-метилрезорцина (для кластеров следует ожидать более низких значений, но они пока не известны).

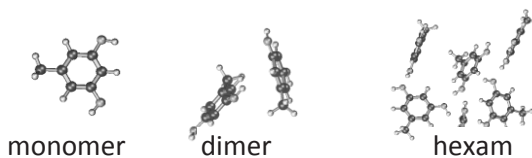


Рис. 3. Пространственные структуры мономера и некоторых кластеров 5-метилрезорцина

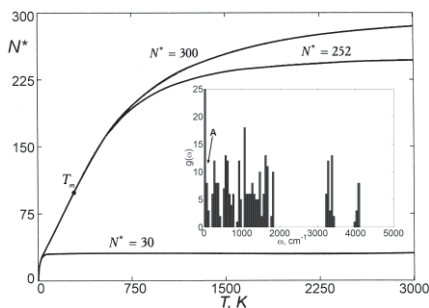


Рис. 4. Температурная зависимость теплоёмкости 5-метилрезорцина для разного числа N^* нормальных колебаний и его колебательный спектр (на вставке), полученный из *ab initio* расчётов.

Из *ab initio* данных для нижней и верхней границы акустической части спектра рассматриваемого кластера получены значения $\theta_N = 2.2K$, $\theta_H = 95K$ и размерность $d_f \approx 0.7$ (определённая способом, описанным в работе [1]).

По этим данным и соотношениям (2) можно построить зависимость $C(T)$ и сравнить её с моделью (5), рассматривая последнюю как «точную». На рис. 5 приведено это сравнение (кривая 1 – модель (5), кривая 2 – модель (2)). Некоторые различия в результатах возможно связаны с нарушением условия $N^* \gg (\theta_H/T)^{d_f}$ непрерывности для акустической части рассматриваемого спектра при температурах $T \approx 1K$.

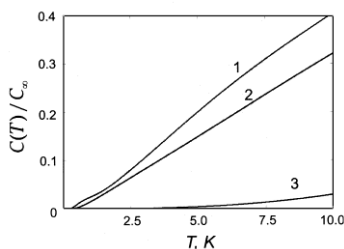


Рис. 5. Температурная зависимость $C(T)$ для гексамера 5-метилрезорцина. Кривая 1 – модель (5); кривая 2 – модель (2); кривая 3 – предельный закон Дебая.

Однако, независимо от результатов сравнения расчётных моделей (5) и (2), ясно одно – функция изменения низкотемпературной теплоёмкости гексамера – 5-метилрезорцина (можно было взять и другой кластер) не следует предельному закону Дебая (кривая 3 на рис. 5 для $\theta_H = 90\text{K}$, $d_f = 3$).

Рассмотрим далее объекты с размерностями колебательного спектра $d_f > 3$, о которых из литературы мало что известно. Так, в работе [8] указывается на принципиальную возможность существования кристаллических структур с размерностью спектров в диапазоне $3 < d_f \leq 4$, но конкретных примеров таких веществ не приводится. Обработка экспериментальных данных из [9] по низкотемпературной теплоемкости одной из разновидностей алмаза с использованием фрактальной модели (1), (2) показала, что лучшее соответствие с экспериментом даёт зависимость $C(T) \sim T^{3.3}$, а не закон (3) [10,2]. Другим примером является температурная зависимость теплоёмкости C_{60} -фуллерита. На рис. 6 в линейных координатах представлен отмеченный звёздочками низкотемпературный ($0.1 \leq T \leq 10\text{K}$) фрагмент экспериментальной зависимости $C(T)$ для C_{60} с примесью 15% C_{70} , полученной в работе [11]. На вставке *b* к рис. 6 в логарифмических координатах приведены соответствующие зависимости $C(T)$ для фуллерита, графита и алмаза [11] с отмеченными углами α_1 , α_2 , α_3 наклона касательных к $C(T)$ в области максимальной крутизны. В этих координатах при низких температурах ($T \ll \theta_H$) величина d_f определяется тангенсом угла наклона к кривой зависимости $C(T)$ в каждой температурной точке. Из представленных экспериментальных данных видно, что для фуллерита в интервале $T \approx 1 - 2\text{K}$

зависимость $C(T)$ более крутая, чем у алмаза, теплоёмкость которого следует предельному закону Дебая. Сравнение экспериментальных данных из [11] для фуллерита и их обработки по модели (2) с помощью нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) с независимой вариацией параметров d_f и θ_H при $\theta_N = 0K$ показали (см. рис. 6 вставка *a*), что максимальное значение $d_f \approx 4.5$ достигается при $T \approx 2K$, а условия выполнения предельного закона Дебая ($d_f = 3$) выполняются только в окрестности двух температурных точек $T_1 \approx 1K$ и $T_2 \approx 3K$. Утверждение о том, что в фуллерите C_{60} область выполнения зависимости $C(T) \sim T^3$ действительно очень малая $\sim 1K$ было высказано в работе [12]. Там же для этой области дано уточнённое значение дебаевской температуры $\theta_H \approx 77K$, которое соответствует и нашим данным.

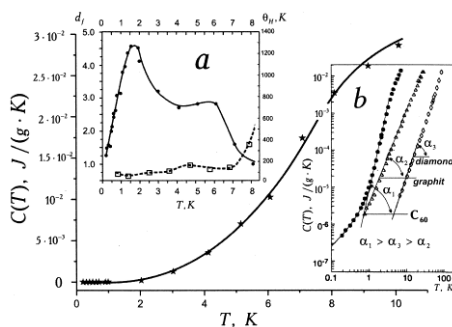


Рис. 6. Экспериментальная зависимость $C(T)$ в линейных координатах для фуллерита C_{60} по данным работы [11]. Сплошная кривая расчет по модели (2). На вставках: *a* – зависимости параметров $d_f(T)$ (верхняя кривая) и $\theta_H(T)$ (нижняя кривая); *b* – данные $C(T)$ работы [11] в логарифмических координатах.

Заключение

Для расчета теплоемкости твердых тел использована континуальная модель вещества существенно расширяющая границы применимости приближения Дебая.

Модель содержит три параметра: две характеристические температуры θ_N и θ_H , соответствующие минимальной $\omega_{\min}$ и максимальной $\omega_{\max}$ частоте

колебательного спектра вещества, и показатель d_f его пространственной размерности, с интервалом изменения $0 \leq d_f < \infty$. При этом предельный закон Дебая выполняется для макроструктур, если величина d_f находится в интервале значений $1 \leq d_f \leq 3$, к которому относятся колебательные спектры большинства известных к настоящему времени твердых тел. Отклонений от предельного закона Дебая следует ожидать в случае, когда $\theta_N \neq 0$, что существенно при исследованиях кластеров и наноструктур, в также в веществах, имеющих колебательные спектры с показателями размерности $d_f < 1$ (включая и окрестность значений $d_f \approx 0$). Отклонения имеют место также в структурах, имеющих участки температурного изменения теплоемкости с показателями размерности спектра $d_f > 3$, но таких веществ пока обнаружено немного.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (12-04-31915) и Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузнецов В.М., Хромов В.И. О существовании макро и наноструктур с фоновыми спектрами малой фрактальной размерности. // ПЖТФ. 2012. Т. 38. № 11. С. 11–18.
2. Байков Ю.А., Кузнецов В.М. Физика конденсированного состояния. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 293 с.
3. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
4. Wang Y., Huang X., Shepler B., Braams B.C. and Bowman J.M. Flexible, ab initio potential, and dipole moment surfaces for water. I. Tests and applications for clusters up to the 22-mer // J. Chem. Phys. 2011. Т. 134. С. 94.
5. Kozubek A., Tyman J.H.P. Resorcinolic Lipids, The Natural Non-isoprenoic Amphiphiles and Their Biological Activity. // Chem. Rev. 1999. Т. 99. № 1. С. 1-26.
6. Байков Ю.А., Кузнецов В.М. Квантовая механика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. 296 с.
7. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G, 7.02.15. [электронный ресурс]. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
8. Изотов А.Д., Шебершнев О.В., Гавричев К.С. Фрактальная модель низко - температурной теплоемкости твердых тел // Тезисы Всероссийской конференции по термическому анализу и калориметрии. Казань. 1996. С. 200.

9. Вундерлих Б., Бауэр Г. Теплоёмкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 104 с.
10. Кузнецов В.М., Хромов В.И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 11. С. 11–18.
11. Olson J.R., Topp K.A., Pohl R.O. Specific Heat and Thermal Conductivity of Solid Fullerenes // Science. 1993. Т. 259. С. 1145–1148.
12. Михальченко В.П. Об эффективных величинах температур Дебая фуллерита C_{60} . // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1444–1452.
13. Kuznetsov V.M., Tereshkina K.B. Debye Limiting Law Violation in Clusters and Nanostructures. // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. 2013. V.2. N. 1. P. 51.