

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Мусихин Анатолий Евгеньевич

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ
МОНОКРИСТАЛЛОВ Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук

Наумов Виктор Николаевич

кандидат физико-математических наук

Беспятов Михаил Александрович

Новосибирск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Теплоемкость твердого тела	11
1.2 Термодинамическое и статистическое определение теплоемкости	12
1.3 Экспериментальные методы определения теплоемкости	14
1.4 Теоретические описания теплоемкости.....	17
1.4.1 Закон Дюлонга и Пти	17
1.4.2 Модель Эйнштейна.....	20
1.4.3 Теория Дебая	22
1.4.4 Модель Тарасова.....	25
1.4.5 Комбинация модельных представлений	28
1.5 Анализ зависимости теплоемкости от температуры.....	29
1.5.1 Функциональное поведение вблизи нуля.....	30
1.5.2 Функциональное поведение при высоких температурах	32
1.5.3 Анггармоническая теплоемкость.....	35
1.6 Вычисление термодинамических функций.....	37
1.6.1 Термодинамические функции	37
1.6.2 Сглаживание и экстраполяция экспериментальных данных	38
1.7 Плотность фононных состояний	43
1.7.1 Экспериментальные методы.....	44
1.7.2 Расчетные методы.....	46
1.7.3 Расчетно-экспериментальные методы.....	47
1.7.4 Восстановление из данных о теплоемкости	47
1.8 Объекты исследования	51
2 МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ	55
2.1 Выбор нулевого приближения	56
2.1.1 Описание вблизи нуля.....	56
2.1.2 Граничная частота	59

2.1.3 Нулевое приближение	60
2.2 Перераспределение колебательных мод по частотам	65
2.2.1 Итерационный процесс	66
2.2.2 Итерационные функции	68
2.3 Усреднение различных решений.....	72
2.4 Вычисление характеристик твердых тел из плотности фононных состояний	73
2.4.1 Моменты плотности состояний и характеристические температуры	73
2.4.2 Энергия нулевых колебаний.....	74
2.4.3 Изохорные термодинамические функции.....	75
2.5 Проверка метода	76
2.5.1 Модель Дебая	77
2.5.2 Трехпиковый модельный спектр.....	78
2.6 Примеры вычисления плотности фононных состояний.....	85
2.6.1 Медь	86
2.6.2 Купрат иттрия	90
2.6.3 Бета-дикетонаты металлов.....	91
2.7 Обсуждение	95
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ВЫЧИСЛЕНИЕ НА ЕЕ ОСНОВЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	97
3.1 Молибдат лития	98
3.1.1 Образец	98
3.1.2 Измерение теплоемкости	100
3.1.3 Описание теплоемкости вблизи нуля температур	102
3.1.4 Плотность фононных состояний.....	106
3.1.5 Неопределенность вычисления плотности состояний.....	110
3.1.6 Моменты плотности состояний.....	114
3.1.7 Степень размытия плотности состояний.....	116
3.1.8 Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний	118

3.2	Молибдат кальция.....	123
3.2.1	Образец	123
3.2.2	Температура плавления.....	124
3.2.3	Измерение теплоемкости	126
3.2.4	Описание теплоемкости вблизи нуля температур	129
3.2.5	Характеристики на основе метода эффективной суммы.....	133
3.2.6	Плотность фононных состояний.....	137
3.2.7	Сравнение полученных результатов.....	141
3.2.8	Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний	144
3.3	Вольфрамат бария.....	149
3.3.1	Образец	149
3.3.2	Температура плавления.....	149
3.3.3	Измерение теплоемкости	150
3.3.4	Описание теплоемкости вблизи нуля температур	154
3.3.5	Плотность фононных состояний.....	158
3.3.6	Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний	163
3.4	Димолибдат натрия.....	170
3.4.1	Образец	170
3.4.2	Измерение теплоемкости	171
3.4.3	Описание теплоемкости вблизи нуля температур	173
3.4.4	Плотность фононных состояний.....	175
3.4.5	Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний	179
3.5	Обсуждение	184
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	188
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	191

Актуальность темы диссертации. В настоящее время отдельные группы оксидных монокристаллов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам, обуславливающим целый ряд их практических приложений. Например, многие кристаллы вольфрамов и молибдатов металлов используются при создании лазерных элементов в производстве оптического оборудования, а также в качестве фильтров в акустической оптике. Монокристаллические молибдаты и вольфраматы с легкими катионами в последнее десятилетие вызывают большой интерес как криогенные сцинтилляционные детекторы для регистрации редких событий. Актуальность исследования таких веществ связана с обнаружением и изучением новых свойств, которые бы позволили расширить спектр их практического применения. Низкотемпературные свойства криогенных сцинтилляционных монокристаллов, включая их термодинамические характеристики, востребованы в силу практического использования этих материалов именно в области очень низких температур. Актуальность данного исследования связана также с расширением и углублением методов анализа экспериментальных данных о низкотемпературной теплоемкости, использование которых позволяет извлекать новую информацию о свойствах изучаемых объектов.

Цель диссертационной работы – получение ряда важнейших физико-химических характеристик, включая термодинамические характеристики и плотность фононных состояний, на основе экспериментальных данных о теплоемкости в широкой области низких температур для монокристаллов молибдатов и вольфрамов щелочных металлов.

В соответствии с указанной целью были поставлены следующие **задачи**:

– измерение теплоемкости монокристаллических образцов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ методом вакуумной адиабатической калориметрии в интервале температур от 6 до 310 К;

- анализ функционального поведения низкотемпературной теплоемкости и получение на этой основе характеристик, связанных с выявленными особенностями и закономерностями;
- вычисление изобарных термодинамических функций исследуемых объектов: энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в интервале от 0 до 310 К;
- развитие нового подхода для численного решения обратной задачи восстановления плотности фононных состояний твердого тела на основе его низкотемпературной теплоемкости;
- расчет плотности фононных состояний исследуемых объектов исходя из полученной экспериментально низкотемпературной теплоемкости;
- вычисление изохорных термодинамических функций во всей области существования твердой фазы, характеристических температур, связанных с основными моментами плотности состояний, и энергии нулевых колебаний на основе плотности фононных состояний.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные данные о теплоемкости монокристаллов Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в широкой области низких температур. Для изучаемых объектов вычислены изобарные термодинамические функции. Использовано физически обоснованное описание теплоемкости вблизи нуля, которое справедливо для более широкого интервала температур по сравнению с законом Дебая. Это позволило более достоверно определить температуру Дебая при нуле для исследуемых кристаллов и открыло возможность численного описания акустической части их колебательного спектра. Обнаружена особенность в теплоемкости, характеризующаяся наличием низкочастотного пика в плотности фононных состояний. Предложен алгоритм численного решения обратной задачи, в рамках которого из низкотемпературной теплоемкости восстанавливается плотность фононных состояний с выявлением трех-четырех пиков и правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах. Показана возможность и точность вычисления характеристических температур, связанных с моментами плотности состояний. Продемонстрирована возможность описания с высокой точностью гармонической

части решеточной теплоемкости, что позволяет вычислять изохорную теплоемкость и термодинамические функции во всей области существования твердой фазы. Впервые представлен алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний, что открывает путь к получению полной энергии твердого тела. Получена плотность фононных состояний исследуемых объектов и вычислены изохорные термодинамические функции во всей области существования твердой фазы одной структуры, впервые для монокристаллов Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Впервые получены характеристические температуры, связанные с основными моментами плотности состояний, и энергия нулевых колебаний для Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Научная и практическая значимость работы. Данные об экспериментальной теплоемкости монокристаллических объектов и вычисленные на их основе термодинамические функции могут быть включены в международный банк данных Центра термодинамических исследований при национальном институте стандартов и технологий (NIST). Исследуемые объекты являются перспективными материалами для создания криогенных сцинтилляционных болометров для поиска редких ядерных процессов, а материал болометрического поглотителя должен иметь малую теплоемкость и высокую теплопроводность. Знание этих свойств вблизи нуля даст возможность прогнозировать рабочие характеристики болометров. Оригинальный метод численного решения обратной задачи имеет общий характер и может быть использован при исследовании широкого класса твердых тел. Также развиваемый метод численного решения обратной задачи может быть применен при решении других физических задач, которые описываются интегральными уравнениями Фредгольма первого рода.

Методы диссертационного исследования. ИНХ СО РАН обладает инструментальной базой, необходимой для успешного выполнения поставленных задач. В лаборатории термодинамики неорганических материалов есть калориметрические установки для исследования теплоемкости вакуумным адиабатическим методом. Все методы и подходы, используемые для

интерпретации и описания экспериментальных данных, а также для вычисления различных физико-химических характеристик из теплоемкости или плотности фононных состояний являются общепризнанными. Предложенный алгоритм численного решения задачи нахождения плотности фононных состояний из низкотемпературной теплоемкости основан на использовании общих термодинамических и физических принципов, а возможность решения (но не решение) данной задачи была показана еще И.М. Лифшицем в 1954 году.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования теплоемкости Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в широкой области низких температур методом вакуумной адиабатической калориметрии;
- обнаруженные особенности в поведении теплоемкости, связанные с низкочастотным пиком в плотности фононных состояний исследуемых объектов и определение характеристической температуры Дебая при 0 К;
- результаты вычисления изобарных термодинамических функций: энтропии, энтальпии и свободной энергии Гиббса в интервале от 0 до 310 К;
- предложенный алгоритм численного решения обратной задачи, позволяющий восстанавливать исходя из низкотемпературной теплоемкости плотность фононных состояний на уровне трех-четырех пиков с правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах;
- алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний на основе экспериментальных данных о теплоемкости с использованием метода восстановления плотности фононных состояний;
- результаты расчета плотности фононных состояний изучаемых объектов;
- результаты вычисления на основе полученной плотности фононных состояний изохорных термодинамических функций во всей области существования твердой фазы: теплоемкости, энтропии, внутренней энергии и свободной энергии Гельмгольца; характеристических температур, связанных с основными моментами плотности состояний; и энергии нулевых колебаний исследуемых объектов.

Степень достоверности научных результатов. Достоверность данных, полученных экспериментально, обеспечивается: использованием адиабатического метода измерения теплоемкости; проведением калибровочных измерений, и сопоставлением этих результатов со стандартными данными; использованием современных методов анализа полученных данных для оценки экспериментальной неопределенности. Достоверность результатов расчетов обоснована использованием общих термодинамических и физических принципов при изучении свойств исследуемых объектов.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: XIII Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Новосибирск, 2011); XI Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012); 9-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2014); International Conference on Chemical Thermodynamics and SAChE National Conference (Durban, South Africa, 2014); XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (Nizhniy Novgorod, 2015); 10-й Всероссийский симпозиум «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015); XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (St. Petersburg, 2016); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Novosibirsk, 2017); Всероссийская конференция «XXXIII Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2017); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (St. Petersburg, 2019); Всероссийская конференция «XXXV Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей, входящих в перечень ВАК РФ, из которых 2 – в российских рецензируемых журналах и 10 – в зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science или Scopus. Также опубликовано 19 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Личный вклад соискателя. Разработка плана исследования выполнялась автором совместно с научным руководителем. Экспериментальные измерения теплоемкости выполнялись автором при непосредственном участии научного руководителя. Обзор литературы, обработка полученных экспериментально данных, расчеты с проведением анализа и интерпретацией результатов выполнялись непосредственно соискателем. Обсуждение полученных результатов, подготовка и написание публикаций по теме диссертации выполнялась совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 212 страниц, в том числе 77 рисунков и 21 таблица. Список литературы включает 231 наименование работ.

Благодарности. Особую благодарность соискатель выражает своему учителю и научному руководителю к.ф.-м.н. В.Н. Наумову за постановку задачи, постоянное внимание и руководство работой. Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. М.А. Беспятову за помощь в экспериментальных исследованиях и постоянную поддержку; к.х.н. В.Н. Шлегелю за предоставленные монокристаллические образцы высокого качества и сотрудничество; сотрудникам лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН во главе с д.х.н Н.В. Гельфондом за многолетнее внимание и поддержку; д.ф.-м.н. В.Г. Мартынку за прочтение рукописи диссертации и полезные замечания. В заключении автор выражает благодарность супруге Е.Ф. Миллер за поддержку и множество ценных замечаний, способствовавших улучшению изложения работы.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Теплоемкость твердого тела

Теплоемкость – важнейшая характеристика твердого тела, так как она непосредственно связана с его фундаментальной величиной – энергией. Знание температурной зависимости теплоемкости позволяет получить информацию не только об энергии, но и о термодинамических и других физико-химических характеристиках твердого тела. Данные о теплоемкости востребованы при рассмотрении самого широкого спектра как академических, так и прикладных задач. Возможность экспериментального определения теплоемкости с высокой точностью обуславливает востребованность этой величины при исследовании широчайшего спектра веществ.

Любые процессы, происходящие в твердом теле, неизбежно отражаются в поведении теплоемкости. Зависимость теплоемкости от температуры отражает любые изменения энергии твердого тела, которые могут порождаться разными процессами – от характера температурного заполнения степеней свободы до явлений, связанных с фазовыми переходами различного типа. В общем случае, энергия твердого тела рассматривается как система, состоящая из фононной (решеточной), электронной и магнитной подсистем. Однако главный и определяющий вклад в энергию твердого тела для широкого интервала низких температур вносят колебания ядер атомов. Эти колебания очень хорошо описываются в рамках фононного формализма с учетом их квантово-статистического распределения.

Исследование теплоемкости твердых тел в области низких температур позволяет решать сложные задачи, связанные с изучением различных явлений в твердых телах, которые могут обуславливаться особенностями поведения, как регулярных, так и аномальных его подсистем. Сравнение экспериментальных данных по теплоемкости с результатами вычислений в рамках расчетных методов, позволяет оценить правильность и корректность лежащих в их основе теоретических подходов. Знание теплоемкости и получаемых на ее основе

термодинамических свойств материалов в широком температурном интервале имеет большое значение для различных практических приложений, включая проектирование и создание научно-технического оборудования, а также разработку и совершенствование технологических процессов, связанных с производством материалов и продуктов различного назначения.

1.2 Термодинамическое и статистическое определение теплоемкости

Теплоемкость $C(T)$ – измеряемая физическая величина, определяемая как количество теплоты ΔQ , которое необходимо подвести к телу в данном процессе, чтобы его температура T возросла на величину ΔT . Считается, что понятие «теплоемкость» впервые было введено Джозефом Блэком в 1760 году [1]. Теплоемкость является экстенсивной величиной – она пропорциональна размеру системы. Термодинамическое определение теплоемкости лежит в основе экспериментального ее получения:

$$C(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (1)$$

При исследовании твердых тел используются изохорная $C_V(T)$ и изобарная $C_p(T)$ теплоемкости [2]. Теплоемкость при постоянном объеме $C_V(T)$ связана с изменением внутренней энергии $U(T)$ тела:

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2)$$

Теплоемкость при постоянном давлении $C_p(T)$ связана с изменением энтальпии $H(T)$ вещества:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3)$$

Всегда справедливо неравенство $C_p(T) > C_V(T)$ при $T > 0$ К. Разность этих величин объясняется работой, которая неизбежно совершается при изменении объема системы и на которую расходуется часть подводимого тепла. В рамках термодинамического рассмотрения связь $C_p(T)$ и $C_V(T)$ определяется уравнением:

$$C_p(T) - C_V(T) = TV \frac{\alpha^2}{\kappa}, \quad (4)$$

где V – объем;

α – коэффициент объемного теплового расширения;

κ – модуль объемного сжатия.

Величина $C_p(T) - C_V(T)$ для любого твердого тела в соответствии с (4) равна нулю при абсолютном нуле и, увеличиваясь с повышением температуры, может достигать нескольких процентов от $C_V(T)$ в окрестности комнатной температуры. Для всех твердых тел теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T)$ и при постоянном объеме $C_V(T)$ ниже некоторой температуры отличаются на пренебрежимо малую величину. Разница между $C_p(T)$ и $C_V(T)$ может находиться в пределах экспериментальной неопределенности до температур, при которых энтропия твердого тела имеет максимальное приращение. В теоретических работах чаще всего рассматривается изохорная теплоемкость, а экспериментально определяется изобарная теплоемкость. Последнее связано с тем, что даже при небольшом приращении температуры требуется большое (в большинстве случаев практически не реализуемое) приращение давления для поддержания твердого тела при постоянном объеме. В рамках настоящей работы отсутствие индекса, указывающего, например, на изобарность или изохорность теплоемкости, т.е. обозначение вида $C(T)$ говорит о том, что в данном случае неважно изохорная это или изобарная теплоемкость, формулу следует интерпретировать в соответствии с контекстом ее применения.

Статистическое определение теплоемкости связано с нахождением средней энергии кристалла с помощью вычисления статистической суммы [3]. Использование этого подхода позволяет получить фундаментальное соотношение, связывающее теплоемкость в гармоническом приближении $C_V(T)$ с колебательным спектром кристалла:

$$C_V(T) = 3Nk_B \int_0^{\infty} g(\omega) \Psi(\omega, T) d\omega, \quad (5)$$

где N – число атомов;

k_B – постоянная Больцмана;

$g(\omega)$ – спектральная плотность фононных состояний;

$\Psi(\omega, T)$ – функция Эйнштейна:

$$\Psi(\omega, T) = \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{(e^{-\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}, \quad (6)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка.

При рассмотрении молярной теплоемкости число атомов N определяется как:

$$N = N_A n, \quad (7)$$

где N_A – постоянная Авогадро;

n – число атомов в рассматриваемой структурной единице.

Плотность состояний $g(\omega)$ в выражении (5) нормирована на единицу:

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 1. \quad (8)$$

Функция $\Psi(\omega, T)$ отражает вероятность заполнения колебательных мод при изменении температуры и характеризует описание теплоемкости с учетом квантово-статистического распределения Бозе-Эйнштейна.

1.3 Экспериментальные методы определения теплоемкости

Существует множество методов для экспериментального определения теплоемкости. Устройство и особенности работы экспериментальных установок существенным образом зависят от рабочего температурного интервала [4]. Граница, разделяющая низкотемпературную и высокотемпературную калориметрию, связана с комнатной температурой (стандартная температура $T^\circ = 298,15$ K). Существование такой границы продиктовано в большей степени разными подходами к технической реализации методов измерения. Например, если при низких температурах в достаточно широкой ее области теплообменом посредством излучения можно пренебречь, то при высоких температурах излучение вносит определяющий вклад в теплообмен, что накладывает

соответствующие требования к его контролю в процессе измерения и диктует конструктивные особенности конкретной установки. Для измерения теплоемкости в широкой области низких температур используются разные методы [4–6], которые отличаются интервалом температур, точностью измерений, конструкциями калориметрических ампул, системой организации адиабатичности, а также конструктивными особенностями установки, позволяющими исследовать вещества с разными физико-химическими свойствами (реакционная способность, летучесть и другие).

Классический метод измерения теплоемкости связан с вакуумной адиабатической калориметрией. Установка такого типа впервые была разработана и построена Вальтером Нернстом и его ассистентом Арнольдом Эйкеном еще в 1909–1911 годах [7–9]. Метод позволяет измерять теплоемкость в интервале от гелиевых до комнатных температур. При использовании в таких установках платинового термометра сопротивления, теплоемкость может быть измерена в интервале от 13 К до 350 К [10,11]. Применение термометров, изготовленных с использованием платины очень высокой чистоты, позволяет расширить интервал измерений в сторону низких температур вплоть до 4 К [12–14]. Для получения данных при более низких температурах используется высокочувствительный германиевый (0,1–100 К) или угольный термометр сопротивления (от 1 мК), или другие термометры сопротивления полупроводникового типа [15]. Использование одновременно германиевого и платинового термометров позволяет измерять теплоемкость в интервале 1–320 К [16]. На современных установках такого типа теплоемкость может быть измерена с неопределенностью порядка 1 % при температурах ниже 20 К; 0,2 % при более высоких температурах и 0,1 % вблизи комнатных температур, включая систематическую и случайную ошибку. Описанные установки позволяют измерять теплоемкость, как с импульсным, так и с непрерывным вводом тепла. Использование непрерывного нагрева позволяет получить большой массив экспериментальных данных с малым шагом по температуре, что чрезвычайно важно при исследовании аномальных явлений различного рода, включая определение параметров фазовых переходов. Однако

возможные в этом случае значительные градиенты температуры в калориметре могут приводить к увеличению неопределенности получения теплоемкости.

Для получения данных о теплоемкости в широкой области низких температур в настоящее время все чаще используется релаксационная калориметрия [17]. Характерным представителем релаксационной калориметрии является установка исследования физических свойств материалов – PPMS, разработанная фирмой Quantum Design [18]. Температурный интервал измерения от 1,8 К и ниже до 400 К. Однако точность измерения этим методом уступает методу вакуумной адиабатической калориметрии. Неопределенность измеряемых данных порядка 1 % в интервале 20–400 К и возрастает до нескольких процентов с понижением температуры ниже 20 К [19–21]. Бесспорным преимуществом таких установок является возможность исследования малых навесок образцов.

Для измерения теплоемкости при высоких температурах широко распространен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [22]. Метод основан на сравнении тепловых потоков между исследуемым образцом и эталоном (изменение энтальпии) при контролируемом изменении температуры, которая в любой момент времени предполагается одинаковой для образца и эталона. Калориметры этого типа позволяют проводить измерения в широком интервале температур, и верхняя граница интервала может достигать 1000 К. Метод может быть использован для получения информации о температурах и теплотах фазовых переходов первого рода. Главным недостатком этого метода является достаточно большая неопределенность получаемых данных, которая может составлять несколько процентов и более.

Для определения теплоемкости при высоких температурах вплоть до 3000 К используют метод калориметрии смешения [6,23]. Метод позволяет определять температурную зависимость энтальпии вещества, производная от которой определяет теплоемкость. В данном методе калориметр находится при фиксированной температуре (обычно 298,15 К). Образец нагревается в термостатированной печи до получения заданной температуры, затем приводится в тепловой контакт с калориметром, что изменяет температуру последнего. Далее

определяется количество тепла, переданного от образца калориметру. В результате получают зависимость изменения энтальпии от температуры $\Delta H(T)$. Точность получаемых этим методом данных может достигать 0,4 % [6,24].

Выбор экспериментального метода определения теплоемкости зависит от поставленной задачи, физико-химических свойств исследуемого объекта, требований к точности получаемых данных и целого ряда других факторов. Следует отметить, что экспериментальная точность определения теплоемкости исследуемых реальных веществ тесно связана с точностью определения его состава. Это объясняется тем, что вероятность возбуждения точно определенного числа степеней свободы в системе жестко связана с теплоемкостью для фиксированной температуры. В силу этого, ошибка в теплоемкости, обусловленная неточным определением состава, приводит к изменению нормировки и связана с неправильным выбором числа степеней свободы в системе. Таким образом, для получения прецизионных данных о теплоемкости необходимо точное знание состава, а также характеристик структурного совершенства исследуемого вещества. При необходимости получения высокоточных данных в широкой области низких температур, в настоящее время, метод вакуумной адиабатической калориметрии остается вне конкуренции. Именно этот метод измерения теплоемкости твердых тел в температурном интервале 6–310 К использовался в настоящей работе.

1.4 Теоретические описания теплоемкости

1.4.1 Закон Дюлонга и Пти

В 1819 году французские физики Пьер Луи Дюлонг и Алексис Перез Пти экспериментально установили [25], что произведение удельной теплоемкости c простых веществ на их атомный вес m_a при комнатной температуре близко к постоянному значению:

$$cm_a = K, \quad (9)$$

где K – константа, величина которой составляет примерно $25 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

В современной терминологии закон Дюлонга и Пти гласит, что теплоемкость всех веществ при повышении температуры, когда все степени свободы насыщаются, стремится к постоянной величине. Это просто объясняется в рамках классической физики. Колебания атомов кристаллической решетки твердого тела можно рассматривать как набор гармонических осцилляторов. В этом случае каждому атому соответствует набор из трех гармонических осцилляторов, которые имеют три взаимно-ортогональных направления волнового вектора. Пусть система состоит из N_A молекул, которые в свою очередь состоят из n атомов, тогда полную внутреннюю энергию системы можно записать следующим образом:

$$U(T) = 3nN_A k_B T. \quad (10)$$

Дифференцируя (10), получено выражение для теплоемкости:

$$C_V(T) = 3N_A k_B n = 3Rn, \quad (11)$$

где $N_A k_B$ – универсальная газовая постоянная R .

Сравнивая выражения (9) и (11) видно, что при переходе к молярной теплоемкости и молярной массе константа K становится равной $3R$ для простых веществ.

Закон Дюлонга и Пти также вытекает из выражения для теплоемкости (5). В силу существования граничной частоты ω_c всегда можно выбрать температуру, при которой справедливо неравенство:

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1. \quad (12)$$

Сделав замену переменных:

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}, \quad (13)$$

функция $\Psi(x)$ (6) преобразуется к виду:

$$\Psi(x) = \frac{x^2}{e^x + e^{-x} - 2}. \quad (14)$$

При разложении экспонент в ряд по малому параметру x :

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}, \quad (15)$$

$$e^{-x} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^n}{n!}, \quad (16)$$

выражение (14) принимает вид:

$$\Psi(x) = 1 - \frac{1}{12}x^2 + \frac{1}{240}x^4 - \frac{1}{6048}x^6 + \dots \quad (17)$$

Далее, учитывая результат (17), теплоемкость (5) принимает вид:

$$\begin{aligned} C_V(T) = 3Rn - \frac{Rn}{4} \int_0^{\infty} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 d\omega + \frac{Rn}{80} \int_0^{\infty} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^4 d\omega - \\ - \frac{Rn}{2016} \int_0^{\infty} g(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^6 d\omega + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

При высокой температуре, когда справедливо неравенство (12), все члены уравнения для теплоемкости (18), кроме первого, малы, и их можно опустить, что даст выражение (11). Таким образом, закон Дюлонга и Пти есть точное асимптотическое значение теплоемкости $C_V(T)$ для высоких температур при рассмотрении твердых тел в рамках гармонического приближения.

Несмотря на свою простоту, закон Дюлонга и Пти дает довольно хорошее предсказание теплоемкости для многих твердых тел с относительно простой кристаллической структурой при комнатной и более высоких температурах. Это объясняется тем, что при данных температурах в рассматриваемых телах подавляющая часть колебательных мод возбуждена, а объем твердого тела при достижении этих температур изменяется незначительно. Последнее соответствует тому, что в довольно широкой области температур $C_V(T)$ мало отличается от $C_p(T)$.

1.4.2 Модель Эйнштейна

Развитие экспериментальных методов и значительное расширение спектра исследованных веществ в конце позапрошлого – начале прошлого столетия стали свидетельствовать о том, что теплоемкость не всех веществ вблизи комнатных температур соответствуют значению закона Дюлонга и Пти. Были обнаружены многочисленные примеры, когда теплоемкость веществ была существенно ниже $3R$. Дальнейшее развитие экспериментальных методов и возможность измерять теплоемкость вплоть до гелиевых температур позволило сделать вывод о том, что теплоемкость всех твердых тел с понижением температуры уменьшается и становится значительно меньше величины $3R$ при очень низких температурах. Объяснение такого поведения было впервые дано Альбертом Эйнштейном в 1907 году [26], и оно обуславливается квантово-механической природой колебаний атомов, образующих твердое тело. Это описание соответствует квантовой статистике Бозе-Эйнштейна, и в свое время было одним из главных свидетельств справедливости квантовой механики.

В рамках модели Эйнштейна кристалл рассматривается в виде системы, в которой каждому атому соответствует три квантовых осциллятора и колебания всех атомов имеют одинаковую частоту ω_E . Таким образом, колебательный спектр кристалла представляет собой дельта-функцию Дирака:

$$g(\omega) = \delta(\omega - \omega_E), \quad (19)$$

которая в силу ее определения удовлетворяет условию (8). С учетом квантовой статистики для бозонов средняя энергия ε каждого из $3N_A n$ осцилляторов в рассматриваемой системе равна:

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad (20)$$

где первый член, не зависящий от температуры, есть энергия нулевых колебаний, а второй член описывает энергию, зависящую от температуры, и связан с тепловыми колебаниями.

Внутренняя энергия $U(T)$ одного моля вещества, связанная с тепловыми колебаниями, с учетом (20) равна:

$$U(T) = 3Rn \frac{\Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1}, \quad (21)$$

где Θ_E – характеристическая температура Эйнштейна, связанная с частотой ω_E соотношением:

$$\Theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}. \quad (22)$$

Дифференцированием выражения (21) по температуре, получена теплоемкость для модели Эйнштейна:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \Psi\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta_E/T}}{(e^{-\Theta_E/T} - 1)^2}. \quad (23)$$

Таким образом, теплоемкость твердых тел во всей температурной области в рамках модели Эйнштейна может быть описана заданием одного параметра – Θ_E .

При повышении температуры, когда $\Theta_E \ll T$, теплоемкость, описываемая выражением (23), асимптотически приближается к значению закона Дюлонга и Пти (11). С понижением температуры, когда $T \rightarrow 0$, теплоемкость (23) также стремится к нулю. Таким образом, подход Эйнштейна впервые объяснил физический смысл понижения теплоемкости с понижением температуры.

В отличие от других широко используемых простых моделей для колебательного спектра кристалла, теплоемкость модели Эйнштейна имеет аналитический вид как в зависимости от температуры, так и в зависимости от частоты. Это обстоятельство широко используется в различных прикладных и теоретических описаниях для вычисления и оценки тех или иных свойств твердых тел. Важно отметить следующее фундаментальное свойство функции Эйнштейна при описании теплоемкости и колебательного спектра. В силу аддитивности величин $C(T)$ и $g(\omega)$, которая следует из интегрального выражения для теплоемкости (5), функция Эйнштейна может являться элементарной составной частью спектра, а совокупность таких частей позволяет получить колебательный спектр любой сложности.

1.4.3 Теория Дебая

Описание понижения теплоемкости при понижении температуры нашло обоснование в рамках квантово-статистического подхода и продемонстрировано в модели Эйнштейна. Однако в рамках этой модели при очень низких температурах теплоемкость спадает экспоненциально с уменьшением температуры, что не согласуется с экспериментально наблюдаемыми фактами, которые указывали на степенную зависимость теплоемкости от температуры с показателем степени близким к трем. Продвижение в этом вопросе было реализовано в 1912 году Питером Дебаем, который предложил новую теорию, описывающую фононный вклад в теплоемкость твердых тел [27]. В рамках этой теории частоты колебаний в твердом теле рассматривались, как частоты изотропной упругой непрерывной среды. Предложенная теория прекрасно описывает низкотемпературную зависимость теплоемкости, которая при очень низких температурах пропорциональна T^3 и является закономерным свойством всех твердых тел.

В рамках модели Дебая колебательный спектр кристалла представляет собой квадратичную функцию, имеющую граничную частоту ω_D :

$$g(\omega) = \frac{3}{\omega_D^3} \omega^2, \text{ при } 0 \leq \omega \leq \omega_D. \quad (24)$$

Выражение для теплоемкости модели Дебая получается подстановкой (24) в уравнение (5):

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \frac{3}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^4 \frac{e^{-\hbar \omega / k_B T}}{(e^{-\hbar \omega / k_B T} - 1)^2} d\omega. \quad (25)$$

Замена переменных

$$\frac{\hbar \omega}{k_B T} = \frac{\Theta}{T} \quad (26)$$

дает следующее выражение для теплоемкости модели Дебая:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 \frac{e^{-\Theta/T}}{(e^{-\Theta/T} - 1)^2} d\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (27)$$

где $D(\Theta_D/T)$ – функция Дебая;

Θ_D – характеристическая температура Дебая, связанная с частотой ω_D соотношением:

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}. \quad (28)$$

Функцию Дебая нельзя представить в виде температурной зависимости аналитического вида. Это обстоятельство затрудняет ее использование в практических и теоретических расчетах. Для облегчения расчетов функция Дебая подробно табулирована [28].

При высоких температурах, когда $\Theta_D \ll T$, теплоемкость модели Дебая (27) соответствует значению закона Дюлонга и Пти (11). При низких температурах, когда малым параметром является $T/\Theta_D \ll 1$, разложение правой части уравнения (27) с учетом первых двух членов дает уравнение:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 - 3 \frac{\Theta_D}{T} e^{-\Theta_D/T}. \quad (29)$$

Первый член выражения (29) в правой части характеризует асимптотически точное поведение теплоемкости всех твердых тел и носит название закона Дебая:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (30)$$

Для каждого твердого тела есть некоторая температура T_0 , ниже которой всегда наблюдается кубическая зависимость (30) теплоемкости от температуры. Величина T_0 зависит от структуры кристалла и от характерных энергий межатомных взаимодействий.

Величина характеристической температуры Θ_D будет постоянной при любой температуре лишь в том случае, когда теплоемкость твердого тела описывается моделью Дебая. Если взять экспериментальные данные, то можно для каждой экспериментальной точки найти соответствующую величину температуры Дебая. Для этого подбирается такой верхний предел $\Theta_D(T)$ интегрирования в выражении (27), чтобы полученное значение теплоемкости

точно совпадало с экспериментальным значением при этой температуре. Таким образом, можно построить зависимость температуры Дебая от температуры $\Theta_D(T)$. При этом любое отклонение зависимости $\Theta_D(T)$ от постоянного значения говорит о неточности описания в рамках теории Дебая. Функция $\Theta_D(T)$ однозначно связана с теплоемкостью $C(T)$, значит, зная теплоемкость, можно всегда вычислить $\Theta_D(T)$, и наоборот, зная зависимость $\Theta_D(T)$ можно всегда получить $C(T)$. В некоторых случаях данные о теплоемкости удобно представлять в виде зависимости $\Theta_D(T)$, что можно наблюдать, например, в работах [29,30]. Для реальных веществ функция $\Theta_D(T)$ зависит от температуры, однако под характеристической температурой Дебая обычно имеется в виду ее значение при нуле температур $\Theta_D(0)$, при этом выполняется равенство $\Theta_D = \Theta_D(0)$ при $T \leq T_0$. В таком случае формула (30) принимает вид:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D(0)} \right)^3 \quad (31)$$

и дает точное описание теплоемкости рассматриваемого твердого тела в области справедливости закона Дебая. Характеристическая температура Дебая при нуле $\Theta_D(0)$ является индивидуальным параметром конкретного твердого тела. Следует отметить, что иногда под характеристической температурой Дебая подразумевается значение $\Theta_D(\infty)$, которое отражает граничную частоту колебательного спектра кристалла и описывает высокотемпературную асимптотику теплоемкости в гармоническом приближении.

Температура Дебая при нуле может быть определена из плотности фононных состояний или вычислена на основе экспериментов по измерению скорости ультразвуковых волн. Однако широко распространенный метод вычисления $\Theta_D(0)$, который дает высокую точность, связан именно с использованием прецизионных данных по теплоемкости в области очень низких температур.

Справедливость закона Дебая ниже температуры T_0 позволяет с высокой точностью экстраполировать теплоемкость к нулю температур и вычислять на этой основе другие термодинамические функции. Еще одним важным

приложением закона Дебая является возможность разделения электронной и фононной компонент для металлов и сверхпроводников в нормальном состоянии. Знание температуры Дебая при нуле позволяет описывать низкотемпературные термодинамические свойства, связанные с акустическими ветвями колебаний кристаллической решетки, количественно характеризовать низкочастотное крыло спектральной плотности фононных состояний $g(\omega)$, вычислять с высокой точностью усредненную по всем акустическим ветвям скорость звука, а также оценивать упругие свойства кристалла.

1.4.4 Модель Тарасова

Рассмотрение температурной зависимости теплоемкости для анизотропных структур в той области, где ожидалось дебаевское поведение, т.е. $C(T) \sim T^3$, указывало на другие зависимости теплоемкости от температуры. При этом для слоистых соединений в достаточно широкой области наблюдалась квадратичная зависимость, а для цепочечных – линейная зависимость. Теорию теплоемкости для таких соединений впервые предложил Василий Васильевич Тарасов в 1945 году [31]. Он, основываясь на континуальном подходе Дебая, рассмотрел распределения частот фононного спектра и сделал следующие выводы: для одномерного континуума частоты равномерно распределены по всему диапазону ниже граничной частоты ω_c ; для двумерного – линейно возрастают до ω_c ; для трехмерного – возрастают квадратично до ω_c (модель Дебая) и т.д. В общем виде функцию плотности состояний можно записать как:

$$g(\omega) = \frac{m}{\omega_c^m} \omega^{m-1}, \text{ при } 0 \leq \omega \leq \omega_c, \quad (32)$$

где m – коэффициент, отражающий размерность континуума.

Соответствующее выражение для теплоемкости (5) с учетом замены переменных (26) будет иметь вид:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = Tm \left(\frac{\Theta_m}{T} \right) = m \left(\frac{T}{\Theta_m} \right)^m \int_0^{\Theta_m/T} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^{m+1} \frac{e^{-\Theta/T}}{(e^{-\Theta/T} - 1)^2} d\left(\frac{\Theta}{T} \right), \quad (33)$$

где $Tm(\Theta_m/T)$ – функция Тарасова для m -мерного континуума;

Θ_m – характеристическая температура Тарасова для m -мерного континуума, связанная с граничной частотой ω_c соотношением:

$$\Theta_m = \frac{\hbar\omega_c}{k_B}. \quad (34)$$

Уравнения для плотности фононных состояний (32) и теплоемкости (33) в случае одномерного континуума принимают вид:

$$g(\omega) = \frac{1}{\omega_c}, \text{ при } 0 \leq \omega \leq \omega_c, \quad (35)$$

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = T1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) = \frac{T}{\Theta_1} \int_0^{\Theta_1/T} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(e^{-\Theta/T} - 1)^2} d\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (36)$$

где $T1(\Theta_1/T)$ – одномерная функция Тарасова. При $T \rightarrow 0$ уравнение теплоемкости (36) переходит в предельный вид:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{\Theta_1}. \quad (37)$$

Уравнения (32) и (33) в случае двумерного континуума принимают вид:

$$g(\omega) = \frac{2}{\omega_c^2} \omega, \text{ при } 0 \leq \omega \leq \omega_c; \quad (38)$$

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = T2\left(\frac{\Theta_2}{T}\right) = 2\left(\frac{T}{\Theta_2}\right)^2 \int_0^{\Theta_2/T} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta/T}}{(e^{-\Theta/T} - 1)^2} d\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (39)$$

где $T2(\Theta_2/T)$ – двумерная функция Тарасова. При $T \rightarrow 0$ уравнение (39) трансформируется в предельный вид:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = 14,42 \left(\frac{T}{\Theta_2}\right)^2. \quad (40)$$

Модельные представления для теплоемкости и плотности фононных состояний, изложенные выше, справедливы для цепочечных и слоистых соединений, в которых нет взаимодействия между цепями или слоями. В реальных объектах взаимодействие между цепями и слоями есть, о чем писал

Тарасов в более поздних работах [32–34]. Такие объекты предлагалось рассматривать в рамках комбинации модели для одномерного или двумерного континуума и модели Дебая. Например, выражение теплоемкости для цепочечных соединений принимает вид:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} = \text{Th}\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_D}{\Theta_1} \left[\text{Th}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - \text{D}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \right]. \quad (41)$$

Из работ Тарасова и выражения (40) следует, что при очень низких температурах, когда возбуждены только низкочастотные колебания, для теплоемкости даже анизотропного соединения справедлив закон Дебая (30). Затем начинается переходная область, в которой начинают возбуждаться низкочастотные колебания. В этой области теплоемкость описывается комбинацией кубической и тарасовской зависимостей (41). Далее, когда все низкочастотные колебания уже возбуждены, и возбуждаются высокочастотные колебания, характерные для одномерного (или двумерного) континуума, и взаимодействиями между цепями (слоями) можно пренебречь, работает обычная модель Тарасова (33). На высокотемпературной асимптотике теплоемкость в рамках модели Тарасова устремляется к своему предельному значению в соответствии с законом Дюлонга и Пти.

Аналогично изложенному выше для модели Дебая, величина характеристической температуры Тарасова имеет постоянное значение лишь в случае справедливости модели Тарасова во всем рассматриваемом диапазоне частот и температур. При описании реальных твердых тел возникнет температурная зависимость характеристической температуры Тарасова в рамках m -мерного континуума $\Theta_m(T)$. При этом в области справедливости модельного описания $\Theta_m(T)$ будет иметь постоянное значение, а любое отклонение от этого значения будет свидетельствовать о неточности выбранного описания в рамках теории Тарасова. Для облегчения практических и теоретических расчетов функции Тарасова табулированы [35].

1.4.5 Комбинация модельных представлений

В любом твердом теле, имеющем упорядоченную кристаллическую решетку, может быть выбрана структурная единица, которая содержит N атомов. Для каждого типа акустических или оптических колебаний в трехмерном кристалле возможны три поляризации – одна продольная и две поперечных. Таким образом, выбранная элементарная ячейка имеет $3N$ степеней свободы, т.е. в ней возможны $3N$ различных колебательных мод. При этом три моды колебаний являются колебаниями акустического типа и $3(N - 1)$ мод являются колебаниями оптического типа. В общем случае для изотропного кристалла каждая из трех мод акустических колебаний описывается моделью Дебая со своей определенной характеристической температурой. На практике используют усредненное по трем акустическим ветвям описание в рамках модели Дебая. Оптические же моды описываются совокупностью $3(N - 1)$ теплоемкостей Эйнштейна, причем их характеристические частоты могут быть различными или частично повторяться.

Описание теплоемкости в рамках простых моделей базируется на простом представлении о виде спектра $g(\omega)$. Использование лишь одного модельного представления при описании теплоемкости реального твердого тела зачастую не дает удовлетворительного результата в широком интервале температур. В этом случае для описания теплоемкости могут быть использованы комбинации, включающие несколько моделей. При правильном физически обоснованном выборе моделей, может быть получено удовлетворительное описание теплоемкости с требуемой точностью в широком интервале температур. Осуществить такой выбор позволяет, например, анализ функционального поведения экспериментальных данных о теплоемкости. Хорошо известным примером является использование комбинации моделей Дебая и Эйнштейна при описании решеточной теплоемкости [36].

Хороший результат при описании теплоемкости может быть получен, когда используемая модель имеет параметр, характеризующий поведение теплоемкости вблизи нуля температур, и наряду с этим, имеет другой параметр, отражающий

правильное поведение при высоких температурах. Одной из таких моделей является однопиковая плотность состояний [37], задаваемая формулой:

$$g(\omega) = A \frac{1 - e^{-(\omega/\omega_0)^n}}{1 + e^{(\omega - \omega_1/\Delta\omega)}}, \quad (42)$$

где A – нормирующий множитель;

ω_0 – низкочастотная граничная частота;

ω_1 – высокочастотная граничная частота;

$\Delta\omega$ – размер интервала частот, на котором функция $g(\omega)$ интенсивно спадает до экспоненциально малого значения в области граничной частоты ω_1 .

Все параметры функции (42) могут быть выбраны, исходя из кривой теплоемкости, кроме параметра $\Delta\omega$, характеризующего степень размывания граничной частоты $g(\omega)$. Следует отметить, что ω_0 и ω_1 независимым образом обрезают спектральную плотность $g(\omega)$ при малых и больших частотах соответственно. Функция (42) может описывать практически все виды спектральных плотностей простых моделей (например, Дебая или Тарасова любой размерности) и удовлетворяет требованию закона Дюлонга и Пти на верхней асимптотике. Например, при значении параметров $n = 2$, $\omega_1 = \omega_0$ и $\Delta\omega = 0$ рассматриваемая модель эквивалентна функции Дебая, где граничная частота определяется значением $\Theta_D(0)$. Функция (42) может непрерывно преобразовываться в другие виды $g(\omega)$, соответствующие простым моделям, при плавном изменении ее параметров. Эта особенность существенно облегчает подбор параметров, которые дают наилучшее описание рассматриваемой теплоемкости $C(T)$.

1.5 Анализ зависимости теплоемкости от температуры

Анализ функционального поведения низкотемпературной теплоемкости дает возможность получать важную информацию о целом ряде свойств исследуемого твердого тела. Характер поведения теплоемкости в области гелиевых температур отражает степень анизотропии структуры исследуемого

объекта. Специальные методы анализа кривой теплоемкости позволяют разделять компоненты различной природы (фононная, электронная, магнитная). Существует целый ряд подходов с целью выделения аномальных компонент теплоемкости, связанных с фазовыми переходами. Анализ температурной зависимости $C(T)$ вблизи нуля может быть использован для количественной характеристики акустического крыла плотности фононных состояний и выявлять особенности в плотности состояний, связанные с локализованными низкочастотными пиками.

1.5.1 Функциональное поведение вблизи нуля

В области низких температур теплоемкость $C(T)$ твердого тела может быть представлена в виде:

$$C(T) = AT^{o(T)}, \quad (43)$$

где A – некоторый постоянный коэффициент;

$o(T)$ – безразмерная величина, характеризующая степень нарастания теплоемкости в зависимости от температуры.

Значение $o(T)$ при $T \rightarrow 0$ равняется трем, что соответствует закону Дебая, и с ростом температуры обычно понижается (до единицы при температуре, соответствующей максимуму приращения энтропии). Зная зависимость $C(T)$, показатель степени $o(T)$ может быть вычислен по формуле [38,39]:

$$o(T) = \lim_{T_* \rightarrow T} \left[\ln \frac{C(T)}{C(T_*)} / \ln \frac{T}{T_*} \right], \quad (44)$$

где T_* – температура в некоторой малой окрестности температуры T .

Если функция $C(T)$ задана известным набором точек (T_i, C_i) , то, предполагая, что величина $o(T)$ в выражении (43) сохраняет неизменное значение в окрестности рассматриваемой температуры T , формула (44) приобретает вид:

$$o(T) = \ln \frac{C_2}{C_1} / \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (45)$$

где $T = (T_1 + T_2)/2$ и T_1, T_2 – температуры ближайших экспериментальных точек, которым соответствуют теплоемкости $C_1 = C(T_1)$ и $C_2 = C(T_2)$.

Хотя точность вычисления функции $o(T)$ существенно понижается с увеличением разницы между T_1 и T_2 , оценочные значения $o(T)$ могут быть получены на основе экспериментальной теплоемкости $C_p(T)$.

С учетом того, что $o(T)$ практически не изменяется в малой окрестности температуры T , производная от (43) дает следующее выражение:

$$\frac{\partial C(T)}{\partial T} = AT^o \cdot oT^{-1}. \quad (46)$$

Замена в правой части (46) в соответствии с равенством (43) AT^o на $C(T)$ дает:

$$o(T) = \frac{\partial C(T)}{\partial T} \bigg/ \frac{C(T)}{T}. \quad (47)$$

Таким образом, формулы (44) и (47) полностью эквивалентны, когда зависимость $C(T)$ представлена в виде сглаженной функции.

Анализ кривой теплоемкости с использованием функции $o(T)$ вблизи нуля температур в целом ряде случаев позволяет сделать вывод о некоторых особенностях исследуемого вещества [39,40]. Следует отметить, что для изоструктурных соединений зависимость $o(T)$ имеет одинаковое функциональное поведение [40]. Величина степени нарастания теплоемкости позволяет судить об анизотропии структуры твердого тела. Так, для изотропных структур, как следует из закона Дебая, вблизи нуля величина $o(T) = 3$; для двухмерных и одномерных структур, как следует из работ [31], $o(T) = 2$ и 1 соответственно. Более подробное рассмотрение для различных анизотропных структур [32–34,41,42] говорит о том, что при приближении к нулю температур могут наблюдаться промежуточные значения степени нарастания теплоемкости с последующим переходом к значению три при $T \rightarrow 0$. Таким образом, зависимость $o(T)$ позволяет получить важную информацию, которая необходима для выбора той или иной модели при описании низкотемпературной теплоемкости.

Функция $o(T)$ может являться индикатором присутствия дополнительных компонент в теплоемкости твердого тела. Эти компоненты могут быть связаны с присутствием электронной или магнитной подсистемы, вклад которой неизбежно должен проявляться в поведении $o(T)$. Например, в случае присутствия

электронной компоненты теплоемкости в области справедливости закона Дебая величина $\alpha(T)$ становится меньше трех и зависит от температуры.

Анализ низкотемпературного поведения теплоемкости для широкого спектра веществ, указывает на наличие индекса $\alpha(T)$, который в области континуального поведения решеточной компоненты превышает значение три [38]. Это связано с тем, что теплоемкость при повышении температуры в этой области нарастает существенно быстрее, чем кубическая зависимость. Такое поведение может объясняться наличием в длинноволновой области колебательного спектра $g(\omega)$ низкочастотного пика, представляющего собой узкую эйнштейновскую полосу. В соответствии с уравнением (5) нарастание теплоемкости, обусловленной таким пиком, будет экспоненциальным, что существенно быстрее, чем зависимость T^3 .

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что рассмотрение зависимости степени нарастания теплоемкости $\alpha(T)$ в совокупности с известными данными, например, о строении кристалла, наличии фазовых превращений или присутствии в теплоемкости электронной или магнитной компонент, позволяет выбрать правильное физически обоснованное описание решеточной компоненты теплоемкости в области очень низких температур.

1.5.2 Функциональное поведение при высоких температурах

Общее выражение для теплоемкости (5) при высоких температурах (12) может быть представлено в виде ряда в случае, если функция Эйнштейна (6) также будет представлена в виде ряда. Выражение (6), с учетом замены переменных (13), может быть записано в виде:

$$\Psi(x) = \frac{(x/2)^2}{sh^2(x/2)}. \quad (48)$$

Функция (48) может быть представлена в виде условно сходящегося ряда с радиусом сходимости 2π [43,44]:

$$\Psi(x) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i x^{2i}, \text{ при } |x| < 2\pi, \quad (49)$$

где A_i – коэффициенты разложения, определяющиеся как:

$$A_i = \frac{(2i-1)}{(2i)!} B_{2i}, \quad (50)$$

где B_{2i} – числа Бернулли: $B_0 = 1$; $B_2 = 1/6$; $B_4 = -1/30$; $B_6 = 1/42$; $B_8 = -1/30$; ...

Моменты μ_i плотности фононных состояний определяются известным образом:

$$\mu_i = \frac{\int_0^{\infty} g(\omega) \omega^i d\omega}{\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega}. \quad (51)$$

Характеристические температуры Θ_i , связанные с i -ми моментами μ_i могут быть определены как [45]:

$$\Theta_i = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt[i]{\mu_i}. \quad (52)$$

В этом случае, если в выражение (5) будет подставлен ряд (49), с учетом введенного обозначения (52), условия нормировки (8) и введенного обозначения переменной:

$$x_{2i} = \frac{\Theta_{2i}}{T}, \quad (53)$$

выражение для теплоемкости приобретет вид:

$$C_V(T) = 3Rn \sum_{i=0}^{\infty} A_i x_{2i}^{2i}. \quad (54)$$

Соотношение (54) является точным для теплоемкости в рамках гармонического приближения. Попытки использовать этот ряд для описания теплоемкости при высоких температурах были предприняты в целом ряде работ (например, [45,46]). В этих работах применялся ряд с явным учетом конечного числа членов, обычно два или три, остальные отбрасывались. В силу плохой сходимости ряда, учет конечного количества его членов не позволяет описывать высокотемпературную

теплоемкость в широкой области. Однако именно в области справедливости высокотемпературного разложения теплоемкости по четным моментам плотности состояний существенны ангармонические добавки. При использовании экспериментальной теплоемкости такие ангармонические добавки необходимо рассматривать отдельно. Этот недостаток существенно затруднял использование метода, поэтому он не получил широкого распространения в то время.

В 1994 году Виктором Николаевичем Наумовым был впервые предложен подход, который позволил эффективно учесть все члены разложения (54), он был назван методом эффективной суммы (МЭС) [47]. Если моменты μ_{2i} для любого спектра $g(\omega)$ расходятся (т.е. $\mu_{2i} \rightarrow \infty$ при $i \rightarrow \infty$), то характеристические температуры Θ_{2i} , которые определяются как корни $2i$ -ой степени от моментов, остаются в ограниченной области (рисунок 1.1). При $i \rightarrow \infty$ характеристические температуры Θ_{2i} стремятся к величине, соответствующей граничной частоте колебательного спектра $\Theta_c = \hbar\omega_c/k_B$. Таким образом, существует интервал, который содержит все Θ_{2i} . Нижняя граница этого интервала соответствует характеристической температуре с минимальным индексом Θ_2 , а верхняя – граничной частоте Θ_c . Такое поведение делает удобной замену всех характеристических температур Θ_{2i} , имеющих индекс $i > l$ на одну характеристическую температуру Θ_* , которая бы могла их эффективно представлять и соответствовала граничной частоте Θ_c . Это делается с помощью «неправильной» замены:

$$\Theta_{2i}^{2i} \Rightarrow \Theta_*^{2i-2l} \Theta_{2l}^{2l}. \quad (55)$$

Такая замена не является математически строгой, однако преобразует уравнение для теплоемкости (54) к необходимому виду:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} \approx \sum_{i=0}^{l-1} A_i \frac{\Theta_{2i}^{2i}}{T^{2i}} + \frac{\Theta_{2l}^{2l}}{\Theta_*^{2l}} \sum_{i=l}^{\infty} A_i \frac{\Theta_*^{2i}}{T^{2i}}. \quad (56)$$

Далее бесконечная сумма в правой части уравнения (56) может быть выражена через функцию Эйнштейна (49), что даст следующее уравнение для описания гармонической части теплоемкости решетки:

$$\frac{C_V(T)}{3Rn} \approx \sum_{i=0}^{l-1} A_i \frac{\Theta_{2i}^{2i}}{T^{2i}} + \frac{\Theta_{2l}^{2l}}{\Theta_*^{2l}} \left[\Psi\left(\frac{\Theta_*}{T}\right) - \sum_{i=0}^{l-1} A_i \frac{\Theta_{2i}^{2i}}{T^{2i}} \right]. \quad (57)$$

Уравнение (57) содержит $(l + 1)$ различных параметров: Θ_{2i} при $1 < i < l$ и Θ_* , значение последнего из которых по величине близко к граничной частоте фононного спектра Θ_c (рисунок 1.1). Температурная область применимости такого описания теплоемкости ограничена снизу значением $\Theta_*/2\pi$. Как показано в работах [47,48] при учете в явном виде второго и четвертого или второго, четвертого и шестого моментов, т.е. при $l = 2$ или 3 уравнение (57) может быть преобразовано к линейному виду. Это позволяет описывать теплоемкость, используя МЭС, с неопределенностью, которая не превышает неопределенность эксперимента (0,1 %).

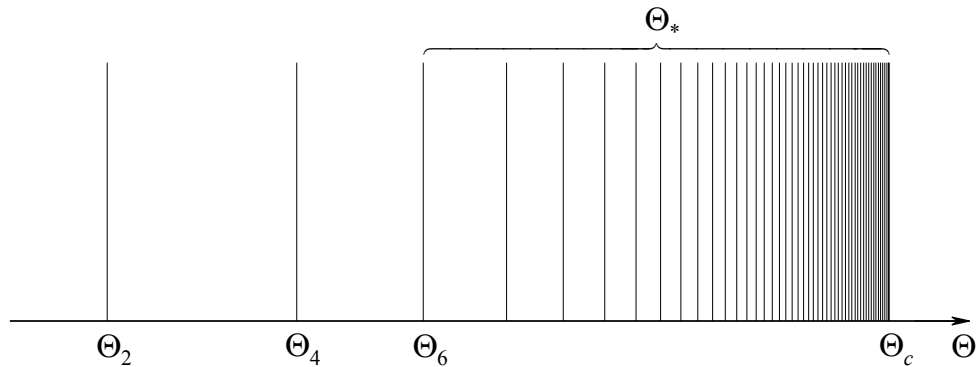


Рисунок 1.1 – Распределение величин характеристических температур Θ_{2i} , связанных с четными моментами плотности фононных состояний. Все величины

Θ_{2i} лежат внутри частотной области от Θ_2 до граничной частоты спектра Θ_c .

Характеристическая температура Θ_* эффективно представляет все Θ_{2i} для $i \geq 6$.

1.5.3 Ангармоническая теплоемкость

Тепловые колебания кристаллической решетки приводят к тепловому расширению твердых тел и порождают ангармоническую компоненту теплоемкости $C_A(T)$. Знание гармонической компоненты теплоемкости позволяет вычитанием этой компоненты из экспериментальной теплоемкости определить ангармоническую компоненту. Простейшим индикатором наличия $C_A(T)$ служит

величина экспериментальной теплоемкости, превышающая соответствующее закону Дюлонга и Пти предельное значение. Более строгое определение присутствия ангармонической компоненты теплоемкости связано с описанием теплоемкости в рамках МЭС в широком температурном интервале выше температуры $\Theta_*/2\pi$, которая находится вблизи точки перегиба кривой теплоемкости. Такой метод дает хороший результат, когда в рассматриваемом интервале имеется достаточно широкая температурная область, в которой разница $C_p(T) - C_v(T)$ не превышает экспериментальную неопределенность.

Для определения ангармонической компоненты теплоемкости также может быть использовано термодинамическое соотношение (4). Для этого необходимо знать температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения $\alpha(T)$ и модуля объемного сжатия $\kappa(T)$. Ангармоническая компонента может быть вычислена с использованием формулы [49], предложенной Эдвардом Грюнайзеном в 1908 году:

$$\frac{\alpha(T)}{\kappa} = \frac{\Gamma C_v(T)}{V}, \quad (58)$$

где Γ – постоянная Грюнайзена.

Закон Грюнайзена не является строгим, он выполняется в предположении, что модуль объемного сжатия κ практически не зависит от температуры, а коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$ пропорционален теплоемкости $C_v(T)$. В действительности Γ является постоянной лишь в некоторой области температур и в общем случае является функцией температуры. С учетом сказанного, выражение (4), связывающее $C_p(T)$ и $C_v(T)$, принимает вид:

$$C_p(T) = C_v(T) \cdot (1 + \Gamma \alpha T). \quad (59)$$

Использование уравнения (59) существенно упрощает оценку ангармонического вклада в теплоемкость, однако в целом ряде случаев может давать значительную ошибку.

Ангармоническая компонента теплоемкости при высоких температурах может быть представлена в виде разложения в ряд по нечетным степеням температуры. При этом первый член ряда является главным и определяющим в

широкой температурной области, а члены более высоких степеней становятся значимыми лишь при приближении к температуре плавления твердого тела. Уравнение (59) фактически отражает вклад ангармонической компоненты в общую теплоемкость с учетом первого члена разложения.

1.6 Вычисление термодинамических функций

1.6.1 Термодинамические функции

Для осуществления различных термодинамических расчетов, например, при моделировании различных технологических условий, при исследовании фазовых диаграмм и во многих других случаях, необходимо знание не только теплоемкости в широком интервале температур, но и получаемых на ее основе термодинамических функций. Если рассматривается экспериментальная теплоемкость, то это такие функции как энтропия при постоянном давлении $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная $\Delta G(T)$ или приведенная $\Delta \Phi(T)$ энергия Гиббса [50]:

$$S_p(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT; \quad (60)$$

$$\Delta H(T) = \int_0^T C_p(T) dT; \quad (61)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T S_p(T); \quad (62)$$

$$\Delta \Phi(T) = S_p(T) - \frac{\Delta H(T)}{T}. \quad (63)$$

Если рассматривается изохорная теплоемкость, то это такие функции как энтропия при постоянном объеме $S_v(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная $\Delta F(T)$ или приведенная $\Delta \phi(T)$ энергия Гельмгольца:

$$S_v(T) = \int_0^T \frac{C_v(T)}{T} dT; \quad (64)$$

$$\Delta U(T) = \int_0^T C_V(T) dT; \quad (65)$$

$$\Delta F(T) = \Delta U(T) - T S_V(T); \quad (66)$$

$$\Delta \phi(T) = S_V(T) - \frac{\Delta U(T)}{T}. \quad (67)$$

Предполагается, что данные о теплоемкости дают полную энтропию. Это обуславливается тем, что энтропия при абсолютном нуле $S(0)$ для всех твердых тел с упорядоченной кристаллической структурой равна нулю. Однако тела с дефектами в кристаллической структуре, аморфные тела, стекла, сплавы и твердые растворы при нуле температур могут иметь остаточную энтропию, что необходимо учитывать дополнительно при их рассмотрении. В выражениях (61)–(63) и (65)–(67) из теплоемкости вычисляются энергетические функции, связанные лишь с тепловыми колебаниями в твердом теле. Так как эти функции не включают в себя энергию нулевых колебаний, т.е. не учитывают квантовые колебания при нуле температур, для них используется префикс Δ .

1.6.2 Сглаживание и экстраполяция экспериментальных данных

Для вычисления термодинамических функций, исходя из экспериментальных данных, используются сглаженные данные о теплоемкости. Это позволяет минимизировать вклад экспериментальной неопределенности, связанной со случайной ошибкой определения теплоемкости. Сглаженные данные о теплоемкости могут быть получены множеством различных способов, что зависит от требований к точности и от приложений, в которых полученные данные будут использоваться в дальнейшем. Сглаженные данные могут быть получены в виде набора значений с заданным шагом, либо в виде описания некоторой функцией или набором функций. В первом случае обычно используется один из методов усреднения по точкам. Во втором случае экспериментальные точки описываются аппроксимационной функцией, которая используется далее в качестве сглаженной теплоемкости. Описание теплоемкости

целесообразно выполнять таким образом, чтобы используемое уравнение имело аналитический вид, количество эмпирических коэффициентов было минимальным, а описание на асимптотиках имело физически обоснованное поведение. Следует отметить, что довольно сложно найти простое уравнение, которое могло бы описать с заданной точностью температурную зависимость теплоемкости во всей области существования твердой фазы. Если в теплоемкости присутствует аномальная компонента, в подавляющем большинстве случаев она описывается отдельно [51].

Все многообразие методов аппроксимации можно разделить на две группы. В первую группу входят уравнения, которые могут быть использованы только для сглаживания экспериментальных точек. Обычно они не несут никакого физического смысла. Во вторую группу можно отнести уравнения, которые имеют некоторое физически обоснованное предположение. Такие уравнения могут быть использованы для экстраполяции данных о теплоемкости, например, на асимптотиках (в области низких или высоких температур).

Часто используемым в литературе методом, не позволяющим делать экстраполяцию данных, является сглаживание сплайн-функциями [52,53]. Теплоемкость рассматривается как множество отдельных сплайн-функций, представляющих собой полином малой степени (обычно третьей), каждая из которых описывает некоторое количество экспериментальных точек из большого исходного массива. Продвинутом способом использования сплайн-аппроксимации, дающим хороший результат, является метод Льва Зимоновича Румшиского [54]. Он основан на использовании сплайн-функций с усреднением, что повышает достоверность описания. В рамках этого метода экспериментальная кривая аппроксимируется сплайн-функциями, каждая из которых описывает заранее выбранное количество точек k (обычно пять-семь или более) в зависимости от степени кривизны сглаживаемой функции. В методе Румшиского для выбранного количества точек k , начиная с первой (например, для $k = 7$ берутся семь первых экспериментальных точек) осуществляется аппроксимация сплайн-функцией и запоминается результат такой аппроксимации для выбранных

целых (или кратных) значений температур. Затем аналогично аппроксимируется k точек, начиная со второй, и также результат аппроксимации запоминается для выбранных целых (или кратных) значений температур, и так далее. Таким образом, для каждой целой (или кратной) температуры получается k значений, которые затем усредняются. Усреднение значительно подавляет случайные выбросы, которые могут возникать при описании локальных участков температурной зависимости теплоемкости отдельными сплайн-функциями.

Часто для описания экспериментальных точек используются различные полиномиальные зависимости. Для получения удовлетворительного описания в широкой области температур, зачастую эту область разбивают на несколько температурных интервалов, которые аппроксимируются независимо. Наиболее простой способ – описание теплоемкости полиномом вида:

$$C(T) = \sum_{i=0}^I k_i T^i, \quad (68)$$

где i – целочисленный индекс суммирования от 1 до I ;

k_i – коэффициенты полинома.

Выбор коэффициентов и членов полинома (индексов i) не имеет строгого ограничения и осуществляется путем подбора наилучшего описания с использованием метода наименьших квадратов. Также для аппроксимации экспериментальных значений теплоемкости используются эмпирические полиномиальные уравнения, имеющие минимальный набор членов и дающие при этом хорошее описание зависимости теплоемкости от температуры. Наиболее распространенные из них, это уравнения [55–58]:

$$C_p(T) = k_0 + k_1 T - k_2 T^{-2}; \quad (69)$$

$$C_p(T) = k_0 + k_1 T + k_2 T^{-2} + k_3 T^2 + k_4 T^{-1/2}; \quad (70)$$

$$C_p(T) = k_0 + k_1 T + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-1/2}; \quad (71)$$

$$C_p(T) = k_0 + k_1 T^{-2} + k_2 T^{-1/2} + k_3 T^{-3}, \text{ при } k_{1,2} \leq 0. \quad (72)$$

Помимо эмпирических, существуют также простые полуэмпирические аппроксимационные уравнения, например, предложенные в работах [59–61]:

$$C_p(T) = 3Rn \left[1 + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} \right] + \frac{\alpha^2 V}{\kappa} T; \quad (73)$$

$$C_p(T) = 3Rn \left[1 - \frac{1}{1 + kT^{-2}} \right] + \frac{\alpha^2 V}{\kappa} T. \quad (74)$$

Уравнения (73) и (74) удовлетворяют термодинамическому соотношению (4) и учитывают граничное условие при высоких температурах (11), а также обращаются в ноль при $T = 0$. Они могут использоваться для экстраполяции теплоемкости в область высоких температур. При неизвестных значениях α и κ , выражение $(\alpha^2 V/\kappa)$ может быть заменено, например, на эмпирический коэффициент k_0 . К недостаткам рассмотренных полиномов можно отнести их полную непригодность для экстраполяции теплоемкости в сторону низких температур, а также некорректность экстраполяции теплоемкости в область высоких температур в случаях, когда теплоемкость далека от своего предельного значения $3Rn$.

В работе Крестова и Яцимирского [62] было предложено полуэмпирическое уравнение, которое позволяет линеаризовать теплоемкость в широком интервале температур:

$$\frac{C(T)}{3Rn} \frac{1}{T^3} = k_1 \left(1 - \frac{C(T)}{3Rn} \right)^{k_2}, \quad (75)$$

где $k_1 = (4\pi^4/5)\Theta_D^{-3}$ – константа, вытекающая из закона Дебая;

k_2 – безразмерный параметр.

Уравнение (75) приводится к линейному виду путем логарифмирования, и по утверждению авторов может быть использовано для описания как изохорной, так и изобарной теплоемкостей. К недостаткам уравнения Крестова и Яцимирского можно отнести наличие систематических отклонений при описании теплоемкости во всей области твердой фазы и невозможность с высокой точностью экстраполировать теплоемкость к нулю температур, исходя из данных при средних и высоких температурах, что подтверждается в работе [63].

В работе [64] было предложено уравнение для описания теплоемкости в гармоническом приближении в широкой области температур:

$$C_V(T) = 3Rn(k_0 T^{-k_1 k_2} + 1)^{-1/k_1}, \quad (76)$$

где k_0 – параметр, заданный как:

$$k_0 = \left(\frac{4\pi^4}{5} \right)^{-k_1} \theta^{k_1 k_2}; \quad (77)$$

θ – параметр, имеющий размерность температуры;

$k_{1,2}$ – безразмерные параметры.

Выражение (76) преобразуется к виду:

$$([C_V(T)]^{-k_1} - 1)^{-1/(k_1 k_2)} = k_0^{-1/(k_1 k_2)} T \quad (78)$$

и после соответствующей замены переменных приобретает линейный вид. Уравнение (76) дает правильное асимптотическое описание при высоких и низких температурах. При этом параметр k_1 определяет поведение теплоемкости при низких температурах, а k_2 – при высоких. Уравнение (76) дает хороший результат для веществ, теплоемкость которых имеет лишь одну точку перегиба, в противном случае (что обычно наблюдается в теплоемкости молекулярных кристаллов) линейный вид уравнения (78) нарушается и наблюдаются две прямые, описывающие верхнюю и нижнюю асимптотики, с плавным изломом при средних температурах.

Наряду с описанием экспериментальных данных перечисленными выше и другими уравнениями могут использоваться теоретические описания теплоемкости на основе модельных представлений о плотности фононных состояний, что подробно рассмотрено в разделе 1.4. Также для описания решеточной теплоемкости $C_V(T)$ твердого тела во всей области существования твердой фазы может использоваться его плотность состояний $g(\omega)$.

При вычислении термодинамических функций необходимо экстраполировать теплоемкость к 0 К. Выбор подхода для экстраполяции теплоемкости к нулю температур зависит от нижней границы температурного интервала, в котором получены экспериментальные данные, и от требований к

неопределенности получаемого результата. Следует отметить, что абсолютные значения термодинамических функций в области гелиевых температур намного меньше таковых при комнатной температуре, следовательно, неопределенность вычисления термодинамических функций при высоких температурах, связанная с продлением теплоемкости к нулю температур, относительно мала. Для приложений, где необходимы прецизионные данные при низких температурах, в особенности, при температурах ниже, чем известны экспериментальные данные, вопрос о физической обоснованности и точности применяемых подходов для экстраполяции теплоемкости к нулю температур стоит особо остро. В этом случае сначала проводится анализ низкотемпературных экспериментальных данных, и, при необходимости, разделение теплоемкости на компоненты. Далее, с учетом известных данных о кристаллической структуре и других физико-химических свойствах исследуемого твердого тела, выбирается физически обоснованная модель для описания и экстраполяции теплоемкости к 0 К (раздел 1.5.1).

1.7 Плотность фононных состояний

Плотность фононных состояний $g(\omega)$ – одна из важнейших спектральных характеристик твердых тел, которую можно рассматривать в качестве связующего звена между микроскопическими и макроскопическими свойствами. Информация о $g(\omega)$ занимает важное место при исследовании широкого круга явлений в твердых телах. Она характеризует целый ряд их физико-химических свойств, таких как теплоемкость, электропроводность [65], характеристики электрон-фононного взаимодействия в металлах и сверхпроводниках [66] и многие другие.

В настоящее время для нахождения фононных колебательных спектров или плотности фононных состояний используются различные подходы, которые включают экспериментальные методы, теоретические описания, а также комбинации экспериментальных данных с расчетными методами. Среди экспериментальных методов наиболее полную информацию о $g(\omega)$ дает метод неупругого рассеяния холодных нейтронов. Также для получения информации о колебательном спектре кристалла могут использоваться другие спектральные

методы, такие как рентгеновский, инфракрасный, оптический и т.д. Среди расчетных, наибольшее распространение получили методы динамики решетки и вычисления $g(\omega)$ «из первых принципов» (*ab-initio*). Существуют методы восстановления $g(\omega)$, в которых используются экспериментальные данные в сочетании с различными расчетными методами. Основное многообразие таких методов основано именно на знании информации о спектральной плотности тела, полученной экспериментально. Например, вычисление $g(\omega)$ исходя из экспериментально определенных дисперсионных кривых. Также существуют методы восстановления $g(\omega)$, в которых используются знания о термодинамических функциях твердого тела. Учитывая, что надежные данные о низкотемпературной теплоемкости для широкого круга веществ могут быть получены экспериментально, такие методы также могут быть отнесены к экспериментально-расчетным. Предпосылкой для развития таких методов стала работа [67], которую опубликовал Илья Михайлович Лифшиц в 1954 году. В работе была показана возможность восстановления огибающей плотности фононных состояний из низкотемпературных данных по теплоемкости, однако самого решения предложено не было.

1.7.1 Экспериментальные методы

Нейтронная спектроскопия традиционно считается наиболее продвинутым инструментом при исследовании плотности фононных состояний для различного класса объектов [68,69]. Метод неупругого рассеяния нейтронов позволяет непосредственно получать плотность фононных состояний практически во всем интервале энергий фононов [70,71]. Также методом, основанным на рассеянии нейтронов, получают дисперсионные кривые $\omega(k)$ по основным направлениям векторов обратной решетки, которые могут быть использованы для вычисления $g(\omega)$ с привлечением различных модельных представлений. Прямое экспериментальное определение $g(\omega)$ является в настоящее время трудоемкой задачей, что связано с необходимостью использования ядерного реактора для

проведения эксперимента, а сам эксперимент получается длительным и дорогостоящим.

Начиная с 1992 года, активно развивается альтернативный экспериментальный метод неупругого рассеяния рентгеновского излучения, позволяющий получить плотность фононных состояний и дисперсионные кривые [72–75]. Достоинством метода является возможность изучения образцов, имеющих на порядок более малые размеры, чем изучаемые методом нейтронного рассеяния; а также возможность исследования материалов, эффективно поглощающих нейтроны. Однако прямое экспериментальное определение плотности фононных состояний методом неупругого рассеяния рентгеновского излучения, как и методом рассеяния нейтронов, в настоящее время основано на использовании дорогостоящего оборудования – ядерного реактора, что сильно ограничивает доступность этих методов для широкого круга исследователей.

Метод микроконтактной спектроскопии позволяет получать информацию о плотности фононных состояний на основе анализа вольт-амперной характеристики, особенности производной которой характеризуют особенности $g(\omega)$. Однако, этот метод может быть использован только для изучения спектров металлов и сверхпроводников.

Для получения информации о колебательном спектре кристаллической решетки в определенных частотных интервалах также могут быть использованы другие спектральные методы: инфракрасная спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния, оптические спектры, ультрафиолетовые и рентгеновские спектры, а также спектры ультразвукового поглощения. Например, характеристики фононных акустических ветвей могут быть получены при изучении ультразвуковых спектров.

Следует отметить, что в большинстве случаев, когда не используются специальные методы коррекции экспериментальных данных о плотности фононных состояний по шкале энергии, теплоемкость, вычисленная из таких данных, может существенно отклоняться от теплоемкости, полученной экспериментально.

1.7.2 Расчетные методы

Существуют различные расчетные методы вычисления плотности фононных состояний $g(\omega)$. В основе этих вычислений лежит теория Макса Борна и Теодора фон Кармана, предложенная еще в 1912 году [76,77]. Наиболее простой вариант вычисления $g(\omega)$ связан с использованием силовых констант (модулей жесткости) межатомного взаимодействия, которые определяются из опыта. Эллиот Уотерс Монтролл провел один из первых таких расчетов для кристаллов, имеющих гранецентрированную кубическую структуру [78]. Для сложных объектов, например молекулярных кристаллов, используются методы, в которых задается потенциальная энергия межатомного или межмолекулярного взаимодействия. При этом используется потенциал Леннарда-Джонса, Букингема и др. Параметры этих потенциалов, например, глубина потенциальной ямы, также выбираются на основе экспериментального исследования определенных классов веществ.

Методы вычисления $g(\omega)$ «из первых принципов» основаны на общих законах, однако из-за высокой сложности расчета в них применяются некоторые приближения, которые не позволяют применить эти методы к любым системам. Для охвата большого многообразия твердых тел с учетом их физико-химических свойств разработано довольно много различных методов, в рамках которых может быть вычислена плотность состояний не только фононная, но и электронная, а также электрон-фононное взаимодействие. Для вычисления плотности состояний, например, используются метод функционала плотности [79,80], в том числе с учетом теории возмущений функционала плотности [81–83], метод линейного отклика [81,84] и другие. Квантово-теоретические расчеты «из первых принципов» для повышения надежности результатов могут применяться совместно с методом Монте-Карло [85–87].

1.7.3 Расчетно-экспериментальные методы

Для получения информации о спектральной плотности фононных состояний, наряду с чисто экспериментальными или расчетными методами, применяются расчетные подходы, в основе которых лежат различные экспериментально измеряемые физико-химические характеристики (спектральные характеристики, данные о модулях упругости, скоростях звука, а также термодинамические данные). Большая часть расчетно-экспериментальных работ – вычисление плотности состояний на основе экспериментально полученных дисперсионных кривых. Например, в работе [88] вычислен фононный спектр алюминия при 300 К на основе дисперсионных кривых, полученных экспериментально методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Во многих работах, где используется метод динамики решетки или подход «из первых принципов», для повышения надежности расчет реализуется с использованием экспериментальных данных, полученных различными спектроскопическими методами, и/или данных об упругих постоянных, скоростях звука и т.д. Например, в работе [89] плотность фононных состояний NaCl получена на основе упругих постоянных и оптических данных. В работе [90] $g(\omega)$ графита была получена методом динамики решетки, при этом выбор параметров модели базировался на экспериментальных данных, полученных на основе неупругого рассеяния нейтронов и неупругого рассеяния рентгеновских лучей.

1.7.4 Восстановление из данных о теплоемкости

Описанные выше расчетные методы не дают надежного описания теплоемкости для большого круга объектов в широкой области температур. Это объясняется тем, что вычисленные в рамках таких расчетных методов плотности фононных состояний в большинстве случаев, исключая описание простых кристаллов, не позволяют описать теплоемкость на уровне экспериментальной неопределенности ее получения (смотрите, например, разделы 3.2 и 3.3 настоящей работы). Использование расчетно-экспериментальных методов

улучшает ситуацию, однако зачастую усложняет процедуру вычисления $g(\omega)$. Эти факты сделали привлекательной попытку решения обратной задачи – восстановления плотности фононных состояний Бозе-системы на основе термодинамических функций, в частности, из температурной зависимости теплоемкости $C(T)$.

Зная зависимость теплоемкости от температуры, можно вычислить ряд характеристик фононного спектра. Из решеточной компоненты теплоемкости в области низких температур, можно получить количественную информацию об акустической ветви колебаний кристаллической решетки. Как рассматривалось выше, теплоемкость решетки любого твердого тела, начиная с некоторой достаточно низкой температуры T_0 , подчиняется закону Дебая (31), при этом плотность фононных состояний в низкочастотной области пропорциональна квадрату частоты $g(\omega) \sim \omega^2$. Таким образом, из экспериментальной теплоемкости ниже T_0 можно определить параметр ω_0 , связанный с температурой Дебая при нуле К соотношением $\Theta_D(0) = (\hbar/k_B)\omega_0$, и тем самым получить зависимость $g(\omega)$. Более того, когда $\hbar\omega/(k_B T)$ мало, как следует из [91], плотность состояний пропорциональна производной теплоемкости по температуре. Совместное рассмотрение сказанного позволяет оценить частотную область справедливости полученной функции $g(\omega)$. Этот вопрос подробнее будет рассмотрен в расчетной части работы. Также из температурной зависимости теплоемкости вблизи нуля может быть выявлено наличие низкочастотного пика, реализующегося на фоне акустической ветви колебательного спектра $g(\omega)$ и представляющего собой узкую эйнштейновскую полосу. При высоких температурах справедливо высокотемпературное разложение функции теплоемкости по четным моментам плотности фононных состояний $g(\omega)$ [47]. При этом предельное значение теплоемкости определяется граничной частотой фононного спектра $g(\omega)$. Эта граничная частота по величине близка к предельному моменту $g(\omega)$ и может быть определена с использованием техники, описанной в работах [47,48]. Граничная частота также может быть определена при рассмотрении модельных представлений $g(\omega)$, описывающих теплоемкость. Таким образом,

функциональное поведение теплоемкости при высоких температурах может быть использовано для определения или оценки граничной частоты фононного спектра.

Плотность фононных состояний $g(\omega)$ связана с теплоемкостью $C(T)$ интегральным уравнением Фредгольма первого рода (5). С математической точки зрения задача нахождения неизвестной подынтегральной функции $g(\omega)$ в этом уравнении, когда левая часть этого уравнения известна, является некорректной. В 1954 году в работе [67] впервые было показано существование устойчивого решения этой обратной задачи на уровне огибающей (сглаженной) фононного спектра, но самого решения найдено не было. Подход, предложенный в работе [67] основывался на возможности существования устойчивых решений обратных задач [92]. С тех пор предлагаются разные методы для решения данной задачи. Общим в этих решениях является использование регуляризирующих операторов Тихонова [93–98] или быстро затухающих функций [99–102]. Следует отметить, что попытки решить эту задачу без учета физически обоснованного поведения $g(\omega)$, включая поведение на асимптотиках вблизи нуля и при высоких температурах, не всегда приводят к удовлетворительному результату. Например, в работе [101] расчетная функция плотности состояний имеет отрицательные значения при некоторых частотах – такой результат нельзя назвать удовлетворительным. Известен также подход [103], в котором используется метод максимальной энтропии совместно с методом Монте-Карло для решения обратной задачи восстановления плотности фононных состояний по данным теплоемкости.

В 1990 году была предложена идея [104,105] восстановления $g(\omega)$ численным методом с использованием физически обоснованного поведения теплоемкости и плотности состояний. Суть метода заключалась в выборе нулевого приближения $g_0(\omega)$, имеющего физически обоснованное описание $C(T)$ на верхней и нижней асимптотиках. Было предложено использование двухпараметрического уравнения [106], которое связывает модель Дебая с нулевым приближением, получаемым трансформацией этой модели Дебая (рисунок 1.2).

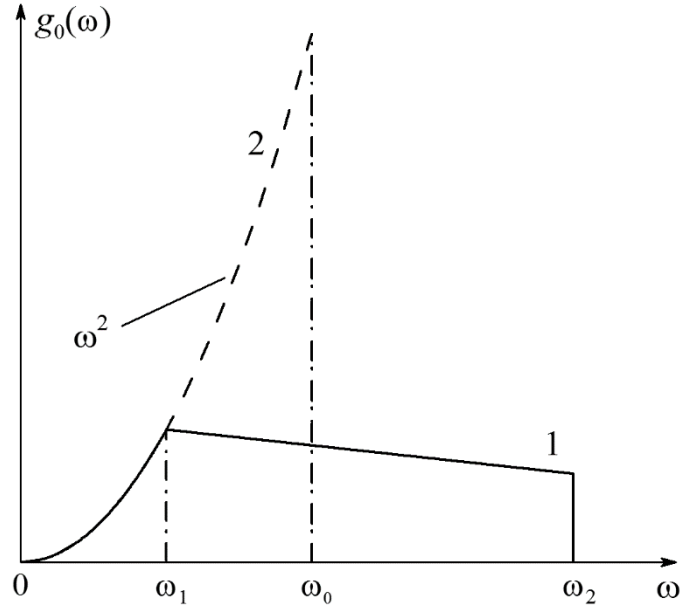


Рисунок 1.2 – Функция $g_0(\omega)$ (кривая 1), полученная трансформацией спектра модели Дебая (кривая 2) для случая, когда $\Theta_D(0) < \Theta_D(\infty)$. Новая граничная частота ω_2 больше характеристической частоты ω_0 в модели Дебая. Параметр ω_1 ограничивает частотную область, где $g_0(\omega) \sim \omega^2$.

Далее предлагалось пошагово перераспределять колебательные моды в плотности состояний с использованием итерационной функции $g_i(\omega)$:

$$g_i(\omega) = \begin{cases} a_i^+ > 0, \text{ при } \omega_i^+ - \frac{\Delta\omega_i^+}{2} < \omega < \omega_i^+ + \frac{\Delta\omega_i^+}{2}; \\ a_i^- < 0, \text{ при } \omega_i^- - \frac{\Delta\omega_i^-}{2} < \omega < \omega_i^- + \frac{\Delta\omega_i^-}{2}; \\ 0, \text{ для других } \omega. \end{cases} \quad (79)$$

Она не должна изменять нормировку (количество мод) в $g_0(\omega)$:

$$a_i^+ \Delta\omega_i^+ + a_i^- \Delta\omega_i^- = 0. \quad (80)$$

В результате каждая итерация не изменяет общего числа колебательных мод, но изменяет форму $g(\omega)$, что приводит к более правильному описанию теплоемкости. Расчет, проведенный для ряда модельных и реальных спектров, показал, что метод позволяет выявить до трех пиков в $g(\omega)$ с достаточно правильным описанием их формы. Однако использование неаналитического вида $g(\omega)$, предполагающего численное интегрирование на каждом этапе вычисления

теплоемкости, использование итерационной функции $g_i(\omega)$, имеющей пять параметров, которые необходимо подбирать на каждом итерационном шаге существенно затрудняют использование этого подхода. После опубликования сути метода и до текущего времени в литературе не появилось вычисленных на его основе плотностей состояний для реальных объектов.

Многообразие подходов по восстановлению плотности состояний $g(\omega)$ из теплоемкости говорит о том, что эта задача не решена на текущий момент времени в полной мере, и поиск простых методов решения продолжается. Актуальность решения этой проблемы вполне очевидна, так как это дает новый инструмент для получения информации о важнейших характеристиках твердого тела. Кроме того возможность ее решения может быть потенциально использована для решения других видов обратных задач, которые включают в себя интегральную форму. Детальное рассмотрение метода [105] говорит о его потенциальной эффективности, если в его рамках создать универсальный итерационный алгоритм, использующий итерационную функцию, дающую аналитический вид, и позволяющий восстанавливать $g(\omega)$ с использованием современных компьютеров.

1.8 Объекты исследования

В настоящее время материалы на основе монокристаллов семейства молибдатов и вольфраматов являются предметом обширных исследований, благодаря своим уникальным оптическим свойствам, определяющим целый ряд их практических приложений. Например, в последнее десятилетие такие кристаллы вызвали большой интерес как криогенные сцинтилляторы для регистрации редких событий [107–112]. Высокие требования к радиоактивности криогенных сцинтилляционных кристаллов обуславливают особый интерес к изучению молибдатов и вольфраматов с легкими катионами, свободными от радиоактивных изотопов. Область практического использования криогенных сцинтилляторов реализуется при низких температурах, что подчеркивает актуальность исследования их низкотемпературных свойств.

Монокристаллы молибдата лития (Li_2MoO_4) являются перспективным материалом для практического приложения, связанного с возможностью их использования в качестве «активного» криогенного фонон-сцинтилляционного детектора [112,113] для поиска безнейтринного двойного ($0\nu 2\beta$) бета-распада. Это объясняется такими его свойствами, как высокая радиочистота [114], существование радиоактивного изотопа ^{100}Mo , а также люминесцентные и сцинтилляционные характеристики [115–117]. Для рассматриваемого объекта, однако, отсутствуют данные о плотности фононных состояний, а также данные о теплоемкости в широкой области низких температур.

Монокристаллический молибдат кальция (CaMoO_4) является интересным функциональным материалом благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Он может применяться в качестве элементов лазеров [118,119], фильтров в акустооптике [120,121], сцинтилляторов [122–124]. Кроме того, монокристалл CaMoO_4 имеет важные для науки практические приложения, связанные с возможностью его использования в качестве чувствительного криогенного фонон-сцинтилляционного детектора как для изучения процесса безнейтринного двойного бета-распада изотопа ^{100}Mo [125–127], так и для использования в экспериментах по непосредственному поиску темной материи [128]. К настоящему времени исследован целый ряд характеристик этого соединения, включая его структуру [129], сцинтилляционные [124,127], оптические и люминесцентные [130,131] свойства, однако термодинамические свойства молибдата кальция еще не изучены в полной мере. В работе [132] представлена его теплоемкость в интервале 52–296 К, полученная адиабатическим методом, а в работе [133] было сделано предположение о наличии фазового перехода второго рода при температуре 52 К. В рамках моделирования методом динамики решетки авторы работы [134] рассчитали ряд свойств CaMoO_4 , включая плотность фононных состояний, теплоемкость, энтропию и температуру Дебая при нуле. Сопоставление этих данных [134] с данными [132] показывает значимое расхождение. Поэтому вопрос о достоверности данных об изобарных и изохорных термодинамических функциях

в широкой области температур остается открытым, также требует проверки информация о наличии фазового перехода.

Вольфрамат бария (BaWO_4) используется для детектирования радиационного излучения, а также для создания твердотельных лазеров [135–138]. Важным достоинством, таких как вольфрамат бария, монокристаллов является возможность их легирования лазерно-активными редкоземельными ионами [139]. Это позволяет создавать новые лазерные среды, дающие возможность генерировать когерентное излучение для дискретного набора длин волн и осуществлять различные комбинации излучаемых частот. В работе [118] сообщается, что среди всех кристаллов со структурой шеелита BaWO_4 является наиболее эффективным кристаллом для создания рамановских лазеров с перестраиваемой частотой излучения. В настоящее время целый ряд свойства вольфрамата бария исследован. Изучалась его структура [140–143], люминисцентные и оптические свойства [144–147], свойства упругости [148], тепловое расширение и теплопроводность [142,143,149]. Расчетными методами проводились исследования спектральных и других свойств BaWO_4 [147,150–152]. В литературе представлены экспериментальные данные о теплоемкости BaWO_4 в интервале 122–322 К, полученные в рамках метода ДСК [150], а данные для температур ниже 122 К отсутствуют. Также известны данные о теплоемкости, полученные расчетными методами [150,151]. Однако представленные в этих работах данные о теплоемкости значительно отличаются друг от друга. Сказанное выше вызывает необходимость дальнейшего исследования теплоемкости и термодинамических функций BaWO_4 при низких температурах.

Димолибдат натрия ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) является интересным функциональным материалом. Он рассматривается как высокопроизводительный анодный материал для ионно-натриевых батарей [153,154], как катализатор [155]. Поскольку кристаллы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ не содержат собственных радиоактивных элементов и имеют значительный выход света при люминесценции и сцинтилляции при низких температурах, его можно использовать в качестве криогенного болометрического сцинтиллятора для поиска как безнейтринного двойного бета-

распада ^{100}Mo , так и темной материи при криогенных температурах [156–158]. Это объясняет повышенный интерес к данному соединению в настоящее время. Изучены его оптические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства [158–161], структура [162,163]. Также исследовались его высокотемпературные термодинамические свойства и термическое поведение [164–166]. При низких температурах известны данные о теплоемкости в интервале 53–296 К, измеренные адиабатическим методом в 1963 году [167], однако данные о теплоемкости ниже 53 К в литературе отсутствуют.

В настоящее время целый ряд свойств вышеуказанных объектов исследован, однако надежные данные об их теплоемкости в широкой области низких температур в литературе отсутствовали, что вызвало необходимость проведения таких исследований. В качестве основных объектов исследования в данной работе были использованы монокристаллические образцы высокого качества – Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Образцы выращены в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в Лаборатории роста кристаллов методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры [168,169].

2 МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В данной работе предлагается метод численного решения обратной задачи вычисления плотности фоновых состояний на основе низкотемпературной теплоемкости. В его основе лежит идея, предложенная в работе [105]. Перед тем как перейти к решению обратной задачи, необходимо знать точные данные о фоновой (решеточной) теплоемкости (при постоянном объеме) в широком интервале низких температур. При использовании экспериментальной теплоемкости (при постоянном давлении), необходимо корректно выделить вклад электронной, магнитной, аномальной и других компонент, если таковые присутствуют, и определить область, где вклад ангармонической компоненты пренебрежимо мал или учесть этот вклад. Далее можно переходить к процессу восстановления функции $g(\omega)$, который реализуется в три этапа [170,171].

На первом этапе определяются асимптотические характеристики плотности фоновых состояний, и выбирается нулевое приближение $g_0(\omega)$, которое правильно описывает теплоемкость на асимптотиках (при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$). При этом нулевое приближение не дает удовлетворительного описания теплоемкости при средних температурах. Выбор $g_0(\omega)$ может быть реализован различными способами, однако существенным моментом является учет поведения $g(\omega)$ на верхней асимптотике, когда при выборе граничной частоты ω_c теплоемкость хорошо описывается при высоких температурах (выше точки перегиба кривой теплоемкости). Введение граничной частоты снижает степень некорректности решаемой обратной задачи и уменьшает неопределенность получаемого решения.

На втором этапе нулевое приближение $g_0(\omega)$ уточняется посредством пошагового итерационного процесса, при котором осуществляется перераспределение числа колебательных мод по частотам. Такое перераспределение колебательных мод, изменяя форму плотности состояний нулевого приближения, приводит, в конечном итоге, к уменьшению разницы между расчетной (вычисляется исходя из восстанавливаемой плотности состояний) и исходной теплоемкостью в области средних температур.

Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока разница между исходной теплоемкостью и теплоемкостью вычисляемого спектра не станет меньше заданной величины. Если используются экспериментальные данные о теплоемкости, то эта величина соответствует экспериментальной неопределенности. Для выявления влияния, как формы выбранного нулевого приближения, так и конкретных деталей проведения итерационного процесса второй этап проводится некоторое количество раз. При этом могут быть использованы различные нулевые приближения.

На третьем этапе осуществляется усреднение серии решений, полученных с использованием различных параметров итерационного процесса. Также на этом этапе могут быть откинута решения, статистически значимо отличающиеся от среднего результата. Процедура усреднения значительно подавляет случайную составляющую, которая присутствует в каждом отдельно взятом решении. Это приводит, с одной стороны, к более точному описанию плотности состояний, а с другой стороны, позволяет увидеть и оценить степень неоднозначности получаемого решения.

2.1 Выбор нулевого приближения

Асимптотические характеристики плотности фононных состояний $g(\omega)$ главным образом определяют функциональное поведение теплоемкости $C_V(T)$ твердых тел вблизи нуля и в области высоких температур и могут быть найдены или оценены исходя из $C_V(T)$ при соответствующих температурах.

2.1.1 Описание вблизи нуля

Теплоемкость твердого тела содержит $3N_{\text{А}}n$ колебательных мод (степеней свободы). Все колебательные моды делятся на акустические и оптические, связанные с одноименными компонентами колебательного спектра. В общем случае колебательный спектр твердого тела содержит три акустические ветви, которые определяются двумя поперечными модами и одной продольной. Каждая

такая мода характеризуется определенной скоростью звука и некоторой температурой Дебая, которая связана с граничной частотой соответствующих акустических ветвей (рисунок 2.1). Таким образом, акустическая часть плотности фоновых состояний $g(\omega)$ в континуальном пределе может быть представлена в виде:

$$g(\omega) = a_1\omega^2 + a_2\omega^2 + a_3\omega^2 = a_{eff}\omega^2, \quad (81)$$

где a_{eff} – параметр, эффективно учитывающий все три акустические ветви спектра с эффективной граничной частотой, определяемой из условий нормировки.

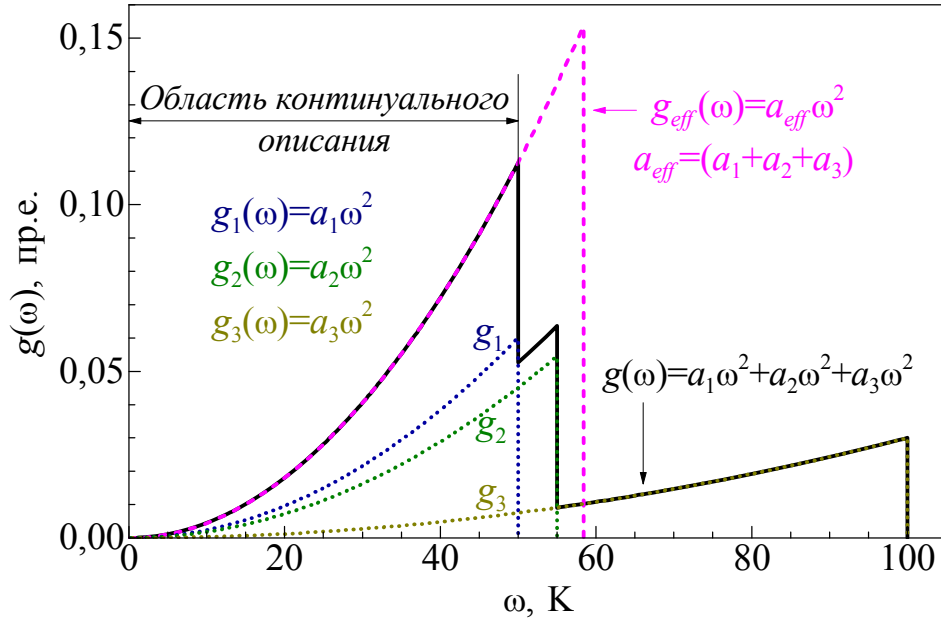


Рисунок 2.1 – Схематическое представление трех акустических ветвей плотности фоновых состояний.

Правая часть уравнения (81) эквивалентна закону Дебая (24), следовательно, $a_{eff} = 3/\omega_D^3$. Для удобства здесь и далее частота ω будет выражаться в Кельвинах:

$$\omega[K] = \omega[c^{-1}] \cdot \hbar[Дж \cdot с] / k_B[Дж \cdot K^{-1}], \quad (82)$$

где в квадратных скобках указана размерность соответствующей величины. Использование такой размерности для частоты делает ее эквивалентной характеристической температуре. Так как представленная в К частота ω_D эквивалентна значению температуры Дебая при нуле $\Theta_D(0)$, выражение для $g(\omega)$ принимает вид:

$$g(\omega) = a_{eff} \omega^2 = \frac{3}{\Theta_D^3(0)} \omega^2. \quad (83)$$

Таким образом, из данных о теплоемкости определяется температура Дебая при нуле, которая в свою очередь позволяет получить зависимость $g(\omega)$ при малых частотах.

В работе [91] была установлена связь теплоемкости и плотности фононных состояний $g(\omega)$, которая характеризуется тем, что при очень низких температурах производная теплоемкости по температуре пропорциональна $g(\omega)$. Эти результаты используются для нахождения отмеченной взаимосвязи в области справедливости закона Дебая (31), где производная теплоемкости по температуре $C'_V(T)$ имеет вид:

$$C'_V(T) = \frac{\partial C_V(T)}{\partial T} = \frac{4\pi^4}{5} \frac{3}{\Theta_D^3(0)} T^2. \quad (84)$$

Используя пропорциональность производной функции теплоемкости и плотности состояний, можно записать следующее равенство:

$$C'_V(T) = \xi \cdot g(\omega), \quad (85)$$

которое устанавливает связь между $C_V(T)$ и $g(\omega)$, если известен безразмерный коэффициент ξ . Исходя из (83) и (84), а также учитывая одинаковую размерность температуры и частоты, получено выражение:

$$\frac{4\pi^4}{5} \frac{3}{\Theta_D^3(0)} T^2 = \xi \cdot \frac{3}{\Theta_D^3(0)} \omega^2, \quad (86)$$

откуда следует, что коэффициент ξ равен:

$$\xi = \frac{4\pi^4}{5}. \quad (87)$$

Таким образом, если нормированную теплоемкость продифференцировать по температуре, то полученная производная при умножении на коэффициент ξ даст точное описание некоторой области акустического крыла плотности состояний.

Оба описанных способа дают одинаковую плотность фононных состояний ниже некоторой частоты, которая лежит в области справедливости континуального описания $g(\omega)$, но не ограничивает ее. Таким образом, данный

физически обоснованный подход, не позволяя достоверно определить граничную частоту области справедливости континуального описания $g(\omega)$, дает количественное описание плотности фононных состояний, исходя из теплоемкости, вблизи нуля и позволяет определить область справедливости этого описания.

2.1.2 Граничная частота

Для оценки величины граничной частоты ω_c плотности фононных состояний может быть использована высокотемпературная зависимость теплоемкости. Например, выше точки перегиба справедливо высокотемпературное разложение теплоемкости по четным моментам $g(\omega)$ [47,48]. При этом предельное значение теплоемкости, существенным образом, определяется граничной частотой фононного спектра $g(\omega)$. Эта граничная частота по величине близка к предельному моменту $g(\omega)$ и может быть определена с использованием техники, описанной в разделе 1.5.2.

Оценка граничной частоты также может быть сделана на основе модельных представлений о фононном спектре. Для этого необходимо выбрать модельное представление, которое будет ее хорошо описывать на асимптотиках. Например, если $g(\omega)$ описывается в рамках модели Дебая, то граничную частоту можно оценить из зависимости температуры Дебая $\theta_D(T)$ при $T \rightarrow \infty$. В качестве таких моделей могут быть использованы простые модели, рассмотренные в разделе 1.4, или другие, а также их комбинации. Следует отметить, что оценка граничной частоты будет верной, когда модельное описание в общих чертах повторяет топологию искомого спектра. Если известны основные черты (форма) $g(\omega)$, то граничная частота может быть найдена вариацией масштаба $g(\omega)$ по оси абсцисс. Критерием выбора граничной частоты, в этом случае, является совпадение при высоких температурах исходной теплоемкости с теплоемкостью, вычисленной из $g(\omega)$ по формуле (5). Таким образом, функциональное поведение теплоемкости при высоких температурах может быть использовано для оценки или нахождения граничной частоты плотности фононных состояний [172].

Наряду с этим для оценки граничной частоты могут быть использованы результаты различных спектральных исследований. Как было выяснено, в рамках развиваемого метода граничная частота может быть найдена в процессе восстановления плотности состояний, что будет продемонстрировано ниже в рамках рассмотрения модельных объектов.

2.1.3 Нулевое приближение

В качестве нулевого приближения $g_0(\omega)$ разумно использовать функцию, которая основана на простой модели, позволяет вариацией параметров изменять свою форму и правильно описывает теплоемкость на асимптотиках (при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$). Удовлетворяющая этим требованиям функция нулевого приближения плотности фононных состояний, предложенная в работе [105], приведена на рисунке 2.2. Она получена трансформацией спектра модели Дебая $g_D(\omega)$ (пунктирная линия) с характеристической частотой ω_D , определяемой из условия правильного описания зависимости $C(T)$ вблизи нуля. Параметр ω_c , имеющий смысл новой граничной частоты, определяется из условия правильного асимптотического описания теплоемкости при высоких температурах.

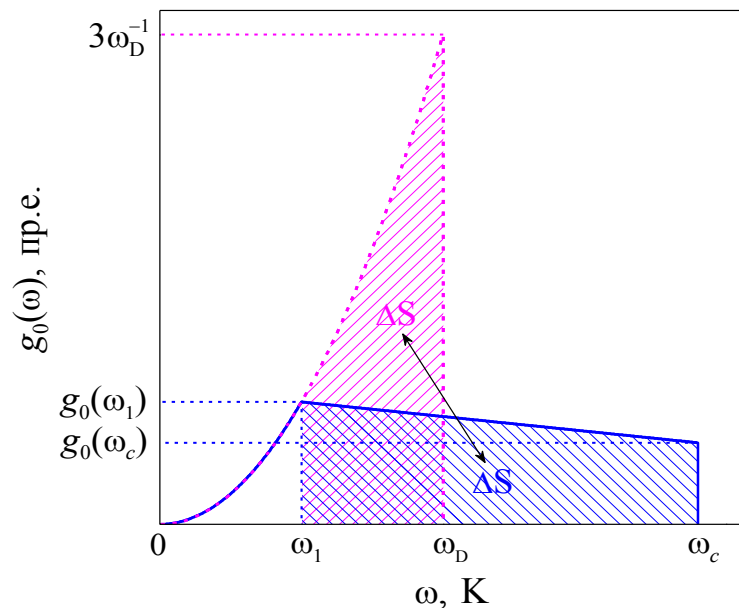


Рисунок 2.2 – Функция нулевого приближения $g_0(\omega)$ (синий), получаемая трансформацией модели Дебая (розовый).

Величина ω_1 ограничивает сверху частотную область, в которой функция $g_0(\omega)$ описывается моделью Дебая.

Математическая запись функции $g_0(\omega)$ выглядит следующим образом:

$$g_0(\omega) = \begin{cases} A\omega^2, & 0 \leq \omega \leq \omega_1; \\ B\omega + C, & \omega_1 \leq \omega \leq \omega_c. \end{cases} \quad (88)$$

В выражении (88) коэффициент A – масштабный коэффициент, зависящий от выбранной нормировки. В условиях (8) A определяется из соотношения:

$$\int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} A\omega^2 d\omega = A \frac{\omega_D^3}{3} = 1, \quad (89)$$

откуда:

$$A = \frac{3}{\omega_D^3}. \quad (90)$$

Коэффициенты B и C определяются из граничных условий: равенство модели Дебая и трансформированной функции при частоте ω_1 и сохранение числа колебательных мод в кристалле, т.е. неизменность площадей ΔS (рисунок 2.2) под функциями $g_D(\omega)$ и $g_0(\omega)$ от ω_1 до границы спектра:

$$g_D(\omega_1) = g_0(\omega_1); \quad (91)$$

$$\Delta S = \int_{\omega_1}^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega = \int_{\omega_1}^{\omega_c} g_0(\omega) d\omega. \quad (92)$$

Подстановкой значений функций $g_D(\omega)$ и $g_0(\omega)$ в равенства (91) и (92) получена система уравнений:

$$\begin{cases} A\omega_1^2 = B\omega_1 + C; \\ \frac{A}{3}(\omega_D^3 - \omega_1^3) = \frac{B\omega_1 + C + B\omega_c + C}{2}(\omega_c - \omega_1). \end{cases} \quad (93)$$

Далее второе уравнение системы преобразовано следующим образом:

$$\frac{2A}{3} \frac{(\omega_D^3 - \omega_1^3)}{\omega_c - \omega_1} = g_0(\omega_1) + g_0(\omega_c); \quad (94)$$

$$\frac{2A}{3} \frac{(\omega_D^3 - \omega_1^3)}{\omega_c - \omega_1} = 2(B\omega_1 + C) - B\omega_1 + B\omega_c. \quad (95)$$

С учетом первого уравнения системы (93) получено:

$$\frac{2A}{3} \frac{(\omega_D^3 - \omega_1^3)}{\omega_c - \omega_1} - 2A\omega_1^2 = B(\omega_c - \omega_1), \quad (96)$$

откуда получено значение для коэффициента B :

$$B = \frac{2A}{3} \frac{2\omega_1^3 - 3\omega_1^2\omega_c + \omega_D^3}{(\omega_c - \omega_1)^2}. \quad (97)$$

Путем подстановки значения B в первое уравнение системы (93) найден коэффициент C :

$$C = A\omega_1^2 - \frac{2A\omega_1}{3} \frac{2\omega_1^3 - 3\omega_1^2\omega_c + \omega_D^3}{(\omega_c - \omega_1)^2}, \quad (98)$$

откуда:

$$C = -\frac{A\omega_1}{3} \frac{\omega_1^3 - 3\omega_1\omega_c^2 + 2\omega_D^3}{(\omega_c - \omega_1)^2}. \quad (99)$$

Далее находится уравнение связи между частотными параметрами ω_D , ω_1 и ω_c нулевого приближения. Для этого уравнение (94) преобразуется к виду:

$$\frac{2A}{3} \frac{(\omega_D^3 - \omega_1^3)}{\omega_c - \omega_1} = A\omega_1^2 \left[1 + \frac{g_0(\omega_c)}{g_0(\omega_1)} \right] \quad (100)$$

и вводится величина α , отражающая отношение плотностей фононных состояний на границе спектра и при частоте ω_1 :

$$\alpha = \frac{g_0(\omega_c)}{g_0(\omega_1)}. \quad (101)$$

Размерный множитель A сокращается и равенство (100) преобразуется к виду:

$$\frac{2}{3(1+\alpha)} \omega_D^3 - \omega_1^2\omega_c + \left(1 - \frac{2}{3(1+\alpha)} \right) \omega_1^3 = 0. \quad (102)$$

Заменой:

$$\beta = \frac{2}{3(\alpha+1)}, \quad (103)$$

получено простое соотношение, связывающее частоты ω_D , ω_1 и ω_c , которое позволяет подбирать нулевое приближения $g_0(\omega)$ вариацией двух параметров:

$$(1-\beta)\omega_1^3 - \omega_1^2\omega_c + \beta\omega_D^3 = 0. \quad (104)$$

Таким образом, при фиксированном значении величины α функция $g_0(\omega)$ имеет два параметра ω_0 и ω_2 , каждый из которых независимым образом может правильно описывать поведение $C(T)$ на асимптотиках. С помощью описанной функции $g_0(\omega)$ можно задавать нулевое приближение, меняющее свой вид от модели Дебая до одномерной функции Тарасова, которая представляет собой спектр, имеющий постоянную плотность мод ниже граничной частоты.

Далее приведено несколько примеров нулевых приближений, которые могут быть использованы для вычисления плотности состояний и задаются соотношением (104) [170]. Пусть во всех примерах характеристическая частота $\omega_D = 300$ К. Сначала рассмотрено нулевое приближение, заданное параметрами $\omega_D = \omega_1 = \omega_c$, тогда параметры $\alpha = 1$ и $\beta = 1/3$, при этом $g_0(\omega)$ во всем интервале частот удовлетворяет модели Дебая (24). В таком случае выражение (88) преобразуется к виду:

$$g_0(\omega) = \frac{3}{\omega_c^3} \omega^2, \quad 0 \leq \omega \leq \omega_c. \quad (105)$$

Этот вариант может быть использован в качестве нулевого приближения для веществ, которые удовлетворительно описываются моделью Дебая.

Далее, если выбраны параметры нулевого приближения, равные $\alpha = 2/3$ и $\omega_1 = 150$ К, то $\beta = 0,4$ и $\omega_c = 570$ К. В этом случае функция нулевого приближения задается уравнением (88), а коэффициенты A , B и C определяются выражениями (90), (97) и (99) соответственно. Это общий вид нулевого приближения, варьируя его параметры α и ω_c , можно добиться, с одной стороны, описания теплоемкости на асимптотиках, а с другой стороны, понизить разницу между $C(T)$ и $C_0(T)$ в области средних температур, т.е. грубо описать основную топологию плотности состояний в рамках однопикового приближения.

В случае, если $g_0(\omega)$ имеет постоянную плотность мод в интервале частот от ω_1 до ω_c , то $\alpha = 1$, $\beta = 1/3$ и выражение (88) принимает вид:

$$g_0(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{\omega_D} \omega^2, & 0 \leq \omega \leq \omega_1; \\ \frac{3}{\omega_D} \omega_1^2, & \omega_1 \leq \omega \leq \omega_c. \end{cases} \quad (106)$$

Данная функция нулевого приближения является упрощенным вариантом предыдущего примера, так как исчезает один из варьируемых параметров. Такое нулевое приближение следует использовать, когда плотность состояния, в общем, равномерно распределена по частотам.

В качестве последнего примера приведено нулевое приближение, имеющее постоянную плотность мод ниже граничной частоты [171]. В этом случае $\omega_1 \rightarrow 0$ и остается только один варьируемый параметр – ω_c , определяемый исходя из верного описания теплоемкости при высокой температуре. Из $g_0(\omega \rightarrow 0) \rightarrow 0$ следует, что $\beta \rightarrow 0$. Таким образом (104) превращается в сумму бесконечно малых величин, т.е. равенство, связывающее частоты справедливо. В этом случае нулевое приближение соответствует модели Тарасова для одномерного континуума (35), и выражение (88) принимает вид:

$$g_0(\omega) = \frac{1}{\omega_c}, \quad 0 < \omega \leq \omega_c. \quad (107)$$

Нулевое приближение $g_0(\omega)$ (107), имеющее постоянную плотность мод во всем частотном интервале ниже граничной частоты ω_c , использовалось далее при восстановлении плотности фононных состояний. В этом случае низкочастотная асимптотика плотности фононных состояний при выборе $g_0(\omega)$ не учитывается, и задача ее определения возлагается на итерационный процесс. Целесообразность такого подхода объясняется тем, что он дает одинаковую вычислительную процедуру при восстановлении $g(\omega)$ на всем частотном интервале от 0 до ω_c . Это в целом упрощает алгоритм решения задачи. С физической точки зрения использование такого нулевого приближения оправдано тем, что плотность состояний $g(\omega)$ в области малых частот асимптотически однозначно определяется зависимостью $C_V(T)$. Это подтверждается тем, что плотность фононных состояний вблизи малых частот хорошо определяется в рамках итерационного процесса. Необходимо также отметить, что зависимость $C_V(T)$ при низких и средних

температурах существенно более значимо определяет поведение $g(\omega)$ [91] по сравнению с зависимостью $C_V(T)$ при высоких температурах [47]. Теплоемкость выше точки перегиба кривой теплоемкости (а именно выше температуры $\Theta_*/2\pi$, где Θ_* – эффективная граничная частота спектра $g(\omega)$ выраженная в Кельвинах) определяется четными моментами плотности фононных состояний, т.е. интегралами от $g(\omega)$, и поэтому $C_V(T)$ теряет чувствительность к форме $g(\omega)$ при этих температурах. И в конечном итоге, на высокотемпературной асимптотике, теплоемкость всех веществ приближается к предельному значению закона Дюлонга и Пти и не зависит от формы спектра. На начальном этапе расчета важно определить или оценить именно граничную частоту ω_c плотности состояний $g(\omega)$, так как это эквивалентно заданию области частот, в которой осуществляется поиск решения, что существенно понижает степень некорректности решаемой задачи и позволяет реализовать сходящийся итерационный процесс на следующем этапе вычисления [171].

2.2 Перераспределение колебательных мод по частотам

Описание теплоемкости $C_V(T)$ в рамках нулевого приближения $g_0(\omega)$ приводит к разнице $\Delta C_0(T)$:

$$\Delta C_0(T) = C_V(T) - C_0(T), \quad (108)$$

где $C_0(T)$ – теплоемкость нулевого приближения, вычисленная из $g_0(\omega)$ в соответствии с выражением (5).

Это расхождение $\Delta C_0(T)$, которое наблюдается при средних температурах, обуславливается неправильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах в $g_0(\omega)$. Для получения искомой плотности состояний $g(\omega)$ необходимо перераспределить колебательные моды в $g_0(\omega)$ по частотным интервалам. Такое перераспределение колебательных мод может быть задано функцией $g^*(\omega)$, которая будучи наложенной на $g_0(\omega)$ давала бы точное описание плотности состояний:

$$g(\omega) = g_0(\omega) + g^*(\omega). \quad (109)$$

В рамках решения обратной задачи нахождение функции $g^*(\omega)$ не позволяет описать детали спектра $g(\omega)$, особенно те, которые локализованы в узком частотном интервале. Сама по себе плотность состояний не предполагает определение локализованных по частоте пиков, так как она определяется как среднее число колебательных мод на некотором выбранном частотном интервале. Для описания теплоемкости твердого тела, и в равной степени других средних (по спектру) характеристик, получаемых из $g(\omega)$, знания формы плотности фононных состояний с учетом трех-четырёх пиков на уровне огибающей (сглаженной) вполне достаточно для вычисления указанных величин с неопределенностью, которая не превышает ошибки эксперимента. При этом очень важно чтобы огибающая плотности состояний $g(\omega)$ имела правильные соотношения площадей пиков на разных частотных интервалах. Функция $g^*(\omega)$ не должна изменять нормировку, т.е. изменять общее количество мод плотности состояний:

$$\int_0^{\infty} g^*(\omega) d\omega = 0, \quad (110)$$

и не должна приводить к появлению отрицательных значений в $g(\omega)$ при всех значениях частот:

$$g_0(\omega) + g^*(\omega) \geq 0. \quad (111)$$

2.2.1 Итерационный процесс

Перераспределение колебательных мод может быть осуществлено посредством пошагового итерационного процесса, который бы приводил к уменьшению разницы между расчетной и экспериментальной теплоемкостью на каждом шаге. В этом случае искомая функция $g^*(\omega)$ может быть представлена в виде суммы конечного числа простых итерационных функций $g_i(\omega)$:

$$g^*(\omega) = \sum_{i=1}^n g_i(\omega), \quad (112)$$

где n – число членов ряда, необходимых для аппроксимации $g^*(\omega)$ в пределах заданной точности.

Далее восстановление вида $g^*(\omega)$ (112) осуществляется последовательным нахождением параметров функций $g_1(\omega)$, $g_2(\omega)$ и т.д. При этом параметры функций $g_i(\omega)$ определяются таким образом, чтобы соответствующая им теплоемкость $\delta C_i(T)$, вычисленная по формуле (5) как

$$\delta C_i(T) = 3Nk_B \int g_i(\omega) \Psi(\omega, T) d\omega, \quad (113)$$

максимально хорошо описывала поведение соответствующей разницы $\Delta C_{i-1}(T)$ между исходной $C_V(T)$ и полученной на предыдущем шаге расчетной теплоемкостью $C_{i-1}(T)$. Например, для первого шага это $\delta C_1(T)$, описывающая разницу $\Delta C_0(T)$. Последовательность вычислений, обуславливающая такой итерационный процесс, может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta C_1(T) &= \Delta C_0(T) + \delta C_1(T) \\ \Delta C_2(T) &= \Delta C_1(T) + \delta C_2(T) \\ &\dots \\ \Delta C_{n-1}(T) &= \Delta C_{n-2}(T) + \delta C_{n-1}(T) \\ \Delta C_n(T) &= \Delta C_{n-1}(T) + \delta C_n(T). \end{aligned} \quad (114)$$

При этом для любого K -го шага справедливы равенства:

$$\Delta C_K(T) = \Delta C_0(T) + \sum_{i=1}^K \delta C_i(T), \quad (115)$$

$$C_K(T) = C_0(T) + \sum_{i=1}^K \delta C_i(T). \quad (116)$$

Таким образом, итерационный процесс продолжается до n -го шага, на котором описание $C_V(T)$ достигнет пределов заданной точности $\delta C(T)$:

$$C_V(T) = C_0(T) + \sum_{i=1}^n \delta C_i(T) + \delta C(T) = C_n(T) + \delta C(T). \quad (117)$$

Итерационный процесс в целом реализуется в соответствии с алгоритмом (114)–(117) и не зависит от процедуры реализации конкретного шага. При этом реализация алгоритма выбора параметров итерационной функции для

конкретного шага итерационного процесса существенным образом зависит от выбранного вида итерационной функции и других параметров [170,171].

2.2.2 Итерационные функции

В качестве итерационной функции для выполнения пошагового восстановления плотности фоновых состояний в работе [105] предлагалось использовать функцию (79), имеющую пять параметров (рисунок 2.3). Она удовлетворяет требованиям (110) и (111), т.е. не приводит к возникновению отрицательных значений для любых частот в $g(\omega)$ и не изменяет нормировку нулевого приближения $g_0(\omega)$.

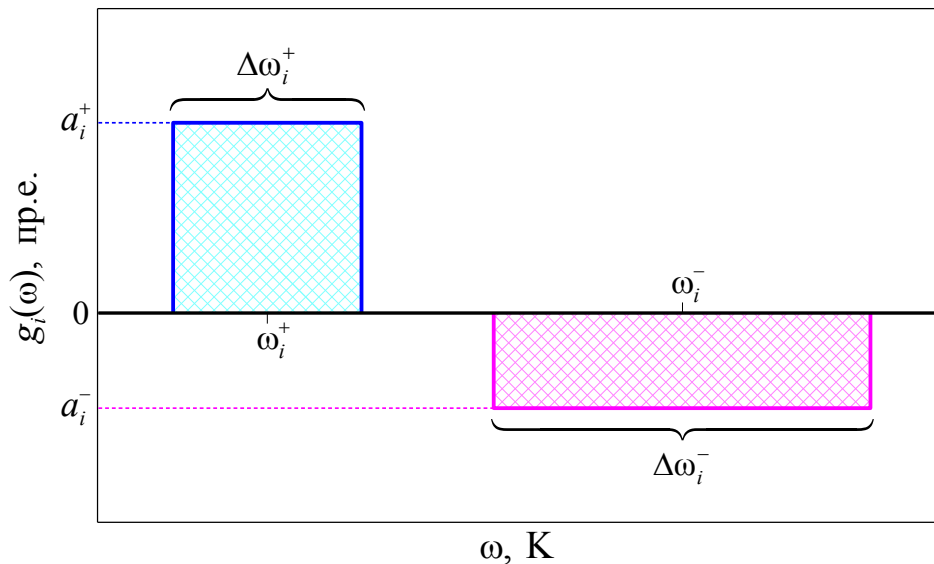


Рисунок 2.3 – Функция $g_i(\omega)$ итерационного процесса переброски колебательных мод из одного частотного интервала в другой.

Однако $\delta C_i(T)$ не является аналитической функцией от $g_i(\omega)$, что вызывает необходимость проводить численное интегрирование выражения (113), которое необходимо вычислять с высокой точностью. Это приводит к существенному замедлению процесса расчета по сравнению с использованием итерационной функции, дающей аналитический вид для $\delta C_i(T)$. Помимо этого функция (79) имеет достаточно большое количество варьируемых параметров – пять, включая ее площадь. Очевидно, что для создания алгоритма реализации итерационного

процесса в рамках компьютерной программы, необходимо иметь спектр, который дает аналитический вид для теплоемкости. При этом для автоматической обработки удобно использовать однотипные функции, которые не требуют пошагового контроля [173].

Известных функций, дающих аналитический вид для теплоемкости не много, самая простая из них – дельта-функция Дирака (19), которой соответствует теплоемкость Эйнштейна (23). Если спектр $g(\omega)$ разбить на интервалы частот и в каждом таком интервале реальное распределение частот заменить на дельта-функцию, имеющую усредненную частоту описываемого распределения и нормированную на необходимое количество мод, то, выбирая достаточно небольшой интервал, можно описать теплоемкость этого спектра с необходимой точностью. При этом фактически будет получена плотность состояний, где каждый интервал частот описывается нормированной дельта-функцией. С учетом сказанного, в качестве функций $g_i(\omega)$, которые могут иметь минимальное количество параметров и давать аналитический вид для теплоемкости, могут быть использованы различные комбинации дельта-функций [171].

При реализации итерационного процесса было использовано два вида функций $g_i(\omega)$ [174], приведенных на рисунке 2.4. Они удовлетворяют требованиям (110) и (111), т.е. не приводят к возникновению отрицательных значений для любых частот в $g(\omega)$ и не изменяют нормировку нулевого приближения $g_0(\omega)$. В качестве элемента такой функции, как положительного $g^+(\omega)$:

$$g^+(\omega) = \delta(\omega - \omega^+), \quad (118)$$

так и отрицательного $g^-(\omega)$:

$$g^-(\omega) = \delta(\omega - \omega^-) \quad (119)$$

использовалась δ -функция Дирака. На рисунке 2.4(а) изображена итерационная функция $g_i(\omega)$:

$$g_i(\omega) = n[g^+(\omega) + g^-(\omega)], \quad (120)$$

где n – коэффициент для нормирования величины элемента итерационной функции на представляемое ею количество мод в выбранном частотном

интервале (может иметь отрицательное значение, что эквивалентно «переворачиванию» итерационной функции относительно оси абсцисс, например, на рисунке 2.4(а) слева n положительное, а справа – отрицательное).

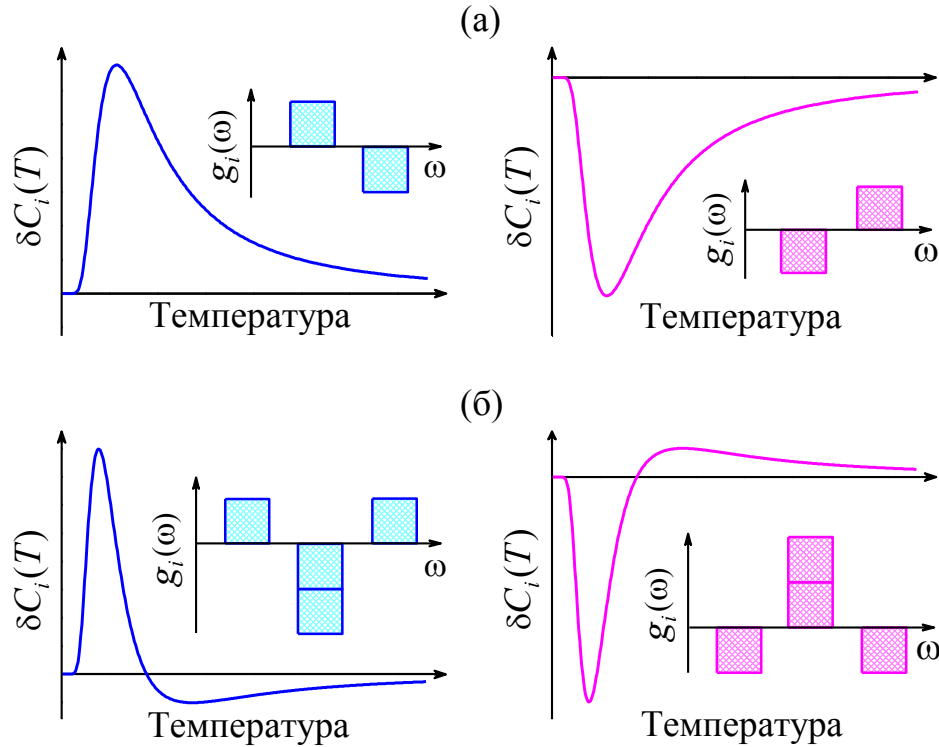


Рисунок 2.4 – Итерационные функции $g_i(\omega)$ и соответствующие им теплоемкости $\delta C_i(T)$: (а) – $g_i(\omega)$, перераспределяет одну колебательную моду; (б) – $g_i(\omega)$, перераспределяет две моды. Квадрат отображает отдельную эйнштейновскую колебательную моду.

Функция (120) отвечает за перераспределение одной группы колебательных мод. На рисунке 2.4(б) изображена итерационная функция $g_i(\omega)$:

$$g_i(\omega) = n_1[2g^+(\omega) + g_1^-(\omega) + g_2^-(\omega)], \quad (121)$$

которая перераспределяет две группы колебательных мод. Элементы итерационной функции $g^+(\omega)$ или $g^-(\omega)$ изображены на рисунке в виде квадрата и эффективно представляют очерченную полосу частот. Здесь под словом группа подразумевается дельта-функция при одной частоте, нормированная на представляемое ею количество мод в выбранном частотном интервале.

При реализации итерационного процесса $g_0(\omega)$ разбивается на одинаковые части и определяется набор частот ω_i , соответствующий шагу разбиения. На рисунке 2.5 показан один итерационный шаг, при котором перебрасывается одна или две группы колебательных мод. В процессе вычислений рассматриваются все возможные комбинации расположения ω^+ и ω^- по частотам эйнштейновских мод ω_i . Все шаги (115), которые приводят к уменьшению суммы квадратов отклонений между рассчитанной и исходной теплоемкостью, принимаются и уточняют форму $g(\omega)$.

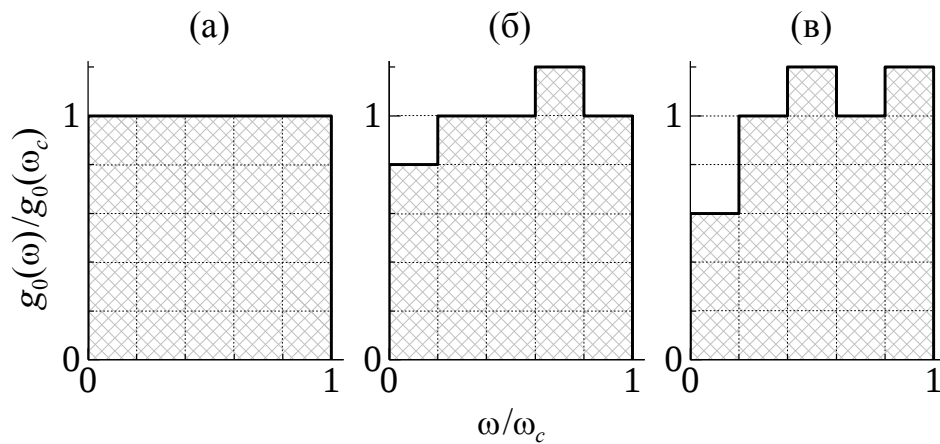


Рисунок 2.5 – Плотность фоновых состояний нулевого приближения $g_0(\omega)$ (107) (а) и $g_0(\omega)$ после однократного воздействия итерационной функцией $g_i(\omega)$ (120) или (121), перераспределяющей одну (б) или две (в) колебательные моды соответственно.

Одинаковое по форме нулевое приближение, которое характеризуется только одним параметром – граничной частотой, не только упрощает реализацию расчета в рамках компьютерной программы, но и дает возможность представлять $g_0(\omega)$ с разным разрешением по частоте, позволяя тем самым рассматривать такие $g_0(\omega)$ в качестве разных начальных приближений. В рамках реализованных алгоритмов итерационного процесса вычисления могут осуществляться с использованием обеих итерационных функций (рисунок 2.4), последовательность использования которых может быть различной. Таким образом, исходя из одного и того же нулевого приближения (107), но выбирая, например, разное разрешение

по частоте, а также используя разные алгоритмы итерационного процесса, можно получать $g(\omega)$ разными путями [171].

При нахождении решения в рамках итерационного процесса, совпадение теплоемкостей $C_V(T)$ и $C_i(T)$ контролировалось посредством нахождения суммы квадратов отклонений SSD с использованием весовой функции $\gamma(T)$ [172]:

$$SSD = \sum_{j=1}^J \gamma(T_j) [C_V(T_j) - C_i(T_j)]^2. \quad (122)$$

Функция $\gamma(T)$ определялась по формуле:

$$\gamma(T) = (1 - C_V(T) / 3Nk_B)^\alpha, \quad (123)$$

где α – параметр, который может изменяться в широких пределах.

Эта весовая функция при $\alpha > 0$ позволяет увеличивать статистический вес отклонений теплоемкости в низкотемпературной области и ослаблять статистический вес в высокотемпературной области. Такое изменение статистического веса находится в согласии с тем, что теплоемкость с понижением температуры более значимо определяет поведение функции $g(\omega)$ в соответствии с результатами работы [91]. При $\alpha = 0$ весовая функция «выключается».

2.3 Усреднение различных решений

В рамках рассматриваемого метода плотность фононных состояний $g(\omega)$ может зависеть от конкретной реализации расчета. Это связано с тем, что итерационный процесс может выполняться различными путями, в которых последовательность итерационных шагов (уточняющих форму спектра) фактически имеет случайный характер. В результате детали (локализованные в узком частотном интервале) полученных функций $g(\omega)$ будут отличаться. Результаты расчета дают знакопеременные отклонения от усредненной зависимости $g(\omega)$, и их можно рассматривать как случайные. Поэтому следует ожидать, что сглаженная зависимость $g(\omega)$, полученная в результате усреднения всей совокупности решений, будет определяться с ошибкой пропорциональной $1/\sqrt{k}$, где k – количество усредненных расчетов. Из этого следует, что с

увеличением k уменьшается неопределенность вычисления среднего значения плотности состояний $g(\omega)$. Таким образом, значительное уменьшение неопределенности за счет случайной компоненты в получаемых решениях может быть достигнуто путем усреднения некоторой совокупности различных расчетов. Отклонения различных решений, получаемых в рамках данного метода, от усредненной плотности состояний, и соответствие этих отклонений распределению Гаусса подробно рассмотрены в разделе 3.1.

2.4 Вычисление характеристик твердых тел из плотности фононных состояний

Полная количественная информация о плотности фононных состояний позволяет получить целый ряд характеристик твердого тела: характеристические температуры, связанные с моментами плотности состояний; граничную частоту колебательного спектра; изохорные теплоемкость и термодинамические функции во всей области существования твердой фазы; энергию колебаний кристаллической решетки при нуле температур и другие. В свою очередь знание энергии нулевых колебаний позволяет вычислить полную энергию твердого тела; знание изохорных термодинамических функций позволяет при наличии экспериментальных данных выделять аномалии различного рода в теплоемкости, при высоких температурах – изучать ангармонические явления. Ниже будут рассмотрены более подробно некоторые перечисленные выше приложения метода восстановления $g(\omega)$.

2.4.1 Моменты плотности состояний и характеристические температуры

Знание таких фундаментальных характеристик твердых тел, как моменты плотности фононных состояний, имеет широкую повсеместную востребованность при анализе совокупности различных физических свойств, получаемых как экспериментальными, так и теоретическими методами (например, [175]). Знание первого момента $g(\omega)$ позволяет вычислить энергию нулевых колебаний кристаллической решетки. Среднее отклонение ядер атомов от своего положения

равновесия вблизи абсолютного нуля температур характеризуется первым обратным моментом [29]. Второй обратный момент характеризует среднее отклонение ядер атомов от своих равновесных положений в кристаллической решетке при высоких температурах и связан с температурой плавления в рамках критерия Линдемана [29]. Согласно этому критерию, при температуре плавления среднеквадратичная амплитуда тепловых колебаний ядер атомов достигает некоторой критической величины, которая составляет определенную долю от характерного межатомного расстояния. Моменты плотности состояний $g(\omega)$ определяют характерные энергии, присущие конкретному твердому телу. Они являются константами, которые можно рассматривать как «паспортные» характеристики для индивидуального твердого тела. Характеристические температуры, связанные с моментами плотности фононных состояний, могут быть использованы при анализе, например, термодинамических величин твердых тел в рамках закона соответственных состояний. В этом случае выбранные физические характеристики могут быть представлены по оси энергии (или по оси температур) в безразмерных величинах.

2.4.2 Энергия нулевых колебаний

Данные о плотности фононных состояний при нуле температур дают возможность вычислять энергию нулевых колебаний кристаллической решетки. Нулевые колебания атомов конденсированной среды не исчезают когда практически «вымораживаются» нормальные тепловые колебания. Знание энергии нулевых колебаний позволяет вычислить полную энергию твердого тела, как для изобарных, так и для изохорных состояний твердого тела.

Энергия квантового осциллятора при нуле температур $E^{(1)}(0)$ определяется как:

$$E^{(1)}(0) = \frac{1}{2} \hbar \omega. \quad (124)$$

Энергия нулевых колебаний твердого тела $E(0)$ будет определяться суммой $3N_{\text{Дп}}$ осцилляторов:

$$E(0) = \frac{\hbar}{2} \sum_{j=1}^{3N_{\Lambda}n} \omega_j. \quad (125)$$

Переходя от суммирования к интегрированию с учетом выражений (51) и (52) для молярной энергии нулевых колебаний, можно получить:

$$E(0) = \frac{3N_{\Lambda}nk_B}{2} \Theta_1. \quad (126)$$

Таким образом, зная характеристическую температуру Θ_1 , связанную с первым моментом $g(\omega)$, можно вычислить энергию нулевых колебаний [176,177]. При этом неопределенность вычисления $E(0)$ будет соответствовать неопределенности получения Θ_1 .

Предложенный способ вычисления из эксперимента с высокой точностью энергии нулевых колебаний $E(0)$ позволяет определять полную внутреннюю энергию твердого тела [178]. Это открывает возможность рассматривания баланса энергий в твердом теле с учетом $E(0)$, например, при изучении устойчивости кристаллической решетки.

С учетом вклада энергии нулевых колебаний, полная энтальпия $H(T)$ равна:

$$H(T) = E(0) + \Delta H(T), \quad (127)$$

полная внутренняя энергия $U(T)$ равна:

$$U(T) = E(0) + \Delta U(T). \quad (128)$$

Можно предположить, что значительная величина полной энергии приводит к снижению устойчивости кристаллической решетки. Поэтому, при изучении факторов, влияющих на устойчивость кристалла, необходимо учитывать вклад энергии нулевых колебаний.

2.4.3 Изохорные термодинамические функции

В соответствии с уравнением (5) плотность фононных состояний $g(\omega)$ описывает изохорную теплоемкость $C_V(T)$ во всей области существования твердой фазы [179,180]. При этом в рассматриваемой области температур не должно происходить фазовых переходов, связанных с изменением кристаллической структуры. В противном случае температурная область описания $C_V(T)$ будет

ограничена сверху температурой, при которой реализуется фазовый переход. При этом вычисленная таким образом $C_V(T)$ внизу привязана к исходной теплоемкости, а сверху удовлетворяет закону Дюлонга и Пти. Это говорит об асимптотически верном поведении $C_V(T)$ и позволяет ожидать высокую точность ее определения. Более подробно неопределенность получения изохорной теплоемкости в рамках предлагаемого метода будет изучена при рассмотрении модельных объектов.

На основе теплоемкости $C_V(T)$ в соответствии с выражениями (64)–(67) могут быть вычислены изохорные термодинамические функции: энтропия при постоянном объеме, внутренняя энергия, свободная и приведенная энергия Гельмгольца [181].

Следует отметить, что зависимость $C_V(T)$ можно рассматривать как сглаженную для экспериментальных точек в области температур, где разница $C_p(T) - C_V(T)$ не превышает экспериментальную неопределенность [180]. Преимуществом такого описания регулярной кривой теплоемкости твердого тела будет его физическая обоснованность. В области температур, где разница $C_p(T) - C_V(T)$ значима, знание $C_V(T)$ позволяет выделять ангармоническую компоненту в теплоемкости при наличии экспериментальных данных о $C_p(T)$ и изучать ее поведение. Также зависимость $C_V(T)$ дает возможность выделять аномалии, связанные с фазовыми переходами второго рода, которые могут наблюдаться в экспериментальной теплоемкости.

2.5 Проверка метода

Для проверки возможностей предлагаемого в данной работе метода восстановления плотности фононных состояний из теплоемкости был использован ряд модельных функций. Проверка метода на моделях полностью исключает ошибки, возникающие при рассмотрении реальных объектов, которые связаны с экспериментальной неопределенностью получения теплоемкости $C_p(T)$, с выделением решеточной компоненты теплоемкости $C_V(T)$, а также с возможным присутствием в ней ангармонических и других вкладов, которые также

необходимо учитывать. Тестирование и проверка работоспособности метода осуществлялась на классической модели Дебая [171], однопиковых [182], двухпиковых [170] и трехпиковых модельных спектрах с различными особенностями [172]. Далее приведены детальные результаты проверки метода в рамках однопиковой модели Дебая и трехпикового модельного спектра, в котором между вторым и третьим пиком отсутствуют колебательные моды в достаточно широком интервале частот.

2.5.1 Модель Дебая

В качестве первой модельной функции $g_{md}(\omega)$ была рассмотрена классическая модель Дебая с граничной частотой 300 К. Следует отметить, что задача восстановления спектра $g_{md}(\omega)$ могла бы быть решена на этапе выбора нулевого приближения в рамках выбора параметров функции (88). Однако использование нулевого приближения (107) позволяет выполнить поиск решения исключительно в рамках итерационного процесса. Исходя из заданной $g_{md}(\omega)$, была вычислена теплоемкость с шагом 2 К в интервале от 2 К до 300 К, которая использовалась далее для восстановления $g(\omega)$. Было вычислено шесть функций $g(\omega)$ с разным разрешением по частоте $\Delta\omega$:

$$\Delta\omega = \omega_c/n, \quad (129)$$

где n – число частот на интервале от 0 до ω_c .

Значения n для разных расчетов изменялись от 12 до 17. Например, на рисунке 2.6 показаны результаты вычислений для $n = 12; 13$ и 14 . Все вычисленные $g(\omega)$ показаны на рисунке 2.7 в зависимости от квадрата частоты в приведенных координатах. Рисунок демонстрирует степень соответствия полученных решений для модели Дебая. Видно, что при усреднении решений функциональное поведение $g(\omega)$ во всем диапазоне частот очень хорошо соответствует модели Дебая. Отклонения точек от прямой линии (модель Дебая), которые наблюдаются на рисунке 2.7, связаны, как с разным разрешением по частоте, так и с индивидуальностью итерационного процесса и имеют случайный характер [171].

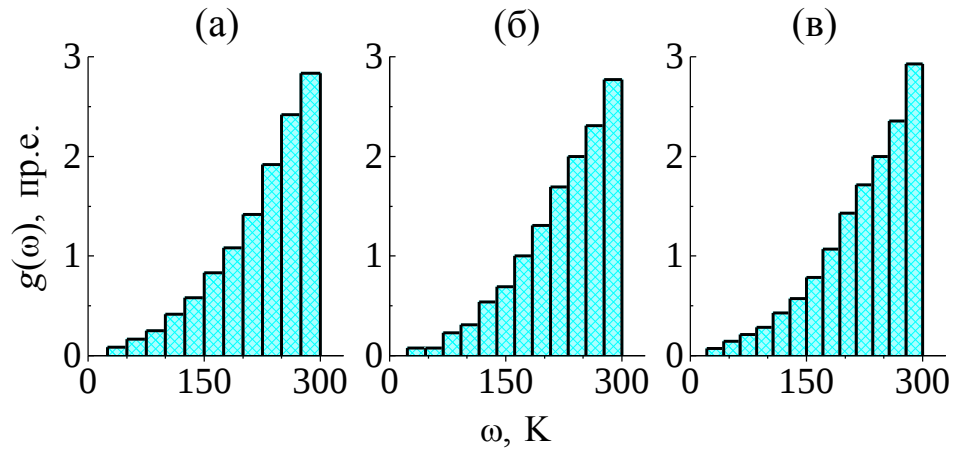


Рисунок 2.6 – Примеры вычисленных $g(\omega)$ для модели Дебая с разным разбиением n по частоте: (а) $n = 12$, (б) $n = 13$, (в) $n = 14$.

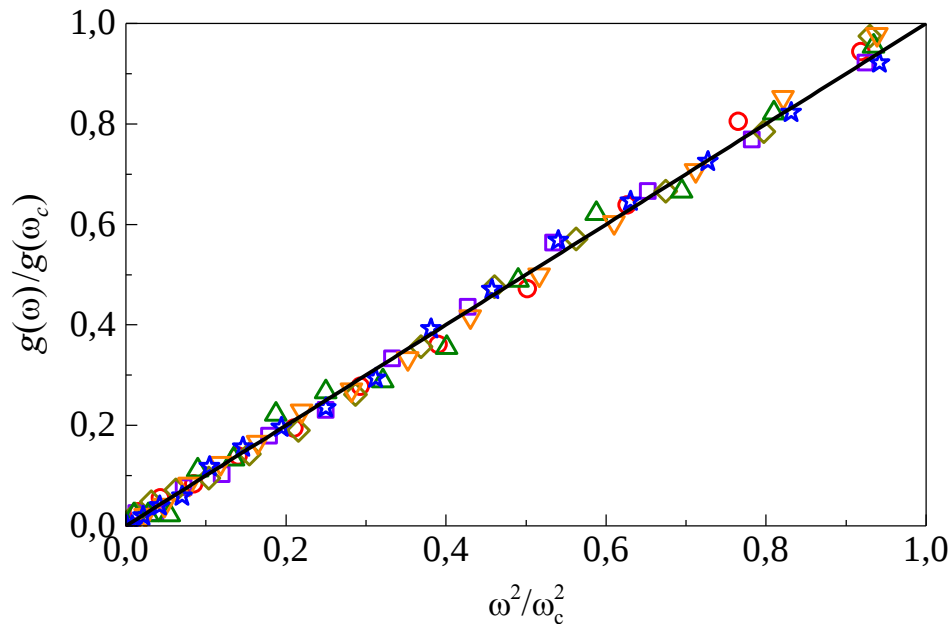


Рисунок 2.7 – Плотность фоновых состояний $g(\omega)$ модели Дебая: символы – расчеты $g(\omega)$ из теплоемкости, полученные с различным разбиением по частоте (шесть решений от 12 до 17); прямая линия – модель Дебая.

2.5.2 Трехпиковый модельный спектр

Для проверки возможностей метода восстановления плотности фоновых состояний из теплоемкости, была использована трехпиковая модельная функция $g_{\text{md}}(\omega)$ (рисунок 2.8). Выбранный модельный спектр $g_{\text{md}}(\omega)$ имеет три ярко выраженных пика и граничную частоту $\omega_c = 968$ К. Известно, что плотность

состояний в ряде случаев может иметь достаточно широкую частотную область, в которой отсутствуют фоновые моды [134,183]. Такая особенность была введена в модельную функцию $g_{\text{md}}(\omega)$. Из модельной плотности состояний $g_{\text{md}}(\omega)$ была вычислена теплоемкость $C_{\text{md}}(T)$ в интервале 5–320 К, которая была использована для восстановления плотности состояний [172].

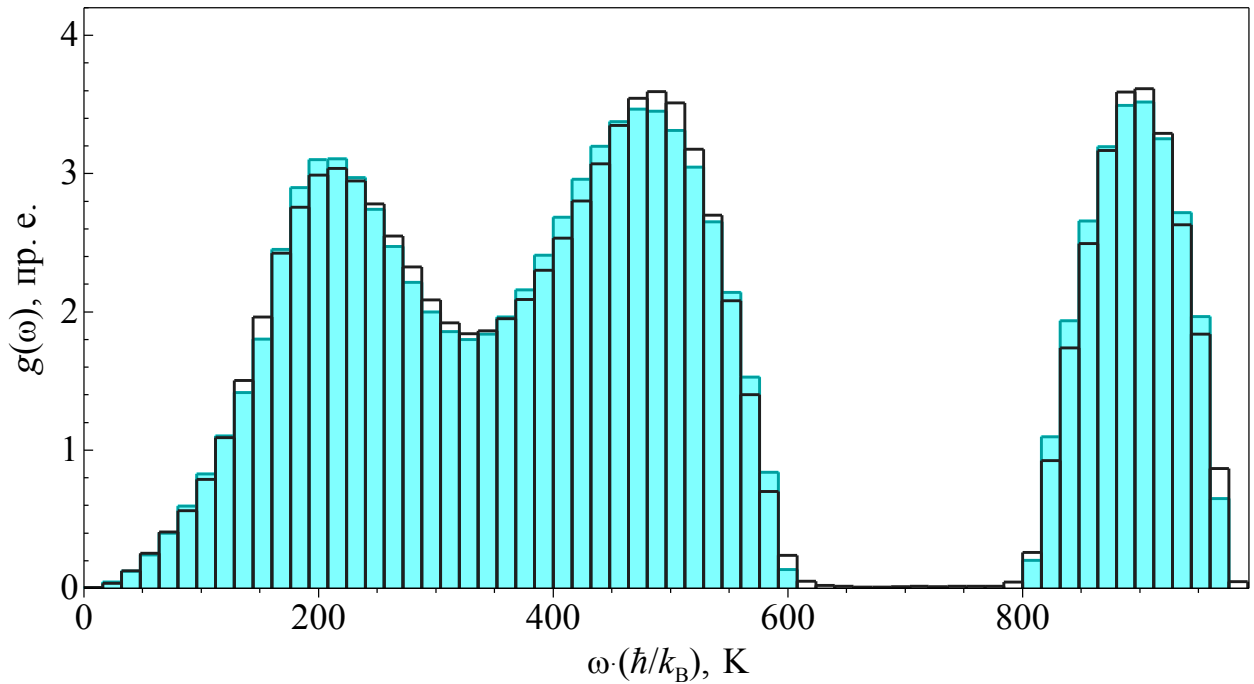


Рисунок 2.8 – Трехпиковая модельная плотность фоновых состояний: гистограмма с заливкой – исходная модель $g_{\text{md}}(\omega)$; гистограмма без заливки – результат расчета $g(\omega)$ в рамках разрабатываемого в работе метода.

В качестве нулевого приближения была выбрана функция (107). Однако, в отличие от модели Дебая, в данном случае была рассмотрена ситуация, когда граничная частота заранее неизвестна. Практика использования метода показывает, что граничная частота может быть найдена в процессе вычисления $g(\omega)$. Для этого задавался большой шаг разбиения по частоте $\Delta\omega$, и частотная область не ограничивалась сверху. В этом случае вычисления в рамках итерационного процесса, после выявления основных черт плотности фоновых состояний, приводят к нулевым значениям функции $g(\omega)$ для частот выше реальной граничной частоты ω_c . Так, с точностью до шага разбиения $\Delta\omega$

находится граничная частота ω_c . Уточнение граничной частоты делается посредством уменьшения величины $\Delta\omega$, при этом граничная частота остается внутри определенного на предыдущем шаге интервала от $\omega_c - \Delta\omega$ до $\omega_c + \Delta\omega$. Процесс уменьшения $\Delta\omega$ может повторяться до тех пор, пока метод дает однозначный результат. В итоге граничная частота может быть локализована с точностью до шага (или нескольких шагов), с которым предполагается выявлять основные черты плотности фононных состояний. В данном случае, вначале использовался шаг $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 128$ К, затем 64 К и далее 32 К. Дальнейшее уменьшение шага не давало однозначного результата. Таким образом, была определена граничная частота спектра $\omega_c = 976$ К с неопределенностью ± 32 К.

После того, как начальные параметры расчета были заданы, т.е. выбрано нулевое приближение и определены его параметры (в данном случае – граничная частота), был вычислен ряд решений $g^{(k)}(\omega)$. В процессе нахождения каждого решения $g^{(k)}(\omega)$ вначале использовался шаг разбиения по частоте $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 64$ К. Далее шаг разбиения по частоте ступенчато уменьшался в два раза до значения $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 16$ К. Такая процедура последовательного уточнения формы плотности состояний $g(\omega)$ давала более высокую скорость вычислений по сравнению с использованием постоянного шага по частоте. Всего было получено восемь различных решений $g^{(k)}(\omega)$ для плотности состояний, которые отличались разными алгоритмами реализации итерационного процесса. При этом реализация разных алгоритмов осуществлялась с использованием двух типов итерационных функций (рисунок 2.4) и с варьированием числа колебательных мод в отдельно взятой итерационной функции. Совокупность полученных решений показывает, что все $g^{(k)}(\omega)$ правильно описывают форму модельной плотности состояний $g_{md}(\omega)$. Выявленные пики в плотности состояний имеют правильное расположение по частотам с учетом контролируемой ими площади.

Для понижения случайной ошибки, содержащейся в каждом решении $g^{(k)}(\omega)$, было сделано усреднение всех полученных решений $g^{(k)}(\omega)$. Полученная усредненная плотность фононных состояний $g(\omega)$ для трехпиковой модели

приведена на рисунке 2.8 в виде гистограммы без заливки. Как видно из рисунка, она очень хорошо согласуется с исходной моделью $g_{\text{md}}(\omega)$.

Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega) = g^{(k)}(\omega) - g(\omega)$ всех вычисленных плотностей состояний $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояния $g(\omega)$ показаны на рисунке 2.9. Можно наблюдать, что неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер и в среднем увеличивается с ростом частоты. Такое увеличение неопределенности обуславливается тем, что плотность фононных состояний более «однозначно» связана с теплоемкостью при низких температурах по сравнению с теплоемкостью при высоких температурах, что отмечалось выше (раздел 2.1).

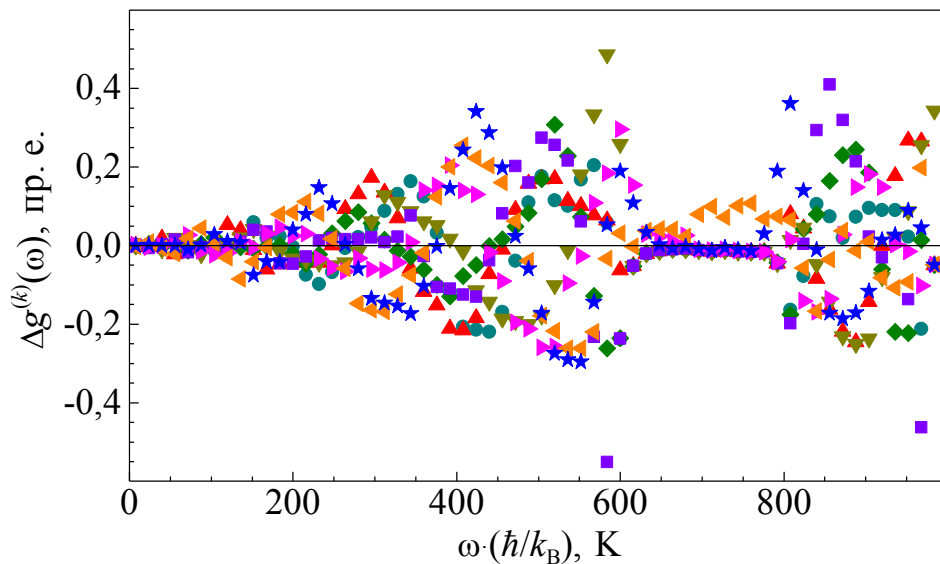


Рисунок 2.9 – Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ ряда решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояний $g(\omega)$, где k – номер расчета (от 1 до 8). Разные символы соответствуют различным расчетам. Масштаб шкалы по оси ординат на рисунках 2.8 и 2.9 одинаковый.

В рамках проведенных вычислений не использовалось никаких физически обоснованных подходов для более точного восстановления $g(\omega)$ в области низких частот. На рисунке 2.10 показано, как восстановлен модельный спектр в области справедливости закона Дебая при использовании только итерационного процесса. Видно, что решения $g^{(k)}(\omega)$ хорошо описывают исходную модель $g_{\text{md}}(\omega)$, а

знакопеременные отклонения, предположительно, связаны с масштабом используемых итерационных функций. Следует отметить, что, если описать однородной линейной функцией полученную совокупность решений $g^{(k)}(\omega)$, то с высокой точностью будет восстановлено $g(\omega)$ в области справедливости закона Дебая (рисунок 2.10). Таким образом, получен еще один результат для модели Дебая, однако в более сложных условиях. Оба решения (рисунки 2.7 и 2.10) хорошо описывают исходную модель, демонстрируя отклонения случайного характера.

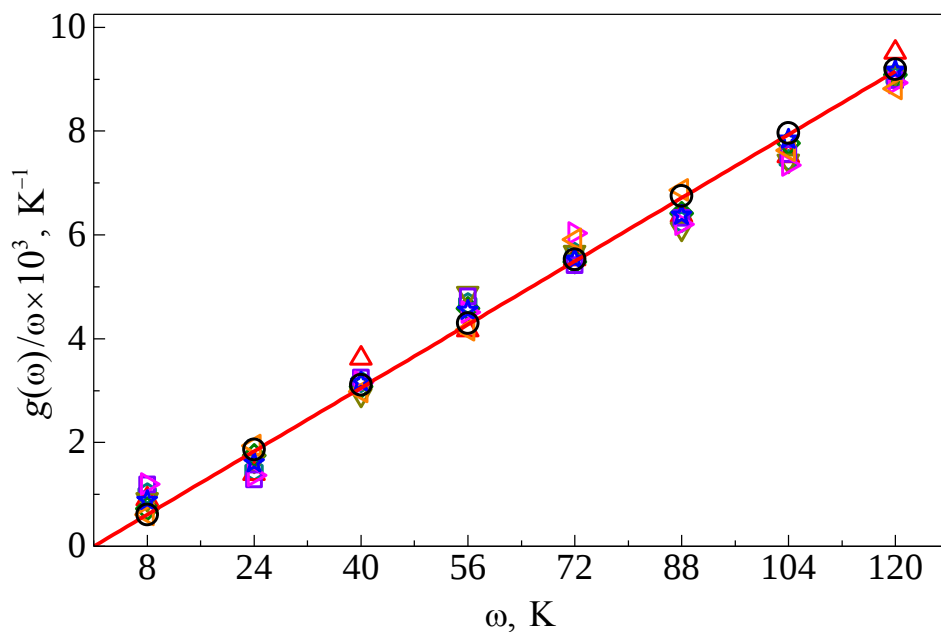


Рисунок 2.10 – Плотность фоновых состояний в координатах $g(\omega)/\omega$ от ω в интервале частот, где поведение модельного спектра $g_{md}(\omega)$ (черные кружки) удовлетворяет закону Дебая. Цветные символы – решения $g^{(k)}(\omega)$; прямая линия – описание однородной линейной функцией совокупности решений $g^{(k)}(\omega)$.

Для сравнения вычисленной плотности фоновых состояний $g(\omega)$ с плотностью состояний модельного спектра $g_{md}(\omega)$ (рисунок 2.8) на рисунке 2.11 показана разница $\Delta g(\omega)$ между ними. Хорошо видно, что плотность состояний $g(\omega)$ не имеет систематических отклонений, когда рассматривается достаточно широкий частотный интервал. При этом можно наблюдать локальные отклонения от исходного спектра $g_{md}(\omega)$, которые расположены в достаточно узком частотном

интервале. Это может быть связано с дискретностью итерационных функций, шагом по частоте и конечным набором полученных $g^{(k)}(\omega)$, и является неизбежным следствием решения обратной задачи. При значительном увеличении числа решений можно ожидать уменьшение этих неопределенностей. Протяженность частотных интервалов локальных отклонений может быть связана с шагом плотности состояний: чем меньше шаг, тем менее протяженными должны быть области локальных отклонений. В итоге, проведенные вычисления для модельного спектра $g_{\text{md}}(\omega)$ показали, что результирующее решение $g(\omega)$ расположено внутри некоторой полосы неопределенности. Среднее квадратичное (стандартное) отклонение $\sigma(g)$ вычисленной плотности состояний $g(\omega)$ от модели $g_{\text{md}}(\omega)$ равно 0,10 в интервале частот 0–608 К и 800–976 К (т.е. исключая область, где $g_{\text{md}}(\omega) = 0$). Это ~5 % от средней высоты модельной плотности состояний, которая в рассматриваемом интервале частот равна 2,04 пр. е. Стандартное отклонение $\sigma(g)$ вычислялось в соответствии с выражением:

$$\sigma(g) = \sqrt{\frac{1}{J-1} \sum_{j=1}^J |g(\omega_j) - g_{\text{md}}(\omega_j)|^2}. \quad (130)$$

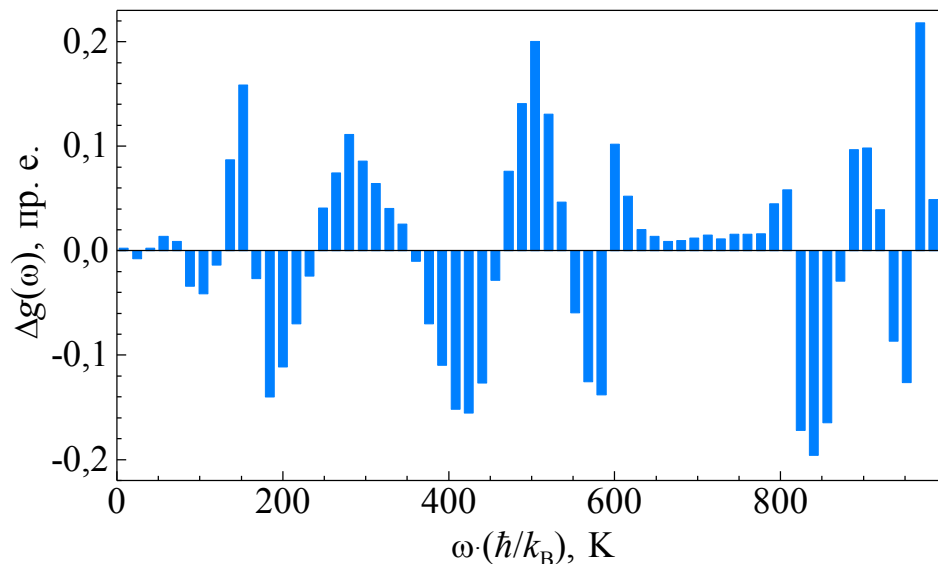


Рисунок 2.11 – Отклонение $\Delta g(\omega)$ вычисленной плотности состояний $g(\omega)$ от модельной функции $g_{\text{md}}(\omega)$. Масштаб по оси ординат на рисунках 2.8, 2.9 и 2.11 одинаковый.

Относительное среднеквадратичное (стандартное) отклонение $\sigma_r(C_V)$ теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих функциям $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$, соответствующей плотности состояний $g(\omega)$, составляет 0,3 % в интервале 6–13 К; 0,028 % в интервале 13–33 К; 0,0026 % в интервале 33–320 К. Относительное стандартное отклонение $\sigma_r(C_V)$ вычислялось по формуле:

$$\sigma_r(C_V) = \sqrt{\frac{1}{J-1} \sum_{j=1}^J \left[\frac{C_V^{(k)}(T_j) - C_V(T_j)}{C_V(T_j)} \right]^2}. \quad (131)$$

Для оценки неопределенности вычисления теплоемкости $C_V(T)$ при высоких температурах (320–1000 К), для каждого отдельного решения $g^{(k)}(\omega)$ были вычислены теплоемкости $C_V^{(k)}(T)$. Относительное среднеквадратичное отклонение $C_V^{(k)}(T)$ от $C_V(T)$ в этой области составило 0,003 %. Максимальные значения отклонения $C_V^{(k)}(T)$ от $C_V(T)$ наблюдаются в окрестности ~360 К и далее уменьшаются с ростом температуры. Максимальное отклонение расчетной теплоемкости $C_V(T)$ от исходной теплоемкости $C_{md}(T)$ наблюдалось также при 360 К и составило 0,0024 %. Это можно объяснить стремлением нормированной теплоемкости при повышении температуры к постоянному значению $3Nk_B$. Таким образом, в рамках предлагаемого подхода, исходя из низкотемпературной теплоемкости, можно получить изохорную теплоемкость при высоких температурах с высокой точностью.

Также была оценена точность вычисления характеристических температур Θ_i (52) (при $i = -2; -1; 1; 2$), связанных с моментами μ_i (51) плотности фоновых состояний $g(\omega)$. Неопределенность вычисления характеристических температур Θ_i , связанных с основными моментами модельного спектра $g_{md}(\omega)$, приведена в таблице 2.1. Из таблицы видно, что неопределенность вычисления Θ_2 в два раза больше, чем Θ_1 . Неопределенность вычисления характеристических температур, связанных с обратными моментами μ_{-1} и μ_{-2} , заметно больше, чем неопределенность вычисления Θ_1 и Θ_2 . Вычисленные обратные моменты во всех рассмотренных решениях меньше своего истинного значения.

Таблица 2.1 – Характеристические температуры Θ_i , Θ_1 , Θ_2 , Θ_{-1} и Θ_{-2} , связанные с моментами μ_1 , μ_2 , μ_{-1} и μ_{-2} функции $g(\omega)$, полученные при восстановлении модельной плотности фононных состояний

Характеристические температуры в К, отклонение расчета от модели в %

Характеристические температуры	Исходная модель $g_{\text{md}}(\omega)$	Расчетная $g(\omega)$	Отклонение расчета от модели
Θ_1	484,98	$485,01^{+0,05}_{-0,05}$	0,007
Θ_2	552,06	$552,14^{+0,12}_{-0,13}$	0,016
Θ_{-1}	333,44	$333,27^{+0}_{-0,16}$	-0,05
Θ_{-2}	252,4	$250,0^{+0}_{-2,4}$	-1,0

В процессе тестирования предлагаемого метода было замечено, что при вычислении плотности состояний, вне зависимости от начального приближения, первый момент μ_1 получаемых решений быстро сходится к своему истинному значению и практически не изменяется при дальнейшем уточнении формы $g(\omega)$ – это определяет высокую точность его вычисления. Более подробно этот факт будет рассмотрен в процессе вычисления $g(\omega)$ для Li_2MoO_4 .

2.6 Примеры вычисления плотности фононных состояний

Для демонстрации универсальности метода на различных этапах его развития проводились вычисления плотности фононных состояний $g(\omega)$ из теплоемкости для объектов различных классов, таких как металлы [170,171], оксидные монокристаллы [172,180,184,185], металлоорганические соединения [181,186–194] и другие объекты [174,182,195]. В качестве примеров далее приведены результаты вычисления плотности состояний для металла – меди [171] и молекулярных кристаллов – бета-дикетонатов металлов [181,190,191]. Оксидные монокристаллы являются объектами исследования настоящей работы и вычисления $g(\omega)$ для этих объектов в деталях приведено в следующей главе.

Плотность фононных состояний меди была восстановлена исходя из низкотемпературной теплоемкости при постоянном объеме $C_V(T)$. Исходные данные по теплоемкости $C_V(T)$ в температурном интервале 1–300 К были взяты из работы [30], в которой путем выделения электронной и ангармонической компонент из экспериментальной теплоемкости была рассчитана теплоемкость при постоянном объеме. Эти результаты получены при детальном анализе целого ряда экспериментальных данных для разных интервалов температур и рекомендованы для использования. На рисунке 2.12 показана теплоемкость $C_V(T)$ и соответствующая температура Дебая $\Theta_D(T)$, которые были использованы для нахождения $g(\omega)$ меди.

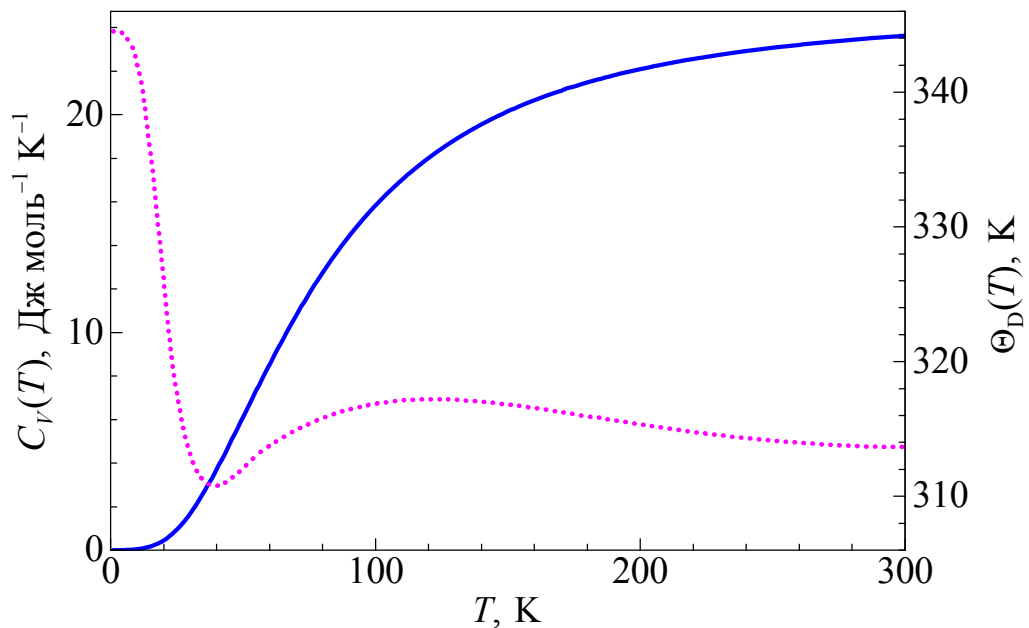


Рисунок 2.12 – Теплоемкость $C_V(T)$ (сплошная линия) и температура Дебая $\Theta_D(T)$ (точечная линия) меди по данным [30].

При расчете $g(\omega)$ меди было использовано начальное приближение, имеющее постоянную плотность мод ниже граничной частоты (107). Расчеты $g(\omega)$ были выполнены для четырех различных разрешений по частоте ($\Delta\omega = \omega_c/n$, где n принимает значения 9, 10, 11 и 12). Для каждого разрешения были вычислены

четыре спектра при вариации граничной частоты. Характерной особенностью всех 16 полученных $g(\omega)$ является наличие двух пиков. Все полученные решения были просуммированы с соответствующими весами, полученный спектр приведен на рисунке 2.13.

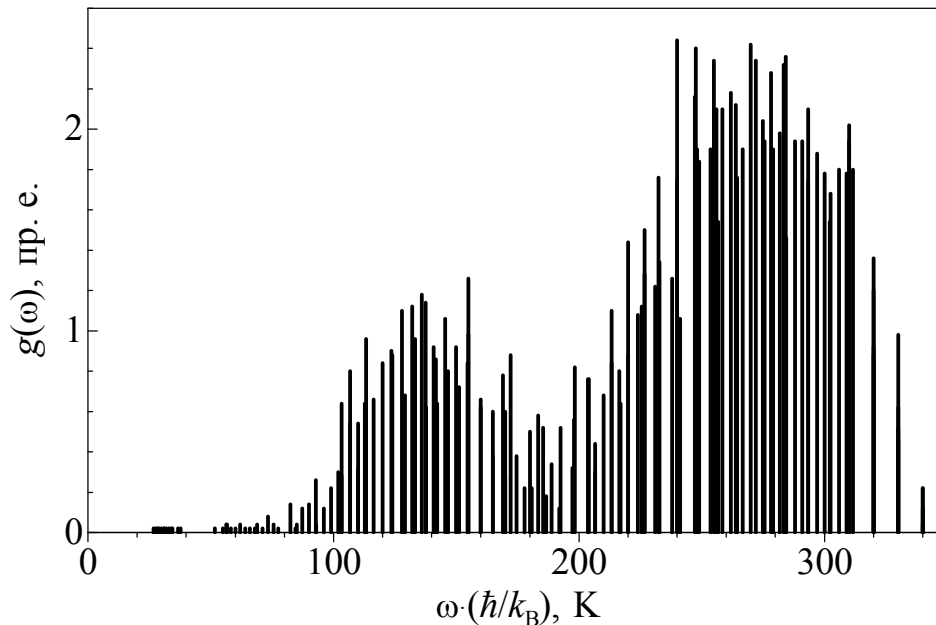


Рисунок 2.13 – Суммарный спектр эйнштейновских мод меди, полученный путем наложения всех вычисленных из теплоемкости спектров.

Для вычисления плотности состояний из спектра, приведенного на рисунке 2.13, использованы различные интервалы усреднения по частоте $\Delta\omega$. Плотность фононных состояний $g(\omega)$ определялась как сумма эйнштейновских мод, которые попали в интервал частот от ω до $\omega + \Delta\omega$. При этом, также использован сдвиг $\delta\omega$ частотного интервала усреднения $\Delta\omega$. Сдвиг $\delta\omega$ интервала усреднения изменялся, и мог быть, как меньшим $\Delta\omega$, так и равным $\Delta\omega$. Когда $\delta\omega = \Delta\omega$, то плотность состояний отображается гистограммой, ширина ступенек которой равна $\Delta\omega$. Уменьшение $\delta\omega$ приводит к сглаживанию ступенек и, тем самым, дает более плавное изменение функции $g(\omega)$. Варьируя в некоторых пределах величины $\delta\omega$ и $\Delta\omega$ можно наблюдать появление или исчезновение локальных пиков или локальных ям на разных участках частотного спектра. Такая процедура позволяет получать разные (в деталях) плотности состояний $g(\omega)$,

которые отличаются на величины, соответствующие неопределенности полученного решения. На рисунке 2.14 приведены два примера полученных плотностей $g(\omega)$ с различными значениями $\Delta\omega$ и $\delta\omega$.

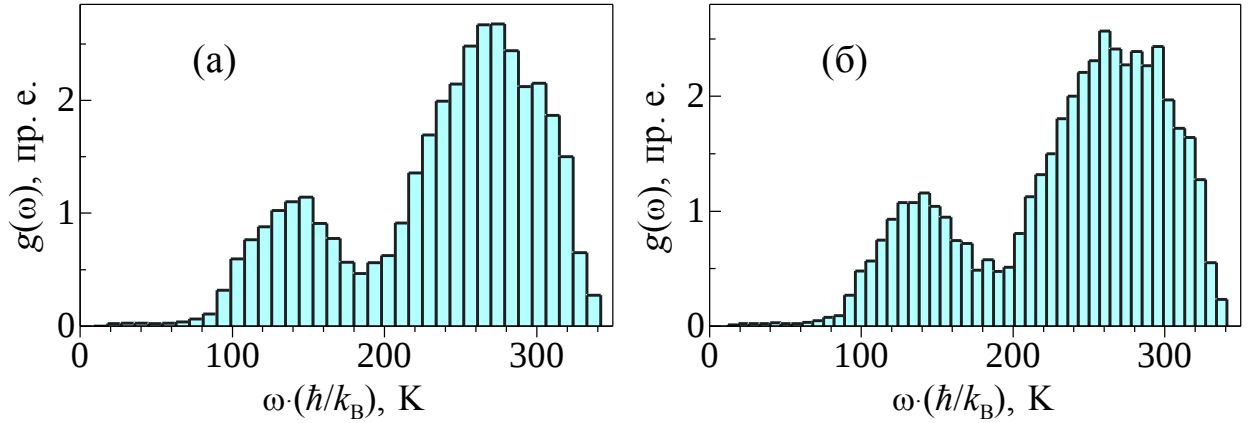


Рисунок 2.14 – Плотность фоновных состояний для меди, полученная с разными параметрами усреднения: (а) $\Delta\omega = 27$, $\delta\omega = 9$ ($n = 37$); (б) $\Delta\omega = 31$, $\delta\omega = 7$ ($n = 47$).

Вычисленная таким образом плотность фоновных состояний $g(\omega)$ меди с параметрами усреднения спектра $\Delta\omega = 35$ К и $\delta\omega = 5$ К [171], совместно с данными [196,197], приведена на рисунке 2.15. Как видно, характерные особенности спектров, полученных разными методами, совпадают. Все приведенные зависимости $g(\omega)$ имеют два хорошо выраженных пика и одинаковую, в пределах ± 10 К, граничную частоту. Однако можно видеть, что амплитуды и площади пиков $g(\omega)$ на разных частотных интервалах отличаются. Эти отличия, предположительно, могут быть связаны с использованием разных методов получения $g(\omega)$. Например, при определении $g(\omega)$ методом нейтронного рассеяния практически нет ошибок в определении энергии (частоты), однако ошибки при нахождении интенсивности (плотности) имеют место и могут обуславливаться разными факторами. В рамках методов динамики решетки неопределенности при определении $g(\omega)$ возможны как при вычислении частоты, так и при вычислении интенсивности, что связано с выбором силовых констант или параметров межатомных потенциалов, которые определяются эмпирически.

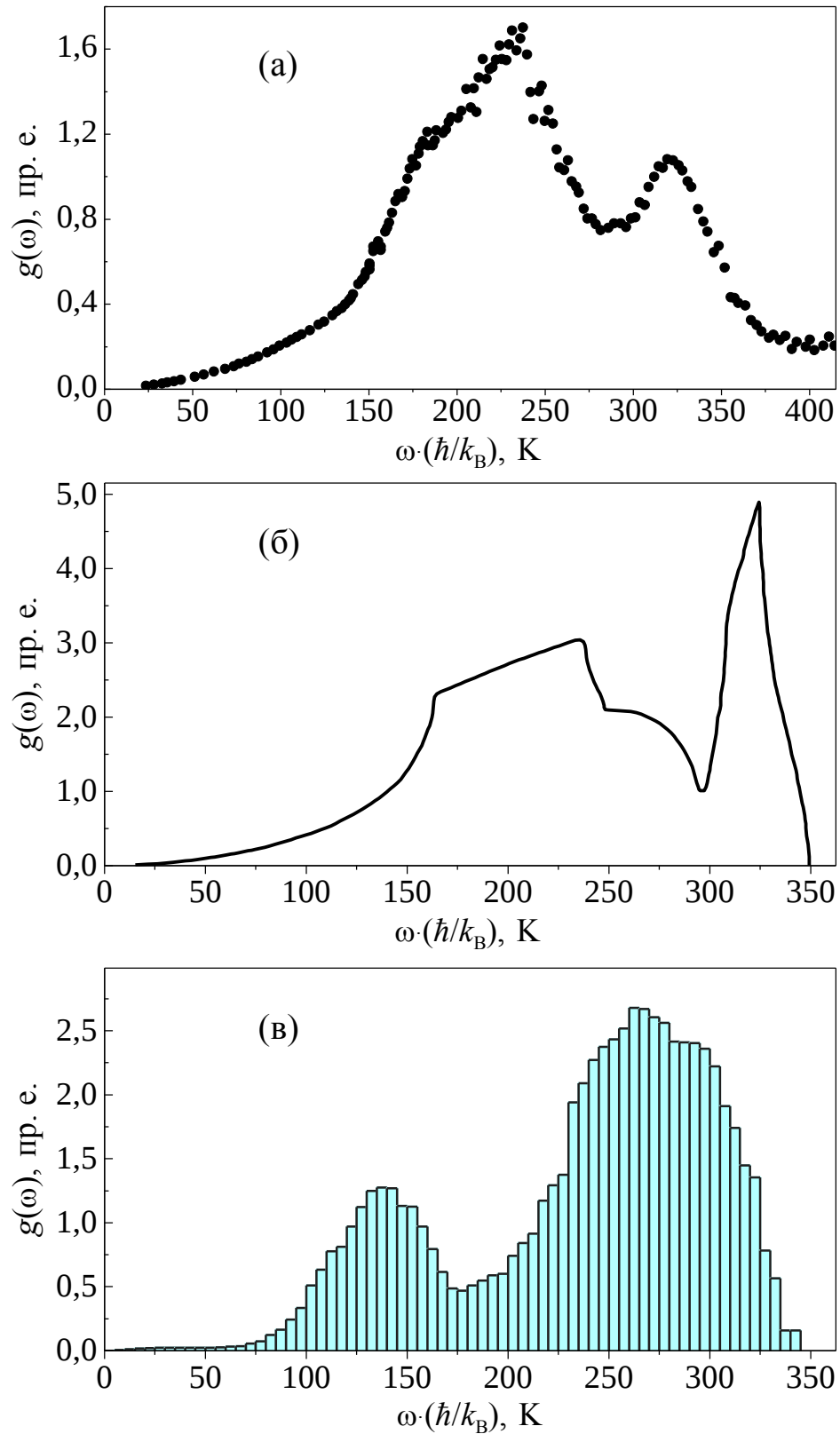


Рисунок 2.15 – Плотность фононных состояний меди: (а) – результат, полученный на основе метода неупругого рассеяния нейтронов [197], (б) – экспериментально-расчетная $g(\omega)$ [196], (в) – расчет исходя из данных о теплоемкости, полученный в ходе настоящей работы.

Кроме того, наблюдаемые отличия функций $g(\omega)$ могут обуславливаться разной степенью совершенства рассматриваемых образцов. Предлагаемый в настоящей работе метод чувствителен к характеристикам образцов, а также к точности измерения теплоемкости с учетом точности выделения ее решеточной компоненты. Например, неправильный учет вклада электронной теплоемкости при получении решеточной теплоемкости металла может существенно повлиять на соотношение площадей пиков плотности состояний.

2.6.2 Купрат иттрия

Плотность фононных состояний купрата иттрия $Y_2Cu_2O_5$ была вычислена исходя из экспериментальной теплоемкости в интервале 2–335 К [198–200]. Перед вычислением $g(\omega)$ в теплоемкости был учтен линейный ангармонический вклад, и сделана экстраполяция регулярной части теплоемкости к 0 К. В качестве нулевого приближения $g_0(\omega)$ использовалась функция с постоянной плотностью мод ниже граничной частоты ω_c . Исходя из выбранного $g_0(\omega)$ выполнено шесть ($k = 6$) независимых расчетов $g^{(k)}(\omega)$ с разным разбиением по частоте $\Delta\omega = \omega_c/n$, где n принимало значения 13 или 15 (по три расчета для каждого n). Далее, путем усреднения всех $g^{(k)}(\omega)$, получена плотность состояний $Y_2Cu_2O_5$ (рисунок 2.16). Она имеет два ярко выраженных пика и граничную частоту 660 ± 50 К [195].

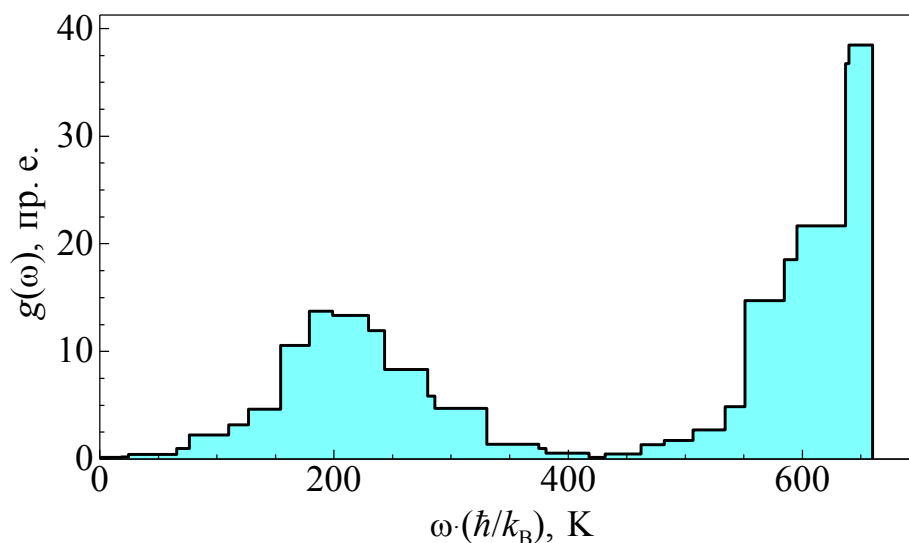


Рисунок 2.16 – Плотность фононных состояний $Y_2Cu_2O_5$.

2.6.3 Бета-дикетонаты металлов

Плотность фононных состояний бета-дикетонатов металлов – трис-ацетилацетоната рутения $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, бис-ацетилацетоната платины $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и трис-дипивалоилметаната алюминия $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ восстанавливалась исходя из экспериментальной теплоемкости в интервале 6–310 К [201–203]. Вклад ангармонической компоненты в экспериментальную теплоемкость ниже 310 К не превышает экспериментальную неопределенность. Перед вычислением $g(\omega)$ была учтена компонента теплоемкости, связанная с валентными колебаниями атомов водорода. Например, на рисунке 2.17 приведен вклад валентных колебаний атомов водорода в теплоемкость и соответствующая им плотность фононных состояний для $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Теплоемкость, свободная от вклада, связанного с валентными колебаниями атомов водорода в молекуле, использовалась для восстановления плотности состояний бета-дикетонатов, что позволило значительно понизить неопределенность получаемых решений.

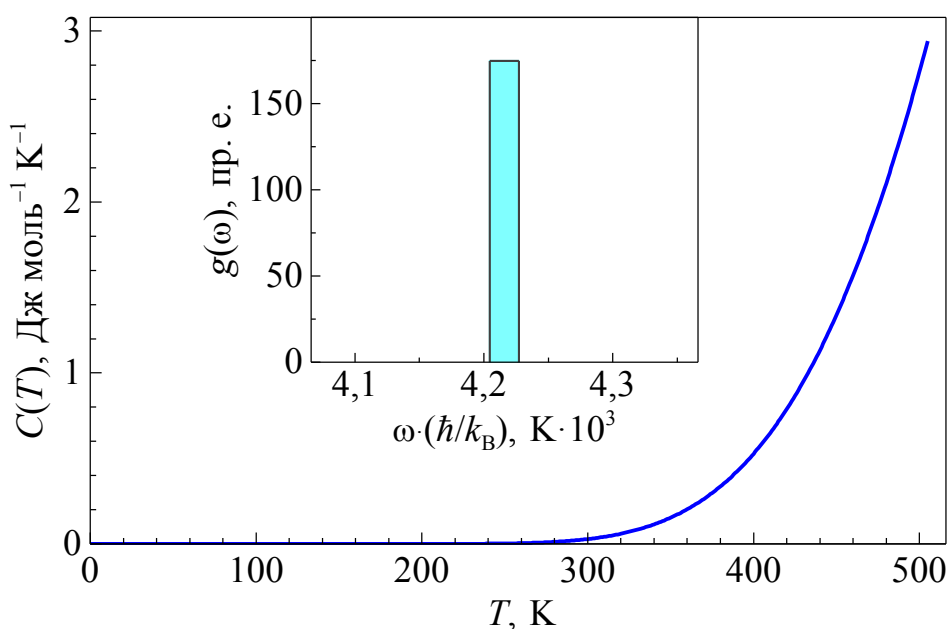


Рисунок 2.17 – Теплоемкость $C(T)$, соответствующая валентным колебаниям 21 атома водорода в молекуле $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Вставка: плотность фононных состояний, отражающая соответствующие валентные колебания атомов водорода.

В качестве нулевого приближения при расчетах для всех трех бета-дикетонатов металлов использовалась функция $g_0(\omega)$, имеющая постоянную плотность мод ниже граничной частоты ω_c . Для оценки ω_c использовалась одномерная модель Тарасова и доступные в литературе данные о спектре изоструктурных соединений [204]. Далее граничная частота уточнялась в процессе вычисления $g(\omega)$. Для $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ было получено три серии решений $g^{(k)}(\omega)$ с разным разбиением по частоте $\Delta\omega = \omega_c/n$, где n принимало значения 16, 17 и 18 (соответствующие шагу по частоте 128–144 К). Далее все полученные решения $g^{(k)}(\omega)$ были просуммированы, и на их основе была получена усредненная сглаженная плотность состояний $g(\omega)$ со сдвигом по частоте $\delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 30$ К, при этом шаг усреднения $\Delta\omega$ выбирался таким образом, чтобы полученная плотность состояний не имела пиков, локализованных на узком частотном интервале. Граничная частота составила 2315 ± 70 К. Окончательная плотность фоновых состояний с учетом валентных колебаний атомов водорода для $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ приведена на рисунке 2.18 [181].

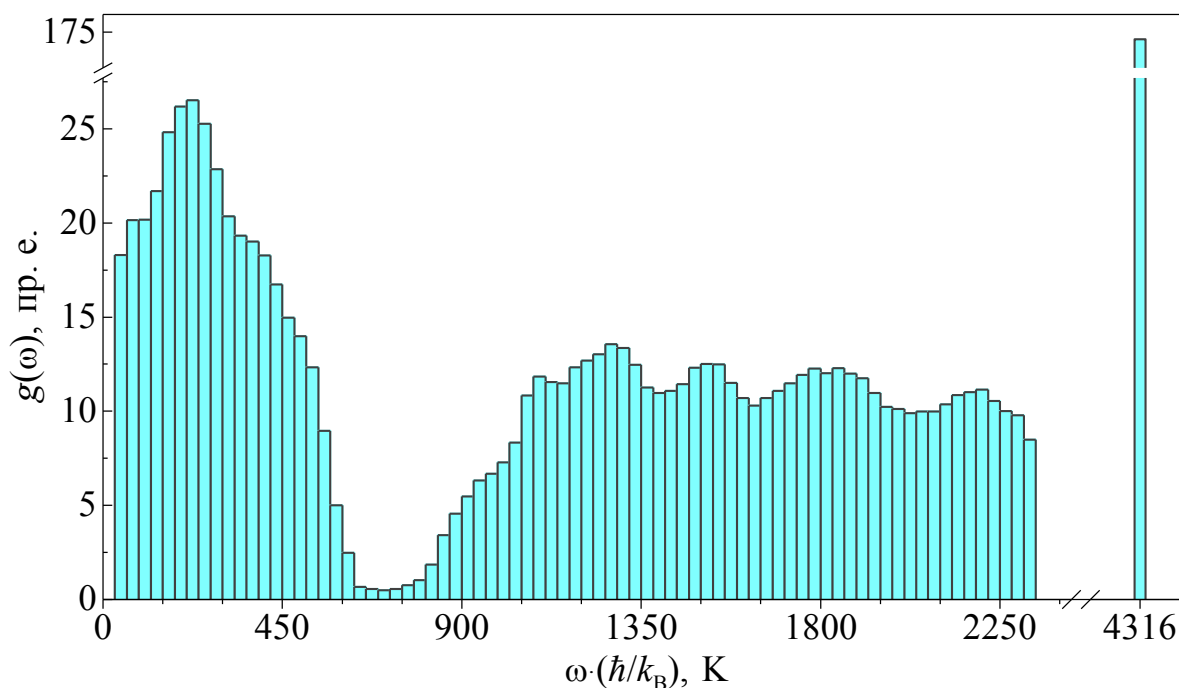


Рисунок 2.18 – Плотность фоновых состояний $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

Расчет плотности состояний $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ проводился исходя из выбранного нулевого приближения с начальным шагом по частоте 64 К, который далее уменьшался до 32 К. Так было получено шестнадцать ($k = 16$) индивидуальных расчетов плотности состояний $g^{(k)}(\omega)$ с одинаковым шагом по частоте $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 32$ К. Для $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ было выполнено восемь расчетов ($k = 8$) плотности состояний $g^{(k)}(\omega)$ с одинаковым шагом по частоте $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 64$ К. Следует отметить, что каждое решение $g^{(k)}(\omega)$ было получено независимо исходя из выбранного нулевого приближения $g_0(\omega)$ с использованием разных алгоритмов реализации итерационного процесса. Так как все решения $g^{(k)}(\omega)$ имели одинаковый шаг $\Delta\omega$, окончательная плотность фононных состояний $g(\omega)$ как $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, так и $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ была получена путем их усреднения и имела соответствующий им шаг по частоте $\Delta\omega$, граничная частота составила 2240 ± 64 К и 2368 ± 64 К соответственно. Результат вычисления плотности фононных состояний $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ с учетом валентных колебаний атомов водорода приведен на рисунках 2.19 и 2.20 соответственно [190,191].

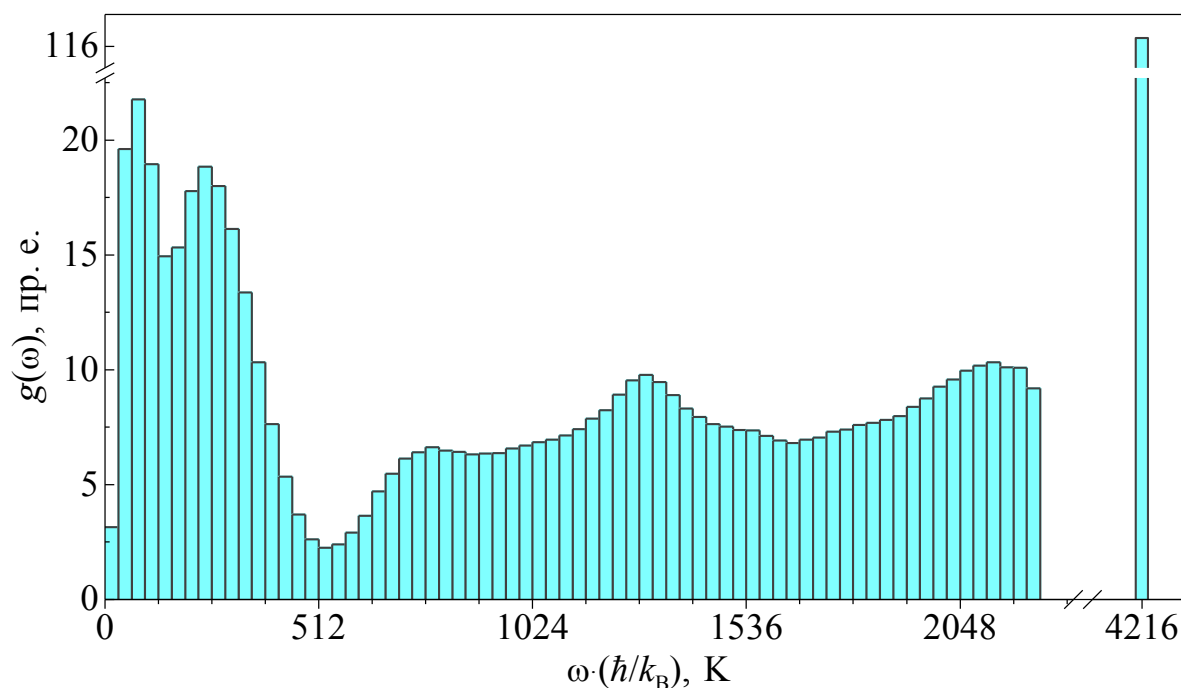


Рисунок 2.19 – Плотность фононных состояний $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

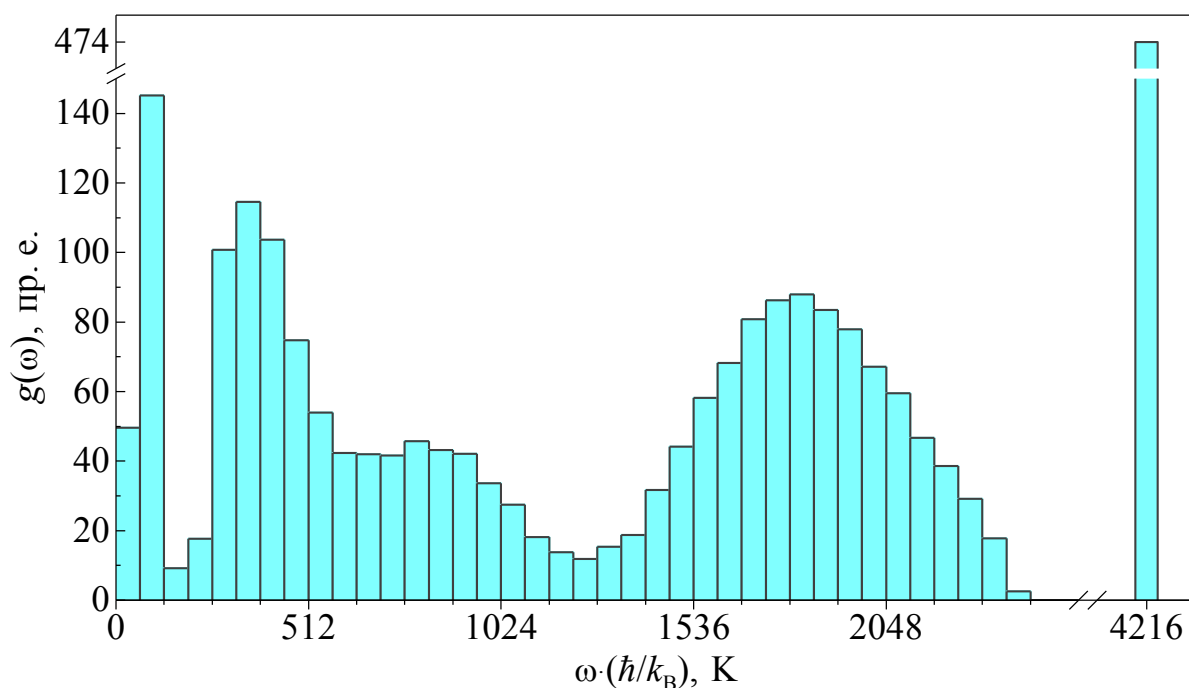


Рисунок 2.20 – Плотность фононных состояний $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$.

Плотность состояний $g(\omega)$ для всех трех соединений (рисунки 2.18–2.20) имеет две части – низкочастотную (ниже 550–650 K) и высокочастотную, которые заметно отличаются средними величинами плотности колебательных мод, далее простирается область отсутствия колебательных мод вплоть до частоты, соответствующей валентным колебаниям атомов водорода. Граничная частота высокочастотной части спектров бета-дикетонатов рутения, платины и алюминия совпадает с точностью 5–6 %. Плотности состояний $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ имеют ожидаемо одинаковую топологию, их высокочастотный участок не проявляет достоверно выделяющихся пиков. При детальном сравнении можно отметить различие в низкочастотной части спектра, где для $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ имеется два пика, тогда как для $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ один пик. Это можно объяснить слишком большим шагом 128–144 K, который использовался при восстановлении спектра $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, в то время как для вычислений спектра $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ использовался шаг 32 K. Более того, при внимательном изучении низкочастотной части спектра $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ можно увидеть плато с центром при 75–90 K, видимо, при проведении расчета с меньшим шагом здесь могла бы локализоваться вершина первого пика. В низкочастотной части спектра $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ также наблюдаются

два пика. Можно полагать, что низкочастотный пик плотности состояний (лежащий ниже 150–190 K) обуславливается межмолекулярными колебаниями в кристалле, а более высокочастотная часть $g(\omega)$ связана с внутримолекулярными колебательными модами, что согласуется с аналогичными данными для других бета-дикетонатов металлов [204,205].

2.7 Обсуждение

В ходе данной работы была проведена всесторонняя проверка работоспособности предлагаемого метода численного решения обратной задачи о восстановлении плотности фононных состояний из низкотемпературной теплоемкости. Продемонстрирована возможность вычисления зависимости $g(\omega)$ на уровне трех пиков с правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах. Показано, что неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер и в среднем увеличивается с ростом частоты. Такое увеличение неопределенности обуславливается тем, что плотность фононных состояний более «однозначно» связана с теплоемкостью при низких температурах.

В процессе вычисления плотности состояний $g(\omega)$ вне зависимости от начального приближения первый момент μ_1 получаемых решений быстро сходится к своему истинному значению и практически не изменяется при дальнейшем уточнении формы спектра $g(\omega)$. Такое стремление μ_1 к истинному значению в процессе нахождения решения определяет высокую точность его вычисления. Неопределенность вычисления более высоких моментов $g(\omega)$ увеличивается, что может быть связано с ростом неопределенности вычисления $g(\omega)$ с увеличением частоты.

Если при расчете плотности состояний модели Дебая и меди различные решения получались с разными шагами разбиения по частоте, то при вычислении $g(\omega)$ трехпикового модельного спектра получена серия решений с одинаковым шагом разбиением по частоте, но с разными алгоритмами реализации итерационного процесса. Оба подхода позволяют получить серию решений,

воспроизводимо описывающих основную форму спектра $g(\omega)$, которые отличаются лишь в деталях. Примечательно, что использование одинакового разбиения по частоте при получении серии решений значительно упрощает всю процедуру вычисления и позволяет с большей точностью определить усредненные значения спектра $g(\omega)$ и величины их неопределенностей. Использование разного шага разбиения по частоте усложняет процедуру усреднения, и на этапе получения плотности состояний по всей совокупности полученных решений может возникать ошибка, влияющая на точность определения моментов $g(\omega)$.

В рамках предлагаемого метода описание теплоемкости $C_V(T)$ при высоких температурах может быть получено с высокой точностью. При этом максимальное отклонение реализуется в некоторой области высоких температур, и далее с увеличением температуры неопределенность понижается. Это обуславливается жесткой «привязкой» функции $C_V(T)$ к экспериментальным данным при низких температурах и предельному значению закона Дюлонга и Пти при $T \rightarrow \infty$.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ВЫЧИСЛЕНИЕ НА ЕЕ ОСНОВЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В ходе данного исследования был проведен ряд экспериментов. В качестве объектов исследования рассмотрены монокристаллические образцы молибдата лития, молибдата кальция, вольфрамата бария и димолибдата натрия. Теплоемкость образцов измерялась адиабатическим методом в широком интервале низких температур. Подробное описание методики измерения теплоемкости приведено, например, в работах [5,206]. Установки для проведения экспериментов такого типа разрабатывались в ИНХ СО РАН, начиная с 1970-х годов [207,208]. Постепенно они подвергались поэтапной модернизации [16,209–211]. В настоящей работе использовалась уникальная калориметрическая установка, которая обеспечивает высокую точность получаемых данных, не уступая лучшим мировым аналогам, подробное ее описание приведено в работе [63]. Установка позволяет работать в режиме импульсного или постоянного нагрева. В данном исследовании все измерения теплоемкости проводились с применением импульсного метода нагрева.

Для измерения теплоемкости использовался калориметр из никеля с разборной крышкой [211]. Масса калориметра составляла 31,63 г, полезный объем – 12 см³. Для герметизации использовалась тефлоновая прокладка толщиной 0,04 мм и массой 3 мг. Для измерения температуры калориметра использовался платиновый термометр сопротивления марки ТСПН-3, изготовленный и проградуированный в Метрологическом криогенном центре НПО «ВНИИФТРИ». Загрузка калориметра веществом осуществлялась в вакуумном манипуляторе. Калориметр с образцом помещался в вакуумную камеру манипулятора, вакуумизировался и наполнялся теплообменным газом – гелием. Небольшое количество гелия (0,25–2,5 кПа) в калориметре необходимо для обеспечения теплообмена между образцом и калориметром при низких температурах. Далее калориметр с образцом герметизировался.

Для получения теплоемкости исследуемого образца после проведения эксперимента необходимо учитывать вклад теплоемкости пустого калориметра в общую теплоемкость. Теплоемкость пустого калориметра измерена в температурном интервале 4,5–325 К. При ее измерении пустой калориметр также помещался в вакуумный манипулятор, наполнялся теплообменным гелием до давления 0,27 кПа и герметизировался. Для сохранения одинаковой массы гелия при проведении экспериментов, в калориметр, заполненный образцом, теплообменный газ напускался под большим давлением.

Экспериментальная неопределенность, связанная со случайной ошибкой, может быть получена в любом эксперименте путем нахождения разницы между экспериментальными точками и построенной на их основе сглаженной теплоемкостью. Для определения экспериментальной неопределенности, связанной с систематической ошибкой, измеряется теплоемкость стандартного вещества – бензойной кислоты. Теплоемкость бензойной кислоты, полученная на используемой адиабатической установке, отклоняется от стандартных данных [212] на 1,0 % в интервале 6–20 К; 0,3 % в интервале 20–80 К и 0,15 % в интервале 80–273 К. Неопределенность измерения температуры, главным образом, определяется неопределенностью калибровки платинового термометра сопротивления в составе калориметрической установки и составляет 0,01 К.

3.1 Молибдат лития

3.1.1 Образец

Монокристалл Li_2MoO_4 был выращен низкоградиентным методом Чохральского. В качестве исходных реагентов использовался глубоко очищенный оксид молибдена MoO_3 (содержание основного компонента не менее 99,99 %), методика очистки которого описана в работе [213], и коммерческий особо чистый карбонат лития Li_2CO_3 (содержание основного компонента не менее 99,99 %). Синтез проводился в платиновом тигле диаметром 70 мм и высотой 130 мм в воздушной атмосфере. Тигель, заполненный смесью реагентов в

стехиометрической пропорции, устанавливался в ростовую печь установки выращивания кристаллов и разогревался со скоростью примерно 50 град/час до температуры порядка 720–725 К. В течение всего процесса выращиваемый кристалл оставался внутри тигля, а температурные градиенты были в пределах 0,05–1,0 К см⁻¹. Подробное описание процесса выращивания монокристалла молибдата лития приведено в работах [113,156,214]. В результате был получен прозрачный бесцветный монокристалл без оптических дефектов. В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН был проведен атомно-эмиссионный спектральный химический анализ (таблица 3.1), по результатам которого содержание примесей в образце не превышало 0,03 %.

Таблица 3.1 – Результаты атомно-эмиссионного спектрального химического анализа Li₂MoO₄ (н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси)

Содержание примеси в масс. %

Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси
Ag, Si, Ni, Rb	н/о ($2 \cdot 10^{-3}$)	Mg	н/о ($4 \cdot 10^{-5}$)	Cd, Ti	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)
Al, B, Co	н/о ($5 \cdot 10^{-4}$)	Na	н/о ($8 \cdot 10^{-4}$)	Ga, Ta	н/о ($1 \cdot 10^{-3}$)
Ba, Be, Cr	н/о ($1 \cdot 10^{-4}$)	Nb	н/о ($6 \cdot 10^{-5}$)	K, Mn	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)
Fe, Hf, Zr	н/о ($1 \cdot 10^{-4}$)	Pb, Re	н/о ($1 \cdot 10^{-2}$)	W	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Ca, Cu	н/о ($5 \cdot 10^{-5}$)	Sr	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	Zn	$6 \cdot 10^{-3}$

Молибдат лития принадлежит к структурному типу фенакита Be₂SiO₄, пространственная группа $R\bar{3}$. Кристаллическая структура Li₂MoO₄ представляет собой трехмерную решетку из изолированных тетраэдров MoO₄²⁻, все цепочки тетраэдров однотипны и отвечают правым поворотам в соответствии с симметрией $P3_2$. Результаты рентгеноструктурного анализа образца Li₂MoO₄ полностью соответствуют данным работы [215], а его плотность равна 3,027 г см⁻³. По данным [214,216], температура плавления образца 974 ± 2 К.

3.1.2 Измерение теплоемкости

Для экспериментального получения теплоемкости из монокристалла Li_2MoO_4 был изготовлен образец в виде полого цилиндра, фотография которого приведена на рисунке 3.1 слева. Размеры образца соответствовали внутреннему объему калориметрической ампулы, масса составляла 25,803 г, масса моля, использовавшаяся для представления теплоемкости, вычислена из химической формулы Li_2MoO_4 и равна $173,82 \text{ г моль}^{-1}$.

Молярная теплоемкость $C_p(T)$ измерена в 85 точках интервала 6–310 К [217]. Результаты приведены в таблице 3.2 и на рисунке 3.1 (справа) в координатах C/T от T . Стандартная неопределенность для температуры составила 0,01 К, относительная стандартная неопределенность для теплоемкости составила 0,01 в интервале температур 6–20 К; 0,003 при 20–80 К и 0,0015 при 80–310 К. Анализ полученных данных не указывает на существование каких-либо особенностей в поведении теплоемкости молибдата лития.

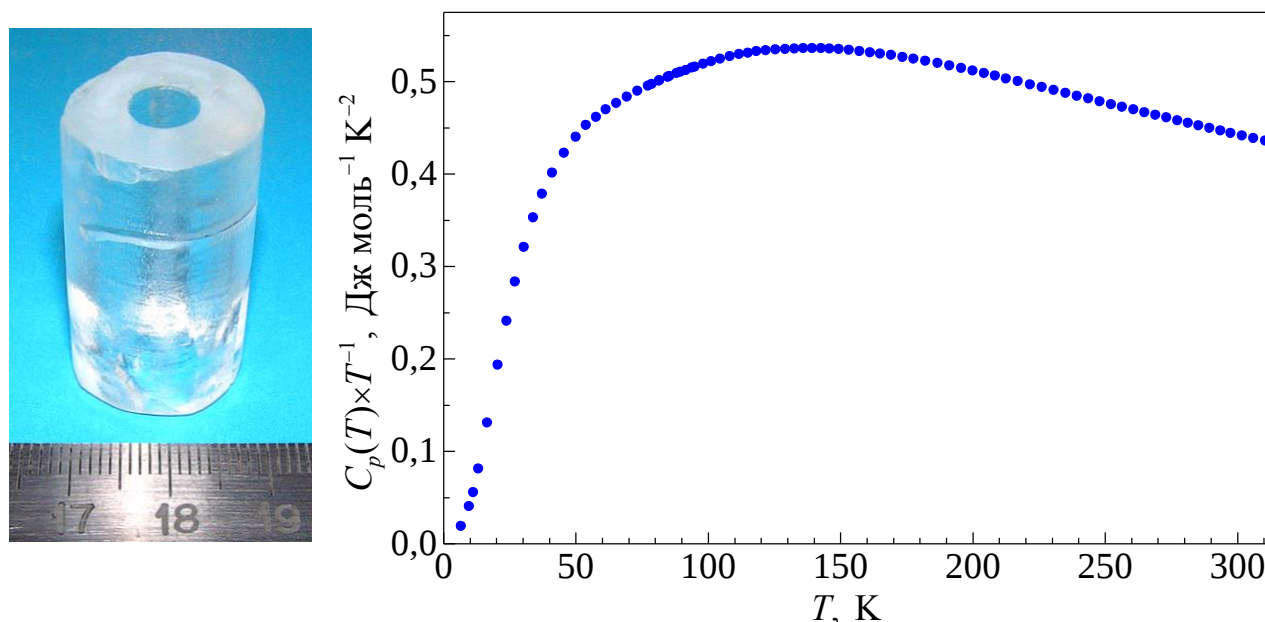


Рисунок 3.1 – Монокристаллический образец Li_2MoO_4 (слева, шкала линейки в сантиметрах) и экспериментальная теплоемкость в координатах $C_p(T)/T$ от T в температурном интервале 6–310 К (справа).

Таблица 3.2 – Экспериментальные значения теплоемкости монокристаллического образца Li_2MoO_4 (молярная масса $M = 173,82$ г моль $^{-1}$) при давлении $p = 0,1$ МПа

Температура T в К, молярная теплоемкость $C_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$

T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$
Серия 1		81,38	40,76	135,97	72,90	226,05	111,68
6,62	0,1256	85,43	43,23	139,33	74,70	230,52	113,14
9,60	0,392	89,57	45,75	142,61	76,47	234,95	114,61
11,11	0,621	93,78	48,30	145,84	78,16	239,30	115,99
13,05	1,062	Серия 2		149,27	79,90	243,62	117,34
16,49	2,162	78,72	39,14	153,15	81,84	247,92	118,65
20,39	3,948	81,50	40,86	157,21	83,80	252,18	119,95
23,78	5,736	84,63	42,75	161,15	85,67	256,41	121,21
26,97	7,647	88,07	44,85	165,02	87,50	260,65	122,44
30,37	9,747	91,57	46,94	169,08	89,41	264,84	123,63
33,84	11,95	94,91	48,98	173,37	91,31	269,00	124,79
37,22	14,09	98,12	50,96	177,62	93,22	273,12	125,92
40,95	16,43	101,21	52,85	182,03	95,12	277,20	127,03
45,39	19,19	104,56	54,85	186,61	97,05	281,23	128,10
49,91	21,97	108,15	57,07	191,11	98,90	285,23	129,13
53,80	24,37	111,62	59,13	195,54	100,63	289,46	130,20
57,56	26,59	114,98	61,09	199,88	102,34	293,55	131,22
61,28	28,81	118,25	63,01	204,13	103,94	297,43	132,17
65,19	31,08	121,73	64,99	208,36	105,50	301,65	133,19
69,28	33,51	125,43	67,08	212,56	107,03	306,06	134,28
73,23	35,87	129,04	69,09	216,94	108,58	310,42	135,34
77,29	38,31	132,55	71,03	221,53	110,13	–	–

3.1.3 Описание теплоемкости вблизи нуля температур

Экспериментальные данные по теплоемкости молибдата лития не указывают на то, что последние экспериментальные точки лежат в области справедливости закона Дебая, когда теплоемкость описывается кубической зависимостью от температуры. Однако приближение к континуальному поведению просматривается, т.к. отклонение экспериментальных точек от модели Дебая систематически понижается с понижением температуры. Для выяснения характера поведения теплоемкости при низких температурах, она была представлена в виде степенной функции (43). Исходя из экспериментальных точек, в соответствии с выражением (45) была вычислена функция $\alpha(T)$ (рисунок 3.2, кружки). Как видно, в интервале 6–16 К величина степени нарастания теплоемкости превышает значение три, что свидетельствует о наличии низкочастотного пика в плотности фононных состояний.

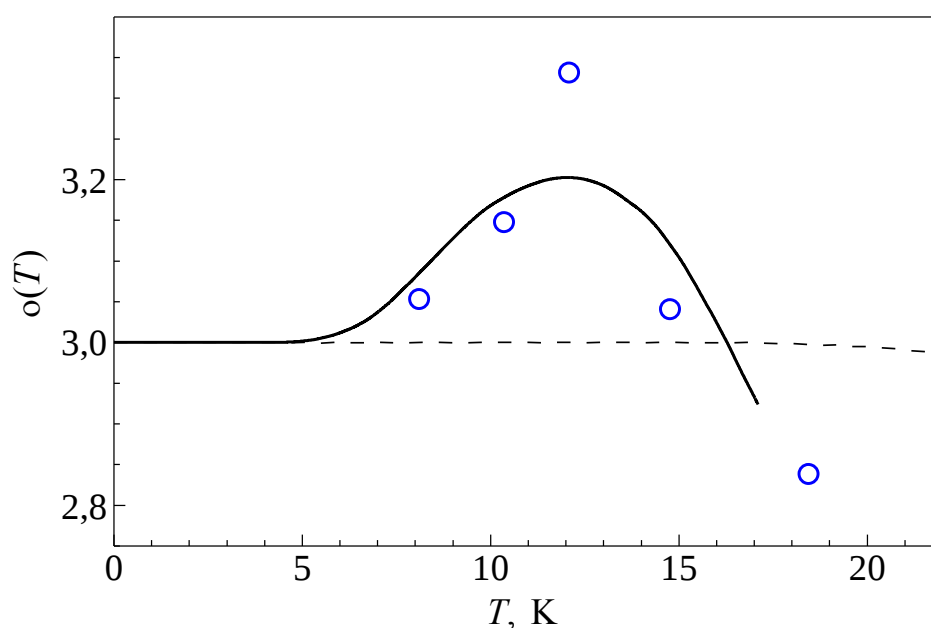


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость $\alpha(T)$, характеризующая степень нарастания теплоемкости Li_2MoO_4 : кружки – расчет на основе экспериментальных значений; сплошная линия – расчет на основе описания теплоемкости уравнением (132). Пунктирная линия – $\alpha(T)$ для модели Дебая при $\Theta_D(0) = 316,15$ К.

Для описания теплоемкости Li_2MoO_4 вблизи нуля она может быть представлена в виде суммы теплоемкостей модели Дебая $C_D(T)$ и модели Эйнштейна $C_E(T)$, последняя позволит корректно учесть вклад низкочастотного пика плотности фононных состояний. При этом предполагается, что ниже 6 К теплоемкость исследуемого объекта не имеет аномальных вкладов. Таким образом, для экстраполяции теплоемкости к нулю температур использовалось уравнение [217,218]:

$$C_p(T) = (1 - \eta) \cdot C_D(T) + \eta \cdot C_E(T), \quad (132)$$

где η – параметр, отражающий долю колебательных мод теплоемкости Эйнштейна. Теплоемкость модели Дебая $C_D(T)$ вычислялась в соответствии с выражением (29), которое получается путем разложения выражения (27) по малому параметру $T/\Theta_D \ll 1$ с учетом первых двух членов. Это расширяет область применимости (132) по сравнению с использованием уравнения (30) для вычисления $C_D(T)$. Теплоемкость модели Эйнштейна $C_E(T)$ вычислялась в соответствии с выражением (23). В итоге использование уравнения (132) позволяет более достоверно экстраполировать данные о теплоемкости к нулю температур, когда экспериментальные точки неудовлетворительно описываются уравнением (30).

Уравнение (132) преобразуется к виду:

$$\frac{C_p}{C_D} - 1 = \eta \cdot \left(\frac{C_E}{C_D} - 1 \right) \quad (133)$$

и после замены переменных:

$$\begin{aligned} Y(\theta_D) &= \frac{C_p(T)}{C_D(T)} - 1; \\ X(\theta_D, \theta_E) &= \frac{C_E(T)}{C_D(T)} - 1 \end{aligned} \quad (134)$$

превращается в однородное линейное уравнение:

$$Y(\theta_D) = \eta X(\theta_D, \theta_E), \quad (135)$$

в котором переменные X и Y зависят от двух неизвестных параметров θ_D и θ_E .

Если уравнение (132) описывает экспериментальные точки ниже некоторой температуры T_0 , то в координатах $Y(X)$ будет наблюдаться прямая в пределах

экспериментальной неопределенности. Анализ результатов указывает на возможность описания экспериментальной теплоемкости уравнением (132) ниже $T_0 \approx 17$ К. Наилучшее описание в этой области было достигнуто при параметрах $\theta_D = 314,8$ К и $\theta_E = 93$ К (рисунок 3.3). Эти параметры соответствуют минимуму суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от уравнения прямой (135). Тангенс угла наклона прямой (135) определяет величину $\eta = 0,0127$. Таким образом, было получено описание экспериментальной теплоемкости Li_2MoO_4 ниже температуры $T_0 \approx 17$ К.

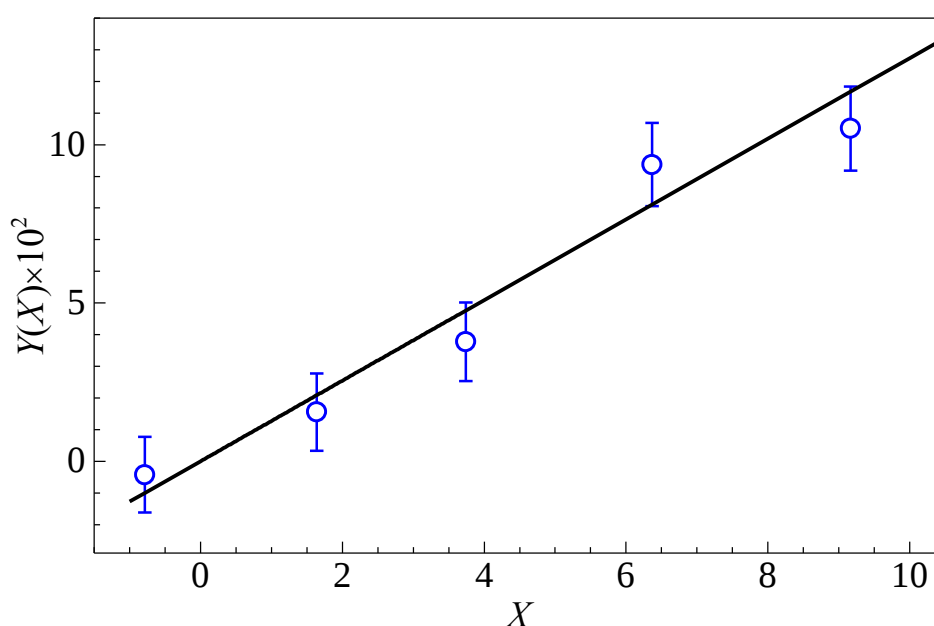


Рисунок 3.3 – Теплоемкость Li_2MoO_4 в координатах $Y(X)$ в интервале 0–17 К: кружки – экспериментальные значения, вертикальные линии отражают их неопределенность; прямая линия – описание экспериментальных данных уравнением (135) с параметрами $\theta_D = 314,8$ К, $\theta_E = 93$ К и $\eta = 0,0127$.

Следует обратить внимание на то, что варьируемый параметр θ_D в уравнении (29) связан с описанием дебаевской компоненты спектра с весовым коэффициентом $(1 - \eta)$, и не равен истинной характеристической температуре Дебая $\Theta_D(0)$ при нуле К. Для вычисления $\Theta_D(0)$ было рассмотрено полученное описание теплоемкости $C_p(T)$ в области справедливости закона Дебая (при $T \rightarrow 0$). В этом случае все колебательные моды переходят в акустические колебания, а

Эйнштейновский вклад становится исчезающе малым, следовательно, в уравнении (132) остается только первое слагаемое. В уравнении (29) в области справедливости закона Дебая также остается только первое слагаемое. Подстановка (29) в (132) с учетом сказанного даст равенство, которое совместно с выражением (31), описывающим закон Дебая, образует систему двух уравнений:

$$\begin{cases} \frac{C_p(T)}{3Rn} = (1-\eta) \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3; \\ \frac{C_p(T)}{3Rn} = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D(0)} \right)^3. \end{cases} \quad (136)$$

Решение системы (136) относительно $\Theta_D(0)$ связывает температуру Дебая при нуле с соответствующим параметром θ_D :

$$\Theta_D(0) = \frac{\theta_D}{\sqrt[3]{1-\eta}}. \quad (137)$$

Вычисленное значение $\Theta_D(0)$ для молибдата лития составило $316,1 \pm 2,0$ К.

Описание экспериментальной теплоемкости Li_2MoO_4 уравнением (132) (сплошная линия), а также теплоемкость модели Дебая при $\Theta_D(0) = 316,1$ К (пунктирная линия) приведены на рисунке 3.4 в координатах C/T от T^2 . Рисунки 3.2–3.4 демонстрируют хорошее согласие эксперимента и его описания с помощью комбинации моделей Дебая и Эйнштейна [217].

На основе сглаженной теплоемкости была вычислена зависимость $\rho(T)$ (рисунок 3.2, сплошная линия). Для модели Дебая область справедливости закона Дебая простирается до температуры 15–20 К, однако в поведении $\rho(T)$ молибдата лития наблюдается пик в окрестности 12 К. Это указывает на наличие низкочастотного пика в плотности фононных состояний, который реализуется на фоне акустического крыла $g(\omega)$ (где $g(\omega) \sim \omega^2$) и в соответствии с проведенными расчетами имеет максимум при частоте $\omega = 93$ К. Низкочастотный пик в плотности состояний свидетельствует о том, что имеется характерная энергия рассеяния фононов на регулярных фрагментах структуры данного соединения.

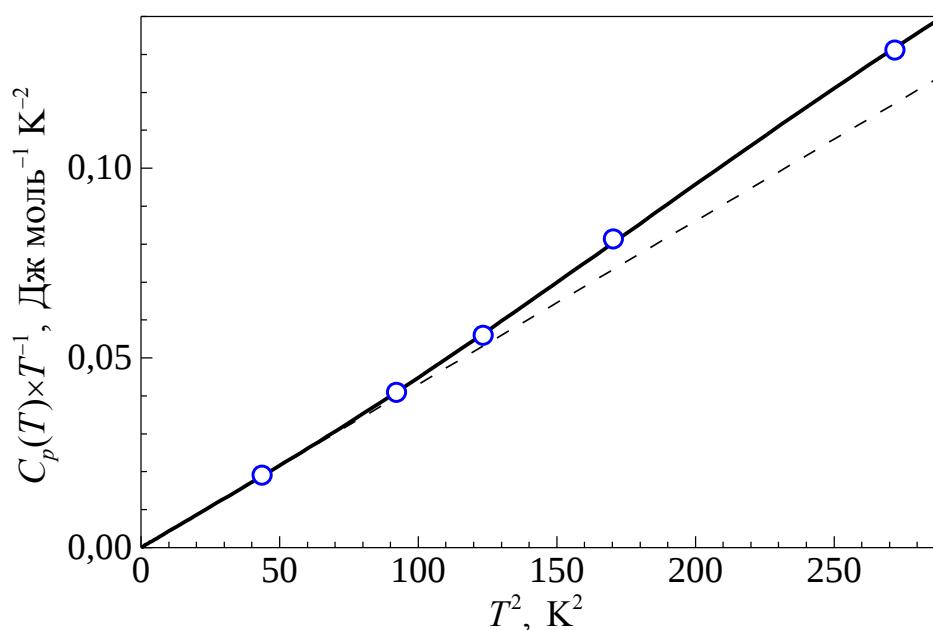


Рисунок 3.4 – Теплоемкость Li_2MoO_4 в координатах $C_p(T)/T$ от T^2 : кружки – экспериментальные значения; сплошная линия – описание уравнением (132) с параметрами $\theta_D = 314,5$ К, $\theta_E = 93$ К и $\eta = 0,0127$. Пунктирная прямая линия – теплоемкость модели Дебая при $\Theta_D(0) = 316,1$ К.

3.1.4 Плотность фононных состояний

Вычисление плотности фононных состояний молибдата лития было выполнено развиваемым в работе методом на основе полученной экспериментально низкотемпературной теплоемкости. На первом этапе вычисления сначала оценивалась граничная частота $g(\omega)$, а затем выбиралась функция нулевого приближения $g_0(\omega)$. Для оценки граничной частоты были использованы модель Дебая $g_D(\omega)$ и, имеющая постоянную плотность колебательных мод ниже граничной частоты, одномерная модель Тарасова $g_T(\omega)$. На рисунке 3.5 приведены зависимости характеристических температур $\Theta_D(T)$ и $\Theta_T(T)$, вычисленные из экспериментальных значений $C_p(T)$. Характеристические температуры $\Theta_D(T)$ и $\Theta_T(T)$ в интервале 150–250 К (выше 250 К предполагается наличие существенного вклада ангармонической компоненты в теплоемкости) изменяются на 76 К и 8 К соответственно. Таким образом, модель Тарасова дает более адекватное описание теплоемкости, о чем свидетельствует на порядок более

слабое изменение значений характеристической температуры $\Theta_T(T)$ по сравнению с $\Theta_D(T)$. В силу сказанного, в качестве граничной частоты ω_c на начальном этапе расчета было выбрано полученное в рамках модели Тарасова значение $\omega_c \cdot (\hbar/k_B) = 1050$ К. В качестве нулевого приближения также была использована одномерная функция Тарасова (107).

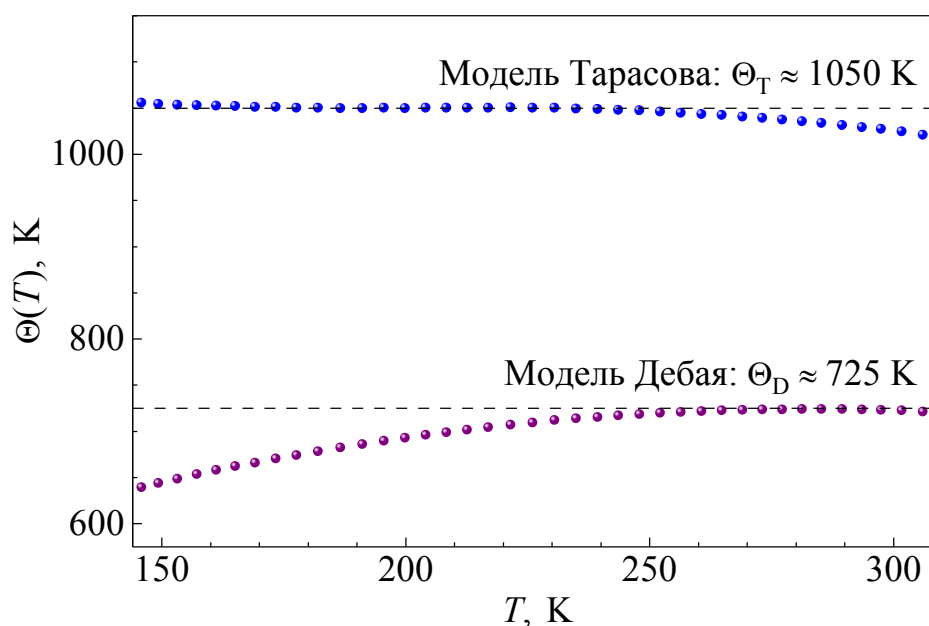


Рисунок 3.5 – Зависимости характеристических температур $\Theta_D(T)$ и $\Theta_T(T)$ от температуры, полученные для Li_2MoO_4 из экспериментальной теплоемкости в рамках моделей Дебая и Тарасова соответственно. Пунктирная линия – предполагаемая оценка температуры Дебая и Тарасова при $T \rightarrow \infty$.

Для уточнения граничной частоты плотности фононных состояний Li_2MoO_4 был проведен ряд расчетов с разным шагом по частоте. Сначала шаг составлял $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 128$ К. При вычислении спектра $g(\omega)$ граничная частота не фиксировалась, и в рамках итерационного процесса фононные моды могли перемещаться в область частот как больше, так и меньше 1050 К, если это приводило к более точному описанию экспериментальной теплоемкости. В этом случае можно было наблюдать тенденцию либо к увеличению, либо к уменьшению ω_c . Так была локализована граничная частота с точностью до выбранного шага $\Delta\omega$. Далее, для уточнения граничной частоты плотности

состояний, шаг $\Delta\omega$ последовательно уменьшался в два раза. При величине шага 32 К полученное значение граничной частоты ω_c составило 1328 ± 32 К. В дальнейших расчетах все решения находились в области частот, которая ограничена сверху значением ω_c с учетом верхней границы ее неопределенности.

Область температур, в которой использовалась экспериментальная теплоемкость для расчета $g(\omega)$, ограничена сверху значимым отличием $C_p(T)$ от $C_v(T)$. Зависимости $\Theta_D(T)$ и $\Theta_T(T)$, вычисленные для $C_v(T)$ при $T \rightarrow \infty$ всегда стремятся к постоянному значению. Как следует из рисунка 3.5, понижение $\Theta_T(T)$, а также резкое прекращение роста с последующим понижением $\Theta_D(T)$ при температурах выше ~ 250 К указывает на наличие ангармонической компоненты в теплоемкости Li_2MoO_4 . На начальном этапе вычисления плотности фоновых состояний $g(\omega)$ была использована теплоемкость в температурной области ниже 250 К. Далее, в процессе проведения расчетов, эта область уточнялась. Критерием границы соответствия изобарной и изохорной теплоемкостей была температура, при которой экспериментальная теплоемкость Li_2MoO_4 начинала систематически отклоняться вверх от теплоемкости, вычисленной на основе восстанавливаемой $g(\omega)$, и величина этого отклонения увеличивалась с ростом температуры. Так был определен температурный интервал 6–170 К для значений $C_p(T)$, которые использовались для восстановления плотности состояний молибдата лития.

Далее с использованием выбранных параметров был проведен ряд расчетов плотности состояний Li_2MoO_4 . При этом последовательно использовались шаги разбиения по частоте $\Delta\omega$ равные 64 К, 32 К и 16 К. Таким образом, начиная всякий раз от выбранного нулевого приближения, был получен ряд решений с разрешением $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 16$ К. Всего было сделано десять различных расчетов плотности состояний $g^{(k)}(\omega)$, которые отличались алгоритмами реализации итерационного процесса. Реализация разных алгоритмов осуществлялась с использованием итерационных функций двух типов (рисунок 2.4) и с варьированием числа колебательных мод в отдельно взятой итерационной функции. Окончательная плотность фоновых состояний для Li_2MoO_4 была

получена путем усреднения расчетов $g^{(k)}(\omega)$. Она имеет три характерных пика, между высокочастотным пиком и низкочастотной частью спектра $g(\omega)$ отсутствуют фоновные моды в достаточно широкой полосе частот. Результат приведен на рисунке 3.6, число колебательных мод в $g(\omega)$ нормировано на $3Rn$.

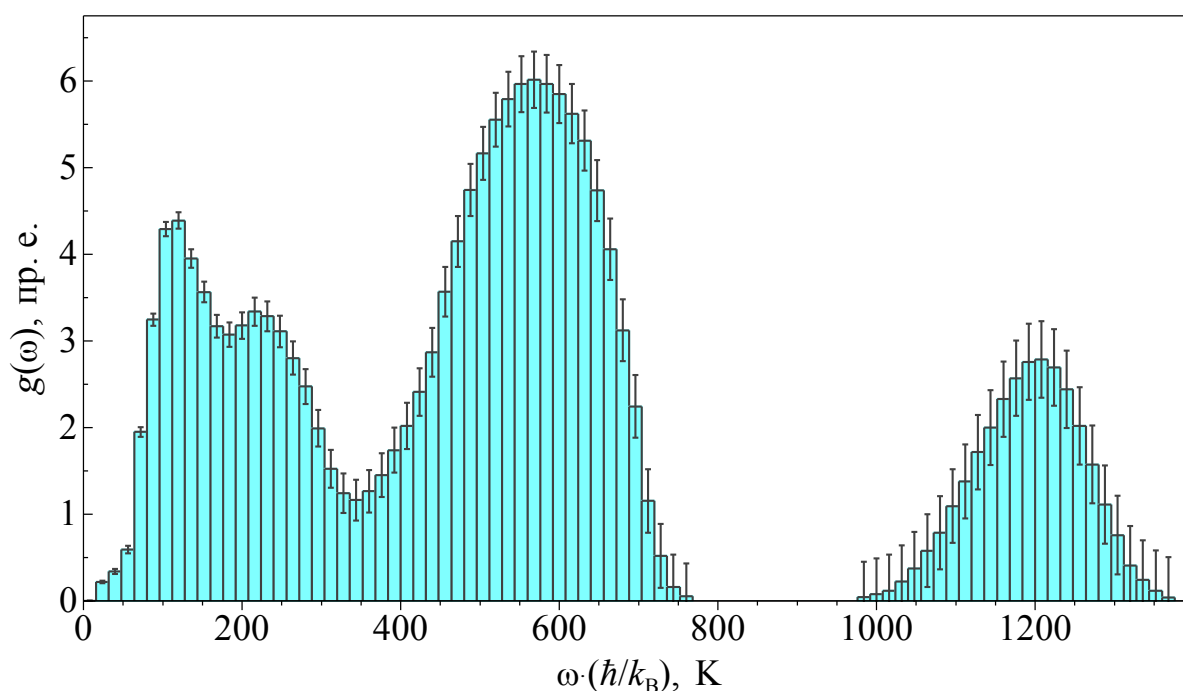


Рисунок 3.6 – Плотность фоновных состояний Li_2MoO_4 (гистограмма), вычисленная на основе экспериментальных данных о теплоемкости, вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений.

Было сделано сравнение характеристик полученной плотности фоновных состояний Li_2MoO_4 с результатами инфракрасной и рамановской спектроскопии [219,220], которые указывают на отсутствие колебательных мод в диапазоне 700–1150 К. Граничная частота спектра определяется колебаниями самых жестких связей в кристалле (в данном случае валентными колебаниями связей Mo–O), которые по данным [219,220] относятся к диапазону частот 1150–1350 К. Эти характеристики спектра очень хорошо согласуются с результатами расчета плотности фоновных состояний Li_2MoO_4 в рамках настоящей работы.

3.1.5 Неопределенность вычисления плотности состояний

Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ всех вычисленных плотностей состояний $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояния $g(\omega)$ показаны на рисунке 3.7. Можно наблюдать, что неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер и в среднем увеличивается с ростом частоты. Такое поведение является характерным и соответствует результатам, полученным ранее для модельной плотности состояний.

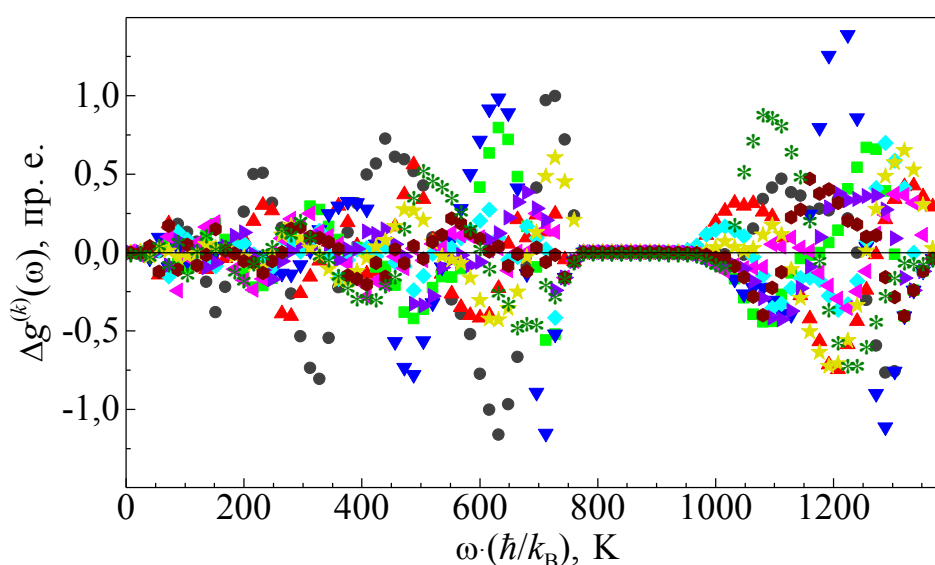


Рисунок 3.7 – Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ ряда решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной $g(\omega)$, где k – номер расчета (от 1 до 10). Разные символы соответствуют различным расчетам. Масштаб шкалы по оси ординат на рисунках 3.6 и 3.7 одинаковый.

Особенность решения рассматриваемой обратной задачи состоит в том, что она не имеет одного однозначно определяемого решения. Это обуславливается не только спецификой обратной задачи, но и неопределенностью, с которой известна исходная зависимость теплоемкости от температуры. В результате полученный набор решений для функции $g(\omega)$ располагается в некоторой полосе, обуславливающей неоднозначность получаемых решений.

Более точно спектр $g(\omega)$ может быть определен, если его связать с максимумом плотности вероятности различных решений $g^{(k)}(\omega)$. Было определено количество решений, которое попадает в каждый выбранный интервал $\delta g(\omega)$,

удаленный от среднего значения плотности состояний $g(\omega)$ на величину $\Delta g(\omega)$. Для выбранных интервалов $\delta g(\omega)$ была рассчитана плотность различных решений $P(\Delta g)$ в зависимости от удаленности $\Delta g(\omega)$ от среднего значения $g(\omega)$. Плотность различных решений $P(\Delta g)$ вычислялась отдельно для трех локализованных по частоте пиков. Результаты представлены на рисунке 3.8. Как видно из рисунка, максимальное количество решений (максимальная вероятность) консолидируется вблизи полученного среднего значения $g(\omega)$. Каждое решение $g^{(k)}(\omega)$ из всей совокупности полученных решений содержит случайную компоненту, которая при усреднении значительно подавляется, и распределение вероятности $P(\Delta g)$, связанное с этой случайной компонентой, должно описываться распределением Гаусса. Рисунок 3.8 демонстрирует хорошее соответствие приведенных гистограмм с распределением Гаусса. Это подтверждает случайный характер локальных особенностей различных решений, получаемых в рамках реализации разных алгоритмов итерационных процессов, и позволяет в конечном итоге более точно определить функцию $g(\omega)$.

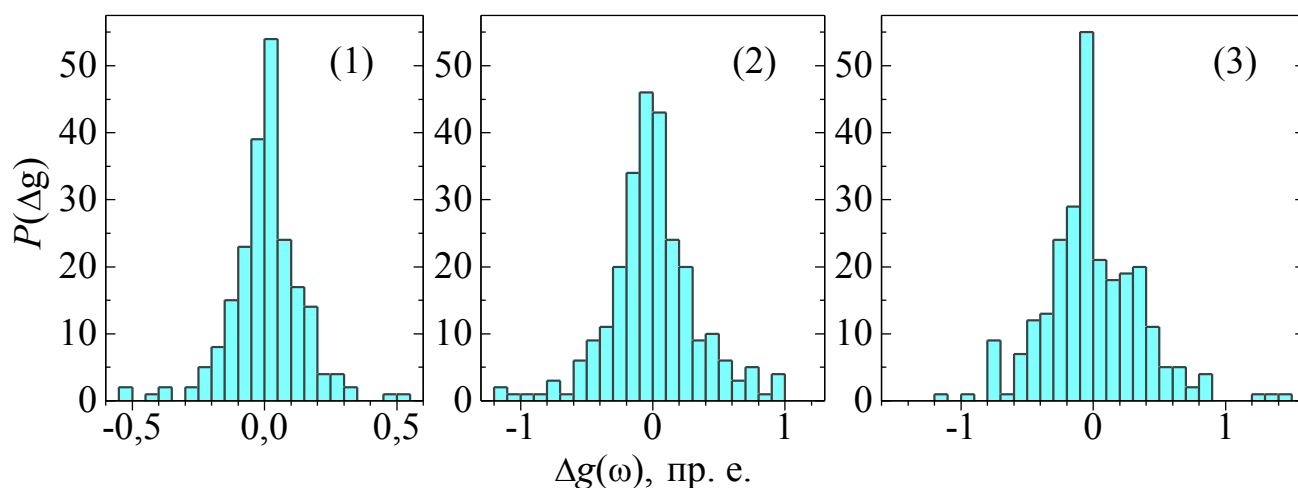


Рисунок 3.8 – Плотность вероятности $P(\Delta g)$ различных решений $g^{(k)}(\omega)$ при удалении от наиболее вероятного решения $g(\omega)$, полученного путем усреднения: (1) – расчет для интервала частот 0–350 К (первый пик в $g(\omega)$) с шагом усреднения $\delta g(\omega) = 0,05$; (2) – расчет для интервала 350–760 К (второй пик) с $\delta g(\omega) = 0,1$; (3) – расчет для интервала 970–1360 К (третий пик) с $\delta g(\omega) = 0,1$. Масштаб величин по оси абсцисс совпадает с масштабом величин по оси ординат на рисунках 3.6 и 3.7.

Наличие случайной ошибки, которая неизбежно присутствует в экспериментальных данных по теплоемкости, не исключает восстановление основных черт плотности состояний, возрастает лишь неопределенность вычисления $g(\omega)$. Во время восстановления $g(\omega)$ соответствие теплоемкостей контролируется суммой квадратов отклонений с учетом заданного веса экспериментальных точек. Это говорит о том, что выбираемое решение должно наилучшим образом описывать экспериментальные точки, а значит, является сглаженной функцией теплоемкости. Таким образом, случайная ошибка в теплоемкости не должна изменять форму спектра. Однако систематическая ошибка в теплоемкости может привести к изменению формы спектра. Сказанное определяет высокие требования к точности измерения теплоемкости.

Было сделано сравнение относительной неопределенности δ вычисления плотности состояний для модели и для Li_2MoO_4 , которая вычислялась по формуле:

$$\delta = \langle \Delta g(\omega) \rangle / \langle g(\omega) \rangle, \quad (138)$$

где $\langle \Delta g(\omega) \rangle$ – средняя величина отклонений полученных решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояний $g(\omega)$;

$\langle g(\omega) \rangle$ – средняя амплитуда спектра $g(\omega)$.

Величина δ составила 0,07 для модели и 0,13 для Li_2MoO_4 . Неопределенность вычисления $g(\omega)$ для модели меньше, чем для реального объекта, что и ожидалось. Это может объясняться тем, что к неопределенности, которая связана со спецификой решения обратной задачи, добавляется неопределенность исходных данных по теплоемкости.

Для оценки неопределенности соответствующей спектру $g(\omega)$ теплоемкости $C_V(T)$ были вычислены соответствующие отдельным расчетам $g^{(k)}(\omega)$ теплоемкости $C_V^{(k)}(T)$. Относительные отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ всех вычисленных теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$ от теплоемкости $C_V(T)$ разделены на три температурных интервала и приведены на рисунке 3.9.

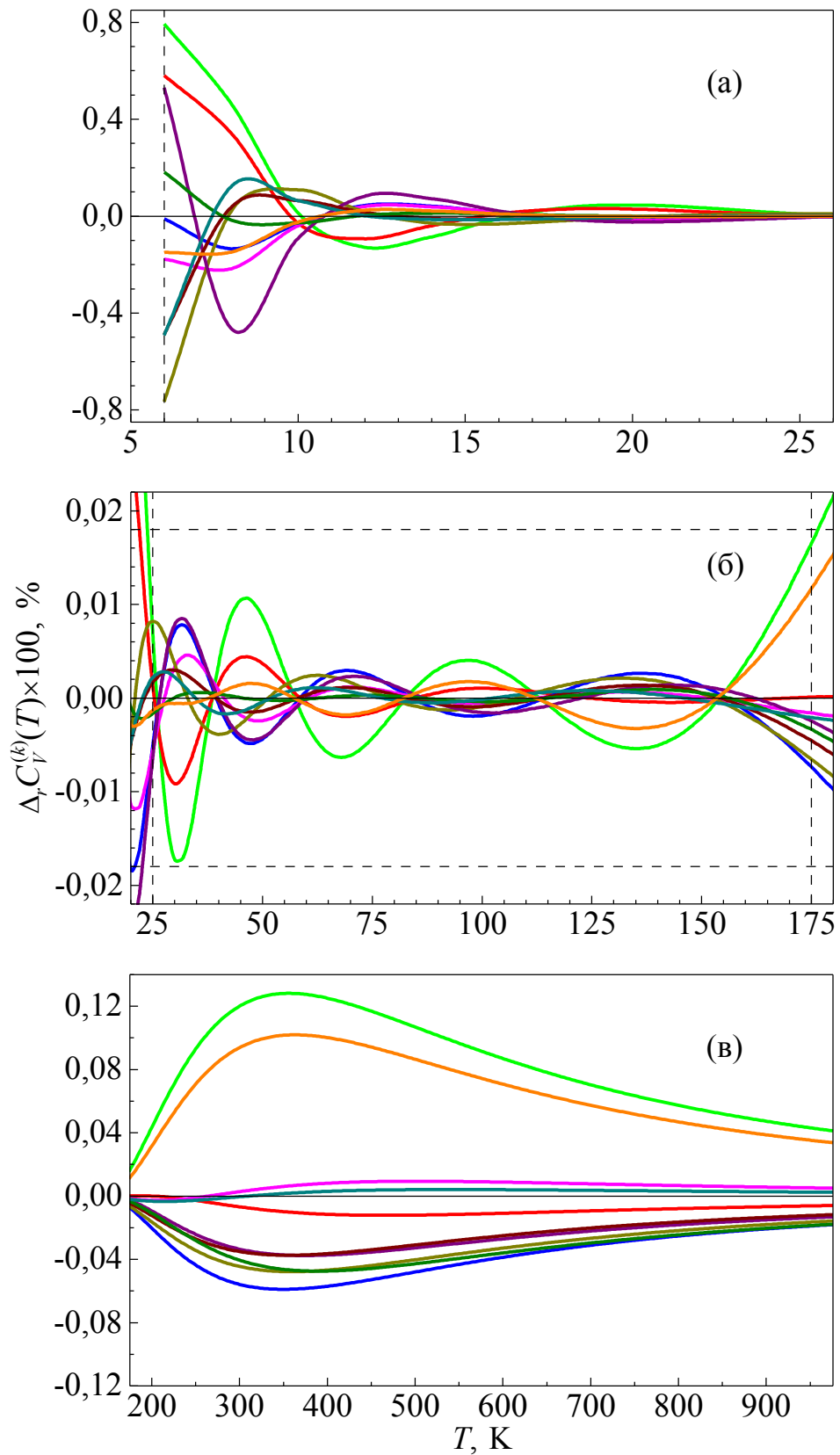


Рисунок 3.9 – Относительные отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ (линии) теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$ от теплоемкости $C_V(T)$ (ось абсцисс) в интервале температур 6–25 К (а); 25–175 К (б) и 175–974 К (в), где $C_V^{(k)}(T)$ соответствуют индивидуальным расчетам $g^{(k)}(\omega)$, а $C_V(T)$ – усредненной плотности состояний $g(\omega)$.

Отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ вычислялись по формуле:

$$\Delta_r C_V^{(k)}(T) = \frac{C_V^{(k)}(T) - C_V(T)}{C_V(T)}. \quad (139)$$

В интервале 6–25 К (рисунок 3.9 (а)) видно, что неопределенность быстро возрастает с понижением температуры и при этом находится на уровне экспериментальной неопределенности. Такое поведение связано как с увеличением относительной экспериментальной ошибки, так и с конечным шагом разбиения плотности фоновых состояний, однако последнее имеет определяющее значение. В интервале 25–175 К (рисунок 3.9 (б)) относительное отклонение различных решений $C_V^{(k)}(T)$ от усредненного решения $C_V(T)$ не превышает 0,018 % и также находится на уровне экспериментальной неопределенности. В области высоких температур (рисунок 3.9 (в)) неопределенность вычисления теплоемкости $C_V(T)$ сначала возрастает с ростом температуры (в интервале 175–350 К), а затем, при более высоких температурах, уменьшается с ростом температуры. При этом наибольшие отклонения не превышают 0,13 % и наблюдаются в окрестности 350 К. Такое поведение неопределенности является следствием того, что кривая теплоемкости $C_V(T)$ при описании развиваемым методом «жестко» привязана, с одной стороны, к экспериментальным данным при низких температурах и, с другой стороны, к предельному значению закона Дюлонга и Пти при высоких температурах. Соответствие вычисленной кривой $C_V(T)$ отмеченным выше условиям определяет малую величину ее неопределенности.

3.1.6 Моменты плотности состояний

Первый момент μ_1 , являющийся центром тяжести плотности состояний $g(\omega)$, в рамках предлагаемого метода, как следует из результатов тестирования метода на модельных объектах, вычисляется с высокой точностью. Это объясняется правильным учетом числа колебательных мод на разных частотных интервалах в плотности состояний. Кроме того, при нахождении различных

решений предлагаемым методом, неправильное значение первого момента $g(\omega)$ приводит к значительному и определяющему отклонению между экспериментальной теплоемкостью и теплоемкостью, вычисленной из восстанавливаемого спектра. Анализ показывает, что кривая вычисленной теплоемкости в целом поворачивается по часовой стрелке относительно экспериментальной теплоемкости, если текущее значение μ_1 больше своего истинного значения, и противоположная картина наблюдается в обратном случае. Ошибка определения первого момента и, соответственно, характеристической температуры, связанной с этим моментом, сопоставима с неопределенностью измерения теплоемкости.

Были вычислены характеристические температуры Θ_i , связанные с моментами μ_i плотности фононных состояний молибдата лития, при $i = -2; -1; 1; 2; 4$. Результаты приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики плотности фононных состояний Li_2MoO_4 : характеристические температуры Θ_{-1} , Θ_{-2} , Θ_1 , Θ_2 , и Θ_4 , связанные с моментами функции $g(\omega)$; характеристическая температура Дебая при нуле $\Theta_D(0)$; граничная частота Θ_c плотности состояний $g(\omega)$; интегральная степень размытия η , характеризующая степень консолидированности $g(\omega)$

Характеристические температуры и граничная частота в К,
интегральная степень размытия в абсолютных единицах

Характеристика	Величина	Характеристика	Величина
Θ_1	$552,4 \pm 1,0 \text{ K}$	Θ_{-1}	$317,68 \pm 0,09 \text{ K}$
Θ_2	$650,4 \pm 2,1 \text{ K}$	Θ_{-2}	$220,0 \pm 0,9 \text{ K}$
Θ_4	$801 \pm 5 \text{ K}$	Θ_c	$1272 \pm 32 \text{ K}$
$\Theta_D(0)$	$316,1 \pm 2,0 \text{ K}$	η	$0,1773 \pm 0,0017$

Как следует из таблицы, неопределенность вычисления характеристической температуры Θ_1 составляет 0,18 %, что, действительно, соответствует неопределенности измерения теплоемкости. Практика показала, что

неопределенность вычисления второго момента (и соответствующей характеристической температуры) примерно в два раза больше, чем неопределенность вычисления первого момента. Также необходимо отметить, что неопределенность вычисления четных моментов плотности состояний увеличивается с повышением индекса момента.

3.1.7 Степень размытия плотности состояний

Интегральная степень размытия плотности фононных состояний может характеризоваться безразмерной величиной η , определяемой выражением:

$$\eta = \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1} = \frac{\Theta_2 - \Theta_1}{\Theta_1}. \quad (140)$$

При таком рассмотрении спектр модели Эйнштейна (19) имеет «минимальную» степень размытия и для него $\eta = 0$. Рассматривая спектр с распределением по частотам вида:

$$g_B(\omega) = e^{-\omega/\omega_1}, \quad (141)$$

где $\omega_1 \equiv \mu_1$ – первый момент функции $g_B(\omega)$, можно обнаружить, что он имеет максимальную степень размытия. Для этого спектра $\eta = 1$, так как первый и второй моменты функции $g_B(\omega)$ равны 1 и 2 соответственно. Такой вид плотности состояний $g_B(\omega)$ характеризует систему с «идеальной» хаотичностью распределения по энергиям и связан с распределением Больцмана. Интегральная степень размытия η для всех других, как модельных, так и реальных спектров будет лежать в интервале от 0 до 1. Спектр модели Тарасова (107), который можно рассматривать как спектр белого шума, имеет моменты, равные $\Theta_1/\Theta_c = 1/2$ и $\Theta_2/\Theta_c = (1/3)^{1/2} \simeq 0,5774$. Для модели Дебая (105) эти величины равны $\Theta_1/\Theta_c = 3/4$ и $\Theta_2/\Theta_c = (3/5)^{1/2} \simeq 0,7746$. Значения интегральной степени размытия η для всех отмеченных выше моделей приведены на рисунке 3.10. На этом же рисунке приведено значение η для спектра Li_2MoO_4 . Можно наблюдать, что значение интегральной степени размытия η для плотности фононных состояний Li_2MoO_4 наиболее близко к значению η для спектра модели Тарасова. Это

свидетельствует о том, что модель Тарасова, выбранная ранее для оценки граничной частоты ω_c , имея близкую степень размытия, дает более точную оценку для ω_c по сравнению с моделью Дебая, хотя также заниженную.

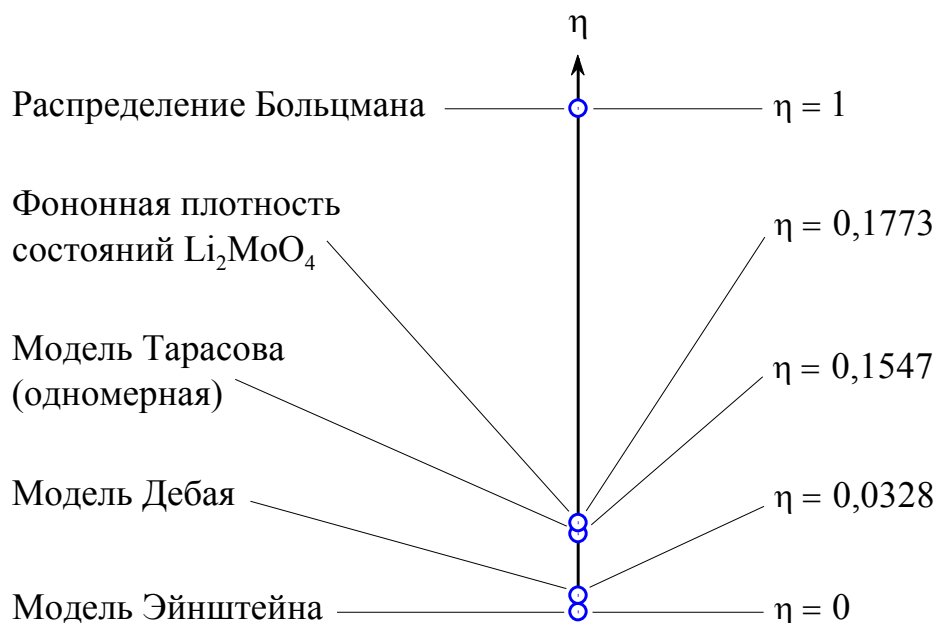


Рисунок 3.10 – Значения интегральной степени размытия η для плотности фононных состояний Li_2MoO_4 и ряда модельных спектров (модель Эйнштейна, модель Дебая, модель Тарасова для одномерного континуума и модельный спектр, связанный с распределением Больцмана).

Вышесказанное о размытии спектра можно использовать для нахождения граничной частоты из данных о теплоемкости. Если интегральная степень размытия η спектра для выбранной модели $g_{\text{md}}(\omega)$ меньше, чем η для $g(\omega)$ рассматриваемого объекта, то зависимость граничной частоты $\Theta_{\text{md}}(T)$ этого модельного спектра (вычисленная для каждого экспериментального значения теплоемкости) будет увеличиваться с температурой. Если величина η для выбранной модели больше, чем размытие спектра для $g(\omega)$ рассматриваемого объекта, то соответствующая зависимость $\Theta_{\text{md}}(T)$ будет стремиться к некоторому постоянному пределу сверху, а не снизу, как в предыдущем случае. Так можно выбрать некоторый модельный спектр, который даст адекватную оценку граничной частоты.

3.1.8 Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний

Для вычисления термодинамических функций Li_2MoO_4 необходима сглаженная зависимость теплоемкости от температуры. Полученная в рамках уравнения (132) в интервале 0–17 К теплоемкость принималась в качестве сглаженной зависимости $C_p^{[fit]}(T)$ ниже 15 К (температура сшивки вблизи 17 К выбиралась таким образом, чтобы сохранить непрерывность производной функции теплоемкости по температуре). При более высоких температурах сглаживание теплоемкости выполнялось методом Румшицкого [54]. Полученная сглаженная зависимость $C_p^{[fit]}(T)$ в интервале 0–310 К приведена на рисунке 3.11.

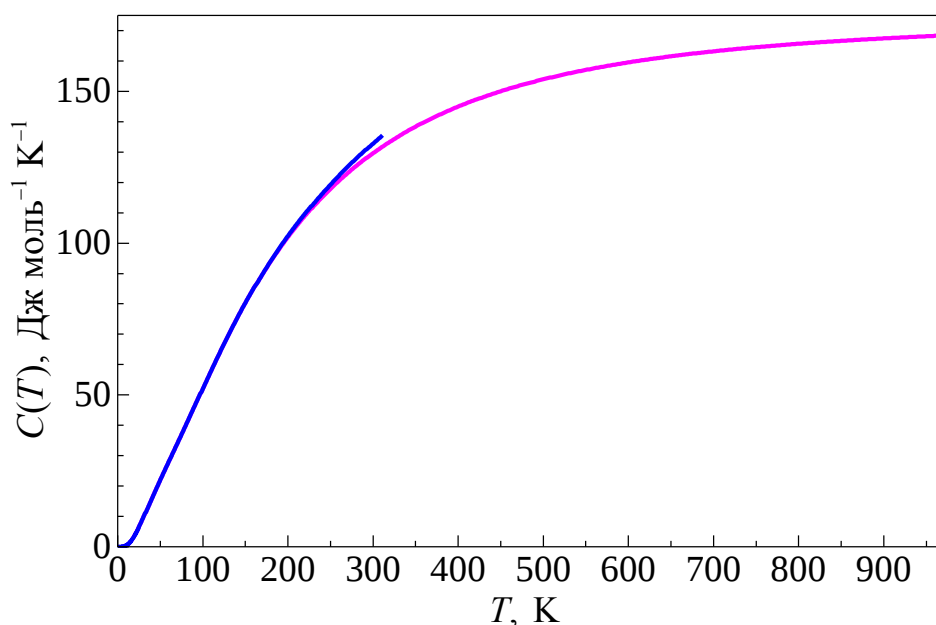


Рисунок 3.11 – Теплоемкость Li_2MoO_4 : синяя линия – изобарная теплоемкость $C_p^{[fit]}(T)$ в температурном интервале 0–310 К; красная линия – изохорная теплоемкость $C_V(T)$ в интервале 0–974 К.

Вычислено относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ (139) экспериментальных точек $C_p^{[exp]}(T)$ от полученной сглаженной кривой теплоемкости $C_p^{[fit]}(T)$, результаты приведены на рисунке 3.12. Относительное среднеквадратичное отклонение $\sigma_r(C_p)$ (131) экспериментальных точек от сглаженной теплоемкости составило: 0,006 в температурном интервале 6–30 К; 0,0004 при 30–105 К и 0,00014 при 105–310 К.

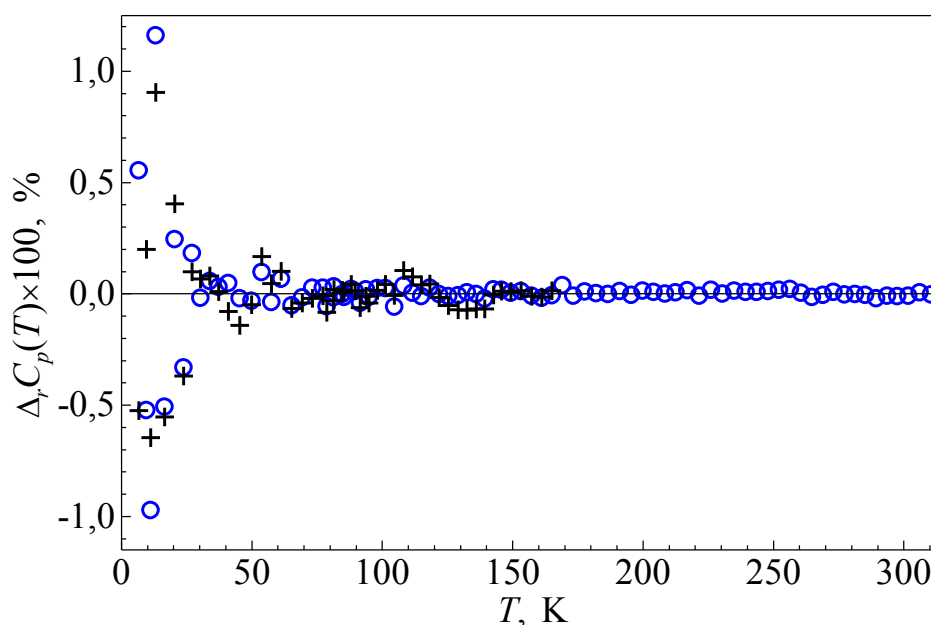


Рисунок 3.12 – Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений теплоемкости Li_2MoO_4 от сглаженной функции теплоемкости (ось абсцисс), где в качестве сглаженной функции используется: кружки – описание уравнением (132) ниже 15 К и результат сглаживания методом Румшиского при более высоких температурах; кресты – изохорная теплоемкость в интервале 0–170 К, соответствующая плотности фононных состояний $g(\omega)$.

Сглаженная зависимость теплоемкости от температуры $C_p^{[fit]}(T)$ использовалась для вычисления изобарных термодинамических функций для молибдата лития. Вычислены энтропия $S_p(T)$, энтальпии $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ в интервале температур 0–310 К. Полученные результаты приведены в таблице 3.4 [217]. Стандартная неопределенность для значений температуры $u(T)$ равна 0,01 К, относительная комбинированная неопределенность для теплоемкости $u_r(C_p)$ равна 0,012 в температурном интервале 0–20 К; 0,003 при 20–80 К и 0,0015 при 80–310 К.

Таблица 3.4 – Термодинамические функции: теплоемкость $C_p(T)$, энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ при давлении $p = 0,1$ МПа в интервале температур 0–310 К для Li_2MoO_4 (молярная масса $M = 173,82$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_p(T)$ и энтропия $S_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$	T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$
2	0,003445	0,001153	0,001739	0,000567	115	61,11	43,98	3100	1958
4	0,02756	0,00920	0,02763	0,00916	120	64,00	46,64	3413	2184
6	0,0931	0,0310	0,1397	0,0465	125	66,84	49,31	3740	2424
8	0,2232	0,0738	0,443	0,1470	130	69,63	51,99	4081	2678
10	0,448	0,1457	1,096	0,361	135	72,37	54,67	4436	2944
12	0,802	0,2565	2,322	0,755	140	75,07	57,35	4805	3224
14	1,311	0,416	4,41	1,419	145	77,71	60,03	5187	3518
16	1,984	0,633	7,68	2,458	150	80,27	62,71	5582	3825
18	2,803	0,913	12,44	3,99	155	82,74	65,38	5989	4145
20	3,743	1,256	18,97	6,15	160	85,14	68,04	6409	4478
25	6,459	2,375	44,30	15,08	165	87,49	70,70	6840	4825
30	9,516	3,819	84,1	30,44	170	89,79	73,35	7284	5185
35	12,68	5,523	139,6	53,7	180	94,25	78,61	8204	5945
40	15,83	7,423	210,9	86,0	190	98,44	83,82	9168	6757
45	18,95	9,468	297,9	128,2	200	102,37	88,97	10172	7621
50	22,03	11,62	400,4	180,9	210	106,10	94,05	11214	8536
55	25,07	13,87	518,1	244,6	220	109,61	99,07	12293	9502
60	28,04	16,18	650,9	319,6	230	112,97	104,02	13406	10518
65	30,98	18,54	798,5	406,4	240	116,20	108,89	14552	11582
70	33,94	20,94	960,8	505,1	250	119,27	113,70	15730	12695
75	36,92	23,38	1138	615,9	260	122,24	118,44	16937	13856
80	39,93	25,86	1330	739,0	270	125,11	123,10	18174	15064
85	42,98	28,37	1537	874,6	273,15	125,92	124,56	18569	15454
90	46,01	30,92	1760	1023	280	127,77	127,70	19438	16318
95	49,04	33,49	1997	1184	290	130,36	132,23	20729	17617
100	52,10	36,08	2250	1358	298,15	132,35	135,87	21800	18710
105	55,15	38,69	2518	1545	300	132,81	136,69	22045	18962
110	58,16	41,33	2802	1745	310	135,24	141,08	23385	20351

Из плотности фононных состояний $g(\omega)$ (рисунок 3.6) была вычислена изохорная теплоемкость Li_2MoO_4 от 0 К до температуры плавления 974 К [216]. При этом предполагалось, что в рассматриваемой области температур не происходит фазовых переходов, связанных с изменением кристаллической структуры Li_2MoO_4 , что подтверждается данными работы [216]. Сравнение полученной расчетной теплоемкости $C_V(T)$ с экспериментальной теплоемкостью $C_p(T)$ в интервале 6–170 К, где разница $C_p(T) - C_V(T)$ мала, приведено на рисунке 3.12. Отклонение значений $C_p(T)$ от $C_V(T)$ в этой области находится на уровне экспериментального разброса. Полученная таким образом зависимость $C_V(T)$ может рассматриваться, как сглаженная для экспериментальных точек в соответствующей области температур. Преимуществом такого описания регулярной кривой теплоемкости твердого тела является его физическая обоснованность.

Используя зависимость $C_V(T)$, в соответствии с выражениями (64)–(67) для молибдата лития были вычислены энтропия при постоянном объеме $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в интервале температур 170–974 К. Результаты приведены в таблице 3.5, где относительная стандартная неопределенность для теплоемкости $u_r(C_V) = 0,0003$. Ниже 170 К изохорная теплоемкость $C_V(T)$ и соответствующие термодинамические функции совпадают со значениями, приведенными в таблице 3.4 для $C_p(T)$ и соответствующих термодинамических функций.

Используя вычисленное значение характеристической температуры Θ_1 (таблица 3.3), в соответствии с выражением (126) вычислена энергия нулевых колебаний Li_2MoO_4 . Полученное значение $E(0)$ составило $48,23 \pm 0,09$ кДж моль⁻¹, неопределенность полученного значения соответствует неопределенности экспериментального получения теплоемкости. С учетом вклада энергии нулевых колебаний, вычислена полная внутренняя энергия $U(T)$ во всей области существования твердой фазы. Полученные результаты приведены на рисунке 3.13. Как видно, энергия нулевых колебаний вносит значительный вклад в полную внутреннюю энергию Li_2MoO_4 .

Таблица 3.5 – Изохорные термодинамические функции: теплоемкость $C_V(T)$, энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в интервале температур 170–974 К для Li_2MoO_4 (молярная масса $M = 173,82$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_V(T)$ и энтропия $S_V(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$	T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$
170	89,74	73,35	7284	5186	420	147,15	182,80	38608	38168
175	91,94	75,98	7738	5559	440	149,11	189,69	41570	41893
180	94,07	78,60	8203	5946	460	150,89	196,36	44571	45754
185	96,14	81,21	8679	6345	480	152,50	202,81	47605	49746
190	98,14	83,80	9165	6758	500	153,95	209,07	50670	53865
195	100,09	86,38	9660	7183	520	155,28	215,13	53762	58107
200	101,97	88,93	10165	7621	540	156,49	221,02	56880	62469
210	105,56	94,00	11203	8536	560	157,59	226,73	60021	66947
220	108,94	98,99	12276	9501	580	158,60	232,28	63183	71537
230	112,11	103,90	13381	10516	600	159,53	237,67	66365	76237
240	115,09	108,73	14517	11579	620	160,38	242,91	69564	81043
250	117,89	113,49	15682	12690	640	161,16	248,02	72779	85953
260	120,53	118,17	16875	13848	660	161,89	252,99	76010	90963
270	123,01	122,76	18093	15053	680	162,55	257,83	79254	96071
273,15	123,76	124,19	18481	15442	700	163,17	262,55	82512	101275
280	125,35	127,28	19334	16303	720	163,74	267,16	85781	106573
290	127,55	131,71	20599	17598	740	164,28	271,65	89061	111961
298,15	129,25	135,27	21646	18686	760	164,77	276,04	92352	117438
300	129,62	136,07	21885	18937	780	165,23	280,33	95652	123002
310	131,58	140,36	23191	20320	800	165,66	284,51	98961	128651
320	133,42	144,56	24516	21744	820	166,07	288,61	102278	134382
330	135,17	148,70	25859	23211	840	166,44	292,62	105603	140194
340	136,81	152,76	27219	24718	860	166,79	296,56	108936	146086
350	138,37	156,74	28595	26265	880	167,12	300,38	112275	152055
360	139,83	160,66	29986	27853	900	167,43	304,13	115621	158100
370	141,22	164,51	31392	29478	920	167,73	307,82	118972	164220
380	142,54	168,30	32810	31143	940	168,00	311,43	122329	170413
390	143,79	172,02	34242	32844	960	168,26	314,97	125692	176677
400	144,97	175,67	35686	34583	974	168,43	317,40	128049	181103

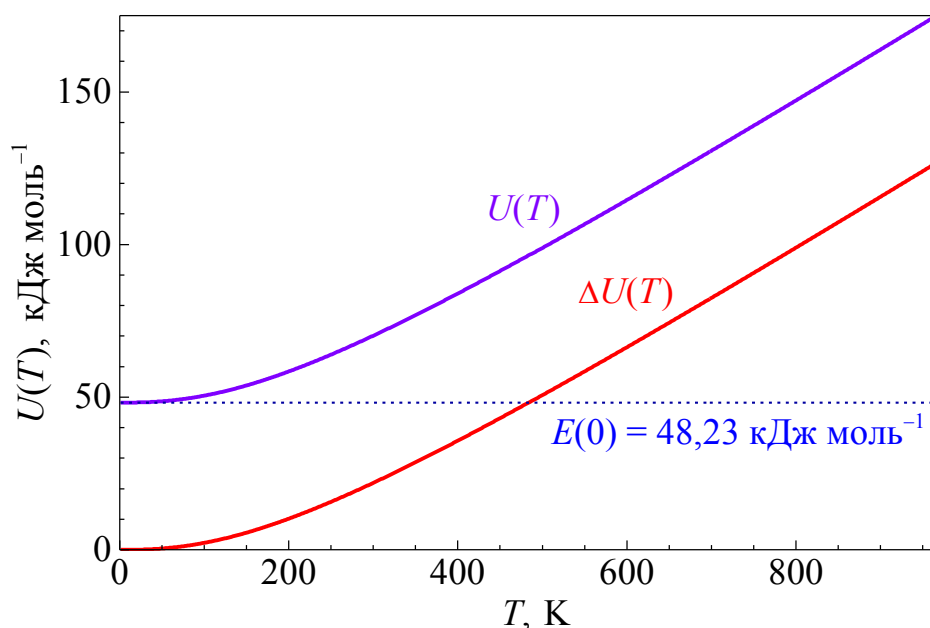


Рисунок 3.13 – Энергетические характеристики Li_2MoO_4 : энергия нулевых колебаний $E(0)$ (точечная прямая); внутренняя энергия $\Delta U(T)$, отражающая тепловые колебания кристаллической решетки (красная линия); полная внутренняя энергия $U(T)$ (фиолетовая линия).

3.2 Молибдат кальция

3.2.1 Образец

Монокристаллический образец CaMoO_4 был получен методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры. В качестве исходных реагентов использован глубоко очищенный (методика очистки описана в работе [213]) оксид молибдена MoO_3 и коммерческий особо чистый карбонат кальция CaCO_3 . Содержание основного компонента в исходных реагентах было не менее 99,99 %. Смесь оксида молибдена и карбоната кальция тщательно перемешивалась до получения однородного состава. Синтез и плавление проводились в платиновом тигле диаметром 70 мм, высотой 130 мм. Тигель, заполненный смесью, устанавливался в ростовую печь установки выращивания кристаллов и разогревался со скоростью 25 град час^{-1} до температуры, которая выше температуры плавления на 20 градусов. В течение процесса роста кристалла температурные градиенты поддерживались в пределах $0,05\text{--}1,0 \text{ К см}^{-1}$. Более

подробное описание процесса роста монокристалла молибдата кальция приведено в работе [156]. В результате был получен прозрачный бесцветный монокристалл, свободный от оптических дефектов. Для полученного образца аналитической лабораторией ИХХ СО РАН был проведен количественный химический анализ методом лазерной масс-спектрометрии. Результаты представлены в таблице 3.6. Содержание основного компонента CaMoO_4 составило $99,9988 \pm 0,0003 \%$.

Результаты рентгеноструктурного анализа исследуемого образца CaMoO_4 показали, что он принадлежит к структурному типу шеелита CaWO_4 и относится к пространственной группе $I4_1/a$ с параметрами ячейки $a = 5,226 \text{ \AA}$, $c = 11,43 \text{ \AA}$. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [129].

Таблица 3.6 – Результаты лазерного масс-спектрометрического химического анализа образца CaMoO_4 (н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси). Относительная стандартная неопределенность для результатов масс-спектрометрического анализа составляла 1,0 %

Содержание примеси в %

Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси
Na	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	K	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	Ni	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	Sn	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)
Mg	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	V	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	Cu	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	Sb	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)
Al	$\leq 4 \cdot 10^{-5}$	Cr	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	Zn	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	Te	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)
Si	$\leq 3 \cdot 10^{-4}$	Mn	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	As	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	W	$\leq 4 \cdot 10^{-4}$
Cl	$3 \cdot 10^{-5}$	Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	Cd	н/о ($3 \cdot 10^{-5}$)	Pb	н/о ($4 \cdot 10^{-5}$)

3.2.2 Температура плавления

Приведенные в литературе данные о температуре плавления CaMoO_4 [118,122,125,128,221–224] располагаются в достаточно широком температурном интервале 1703–1753 К, что определяет необходимость уточнения этой величины. В Ресурсном Центре «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного

университета (СПбГУ) было проведено экспериментальное исследование температуры плавления CaMoO_4 [225]. Температура плавления T_m определялась на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Перед измерениями выполнялась калибровка температурной шкалы и чувствительности прибора с использованием In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag и Au в качестве стандартных материалов. Была получена температурная зависимость теплового потока, которая не указывала на существование каких-либо фазовых переходов в интервале от 300 К до точки плавления. Уточнение определяемой температуры плавления молибдата кальция проводилось с использованием стандартного материала – никеля с близкой по величине температурой плавления 1728 ± 4 К [226]. Предполагалось, что чувствительность и температурный сдвиг существенно не изменяются в температурном интервале 50 К, и параметры процесса плавления никеля могут использоваться для коррекции измеряемых данных. Эта процедура обеспечивает стандартную неопределенность получаемой температуры 0,5 К. Многократно измеренная температура плавления дала усредненное значение 1719,7 К для никеля и 1741,8 К для молибдата кальция, при этом воспроизводимость полученных данных составила 0,2 К. Величина температурного сдвига (запаздывания по температуре) ΔT определялась как разница между известной и полученной температурой плавления стандартного вещества Ni и составила $8,3 \pm 0,5$ К. Далее была получена температура плавления CaMoO_4 с учетом запаздывания по температуре ΔT , равная 1750 ± 4 К [225]. Неопределенность температуры плавления включает в себя неопределенности калибровок (в том числе неопределенность температуры плавления стандартных материалов) и экспериментальную воспроизводимость. Результат приведен на рисунке 3.14.

Величина температуры плавления CaMoO_4 лежит в пределах значений, приведенных в литературе. Различие в данных о температуре плавления может быть связано с тем, что она существенно зависит от чистоты и структуры образца. Чистые монокристаллы имеют более высокую температуру плавления по сравнению с поликристаллическими образцами или с образцами, имеющими

высокое содержание примесей. Также результат зависит от метода определения температуры плавления и используемых установок.

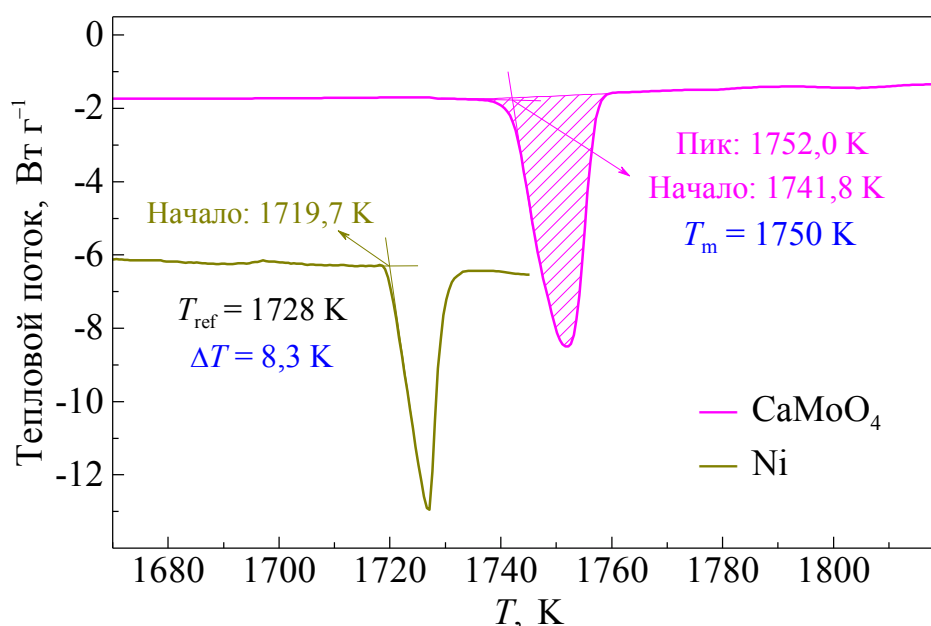


Рисунок 3.14 – Определение температуры плавления молибдата кальция. Верхняя кривая ДСК характеризует температуру плавления CaMoO₄, равную 1750 К; нижняя кривая – калибровочная, отражает температуру плавления никеля (1728 К), выбранного в качестве эталона, и используется для определения запаздывания по температуре $\Delta T = 8,3 \text{ К}$.

3.2.3 Измерение теплоемкости

Для проведения экспериментального исследования низкотемпературной теплоемкости CaMoO₄ из монокристалла был изготовлен образец в форме полого цилиндра, размеры образца соответствовали внутреннему объему калориметрической ампулы (рисунок 3.15). Масса образца составляла 40,624 г, масса моля, вычисленная из формулы CaMoO₄, была равна 200,02 г моль⁻¹. Молярная теплоемкость измерена в 84 точках интервала 6–310 К [218]. Полученные данные представлены в таблице 3.7. Стандартная неопределенность для температуры составила 0,01 К, относительная стандартная неопределенность для теплоемкости составила 1,0 % при 6–20 К; 0,3 % при 20–80 К; 0,15 % при 80–310 К.

Таблица 3.7 – Экспериментальные значения теплоемкости монокристаллического образца CaMoO_4 (молярная масса $M = 200,02 \text{ г моль}^{-1}$) при давлении $p = 0,1 \text{ МПа}$

Температура T в К, молярная теплоемкость $C_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$

T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$
Серия 1		61,76	25,93	121,00	63,42	219,31	98,49
		65,62	28,71	125,43	65,62	222,51	99,26
6,21	0,0308	69,12	31,25	130,02	67,82	226,07	100,06
8,54	0,0858	72,35	33,52	134,75	69,97	230,17	101,03
10,06	0,1443	75,44	35,72	139,35	72,01	234,40	102,01
11,51	0,235	78,81	38,05	143,58	73,84	238,83	103,05
12,96	0,354	82,34	40,48	147,70	75,61	243,20	103,98
14,20	0,486	85,67	42,72	151,99	77,27	247,54	104,92
16,34	0,790	89,21	45,03	156,45	79,00	251,86	105,92
19,39	1,402	93,30	47,67	160,82	80,66	256,35	106,90
22,40	2,216	Серия 2		165,10	82,21	260,81	107,80
25,29	3,207			169,63	83,77	265,03	108,60
28,17	4,366	78,74	37,99	174,39	85,38	269,21	109,40
30,93	5,648	81,81	40,13	179,07	86,97	273,56	110,27
33,91	7,200	85,73	42,75	183,67	88,44	278,09	111,16
36,98	8,926	89,99	45,54	188,21	89,84	282,58	111,85
40,08	10,79	94,39	48,31	192,68	91,20	286,99	112,59
43,37	12,91	98,94	51,06	197,09	92,51	291,34	113,42
46,56	15,04	103,26	53,62	201,45	93,81	295,65	114,15
49,91	17,39	107,71	56,31	205,76	94,99	300,11	114,97
54,39	20,57	112,31	58,88	210,01	96,12	304,87	115,72
58,36	23,45	116,72	61,26	214,45	97,35	310,10	116,66

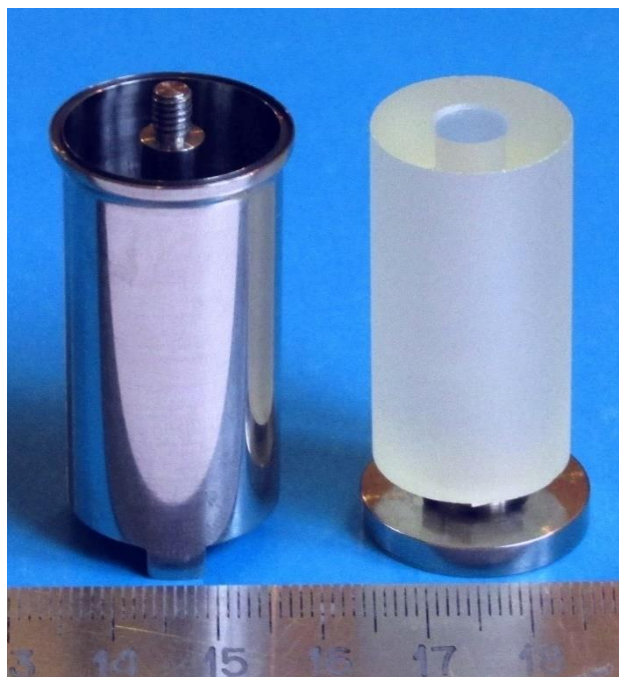


Рисунок 3.15 – Монокристаллический образец CaMoO_4 в форме полого цилиндра, подготовленный для проведения эксперимента по теплоемкости (справа) и калориметрическая ампула (слева). Шкала линейки в сантиметрах.

При исследовании импульсного электронного парамагнитного резонанса и диэлектрических характеристик авторы работы [133] предположили, что в CaMoO_4 может реализовываться сегнетоэластический фазовый переход второго рода при температуре 52 К. Однако анализ полученных в ходе исследования данных по теплоемкости говорит об отсутствии каких-либо признаков существования фазового перехода в широкой окрестности 52 К (рисунок 3.16). Результаты проведенного в работе [134] анализа ряда характеристик CaMoO_4 также не указывают на наличие фазового перехода в этом соединении. В работе [132] приводятся данные о теплоемкости CaMoO_4 в интервале 52–296 К, полученные адиабатическим методом, их экспериментальная неопределенность составляет 0,3 %. При сравнении этих данных с полученными в настоящей работе данными наблюдается совпадение экспериментальной теплоемкости в пределах неопределенности ее получения (рисунок 3.16). Это подтверждает правильную калибровку используемой установки и хорошее согласие получаемых на ней данных о теплоемкости с данными, измеренными адиабатическим методом на

других установках. В работе [134] на основе расчетов в рамках метода динамики решетки вычислена теплоемкость при постоянном давлении. В целом теплоемкость, полученная расчетным путем [134], достаточно хорошо согласуется с результатами эксперимента. Относительное отклонение выше 65 К не превышает 3 %, однако ниже 65 К с понижением температуры оно может достигать 50 %. Наблюдаемое расхождение теплоемкостей, можно полагать, обусловлено неопределенностью модельного описания.

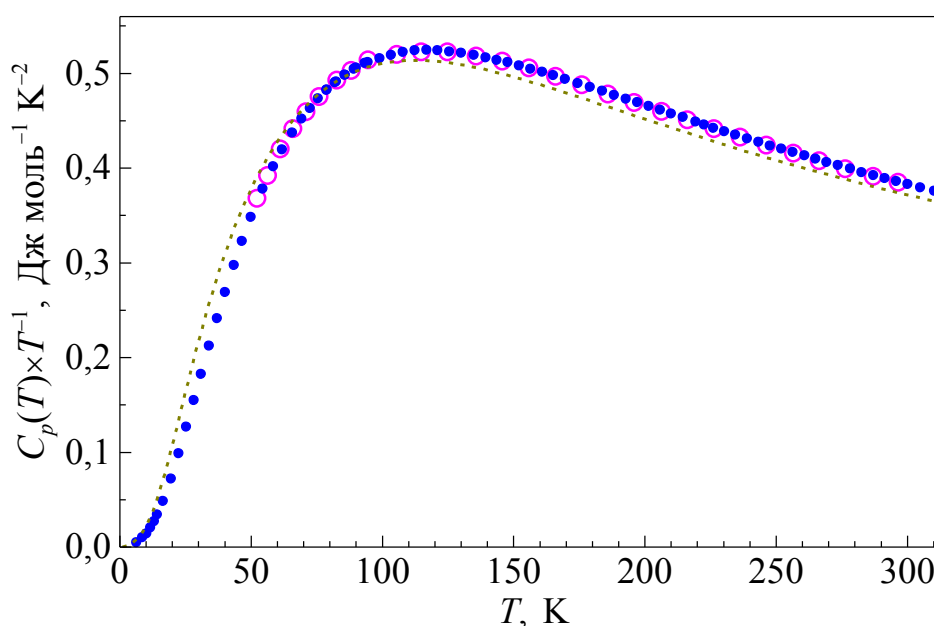


Рисунок 3.16 – Экспериментальная теплоемкость CaMoO_4 в координатах $C_p(T)/T$ от T : закрашенные кружки – данные настоящей работы; полые кружки – экспериментальные данные [132]; пунктирная линия – расчетные данные [134].

3.2.4 Описание теплоемкости вблизи нуля температур

Для выяснения характера поведения теплоемкости молибдата кальция при низких температурах, $C_p(T)$ была представлена в виде степенной функции $o(T)$ (43). Характер поведения полученной зависимости $o(T)$ для CaMoO_4 имеет те же характерные особенности, что и для Li_2MoO_4 . В интервале 6–24 К величина степени нарастания теплоемкости превышает значение три, что свидетельствует о наличии низкочастотного пика в плотности фононных состояний.

Экстраполяция теплоемкости CaMoO_4 к нулю температур проводилась аналогично тому, как это описано для Li_2MoO_4 (раздел 3.1.3) [217,218]. При этом предполагалось, что ниже 6 К в теплоемкости отсутствуют аномалии, связанные с фазовыми переходами. Зависимость $C_p(T)$ вблизи 0 К представлялась в виде суммы теплоемкостей модели Дебая $C_D(T)$ и модели Эйнштейна $C_E(T)$ (132). Наилучшее описание теплоемкости ниже $T_0 \approx 17$ К было получено при значениях параметров $\theta_D = 446,2$ К и $\theta_E = 97,1$ К, при этом параметр $\eta = 0,0159$. Полученное описание теплоемкости в координатах $Y(X)$ (135) приведено на рисунке 3.17 и в координатах C/T от T^2 – на рисунке 3.18. Видно, что экспериментальные точки хорошо описываются уравнением (132) [218]. В соответствии с выражением (137) получено значение $\Theta_D(0) = 448,6 \pm 2,0$ К, которое характеризует наклон пунктирной линии на рисунке 3.18. Указанная неопределенность включает экспериментальную неопределенность полученных данных и учитывает возможные вариации при описании уравнением (1), связанные с выбором интервала аппроксимации.

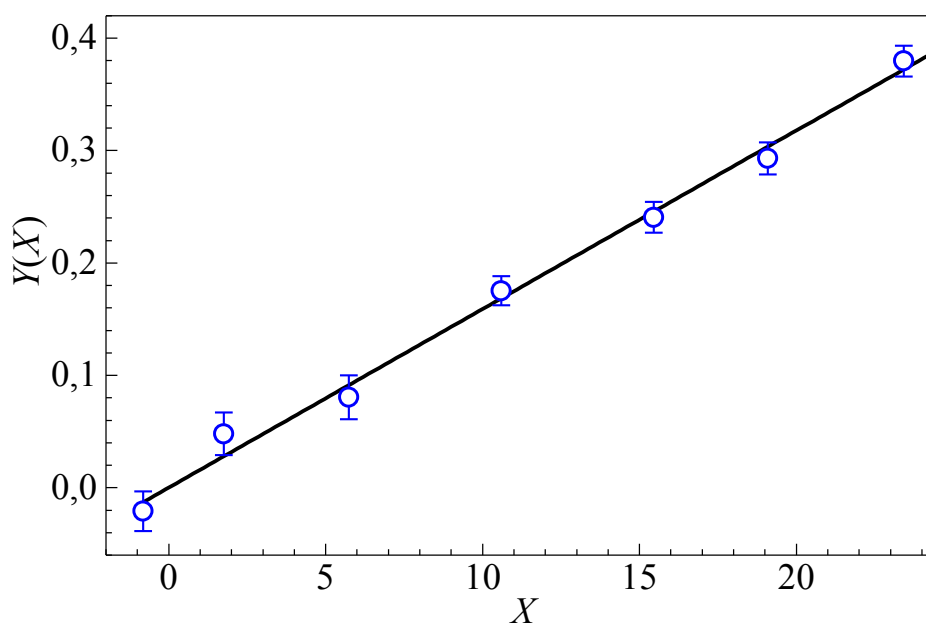


Рисунок 3.17 – Теплоемкость CaMoO_4 в координатах $Y(X)$ в интервале 0–17 К: кружки – экспериментальные значения с указанием их неопределенности; прямая линия – описание экспериментальных точек уравнением (135) при значении параметров $\theta_D = 446,2$ К, $\theta_E = 97,1$ К и $\eta = 0,0159$.

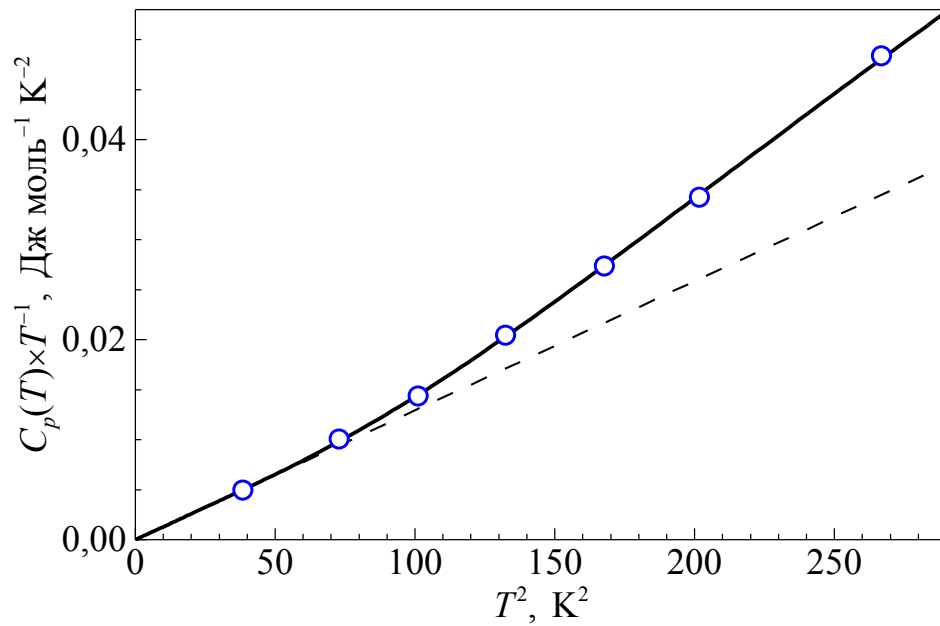


Рисунок 3.18 – Теплоемкость CaMoO_4 в координатах $C_p(T)/T$ от T^2 : кружки – экспериментальные значения; сплошная линия – результаты аппроксимации уравнением (132) с параметрами $\theta_D = 446,2 \text{ K}$, $\theta_E = 97,1 \text{ K}$ и $\eta = 0,0159$.

Пунктирная прямая линия – описание в рамках закона Дебая при $\Theta_D(0) = 448,6 \text{ K}$.

Вычислена температурная зависимость степени нарастания теплоемкости $\alpha(T)$ для молибдата кальция и модели Дебая при $\Theta_D = 448,6 \text{ K}$, результаты приведены на рисунке 3.19. Видно, что область справедливости закона Дебая простирается до 25 K , а зависимость $\alpha(T)$ для CaMoO_4 демонстрирует пик с максимумом в окрестности 12 K . Это свидетельствует о наличии низкочастотного пика, который реализуется на фоне акустического крыла в плотности фоновых состояний CaMoO_4 , и который в соответствии с проведенными расчетами имеет максимум при частоте $\omega = 97,1 \text{ K}$. Используя данные, приведенные в работе [134], была построена зависимость $g(\omega)/\omega^2$ от ω , которая приведена на рисунке 3.20. Наблюдаемое плато (рисунок 3.20) при малых частотах свидетельствует о том, что $g(\omega) \sim \omega^2$, а плато в $\alpha(T)$ вблизи нуля (рисунок 3.19) соответствует $C(T) \sim T^3$. Таким образом, при малых значениях x , где $x = \hbar\omega/(k_B T)$, обе функции соответствуют закону Дебая. Как видно из рисунка 3.20 в окрестности частоты 100 K наблюдается пик в $g(\omega)$ [134], что хорошо согласуется с результатами данной работы ($97,1 \text{ K}$).

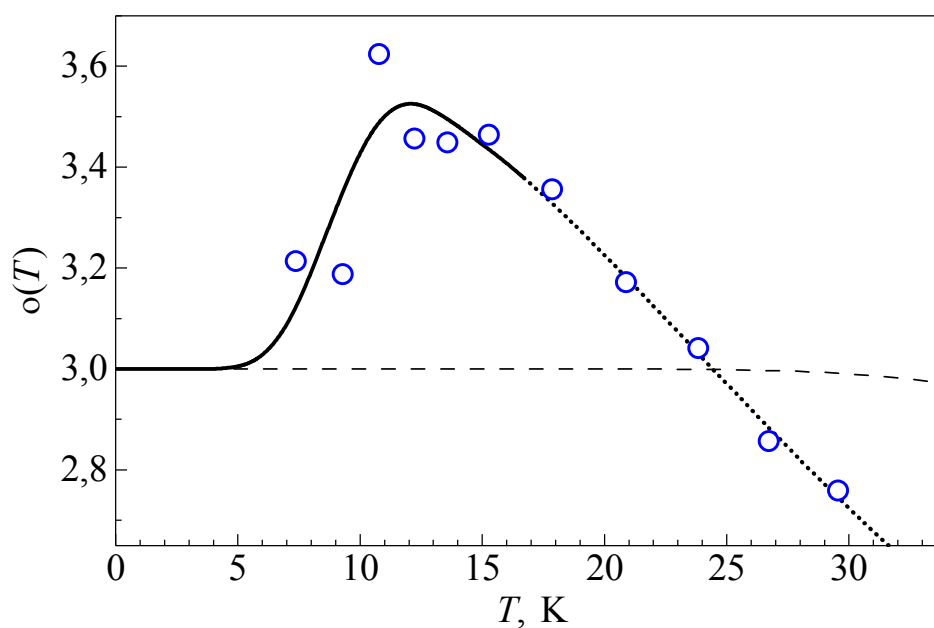


Рисунок 3.19 – Температурная зависимость $o(T)$, характеризующая степень нарастания теплоемкости CaMoO_4 : кружки – расчет на основе экспериментальных точек; сплошная линия – расчет на основе описания теплоемкости уравнением (132); точечная линия – расчет на основе сглаженного описания теплоемкости.

Пунктирная линия – $o(T)$ для модели Дебая при $\Theta_D(0) = 448,6$ К.

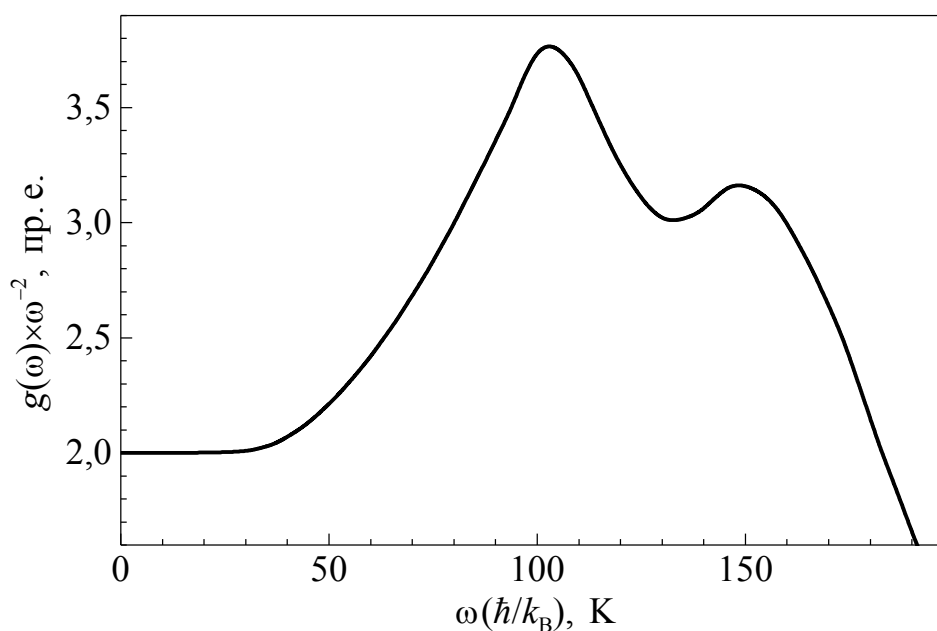


Рисунок 3.20 – Плотность фоновых состояний CaMoO_4 при малых частотах в координатах $g(\omega)/\omega^2$ от ω по данным [134].

В работе [134] приводятся данные о вычислении температуры Дебая $\Theta_D(0)$ при нуле К с применением различных подходов: основываясь на экспериментах по измерению скоростей ультразвуковых волн были получены значения $\Theta_D(0) = 438 \pm 2$ К (использовались усредненные объемный модуль сжатия и модуль сдвига) и $\Theta_D(0) = 446$ К (использовались модули упругости с учетом их изменения с температурой); на основе метода динамики решетки было получено значение $\Theta_D(0) = 395 \pm 9$ К. Данные настоящей работы о температуре Дебая $\Theta_D(0) = 448,6 \pm 2,0$ К наиболее близки к данным работы [134], полученным с учетом температурной зависимости величин модулей упругости (при $T \rightarrow 0$).

3.2.5 Характеристики на основе метода эффективной суммы

Наряду с вычислениями в рамках развиваемого в работе метода, были вычислены изохорная теплоемкость и моменты плотности фононных состояний CaMoO_4 методом эффективной суммы. Экспериментальная теплоемкость $C_p(T)$ была представлена в виде изохорной теплоемкости $C_v(T)$ и линейного ангармонического члена aT :

$$C_p(T) = C_v(T) + aT. \quad (142)$$

Интервал аппроксимации ограничен сверху температурой, при которой возникает существенный ангармонический вклад в теплоемкость. Этот интервал обычно располагается ниже температуры $T = \Theta_*/2$. Подставляя равенство (142) в формулу (56) при $l = 2$ получено следующее выражение для теплоемкости:

$$\frac{C_p(T) - aT}{3Rn_a} \cong 1 - \frac{1}{12} \frac{\Theta_2^2}{T^2} + \frac{\Theta_4^4}{\Theta_*^4} \cdot \left[\Psi\left(\frac{\Theta_*}{T}\right) - 1 + \frac{1}{12} \frac{\Theta_*^2}{T^2} \right]. \quad (143)$$

Делая замену переменных:

$$\begin{aligned} Y(a, T, C_p) &= 12T^2 \left[1 - \frac{C_p(T) - aT}{3Rn_a} \right]; \\ X(\Theta_*, T) &= \frac{12T^2}{\Theta_*^4} \left[\Psi\left(\frac{\Theta_*}{T}\right) - 1 + \frac{1}{12} \frac{\Theta_*^2}{T^2} \right] \end{aligned} \quad (144)$$

в уравнении (143), получено линейное уравнение:

$$Y(a, T, C_p) = \Theta_2^2 - \Theta_4^4 X(\Theta_*, T), \quad (145)$$

коэффициентами которого являются четные моменты Θ_2 и Θ_4 функции $g(\omega)$. При этом переменные X и Y в уравнении (145) зависят от неизвестных параметров Θ_* и a соответственно.

Таким образом, экспериментальные значения теплоемкости $C_i(T_i)$, представленные в координатах X, Y , будут описываться уравнением прямой (145) при оптимальных параметрах Θ_* и a . Оптимальные значения параметров определяются как значения, соответствующие минимуму функционала:

$$\sum_i [Y(a, T_i, C_i) - \Theta_2^2 + \Theta_4^4 X(\Theta_*, T_i)]^2. \quad (146)$$

Процедура минимизации заключается в варьировании значений a и Θ_* и отслеживании для каждого сочетания величин a и Θ_* суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от прямой (145). Коэффициенты уравнения прямой (145), соответствующие минимуму суммы квадратов отклонений, определяют значения Θ_2 и Θ_4 .

Практика использования МЭС показывает, что решение получается более устойчивым именно при минимизации функционала (146), т.е. когда теплоемкость в координатах X, Y описывается уравнением прямой (145). При варьировании параметров, входящих в уравнение (143), решение является менее устойчивым и имеет большие интервалы неопределенности. Это связано с существенным изменением статистического веса экспериментальных точек при нелинейном преобразовании координат (144). При этом нелинейное уравнение (143) преобразуется в линейное физически обоснованное уравнение (145) относительно искомых параметров Θ_2 и Θ_4 , что обуславливает определение этих параметров с меньшей неопределенностью.

Для расчета величин $\Theta_2, \Theta_4, \Theta_*$ и a были использованы экспериментальные значения теплоемкости CaMoO_4 в интервале 174,4–243,2 К. Интервал аппроксимации снизу по температуре определялся величиной $T_{\min} \approx \Theta_*/2\pi$, которая связана с радиусом сходимости ряда (56), а сверху определялся значимыми величинами ангармонической компоненты в теплоемкости.

Определение верхней границы $T_{\max}$ интервала аппроксимации осуществлялось ее варьированием, руководствуясь минимумом суммы квадратов отклонений в координатах $Y(X)$. Возникновение ангармонической компоненты при повышении верхней границы приводило к систематическим отклонениям экспериментальных данных от прямой (145), что и служило критерием при выборе верхней границы интервала аппроксимации. Наилучшее описание было получено при значениях параметров: $\Theta_2 = 621 \pm 5$ К; $\Theta_4 = 769 \pm 11$ К; эффективной граничной частоте $\Theta_* = 1024 \pm 26$ К. Результат варьирования коэффициента a не показал присутствия линейной ангармонической компоненты в выбранном интервале температур. Таким образом, ниже 243 К теплоемкость $C_p(T)$ равна $C_v(T)$ в пределах неопределенности ее измерения. Экспериментальные точки в координатах $Y(X)$, и аппроксимирующая прямая (145) при найденных значениях параметров приведены на рисунке 3.21. Относительное среднеквадратичное отклонение точек от аппроксимирующей прямой (145) составило 0,028 %, что соответствует относительному среднеквадратичному отклонению в теплоемкости 0,03 %.

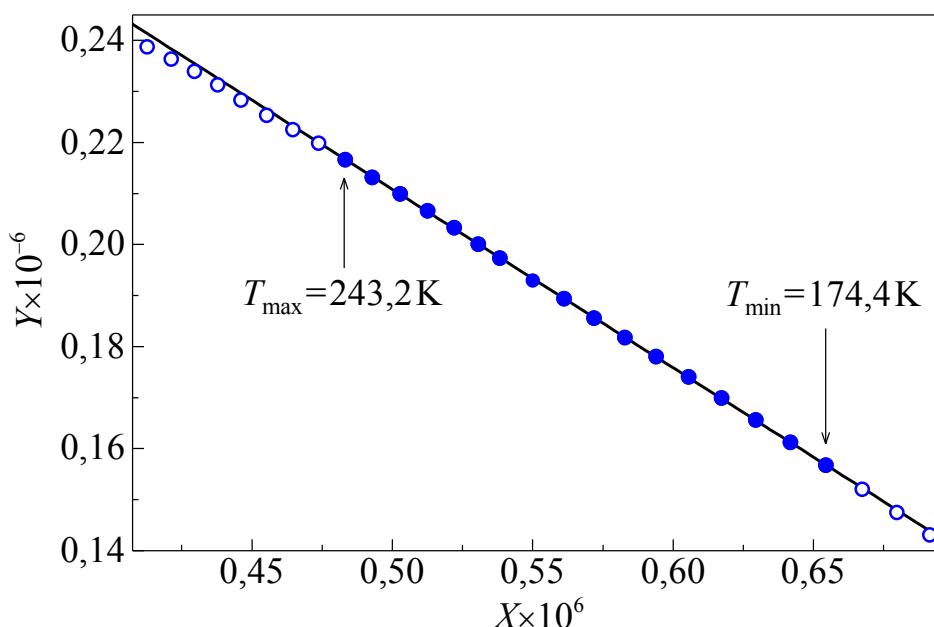


Рисунок 3.21 – Теплоемкость CaMoO_4 в координатах $Y(X)$: закрашенные кружки – экспериментальные точки, используемые для аппроксимации; полые кружки – экспериментальные точки, которые не учитывались при аппроксимации; линия – описание уравнением (145) при оптимальных параметрах Θ_2 , Θ_4 , Θ_* и a .

Был рассмотрен следующий член разложения (56) (когда $l = 3$), который учитывает в явном виде шестой момент $g(\omega)$. Это было сделано для определения влияния этого члена разложения на полученные для $l = 2$ значения параметров аппроксимации. Выражение, описывающее теплоемкость с учетом этого, имеет вид:

$$\frac{C_p(T) - aT}{3Rn_a} \cong 1 - \frac{1}{12} \frac{\Theta_2^2}{T^2} + \frac{1}{240} \frac{\Theta_4^4}{T^4} + \frac{\Theta_6^6}{\Theta_*^6} \cdot \left[\Psi\left(\frac{\Theta_*}{T}\right) - 1 + \frac{1}{12} \frac{\Theta_*^2}{T^2} - \frac{1}{240} \frac{\Theta_*^4}{T^4} \right]. \quad (147)$$

Делая замену переменных:

$$\begin{aligned} Y(a, T, C_p) &= 12T^2 \left[1 - \frac{C_p(T) - aT}{3Rn_a} \right]; \\ X_1(T) &= \frac{1}{20T^2}; \\ X_2(\Theta_*, T) &= \frac{12T^2}{\Theta_*^6} \left[\Psi\left(\frac{\Theta_*}{T}\right) - 1 + \frac{1}{12} \frac{\Theta_*^2}{T^2} - \frac{1}{240} \frac{\Theta_*^4}{T^4} \right] \end{aligned} \quad (148)$$

в уравнении (147), получено однородное линейное уравнение относительно моментов:

$$Y(a, T, C_p) = \Theta_2^2 - \Theta_4^4 X_1(T) - \Theta_6^6 X_2(\Theta_*, T). \quad (149)$$

В результате минимизации функционала:

$$\sum_i [Y(a, T_i, C_i) - \Theta_2^2 + \Theta_4^4 X_1(T_i) + \Theta_6^6 X_2(\Theta_*, T_i)]^2 \quad (150)$$

были найдены оптимальные параметры, при которых экспериментальные точки $C_i(T_i)$ описываются уравнением (149): $\Theta_2 = 627 \pm 9$ К; $\Theta_4 = 786 \pm 24$ К; $\Theta_6 = 873 \pm 40$ К; эффективная граничная частота $\Theta_* = 1083 \pm 80$ К. При нахождении параметров аппроксимации (при $l = 3$) величина $a = 0$ и не варьировалась. Относительное среднее квадратичное отклонение точек от аппроксимирующей прямой (149) составило 0,028 %, что соответствует относительному среднеквадратичному отклонению в теплоемкости 0,03 %. Описание теплоемкости при $l = 3$ отклоняется от результата, полученного выше при $l = 2$, не более чем на 0,014 % в интервале 173–243 К, соответствующее относительное среднеквадратичное отклонение составляет 0,005 %. Таким

образом, учет шестого момента не влияет на неопределенность описания экспериментальных точек.

Сделан расчет изохорной теплоемкости в интервале от 243 К до температуры плавления как с помощью уравнения (143), так и с помощью уравнения (147). В результате были получены кривые $C_V(T)$, максимально отклоняющиеся друг от друга на 0,12 % со среднеквадратичным отклонением 0,08 %. Это указывает на то, что учет шестого момента в разложении (56) практически не уточняет результаты аппроксимации теплоемкости. Также малые поправки наблюдаются при определении характеристических температур Θ_2 и Θ_4 , которые совпадают в пределах ошибки их определения. Значение эффективной граничной частоты Θ_* при учете третьего члена разложения увеличивается, что ожидаемо и связано с тем, что она определяется более высокими моментами функции $g(\omega)$, которые не учитываются в явном виде.

3.2.6 Плотность фононных состояний

Область температур, которая использовалась для расчета $g(\omega)$, ограничивалась сверху значимым отличием $C_p(T)$ от $C_V(T)$. Сначала использовались экспериментальные данные о теплоемкости в интервале температур 6–310 К. Далее, в процессе проведения расчетов, эта температурная область уточнялась. Критерием, определяющим верхнюю границу области соответствия изобарной и изохорной теплоемкостей, была температура, при которой экспериментальная теплоемкость CaMoO_4 начинала систематически отклоняться вверх с ростом температуры от теплоемкости, вычисленной из $g(\omega)$. Так был определен температурный интервал 6–240 К, который далее использовался для восстановления плотности состояний. В этом интервале значения $C_p(T)$ и $C_V(T)$ совпадают в пределах экспериментальной неопределенности. Следует отметить, что при нахождении $g(\omega)$ результаты, полученные выше методом эффективной суммы, не использовались.

В качестве нулевого приближения использовалась функция $g_0(\omega)$, имеющая постоянную плотность мод ниже граничной частоты ω_c (107). Описание

теплоемкости в рамках выбранного нулевого приближения в области высоких температур (выше точки перегиба) будет зависеть от правильности выбора граничной частоты. Варьируя значение граничной частоты, было получено оценочное значение ω_c равное 1100 К, при котором описание теплоемкости было наилучшим. Учитывая результаты, полученные при нахождении граничной частоты Li_2MoO_4 и при рассмотрении степени размытия спектров (разделы 3.1.4 и 3.1.7), можно ожидать, что оценочное значение границы ω_c меньше истинного. Для уточнения полученного значения ω_c был проведен ряд расчетов с разным шагом по частоте $\Delta\omega$, который последовательно уменьшался в два раза от 128 К до 32 К. Во время расчетов граничная частота не фиксировалась, и фононные моды могли перемещаться в область частот выше ω_c , как это было сделано для Li_2MoO_4 . Полученное значение граничной частоты для CaMoO_4 составило 1296 ± 32 К. Далее все решения находились исходя из выбранного нулевого приближения $g_0(\omega)$ с найденной граничной частотой ω_c с учетом верхней границы ее неопределенности.

При нахождении серии решений $g^{(k)}(\omega)$ в рамках итерационного процесса последовательно использовались шаги разбиения по частоте $\Delta\omega$ равные 64 К, 32 К и 16 К. Это позволяло быстро выявлять основные черты спектра, а затем уточнять форму пиков. Таким образом, начиная каждый раз от выбранного нулевого приближения $g_0(\omega)$, было получено шестнадцать различных решений $g^{(k)}(\omega)$ с разрешением по частоте $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 16$ К, которые отличались разными алгоритмами реализации итерационного процесса (различная последовательность воздействия итерационными функциями). Окончательная плотность фононных состояний $g(\omega)$ для CaMoO_4 получена путем усреднения всех расчетов $g^{(k)}(\omega)$ и приведена на рисунке 3.22. Для определенности $g(\omega)$ нормирована на $3Rn$. Полученная плотность состояний имеет три характерных пика, между высокочастотным пиком и низкочастотной частью спектра $g(\omega)$ отсутствуют фононные моды в достаточно широкой полосе частот. Отмеченные особенности $g(\omega)$ находятся в согласии с плотностью фононных состояний, полученной методом динамики решетки в квазигармоническом приближении [134]. При этом

граничная частота низкочастотной части хорошо согласуется с данными [134]. Высокочастотный пик имеет смещение по частоте относительно данных [134], которые в этой области содержат два пика.

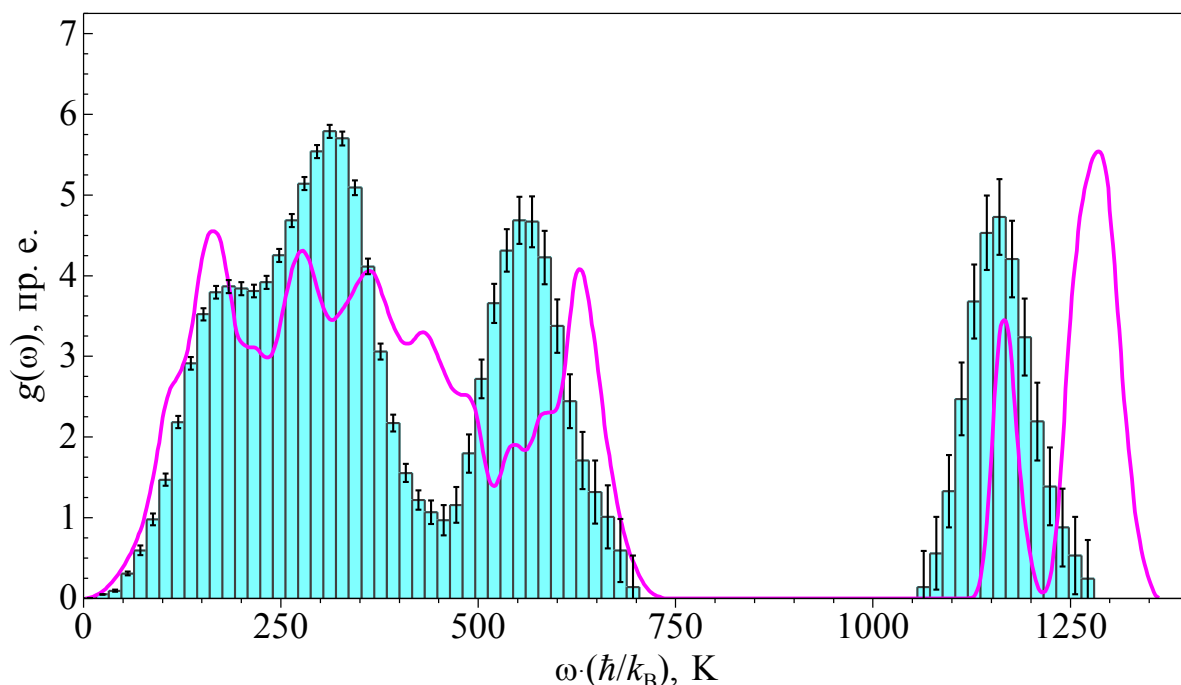


Рисунок 3.22 – Плотность фоновых состояний CaMoO_4 : гистограмма – расчет на основе экспериментальных данных о теплоемкости; линия – расчет методом динамики решетки [134]. Вертикальные линии отражают неопределенность полученного решения.

Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ всех вычисленных плотностей состояний $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояния $g(\omega)$ приведены на рисунке 3.23. Масштаб шкалы по оси ординат на рисунках 3.22 и 3.23 одинаковый. Как и ожидалось, неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер, и ширина полосы, в которой располагаются решения $g^{(k)}(\omega)$, в среднем увеличивается с ростом частоты. Среднеквадратичное отклонение равно 0,06 в интервале частот 0–456 К (первый пик); 0,22 в интервале 456–704 К (второй пик) и 0,3 в интервале 1056–1296 К (третий пик).

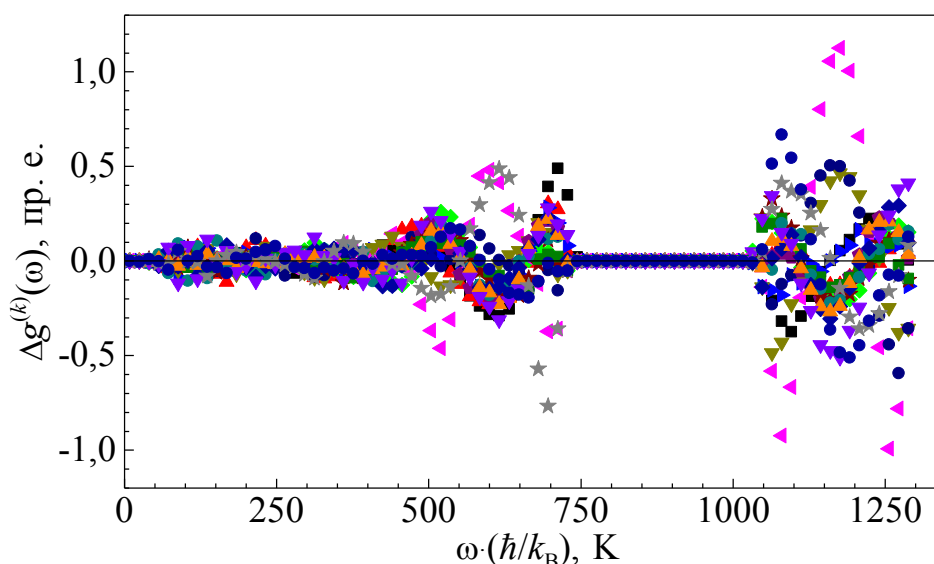


Рисунок 3.23 – Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ ряда решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности фононных состояний $g(\omega)$, где k – номер расчета (от 1 до 16). Разные символы соответствуют различным расчетам.

Для оценки неопределенности описания теплоемкости вычислены относительные отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ ряда теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих полученным решениям $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$, соответствующей усредненной плотности фононных состояний $g(\omega)$ (рисунок 3.24). В области высоких температур максимальные отклонения теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$ от усредненной теплоемкости $C_V(T)$ наблюдаются при температурах 400–450 К и не превышают 0,022 %. Выше 450 К неопределенность вычисления $C_V(T)$ уменьшается с ростом температуры, что является следствием асимптотического стремления теплоемкости к закону Дюлонга и Пти. Относительное среднеквадратичное отклонение теплоемкости составило: 0,12 % при 6–11 К; 0,013 % при 11–25 К; 0,0018 % при 25–240 К и 0,006 % в интервале 240–1750 К. Ниже 240 К полоса неопределенности описания теплоемкости находится внутри полосы разброса экспериментальных данных.

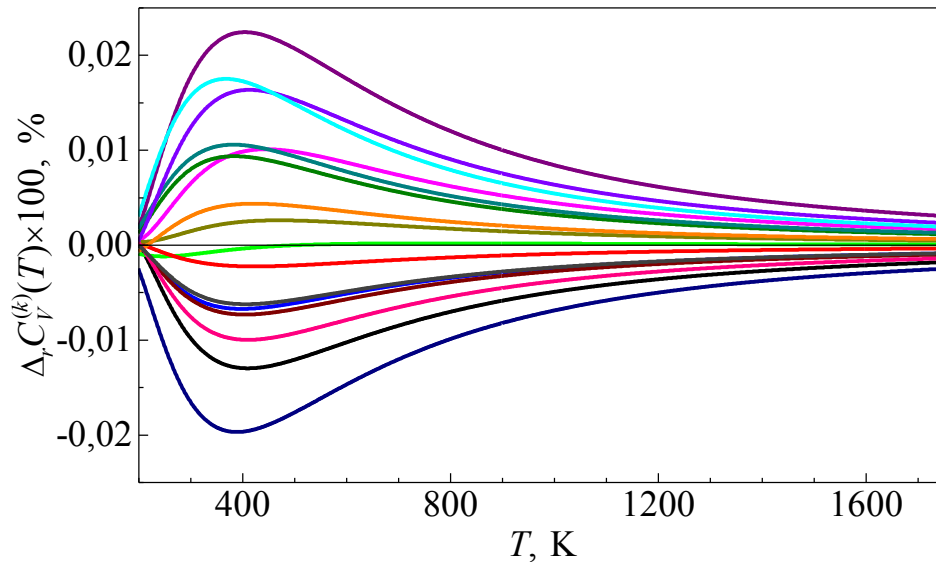


Рисунок 3.24 – Относительные отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ (линии) теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих индивидуальным расчетам $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$ (ось абсцисс), соответствующей усредненной плотности состояний $g(\omega)$, в интервале температур 200–1750 К.

На основе восстановленной плотности фононных состояний молибдата кальция вычислены основные характеристические температуры Θ_i , связанные с моментами $g(\omega)$: $\Theta_{-2} = 254,39 \pm 0,07$ К; $\Theta_{-1} = 327,64 \pm 0,04$ К; $\Theta_1 = 521,5 \pm 1,0$ К; $\Theta_2 = 629,4 \pm 2,1$ К; $\Theta_4 = 796 \pm 5$ К; $\Theta_6 = 895 \pm 7$ К. Следует отметить, что неопределенность вычисления Θ_1 соответствует неопределенности измерения теплоемкости, а неопределенность вычисления следующих характеристических температур Θ_i увеличивается с повышением индекса температуры i .

3.2.7 Сравнение полученных результатов

Сделано сравнение характеристик вычисленной плотности фононных состояний с соответствующими характеристиками, полученными при описании теплоемкости в рамках метода эффективной суммы. Все полученные с использованием разных методов характеристики плотности состояний приведены в таблице 3.8. Видно, что чем больше членов разложения учтено при разложении теплоемкости, тем лучше величины Θ_i и Θ_* приближаются к соответствующим параметрам Θ_i и Θ_c , рассчитанным из плотности состояний $g(\omega)$, что ожидаемо.

Однако отличие полученных в рамках МЭС параметров не превышает неопределенность их получения, что говорит о достаточности учета лишь второго и четвертого момента в явном виде. Можно отметить, что эффективная граничная частота Θ_* может быть использована для оценки граничной частоты спектра, при этом необходимо учитывать, что величина Θ_* будет ниже истинной граничной частоты на 15–20 % или немного больше.

Таблица 3.8 – Характеристики плотности фононных состояний CaMoO_4 и параметры высокотемпературного разложения экспериментальной теплоемкости по четным моментам $g(\omega)$ с учетом двух членов разложения в явном виде ($l = 2$, уравнения (143)–(145)) и трех членов разложения ($l = 3$, уравнения (147)–(149)): характеристические температуры Θ_i ; граничная частота Θ_c и эффективная граничная частота Θ_* плотности состояний; коэффициент a , характеризующий вклад линейной компоненты в экспериментальную теплоемкость; $\sigma_{Y(X)}$ и $\sigma_{C(T)}$ – относительные среднеквадратичные отклонения описания теплоемкости в координатах $Y(X)$ и $C(T)$ соответственно

Характеристические температуры и граничные частоты в К,
коэффициент a в мДж моль⁻¹, относительные среднеквадратичные отклонения в %

Характеристика	Плотность фононных состояний	МЭС (при $l = 2$)	МЭС (при $l = 3$)
Θ_1	$521,5 \pm 1,0$	–	–
Θ_2	$629,4 \pm 2,1$	621 ± 5	627 ± 9
Θ_4	796 ± 5	769 ± 11	786 ± 24
Θ_6	895 ± 7	–	873 ± 40
Θ_{-1}	$327,64 \pm 0,04$	–	–
Θ_{-2}	$254,39 \pm 0,07$	–	–
Θ_c или Θ_*	1296 ± 32	1024 ± 26	1083 ± 80
a	–	$0 \pm 2,2$	–
$\sigma_{Y(X)}$	–	0,028 %	0,028 %
$\sigma_{C(T)}$	0,06 %	0,03 %	0,03 %

Также было сделано сравнение полученных в рамках двух методов описаний изохорной теплоемкости выше 173 К. Описание $C_V(T)$ в интервале 173–243 К обоими методами осуществляется в пределах экспериментальной неопределенности (относительное среднеквадратичное отклонение между описаниями равно 0,05 %) и любое из них может быть использовано в качестве сглаженной функции теплоемкости. В интервале 243–1750 К функции $C_V(T)$, полученные на основе МЭС, систематически отклоняются от вычисленной из $g(\omega)$ теплоемкости, при этом величина отклонения решения МЭС с учетом шестого момента в явном виде в среднем в 4 раза меньше, чем с учетом только второго и четвертого моментов (рисунок 3.25). Максимальное отклонение при 240–600 К не превышает 0,04 % и 0,15 % соответственно и выше 600 К систематически уменьшается с ростом температуры, что связано с асимптотически верным описанием теплоемкости при $T \rightarrow \infty$ в рамках обоих подходов. В итоге, все три функции теплоемкости демонстрируют хорошее согласие, а их неопределенность не превышает экспериментальную неопределенность исходных данных.

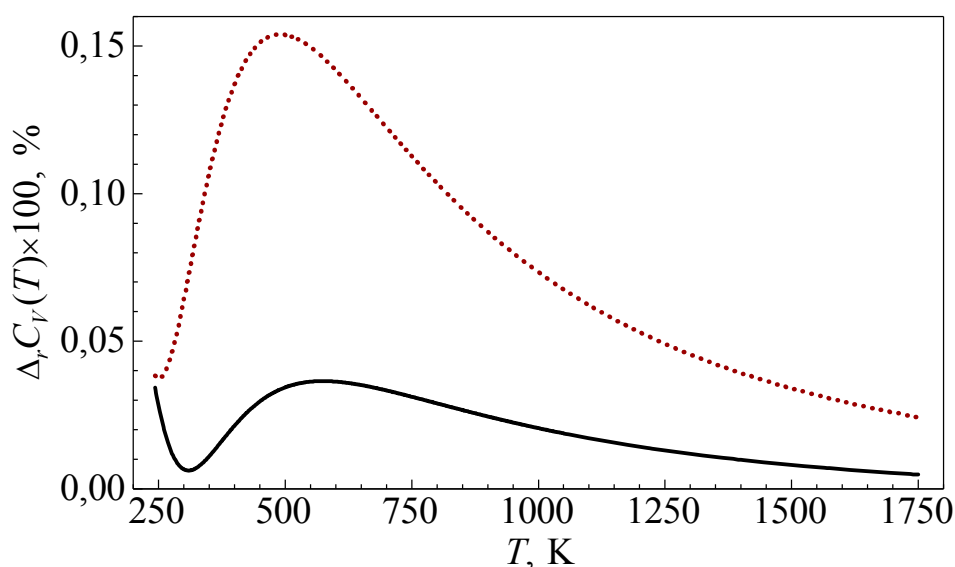


Рисунок 3.25 – Относительные отклонения $\Delta_r C_V(T)$ теплоемкостей, полученных методом эффективной суммы с учетом первых двух (точечная линия) и первых трех (сплошная линия) четных моментов плотности фононных состояний, от теплоемкости (ось абсцисс), полученной с использованием метода восстановления плотности состояний, в интервале температур 243–1750 К.

3.2.8 Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний

В качестве сглаженной температурной зависимости теплоемкости $C_p^{[fit]}(T)$ в интервале 0–15 К принималось описание уравнением (132). В интервале 15–310 К сглаживание экспериментальных точек по теплоемкости было сделано методом Румшицкого [54]. Относительное отклонение экспериментальных точек CaMoO_4 от сглаженной кривой теплоемкости показано на рисунке 3.26. Соответствующее относительное среднеквадратичное отклонение равно: 0,010 в интервале 6–15 К; 0,0018 в интервале 15–35 К и 0,0003 в интервале 35–310 К.

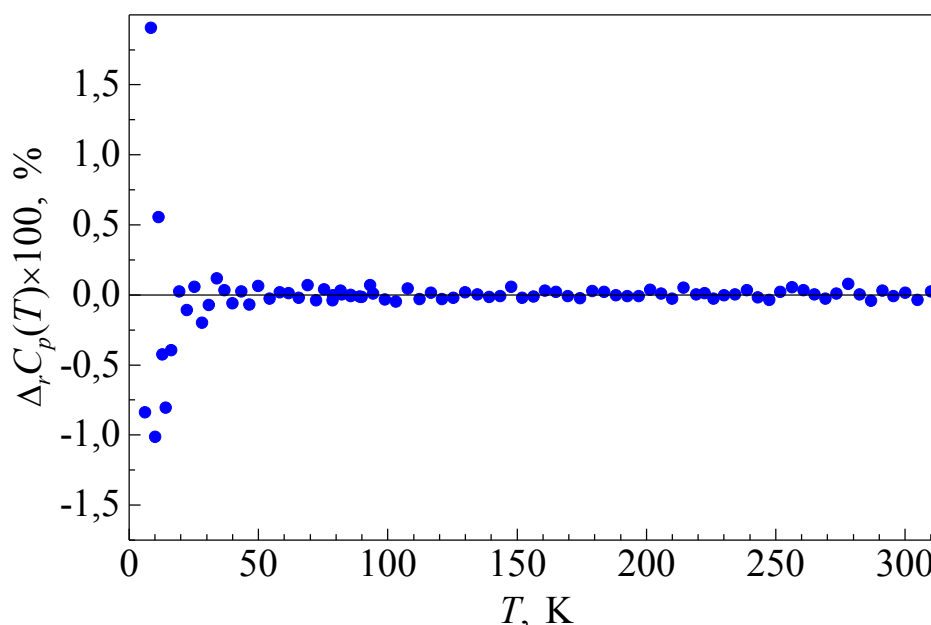


Рисунок 3.26 – Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (ось абсцисс) CaMoO_4 .

Исходя из сглаженной теплоемкости $C_p^{[fit]}(T)$, были вычислены изобарные термодинамические функции: энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ в температурном интервале 0–310 К [218]. Эти термодинамические функции приведены в таблице 3.9, стандартная неопределенность для температуры $u(T) = 0,01$ К, относительная комбинированная неопределенность для теплоемкости $u_r(C_p)$ составила 0,013 в интервале 0–20 К; 0,003 при 20–80 К и 0,0015 при 80–310 К.

Таблица 3.9 – Термодинамические функции: теплоемкость $C_p(T)$, энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ при давлении $p = 0,1$ МПа в интервале температур 0–310 К для CaMoO_4 (молярная масса $M = 200,02$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_p(T)$ и энтропия $S_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$	T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$
2	0,001033	0,000345	0,000519	0,000171	105	54,68	32,58	2280	1141,5
4	0,00827	0,00276	0,00828	0,00275	110	57,62	35,19	2560	1310,9
6	0,0280	0,0093	0,0419	0,0139	115	60,33	37,82	2855	1493,5
8	0,0680	0,0222	0,134	0,0442	120	62,94	40,44	3164	1689,1
10	0,1429	0,0446	0,337	0,109	125	65,42	43,06	3485	1898
12	0,271	0,0811	0,741	0,232	130	67,80	45,67	3818	2120
14	0,466	0,137	1,47	0,446	135	70,08	48,27	4162	2355
16	0,738	0,216	2,66	0,794	140	72,31	50,86	4518	2602
18	1,098	0,323	4,48	1,327	145	74,45	53,44	4885	2863
20	1,551	0,461	7,11	2,105	150	76,49	56,00	5263	3137
22	2,099	0,634	10,75	3,193	155	78,46	58,54	5650	3423
24	2,741	0,843	15,57	4,664	160	80,34	61,06	6047	3722
26	3,476	1,091	21,77	6,591	170	83,91	66,04	6869	4358
28	4,299	1,378	29,53	9,053	180	87,25	70,93	7725	5043
30	5,204	1,705	39,02	12,13	190	90,39	75,73	8613	5776
35	7,789	2,696	71,33	23,03	200	93,36	80,44	9532	6557
40	10,75	3,926	117,5	39,49	210	96,15	85,07	10480	7384
45	13,99	5,376	179,3	62,65	220	98,65	89,60	11454	8258
50	17,44	7,027	257,8	93,58	230	100,99	94,04	12452	9176
55	21,02	8,856	353,9	133,22	240	103,28	98,38	13473	10138
60	24,64	10,84	468,0	182,40	250	105,49	102,64	14517	11143
65	28,27	12,96	600,3	241,83	260	107,60	106,82	15583	12191
70	31,86	15,18	750,6	312,13	270	109,58	110,92	16669	13280
75	35,40	17,50	918,8	393,80	273,15	110,15	112,20	17015	13631
80	38,87	19,90	1104	487,26	280	111,40	114,94	17774	14409
85	42,27	22,36	1307	592,9	290	113,16	118,88	18897	15578
90	45,55	24,87	1527	710,9	298,15	114,61	122,04	19825	16560
95	48,68	27,41	1763	841,6	300	114,93	122,75	20037	16786
100	51,72	29,99	2014	985,1	310	116,62	126,54	21195	18033

На основе $g(\omega)$ была вычислена изохорная теплоемкость CaMoO_4 ниже температуры плавления. Отсутствие фазовых переходов, связанных с изменением кристаллической структуры, в рассматриваемой области температур подтверждается результатами ДСК. Ниже 240 К изохорная теплоемкость $C_V(T)$ совпадает со сглаженной экспериментальной $C_p(T)$ в пределах неопределенности ее получения. Теплоемкость $C_V(T)$ в интервале 240–1750 К в сравнении с литературными данными [134] представлена на рисунке 3.27. Как видно, изохорная теплоемкость, полученная в ходе настоящей работы, лежит выше теплоемкости, полученной методом динамики решетки в гармоническом приближении [134], на 1–3 %. Это указывает на различие граничных частот спектров, определяющих соответствующие теплоемкости. Граничная частота плотности фононных состояний [134] выше, чем граничная частота полученной в настоящей работе $g(\omega)$ (рисунок 3.22). Можно полагать, что результаты настоящей работы более достоверные, так как они базируются на прецизионных экспериментальных данных.

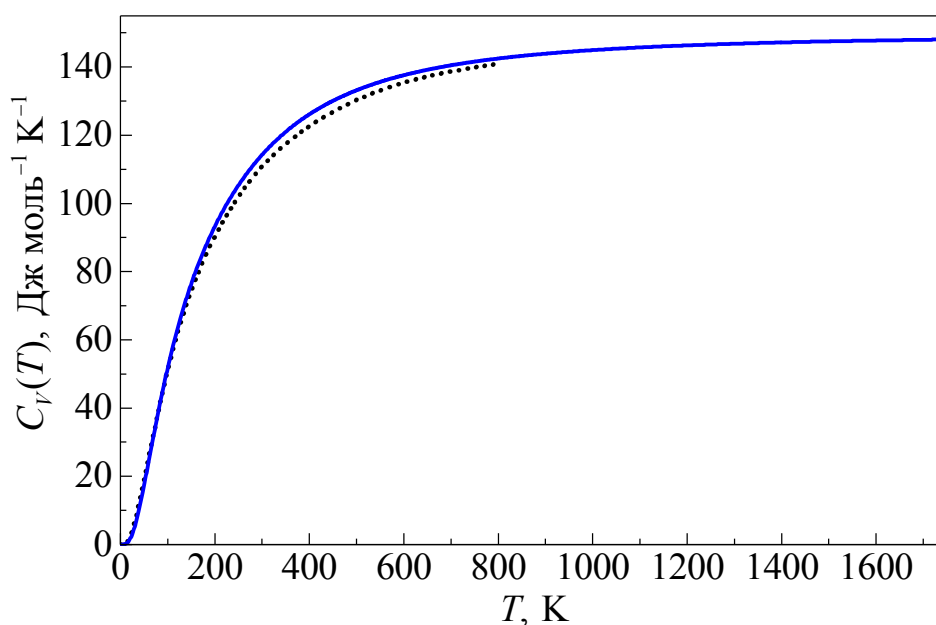


Рисунок 3.27 – Изохорная теплоемкость CaMoO_4 в интервале 0–1750 К: сплошная линия – данные настоящей работы на основе восстановленной плотности фононных состояний; точечная линия – данные [134], полученные с использованием метода динамики решетки в интервале 0–800 К.

Используя полученную теплоемкость CaMoO_4 при постоянном объеме $C_V(T)$, вычислены термодинамические функции: энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в интервале 0–1750 К. Результаты приведены в таблице 3.10, где относительная стандартная неопределенность для теплоемкости $u_r(C_V) = 0,006 \%$. Ниже 240 К изохорная теплоемкость $C_V(T)$ и соответствующие термодинамические функции совпадают со значениями $C_p(T)$ и соответствующими изобарными термодинамическими функциями, приведенными в таблице 3.9.

Используя вычисленное значение характеристической температуры Θ_1 , связанной с первым моментом плотности фононных состояний (таблица 3.8), была вычислена молярная энергия нулевых колебаний CaMoO_4 . Полученное значение $E(0)$ составило $39,03 \pm 0,07$ кДж моль $^{-1}$. С учетом вклада энергии нулевых колебаний, вычислена полная внутренняя энергия $U(T)$ во всей области существования твердой фазы (рисунок 3.28). Как видно, энергия нулевых колебаний вносит существенный вклад в полную энергию кристалла.

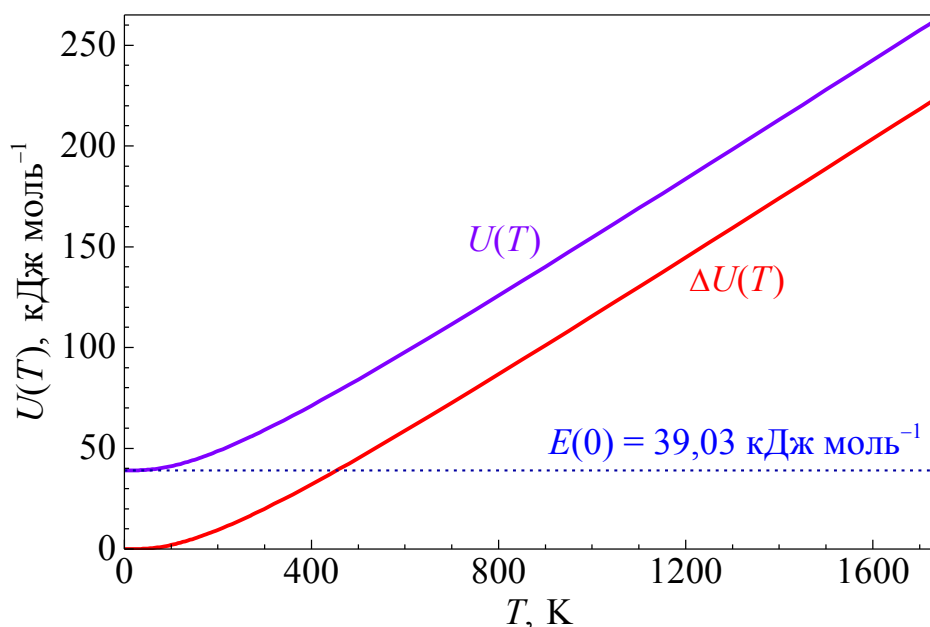


Рисунок 3.28 – Энергетические характеристики CaMoO_4 : энергия нулевых колебаний $E(0)$ (точечная прямая); внутренняя энергия $\Delta U(T)$, отражающая тепловые колебания кристаллической решетки (красная линия); полная внутренняя энергия $U(T)$ (фиолетовая линия).

Таблица 3.10 – Изохорные термодинамические функции: теплоемкость $C_V(T)$, энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в интервале температур 240–1750 К для CaMoO_4 (молярная масса $M = 200,02$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_V(T)$ и энтропия $S_V(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$	T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$
240	103,23	98,38	13472	10138	600	137,60	211	58640	67960
250	105,35	102,64	14516	11144	620	138,28	215,52	61400	72220
260	107,35	106,81	15579	12191	640	138,90	219,92	64170	76580
270	109,24	110,9	16662	13280	660	139,48	224,21	66960	81020
273,15	109,80	112,17	17007	13631	680	140,01	228,38	69750	85540
280	111,02	114,9	17764	14409	700	140,50	232,44	72560	90150
290	112,70	118,83	18882	15577	750	141,58	242,18	79610	102020
298,15	113,99	121,97	19806	16559	800	142,49	251,34	86710	114360
300	114,28	122,67	20017	16785	850	143,25	260	93860	127150
310	115,78	126,45	21168	18030	900	143,90	268,21	101040	140350
320	117,20	130,14	22333	19313	950	144,46	276,01	108250	153960
330	118,54	133,77	23511	20633	1000	144,94	283,43	115480	167950
340	119,81	137,33	24703	21989	1050	145,36	290,51	122740	182300
350	121,01	140,82	25907	23379	1100	145,73	297,28	130020	196990
360	122,15	144,24	27123	24805	1150	146,05	303,77	137310	212020
370	123,23	147,61	28350	26264	1200	146,34	309,99	144620	227370
380	124,25	150,91	29587	27757	1250	146,59	315,97	151940	243020
390	125,22	154,15	30835	29282	1300	146,81	321,72	159280	258960
400	126,14	157,33	32092	30839	1350	147,01	327,27	166630	275190
420	127,84	163,52	34632	34048	1400	147,20	332,62	173980	291680
440	129,38	169,51	37204	37379	1450	147,36	337,79	181340	308440
460	130,78	175,29	39810	40830	1500	147,51	342,78	188720	325460
480	132,04	180,88	42430	44390	1550	147,64	347,62	196100	342720
500	133,19	186,3	45090	48060	1600	147,76	352,31	203480	360220
520	134,24	191,54	47760	51840	1650	147,87	356,86	210870	377900
540	135,19	196,63	50460	55720	1700	147,97	361,28	218270	395900
560	136,07	201,56	53170	59700	1750	148,07	365,57	225670	414100
580	136,87	206,35	55900	63780	–	–	–	–	–

3.3 Вольфрамат бария

3.3.1 Образец

Монокристаллический образец BaWO_4 был выращен в условиях низких градиентов температуры методом Чохральского. В качестве исходных реагентов использовался глубоко очищенный оксид вольфрама – WO_3 (методика очистки описана в работе [227]) и коммерческий особо чистый карбонат бария BaCO_3 (содержание основного компонента 99,5 %). Смесь оксида вольфрама и карбоната бария тщательно перемешивалась до получения однородного состава. Синтез и плавление проводились в платиновом тигле диаметром 70 мм. Тигель, заполненный смесью, устанавливался в ростовую печь установки выращивания кристаллов и разогревался со скоростью 100 град/час до температуры, которая выше температуры плавления на 20 градусов. В результате был получен прозрачный бесцветный монокристалл BaWO_4 без оптических дефектов.

Вольфрамат бария принадлежит к структурному типу шеелита – CaWO_4 и имеет пространственную группу $I4_1/a$. Элементарная ячейка кристалла содержит анионы WO_4^{2-} , образующие слегка сжатые вдоль c -оси тетраэдры, между которыми расположены катионы Ba^{2+} , окруженные восемью ионами кислорода. Результаты рентгеноструктурного анализа BaWO_4 полностью соответствуют данным [142,143].

3.3.2 Температура плавления

Приведенные в литературе данные о температуре плавления монокристаллического образца BaWO_4 [143] получены методом ДСК, однако информации об их неопределенности и используемых авторами калибровках приведено не было. В связи с этим возникла необходимость уточнить величину температуры плавления исследуемого объекта. Экспериментальное исследование температуры плавления BaWO_4 проведено в Ресурсном Центре «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» СПбГУ

аналогично тому, как это было описано ранее (раздел 3.2.2) для CaMoO_4 . Полученная температурная зависимость теплового потока не выявила каких-либо фазовых переходов в интервале от 300 К до точки плавления. Многократно измеренная температура плавления дала усредненное значение 1719,7 К для никеля и 1780,4 К для вольфрамата бария, воспроизводимость полученных данных составила 0,2 К. Разница между известной (1728 ± 4 К) и полученной температурой плавления стандартного вещества Ni определяет величину температурного сдвига $\Delta T = 8,3 \pm 0,5$ К. Температура плавления BaWO_4 с учетом запаздывания по температуре равна 1789 ± 4 К. Полученная величина на 14 К выше значения, приведенного в работе [143], что может объясняться как различиями в условиях проведения эксперимента, включая используемые калибровочные поправки, так и совершенством исследуемых образцов.

3.3.3 Измерение теплоемкости

Для измерения теплоемкости из выращенного монокристалла BaWO_4 был изготовлен образец в виде полого цилиндра, размеры которого соответствовали внутреннему объему калориметрической ампулы (рисунок 3.29). Масса образца в вакууме составила 51,490 г, молярная масса $385,18 \text{ г моль}^{-1}$ соответствует химической формуле BaWO_4 . Разборная калориметрическая ампула с образцом помещалась в вакуумный манипулятор, далее вакуумизировалась, наполнялась теплообменным газом – гелием (до 860 Па) и герметизировалась. Молярная теплоемкость $C_p(T)$ образца измерена в 82 точках интервала 6–304 К [228,229]. Результаты представлены в таблице 3.11. Стандартная неопределенность для температуры составила 0,01 К, относительная стандартная неопределенность для теплоемкости составила 1,0 % при 6–20 К; 0,3 % при 20–80 К; 0,15 % при 80–304 К. Анализ функционального поведения теплоемкости $C_p(T)$ не выявил аномалий в ее поведении, указывающих на наличие фазовых переходов в BaWO_4 (рисунок 3.30).



Рисунок 3.29 – Монокристаллический образец BaWO_4 (справа) и калориметрическая ампула (слева). Шкала линейки в сантиметрах.

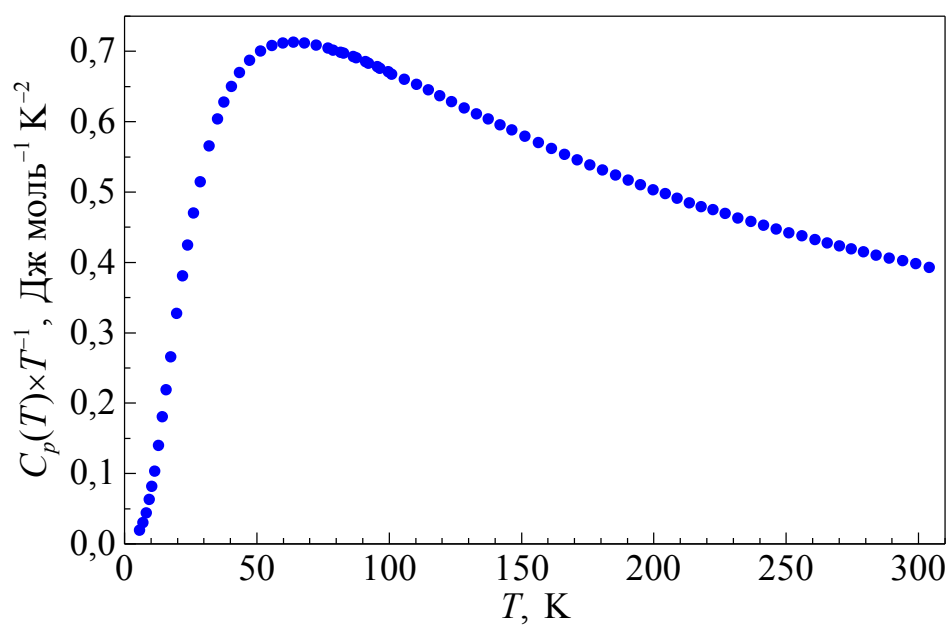


Рисунок 3.30 – Экспериментальная теплоемкость BaWO_4 в координатах $C_p(T)/T$ от T в температурном интервале 6–304 К.

Таблица 3.11 – Экспериментальные значения теплоемкости монокристаллического образца BaWO_4 (молярная масса $M = 385,18 \text{ г моль}^{-1}$) при давлении $p = 0,1 \text{ МПа}$

Температура T в К, молярная теплоемкость $C_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$

T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$
5,69	0,1088	51,53	36,08	119,10	75,86	217,88	104,37
7,07	0,2116	55,80	39,49	123,62	77,69	222,31	105,50
8,22	0,359	59,84	42,59	128,37	79,50	226,99	106,50
9,42	0,591	63,82	45,50	132,99	81,28	231,83	107,25
10,43	0,850	68,02	48,41	137,50	83,00	236,66	108,33
11,44	1,181	72,43	51,33	141,92	84,47	241,49	109,38
12,86	1,793	76,99	54,23	146,40	86,06	246,29	110,20
14,41	2,600	78,85	55,30	151,27	87,56	251,04	110,94
15,81	3,455	81,75	57,12	156,36	89,14	256,01	112,01
17,50	4,643	82,87	57,76	161,36	90,63	260,94	112,81
19,82	6,493	86,55	59,92	166,28	92,03	265,57	113,57
22,03	8,389	87,65	60,51	171,12	93,40	270,16	114,30
23,89	10,14	91,14	62,45	175,88	94,66	274,71	115,05
26,12	12,28	92,18	62,94	180,69	95,95	279,24	115,86
28,62	14,72	95,50	64,78	185,53	97,16	284,03	116,54
31,97	18,08	96,50	65,21	190,31	98,37	289,04	117,30
35,17	21,23	99,75	66,93	195,03	99,46	294,00	118,31
37,63	23,63	101,04	67,41	199,70	100,51	298,93	118,98
40,46	26,29	105,80	69,82	204,32	101,62	304,16	119,53
43,56	29,16	110,38	72,04	208,88	102,51	–	–
47,28	32,47	114,80	74,05	213,40	103,34	–	–

Сравнение полученных данных по теплоемкости с данными [150,151] приведено на рисунке 3.31. Экспериментальные результаты работы [150] лежат ниже полученных данных и отклоняются на величину, меняющуюся от 8 % до 5 % в интервале 122–304 К. Расчетные данные, полученные в [150] лежат несколько ниже, приведенных там же экспериментальных данных, и, как видно из рисунка, лежат значительно ниже полученных в ходе исследования данных при рассмотрении широкого интервала температур. Данные [151] выше 200 К находятся в согласии с полученными данными, а ниже 200 К выявляется увеличивающееся отклонение с уменьшением температуры, которое при 25 К составляет ~10 %. Данные о теплоемкости для сравнения взяты из рисунка 2, приведенного в работе [151]. Сделанная попытка вычислить теплоемкость из спектров, полученных в [151], не привела к результату, который бы удовлетворительно соответствовал теплоемкости, приведенной в этой же работе. Это относится ко всем четырем спектрам для вольфрамата бария, полученным разными расчетными путями, включая экспериментальные данные по рассеянию нейтронов [151].

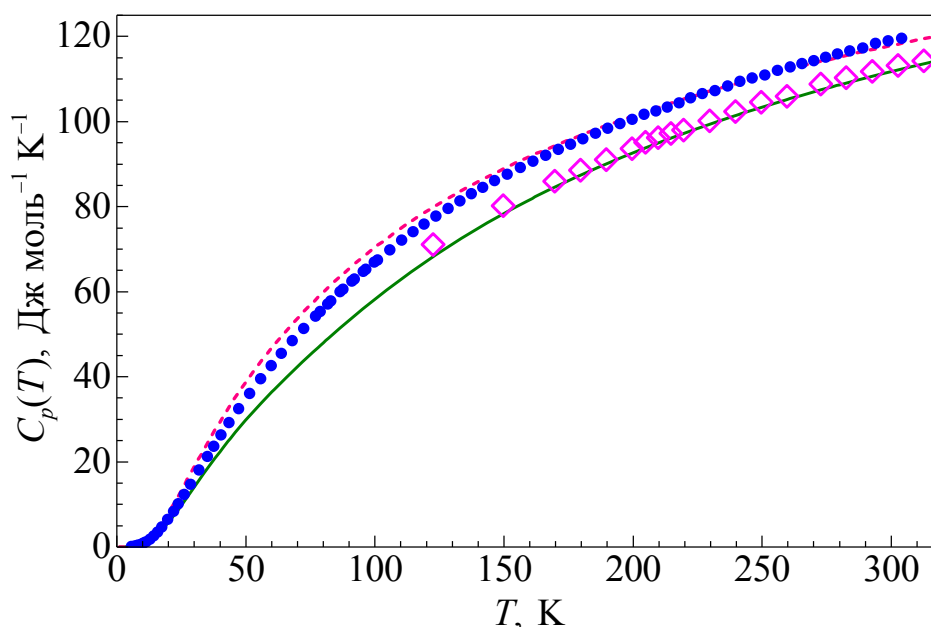


Рисунок 3.31 – Теплоемкость BaWO_4 : кружки – экспериментальные данные настоящей работы; ромбы – экспериментальные данные [150]; сплошная линия – расчетная теплоемкость [150]; пунктирная линия – расчетная теплоемкость [151].

Экспериментальные данные [150] о теплоемкости в интервале 122–322 К получены методом ДСК. Учитывая специфику метода ДСК, эти данные могут иметь систематические отклонения, которые в первом приближении обычно связывают со смещением экспериментальной кривой на некоторую постоянную величину δC . Предполагая, что данные [150] могут иметь систематическое отклонение, была вычислена эта поправка, которая составила $\delta C = 6,6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Полученный с учетом этой поправки результат [150] приведен на рисунке 3.32 совместно с полученными в ходе настоящей работы данными. Видно, что наблюдается хорошее функциональное согласие обеих кривых в интервале 122–322 К, при этом относительное среднеквадратичное отклонение данных составило 0,13 %.

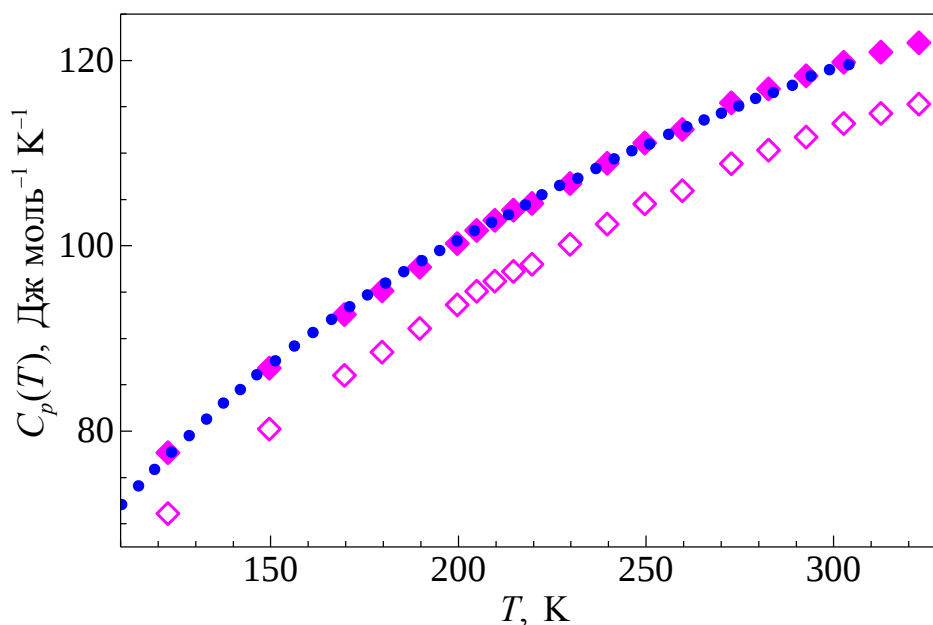


Рисунок 3.32 – Экспериментальная теплоемкость BaWO_4 : кружки – данные настоящей работы (адиабатический метод); полые ромбы – данные [150] (метод ДСК); закрашенные ромбы – скорректированные данные [150].

3.3.4 Описание теплоемкости вблизи нуля температур

Для выяснения характера поведения теплоемкости вольфрамата бария при низких температурах использовалась функция $\phi(T)$, отражающая степень нарастания теплоемкости. Она была вычислена исходя из экспериментальных

точек по формуле (45), результат приведен на рисунке 3.33 (кружки). Как видно, в интервале 6–15 К значения функции $\alpha(T) > 3$, что, как отмечалось выше, свидетельствует о наличии низкочастотного пика в плотности фоновых состояний BaWO_4 . Подобное поведение было выявлено ранее при рассмотрении монокристаллов Li_2MoO_4 и CaMoO_4 , оно достаточно типично и может наблюдаться при исследовании совершенных монокристаллических образцов.

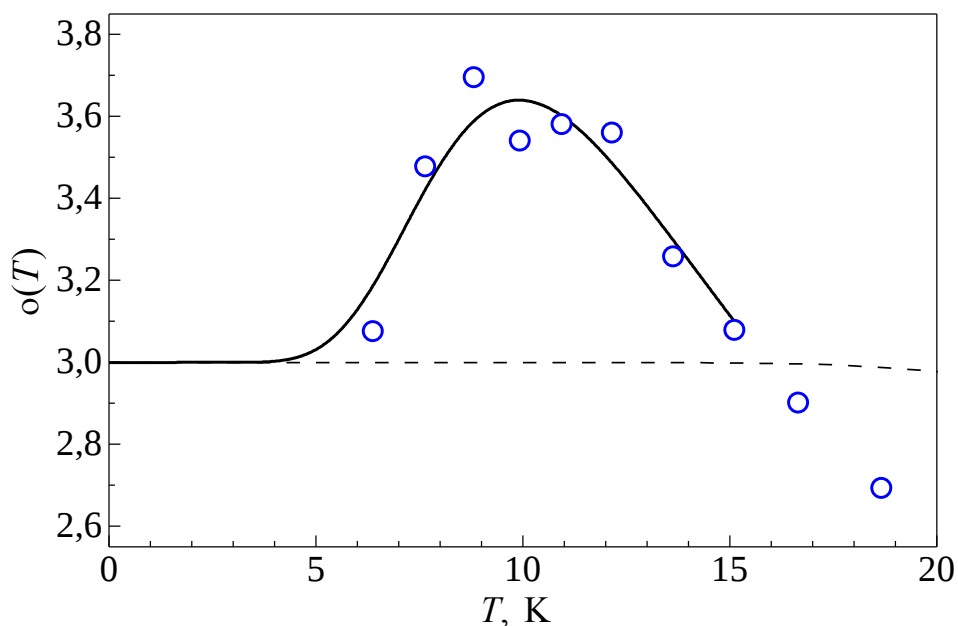


Рисунок 3.33 – Температурная зависимость $\alpha(T)$, характеризующая степень нарастания теплоемкости BaWO_4 : кружки – расчет на основе экспериментальных значений; сплошная линия – расчет на основе описания теплоемкости уравнением (132). Пунктирная линия – расчет для модели Дебая при $\Theta_D(0) = 272,2$ К.

Учитывая наблюдаемые значения $\alpha(T) > 3$, для описания теплоемкости $C_p(T)$ вблизи нуля температур был использован физически обоснованный подход [217, 218], в рамках которого зависимость $C_p(T)$ представляется в виде суммы теплоемкостей модели Дебая $C_D(T)$ и модели Эйнштейна $C_E(T)$ (132). Наилучшее описание экспериментальных точек, дающее минимальное значение суммы квадратов отклонений, было достигнуто при значениях параметров $\theta_D = 267,5$ К и $\theta_E = 81,2$ К. Тангенс угла наклона прямой (135) определяет величину $\eta = 0,05158$. Соответствующее значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D(0)$ при 0 К

для вольфрамата бария составило $272,2 \pm 2,0$ К. Полученное описание экспериментальной теплоемкости BaWO_4 в интервале температур от 0 К до 15 К приведено на рисунке 3.34 в линеаризованных координатах $Y(X)$ и на рисунке 3.35 в обычных координатах $C(T)$. Также на рисунке 3.35 приведен вклад в общую теплоемкость отдельных ее компонент – теплоемкости модели Дебая и теплоемкости модели Эйнштейна. Исходя из полученного описания $C_p(T)$ была вычислена функция $\phi(T)$, характеризующая степень нарастания функции теплоемкости, и температурная зависимость температуры Дебая $\Theta_D(T)$ ниже 15 К. Результат вычисления $\phi(T)$ приведен на рисунке 3.33 (сплошная линия), функция $\Theta_D(T)$ представлена на рисунке 3.36. В итоге рисунки 3.33–3.36 демонстрируют прекрасное согласие эксперимента и его описания уравнением (132) [229].

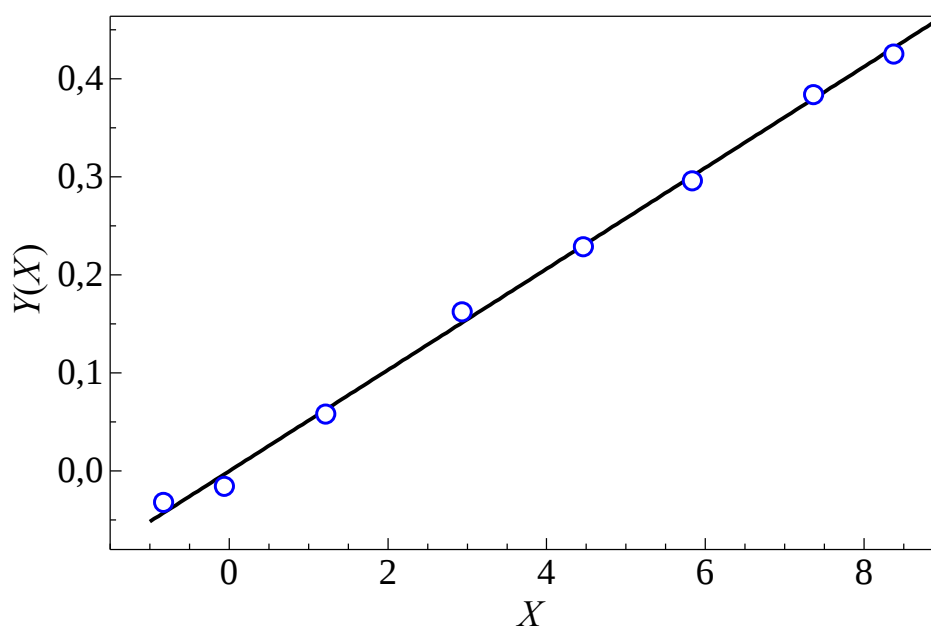


Рисунок 3.34 – Теплоемкость BaWO_4 в координатах $Y(X)$ в интервале 0–15 К:

кружки – экспериментальные данные; прямая линия – описание экспериментальных значений уравнением (135) с параметрами $\theta_D = 267,5$ К, $\theta_E = 81,2$ К и $\eta = 0,05158$.

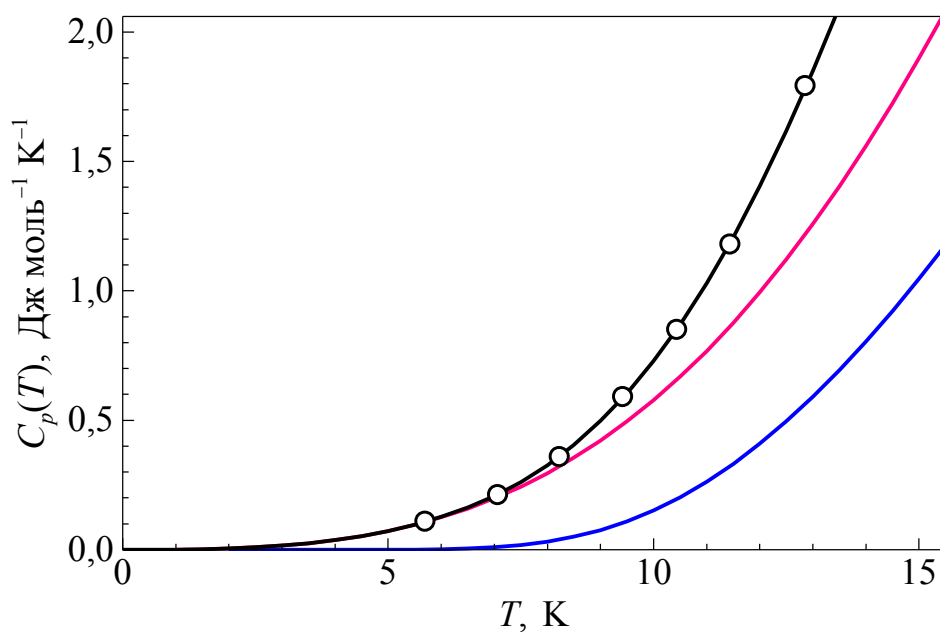


Рисунок 3.35 – Теплоемкость BaWO_4 в интервале 0–15 К: кружки – экспериментальные данные; прямые линии – суммарная теплоемкость (черная) и соответствующие вклады теплоемкостей модели Дебая (красная) и модели Эйнштейна (синяя).

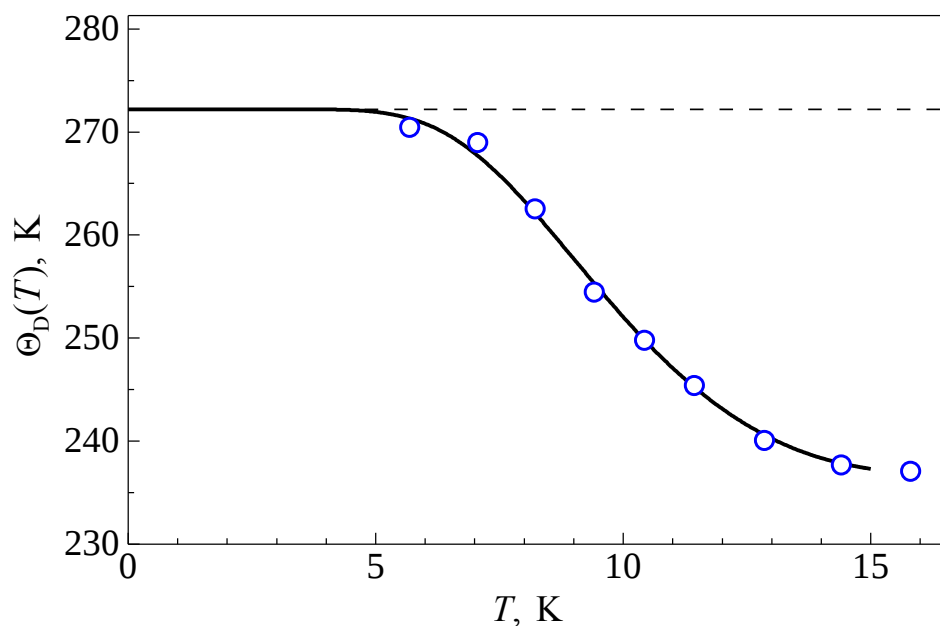


Рисунок 3.36 – Температура Дебая BaWO_4 в интервале 0–15 К: кружки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание теплоемкости уравнением (132). Пунктирная линия – модель Дебая при $\Theta_D(0) = 272,2$ К.

3.3.5 Плотность фононных состояний

Плотность фононных состояний BaWO_4 вычислялась аналогично тому, как это было описано для трехпикового модельного спектра, Li_2MoO_4 и CaMoO_4 . Определено, что температурный интервал, в котором $C_p(T)$ и $C_v(T)$ совпадают в пределах экспериментальной неопределенности, простирается от 5 К до 220 К. Соответственно, для восстановления плотности состояний использовалась экспериментальная теплоемкость ниже 220 К. В качестве нулевого приближения использовалась функция $g_0(\omega)$, имеющая постоянную плотность мод ниже граничной частоты ω_c . Величина граничной частоты определена как $\omega_c = 1328 \pm 32$ К. Исходя из выбранного нулевого приближения $g_0(\omega)$, выполнен ряд независимых расчетов. Уточнение нулевого приближения проводилось с использованием случайной последовательности выбора итерационных функций $g_i(\omega)$ обоих типов (уравнения (120) и (121), рисунок 2.4) при варьировании нормировки единичных элементов этих функций. Совпадение теплоемкостей контролировалось суммой квадратов отклонений (122) с использованием весовой функции $\gamma(T)$ (123), параметр α которой менялся в пределах от 1,0 до 1,75 для различных решений. Величина шага разбиения по частоте $\Delta\omega$ изменялась от 32 К до 16 К. Таким образом, было получено восемь различных решений $g^{(k)}(\omega)$ с разрешением по частоте $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 16$ К.

Итоговая плотность фононных состояний $g(\omega)$ вольфрамата бария получена путем усреднения всех расчетов $g^{(k)}(\omega)$ [185] и приведена на рисунке 3.37 в виде гистограммы с указанием неопределенностей. Количество колебательных мод в $g(\omega)$ нормировано на величину $3Rn$. Плотность состояний имеет три характерных пика, низкочастотный пик проявляет тенденцию к разделению на два пика, между высокочастотным пиком и низкочастотной частью спектра $g(\omega)$ отсутствуют фононные моды в достаточно широкой полосе частот 624–1136 К, граничная частота 1328 ± 32 К. Высокочастотный пик, можно полагать, соответствует внутренним колебаниям тетраэдров WO_4 . Отмеченные особенности $g(\omega)$, в общем, находятся в согласии с литературными данными [151,150] (рисунок 3.37).

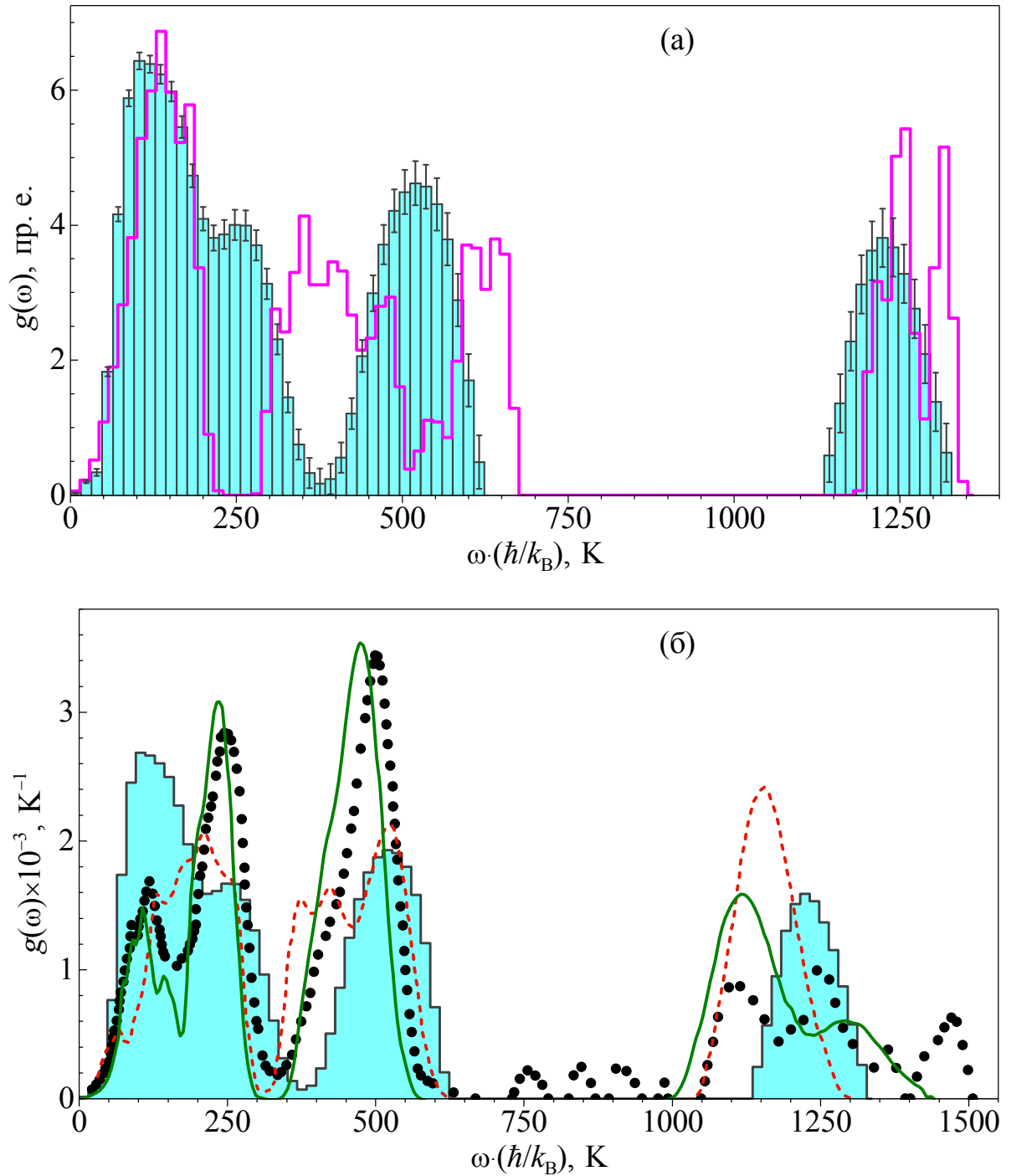


Рисунок 3.37 – Плотность фоновых состояний BaWO_4 . (а): гистограмма – расчет на основе экспериментальных данных о теплоемкости, вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений; сплошная линия – расчет методом динамики решетки [150]. (б): гистограмма – расчет на основе экспериментальных данных о теплоемкости; точки – экспериментальные данные на основе неупругого рассеяния нейтронов [151]; сплошная и пунктирная линии – расчеты из первых принципов и методом динамики решетки соответственно [151].

В работе [150] представлены данные, полученные в рамках метода динамики решетки (рисунок 3.37а). Среднечастотная часть плотности состояний [150] достаточно плохо согласуется по частотному соответствию максимумов и границы, высокочастотный пик немного смещен. Кривая теплоемкости, соответствующая плотности состояний [150], лежит ниже теплоемкости, полученной в настоящей работе, это объясняет выявленное несоответствие пиков. Следовательно, результат настоящей работы можно считать более достоверным, так как он основан на прецизионных экспериментальных данных по теплоемкости. В работе [151] представлены данные, полученные экспериментально методом неупругого рассеяния нейтронов, а также данные, полученные расчетным методом из общих принципов и методом динамики решетки (рисунок 3.37б). Результаты настоящего исследования очень хорошо согласуются с экспериментальными данными [151], при этом наблюдается некоторое смещение максимумов среднечастотного и высокочастотного пиков в сравнении с расчетными данными [151]. Кривая теплоемкости, приведенная в [151], в целом, находится на одном уровне с теплоемкостью, полученной в ходе данного исследования, что говорит о правильном распределении числа колебательных мод на разных частотных интервалах, как в настоящей работе, так и в работе [151]. Также следует отметить, что особенности Рамановского спектра монокристаллического BaWO_4 [150] хорошо согласуются с особенностями плотности фононных состояний: отсутствие колебательных мод в интервале от $353\text{--}384\text{ см}^{-1}$ до $790\text{--}795\text{ см}^{-1}$ и граничная частота $926\text{--}930\text{ см}^{-1}$ ($1332\text{--}1338\text{ К}$).

Абсолютное отклонение $\Delta g^{(k)}(\omega)$ всех решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояния $g(\omega)$ (ось абсцисс) показано на рисунке 3.38. Масштаб шкалы по оси ординат на рисунках 3.37 и 3.38 одинаковый. Можно наблюдать, что неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер и в среднем увеличивается с ростом частоты. Среднеквадратичное отклонение составляет 0,06 в интервале частот $0\text{--}384\text{ К}$ (первый пик); 0,11 в интервале $384\text{--}624\text{ К}$ (второй пик) и 0,12 в интервале $1136\text{--}1328\text{ К}$ (третий пик).

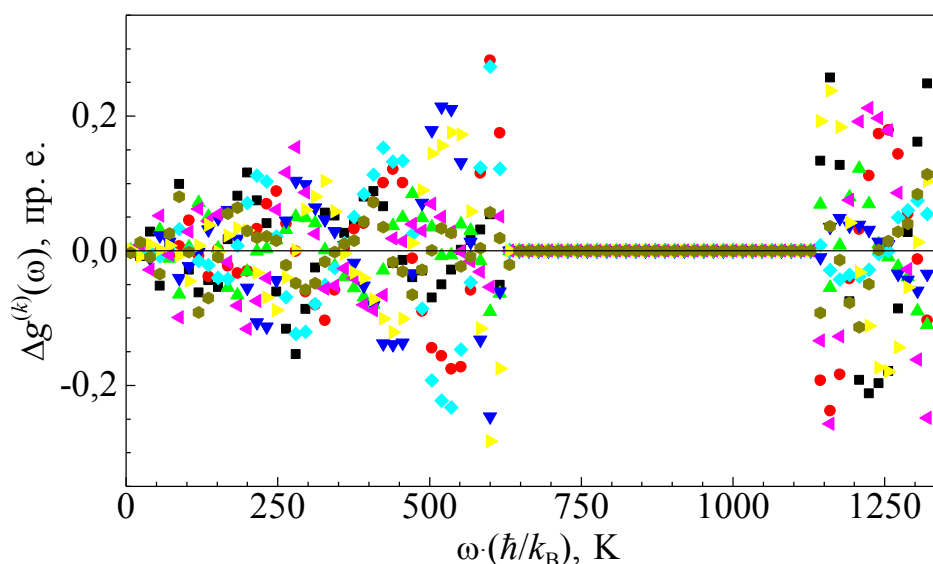


Рисунок 3.38 – Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ ряда решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояний $g(\omega)$, где k – номер расчета (от 1 до 8). Разные символы соответствуют различным расчетам.

Относительное среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от теплоемкости $C_V(T)$, соответствующей найденной плотности состояний, составило 0,9 % в интервале 6–13 К; 0,16 % при 13–25 К и 0,06 при 25–220 К. Выше 220 К экспериментальные точки не описываются изохорной теплоемкостью, что говорит о значимом присутствии ангармонической компоненты. Относительное среднеквадратичное отклонение теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих полученным решениям $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$, соответствующей усредненной плотности состояний $g(\omega)$, составило: 0,14 % в интервале 6–10 К; 0,011 % при 10–25 К; 0,0016 % при 25–60 К; 0,0004 % при 60–220 К; 0,0023 % при высоких температурах от 220 К до 1789 К. Ниже 220 К полоса неопределенности описания теплоемкости находится внутри полосы разброса экспериментальных данных вплоть до 10 К. В высокотемпературной области отклонения решений $C_V^{(k)}(T)$ от итоговой теплоемкости $C_V(T)$ достигают своего максимума (менее 0,007 %) в окрестности 400 К, и далее уменьшаются с ростом температуры, что является следствием учета асимптотического стремления теплоемкости к закону Дюлонга и Пти (рисунок 3.39).

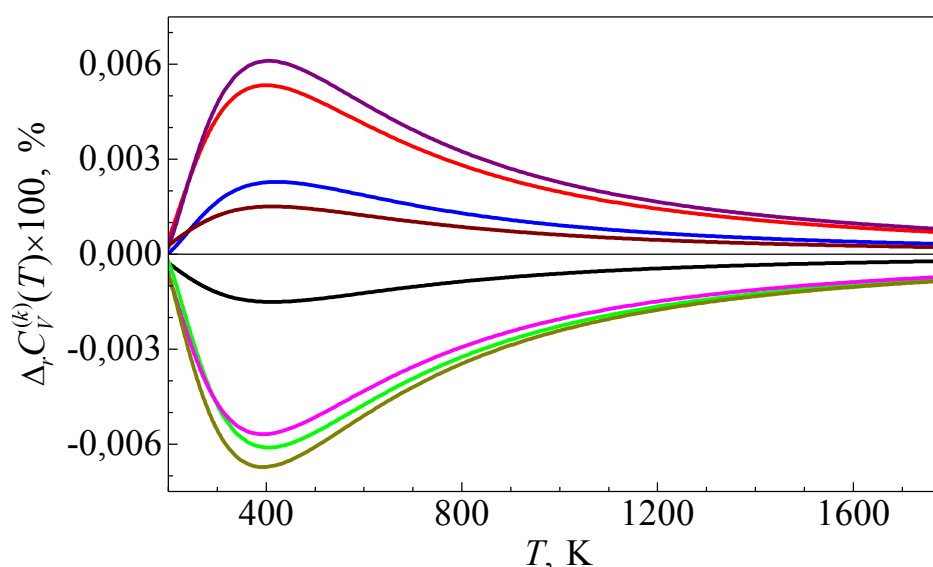


Рисунок 3.39 – Относительные отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ (линии) теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих индивидуальным расчетам $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$ (ось абсцисс), соответствующей усредненной плотности состояний $g(\omega)$, в интервале температур 200–1789 К.

Вычислены характеристические температуры Θ_i , связанные с основными моментами μ_i плотности фононных состояний $g(\omega)$ вольфрамата бария, при $i = -2; -1; 1; 2; 4; 6$. Результаты приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Характеристики плотности фононных состояний BaWO_4 : характеристические температуры Θ_{-1} , Θ_{-2} , Θ_1 , Θ_2 , Θ_4 и Θ_6 ; граничная частота Θ_c ; характеристическая температура Дебая при нуле $\Theta_D(0)$

Характеристические температуры и граничная частота в К

Характеристика	Величина	Характеристика	Величина
Θ_1	$473,36 \pm 0,26$ К	Θ_{-1}	$224,52 \pm 0,09$ К
Θ_2	$620,1 \pm 0,6$ К	Θ_{-2}	$160,2 \pm 0,7$ К
Θ_4	$825,1 \pm 1,3$ К	Θ_c	1328 ± 32 К
Θ_6	$938,3 \pm 1,8$ К	$\Theta_D(0)$	$272,2 \pm 2,0$ К

3.3.6 Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний

Для описания теплоемкости $C_p(T)$ в интервале 0–305 К она была представлена в виде двух компонент. Первая компонента теплоемкости описывается в рамках модели Дебая $C_D(T)$ и соответствует найденному описанию вблизи нуля. Вторая описывается набором теплоемкостей Эйнштейна $C_{E,i}(T)$. Выражение для теплоемкости имеет вид:

$$C_p(T) = (1 - \eta) C_D(T) + \eta \sum_{i=1}^I a_i C_{E,i}(T), \quad (151)$$

где i – индекс суммирования, принимающий значения от 1 до I ;

I – выбранное количество эйнштейновских мод;

a_i – коэффициент, отражающий вклад отдельной эйнштейновской моды. Теплоемкости Эйнштейна $C_E(T)$ и Дебая $C_D(T)$ в уравнении (151) нормированы на единицу. Для определенности доля теплоемкости Дебая $C_D(T)$ равна $3/18$, т.е. отражает три степени свободы, тогда $(1 - \eta) = 1/6$ и $\eta = 5/6$. В соответствии с выражением (137) параметр температуры Дебая $\theta_D = 149,8$ К. Полученная таким образом теплоемкость Дебая $C_D(T)$ отнимается от экспериментальной теплоемкости $C_p(T)$, и результат аппроксимируется набором эйнштейновских компонент в соответствии с формулой (151).

Для описания $C_p(T)$ на уровне экспериментальной неопределенности может быть использовано всего несколько функций Эйнштейна. Существуют различные методы выбора характеристических частот функций Эйнштейна для описания теплоемкости, в том числе варьирование, как по частоте, так и по количеству мод. Для описания экспериментальных данных было выбрано пять функций Эйнштейна ($I = 5$), при этом характеристическая частота первой функции была привязана к ранее полученному значению $\theta_{E,1} = 81,2$ К. Остальные 9 параметров (a_1 и пары a_i ; $\theta_{E,i}$ при $i = 2; 3; 4; 5$) варьировались для получения наилучшего описания теплоемкости в интервале 0–304 К, соответствующего минимуму суммы квадратов относительных отклонений. В результате было получено аналитическое выражение, которое описывает теплоемкость вольфрамата бария

во всем интервале температур ниже 304 К. Параметры полученного описания приведены в таблице 3.13. Результат описания экспериментальной теплоемкости BaWO_4 уравнением (151) приведен на рисунках 3.40 и 3.41.

Таблица 3.13 – Параметры θ_D , η , a_i и $\theta_{E,i}$, при которых уравнение (151) описывает экспериментальную теплоемкость BaWO_4

Параметры θ_D и $\theta_{E,i}$ в К, η и a_i в безразмерных единицах

Параметр	Величина	Параметр	Величина
θ_D	149,8 К	η	5/6
$\theta_{E,1}$	81,2 К	a_1	$(6,15 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
$\theta_{E,2}$	166 К	a_2	$(14,63 \pm 0,08) \times 10^{-2}$
$\theta_{E,3}$	260 К	a_3	$(21,59 \pm 0,11) \times 10^{-2}$
$\theta_{E,4}$	504 К	a_4	$(33,97 \pm 0,16) \times 10^{-2}$
$\theta_{E,5}$	1306 К	a_5	$(32,19 \pm 0,24) \times 10^{-2}$

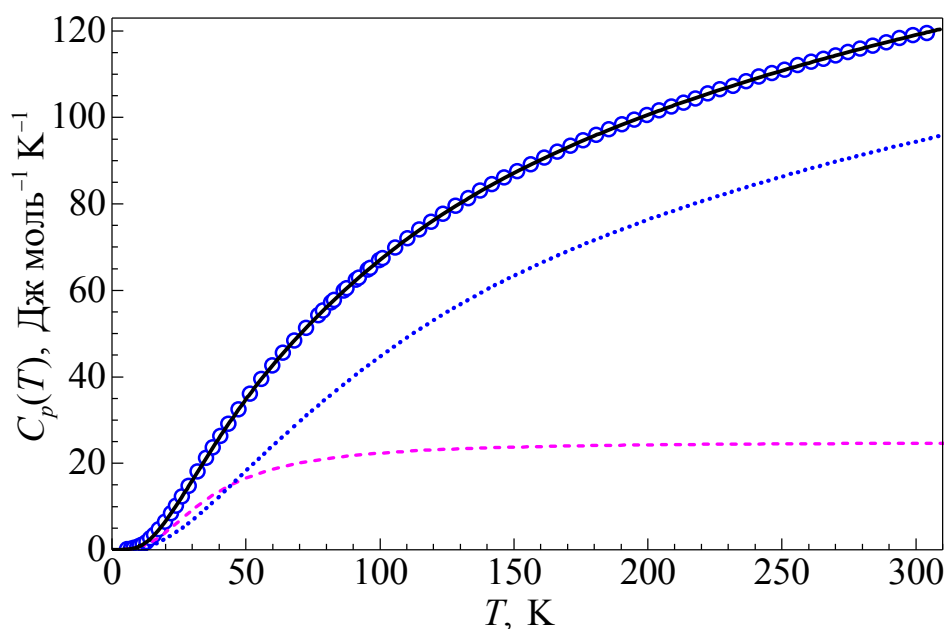


Рисунок 3.40 – Теплоемкость BaWO_4 в интервале 0–304 К: кружки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание уравнением (151); пунктирная линия – вклад первого члена (151) (теплоемкость модели Дебая); точечная линия – вклад второго члена (151) (теплоемкость моделей Эйнштейна).

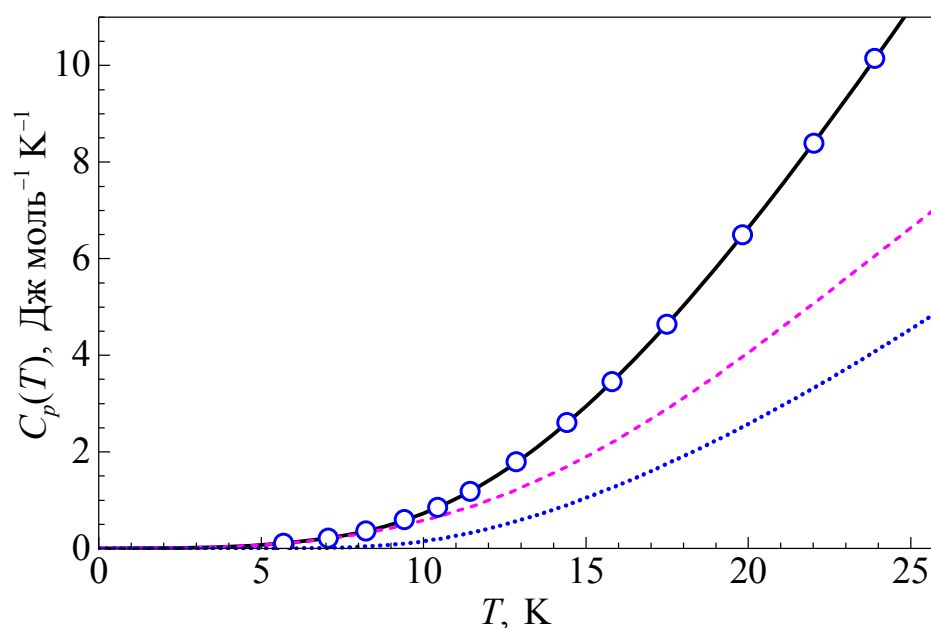


Рисунок 3.41 – Теплоемкость BaWO_4 в интервале 0–25 К: кружки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание уравнением (151); пунктирная линия – вклад первого члена (151) (теплоемкость модели Дебая); точечная линия – вклад второго члена (151) (теплоемкость моделей Эйнштейна).

Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений $C_p^{[exp]}(T)$ от полученного описания $C_p^{[fit]}(T)$ приведено на рисунке 3.42.

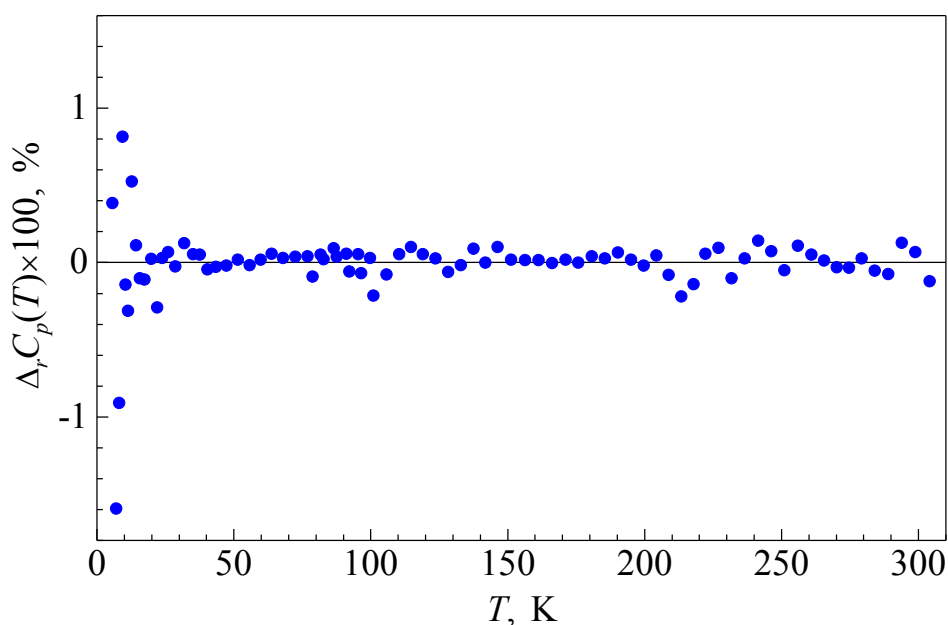


Рисунок 3.42 – Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (ось абсцисс) BaWO_4 .

Исходя из сглаженной теплоемкости $C_p^{[fit]}(T)$, были вычислены термодинамические функции BaWO_4 в интервале температур 0–304 К: энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ (таблица 3.14). Стандартная неопределенность температуры $u(T)$ составила 0,01 К и относительная комбинированная стандартная неопределенность сглаженных значений теплоемкости $u_r(C_p)$ составила 0,012 в интервале температур 0–20 К; 0,003 в интервале 20–80 К и 0,0017 в интервале 80–304 К.

На основе плотности фоновых состояний вычислена теплоемкость BaWO_4 при постоянном объеме вплоть до температуры плавления (рисунок 3.43). Отсутствие фазовых переходов в интервале 300–1789 К, связанных с изменением кристаллической структуры, подтверждается результатами ДСК. Ниже 220 К теплоемкость $C_V(T)$ совпадает со сглаженной экспериментальной теплоемкостью $C_p(T)$ в пределах неопределенности ее получения.

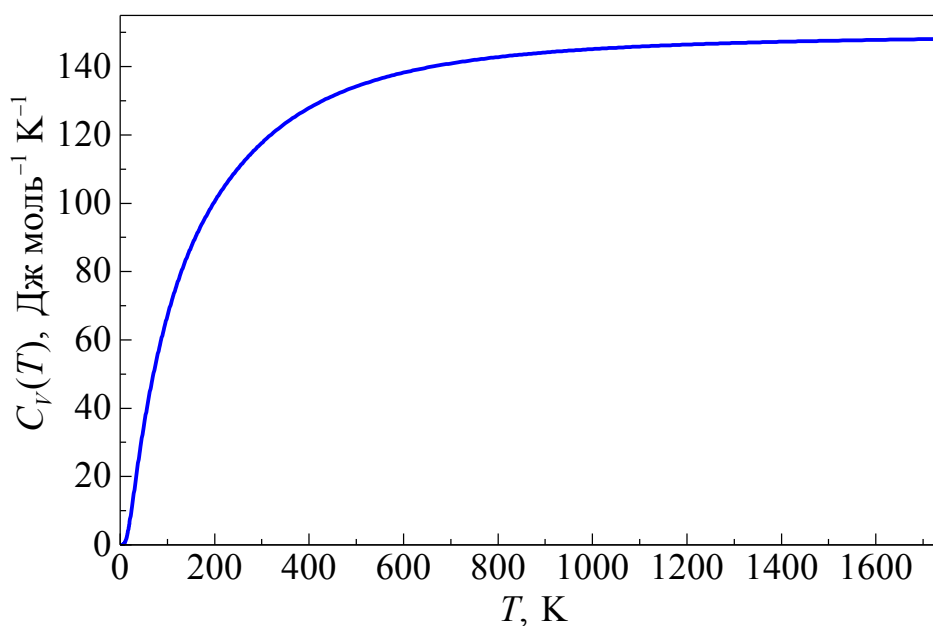


Рисунок 3.43 – Изохорная теплоемкость BaWO_4 в интервале 0–1789 К, которая в интервале 23–1789 К вычислена из плотности фоновых состояний $g(\omega)$, а ниже 23 К получена описанием экспериментальных точек уравнением (151).

Таблица 3.14 – Термодинамические функции: теплоемкость $C_p(T)$, энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ при давлении $p = 0,1$ МПа в интервале температур 0–304 К для BaWO_4 (молярная масса $M = 385,18$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_p(T)$ и энтропия $S_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$	T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$
2	0,00463	0,001542	0,002313	0,000771	85	58,98	44,08	2329	1418
4	0,0370	0,01238	0,0374	0,01209	90	61,79	47,53	2631	1647
6	0,1268	0,0419	0,1894	0,0619	95	64,48	50,95	2946	1894
8	0,327	0,1022	0,619	0,1987	100	67,04	54,32	3275	2157
10	0,729	0,2139	1,636	0,503	105	69,49	57,65	3617	2437
12	1,403	0,402	3,72	1,102	110	71,83	60,94	3970	2733
14	2,364	0,687	7,45	2,172	120	76,19	67,38	4710	3375
16	3,58	1,080	13,36	3,92	130	80,17	73,64	5492	4080
18	5,02	1,583	21,94	6,56	140	83,81	79,71	6313	4847
20	6,64	2,195	33,58	10,32	150	87,14	85,61	7168	5674
22	8,39	2,909	48,58	15,40	160	90,22	91,33	8055	6559
24	10,24	3,717	67,20	22,01	170	93,07	96,89	8971	7500
26	12,15	4,612	89,58	30,32	180	95,74	102,29	9915	8496
28	14,11	5,584	115,8	40,51	190	98,24	107,53	10885	9545
30	16,10	6,625	146,1	52,70	200	100,60	112,63	11880	10646
32	18,09	7,727	180,2	67,04	210	102,83	117,59	12897	11797
34	20,07	8,883	218,4	83,65	220	104,96	122,42	13936	12997
36	22,03	10,09	260,5	102,6	230	107,00	127,14	14996	14245
38	23,97	11,33	306,5	124,0	240	108,94	131,73	16076	15540
40	25,87	12,61	356,3	147,9	250	110,81	136,22	17174	16880
45	30,47	15,92	497,3	219,2	260	112,59	140,60	18290	18260
50	34,80	19,36	660,6	307,4	270	114,31	144,88	19430	19690
55	38,87	22,87	844,9	412,9	273,15	114,83	146,21	19790	20150
60	42,70	26,42	1049	536,1	280	115,96	149,07	20580	21160
65	46,31	29,98	1272	677,1	290	117,54	153,16	21740	22670
70	49,72	33,54	1512	835,9	298,15	118,78	156,44	22710	23930
75	52,96	37,08	1768	1012	300	119,06	157,17	22930	24220
80	56,04	40,60	2041	1207	304	119,65	158,75	23410	24860

Используя теплоемкость вольфрамата бария при постоянном объеме $C_V(T)$, вычислены изохорные термодинамические функции: энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в температурном интервале 0–1789 К. Результаты приведены в таблице 3.15. Относительная стандартная неопределенность для теплоемкости равна 0,0023 %, относительная комбинированная неопределенность, которая учитывает неопределенность исходных экспериментальных данных, равна 0,17 %. Ниже 220 К изохорная теплоемкость и термодинамические функции совпадают с соответствующими значениями изобарных теплоемкости и термодинамических функций, приведенных в таблице 3.14.

В соответствии с выражением (126) вычислена молярная энергия нулевых колебаний BaWO_4 , равная $35,42 \pm 0,03$ кДж моль⁻¹. С учетом вклада энергии нулевых колебаний, вычислена полная внутренняя энергия $U(T)$ во всей области существования твердой фазы (рисунок 3.44).

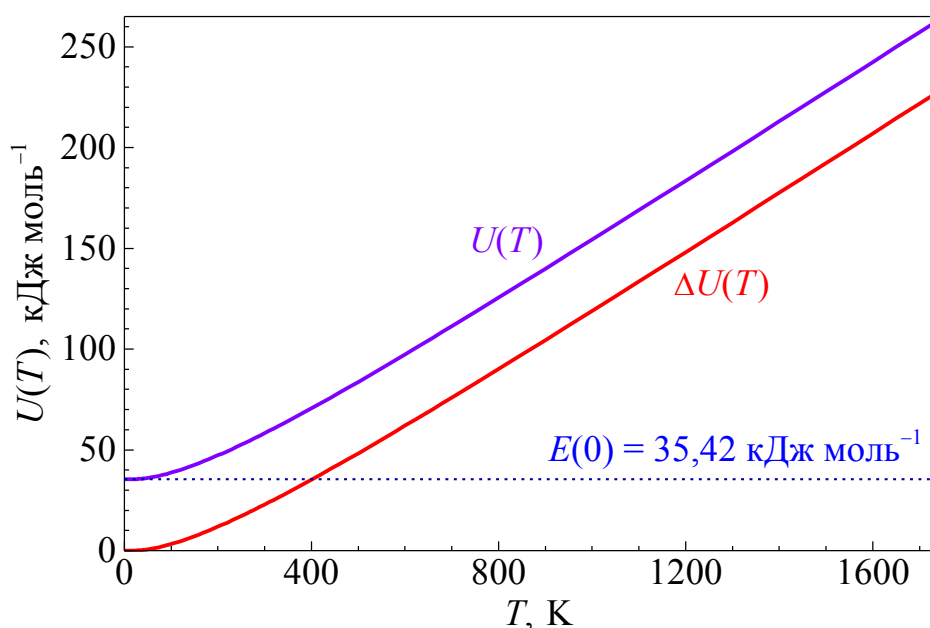


Рисунок 3.44 – Энергетические характеристики BaWO_4 : энергия нулевых колебаний $E(0)$ (точечная прямая); внутренняя энергия $\Delta U(T)$, отражающая тепловые колебания кристаллической решетки (красная линия); полная внутренняя энергия $U(T)$ (фиолетовая линия).

Таблица 3.15 – Изохорные термодинамические функции: теплоемкость $C_V(T)$, энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в интервале температур 220–1789 К для BaWO_4 (молярная масса $M = 385,18$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_V(T)$ и энтропия $S_V(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$	T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$
220	104,79	122,43	13936	12999	580	137,58	241,8	59200	81040
230	106,72	127,13	14994	14246	600	138,25	246,5	61960	85920
240	108,55	131,71	16070	15541	620	138,88	251,0	64730	90900
250	110,28	136,18	17164	16880	640	139,46	255,4	67520	95960
260	111,92	140,54	18280	18260	660	139,99	259,7	70310	101110
270	113,48	144,79	19400	19690	680	140,49	263,9	73110	106350
273,15	113,94	146,11	19760	20150	700	140,95	268,0	75930	111670
280	114,95	148,94	20540	21160	750	141,96	277,8	83000	125320
290	116,35	153,00	21700	22670	800	142,81	286,9	90120	139440
298,15	117,44	156,24	22650	23930	850	143,53	295,6	97280	154000
300	117,69	156,97	22870	24220	900	144,15	303,9	104470	168990
310	118,95	160,85	24050	25810	950	144,68	311,7	111700	184400
320	120,16	164,64	25250	27440	1000	145,14	319,1	118940	200200
330	121,30	168,36	26460	29100	1050	145,54	326,2	126210	216300
340	122,39	172,00	27680	30800	1100	145,89	333,0	133490	232800
350	123,42	175,56	28910	32540	1150	146,19	339,5	140800	249600
360	124,41	179,05	30140	34310	1200	146,46	345,7	148110	266700
370	125,35	182,5	31390	36120	1250	146,71	351,7	155440	284100
380	126,24	185,8	32650	37960	1300	146,92	357,4	162780	301900
390	127,09	189,1	33920	39840	1350	147,11	363,0	170130	319900
400	127,90	192,3	35190	41750	1400	147,29	368,3	177490	338200
420	129,41	198,6	37770	45660	1450	147,44	373,5	184900	356700
440	130,78	204,7	40370	49690	1500	147,58	378,5	192200	375500
460	132,03	210,5	43000	53840	1550	147,71	383,3	199600	394600
480	133,17	216,2	45650	58110	1600	147,83	388,0	207000	413800
500	134,21	221,6	48320	62490	1650	147,94	392,6	214400	433400
520	135,17	226,9	51020	66970	1700	148,03	397,0	221800	453100
540	136,04	232,0	53730	71560	1750	148,12	401,3	229200	473100
560	136,84	237,0	56460	76250	1789	148,19	404,6	235000	488800

3.4 Димолибдат натрия

3.4.1 Образец

Монокристаллический образец $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ был получен методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры [156]. В качестве исходных реагентов использован глубоко очищенный оксид молибдена MoO_3 (методика очистки описана в работе [213]) и коммерческий особо чистый карбонат натрия Na_2CO_3 . Смесь оксида молибдена и карбоната натрия тщательно перемешивалась до получения однородного состава. Синтез и плавление проводились в платиновом тигле диаметром 70 мм. Выращенный монокристалл представлял собой прозрачный бесцветный материал, свободный от оптических дефектов. В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН проведен атомно-эмиссионный спектральный химический анализ образца $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Результаты представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Результаты атомно-эмиссионного спектрального химического анализа $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения)

Содержание примеси в масс. %

Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси	Элемент	Содержание примеси
Mn	н/о ($1 \cdot 10^{-5}$)	Co, Cr, Cu, Ni	н/о ($5 \cdot 10^{-4}$)	Li	$1,4 \cdot 10^{-4}$
B, Fe	н/о ($1 \cdot 10^{-4}$)	Ga	н/о ($7 \cdot 10^{-4}$)	Zn	$6,3 \cdot 10^{-3}$
Cd, Ti	н/о ($3 \cdot 10^{-4}$)	Mg	$6 \cdot 10^{-5}$	Si	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Al	н/о ($5 \cdot 10^{-4}$)	K	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Ca	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Димолибдат натрия имеет базоцентрированный орторомбический тип решетки, относится к пространственной группе $Cmca$ с параметрами ячейки $a = 7,164 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $b = 11,837 \pm 0,004 \text{ \AA}$, $c = 14,713 \pm 0,002 \text{ \AA}$, элементарная ячейка содержит восемь формульных элементов. Полученные результаты структурного анализа полностью соответствуют данным [230]. При 848–854 К происходит фазовый переход структуры из ромбической в моноклинную [163].

3.4.2 Измерение теплоемкости

Для измерения теплоемкости выращенный монокристалл $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ дробился на фрагменты, которыми был заполнен калориметр. Масса образца в вакууме составила 16,276 г, молярная масса $349,86 \text{ г моль}^{-1}$ соответствует химической формуле $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Молярная теплоемкость $C_p(T)$ образца измерена в 72 точках интервала 6–310 К [231]. Результаты представлены в таблице 3.17. Анализ функционального поведения теплоемкости $C_p(T)$ не указывает на наличие аномалий, связанных с фазовыми переходами в $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (рисунок 3.45).

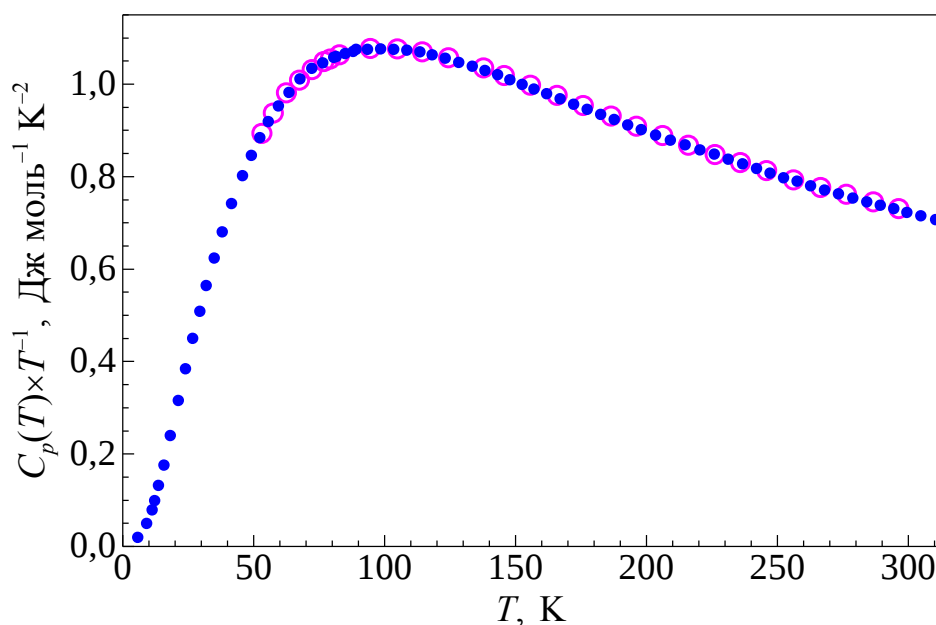


Рисунок 3.45 – Экспериментальные данные о теплоемкости $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в координатах $C_p(T)/T$ от T : закрашенные кружки – данные настоящей работы; полые кружки – данные [167].

В работе [167] приводятся экспериментальные данные о теплоемкости $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в интервале 53–296 К, полученные адиабатическим методом (экспериментальная неопределенность составляет 0,3 %). Сравнение этих данных с полученными в настоящей работе данными показывает хорошее согласие (рисунок 3.45), максимальное отклонение не превышает 0,5 %.

Таблица 3.17 – Экспериментальные значения теплоемкости монокристаллического образца $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (молярная масса $M = 349,86 \text{ г моль}^{-1}$) при давлении $p = 0,1 \text{ МПа}$

Температура T в К, молярная теплоемкость $C_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$

T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$	T	$C_p(T)$
5,74	0,1121	55,70	51,15	128,41	134,36	220,44	189,03
9,12	0,450	59,45	56,65	133,50	138,61	225,92	191,57
11,26	0,886	63,50	62,35	138,44	142,54	231,35	193,81
12,22	1,201	67,77	68,53	143,27	146,12	236,72	195,76
13,73	1,805	72,25	74,67	147,98	149,39	242,03	197,75
15,74	2,765	76,51	79,98	152,59	152,53	247,24	199,58
18,27	4,377	80,73	85,40	157,12	155,45	252,43	201,29
21,28	6,714	81,69	86,53	161,93	158,52	257,56	203,32
24,05	9,238	84,93	90,56	167,09	161,72	262,76	204,94
26,84	12,08	88,03	94,25	172,29	164,68	268,12	206,69
29,45	14,98	89,17	95,85	177,48	167,72	273,42	208,42
31,96	18,02	93,49	100,47	182,64	170,66	278,83	210,10
34,93	21,77	98,62	106,13	187,80	173,46	284,18	211,79
38,02	25,85	103,62	111,38	192,97	175,95	289,32	213,41
41,67	30,90	108,63	116,58	198,10	178,48	294,44	214,97
45,76	36,70	113,50	121,43	203,53	181,09	299,55	216,43
49,18	41,59	118,19	125,70	209,24	183,91	304,91	217,85
52,43	46,36	123,16	130,09	214,87	186,53	310,49	219,54

3.4.3 Описание теплоемкости вблизи нуля температур

Характер поведения теплоемкости димолибдата натрия при низких температурах определялся с использованием функции $\phi(T)$, вычисленной из экспериментальных точек по формуле (3) (рисунок 3.46, кружки). Как видно, в интервале 6–18 К значения $\phi(T) > 3$, что указывает на наличие низкочастотного пика в плотности фононных состояний $g(\omega)$ монокристалла $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

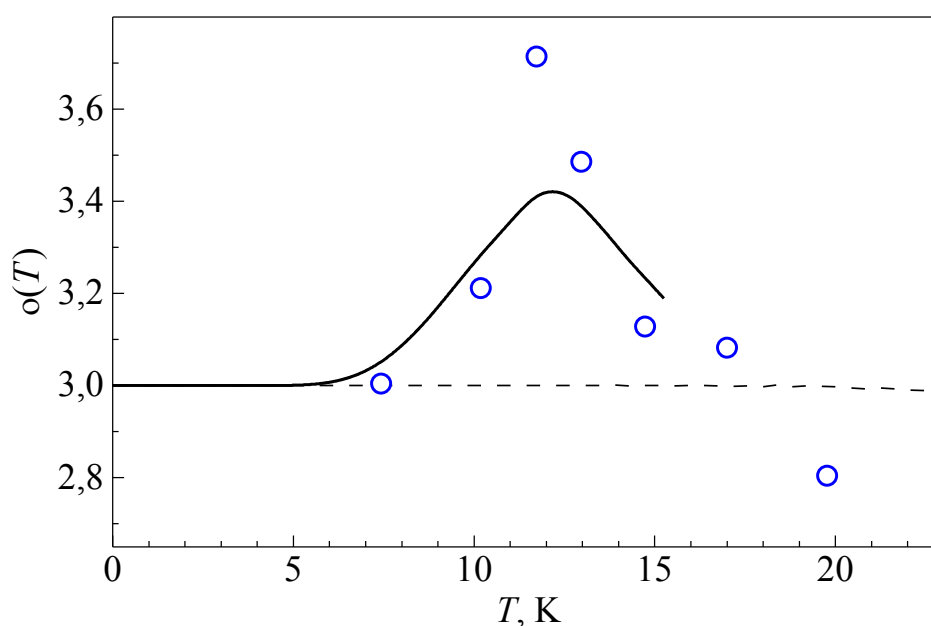


Рисунок 3.46 – Температурная зависимость $\phi(T)$, характеризующая степень нарастания теплоемкости $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: кружки – расчет из экспериментальных значений; сплошная линия – расчет на основе описания теплоемкости уравнением (132). Пунктирная линия – расчет для модели Дебая при $\Theta_D(0) = 332,3$ К.

Для экстраполяции и описания теплоемкости в интервале 0–15 К зависимость $C_p(T)$ представлялась в виде суммы теплоемкостей модели Дебая $C_D(T)$ и модели Эйнштейна $C_E(T)$ в соответствии с выражением (132). Наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при значениях параметров $\theta_D = 327,7$ К, $\theta_E = 107$ К и $\eta = 0,0410$. Значение характеристической температуры Дебая при нуле $\Theta_D(0)$ для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ составило $332,3 \pm 2,6$ К. Полученное описание приведено на рисунке 3.47 в линеаризованных координатах $Y(X)$ и на рисунке 3.48 в координатах C/T от T^2 .

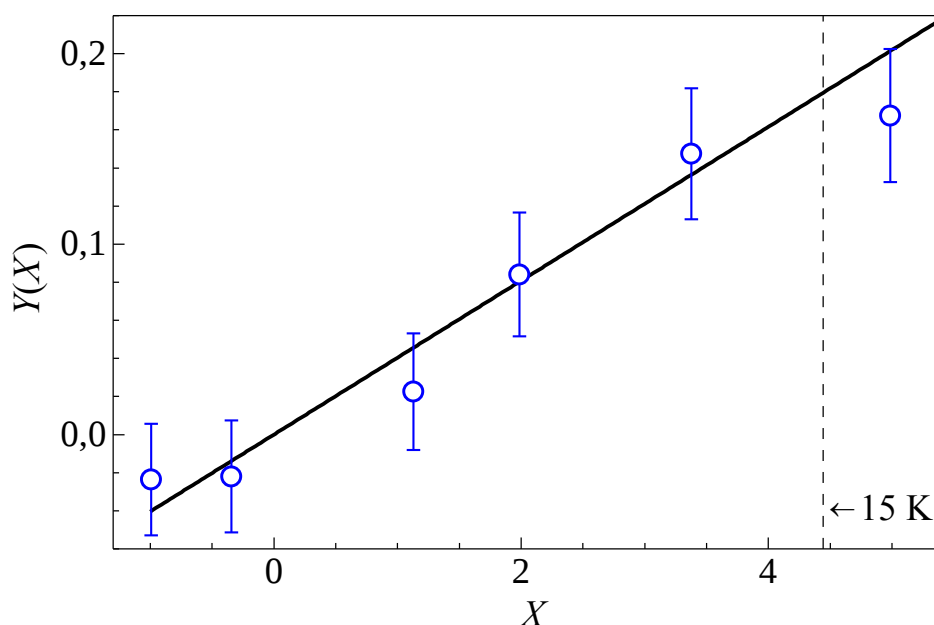


Рисунок 3.47 – Теплоемкость $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в координатах $Y(X)$ в интервале 0–15 К: кружки – экспериментальные значения, вертикальные линии отражают их неопределенность; прямая линия – описание экспериментальных данных уравнением (135) с параметрами $\theta_D = 327,7$ К, $\theta_E = 107$ К и $\eta = 0,0410$.

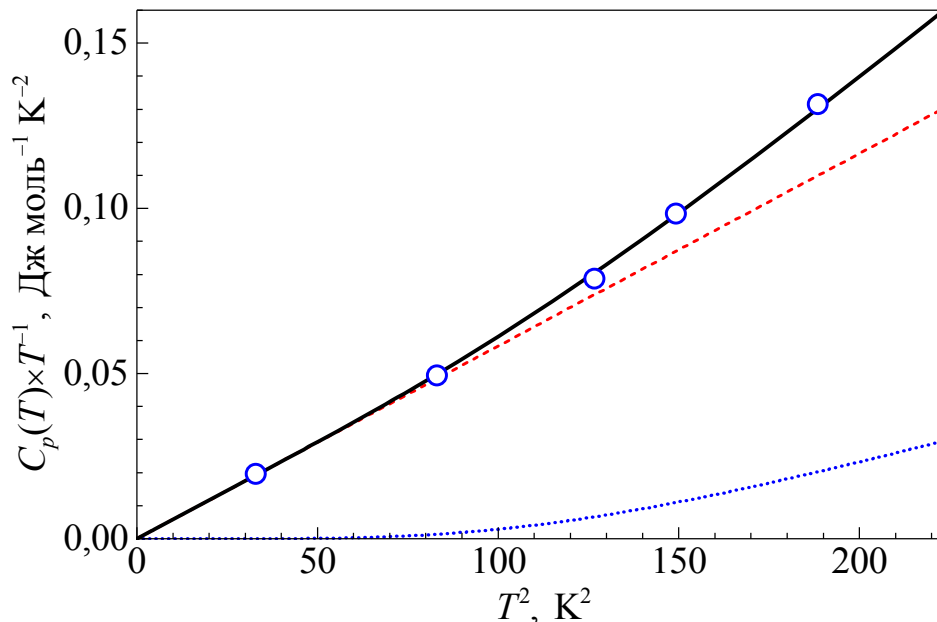


Рисунок 3.48 – Теплоемкость $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в координатах $C_p(T)/T$ от T^2 в интервале 0–15 К: кружки – экспериментальные значения; сплошная линия – описание уравнением (132); пунктирная линия – вклад первого члена уравнения (132), соответствующего модели Дебая; точечная линия – вклад второго члена (132), описываемого моделью Эйнштейна и связанного с низкочастотным пиком в $g(\omega)$.

3.4.4 Плотность фононных состояний

Плотность фононных состояний $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ вычислялась таким же образом, как и для других исследуемых объектов. Температурный интервал, в котором разница между $C_p(T)$ и $C_v(T)$ не превышает экспериментальной неопределенности, простирается до 200 К. Соответственно, экспериментальная теплоемкость ниже 200 К использовалась для восстановления плотности состояний димолибдата натрия. В качестве нулевого приближения использовалась функция $g_0(\omega)$, имеющая постоянную плотность мод ниже граничной частоты ω_c . Величина граничной частоты определена как $\omega_c = 1376 \pm 32$ К. Начиная от выбранного нулевого приближения, выполнен ряд независимых расчетов. Уточнение $g_0(\omega)$ проводилось с использованием случайной последовательности выбора итерационных функций $g_i(\omega)$ обоих типов (уравнения (120) и (121), рисунок 2.4) и варьированием числа колебательных мод, переносимых единичными элементами этих функций. Совпадение теплоемкостей контролировалось суммой квадратов отклонений (122) с использованием весовой функции $\gamma(T)$ (123), параметр α которой менялся в пределах от 1,0 до 1,66 для различных решений. Величина шага разбиения по частоте $\Delta\omega$ на начальной стадии расчета составляла 32 К, далее уменьшалась до 16 К. Так было получено девять различных решений $g^{(k)}(\omega)$ с разрешением по частоте $\Delta\omega \cdot (\hbar/k_B) = 16$ К. Далее, в результате усреднения всех расчетов $g^{(k)}(\omega)$, получена итоговая плотность фононных состояний $g(\omega)$ димолибдата натрия. Она приведена на рисунке 3.49 в виде гистограммы с указанием неопределенности, количество колебательных мод в $g(\omega)$ нормирована на величину $3Rn$. Плотность состояний имеет три характерных пика, при этом низкочастотный пик проявляет тенденцию к разделению на два пика. Между высокочастотным и среднечастотным пиками $g(\omega)$ располагается достаточно широкая полоса частот, в которой отсутствуют фононные моды. Граничная частота соответствует определенному ранее значению 1376 ± 32 К, она связана с колебаниями самых жестких связей в кристалле – валентными колебаниями

связей Mo–O и находится в согласии со спектральными данными, приведенными в литературе [163].

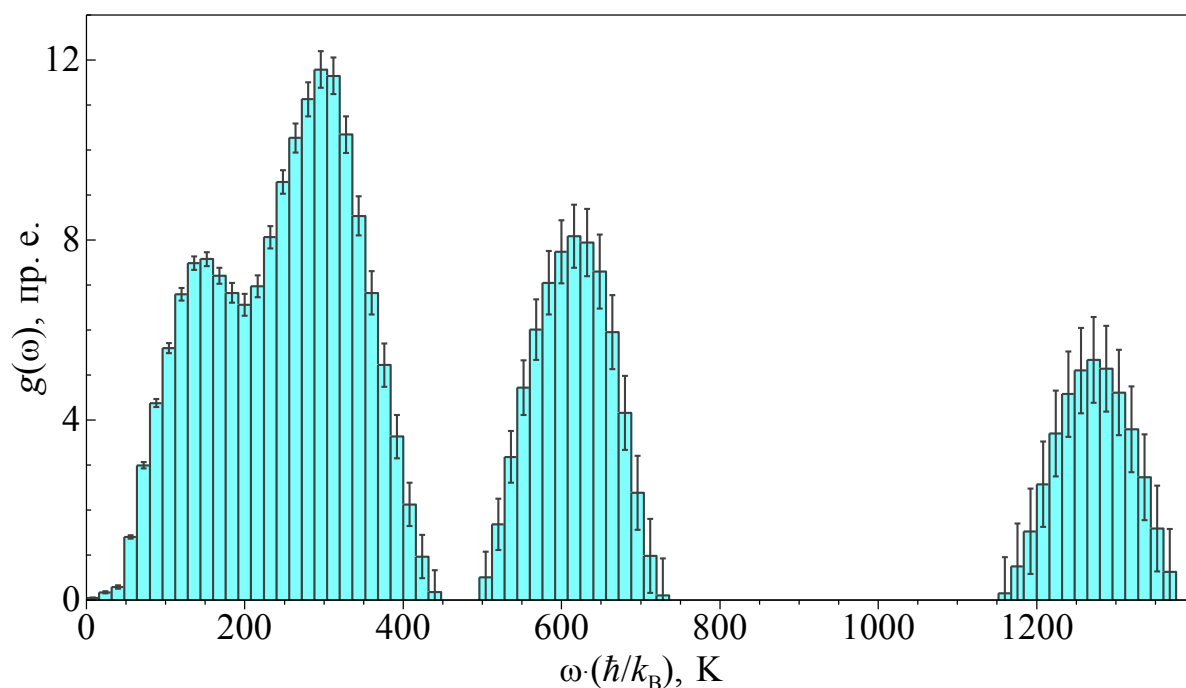


Рисунок 3.49 – Плотность фоновных состояний $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, полученная на основе экспериментальных данных о теплоемкости, вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений.

Абсолютное отклонение $\Delta g^{(k)}(\omega)$ всех решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояния $g(\omega)$ (ось абсцисс) для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ показано на рисунке 3.50. Масштаб шкалы по оси ординат на рисунках 3.49 и 3.50 одинаковый. Можно наблюдать, что неопределенность вычисления плотности состояний имеет случайный характер и в среднем увеличивается с ростом частоты. Среднеквадратичное отклонение составляет: 0,03 ниже 64 К (вблизи нуля величина отклонений существенно уменьшается с уменьшением частоты); 0,14 в интервале 64–208 К (первая часть низкочастотного пика); 0,4 в интервале 208–448 К (вторая часть низкочастотного пика); 0,7 в интервале 496–752 К (среднечастотный пик); 0,8 в интервале 1152–1376 К (высокочастотный пик).

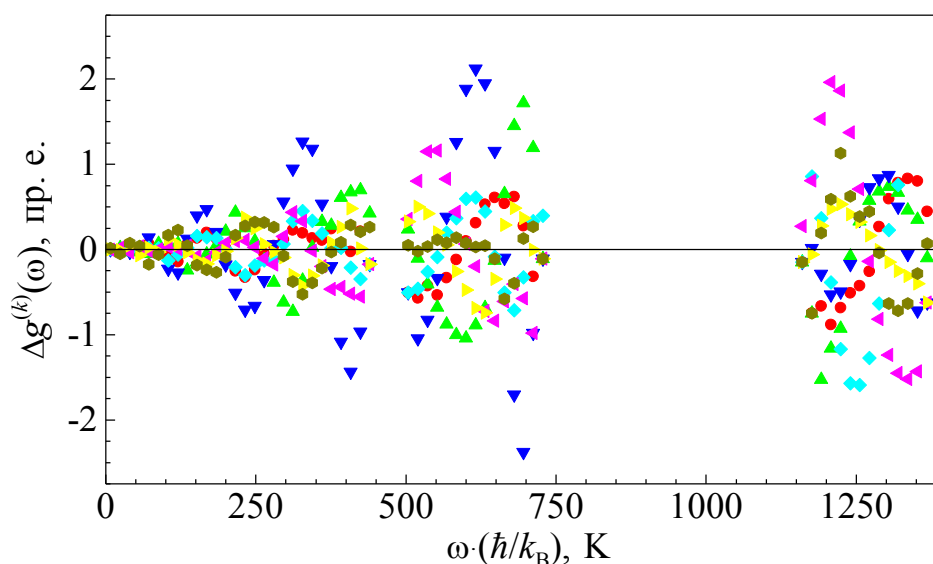


Рисунок 3.50 – Отклонения $\Delta g^{(k)}(\omega)$ ряда решений $g^{(k)}(\omega)$ от усредненной плотности состояний $g(\omega)$ для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, где k – номер расчета (от 1 до 8). Разные символы соответствуют различным расчетам.

Также рассмотрена неопределенность описания теплоемкости $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Относительное среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от теплоемкости $C_V(T)$, соответствующей плотности состояний $g(\omega)$, составило 1,8 % в интервале 6–15 К и 0,12 % при 15–200 К. Выше 200 К, вследствие значимого присутствия ангармонической компоненты, экспериментальные точки не описываются изохорной теплоемкостью. Относительное среднеквадратичное отклонение теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих набору решений $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$, соответствующей итоговой плотности состояний $g(\omega)$, составило: 0,23 % в интервале 6–10 К; 0,004 % при 10–15 К; 0,013 % при 15–25 К; 0,003 % при 25–200 К; 0,03 % при высоких температурах от 200 К до 848 К. Ниже 200 К полоса неопределенности описания теплоемкости находится внутри полосы разброса экспериментальных данных. В высокотемпературной области отклонения решений $C_V^{(k)}(T)$ от итоговой теплоемкости $C_V(T)$ достигают своего максимума (менее 0,07 %) в окрестности 410 К, и далее уменьшаются с ростом температуры, что является следствием учета асимптотического стремления теплоемкости к закону Дюлонга и Пти (рисунок 3.51).

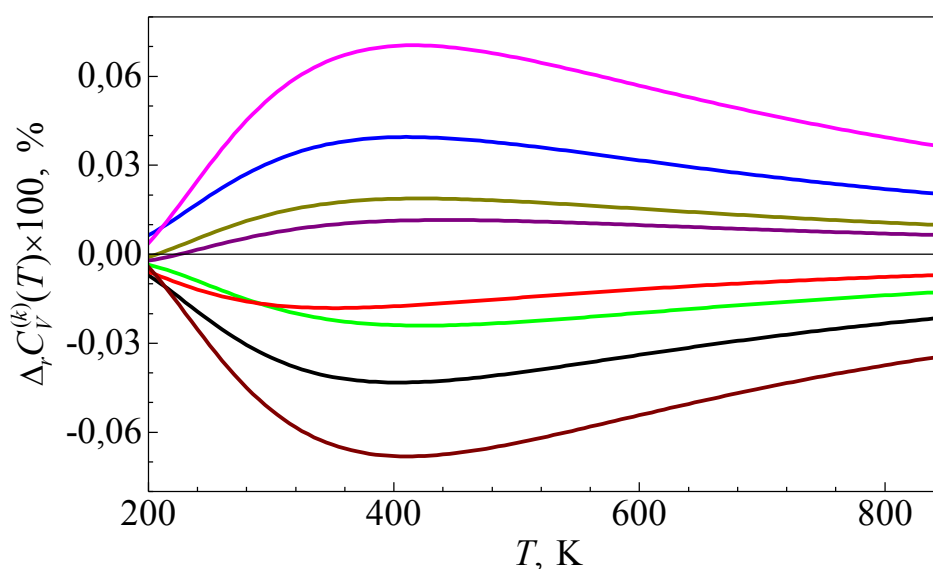


Рисунок 3.51 – Относительные отклонения $\Delta_r C_V^{(k)}(T)$ (линии) теплоемкостей $C_V^{(k)}(T)$, соответствующих индивидуальным расчетам $g^{(k)}(\omega)$, от теплоемкости $C_V(T)$ (ось абсцисс), соответствующей усредненной плотности состояний $g(\omega)$, в интервале температур 200–848 К.

Вычислены характеристические температуры Θ_i , связанные с основными моментами μ_i плотности фононных состояний $g(\omega)$ димолибдата натрия, при $i = -2; -1; 1; 2; 4; 6$. Результаты приведены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Характеристики плотности фононных состояний $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: характеристические температуры Θ_{-1} , Θ_{-2} , Θ_1 , Θ_2 , Θ_4 и Θ_6 ; граничная частота Θ_c ; характеристическая температура Дебая при нуле $\Theta_D(0)$

Характеристические температуры и граничная частота в К

Характеристика	Величина	Характеристика	Величина
Θ_1	$493,8 \pm 2,5$ К	Θ_{-1}	$281,00 \pm 0,26$ К
Θ_2	619 ± 6 К	Θ_{-2}	$202,2 \pm 2,9$ К
Θ_4	817 ± 15 К	Θ_c	1376 ± 32 К
Θ_6	937 ± 21 К	$\Theta_D(0)$	$332,3 \pm 2,6$ К

3.4.5 Термодинамические функции и энергия нулевых колебаний

Сглаженная температурная зависимость теплоемкости $C_p^{[fit]}(T)$ для димолибдата натрия в температурном интервале 0–310 К была получена исходя из экспериментальных точек с использованием различных подходов. В интервале от 0 К до 13 К в качестве сглаженной теплоемкости принималось физически обоснованное описание уравнением (132). При более высоких температурах – от 13 до 200 К использовалась теплоемкость, соответствующая восстановленной плотности фононных состояний $g(\omega)$ (рисунок 3.49). Так как в этой температурной области изобарная и изохорная теплоемкости совпадают в пределах экспериментальной неопределенности, зависимость $C_V(T)$ может быть использована в качестве сглаженной $C_p^{[fit]}(T)$. В интервале 200–310 К, когда вклад ангармонической компоненты теплоемкости становится значимым, сглаживание экспериментальных данных было сделано методом Румшиского [54]. Результирующая кривая теплоемкости представлена на рисунке 3.52.

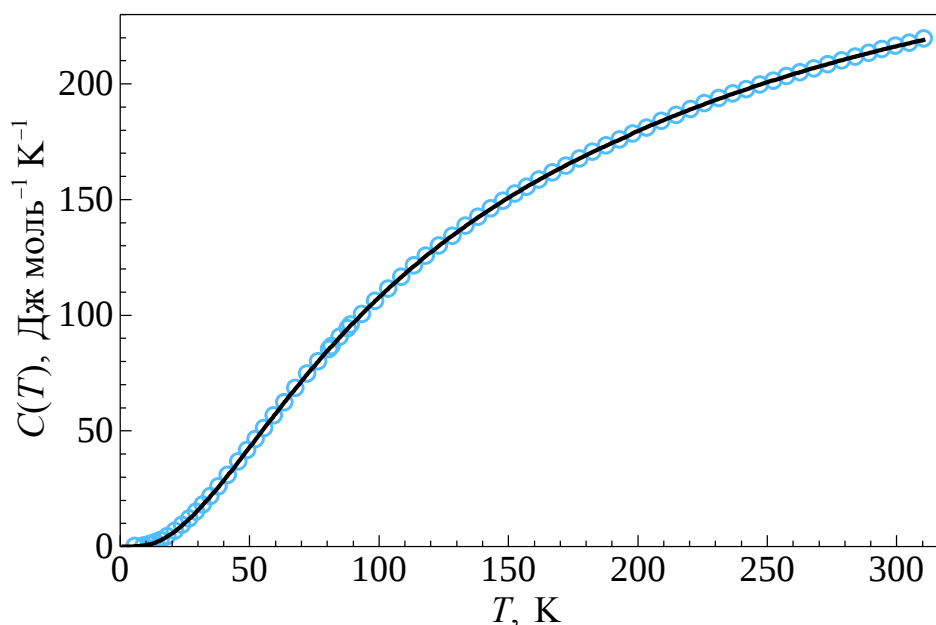


Рисунок 3.52 – Теплоемкость $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в температурном интервале 0–310 К: полые кружки – экспериментальные данные; сплошная линия – сглаженная температурная зависимость теплоемкости.

Вычислено относительное отклонение экспериментальных точек $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ от полученной сглаженной кривой теплоемкости, результат приведен на рисунке 3.53. Соответствующее относительное среднеквадратичное отклонение равно 0,016 в температурном интервале 6–15 К и 0,0012 в интервале 15–310 К.

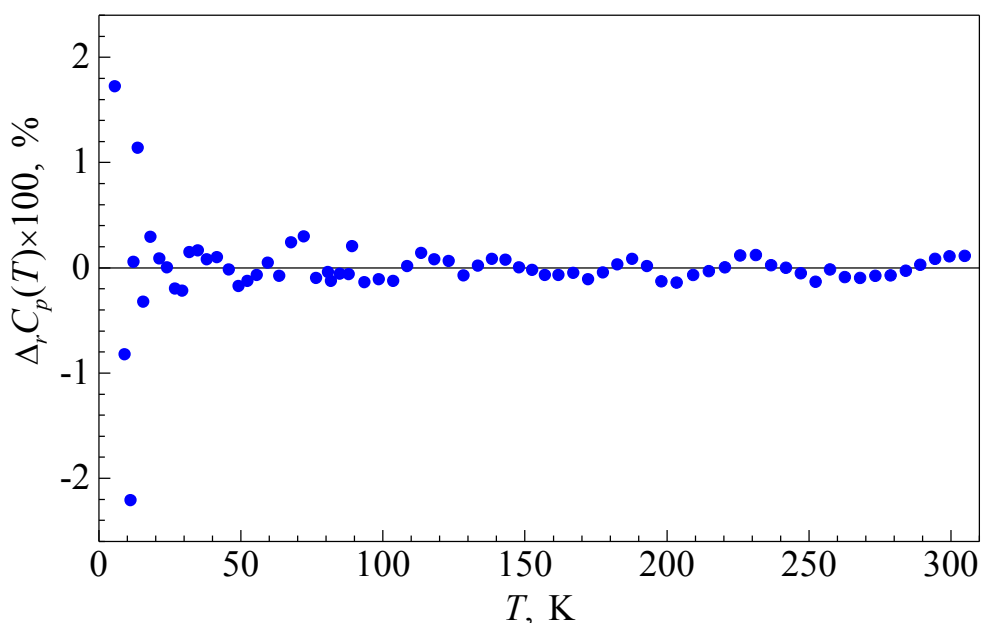


Рисунок 3.53 – Относительное отклонение $\Delta_r C_p(T)$ экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (ось абсцисс) $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

На основе сглаженной теплоемкости $C_p^{[fit]}(T)$ для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ были вычислены термодинамические функции при постоянном давлении в интервале температур 0–310 К: энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$. Стандартная неопределенность значений температуры $u(T)$ составила 0,01 К, относительная комбинированная стандартная неопределенность значений теплоемкости $u_r(C_p)$ составила: 0,017 в интервале температур 0–20 К; 0,003 в интервале 20–80 К; 0,0018 в интервале 80–310 К. Результаты вычисления изобарных термодинамических функций приведены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Термодинамические функции: теплоемкость $C_p(T)$, энтропия $S_p(T)$, энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ при давлении $p = 0,1$ МПа в интервале температур 0–310 К для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (молярная масса $M = 349,86$ г моль $^{-1}$)

Температура T в К, теплоемкость $C_p(T)$ и энтропия $S_p(T)$ в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$,
энтальпия $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ в Дж моль $^{-1}$

T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$	T	$C_p(T)$	$S_p(T)$	$\Delta H(T)$	$-\Delta G(T)$
2	0,00466	0,001583	0,00246	0,000708	85	90,70	54,72	3072	1579,4
4	0,0373	0,01251	0,0379	0,01218	90	96,62	60,07	3540	1866,4
6	0,1260	0,0421	0,190	0,0625	95	102,30	65,45	4038	2180,2
8	0,302	0,0999	0,601	0,1983	100	107,73	70,84	4563	2520,9
10	0,612	0,198	1,488	0,4871	105	112,93	76,22	5115	2888,5
12	1,129	0,351	3,19	1,024	110	117,91	81,59	5692	3283,1
14	1,903	0,580	6,18	1,939	120	127,23	92,25	6918	4152,4
16	2,922	0,898	10,96	3,400	130	135,77	102,78	8234	5127,7
18	4,179	1,312	18,03	5,591	140	143,60	113,13	9631	6207
20	5,657	1,827	27,83	8,712	150	150,79	123,29	11103	7390
22	7,335	2,444	40,80	12,964	160	157,41	133,23	12645	8672
24	9,19	3,160	57,30	18,549	170	163,53	142,96	14250	10054
26	11,21	3,975	77,67	25,663	180	169,19	152,47	15914	11531
28	13,37	4,883	102,2	34,50	190	174,4	161,8	17630	13102
30	15,65	5,882	131,2	45,25	200	179,6	170,8	19400	14766
32	18,05	6,968	164,9	58,08	210	184,4	179,7	21220	16518
34	20,55	8,137	203,5	73,16	220	188,8	188,4	23090	18359
36	23,14	9,38	247,2	90,66	230	193,0	196,9	25000	20286
38	25,81	10,71	296,1	110,74	240	197,0	205,2	26950	22296
40	28,54	12,10	350,4	133,52	250	200,7	213,3	28940	24389
45	35,61	15,87	510,7	203,26	260	204,2	221,2	30960	26562
50	42,86	19,99	706,8	292,76	270	207,5	229,0	33020	28813
55	50,17	24,42	939	403,7	273,15	208,5	231,4	33680	29539
60	57,41	29,10	1208	537,4	280	210,6	236,6	35110	31142
65	64,51	33,97	1513	694,9	290	213,5	244,1	37230	33545
70	71,42	39,01	1853	877,3	298,15	215,8	250,0	38980	35559
75	78,09	44,16	2227	1085,2	300	216,3	251,3	39380	36022
80	84,52	49,41	2634	1319,1	310	218,9	258,5	41560	38572

Температура плавления $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ составляет 876 К [157,164,166]. Ниже температуры плавления димолибдат натрия претерпевает структурный фазовый переход при 848–854 К, его решетка переходит от орторомбической к моноклинной [163]. Из плотности фононных состояний вычислена изохорная теплоемкость $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ во всей области существования твердой фазы орторомбического типа (рисунок 3.54). Ниже 200 К теплоемкость $C_V(T)$ совпадает со сглаженной экспериментальной теплоемкостью $C_p^{[fit]}(T)$ в пределах неопределенности ее получения. В интервале 0–13 К использовалось описание теплоемкости уравнением (151), имеющее меньшую неопределенность.

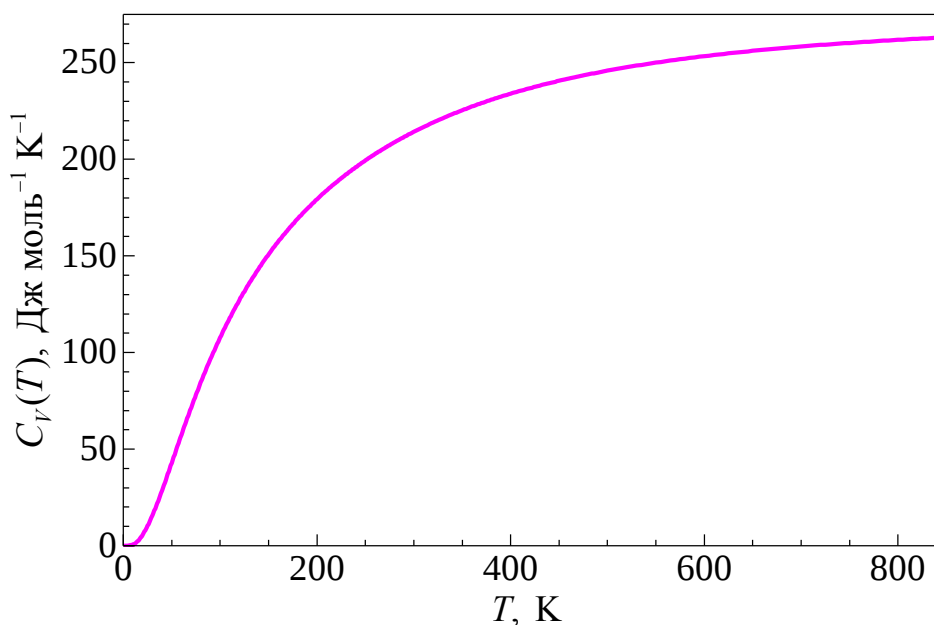


Рисунок 3.54 – Изохорная теплоемкость $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в интервале 0–848 К.

Исходя из теплоемкости $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ при постоянном объеме, вычислены изохорные термодинамические функции в интервале 0–848 К: энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ (таблица 3.20). Относительная комбинированная неопределенность для теплоемкости, с учетом неопределенности исходных экспериментальных данных, равна 0,18 %. Ниже 200 К изохорная теплоемкость и термодинамические функции совпадают с соответствующими значениями изобарных теплоемкости и термодинамических функций, приведенных в таблице 3.19.

Таблица 3.20 – Изохорные термодинамические функции: теплоемкость $C_V(T)$, энтропия $S_V(T)$, внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в интервале температур 200–848 К для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (молярная масса $M = 349,86$ г моль⁻¹)

Температура T в К, теплоемкость $C_V(T)$ и энтропия $S_V(T)$ в Дж моль⁻¹ К⁻¹,
внутренняя энергия $\Delta U(T)$ и свободная энергия Гельмгольца $\Delta F(T)$ в Дж моль⁻¹

T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$	T	$C_V(T)$	$S_V(T)$	$\Delta U(T)$	$-\Delta F(T)$
200	179,3	170,8	19400	14766	380	230,8	303,5	57100	58230
205	181,6	175,3	20300	15631	390	232,4	309,5	59420	61300
210	183,9	179,7	21220	16518	400	234,0	315,4	61750	64430
215	186,1	184,0	22140	17428	410	235,4	321,2	64100	67610
220	188,1	188,4	23080	18359	420	236,8	326,9	66460	70850
225	190,2	192,6	24020	19311	430	238,2	332,5	68840	74150
230	192,1	196,8	24980	20285	440	239,4	338,0	71220	77500
235	194,0	201,0	25950	21279	450	240,6	343,4	73620	80910
240	195,9	205,1	26920	22294	460	241,8	348,7	76040	84370
245	197,7	209,1	27900	23330	480	243,9	359,0	80890	91450
250	199,4	213,1	28900	24385	500	245,9	369,0	85790	98730
255	201,1	217,1	29900	25461	520	247,6	378,7	90730	106200
260	202,7	221,0	30910	26556	540	249,3	388,1	95700	113870
265	204,3	224,9	31930	27671	560	250,8	397,2	100700	121730
270	205,9	228,7	32950	28805	580	252,1	406,0	105730	129760
273,15	206,8	231,1	33600	29529	600	253,4	414,6	110780	137970
275	207,4	232,5	33980	29958	620	254,6	422,9	115860	146340
280	208,8	236,3	35020	31130	640	255,6	431,0	120960	154880
285	210,2	240,0	36070	32321	660	256,6	438,9	126080	163580
290	211,6	243,6	37130	33530	680	257,5	446,6	131230	172430
298,15	213,7	249,5	38860	35540	700	258,4	454,0	136390	181440
300	214,2	250,9	39260	36002	720	259,2	461,3	141560	190590
310	216,7	257,9	41410	38547	740	259,9	468,4	146750	199890
320	219,1	264,8	43590	41161	760	260,6	475,4	151960	209330
330	221,3	271,6	45790	43843	780	261,2	482,2	157170	218910
340	223,4	278,3	48010	46592	800	261,8	488,8	162400	228620
350	225,4	284,8	50260	49408	820	262,4	495,2	167650	238460
360	227,3	291,1	52520	52287	840	262,9	501,6	172900	248420
370	229,1	297,4	54800	55230	848	263,1	504,1	175000	252450

В соответствии с выражением (126) вычислена молярная энергия нулевых колебаний $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, которая составила $67,7 \pm 0,3$ кДж моль $^{-1}$. С учетом вклада энергии нулевых колебаний, вычислена полная внутренняя энергия $U(T)$ во всей области существования твердой фазы (рисунок 3.55).

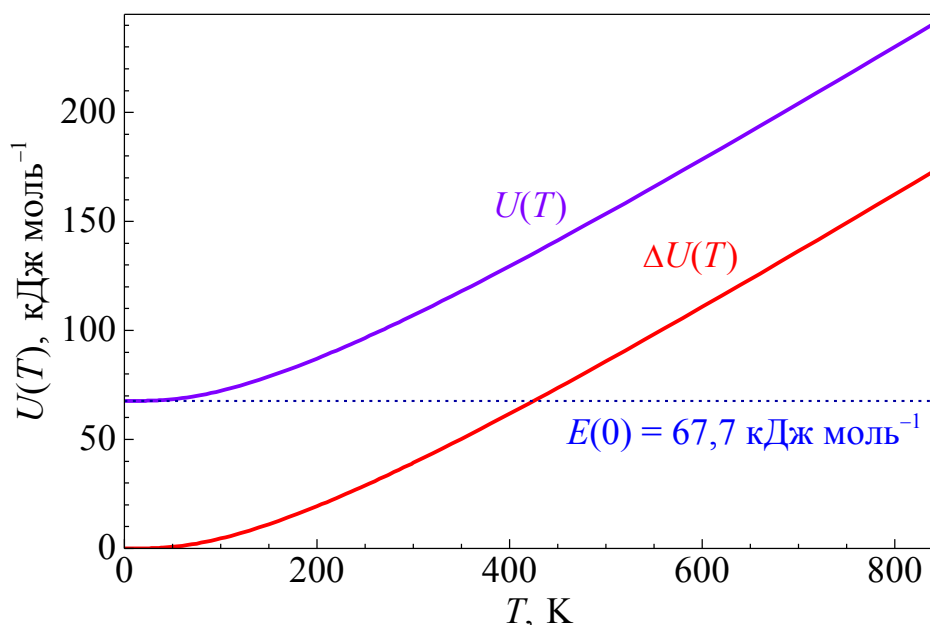


Рисунок 3.55 – Энергетические характеристики $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$: энергия нулевых колебаний $E(0)$ (точечная прямая); внутренняя энергия $\Delta U(T)$, отражающая тепловые колебания кристаллической решетки (красная линия); полная внутренняя энергия $U(T)$ (фиолетовая линия).

3.5 Обсуждение

Выполнено экспериментальное исследование теплоемкости четырех образцов – Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ адиабатическим методом в интервале 6–310 К. Образцы были выращены методом Чохральского в условиях низких градиентов температур и представляли собой прозрачные монокристаллы без оптических дефектов. Полученные данные по теплоемкости не указывают на наличие аномалий в ее поведении, связанных с фазовыми переходами. Для CaMoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в литературе присутствуют данные по теплоемкости в интервале 52–296 К, полученные также адиабатическим методом [132, 167]. Они

находятся в согласии с результатами настоящей работы, что подтверждает правильную калибровку используемой установки.

Выполнен анализ функционального поведения теплоемкости вблизи нуля, который, с одной стороны, позволил выбрать физически обоснованное уравнение для экстраполяции и описания теплоемкости ниже 15 К, и, с другой стороны, указал на наличие низкочастотного пика в плотности фононных состояний, который реализуется на фоне акустического крыла $g(\omega)$. Описание теплоемкости ниже 15 К дало возможность вычислить характеристическую температуру Дебая при абсолютном нуле температур с большей достоверностью и точностью, чем при экстраполяции $C_p(T)$ к 0 К в соответствии с законом Дебая. Приведенная в литературе [134] величина $\Theta_D(0)$ для CaMoO_4 находится в согласии с данными настоящей работы. Определены максимумы низкочастотных пиков в плотности состояний исследуемых объектов, они имеют близкие значения по частоте, лежащие в интервале частот 81–107 К. Наличие низкочастотного пика в плотности фононных состояний является свидетельством того, что имеется характерная энергия рассеяния фононов на регулярных фрагментах структуры исследуемых соединений. Такое поведение ожидаемо для кристаллов, имеющих хорошо упорядоченную структуру в дальнем порядке. Присутствие низкочастотного пика можно связать с тем, что в хорошо упорядоченной структуре кристалла колеблются некоторые фрагменты структуры как единое целое, так как масса таких фрагментов может быть значительной, частота колебаний таких фрагментов может быть достаточно мала.

На основе полученных экспериментально данных по теплоемкости вычислена плотность фононных состояний для всех исследуемых объектов. Следует отметить, что область, в которой $C_p(T)$ и $C_v(T)$ совпадают в пределах экспериментальной неопределенности, простирается до температуры, величина которой значимо отличается для разных объектов – от 170 К для Li_2MoO_4 и до 240 К для CaMoO_4 . Следует отметить, что область соответствия $C_p(T)$ и $C_v(T)$ для CaMoO_4 , определенная в рамках метода эффективной суммы, где она простиралась до 243 К, согласуется с областью (до 240 К), определенной при

вычислении $g(\omega)$. Таким образом, для вычисления плотности состояний использовалась теплоемкость в интервале температур, где $C_p(T)$ и $C_v(T)$ совпадают.

Плотность фоонных состояний исследуемых объектов была получена с одинаковым шагом по частоте, равным 16 К. Практика показала, что разрешение 16–32 К является оптимальным. Использование большего шага (см. раздел 2.6.3, пример расчета для трис-ацетилацетоната рутения) приведет к тому, что отдельные пики, имеющие малую протяженность по частоте и расположенные рядом, будут описаны в рамках одного усредненного пика. Использование меньшего шага по частоте существенно повысит время вычисления $g(\omega)$, но при этом не даст достоверного описания особенностей $g(\omega)$, локализованных в узком частотном интервале. Это связано с ограничениями развиваемого в работе метода – он позволяет вычислять плотность состояний на уровне трех-четырех пиков с правильным соотношением площадей под этими пиками и не позволяет выявлять тонкую структуру спектра.

Топология полученных плотностей состояний для всех монокристаллов, в общем, совпадает. Спектры имеют три ярко выраженных пика, низкочастотный пик разделяется на два пика, среднечастотный пик простирается до частоты порядка 750 К для Li_2MoO_4 , CaMoO_4 и BaWO_4 и 624 К для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Различие в частотах максимумов и форме первых двух пиков объясняется различием в структуре кристаллов. Между среднечастотным и высокочастотным пиками присутствует довольно широкий интервал нулевой плотности фоонных мод, граничная частота равна 1296–1376 К. Граничная частота спектра определяется колебаниями самых жестких связей в кристалле, в данном случае валентными колебаниями связей Mo–O или W–O. Эти колебания относятся к диапазону частот 1150–1350 К, что прекрасно согласуется с расположением высокочастотного пика и граничной частотой вычисленных плотностей состояний.

В литературе приведена плотность фоонных состояний CaMoO_4 , полученная методом динамики решетки [134], и плотности фоонных состояний BaWO_4 , полученные разными способами – экспериментально на основе

неупругого рассеяния нейтронов [151] и расчетными методами из первых принципов и методом динамики решетки [150,151]. Результаты настоящей работы, в общем, находятся в согласии с литературными данными. Необходимо отметить, что приведенные в литературе $g(\omega)$ не описывают изохорную теплоемкость и термодинамические функции во всей области существования твердой фазы с той точностью, которую дает используемый в настоящей работе подход.

Основные моменты плотности фононных состояний уже на начальном этапе расчета стремятся к своему истинному значению, далее, в процессе вычисления $g(\omega)$, их значения уточняются несущественно. Это объясняется, во-первых, стремлением вычисляемой плотности состояний правильно описать теплоемкость во всей области существования твердой фазы с учетом ее асимптотически верного поведения при высоких температурах, и, во-вторых, справедливостью выше некоторой температуры разложения теплоемкости $C_V(T)$ по четным моментам плотности состояний [47]. Неопределенность вычисления первого момента $g(\omega)$ и соответствующей характеристической температуры соответствует экспериментальной неопределенности теплоемкости, которая использовалась для восстановления плотности состояний. Неопределенность вычисления следующих моментов возрастает с увеличением их индекса. Увеличение неопределенности вычисления более высоких моментов $g(\omega)$ можно связать с ростом неопределенности вычисления $g(\omega)$ с увеличением частоты.

На основе плотности фононных состояний для исследуемых объектов было получено описание изохорной теплоемкости во всей области существования твердой фазы (ниже структурного фазового перехода для $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) с высокой точностью, при этом максимальная неопределенность полученного описания находилась в области температур 400 ± 50 К и не превышала неопределенность исходной экспериментальной теплоемкости. Это объясняется тем, что при низких температурах теплоемкость связана с описанием экспериментальных данных, а при высоких температурах учитывается асимптотическое стремление теплоемкости к предельному значению закона Дюлонга и Пти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования была достигнута цель работы путем решения всех поставленных задач.

1. Впервые были получены прецизионные экспериментальные данные о теплоемкости четырех монокристаллических образцов: Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ методом вакуумной адиабатической калориметрии в интервале температур от гелиевых до комнатных. Сделано сравнение экспериментальных и литературных данных и отмечено их хорошее согласие, что подтверждает достоверность полученных результатов.

2. Сделан анализ функционального поведения теплоемкости вблизи нуля. Описание теплоемкости в области низких температур на основе физически обоснованного уравнения позволило количественно определить характеристики акустического крыла плотности фононных состояний, а также получить более надежные данные о температуре Дебая при нуле. Впервые в исследуемых объектах обнаружен низкочастотный пик в плотности состояний и определены основные его характеристики. Предложена методика нахождения частотной области точного описания акустического крыла $g(\omega)$ и вычислена плотность состояний вольфрамата бария в интервале частот 0–13 К. Предложенная методика имеет общий характер и позволяет точно описывать область континуального поведения $g(\omega)$, когда имеются надежные экспериментальные данные о теплоемкости в области низких температур.

3. На основе полученных экспериментальных данных для всех исследуемых образцов получены сглаженные зависимости теплоемкости от температуры и вычислены изобарные термодинамические функции: энтропия, энтальпия и свободная энергия Гиббса.

4. В рамках разрабатываемого метода численного решения обратной задачи восстановления плотности фононных состояний твердого тела на основе его низкотемпературной теплоемкости создана компьютерная программа, позволяющая вычислять огибающую плотности состояний. Метод кардинально

отличается от других методов решения этой обратной задачи, представленных в литературе. Важным элементом в рамках развиваемого в ходе данной работы метода является возможность введения физически обоснованной характеристики плотности фононных состояний – граничной частоты, что приводит к существенному снижению степени некорректности решаемой задачи и позволяет организовать сходящийся итерационный процесс при нахождении решения. Метод проверен на ряде модельных и реальных объектах различной степени сложности. Показано, что метод позволяет вычислять зависимость $g(\omega)$ на уровне трех-четырех пиков с правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах, что определяет высокую точностью вычисления основных моментов функции $g(\omega)$.

5. Показано, что, используя метод восстановления $g(\omega)$, описание теплоемкости при постоянном объеме во всей области существования твердой фазы может быть получено с высокой точностью. Это обуславливается жесткой «привязкой» вычисляемой теплоемкости, с одной стороны к экспериментальным данным при низких температурах, а с другой – к предельному значению закона Дюлонга и Пти. Знание изохорной теплоемкости позволяет изучать ангармонические эффекты при наличии экспериментальных данных при высоких температурах, а также выделять аномалии, связанные с фазовыми переходами второго рода, которые могут наблюдаться в экспериментальной теплоемкости.

6. Предложен алгоритм вычисления энергии нулевых колебаний кристаллической решетки. При использовании прецизионных экспериментальных данных о теплоемкости в широком интервале температур точность вычисления энергии нулевых колебаний находится на уровне 0,1 %. Это дает возможность вычислять полную энергию твердого тела с высокой точностью.

7. Развиваемым в настоящей работе методом получена плотность фононных состояний всех исследуемых монокристаллов (впервые для молибдата лития и димолибдата натрия). Сравнение характеристик колебательных спектров, приведенных в литературе, с характеристиками соответствующих вычисленных $g(\omega)$ показывает хорошее согласие.

8. Вычислены изохорные термодинамические функции: энтропия, внутренняя энергия и свободная энергия Гельмгольца во всей области существования твердой фазы (для димолибдата натрия – до структурного фазового перехода при 848 K), характеристические температуры, связанные с основными моментами плотности состояний и энергия нулевых колебаний.

Изложенный в работе подход имеет общий характер и может быть использован при исследовании твердых тел различных классов. Таким образом, продемонстрирован новый инструмент, который позволяет получать важнейшие характеристики исследуемых объектов, базируясь на полученных с высокой точностью низкотемпературных экспериментальных данных о теплоемкости.

Перспективы дальнейшей разработки темы настоящей диссертационной работы определяются следующими основными направлениями: увеличение круга исследуемых объектов; развитие теоретических подходов, дающих возможность получения дополнительных характеристик на основе экспериментальной теплоемкости и плотности фононных состояний; расширение экспериментальных методов исследования для предсказания свойств исследуемых объектов, определяющих перспективы их применения в научных и прикладных задачах. Исследование групп объектов, объединенных по некоторым признакам, позволит выявить и обобщить закономерности в поведении их свойств. Найденные закономерности в конечном итоге должны помочь предсказать соответствующие свойства для еще не изученных объектов, относящихся к исследуемой группе. Разработка подхода, позволяющего вычислять изобарную теплоемкость на базе изохорной теплоемкости, позволит получить не только $C_V(T)$, но и $C_p(T)$ во всей области существования твердой фазы. Исследуемые в работе монокристаллы имеют важное практическое применение – они могут быть использованы в качестве криогенных болометрических детекторов. Так как материал болометрического поглотителя должен иметь максимально малую теплоемкость и максимально высокую теплопроводность, знание отношения этих характеристик вблизи нуля позволит предсказать, детектор из какого материала будет иметь лучшие рабочие характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Black J. Lectures on the Elements of Chemistry, delivered in the University of Edinburgh / J. Black; Ed. by J. Robinson – Edinburgh : Mundell and Son for Longman and Rees London, and William Creech Edinburgh, 1803. – 2 vols. – DOI: 10.3931/e-rara-18457.
2. Румер Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М. : Наука, 1972. – 400 с.
3. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. В 10 т. Т. 5. Статистическая физика. Часть 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1976. – 584 с.
4. Попов М. М. Термометрия и калориметрия / М. М. Попов. – М. : МГУ, 1954. – 942 с.
5. Westrum E. F. Adiabatic Low-temperature Calorimetry / E. F. Westrum, G. T. Furukawa, J. P. McCullough // Experimental Thermodynamics, Volume 1: Calorimetry of Non-Reacting Systems / Ed. by J. P. McCullough, D. W. Scott. – London : Butterworth, 1968. – P. 133–214. – DOI: 10.1016/B978-1-4832-1327-9.50011-X.
6. Олейник Б. Н. Точная калориметрия / Б. Н. Олейник // М. : Издательство стандартов, 1973. – 208 с.
7. Eucken A. Über die Bestimmung spezifischer Wärmen bei tiefen Temperaturen / A. Eucken // Physikalische Zeitschrift. – 1909. – V. 10. – S. 586–589.
8. Nernst W. Der Energieinhalt fester Stoffe / W. Nernst // Annalen der Physik. – 1911. – V. 36. – S. 395–439. – DOI: 10.1002/andp.19113411207.
9. Нернст В. Теоретические и опытные основания нового теплового закона / В. Нернст ; Под ред. А. Ф. Иоффе. – Монография. – М. ; Л. : Государственное издательство, 1929. – 250 с.
10. Горбунов В. Е. Адиабатический микрокалориметр с криостатом анероидного типа / В. Е. Горбунов, В. М. Гуревич, К. С. Гавричев // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – С. 235–237.
11. Kobashi K. Construction of an adiabatic calorimeter in the temperature range between 13 and 505 K, and thermodynamic study of 1-chloroadamantane / K. Kobashi, T. Kyômen, M. Oguni // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – V. 59. – P. 667–677. – DOI: S0022-3697(97)00226-6.
12. Westrum E. F. The entropy and low temperature heat capacity of neptunium dioxide / E. F. Westrum, J. B. Hatcher, D. W. Osborne // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. P. 419–423. – DOI: 10.1063/1.1698923.

13. Пауков И. Е. Вакуумный адиабатический калориметр малого объема. Термодинамические свойства брюстерита / И. Е. Пауков, И. А. Белицкий, Ю. А. Ковалевская // Исследовано в России. – 2001. – № 13. – С. 139–146.
14. Bissengaliyeva M. R. Measurement of heat capacity by adiabatic calorimetry and calculation of thermodynamic functions of standard substances: copper, benzoic acid, and heptane (for calibration of an adiabatic calorimeter) / M. R. Bissengaliyeva, D. B. Gogol, Sh. T. Taymasova, N. S. Bekturganov // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2011. – V. 56. – P. 195–204. – DOI: 10.1021/jc100658y.
15. Температура и ее измерение : сборник докладов на III Международном симпозиуме по термометрии, состоявшемся в г. Вашингтоне 28–30 октября 1954 г. / Под. ред. А. Арманды, К. Вульфсона. – М. : Издательство иностранной литературы, 1960. – 434 с.
16. Наумов В. Н. Установка для измерения теплоемкости твёрдых тел в интервале 1,7 - 320 К / В. Н. Наумов, В. В. Ногтева, И. Е. Пауков. – Новосибирск, 1983. – 21 с. – (Препр. / ИНХ СО АН СССР; № 83-3).
17. Heat Capacity Measurements on Small Samples at Low Temperatures / R. Bachmann [et al.] // Review of Scientific Instruments. – 1972. – V. 43. – P. 205–214. – DOI: 10.1063/1.1685596.
18. Physical Property Measurement System PPMS [Электронный ресурс] / Quantum Design, Inc. – Электрон. дан. – США, 2010. – Режим доступа: <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>. – Дата обращения: 15.01.2018.
19. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system / J. C. Lashley [et al.] // Cryogenics. – 2003. – V. 43. – P. 369–378. – DOI: 10.1016/S0011-2275(03)00092-4.
20. Recommendations for accurate heat capacity measurements using a Quantum Design physical property measurement system / C. A. Kennedy, M. Stancescu, R. A. Marriott, M. A. White // Cryogenics. – 2007. – V. 47. – P. 107–112. – DOI: 10.1016/j.cryogenics.2006.10.001.
21. Accurate heat capacity measurements on powdered samples using a Quantum Design physical property measurement system / Q. Shi, C. L. Snow, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2010. – V. 42. – P. 1107–1115. – DOI: 10.1016/j.jct.2010.04.008.

22. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М. : Мир, 1987. – 455 с.
23. Скуратов С. М. Термохимия. Часть II / С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев. – М. : МГУ, 1966. – 434 с.
24. Энтальпия, энтропия и теплоемкость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ в интервале 100–850 К – регулярные и аномальные вклады / В. Н. Наумов, Н. И. Мацкевич, В. В. Ногтева, Ю. Г. Стенин // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77. – С. 406–412.
25. Petit A.-T. Research on some important aspects of the theory of heat / A.-T. Petit, P.-L. Dulong // Annals of Philosophy. – 1819. – V. 14. – P. 189–198.
26. Planck's Theory of Radiation and the Theory of Specific Heat by A. Einstein [Annalen der Physik 22 (1907): 180–190] // The Collected Papers of Albert Einstein. Volume 2. The Swiss Years: Writings, 1900–1909 / A. Einstein ; Transl. by A. Beck ; Cons. by P. Havas. – Princeton, New Jersey : Princeton University Press, 1989. – P. 214–224.
27. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen / P. Debye // Annalen der Physik. – 1912. – V. 344. – S. 789–839.
28. Beattie J. A. Six Place Tables of the Debye Energy and Specific Heat Functions / J. A. Beattie // Studies in Applied Mathematics. – 1927. – V. 6. – P. 1–32.
29. Рейсленд Дж. Физика фононов / Дж. Рейсленд ; Под ред. Г. С. Жданова. – М. : Мир, 1975. – 365 с.
30. Furukawa G. T. Critical Analysis of the Heat-Capacity Data of the Literature and Evaluation of Thermodynamic Properties of Copper, Silver, and Gold from 0 to 300 °K / G. T. Furukawa, W. G. Saba, M. L. Reilly. – Washington : U.S. Government Printing Office, 1968. – 49 p. – (National Standard Reference Data Series — National Bureau of Standards 18). – DOI: 10.6028/NBS.NSRDS.18.
31. Тарасов В. В. К теории низкотемпературной теплоемкости линейных макромолекул / В. В. Тарасов // Доклады АН СССР. – 1945. – Т. 46. – С. 22–25.
32. Тарасов В. В. К теории теплоемкости высокополимеров. Взаимодействие цепей и слоёв / В. В. Тарасов // Доклады АН СССР. – 1947. – Т. 58. – С. 577–580.
33. Тарасов В. В. Теория теплоемкости цепных и слоистых структур / В. В. Тарасов // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24. – С. 111–128.
34. Тарасов В. В. Теория теплоемкости цепочно-слоистых структур / В. В. Тарасов, Г. А. Юницкий // Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39. – С. 2077–2080.

35. Тарасов В. В. Новые вопросы физики стекла / В. В. Тарасов. – М. : Госстройиздат, 1959. – 270 с.
36. Kelley K. K. Contributions to data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds / K. K. Kelley, E. G. King. – Washington : U.S. Government Printing Office, 1961. – 149 p. – (U.S. Bureau of Mines. Bulletin 592).
37. Наумов В. Н. Представление спектральной плотности фононных состояний для анизотропных и сложных кристаллов в однопиковом приближении / В. Н. Наумов // Тезисы докладов II-го всесоюзного симпозиума «Неоднородные электронные состояния», 23–25 марта 1987 г. – Новосибирск, 1987. – С. 234–235.
38. Наумов В. Н. Параметр для характеристики структурных особенностей кристалла при анализе его низкотемпературной теплоемкости / В. Н. Наумов // Тезисы докладов II-го всесоюзного симпозиума «Неоднородные электронные состояния», 23–25 марта 1987 г. – Новосибирск, 1987. – С. 232–233.
39. Термодинамические свойства двуокиси селена в интервале 7–304 К / Е. Б. Амитин [и др.] // Журнал физической химии. – 1987. – Т. 61. – С. 2611–2615.
40. Термодинамические свойства Mo_6Se_8 и Mo_6Te_8 в интервале 7–300 К / Е. Б. Амитин [и др.] // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64. – С. 1755–1760.
41. Лифшиц И. М. О теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах / И. М. Лифшиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1952. – Т. 22. – С. 471–474.
42. Лифшиц И. М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах / И. М. Лифшиц // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1952. – Т. 22. – С. 475–486.
43. Thirring H. Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme fester Körper / H. Thirring // Physikalische Zeitschrift. – 1913. – V. 14. – S. 867–873.
44. Thirring H. Raumgitterschwingungen und spezifische Wärmen mehratomiger fester Körper. I und II / H. Thirring // Physikalische Zeitschrift. – 1914. – V. 15. – S. 127–133; 180–185.
45. Теплоемкость и термодинамические функции осмия в интервале температур 5–316 К / В. Н. Наумов, И. Е. Пауков, Г. Р. Раманаускас, В. Я. Чеховской // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – С. 25–29.

46. Barron T. H. K. The thermal properties of alkali halide crystals II. Analysis of experimental results / T. H. K. Barron, W. T. Berg, J. A. Morrison // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences*. – 1957. – V. 242. – P. 478–492.
47. Naumov V. N. Electron heat capacity and moments of the phonon density of states for metals and superconductors / V. N. Naumov // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – P. 13247–13250. – DOI: 10.1103/PhysRevB.49.13247.
48. Naumov V. N. The extraction of phonon and electron properties from experimental heat capacity with new approximation based on high temperature expansion / V. N. Naumov, G. I. Frolova, T. Atake // *Thermochimica Acta*. – 1997. – V. 299. – P. 101–108. – DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00143-3.
49. Ашкрофт Н. Физика твердого тела. Т. 1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 458 с.
50. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Т. 1 / Я. И. Герасимов [и др.] ; Под ред. Я. Герасимова. – М. : Мир, 1985. – 606 с.
51. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Т. 1. Кн. 1 / Л. В. Гурвич [и др.] ; Отв. ред. В. П. Глушко и др. – М. : Наука, 1978. – 496 с.
52. Вершинин В. В. Экстремальные свойства сплайнов и задача сглаживания / В. В. Вершинин, Ю. С. Завьялов, Н. Н. Павлов ; Отв. ред. В. Л. Мирошников. – Новосибирск : Наука, 1988. – 101 с.
53. Малахов Д. В. Смешанные сплайны в термодинамических расчетах / Д. В. Малахов, В. И. Косяков // *Журнал физической химии*. – 1994. – Т. 68. – С. 1386–1389.
54. Румшицкий Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л. З. Румшицкий. – М. : Наука, 1971, 192 с.
55. Maier C. G. An equation for the representation of high-temperature heat content data / C. G. Maier, K. K. Kelley // *Journal of the American Chemical Society*. – 1932. – V. 54. – P. 3243–3246. – DOI: 10.1021/ja01347a029.
56. Haas J. L. Simultaneous evaluation and correlation of thermodynamic data / J. L. Haas, J. R. Fisher // *American Journal of Science*. – 1976. – V. 276. – P. 525–545.
57. Holland T. J. B. Thermodynamic analysis of simple mineral systems / T. J. B. Holland // *Thermodynamics of minerals and melts. Advances in Physical Geochemistry; Vol. 1* / Ed. by R. C. Newton, A. Navrotsky, B. J. Wood. – New York : Springer-Verlag, 1981 – Ch. 2. – P. 19–34.

58. Berman R. G. Heat capacity of minerals in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation / R. G. Berman, T. H. Brown // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1985. – V. 89. – P. 168–183. – DOI: 10.1007/BF00379451.
59. Fei Y. An equation for the heat capacity of solids / Y. Fei, S. K. Saxena // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1987. – V. 51. – P. 251–254. – DOI: 10.1016/0016-7037(87)90236-5.
60. CODATA International Geothermodynamic Tables. Guidelines and set of prototype tables / Ed. by I. L. Khodakovskiy, E. F. Westrum, B. S. Hemingway. – 1995. – 276 p. – (BETA-Review copy available from editors).
61. Кузнецов В. Н. Температурная зависимость для теплоемкости минералов / В. Н. Кузнецов, В. К. Козлов // Тезисы докладов II Всесоюзного симпозиума «Термодинамика в геологии», 6–8 сентября 1988 г. – Миасс, 1988. – т. II. – С. 32–33.
62. Крестов Г. А. Термодинамические характеристики комплексных соединений кобальта (III) хлорпентамминового типа / Г. А. Крестов, К. Б. Яцимирский // *Журнал неорганической химии*. – 1961. – Т. 6. – С. 2294–2303.
63. Наумов В. Н. Теплоемкость, энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса трис-ацетилацетоната хрома (III) в интервале температур 5 – 320 К / В. Н. Наумов [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2000. – Т. 74. – С. 1745–1749.
64. Наумов В.Н. Модифицированное правило Крестова-Яцимирского для описания термодинамических функции неорганических материалов при низких температурах / В. Н. Наумов, М. А. Беспятов // Труды пятого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 26–28 сентября 2005 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2006. – С. 10–13.
65. Займан Дж. Электроны и фононы: Теория явлений переноса в твердых телах / Дж. Займан. – М. : Издательство иностранной литературы, 1962. – 488 с.
66. Элиашберг Г. М. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки в сверхпроводнике / Г. М. Элиашберг // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1960. – Т. 38. – С. 966–976.
67. Лифшиц И. М. Об определении энергетического спектра бозе-системы по ее теплоемкости / И. М. Лифшиц // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1954. – Т. 26. – С. 551–556.

68. Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов / Под ред. С. Лавси, Т. Шпрингера ; Пер. с англ. В. К. Игнатович. – М. : Мир, 1980. – 491 с.
69. Изюмов Ю. А. Нейтронная спектроскопия / Ю. А. Изюмов, Н. А. Черноплеков // Нейтроны и твердое тело : в 3 т. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – Т. 3. – 328 с.
70. Phonon Density of States in MgB_2 / R. Osborn, E. A. Goremychkin, A. I. Kolesnikov, D. G. Hinks // *Physical Review Letters*. – 2001 – V. 87. – 017005. – DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.017005.
71. Исследование фононного спектра Cu_2Se и Cu_2Te методом неупругого рассеяния нейтронов / Ю. М. Степанов, А. Д. Давлетшина, А. А. Лощев, Л. Р. Камалиев // Вестник Башкирского университета. – 2013. – Т. 18. – С. 999–1003.
72. Bosak A. Phonon density of states probed by inelastic x-ray scattering / A. Bosak, M. Krisch // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – 224305. – DOI: 10.1103/PhysRevB.72.224305.
73. Bosak A. Lattice dynamics of tetrahedrally bonded boron nitride / A. Bosak, M. Krisch // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2006. – V. 75. – С. 1661–1665. – DOI: 10.1016/j.radphyschem.2005.07.024.
74. Phonon density of states, anharmonicity, electron–phonon coupling, and possible multigap superconductivity in the clathrate superconductors $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Ba}_{24}\text{Si}_{100}$: Factors behind large difference in T_c / R. Lortz [et al.] // *Physical Review B*. – 2008. – Т. 77. – 224507. – DOI: 10.1103/PhysRevB.77.224507.
75. Large carbon–isotope shift of T_C in boron–doped diamond / N. Dubrovinskaya [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – 132506. – DOI: 10.1063/1.2906381.
76. Born M. Über Schwingungen in Raumgittern / M. Born, T. von Karman // *Physikalische Zeitschrift*. – 1912. – V. 13. – S. 297–309.
77. Борн М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, К. Хуан ; Под ред. И. М. Лифшица. – М. : Издательство иностранной литературы, 1958. – 488 с.
78. Montroll E.W., Peaslee D.C. Frequency Spectrum of Crystalline Solids. III. Body-Centered Cubic Lattices / E. W. Montroll, D. C. Peaslee // *The Journal of Chemical Physics* – 1944 – V. 12. – P. 98–106. – DOI: 10.1063/1.1723920.
79. Зейн Н. Е. К расчетам упругих модулей и фононных спектров кристаллов методом функционала плотности / Н. Е. Зейн // *Физика твердого тела*. – 1984. – Т. 26. – С. 3028–3034.

80. Jones R.O. The density functional formalism, its application and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // *Reviews of Modern Physics*. – 1989. – V. 61. – P. 689–740. – DOI: 10.1103/RevModPhys.61.689.
81. Саврасов С. Ю. Расчеты динамики решетки кристаллов из первых принципов / С. Ю. Саврасов, Е. Г. Максимов // *Успехи физических наук*. – 1995. – Т. 165. – С. 773–797. – DOI: 10.3367/UFNr.0165.199507d.0773.
82. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // *Reviews of Modern Physics*. – 2001. – V. 73. – P. 515–562. – DOI: 10.1103/RevModPhys.73.515.
83. Hafner J. *Ab-initio* simulations of materials using VASP: density-functional theory and beyond / J. Hafner // *Journal of Computational Chemistry*. – 2008. – V. 29. – P. 2044–2078. – DOI: 10.1002/jcc.21057.
84. *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors / P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43. – 7231–7242. – DOI: 10.1103/PhysRevB.43.7231.
85. Newman M.E.J. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* / M.E.J. Newman, G.T. Barkema. – Oxford : Clarendon Press, 1999. – 496 p.
86. Binder K. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics. An Introduction* / K. Binder, D. W. Heermann. – Berlin, Heidelberg : Springer, 2010. – 202 p. – DOI: 10.1007/978-3-642-03163-2.
87. Landau D. P. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* / D. P. Landau, K. Binder. – Cambridge : Cambridge University Press, 2009. – 488 p. – DOI: 10.1017/CBO9780511994944.
88. Walker C. B. X-Ray Study of Lattice Vibration in Aluminium / C. B. Walker // *Physical Review*. – 1956. – V. 103. – P. 547–557. – DOI: 10.1103/PhysRev.103.547.
89. Copal E. S. R. *Specific heats at low temperatures* / E. S. R. Copal. – New York : Plenum Press, 1966. – 240 p. – DOI: 10.1007/978-1-4684-9081-7.
90. Квазидвумерные особенности в фононном спектре графита / И. А. Господарев, К. В. Кравченко, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев // *Физика низких температур*. – 2009 – Т. 35. – С. 751–758.
91. Naumov V. N. Universality of the thermodynamic functions of natural zeolites / V. N. Naumov, N. A. Nemov, V. V. Nogteva // *Physics Letters A*. – 1984. – V. 101. – P. 414–418. – DOI: 10.1016/0375-9601(84)90617-0.

92. Тихонов А. Н. Об устойчивости обратных задач / А. Н. Тихонов // Доклады АН СССР. – 1943. – Т. 39. – С. 195–198.
93. Определение фононного спектра кристалла по теплоемкости / В.И. Иверонова, А.Н. Тихонов, П.Н. Заикин, А.П. Звягина // Физика твердого тела. – 1966. – Т. 8. – С. 3459–3462.
94. О возможности определения энергетического спектра бозе системы по термодинамическим функциям / В.К. Иванов, В.А. Коршунов, Т.Н. Решетова, В.П. Танана // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 228. – С. 19–22.
95. Коршунов В. А. Определение энергетического спектра бозе-системы по термодинамическим функциям / В. А. Коршунов, В. П. Танана // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 1978. – Т. 18. – С. 1500–1515.
96. Deus P. Näherungsweise Bestimmung von Phononenfrequenzen und Kraftkonstanten aus der Temperaturabhängigkeit der Spezifischen Wärmekapazität / P. Deus, V. Frei // Czechoslovak Journal of Physics B. – 1984. – V. 34. – P. 680–693. – DOI: 10.1007/BF01589864.
97. Loram J. W. On the determination of the phonon density of state from the specific heat / J. W. Loram // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1986. – V. 19. – P. 6113–6130. – DOI: 10.1088/0022-3719/19/31/009.
98. Phonon density of states from the experimental heat capacity: an improved distribution function for solid aluminium using an inverse framework / É. D’M. Costa, N. H. T. Lemes, M. O. Alves, J. P. Braga // Journal of Molecular Modeling. – 2014. – V. 20. – 2360. – DOI: 10.1007/s00894-014-2360-z.
99. Steiner F. On the relation between the phonon spectrum and the specific heat / F. Steiner // Physics Letters A. – 1991. – V. 152. – P. 323–328. – DOI: 10.1016/0375-9601(91)90731-M.
100. A concrete realization of specific heat-phonon spectrum inversion for YBCO / XX. Dai, T. Wen, GC. Ma, JX. Dai // Physics Letters A. – 1999. – V. 264. – P. 68–73. – DOI: 10.1016/S0375-9601(99)00761-6.
101. New Exact Solution Formula for Specific Heat-Phonon Spectrum Inversion and Its Application in Studies of Superconductivity / T. Wen [et al.] // Physica C. – 2000. – V. 341–348. – P. 1919–1920. – DOI: 10.1016/S0921-4534(00)01378-2.
102. Phonon spectrum of YBCO obtained by specific heat inversion method for real data / T. Wen [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – V. 15. – P. 225–238. – DOI: 10.1088/0953-8984/15/2/322.

103. Hague J. P. Determining the phonon density of states from specific heat measurements via maximum entropy methods / J. P. Hague // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – V. 17. – P. 2397–2405. – DOI: 10.1088/0953-8984/17/15/011.
104. Наумов В. Н. Определение спектральной плотности фононных состояний по низкотемпературной теплоемкости / В. Н. Наумов, А. Б. Тагаев // Тезисы докладов XXVI-го всесоюзного совещания по физике низких температур, 19–21 июня 1990 г. – Донецк, 1990. – С. 233–234.
105. Наумов В. Н. Определение спектральной плотности фононных состояний по низкотемпературной теплоемкости / В. Н. Наумов, А. Б. Тагаев. – Новосибирск, 1990. – 35 с. – (Препр. / ИНХ СО АН СССР; № 90-08).
106. Наумов В. Н. Вычисление теплоемкости и термодинамических функций сложных кристаллов из известного асимптотического поведения спектральной плотности фононных состояний / В. Н. Наумов, А. Б. Тагаев // Тезисы докладов VI-ой всесоюзной школы-семинара «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий», 30 января – 5 февраля 1989 г. – Новосибирск, 1989. – Ч. 2. – С. 62–63.
107. Scintillating double-beta-decay bolometers / S. Pirro [et al.] // *Physics of Atomic Nuclei*. – 2006. – V. 69. – P. 2109–2116. – DOI: 10.1134/S1063778806120155.
108. Performance of ZnMoO_4 crystal as cryogenic scintillating bolometer to search for double beta decay of molybdenum / L. Gironi [et al.] // *Journal of Instrumentation*. – 2010. – V. 5. – P11007. – DOI: 10.1088/1748-0221/5/11/P11007.
109. A novel technique of particle identification with bolometric detectors / C. Arnaboldi [et al.] // *Astroparticle Physics*. – 2011. – V. 34. – P. 797–804. – DOI: 10.1016/j.astropartphys.2011.02.006.
110. Danevich F. A. Development of crystal scintillators from enriched isotopes for double β decay experiments / F. A. Danevich // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2012. – V. 59. – P. 2207–2213. – DOI: 10.1109/TNS.2012.2184555.
111. Tenconi M. LUMINEU: A pilot scintillating bolometer experiment for neutrinoless double beta decay search / M. Tenconi // *Physics Procedia*. – 2015. – V. 61. – P. 782–786. – DOI: 10.1016/j.phpro.2014.12.099.
112. Aboveground test of an advanced Li_2MoO_4 scintillating bolometer to search for neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo / T. B. Bekker [et al.] // *Astroparticle Physics*. – 2016. – V. 72. – P. 38–45. – DOI: 10.1016/j.astropartphys.2015.06.002.

113. Development of a Li_2MoO_4 scintillating bolometer for low background physics / L. Cardani [et al.] // *Journal of Instrumentation*. – 2013. – V. 8. – P10002. – DOI: 10.1088/1748-0221/8/10/P10002.
114. Intrinsic radiopurity of a Li_2MoO_4 crystal / O. P. Barinova [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2009. – V. 607. – P. 573–575. – DOI: 10.1016/j.nima.2009.06.003.
115. Investigation of Molybdate Single Crystals with Light Cations / I. V. Kitaeva [et al.] // *HASYLAB Annual Report 2005*. – Hamburg, 2005. – Part 1. – P. 641–642.
116. First test of Li_2MoO_4 crystal as a cryogenic scintillating bolometer / O. P. Barinova [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2010. – V. 613. – P. 54–57. – DOI: 10.1016/j.nima.2009.11.059.
117. Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator Li_2MoO_4 / D. A. Spassky [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2015. – V. 166. – P. 195–202. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.05.042.
118. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers / T. T. Basiev, A. A. Sobol, Yu. K. Voronko, P. G. Zverev // *Optical Materials*. – 2000. – V. 15. – P. 205–216. – DOI: 10.1016/S0925-3467(00)00037-9.
119. Lukanin V. I. Two-photon interband absorption coefficients in tungstate and molybdate crystals / V. I. Lukanin, A. Y. Karasik // *Optics Communications*. – 2015. – V. 336. – P. 207–212. – DOI: 10.1016/j.optcom.2014.10.012.
120. Molchanov V. Ya. Collinear acousto-optical tunable filter using CaMoO_4 single crystal for processing of nonpolarized radiation / V. Ya. Molchanov // *Proceedings of the SPIE*. – 1995. – V. 2643. – P. 189–193. – DOI: 10.1117/12.222742.
121. Balakshy V. I. Acousto-optic collinear diffraction of a strongly divergent optical beam / V. I. Balakshy, K. R. Asratyan, V. Y. Molchanov // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. – 2001. – V. 3. – P. S87–S92. – DOI: 10.1088/1464-4258/3/4/365.
122. Mikhailik V. B. Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events / V. B. Mikhailik, H. Kraus // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. – V. 39. – P. 1181–1191. – DOI: 10.1088/0022-3727/39/6/026.
123. Temperature dependence of CaMoO_4 scintillation properties / V. B. Mikhailik, S. Henry, H. Kraus, I. Solskii // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2007. – V. 583. – P. 350–355. – DOI: 10.1016/j.nima.2007.09.020.

124. Fast scintillation light from CaMoO_4 crystals / A. V. Veresnikova [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2009. – V. 603. – P. 529–531. – DOI: 10.1016/j.nima.2009.02.041.
125. Development of CaMoO_4 crystal scintillators for a double beta decay experiment with ^{100}Mo / A. N. Annenkov [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2008. – V. 584. – P. 334–345. – DOI: 10.1016/j.nima.2007.10.038.
126. The development of a cryogenic detector with CaMoO_4 crystals for neutrinoless double beta decay search / S. J. Lee [et al.] // Astroparticle Physics. – 2011. – V. 34. – P. 732–737. – DOI: 10.1016/j.astropartphys.2011.01.004.
127. Scintillation properties and internal background study of $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ crystal scintillators for neutrino-less double beta decay search / J. H. So [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – V. 59. – P. 2214–2218. – DOI: 10.1109/TNS.2012.2200908.
128. Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments / I. Bavykina [et al.] // Optical Materials. – 2009. – V. 31. – P. 1382–1387. – DOI: 10.1016/j.optmat.2008.09.018.
129. Hazen R. M. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates / R. M. Hazen, L. W. Finger, J. W. E. Mariathasan // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1985. – V. 46. – P. 253–263. – DOI: 10.1016/0022-3697(85)90039-3.
130. Groenink J. A. The luminescence of calcium molybdate / J. A. Groenink, C. Hakfoort, G. Blasse // Physica Status Solidi A. – 1979. – V. 54. – P. 329–336. – DOI: 10.1002/pssa.2210540141.
131. Study of optical and luminescent properties of some inorganic scintillators in the fundamental absorption region / V. V. Mikhailin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. – 2002. – V. 486. – P. 367–373. – DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00735-0.
132. Waller W. W. Low-Temperature Heat Capacities and Entropies at 298.15° K of Monomolybdates of Sodium, Magnesium, and Calcium / W. W. Waller, E. G. King. – Washington : U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1963. – 6 p. – (U.S. Bureau of Mines. Report of Investigations, 6147).
133. Indications of a ferroelastic phase transition in CaMoO_4 from pulsed electron paramagnetic resonance and dielectric studies / J. Simon [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – V. 8. – P. L359–L362. – DOI: 10.1088/0953-8984/8/25/001.

134. Thermal properties of CaMoO_4 : Lattice dynamics and synchrotron powder diffraction studies / A. Senyshyn // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – 014104. – DOI: 10.1103/PhysRevB.73.014104.
135. Excitonic emission of scheelite tungstates AWO_4 ($A = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) / M. Nikl // *Journal of Luminescence*. – 2000. – V. 87–89. – P. 1136–1139. – DOI: 10.1016/S0022-2313(99)00569-4.
136. Solid state lasers with Raman frequency conversion / P. Černý, H. Jelínková, P. G. Zverev, T. T. Basiev // *Progress in Quantum Electronics*. – 2004. – V. 28. – P. 113–143. – DOI: 10.1016/j.pquantelec.2003.09.003.
137. Diode-end-pumped efficient 2533 nm intracavity Raman laser with high peak power / X. Zhang [et al.] // *Optics Communications*. – 2015. – V. 355. – P. 433–437. – DOI: 10.1016/j.optcom.2015.07.008.
138. Optical frequency fork based on stimulated Raman scattering / Zh. Wu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 682. – P. 537–542, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.04.213.
139. Basiev T. T. New materials for SRS lasers / T. T. Basiev, V. V. Osiko // *Russian Chemical Reviews*. – 2006. – V. 75. – P. 847–862. – DOI: 10.1070/RC2006v075n10ABEH003626.
140. Gürmen E. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction / E. Gürmen, E. Daniels, J. S. King // *The Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 55. – P. 1093–1097. – DOI: 10.1063/1.1676191.
141. Sleight A. W. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates / A. W. Sleight // *Acta Crystallographica Section B*. – 1972. – V. 28. – P. 2899–2902. – DOI: 10.1107/S0567740872007186.
142. Chauhan A. K. Czochralski growth and radiation hardness of BaWO_4 Crystals / A. K. Chauhan // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 254. – P. 418–422. – DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01193-X.
143. Thermal and mechanical properties of BaWO_4 crystal / W. W. Ge [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – 013542. – DOI: 10.1063/1.1957125.
144. Optical and luminescent properties of anisotropic tungstate crystals / V. N. Kolobanov [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. – 2002. – V. 486. – P. 496–503. – DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00760-X.

145. Nonlinear optical properties of BaWO₄ crystal / A. I. Vodchits [et al.] // Optical Materials. – 2007. – V. 29. – P. 1616–1619. – DOI: 10.1016/j.optmat.2006.08.005.
146. Tyagi M. Luminescence properties of BaWO₄ single crystal / M. Tyagi, Sangeeta, S. C. Sabharwal // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128. – P. 1528–1532. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.02.006.
147. First principles calculation of optical properties of BaWO₄: A study by full potential method / M. Tyagi, S. G. Singh, A. K. Chauhan, S. C. Gadkari // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – V. 405. – P. 4530–4535. – DOI: 10.1016/j.physb.2010.08.032.
148. Farley J. M. Elastic properties of scheelite structure molybdates and tungstates / J. M. Farley, G. A. Saunders, D. Y. Chung // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1975. – V. 8. – P. 780–786. – DOI: 10.1088/0022-3719/8/6/008.
149. Deshpande V. T. Lattice thermal expansion of barium tungstate / V. T. Deshpande, S. V. Suryanarayana // Journal of Applied Physics. – 1970. – V. 41. – P. 422–424. – DOI: 10.1063/1.1658360.
150. Suda J. Investigation of the phonon band gap effect on Raman-active optical phonons in BaWO₄ crystal / J. Suda, P. G. Zverev // Vibrational Spectroscopy. – 2012. – V. 62. – P. 85–91. – DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.05.006.
151. Inelastic neutron scattering studies of phonon spectra, and simulations of pressure-induced amorphization in tungstates AWO₄ (A = Ba, Sr, Ca, and Pb) / P. Goel [et al.] // Physical Review B. – 2015. – V. 91. – 094304. – DOI: 10.1103/PhysRevB.91.094304.
152. Ab initio study of the mechanical and electronic properties of scheelite-type XWO₄ (X = Ca, Sr, Ba) compounds / A. Benmakhlouf [et al.] // International Journal of Modern Physics B. – 2017. – V. 31. – 1750086. – DOI: 10.1142/S0217979217500862.
153. Verma R. Disodium dimolybdate: a potential high-performance anode material for rechargeable sodium ion battery applications / R. Verma, R. K. Raman, U. V. Varadaraju // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – V. 20. – P. 1501–1505. – DOI: 10.1007/s10008-016-3153-3.
154. Verma R. Nanocrystalline Na₂Mo₂O₇: a new high performance anode material / R. Verma, R. Kothandaraman, U. V. Varadaraju // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 215. – P. 192–199. – DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.094.
155. Synthesis and characterization of alkali metal molybdates with high catalytic activity for dye degradation / Y. Zhang [et al.] // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 54553–54563. – DOI: 10.1039/C6RA12437B.

156. Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Czochralski technique for particle physics experiments / V. N. Shlegel [et al.] // *Journal of Instrumentation*. – 2017. – V. 12. – C08011. – DOI: 10.1088/1748-0221/12/08/C08011.
157. Pandey I. R. Growth and characterization of $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ crystal scintillators for rare event searches / I. R. Pandey, H. J. Kim, Y. D. Kim // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 480. – P. 62–66. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.09.031.
158. Luminescence and Scintillation Properties of Novel Disodium Dimolybdate ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) Single Crystal / I. R. Pandey [et al.] // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 65 (2018) 2125–2131. – DOI: 10.1109/TNS.2018.2822340.
159. Luminescent, optical and electronic properties of $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ single crystals / D. A. Spassky [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2017. – V. 192. – P. 1264–1272. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.006.
160. Scintillation yield of hot intraband luminescence / S. I. Omelkov [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 198. – P. 260–271. – DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.02.027.
161. $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ scintillating crystals: Growth, morphology and optical properties / V. D. Grigorieva [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. – V. 507. – P. 31–37. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.10.058.
162. Lindqvist I. A Note on the Crystal Structure of Sodium Dimolybdate / I. Lindqvist // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1960. – V. 14. – P. 960. – DOI: 10.3891/acta.chem.scand.14-0960.
163. Temperature-dependent Raman scattering studies on $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ disodium dimolybdate / G. D. Saraiva [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2011. – V. 42. – P. 1114–1119. – DOI: 10.1002/jrs.2836.
164. Thermal properties of $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{s})$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{s})$ by high-temperature calvet calorimetry in the temperature range 335 K to 760 K / V. S. Iyer [et al.] // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1990. – V. 22. – P. 439–448. – DOI: 10.1016/0021-9614(90)90134-C.
165. Mathews T. An electrochemical investigation of the thermodynamic properties of $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and Na_2NiO_3 / T. Mathews, D. Krishnamurthy, T. Gnanasekaran // *Journal of Nuclear Materials*. – 1997. – V. 247. – P. 280–284. – DOI: 10.1016/S0022-3115(97)00075-5.
166. Thermal and X-ray diffraction studies on Na_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ / K. D. Singh Mudher, M. Keskar, K. Krishnan, V. Venugopal // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 396. – P. 275–279. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.024.

167. Weller W. W. Low-temperature Heat Capacities and Entropies at 298.15 K of Sodium Dimolybdate and Sodium Ditungstate / W. W. Weller, K. K. Kelley. – Washington : U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1963. – 5 p. – (U.S. Bureau of Mines. Report of Investigation, 6191).
168. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique / Yu. A. Borovlev [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 229. – P. 305–311. – DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01162-9.
169. Growing of $^{106}\text{CdWO}_4$, ZnWO_4 , and ZnMoO_4 scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Czochralski technique / E. N. Galashov [et al.] // Functional Materials. – 2010. – V. 17. – P. 504–508.
170. Наумов В. Н. Плотность фононных состояний твердых тел из экспериментальной теплоемкости / В. Н. Наумов, А. Б. Тагаев, А. Е. Мусихин // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2012. – Т. 7. – С. 102–113.
171. Naumov V. N. The numerical solution of the inverse problem of reconstructing phonon density of states from experimental heat capacity / V. N. Naumov, A. E. Musikhin // Physica B: Condensed Matter. – 2015. – V. 476. – P. 41–49. – DOI: 10.1016/j.physb.2015.07.013.
172. Naumov V. N. Fundamental characteristics of solids from low-temperature heat capacity / V. N. Naumov, A. E. Musikhin // Computational Materials Science. – 2017. – V. 130. – P. 257–267. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.01.025.
173. Мусихин А. Е. Численное решение задачи о восстановлении фононной плотности состояний по данным низкотемпературной калориметрии / А. Е. Мусихин, В. Н. Наумов // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 7–11 сентября 2015 г. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 13.
174. Наумов В. Н. Новый алгоритм итерационного процесса при вычислении плотности состояний из экспериментальной теплоемкости / В. Н. Наумов, А. Е. Мусихин // Тезисы докладов 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 30 июня – 4 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 66.
175. Pässler R. Basic moments of phonon density of states spectra and characteristic phonon temperatures of group IV, III–V, and II–VI materials / R. Pässler // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101. – 093513. – DOI: 10.1063/1.2721749.

176. Naumov V. N. The zero-point energy and total internal energy of solid based on the low-temperature adiabatic calorimetry data / V. N. Naumov, A. E. Musikhin // XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), September 16–23, 2016 : Proceedings. – St. Petersburg, 2016. – V. I. – P. 305–309.
177. Наумов В. Н. Плотность фононных состояний и энергия нулевых колебаний на основе данных низкотемпературной калориметрии / В. Н. Наумов, А. Е. Мусихин // Тезисы докладов Всероссийской конференции «XXXIII Сибирский теплофизический семинар», 6–8 июня 2017 г. – Новосибирск, 2017. – С. 302.
178. Naumov V. N. On the possibility of calculating the total energy of solids / V. N. Naumov, A. E. Musikhin // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017), June 26–30, 2017 : Abstracts. – Novosibirsk, 2017. – P. 156.
179. Musikhin A. E. Heat capacity at high temperatures from the low temperature calorimetry data / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), June 22–26, 2015 : Abstracts. – Nizhniy Novgorod, 2015. – P. 59.
180. Мусихин А. Е. Вычисление термодинамических функций твердых тел при высоких температурах из низкотемпературной теплоемкости / А. Е. Мусихин, В. Н. Наумов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «XXXIII Сибирский теплофизический семинар», 6–8 июня 2017 г. – Новосибирск, 2017. – С. 303.
181. Kuzin T. M. Heat capacity and thermodynamic functions of ruthenium tris-acetylacetonate from 0 K up to the melting point / T. M. Kuzin [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2015. – V. 602, P. 49–52. – DOI: 10.1016/j.tca.2015.01.008.
182. Наумов В. Н. Плотность фононных состояний из экспериментальных данных по теплоемкости / В. Н. Наумов, А. Б. Тагаев, А. Е. Мусихин // Труды XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-13), 28 июня – 1 июля 2011 г. – Новосибирск, 2011. – 1 CD-ROM. – Статья C2N2. – С. 121–122.
183. Lattice dynamics and thermal properties of CaWO_4 / A. Senyshyn, H. Kraus, V. B. Mikhailik, V. Yakovyna, // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70. – 214306. – DOI: 10.1103/PhysRevB.70.214306.

184. Мусихин А. Е. Плотность фононных состояний из низкотемпературной теплоемкости и термодинамические функции для криогенных сцинтилляционных кристаллов Li_2MoO_4 и CaMoO_4 / А. Е. Мусихин, В. Н. Наумов, В. Н. Шлегель, Н. В. Иванникова. // Тезисы докладов 10-го Всероссийского семинара с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 7–11 сентября 2015 г. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 59.
185. Musikhin A. E. Thermodynamic Characteristics and Phonon Density of States of Barium Tungstate Based on the Low-Temperature Heat Capacity / A. E. Musikhin , V. N. Naumov // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019), June 19–23, 2019 : Abstracts. – St. Petersburg, 2019. – P. 278.
186. Тепловые флуктуации и связь теплоемкости с равновесным давлением паров молекулярных кристаллов бета-дикетонатов на примере трис-ацетилацетоната иридия / В. Н. Наумов [и др.] // Вестник СибГУТИ. – 2014. – № 3. – С. 37–51.
187. Мусихин А. Е. Вычисление теплоемкости при высоких температурах по низкотемпературным экспериментальным данным / А. Е. Мусихин, В. Н. Наумов, Н. В. Гельфонд // Тезисы докладов 9-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 30 июня – 4 июля 2014 г. – Новосибирск, 2014. – С. 65.
188. Musikhin A. E. Calculation of heat capacity at high temperatures from the experimental data at low temperatures / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, N. V. Gelfond // The International Conference on Chemical Thermodynamics and the South African Institution of Chemical Engineers National Conference (ICCT/SAIChE 2014), Durban, South Africa, July 27 – August 1, 2014 : Abstracts. – Durban, 2014. – P. 236.
189. Thermodynamic characteristics up to the melting point and phonon density of states of $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ / A. E. Musikhin [et al.] // XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), September 16–23, 2016 : Proceedings. – St. Petersburg, 2016. – V. I. – P. 95–98.
190. Thermodynamic characteristics and phonon density of states of $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ / A. E. Musikhin [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V. 670. – P. 107–113. – DOI: 10.1016/j.tca.2018.10.016.
191. Thermodynamic characteristics up to the melting point and phonon density of states of $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ / A. E. Musikhin [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 131. – P. 529–536. – DOI: 10.1007/s10973-017-6654-0.

192. Musikhin A. E. Phonon Density of States and Zero-Point Energy of $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ / A. E. Musikhin, M. A. Bespyatov // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019), June 19–23, 2019 : Abstracts. – St. Petersburg, 2019. – P. 277.
193. Мусихин А. Е. Плотность фононных состояний и термодинамические свойства $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$ / А. Е. Мусихин, М. А. Беспятов // Тезисы докладов Всероссийской конференции «XXXV Сибирский теплофизический семинар», 27–29 августа 2019 г. – Новосибирск, 2019. – С. 311.
194. Musikhin A. E. Phonon density of states and thermodynamic properties of $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$ / A. E. Musikhin, M. A. Bespyatov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1382. – 012183. – DOI: 10.1088/1742-6596/1382/1/012183.
195. Наумов В. Н. Теплоемкость при постоянном объеме и характеристики колебательного спектра основного состояния кристаллической решетки / В. Н. Наумов, А. Е. Мусихин // Сборник тезисов докладов XI Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы», 6–10 февраля 2012 г. / Отв. ред. В. Л. Кожевников. – Екатеринбург, 2012. – С. 129.
196. Phonon frequencies in copper at 49 and 298 °K / R. M. Nicklow [et al.] // Physical Review. – 1967. – V. 164. – P. 922–928. – DOI: 10.1103/PhysRev.164.922.
197. Плотность фононных состояний наноструктурной меди / Р. М. Мазитов [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2010. – Т. 92. – С. 267–272.
198. Теплоемкость $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в интервале 5–1050 К / В. Н. Наумов, А. Е. Мусихин, Н. И. Мацкевич, Ю. Г. Стенин // Тезисы докладов 7-го семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», 2–5 февраля 2010 г. – Новосибирск, 2010. – С. 92.
199. Low temperature heat capacity of $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) compounds / V. V. Moshchalkov, N. A. Samarin, Y. Zoubkova, B. V. Mill // Physica B: Condensed Matter. – 1990. – V. 163. – P. 237–238. – DOI: 10.1016/0921-4526(90)90178-W.
200. Теплоемкость $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в области низких температур (5 – 335 К) / К. С. Гавричев [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37. – С. 1583–1587.
201. Low-temperature heat capacity of $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ / М. А. Bespyatov [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – V. 82. – P. 9–11. – DOI: 10.1016/j.jct.2014.10.016.

202. Low-temperature thermodynamic properties of $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ / M.A. Bespyatov [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 123. – P. 899–903. – DOI: 10.1007/s10973-015-4981-6.
203. Low-temperature heat capacity of $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ / M. A. Bespyatov [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2014. – V. 596. – P. 40–41. – DOI: 10.1016/j.tca.2014.09.017.
204. Межмолекулярные и внутримолекулярные колебания и их вклады в низкотемпературную термодинамику $\text{Cr}(\text{AA})_3$ / В. Н. Наумов [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2000. – Т. 8. – С. 191–197.
205. Thermodynamics and vibrational spectrums for molecular crystals of β -diketonate of metals: Modeling in frameworks of the lattice dynamics method / V. N. Naumov [et al.] // *Computational Materials Science*. – 2006. – V. 36. – P. 238–243. – DOI: 10.1016/j.commatsci.2005.02.020.
206. Термодинамические исследования при низких температурах. II. Измерение теплоемкости твёрдых тел и жидкостей между 12 и 300 К / П. Г. Стрелков [и др.] // *Журнал физической химии*. – 1954. – Т. 28. – С. 459–472.
207. Теплоемкость, энтропия и энтальпия $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при низких температурах / В. В. Ногтева, И. Г. Лукьянова, В. Н. Наумов, И. Е. Пауков // *Журнал физической химии*. – 1974. – Т. 47. – С. 1873.
208. Ногтева В. В. Теплоемкость при низких температурах и термодинамические свойства сапфирина / В. В. Ногтева, Ю. Н. Колесник, И. Е. Пауков // *Геохимия*. – 1974. – № 6. – С. 820–830.
209. Наумов В. Н. Конструкции разборных калориметрических ампул для низкотемпературной калориметрии / В. Н. Наумов, В. В. Ногтева. – Новосибирск, 1983. – 22 с. – (Препр. / ИНХ СО АН СССР; № 83-4).
210. Наумов В. Н. Простой уровнемер жидкого гелия / В. Н. Наумов // *Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия технических наук*. – 1983. – № 13. – С. 155–158.
211. Наумов В. Н. Калориметр с разборным уплотнением для низкотемпературных исследований / В. Н. Наумов, В. В. Ногтева // *Приборы и техника эксперимента*. – 1985. – №5. – С. 151–154.
212. Точная калориметрия при низких температурах / Н. П. Рыбкин [и др.] // *Измерительная техника*. – 1974. – №7. – С. 29–32.

213. Purification of molybdenum, growth and characterization of medium volume ZnMoO_4 crystals for the LUMINEU program / L. Bergé // *Journal of Instrumentation*. – 2014. – V. 9. – P06004. – DOI: 10.1088/1748-0221/9/06/P06004.
214. Li_2MoO_4 crystals grown by low-thermal-gradient czochralski technique / V. Grigorieva // *Journal of Materials Science and Engineering B*. – 2017 – V. 7. – P. 63–70. – DOI: 10.17265/2161-6221/2017.3-4.002.
215. Кристаллическая структура Li_2MoO_4 / А. В. Барина, Р. К. Расцветаева, Ю. В. Некрасов, Д. Ю. Пушаровский // *Доклады Академии Наук*. – 2001. – Т. 376. – С. 343–346.
216. Denielou L. High-temperature calorimetric measurements: silver sulphate and alkali chromates, molybdates, and tungstates / L. Denielou, J.-P. Petitet, C. Tequi // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1975. – V. 7. – P. 901–902. – DOI: 10.1016/0021-9614(75)90100-7.
217. The heat capacity of Li_2MoO_4 in the temperature range 6–310 K / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov, N. V. Ivannikova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 639. – P. 145–148. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.03.159.
218. Heat capacity and thermodynamic functions of CaMoO_4 at low temperatures / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov, V. N. Shlegel // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 655. – P. 165–171. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.171.
219. Properties of Li_2MoO_4 single crystals grown by Czochralski technique / O. P. Barinova, S. V. Kirsanova, A. P. Sadovskiy, I. C. Avetissov // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – V. 401. – P. 853–856. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.051.
220. ИК-спектроскопия систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ / Л. Н. Куриленко [и др.] // *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. – 1988. – № 5. – С. 966–972.
221. Cockayne B. Scheelite structures: single crystal growth and transmission data / B. Cockayne, J. D. Ridley // *Nature*. – 1964. – V. 203. – P. 1054–1055. – DOI: 10.1038/2031054a0.
222. Урусов В. С. Энергетические и термодинамические характеристики молибдатов и вольфраматов в связи с некоторыми чертами их геохимии / В. С. Урусов, Г. Ф. Иванова, И. Д. Ходаковский // *Геохимия*. – 1967. – № 10. – С. 1050–1063.
223. Физические величины: справочник / А. П. Баби́чев [и др.] ; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

224. Abdel-Rehim A. M. Thermal analysis and X-ray diffraction of synthesis of powellite / A. M. Abdel-Rehim // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2004. – V. 76. – P. 557–569. – DOI: 10.1023/B:JTAN.0000028055.56402.a5.
225. Thermodynamic Properties of CaMoO_4 at High Temperatures / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. V. Chislov, I. A. Zvereva // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V. 661. – P. 160–165. – DOI: 10.1016/j.tca.2018.01.023.
226. Chemical Thermodynamics, V. 6. Chemical Thermodynamics of Nickel / H. Gamsjäger (chmn.) [et al.] ; Edited by F. J. Mompean, M. Illemassène, J. Perrone, OECD. – Amsterdam : Elsevier, 2005. – 648 p.
227. Особо чистый WO_3 для получения монокристаллов CdWO_4 / И. М. Иванов [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44. – С. 1–5.
228. Thermodynamic properties: heat capacity, entropy and enthalpy of barium tungstate up to 304 K / V. N. Naumov [et al.] // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)*, June 26–30, 2017 : Abstracts. – Novosibirsk, 2017. – P. 153.
229. Musikhin A. E. Low-temperature properties of BaWO_4 based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K / A. E. Musikhin, M. A. Bespyatov, V. N. Shlegel, O. E. Safonova // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 802. – P. 235–243. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.06.197.
230. Seleborg M. A. Refinement of the crystal structure of disodium dimolybdate / M. A. Seleborg // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1967. – V. 21. – P. 499–504. – DOI: 10.3891/acta.chem.scand.21-0499.
231. Low-temperature heat capacity of sodium dimolybdate / A. E. Musikhin [et al.] // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)*, June 26–30, 2017 : Abstracts. – Novosibirsk, 2017. – P. 154.