

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научные руководители:

кандидат физико-математических наук, с.н.с. Наумов Виктор Николаевич
кандидат физико-математических наук Беспятов Михаил Александрович

Официальные оппоненты:

Горев Михаил Васильевич, доктор физико-математических наук, доцент, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН), ведущий научный сотрудник, г. Красноярск

Мешалкин Аркадий Борисович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук (ИТ СО РАН), ведущий научный сотрудник, г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «03» февраля 2021 года в 9 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 003.053.01 при ИТ СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ИТ СО РАН и на сайте организации по адресу: www.itp.nsc.ru

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью, просьба отправлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1. Факс: (383) 330-84-80, e-mail: dissovet@itp.nsc.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



Кузнецов Владимир Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 вольфраматов 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 фоонных состояний, на основе экспериментальных данных о теплоемкости в широкой области низких температур для монокристаллов молибдатов и вольфраматов щелочных металлов.

В соответствии с указанной целью были поставлены **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 6–310 К;
- анализ функционального поведения низкотемпературной теплоемкости и получение на этой основе характеристик, связанных с выявленными особенностями и закономерностями;
- вычисление для объектов исследования термодинамических функций при постоянном давлении: энтропии, энтальпии и энергии Гиббса в интервале 0–310 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 теплоемкости;
- вычисление изохорных термодинамических функций во всей области существования твердой фазы, основных характеристических температур, связанных с 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 будут 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 фоновых состояний являются общепризнанными. Предложенный алгоритм численного решения задачи нахождения плотности фоновых 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.

Степень достоверности научных результатов. Достоверность экспериментальных данных 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.

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 энергии Гиббса в интервале 0–310 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 состояний изучаемых объектов;

- результаты вычисления на основе полученной плотности состояний изохорных термодинамических функций во всей области существования твердой фазы: теплоемкости, энтропии, внутренней энергии и энергии Гельмгольца; характеристических температур, связанных с основными моментами плотности состояний; и энергии нулевых колебаний исследуемых объектов.

- **Личный вклад соискателя.** Разработка плана исследования выполнялась автором совместно с научным руководителем. Экспериментальные измерения теплоемкости выполнялись автором при 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.

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 SAICHE 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 них 2 – в российских рецензируемых журналах и 10 – в зарубежных рецензируемых журналах (индексируемых Web of Science или Scopus), и 19 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и вытекающие из нее задачи, указана новизна и научная значимость полученных результатов, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе сделан обзор подходов, используемых для экспериментального исследования и теоретического описания теплоемкости и плотности фоновых состояний твердых тел. Рассмотрены современные методы анализа экспериментальных данных по теплоемкости. Изучены существующие подходы к восстановлению плотности состояний из теплоемкости. Проведен детальный анализ имеющихся в литературе данных по термодинамическим свойствам и спектральным характеристикам исследуемых объектов.

Во второй главе приводится описание предлагаемой реализации метода численного решения обратной задачи вычисления плотности фононных состояний $g(\omega)$ из низкотемпературной теплоемкости $C_V(T)$. Описываются требования к исходным данным о теплоемкости, основные этапы реализации метода и его ограничения. Также обсуждаются характеристики твердых тел, которые могут быть получены непосредственно из восстановленной плотности состояний: основные моменты плотности состояний и соответствующие им характеристические температуры, изохорные термодинамические функции во всей области существования твердой фазы и энергия нулевых колебаний. Приводятся основные результаты тестирования и проверки работоспособности развиваемого метода на модельных объектах различной степени сложности. Также приводятся примеры вычисления плотности фононных состояний реальных объектов на различных этапах развития метода и сравнение полученных результатов с приведенными в литературе данными.

Для успешного решения поставленной задачи восстановления плотности фононных состояний необходимы точные данные о регулярной теплоемкости фононной подсистемы исследуемого твердого тела в широком интервале низких температур. Для использования экспериментальной теплоемкости $C_p(T)$ необходимо корректно и с высокой точностью выделить вклад электронной, магнитной, аномальной, ангармонической и других компонент, если таковые присутствуют. Только после этого можно переходить к восстановлению $g(\omega)$.

Развиваемый метод восстановления плотности фононных состояний реализуется в три этапа. На первом этапе определяются асимптотические характеристики $g(\omega)$, т.е. задаются граничные условия, и выбирается соответствующее нулевое приближение $g_0(\omega)$. Нулевое приближение правильно описывает теплоемкость на асимптотиках (при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$), но не дает удовлетворительного описания при средних температурах. Здесь 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) и удовлетворяет предельному закону Дюлонга и Пти. Введение граничной частоты снижает степень некорректности решаемой задачи и уменьшает неопределенность получаемого решения.

На втором этапе нулевое приближение 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 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 вычисляемой плотности состояний не станет меньше заданной величины. Второй этап выполняется несколько раз с использованием различных параметров проведения итерационного процесса для получения серии отдельных решений.

На третьем этапе осуществляется анализ полученных решений и их усреднение. На этом этапе могут быть отброшены 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 фоновых состояний, а с другой стороны, позволяет увидеть и оценить степень неоднозначности получаемого решения.

В ходе данной работы была проведена всесторонняя проверка работоспособности метода численного решения обратной задачи восстановления плотности фоновых состояний исходя из низкотемпературной теплоемкости. Продемонстрирована возможность вычисления зависимости $g(\omega)$ на уровне трех-четырех 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.

Обнаружено, что в процессе вычисления 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. Неопределенность вычисления более высоких моментов μ_i увеличивается с увеличением индекса i , что может быть связано с ростом неопределенности вычисления $g(\omega)$ с увеличением частоты.

Рассмотрена возможность получения на втором этапе вычисления серии решений плотности фоновых состояний, как с одинаковым, так и с разным разбиением по частоте. В обоих случаях все решения воспроизводимо описывают основную форму $g(\omega)$, различаясь лишь в деталях. Использование одинакового разбиения по частоте при получении серии решений упрощает процедуру вычисления и позволяет с большей точностью определить усредненные значения плотности состояний и величины их неопределенностей. Использование разного шага разбиения по частоте усложняет процедуру усреднения и приводит к увеличению неопределенности вычисления моментов усредненной плотности состояний.

В рамках развиваемого в работе метода восстановления $g(\omega)$ 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 как с повышением, так и с понижением температуры неопределенность вычисления $C_V(T)$ уменьшается. Это связано с жесткой «привязкой» функции $C_V(T)$ к исходной теплоемкости при низких температурах и предельному значению закона Дюлонга и Пти при $T \rightarrow \infty$.

В качестве примеров приведены результаты вычисления плотности фоновых состояний для объектов различной природы – меди, купрата иттрия и молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$. Сделано сравнение полученных результатов с приведенными в литературе данными.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального



Рис. 1. Образец BaWO_4 (справа) и калориметрическая ампула (слева).

исследования теплоемкости и получения на ее основе изобарных и изохорных термодинамических функций, плотности фоновых состояний, характеристических температур, энергии нулевых колебаний и других характеристик исследуемых объектов.

Образцы Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ выращены низкоградиентным методом Чохральского и представляли собой прозрачные монокристаллы без оптических дефектов (Рис. 1).

Для всех образцов выполнено экспериментальное измерение теплоемкости вакуумным адиабатическим методом в интервале 6–310 К (Рис. 2). Относительная стандартная неопределенность для теплоемкости составляла 1% ниже 20 К; 0,3% при 20–80 К и 0,15% выше 80 К, стандартная неопределенность для температуры – 0,01 К. Аномалий в поведении теплоемкости, связанных с фазовыми переходами, не обнаружено. Приведенные в литературе данные о $C_p(T)$ для CaMoO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в интервале 52–296 К, полученные также адиабатическим методом, находятся в согласии с результатами настоящей работы, что подтверждает правильную калибровку используемой установки. Для молибдата кальция и вольфрамата бария было проведено экспериментальное определение температуры плавления, что связано с существенным разбросом литературных данных о температуре плавления этих соединений.

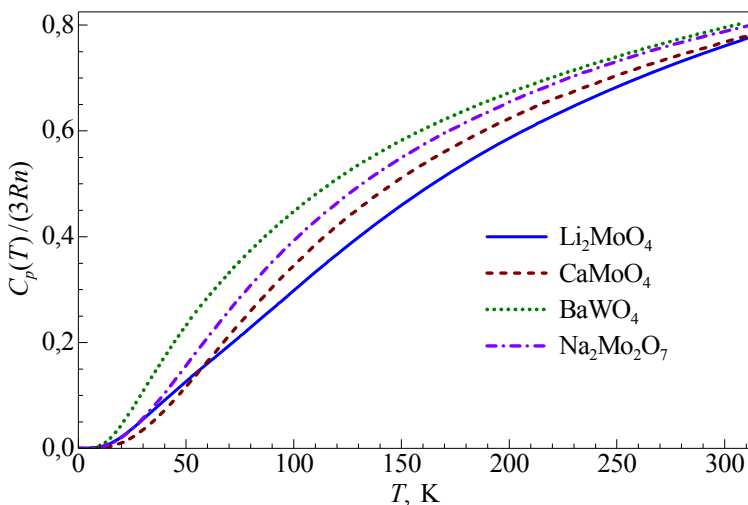


Рис. 2. Сглаженная экспериментальная теплоемкость для Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ в интервале 0–310 К.

Выполнен анализ функционального поведения теплоемкости исследуемых объектов вблизи нуля. В результате выбрано физически обоснованное уравнение для экстраполяции и описания теплоемкости ниже 15 К, и обнаружен низкочастотный пик в плотности фононных состояний, который реализуется на фоне акустического крыла $g(\omega)$.

Вычислена с высокой точностью характеристическая температура Дебая при 0 К. Определены максимумы низкочастотных пиков в плотности состояний исследуемых объектов, они имеют близкие значения по частоте (от 81 К до 107 К).

Вычислена плотность фононных состояний исследуемых объектов из полученных экспериментальных данных по теплоемкости (Рис. 3–6). Для вычисления использовалась теплоемкость в интервале температур, где разница между $C_p(T)$ и $C_v(T)$ не превышала экспериментальную неопределенность. Плотность фононных состояний исследуемых объектов была получена с одинаковым шагом по частоте, равным 16 К. Практика показала, что разрешение по частоте 16–32 К является оптимальным. Топология полученных плотностей состояний для всех монокристаллов, в общем, совпадает. Они имеют три ярко выраженных пика, низкочастотный пик разделяется на два пика, между среднечастотным и высокочастотным пиками присутствует довольно широкий интервал нулевой плотности фононных мод, граничная частота соответствует 1300–1376 К.

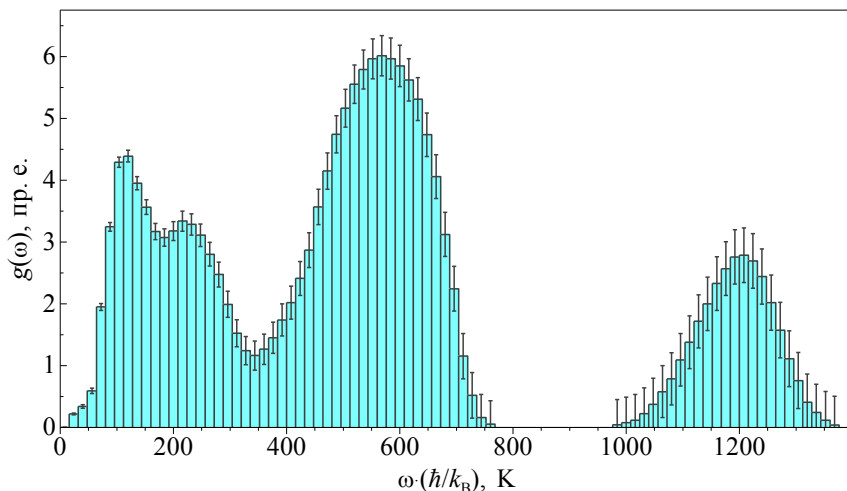


Рис. 3. Плотность фононных состояний Li_2MoO_4 , полученная на основе экспериментальных данных о теплоемкости, вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений.

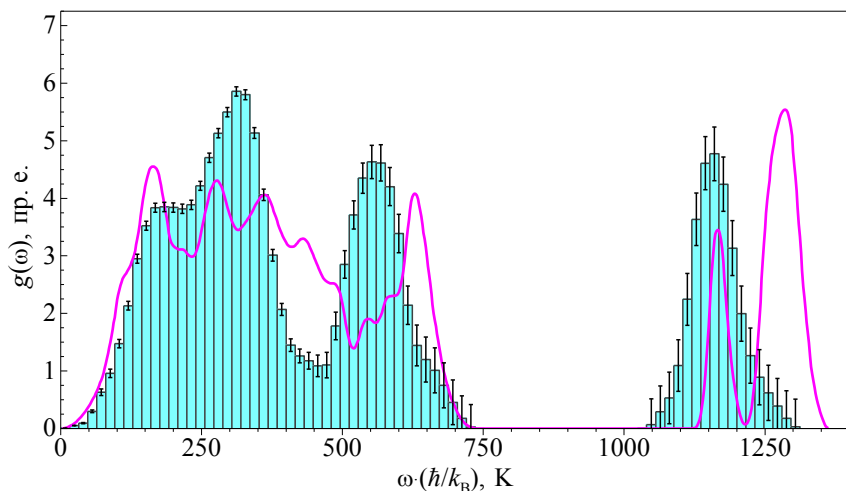


Рис. 4. Плотность фоновых состояний CaMoO_4 : гистограмма – результат настоящей работы (вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений); линия – литературные данные, полученные в рамках метода динамики решетки.

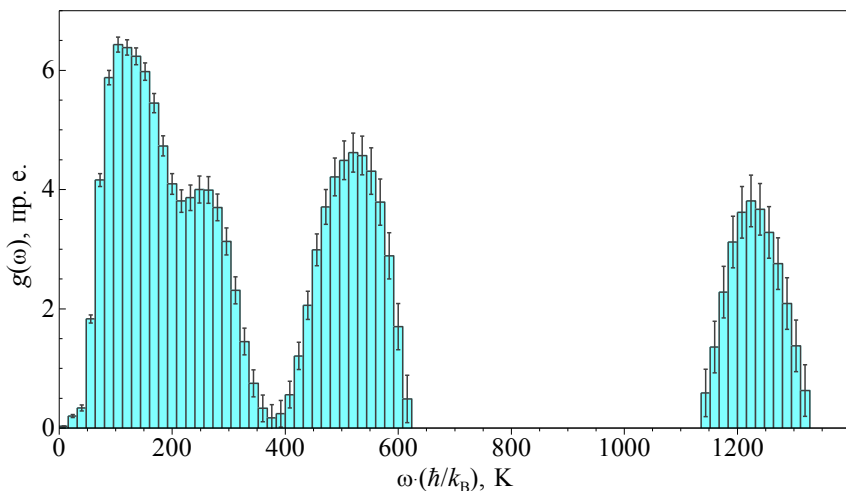


Рис. 5. Плотность фоновых состояний BaWO_4 , полученная на основе экспериментальных данных о теплоемкости, вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений.

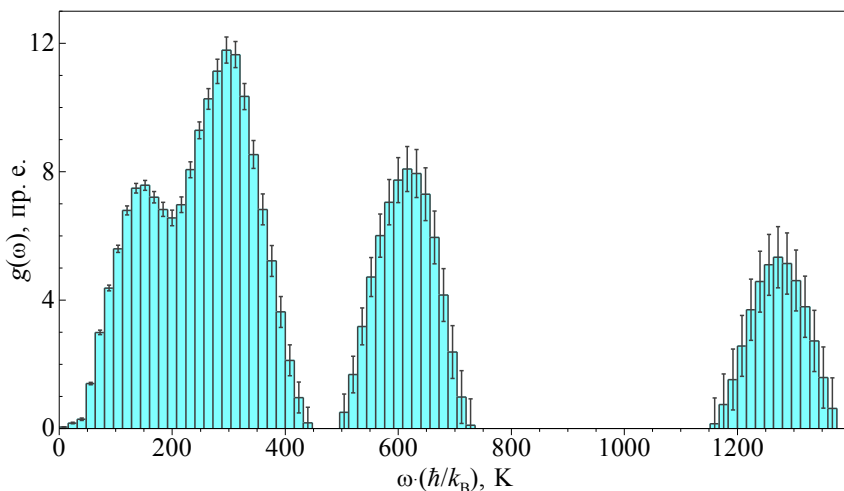


Рис. 6. Плотность фоновых состояний $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, полученная на основе экспериментальных данных о теплоемкости, вертикальные линии отражают неопределенность соответствующих значений.

Граничная частота спектра определяется колебаниями самых жестких связей в кристалле, в данном случае валентными колебаниями связей Mo–O или W–O, которые относятся к диапазону частот 1150–1350 K, что хорошо согласуется с расположением высокочастотного пика и граничной частотой вычисленных плотностей состояний. Сделано сравнение полученных результатов с литературными данными: приведенные в литературе данные о плотности фоновых состояний находятся в согласии с результатами настоящей работы, однако не описывают изохорную теплоемкость во всей области существования твердой фазы с той точностью, которую дает используемый в настоящей работе подход.

Вычислены основные моменты плотности фоновых состояний и соответствующие им характеристические температуры для всех исследуемых объектов. Также для молибдата кальция были получены некоторые характеристические температуры методом эффективной суммы, они совпадают с соответствующими величинами, полученными из вычисленной $g(\omega)$ с учетом их неопределенности.

Вычислена энергия нулевых колебаний для исследуемых в работе монокристаллов. Ее неопределенность (как и неопределенность вычисления первого момента плотности состояний) соответствует

экспериментальной неопределенности теплоемкости, используемой для восстановления $g(\omega)$.

Для исследуемых объектов вычислены термодинамические функции. На основе экспериментальной теплоемкости рассчитаны изобарные термодинамические функции – энтропия, энтальпия и энергия Гиббса в интервале 0–310 К. Из плотности фононных состояний получена теплоемкость при постоянном объеме и, далее, вычислены изохорные термодинамические функции – энтропия, внутренняя энергия и энергия Гельмгольца во всей области существования твердой фазы (вплоть до температуры плавления или ниже структурного фазового перехода, если он имеет место быть).

Изложенный в работе метод восстановления плотности фононных состояний имеет общий характер и может быть использован при исследовании твердых тел различных классов. Сравнение полученных результатов с литературными данными показывает хорошее согласие, что подтверждает работоспособность развиваемого метода. В итоге, исходя из экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости, вычисляются не только изобарные термодинамические функции и температура Дебая, но и плотность фононных состояний, а также ряд характеристик, получаемых непосредственно из $g(\omega)$. Таким образом, продемонстрирована возможность получения широкого спектра важных характеристик исследуемых объектов из эксперимента по определению низкотемпературной теплоемкости.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы настоящей работы, а также показано возможное дальнейшее направление работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые получены прецизионные экспериментальные данные о теплоемкости четырех монокристаллических образцов: Li_2MoO_4 , CaMoO_4 , BaWO_4 и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ адиабатическим методом 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 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 энергия Гиббса.

4. Используя усовершенствованный в данной работе метод численного решения обратной задачи, создана компьютерная программа, позволяющая вычислять огибающую плотности фононных 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 объектов 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 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 «привязкой» вычисляемой теплоемкости к экспериментальным данным при низких температурах и к предельному значению закона Дюлонга и Пти при высоких температурах. Знание изохорной теплоемкости позволяет изучать ангармонические эффекты при наличии экспериментальных данных в области высоких температур, 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 энергия Гельмгольца во всей области существования твердой фазы (для димолибдата натрия – до структурного фазового перехода при 848 К), характеристические температуры, связанные с основными моментами плотности состояний и энергия нулевых колебаний.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. 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.

2. Тепловые флуктуации и связь теплоемкости с равновесным давлением паров молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов на примере трис-ацетилацетоната иридия / В. Н. Наумов, М. А. Беспятов, Т. М. Кузин [и др.] // Вестник СибГУТИ. – 2014. – № 3. – С. 37–51.

3. Kuzin, T. M. Heat capacity and thermodynamic functions of ruthenium tris-acetylacetonate from 0 K up to the melting point / T. M. Kuzin, M. A. Bespyatov, V. N. Naumov [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2015. – V. 602, P. 49–52.

4. 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.

5. 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.

6. 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.
7. 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.
8. 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, I. S. Cherniaikin, V. N. Naumov V.N. [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 131. – P. 529–536.
9. 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.
10. Thermodynamic characteristics and phonon density of states of $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov [et al.] // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V. 670. – P. 107–113.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Investigations of the properties of solids based on low temperature adiabatic calorimetry / V. N. Naumov, M. A. Bespyatov, A. E. Musikhin [et al.] // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)*, June 26–30, 2017 : Abstracts. – Novosibirsk, 2017. – P. 15.
16. Low-temperature heat capacity of sodium dimolybdate / A. E. Musikhin, V. N. Naumov, M. A. Bespyatov [et al.] // *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)*, June 26–30, 2017 : Abstracts. – Novosibirsk, 2017. – P. 154.

МУСИХИН Анатолий Евгеньевич

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 23.11.2020.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 120. Заказ № 143

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3