

Т. Г. БЫСТРОВА, академик АН БССР Ф. И. ФЕДОРОВ

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ОТ АТОМНОГО НОМЕРА

Характеристическая температура Дебая θ — один из важных параметров теории твердого тела. Хотя теория Дебая является весьма приближенной, но при отсутствии каких-либо данных, кроме упругих постоянных, лишь она дает возможность получить сведения о теплоемкости. Параметр θ широко используется во многих приближенных расчетах, относящихся к характеристике теплового движения в кристаллах, электропроводности, эффекту Мессбауэра, рассеянию рентгеновских лучей, нейtronов, электронов на колебаниях решетки и в ряде других разделов физики твердого тела. Такое широкое использование параметра θ постоянно побуждает исследователей к определению температур Дебая различных твердых тел путем измерения и расчета. Было предложено около десятка специальных методов,

Таблица 1

Значения температур Дебая ($^{\circ}$ К) для элементов таблицы Менделеева (5-10)

Группы																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
1	(H)									H						He
2	Li 366	Be 1449	B (1150)	C 1873	N		O			F						Ne
3	Na 164	Mg 386	Al 428	Si 646	P		S * 246			Cl						Ar 82
4	K 96	Ca (230)		Sc	Ti (410)		V 397		Cr			Mn				Fe 465 Co 454 Ni 450
7		Cu 347	Zn 331	Ga	Ge 371	As (224)	Se		Br				Kr (63)			
	Rb	Sr (148)		Y 246	Zr	Nb * 268		Mo 458		Tc				Ru Rh	Pd * 264	
5		Ag 228	Cd 190	In 92	Sn 170	Sb 193	Te		J							
	Cs	Ba (115)		La	Hf	Ta * 259		W 380		Re						O ₃ Ir Pt (210)
6		Au 162	Hg 80,7	Tl * 79,6	Rb 92	Bi 130	Po		At							
7	Fr		Ra	Ac	Ku											

позволяющих вычислить θ (4). Однако те из них, которые дают приемлемую точность, являются сложными, запутанными и трудоемкими. Остальные, будучи грубо приближенными, не дают удовлетворительной точности. К тому же каждый из этих методов применим только для кристаллов определенных сингоний.

В работах (1-3) был предложен общий, пригодный для кристаллов всех сингоний метод вычисления температур Дебая кристаллов по их упругим постоянным, основанный на сравнении их с ближайшими к ним в среднем по упругим свойствам изотропной и поперечно-изотропной средами. На его

основе были получены явные формулы для вычисления температур Дебая кристаллов в сих сингоний и проведены расчеты для большой группы кристаллов (5-11).

Имеющиеся в настоящее время данные по характеристическим температурам представляют возможность для полезных сопоставлений их значений для разных кристаллов.

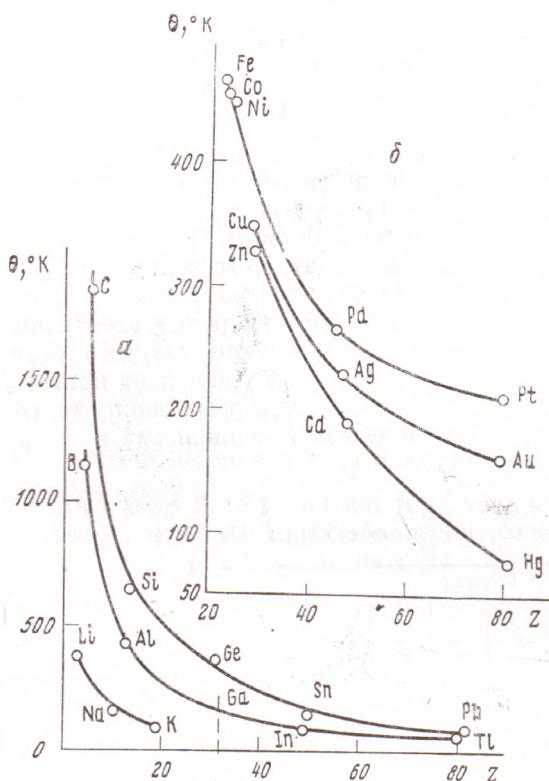


Рис. 1. Зависимость температуры Дебая θ от атомного номера для элементов подгрупп I₁, II₁, III₁ (a) и I₂, II₂, VIII₂ (b) таблицы Менделеева

оболочек атомов, значения характеристических температур θ с увеличением атомного номера Z , т. е. с увеличением относительного числа сильно связанных с атомом электронов. Для 41 значения θ , разбросанных по 14 подгруппам таблицы Менделеева, не встречается ни одного исключения из сформулированного выше правила.

Значения θ с изменением атомного номера в каждой подгруппе ложатся на плавные кривые, причем чем больше Z , тем меньше разница в значениях θ для соседних элементов одной и той же подгруппы (рис. 1). Эти кривые по своему виду напоминают гиперболы, что особенно заметно на рис. 1a.

Заметим, что для железа, кобальта и никеля, стоящих в одной клетке таблицы, значения температуры Дебая близки; относительное различие θ для этих элементов составляет 1–2%.

Отмеченную зависимость температуры Дебая от места элемента в таблице Менделеева можно использовать для оценки характеристических температур тех элементов, для которых нет ни экспериментальных, ни теоретически вычисленных значений θ . Так, можно полагать, что $\theta_{Fe} < \theta_{Cs} < \theta_{Rb} < 96^\circ K$; $92^\circ K < \theta_{Ga} < 428^\circ K$; $458^\circ K < \theta_{Cr} < \theta_{Ru}$; $\theta_{Ru} \sim \theta_{Rb} \sim 264 - 275^\circ K$; $\theta_{Os} \sim \theta_{Ir} \sim 210^\circ K$ и т. д.

Весьма интересной представляется зависимость температур Дебая химических элементов от их места в таблице Менделеева. В табл. 1 приведены значения θ , полученные в (5-11). Они хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, за исключением Be и Sn, для которых имеется значительный (10–20%) разброс в значениях θ , вычисленных нами и другими авторами и полученных экспериментально. Те кристаллы, для которых нет экспериментальных значений θ , отмечены звездочкой. Для некоторых элементов (Ca, Sr, Ba, B, Ti, Cr, Ar, Kr) приведены (в скобках) экспериментальные значения θ . Теоретически значения θ для этих кристаллов, не вычислены из-за отсутствия значений упругих постоянных.

Как видно из табл. 1, в каждой подгруппе таблицы Менделеева, т. е. для элементов с одинаковой конфигурацией внешних электронных

Значение θ для Ga можно определить более точно, воспользовавшись графиком на рис. 1а. Из него видно, что $\theta_{\text{Ga}} \sim 170^\circ\text{K}$. Эти оценки представляют определенный интерес для экспериментаторов поскольку иногда они дают возможность судить о целесообразности постановки тех или других опытов.

В ряде случаев оценка, осуществляемая описанным путем, оказывается единственно возможной. Это относится, в частности, к тем элементам (например, Fr), которые доступны в ничтожно малых количествах, ввиду чего экспериментальное изучение их свойств, в том числе определение θ или упругих констант, весьма затруднено.

Аналогичная закономерность наблюдается и при рассмотрении соединений элементов одной подгруппы таблицы Менделеева с элементами другой. В табл. 2 представлены температуры Дебая для щелочно-галоидных соединений (в скобках приведены экспериментальные значения θ).

Данные табл. 2 показывают, что температуры Дебая уменьшаются как при перемещении по строкам слева направо, так и при перемещении по столбцам сверху вниз. В обоих случаях это соответствует возрастанию

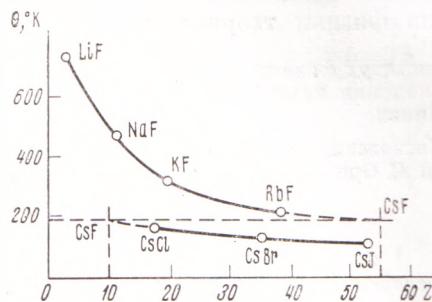


Рис. 2. Зависимость температуры Дебая θ соединений от атомного номера их элементов

Таблица 2
Характеристические температуры Дебая щелочно-галоидных соединений (°)

Кристалл	F	Cl	Br	J
Li	734,6 (732)	391	248	176
Na	472	321,4 (281—330)	208	157 (163)
K	314	224 (224—236)	172 (174)	124 (115—130)
Rb	224	162	129	103 (110—118)
Cs		159	136	114

атомного номера одного из элементов, входящих в соединение. Небольшое отклонение от этого правила для RbBr, CsBr и для RbJ, CsJ, вероятно, обусловлено неточностью имеющихся данных об упругих константах этих соединений, на основании которых вычислялись значения θ .

Из данных табл. 2 следует, что для CsF $159^\circ\text{K} < \theta < 224^\circ\text{K}$. Можно более точно оценить значение θ для CsF, если построить кривые зависимости температур Дебая соединений цезия с Cl, Br, J от атомного номера последних и аналогично для соединений фтора с Li, Na, K, Rb (рис. 2). Экстраполируя первую кривую в направлении фтора, а вторую в направлении цезия, убеждаемся, что обе они в хорошем согласии приводят для CsF к значению $\theta \sim 190^\circ\text{K}$.

Тот же характер зависимости θ от расположения элементов в периодической системе наблюдается и в соединениях элементов различных других подгрупп между собою и с химическими группами. Например:

	$\theta, ^\circ\text{K}$		$\theta, ^\circ\text{K}$		$\theta, ^\circ\text{K}$		$\theta, ^\circ\text{K}$
AlSb	294,9	AgCl	146	TlCl	125	NH ₄ Cl	278; (265)
GaSb	266	AgBr	136	TlBr	115	NH ₄ Br	193; (178)
InSb	203						

Приведенные примеры в своей совокупности показывают, что отмеченная монотонная зависимость температуры Дебая θ от положения элемен-

та в подгруппе таблицы Менделеева является достаточно четко и определено выраженной как для отдельных элементов, так и для их соединений. Возможность оценки на этой основе неизвестных значений θ для различных элементов и их соединений представляет несомненный интерес для физики твердого тела.

Институт физики
Академии наук БССР
Минск

Поступило
26 VII 1973

Московский инженерно-экономический институт
им. С. Орджоникидзе

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. И. Федоров, Теория упругих волн в кристаллах, «Наука», 1965. ² Ф. И. Федоров, ДАН, т. 164, № 4 (1965). ³ Ф. И. Федоров, Весці АН БССР, серыя фіз.-мат. науок, № 1, 92 (1966). ⁴ G. Alers, J. Neighbours, Rev. Mod. Phys., v. 31, 675 (1959). ⁵ Ф. И. Федоров, Т. Г. Быстрова, Кристаллография, т. 11, 368 (1966). ⁶ Т. Г. Быстрова, Весці АН БССР, серыя фіз.-мат. науок, № 4, 78 (1966). ⁷ Т. Г. Быстрова, Ф. И. Федоров, Там же, № 1, 104 (1967). ⁸ Т. Г. Быстрова, Ф. И. Федоров, Кристаллография, т. 12, 11 (1967). ⁹ Т. Г. Быстрова, Ф. И. Федоров, Кристаллография, т. 12, 560 (1967). ¹⁰ Т. Г. Быстрова, Диссертация, Минск, 1968. ¹¹ Т. Г. Быстрова, Изв. АН БССР, сер. физ.-матем., № 1 (1972).