

УДК 629.127.005

ФИЗИКА

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 Мёссбауэра, рассеянию рентгеновских лучей, нейтронов, 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 ($^{\circ}\text{K}$) для элементов таблицы Менделеева ($5-10$)

Группы															
I ₁	I ₂	II ₁	II ₂	III ₁	III ₂	IV ₁	IV ₂	V ₁	V ₂	VI ₁	VI ₂	VII ₁	VII ₂	VIII ₁	VIII ₂
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	
5		Ag 228		Cd 190	In 92		Sn 170		Sb 193		Te		J		Ru Rh Pd * 264
	Cs		Ba (115)			La		Hf		Ta * 259		W 380		Re	
6		Au 162		Hg 80,7	Tl * 79,6		Rb 92		Bi 130		Po		At		Os Ir Pt (210)
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 всех 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.

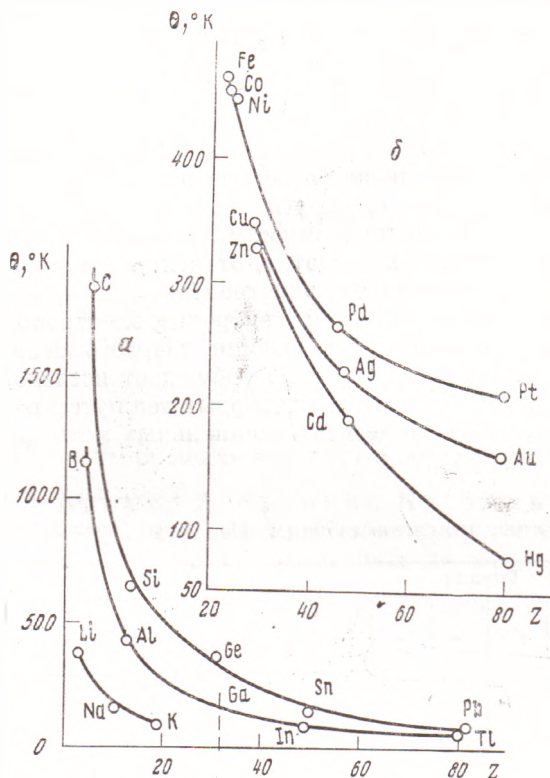


Рис. 1. Зависимость температуры Дебая θ от атомного номера для элементов подгрупп I₁, II₁, III₁ (а) и I₂, II₂, VIII₂ (б) таблицы Менделеева

оболочек атомов, значения характеристических температур θ уменьшаются 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. 1а.

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 $\theta_{Fe} < \theta_{Co} < \theta_{Ni} < 96^\circ \text{K}$; $92^\circ \text{K} < \theta_{Ga} < 428^\circ \text{K}$; $458^\circ \text{K} < \theta_{Cr}$; $\theta_{Ru} \sim \theta_{Rh} \sim 264\text{--}275^\circ \text{K}$; $\theta_{Os} \sim \theta_{Ir} \sim 210^\circ \text{K}$ 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 $\theta_{Ga} \sim 170^\circ \text{K}$. 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-галогидных 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

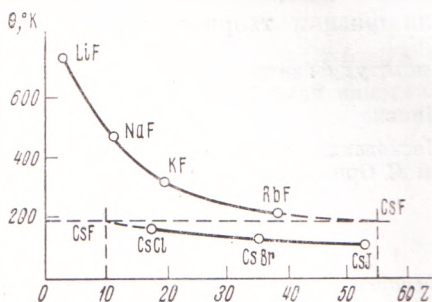


Рис. 2. Зависимость температуры Дебая θ соединений от атомного номера их элементов

Таблица 2

Характеристические температуры Дебая щелочно-галогидных соединений (⁵)

Кристаллы	F	Cl	Br	I
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 RbI, CsI, 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, I 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:

	θ , °K		θ , °K		θ , °K		θ , °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 определенно 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, Весті АН БССР, серия физ.-мат. наук, № 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, Весті АН БССР, серия физ.-мат. наук, № 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).