

УДК 544.223

**УТОЧНЕННАЯ МОДИФИЦИРОВАННАЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛОВ
ЛЬДА**

А. П. Петраков, В. Н. Чередов

Исследована теплоемкость кристаллов гексагонального льда и ее зависимость от температуры в уточненной модифицированной термодинамической модели. Разработана уточненная модифицированная термодинамическая модель льда, основанная на интерпретации теплоемкости заторможенных трансляций и заторможенных колебаний на основе модели Эйнштейна. Произведено сравнение предлагаемой модели с известными термодинамическими моделями льда. Изучены сравнительные особенности температурных кривых теплоемкости для предлагаемой модели, а также полной и модифицированной термодинамических моделей кристаллов льда. Показано, что предлагаемая уточненная модифицированная термодинамическая модель с большей точностью по сравнению с известными моделями описывает температурную кривую теплоемкости кристаллов гексагонального льда.

Ключевые слова: тепловые колебания, теплоемкость, решетка кристаллов, гексагональный лед.

1. Введение

Теплоемкость вещества как объект исследования неизменно находится в центре внимания ученых. На сегодняшний день особое значение изучение данных проблем получили в связи с повышенным вниманием науки к свойствам кристаллов на наноуровне, так как тепловые колебания решетки кристалла являются основным источником изменений его структуры. Корреляция тепловых колебаний молекул вещества с его термодинамическими и структурными свойствами является актуальной задачей.

В данной работе в развитие теории теплоемкости вещества предложена уточненная модифицированная термодинамическая модель теплоемкости кристаллов гексагонального льда. В рамках данной модели предлагается интерпретация вклада в теплоемкость затрудненных трансляций и затрудненных колебаний на основе модели Энштейна. Проведено сравнение теплоемкости кристаллов льда, полученной в рамках предлагаемой модели, с экспериментальными данными и данными известных термодинамических моделей.

2. Теплоемкость в термодинамической модели

В моделях тепловых колебаний твердых тел Энштейна и Дебая можно определить в аналитическом виде теплоемкости отдельных ветвей колебаний как гармонических осцилляторов. В модели Энштейна [1] расчетная теплоемкость ветви j -й ветви колебаний C_j определяется по формуле:

$$C_j = k \left(\frac{\eta\omega_j}{kT} \right)^2 \frac{e^{\eta\omega_j/kT}}{(e^{\eta\omega_j/kT} - 1)^2}, \quad (1)$$

где η — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, ω_j — частота Дебая тепловых колебаний j -й ветви, T — абсолютная температура.

В полной термодинамической модели по формуле 1 определяем теплоемкости оптических колебаний, а также либрационных колебаний молекул.

Для акустических колебаний молекул выражение для теплоемкости j -й ветви колебаний C_j^{ac} интерпретируем в рамках модели Дебая [2]:

$$\begin{aligned} C_j^{ac} &= k \left[4 \left(3 \left(\frac{T}{\theta_j} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_j}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3\theta_j/T}{e^{\theta_j/T} - 1} \right) \right] = \\ &= 4kI \frac{T}{\theta_j} - 3k \frac{\theta_j/T}{e^{\theta_j/T} - 1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\theta_j = \eta\omega_j/k$ — характеристические температуры (температуры Дебая) для j -й ветви колебаний, $I \left(\frac{T}{\theta_j} \right)$ — интегралы Дебая.

Выражение для расчетной теплоемкости кристаллов гексагонального льда C_{spectr} , определенной по спектроскопическим данным в рамках полной термодинамической модели, будет иметь следующий вид:

$$C_{spectr} = C_{trans} + C_{libr} = C_{ac} + C_{opt} + C_{libr}, \quad (3)$$

где C_{trans} — теплоемкость трансляционных колебаний молекул, C_{ac} — теплоемкость акустических колебаний молекул, C_{opt} — теплоемкость оп-

тических колебаний молекул, C_{libr} — теплоемкость либрационных колебаний молекул. Теплоемкости C_{ac} , C_{opt} и C_{libr} в формуле 3 просуммированы по всем возможным ветвям колебаний.

3. Уточненная модифицированная термодинамическая модель льда

Физические характеристики и константы для кристаллов гексагонального льда I_h , такие как группа симметрии, координационное число, число молекул, приходящихся на элементарную ячейку, масса молекулы H_2O и др., взяты из работ [2–4]. Калориметрические данные по теплоемкости в диапазоне температур 20–273 К взяты из работ [5], для 10 К — из работы [6], для 3 К использовалось ограничение сверху для теплоемкости, полученное авторами для интервала 0–4 К в работе [7].

Температурная кривая калориметрической теплоемкости представлена на рис. 1, 2. Важным диапазоном температур является диапазон вблизи абсолютного нуля, так как там поведение теплоемкости существенно отличается от поведения при высоких температурах.

Значения характеристических частот тепловых колебаний (заторможенных трансляций), либрационных (заторможенных) колебаний молекул и внутримолекулярных колебаний взяты из работы [8], в которой подробно изучены ИК-спектры поглощения кристаллов льда в диапазоне заторможенных трансляций 50–360 cm^{-1} . Установлены максимумы, которые отнесены в работе [8], к продольным LA и поперечным TA акустическим колебаниям 164 и 65 cm^{-1} соответственно. Также обнаружены максимумы, соответствующие продольным LO и поперечным TO оптическим колебаниям 190 и 229 cm^{-1} . В настоящей работе на основе вышеперечисленных характеристических частот построена полная и уточненная модифицированная термодинамическая модель кристаллов льда.

Учитывая большое число ветвей колебаний молекул в структуре любого вещества, термодинамические модели, построенные на базе гармонических осцилляторов, какими являются полная и модифицированная термодинамические модели, с каждым слагаемым накапливают ошибку. Точный расчет термодинамических характеристик возможен только на квантово-физическом уровне с учетом ангармонизма колебаний молекул. Такой расчет очень сложен и возможен только для каких-то определенных условий (конкретной температуры и т. д.). Кроме того, он основан на численных методах и также приближителен.

Полная термодинамическая модель льда строится на основании формул 1–3 суммированием по всем ветвям колебаний с характеристическими частотами акустических колебаний 164, 164, 65 cm^{-1} (модель

Дебая), оптических колебаний 190, 229, 229 см^{-1} (здесь и далее модель Эйнштейна), либрационных колебаний 840, 840, 840 см^{-1} и внутримолекулярных колебаний 3220, 1650, 3220 см^{-1} (валентная симметричная, деформационная и валентная антисимметричная полосы поглощения). Расчеты, проведенные в данной работе, показали, что полная термодинамическая модель дает результаты температурной кривой теплоемкости, существенно завышенные в области температур выше 200 К.

Для аналитического описания температурной зависимости теплоемкости в физико-химических исследованиях необходимо знать аналитическую зависимость температурной кривой теплоемкости, чтобы максимально точно рассчитать теплоемкость при любой температуре. Калориметрическая кривая теплоемкости дает ее значения только в реперных точках, в которых производились измерения. При этом получить соответствующие характеристические частоты колебаний путем регрессионного анализа калориметрической кривой практически невозможно ввиду существенно нелинейного характера температурной зависимости теплоемкости. Кроме того, образцы льда могут содержать примеси и дефекты, влияющие на абсолютное значение теплоемкости. Поэтому в качестве аналитической зависимости теплоемкости льда от температуры пользуются термодинамическими моделями Эйнштейна с намного меньшим количеством характеристических частот по сравнению с полной моделью. Характеристические частоты термодинамической модели и соответствующие им волновые векторы подбирают вблизи максимумов ИК-спектров поглощения, учитывая, что данные максимумы бывают сильно размыты. В соответствии с исследованиями инфракрасного спектра поглощения льда диапазон волновых векторов на максимумах ИК-спектра поглощения гексагонального льда для акустических колебаний 60–164 см^{-1} , для оптических колебаний 190–229 см^{-1} , для либрационных колебаний 500–840 см^{-1} [2].

Температурные кривые теплоемкости C_{cal} (черные квадраты), измеренные в калориметрических экспериментах и рассчитанные в рамках полной термодинамической модели C_{spectr} и C_{trans} (толстая линия) по формулам 1–3, представлены на рис. 1 и 2.

При температуре гексагонального льда 273 К суммарный вклад акустических колебаний в C_{spectr} составляет 41,5 %, вклад оптических колебаний — 38,2 %, вклад либрационных колебаний — 19,9 % (рис. 1). При этой же температуре отношение C_{spectr}/C_{cal} составляет 75,6 %. Либрационная составляющая C_{libr} дает существенный вклад в C_{spectr} при температурах выше 120 К.

Рис. 1 показывает, что теплоемкость в полной термодинамической

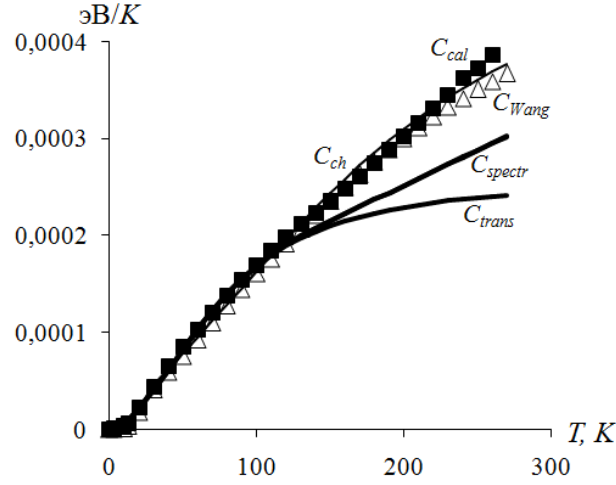


Рис. 1. Температурные кривые теплоемкости гексагонального льда в диапазоне 0–270 К по калориметрическим исследованиям C_{cal} (черные квадраты), теплоемкости трансляционных колебаний C_{trans} и спектроскопической теплоемкости C_{spectr} (толстые линии), теплоемкости, рассчитанной в рамках модифицированной и уточненной модифицированной моделях C_{Wang} (белые треугольники) и C_{ch} (тонкая линия) соответственно. Кривые рассчитаны по формуле 2 и представлены в расчете на одну молекулу

модели C_{spectr} хорошо описывает калориметрическую кривую C_{cal} только при температурах ниже 120 К, а выше этого порога она существенно ниже экспериментальных данных. Коэффициент корреляции и средняя ошибка отклонения данных кривых составляет 0,9890 и 22,1 % в диапазоне температур 0–270 К (рис. 3), а в диапазоне 0–30 К — 0,9972 и 17,0 % (рис. 1, 2) соответственно. Ошибка отклонения кривых определялась как вариация или отношение среднеквадратичного отклонения к среднему значению калориметрической кривой по следующей формуле:

$$Q = \frac{1}{\bar{C}_{cal}} \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(C_{ch}(i) - C_{cal}(i))^2}{(m-2)}}, \quad (4)$$

где Q — средняя ошибка отклонения (вариация) кривых C_{cal} и C_{ch} , \bar{C}_{cal} — среднее значение калориметрической теплоемкости, m — число точек на температурной кривой.

Последней и наиболее точной термодинамической моделью кристаллов гексагонального льда является модифицированная термодинамическая модель, изложенная в работе [9] и основанная на модели Энштейна

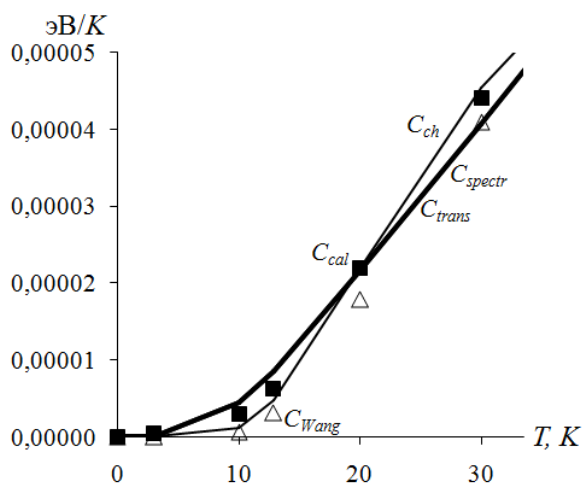


Рис. 2. Температурные кривые теплоемкости гексагонального льда в диапазоне 0–30 К по калориметрическим исследованиям C_{cal} (черные квадраты), теплоемкости трансляционных колебаний C_{trans} и спектроскопической теплоемкости C_{spectr} (толстые линии), теплоемкости, рассчитанной в рамках модифицированной и уточненной модифицированной моделях C_{Wang} (белые треугольники) и C_{ch} (тонкая линия) соответственно. Кривые рассчитаны по формуле 2 и представлены в расчете на одну молекулу

и частотах затрудненных колебаний 65, 229, 229 см^{-1} и затрудненных колебаний 540, 540, 540 см^{-1} . Значения теплоемкости в рамках данной модели C_{Wang} представлены на рис. 1 и 2 белыми треугольниками.

Ошибка отклонения температурных кривых теплоемкости в модифицированной модели C_{Wang} на всем температурном диапазоне почти в 4 раза меньше ошибки в полной термодинамической модели. При этом в диапазоне 0–30 К ошибка отклонения кривых в модифицированной модели в 1,5 раз больше, чем в полной модели. Соответствующие коэффициенты корреляции и средние ошибки отклонения составили для 0–270 К — 0,9890 и 6,1 % для 0–30 К — 0,9972 и 25,4 %.

Расхождение кривых теплоемкости C_{Wang} и C_{cal} в температурном диапазоне 0–30 К в модифицированной модели частично снимается за счет учета эффекта лоуренского уширения, что существенно осложняет расчеты и приводит к потере аналитического вида уравнения [9] за счет нетабличных интегралов.

Нами предлагается уточненная модифицированная термодинамическая модель кристаллов гексагонального льда с характеристическими частотами затрудненных колебаний 60, 229, 229 см^{-1} и затрудненных

колебаний $528, 528, 528 \text{ см}^{-1}$. Расчет термодинамических величин по ветвям колебаний ведется в модели Энштейна. Температурная кривая в данной модели C_{ch} представлена на рис. 1 и 2 тонкой линией. Сравнение кривых показывает, что данная модель лучше описывает экспериментальные данные.

Расчет теплоемкости в рамках уточненной модифицированной модели показывает, что данная модель также лучше описывает экспериментальные данные. Коэффициент корреляции кривой в данной модели C_{ch} и экспериментальной кривой C_{cal} и средняя ошибка отклонения данных кривых составляет $0,9978$ и $4,5 \%$ в температурном диапазоне $0-270 \text{ К}$, а в диапазоне $0-30 \text{ К}$ — $0,9991$ и $11,2 \%$ соответственно.

В уточненной модели в диапазоне $0-270 \text{ К}$ коэффициенты корреляции выше, а ошибки отклонения кривых C_{ch} и C_{cal} ниже, чем для полной и модифицированных моделей. По сравнению с модифицированной моделью ошибка отклонения снижается в $1,5$ раза, а по сравнению с полной моделью — почти в $5,4$ раза. В диапазоне $0-30 \text{ К}$ также — по сравнению с модифицированной моделью ошибка отклонения меньше в $1,5$ раза, а по сравнению с полной термодинамической моделью в $1,5$ раза.

Таким образом, с помощью уточненной модифицированной термодинамической модели можно анализировать температурную зависимость теплоемкости кристаллов гексагонального льда.

Заключение

Предложена уточненная модифицированная термодинамическая модель с характеристическими частотами (волновыми векторами) $60, 229, 229, 527, 527, 527 \text{ см}^{-1}$, которая хорошо описывает температурную зависимость теплоемкости кристаллов гексагонального льда.

Построены температурные кривые теплоемкости кристаллов гексагонального льда для полной, модифицированной и уточненной модифицированной термодинамической моделей и произведено их сравнение с экспериментальными калориметрическими кривыми.

Средние ошибки отклонения температурной кривой теплоемкости от экспериментальных калориметрических данных в уточненной модифицированной модели по сравнению с модифицированной и полной термодинамическими моделями льда в $1,5$ и $5,4$ раза соответственно.

Список литературы

1. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Статистическая физика. М.: Физматлит, 2010. Ч. 1. 616 с.
2. **Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. М.: Директ-медиа, 2012. 284 с.
3. **Енохович А. С.** Справочник по физике и технике. М.: Просвещение, 1989. 224 с.
4. **Зацепина Г. Н.** Физические свойства и структура воды. М.: МГУ, 1998. 184 с.
5. **Giauque W. F., Stout J. W.** The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273°K // *Journal of the American Chemical Society*, 1936. V. 58. Pp. 1144–1150.
6. **Dorsey N. E.** Properties of ordinary Water-Substance. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1940. 673 p.
7. **McDougall D. P., Giauque W. F.** The production of temperatures below 1° A. The heat capacities of water, gadolinium nitrobenzene sulfonate heptahydrate and gadolinium anthraquinone sulfonate // *Journal of the American Chemical Society*, 1936. V. 58. Pp. 1032–1037.
8. **Bertie J. E., Whalley E.** Optical Spectra of Orientationally Disordered Crystals. II. Infrared Spectrum of Ice Ih and Ice Ic from 360 to 50 cm⁻¹ // *The Journal of Chemical Physics*, 1967. V. 46. № 4. Pp. 1271–1281.
9. **Wang Kuo-Ting, Brewster M. Q.** An Intermolecular Vibration Model for Lattice Ice // *International Journal of Thermodynamics*, 2010. V. 13. № 2. Pp. 51–57.

Summary

Petrakov A. P., Cheredov V. N. Refined modified thermodynamic model of crystals of hexagonal ice

The heat capacity of crystals of hexagonal ice and its dependence on temperature in a modified modified thermodynamic ice are studied. A refined modified thermodynamic model of ice is developed, based on the interpretation of the heat capacity of hindered translations and inhibited rotations on the basis of the Einstein model. A comparison of the proposed model with known thermodynamic ice models is made.

The comparative features of the temperature curves of the heat capacity for the proposed model, as well as the complete and modified by the thermodynamic models of ice crystals are studied. It is shown that the proposed refined modified thermodynamic model describes the temperature curve of the heat capacity of hexagonal ice crystals with greater accuracy in comparison with known models.

Keywords: thermal oscillations, heat capacity, lattice of crystal, hexagonal ice.

References

1. **Landau L. D., Lifshitz E. M.** *Statisticheskaya fizika* (Statistical physics) Part 1. Moscow: Fizmatlit, 2010, 616 p.
2. **Eisenberg D., Kautzman V.** *Struktura i svoystva vody* (Structure and properties of water), Moscow: Direct-Media, 2012, 284 p.
3. **Enochovich A. S.** *Spravochnik po fizike i tekhnike* (Reference book on physics and techniques), Moscow: Prosveshenie, 1989, 224 p.
4. **Zatsepina G. N.** *Fizicheskiye svoystva i struktura vody* (Physical properties and structure of water), Moscow: Moscow State University, 1998, 184 p.
5. **Giauque W. F., Stout J. W.** The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273°K, *Journal of the American Chemical Society*, 1936, V. 58, pp. 1144–1150.
6. **Dorsey N. E.** *Properties of ordinary Watter-Suvstance*, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1940, 673 p.
7. **McDougall D. P., Giauque W. F.** The production of temperatures below 1° A. The heat capacities of water, gadolinium nitrobenzene

sulfonate heptahydrate and gadolinium anthraquinone sulfonate, *Journal of the American Chemical Society*, 1936, V. 58, pp. 1032–1037.

8. **Bertie J. E., Whalley E.** Optical Spectra of Orientationally Disordered Crystals. II. Infrared Spectrum of Ice Ih and Ice Ic from 360 to 50 cm^{-1} , *The Journal of Chemical Physics*, 1967, V. 46, № 4, pp. 1271–1281.
9. **Wang Kuo-Ting, Brewster M. Q.** An Intermolecular Vibration Model for Lattice Ice, *International Journal of Thermodynamics*, 2010, V. 13, № 2, pp. 51–57.

Для цитирования: Петраков А. П., Чередов В. Н. Уточненная модифицированная термодинамическая модель кристаллов льда // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1: Математика. Механика. Информатика*. 2020. Вып. 2 (35). С. 15–24.

For citation: Petrakov A. P., Cheredov V. N. Refined modified thermodynamic model of crystals of hexagonal ice, *Bulletin of Syktuykar University. Series 1: Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2020, 2 (35), pp. 15–24.

СГУ им. Питирима Сорокина

Поступила 24.04.2020