

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лектор

доцент, к.ф.-м.н. Перминов А.С.,

Кафедра физического материаловедения

Лекция 1. час 1. Введение. Содержание курса.

1.1. Цель и задачи курса. Определение понятия "физические свойства". Программа курса, его связь с другими дисциплинами.

Цель и задачи курса

Цель курса:

Научить связывать физические свойства материалов с их структурой и фазовым состоянием.

Задачи курса:

- **Объяснить принципы и механизмы формирования физических свойств материалов;**
- **Научить использовать физические свойства для анализа структуры, фазового состояния.**

Распределение времени

| Вид занятия | Часы |
|------------------------|---------|
| Общая трудоемкость | 109 |
| Аудиторные занятия | 68 |
| Лекции | 34 |
| Лабораторные занятия | 34 |
| Самостоятельная работа | 41 |
| Семестровый контроль | ЭКЗАМЕН |

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УЧЕБНОГО ВРЕМЕНИ

Лекции – 34 ч

6 Лабораторных работ – 34 ч

Самостоятельная работа – 41 ч

Домашние задания
№ 1-7

Коллоквиумы:
№ 1; № 2; № 3



Семестровый контроль –
ЭКЗАМЕН



Программа курса

Тема 1. Введение (1 час)

Тема 2. Тепловые свойства (теплоемкость и энтальпия), термическое расширение, теплопроводность (15 часов)

Тема 3. Электрические свойства (8 часов)

Тема 4. Магнитные свойства (12 часов)

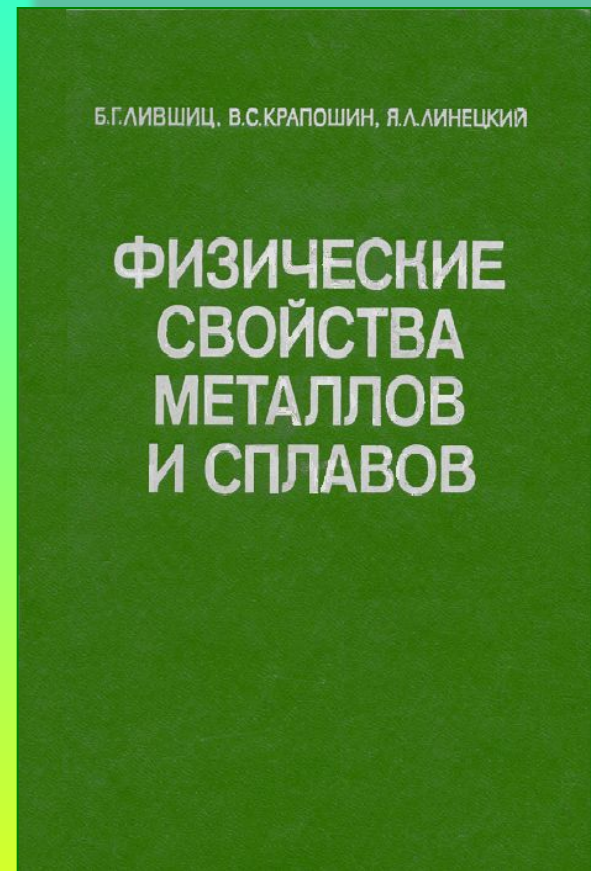
КР № 1 по введению и теме 2;

КР № 2 по теме 3;

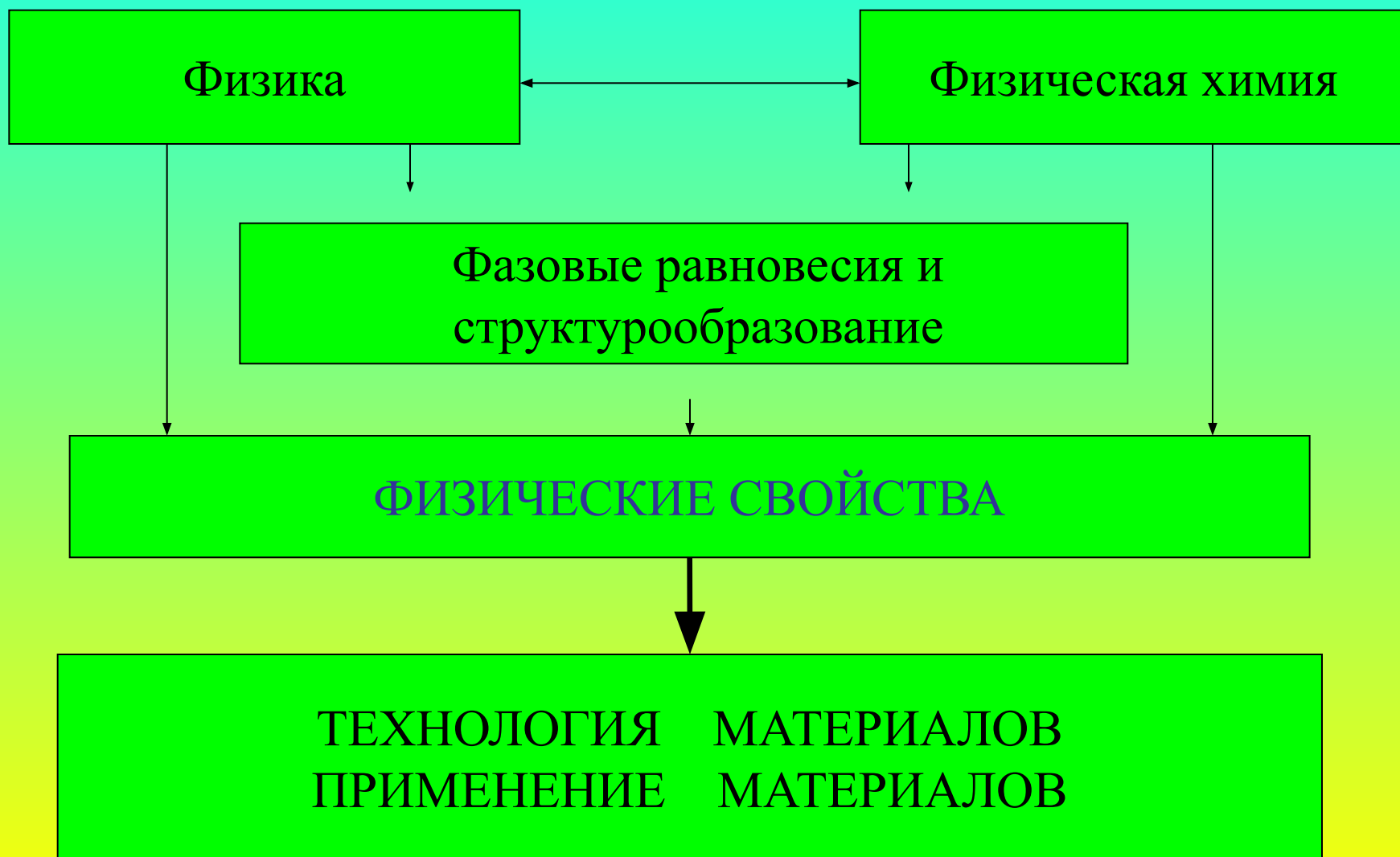
КР № 3 по теме 4.

Литература

Лившиц Б.Г.,
Крапошин В.С.,
Линецкий Я.Л.
Физические
свойства металлов
и сплавов. М.:
Металлургия, 1980,
318 с.



Связь с другими дисциплинами



Классификация физических свойств

- по влиянию микроструктуры и дефектов кристаллической решетки:

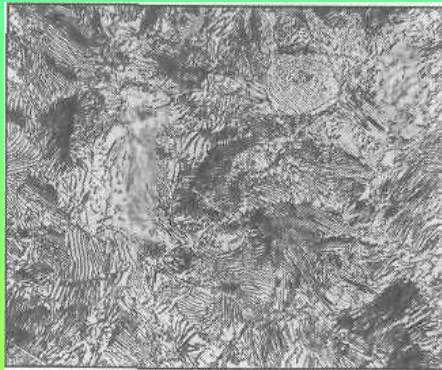
1. *структурно-чувствительные свойства* (ρ , λ , μ , H_c и др.) – изменяются на десятки и сотни %;

2. *структурно-нечувствительные свойства* (модули упругости, намагниченность насыщения и др.) – изменяются очень слабо ($< 1\%$).

- по виду физического эффекта (воздействия и отклика): *тепловые, электрические, магнитные, упругие, оптические.*

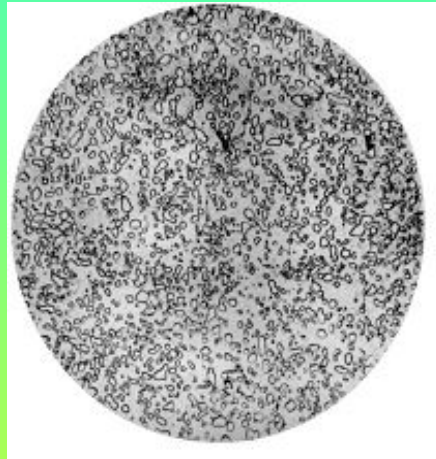
Влияние обработки на свойства стали У8

Отжиг



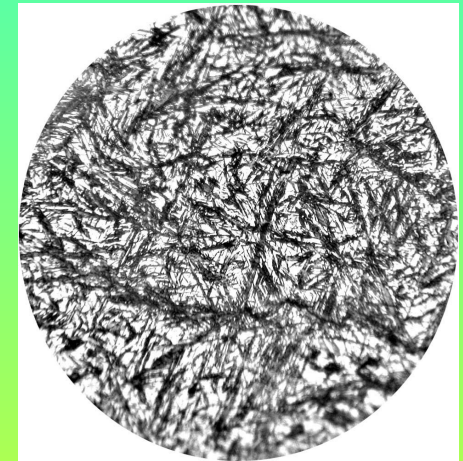
$B_s = 2,1 \text{ Тл}$
 $H_c = 20 \text{ Э}$

Сфероидизирующий
отжиг



$B_s = 2,1 \text{ Тл}$
 $H_c = 8 \text{ Э}$
 $E_1 = E_2$

Закалка



$B_s = 1,8 \text{ Тл}$
 $H_c = 50 \text{ Э}$

Классификация по виду физического эффекта

- Физический эффект, «порождающий» физическое свойство, может быть охарактеризован путем описания воздействия на объект и возникающего в результате воздействия:

Воздействие → Объект → Отклик.

- В распространенном случае линейной связи между откликом и воздействием физическое свойство определяется как коэффициент пропорциональности между соответствующими физическими величинами.
- Примером может служить закон Ома:

$$\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E},$$

где удельная электропроводность γ (физическое свойство) вводится как коэффициент пропорциональности между напряженностью электрического поля \mathbf{E} (воздействием) и плотностью электрического тока \mathbf{j} (откликом).

Основные физические свойства, определяемые линейными соотношениями

| Физическое свойство | Воздействие | Отклик | Определяющее соотношение |
|---|---------------------------------------|--|--|
| Модуль Юнга E | Растягивающее напряжение σ | Относительная деформация ε | $E = \sigma / \varepsilon$ |
| Модуль всестороннего сжатия K | Давление p | Относительное изменение объема $\Delta V / V$ | $K = -p / (\Delta V / V)$ |
| Теплоемкость C | изменение температуры ΔT | Количество тепла ΔQ | $C = \Delta Q / \Delta T$ |
| Темп. коэффициент линейного расширения α | изменение температуры ΔT | Относительное изменение длины $\Delta \ell / \ell$ | $\alpha = (\Delta \ell / \ell) / \Delta T$ |
| Удельная теплопроводность λ | Градиент температуры ∇T | Плотность потока тепла q | $\lambda = -q / \nabla T$ |
| Удельная электропроводность γ | Напряженность электрического поля E | Плотность электрического тока j | $\gamma = E / j$ |
| Магнитная восприимчивость χ | Напряженность магнитного поля H | Намагниченность M | $\chi = M / H$ |

Комментарии

- Различие между воздействием и откликом иногда довольно условно. Под воздействием понимают физическую величину, значение которой экспериментатор в определенных пределах может изменять произвольно. Однако в случае теплоемкости, например, можно передавать телу определенное количество тепла и измерять в качестве отклика изменение температуры. Можно поступать и наоборот. Тем самым, что выбирается в качестве воздействия, а что – в качестве отклика, выбирается произвольно.
- Для того чтобы физическое свойство характеризовало именно материал, а не конкретный образец, это свойство должно быть интенсивной величиной. Интенсивная величина не зависит от размеров образца и количества вещества в нем в противоположность экстенсивной величине. Для выполнения указанного требования в соотношении, определяющем физическое свойство, надо использовать воздействие и отклик, представленные в виде интенсивных величин. В случае теплоемкости это осуществляют, переходя от теплоемкости тела к удельной теплоемкости (в расчете на единицу массы) или к молярной теплоемкости. При изучении термического расширения такой переход производят заменой абсолютного удлинения образца при нагреве на относительное удлинение (абсолютное удлинение делят на начальную длину). В случае определения удельного сопротивления ρ (обратной величины удельной электропроводности γ) вместо обычного закона Ома $U = I R$ (U – напряжение, I – сила тока, R – сопротивление) следует использовать закон Ома в дифференциальной форме. Для этого разность потенциалов U , зависящую от расстояния между точками l , где измеряются потенциалы, делят на это расстояние и получают напряженность электрического поля $E = U/l$. От силы тока переходят к его плотности путем деления на площадь поперечного сечения образца ($j = I/S$). В результате от величины электрического сопротивления R , зависящей от размеров образца, переходят к удельному электрическому сопротивлению $\rho = RS/l$, которое характеризует не образец, а материал. При этом закон Ома приобретает вид равенства $E = \rho j$, которое справедливо для любой точки внутри образца.
- Линейные определяющие соотношения описывают самые важные изучаемые в материаловедении физические свойства.
- Существуют физические свойства, описывающие отклик материала при приложении к нему не одного воздействия, а двух. В качестве примера можно привести эффект Холла – возникновение электродвижущей силы в образце, через который пропускают электрический ток и одновременно прикладывают магнитное поле. Физическим свойством материала, порожденным этим эффектом, является *постоянная Холла* R_H – коэффициент пропорциональности между напряженностью возникающего дополнительного электрического поля E_H , с одной стороны, и векторным произведением индукции магнитного поля \mathbf{B} и плотностью электрического тока \mathbf{j} , с другой стороны:

$$E_H = R_H \mathbf{B} \times \mathbf{j}.$$

Некоторые особенности физических свойств наноматериалов.

В наноструктурных материалах часто изменяются фундаментальные характеристики, такие как Точка Кюри, температура перехода в сверхпроводящее состояние, намагниченность насыщения.

Наноразмеры таких материалов влияют как на структурно-чувствительные, так и на структурно-нечувствительные свойства, поскольку при сверхмалых размерах частиц поликристалла включаются некоторые квантовые эффекты, которые не проявляются в массивных образцах.

Особую роль играют поверхностные эффекты.

Лекция 2. час 2.

Тема 1. Тепловые свойства.

1. Общие понятия и определения (энтальпия, виды теплоемкости и связь между ними, эндо- и экзотермические реакции). Средняя энергия классического осциллятора. Закон Дюлонга и Пти. Источники тепловых свойств металлов и сплавов.

Энтальпия – функция состояния,
определяемая соотношением:

$$H=U+PV$$

При изобарическом
процессе $P=const$:
 $\Delta H=\Delta U+P\Delta V$ ($A=P\Delta V$)

Первое правило
термодинамики
 $\Delta U=Q-A$

$$\Delta H=Q=cmT$$

Теплоемкость тела:

$$c = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{1}{m} = \frac{\delta Q}{dT} \cdot \frac{1}{m}$$

Виды теплоемкости

Теплоемкость тела: $C = \delta Q/dT$ [Дж/К].

Удельная теплоемкость:

$$C_{\text{уд}} = C/m \quad [\text{Дж/кг}\cdot\text{К}].$$

Молярная теплоемкость:

$$C_m = C/(m/\mu) = C/(N/N_A) \quad [\text{Дж/моль}\cdot\text{К}].$$

Объемная теплоемкость:

$$C_{\text{об}} = C/V \quad [\text{Дж/м}^3\cdot\text{К}].$$

Теплоемкость в расчете на одну частицу:

$$C_{\text{част}} = C/N \quad [\text{Дж/К}].$$

Теплоемкость для разных условий передачи тепла

Теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = (\partial U / \partial T)_{V=\text{const}}$$

Теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = (\partial H / \partial T)_{P=\text{const}}$$

Если не поддерживать определенное условие передачи тепла, то теплоемкость не будет характеризовать свойства тела (не будет функцией состояния).

$$\text{Всегда } C_p > C_V$$

(тепло расходуется не только на повышение внутренней энергии, но и на совершение работы против внешнего давления)

Различие теплоемкостей

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_V^2 V}{\beta} T,$$

$$\alpha_V = \frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{V_T}$$

- Объемный коэффициент термического расширения

$$\beta = -\frac{dV}{dP} \cdot \frac{1}{V_P}$$

- Коэффициент всестороннего сжатия (сжимаемость)

Формула Нернста-Линдемана

$$C_p - C_V = aC_p^2 T$$

Причем $a \neq f(T)$

Для металлов ΔC очень мала:

$$C_p \approx C_V \cdot (1 + 10^{-4} T), \text{ НО}$$

Для W - при 300 К $\Delta C/C_p \approx 1\%$

- при 2200 К $\Delta C/C_p \approx 10\%$

Для Mo - при 2000 К $\Delta C/C_p \approx 10\%$

Вывод: разница увеличивается с ростом температуры

Количество теплоты, выделяемое при реакции называется

тепловым эффектом.

Различают два типа тепловых эффектов.

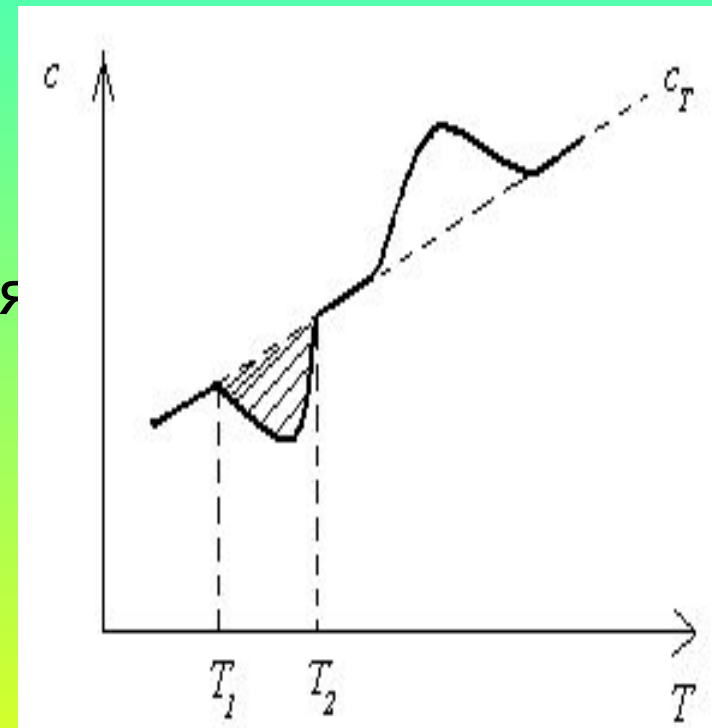
Реакции, протекающие с выделением энергии ($\Delta c < 0$), называют

экзотермическими.

Реакции, при которых энергия поглощается ($\Delta c > 0$), называют

эндотермическими.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (c_{\text{эксперимент}} - c_T) dT$$



Составляющие теплоемкости

$$\begin{aligned}C_p &= C_{\text{решетки}} + C_{\text{эл}} = \\&= C_{\text{идеальной решетки}} + C_{\text{дефект}} + C_{\text{эл}} = \\&= C_{\text{гармонич.колебаний}} + C_{\text{анг}} + C_{\text{дефект}} + C_{\text{эл}},\end{aligned}$$

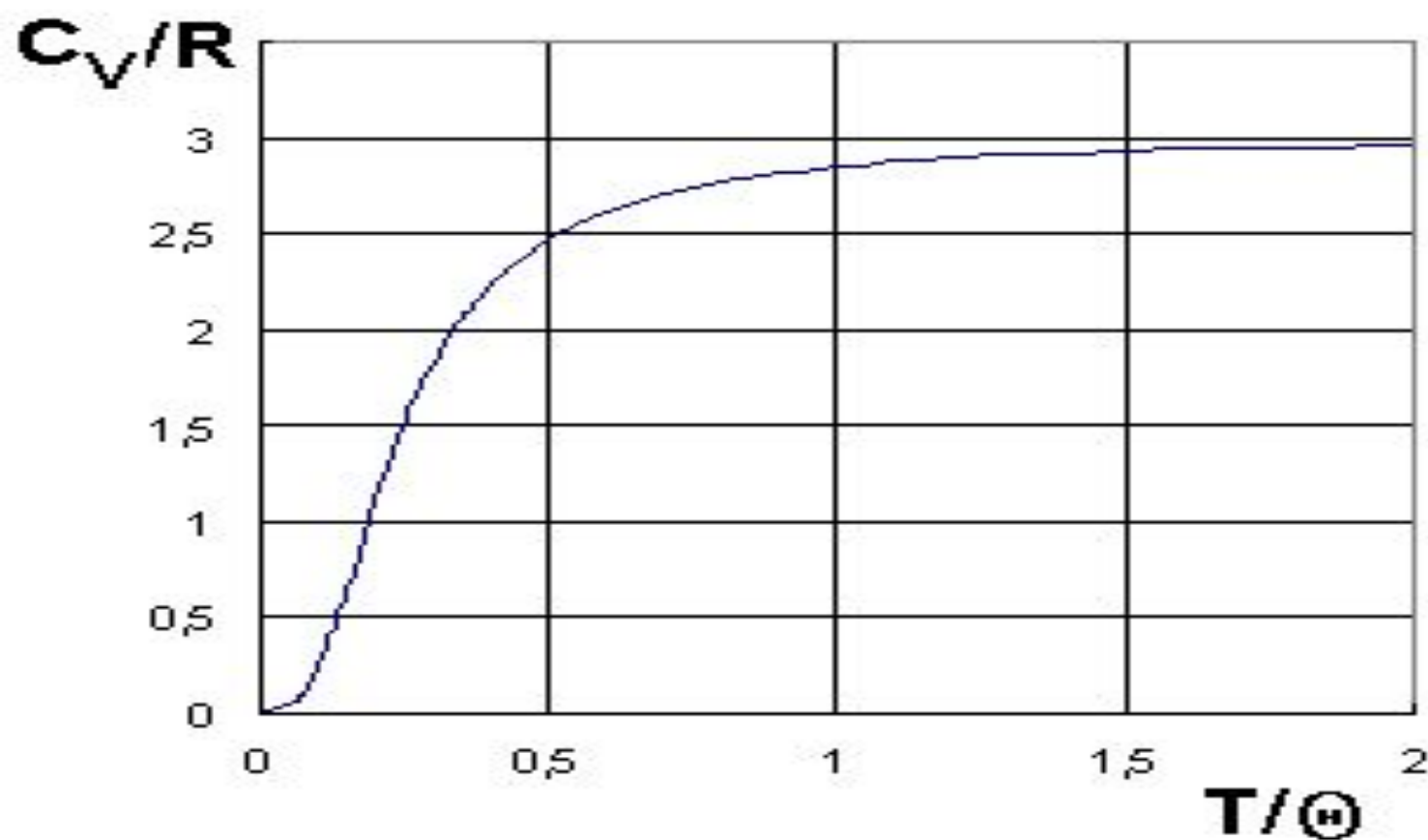
где

$C_{\text{решетки}}$ – решеточная теплоемкость (колебаний ионов в узлах кристаллической решетки),

$C_{\text{эл}}$ – электронная теплоемкость (вклад коллективизированных электронов),

$C_{\text{дефект}}$ – вклад дефектов кристаллической решетки (часто определяется в основном вакансионной составляющей).

Универсальная кривая теплоемкости твердых тел



Решеточная теплоемкость

1 классическое приближение

Средняя энергия классического осциллятора на 1 степень свободы: $\bar{\varepsilon} = \frac{kT}{2}$

на 3 степени свободы: $\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2}$

Тепловая энергия – это средняя кинетическая энергия всех частиц, на 1 моль вещества

Для классического осциллятора $E_k = E_p$:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT N_A = \frac{3}{2} RT \Rightarrow c_m = \frac{3}{2} R = const$$

Недостатки: 1) Вдвое меньше, чем при эксперименте (при 300 К около $3R$);

2) Нет температурной зависимости

Решеточная теплоемкость

2 классическое приближение

Всего 6 степеней свободы –

3 - поступательное движение

3 - колебательное движение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2} \cdot 2 \Rightarrow c_m = 3R$$

- закон Дюлонга и Пти, т.е. 6 кал/(моль·К)

Реально для металлов

$C \approx 5,7-6,2$ кал/(моль·К) при 300 К

Недостатки - нет 1) Температурной зависимости

2) Совпадения с низкими и высокими температурами

Лекция 2.

2. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая. Дебаевская температура как характеристика сил связи между атомами и её связь с другими свойствами материалов. Ангармонизм колебаний атомов и его влияние на теплоемкость.

Теория теплоемкости Эйнштейна

Предположения:

1. Твердое тело – совокупность атомов, которые колеблются независимо друг от друга, гармонически, с одинаковой частотой

$$\omega = (f/M)^{1/2},$$

где $f = \varphi''(r_0)$, M – масса атома.

2. Выполняется правило Планка (квантования энергии осциллятора):

$$\varepsilon_n = \hbar\omega (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Результат:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

$$C_V = 3R \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$$

Достоинства и недостатки теории Эйнштейна

Достоинства:

Качественно верно описывает зависимость $C_V(T)$ и ее связь с жесткостью межатомных связей.

Правильно предсказывает предельные значения C_V (0 при $T = 0$ К и $3R$ при $T \gg \hbar\omega/k$).

Недостатки:

- предсказывает экспоненциальное увеличение C_V при низких температурах вместо наблюдающегося закона T^3 ;
- завышает значения C_V при низких температурах.

Основная причина расхождений:

неучет связанного характера колебаний атомов (существования спектра колебаний вместо одной частоты).

Теория теплоемкости Дебая

Основные положения:

1. При нагреве возникают связанные (коллективные) колебания атомов. Распространение колебаний в кристаллической решетке представляет собой упругие волны, движущиеся со скоростью звука $v_{зв}$ и волновым вектором k .
2. Колебание отдельного атома можно разложить на независимые гармоники – т.н. **нормальные колебания**, каждое из которых имеет свою частоту ω .
3. Дисперсия в среде отсутствует, т.е. $v_{зв}$ не зависит от частоты, что соответствует линейному закону дисперсии: $\omega(k) = v_{зв} k$.
4. Среда – упруго изотропная, т.е. $v_{зв}$ не зависит от направления.
5. Общее число нормальных колебаний $Z = 3N$, где N – число атомов.
6. Энергия нормальных колебаний квантуется:

$$\varepsilon_{ni} = \hbar\omega_i (n + 1/2).$$

Спектр колебаний решетки по Дебаю

характеризуется функцией

$$g(\omega) = dZ/d\omega$$

– плотностью распределения числа нормальных колебаний по частотам.

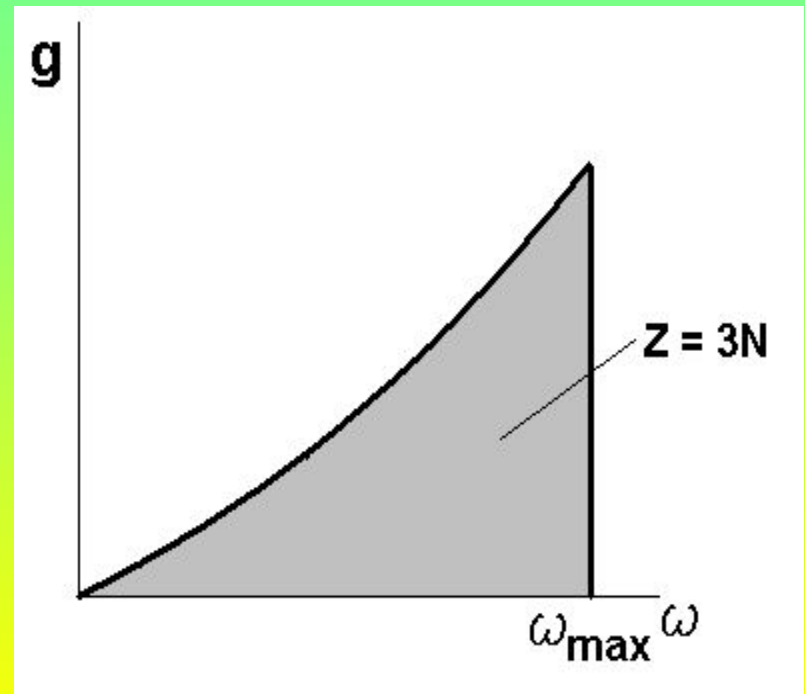
В теории Дебая $g(\omega) = 3V\omega^2/2\pi^2v_{3B}^3$.

Конечность числа нормальных колебаний ($Z = 3N$) заставила ввести максимальную частоту колебаний (дебаевскую частоту)

$$\omega_{\max}: \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega)d\omega = 3N,$$

откуда

$$\omega_{\max} = (6 \pi^2 N/V)^{1/3} v_{3B}.$$



Расчет теплоемкости по Дебаю

$$C_V = \partial U / \partial T = \partial / \partial T \int_0^{\omega_{\max}} \langle \varepsilon(\omega) \rangle g(\omega) d\omega,$$

$$C_V = 9R (T/\theta)^3 \int_0^{\theta/T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx,$$

где $\theta = \hbar\omega_{\max}/k$ – температура Дебая,
 $x = \hbar\omega/kT$.

Предельные случаи:

1. низкие температуры, $T \ll \theta$,

$$C_V = (12\pi^4/5)R (T/\theta)^3 \approx 234 R (T/\theta)^3 - \text{закон } T^3 \text{ Дебая};$$

2. высокие температуры, $T \gg \theta$,

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - \text{закон Дюлонга-Пти}.$$

Температура Дебая

$$\theta = \hbar\omega_{\max}/k = (6 \pi^2/V_{\text{ат}})^{1/3} v_{\text{зв}}$$

При $T > \theta$ возбуждены все частоты нормальных колебаний, и повышение энергии колебаний при нагреве осуществляется за счет увеличения амплитуды. При $T < \theta$ в процессе охлаждения часть нормальных колебаний начинает «вымерзать».

$$\theta = (6 \pi^2/V_{\text{ат}})^{1/3} v_{\text{зв}} \sim (D/M \cdot V_{\text{ат}}^{2/3})^{1/2}$$

Высокая θ – у материалов с высокой энергией связи и малой массой атомов.

Формула Линдемана

$$\theta = a (T_{\text{пл}}/M \cdot V_{\text{ат}}^{2/3})^{1/2},$$

где $a = 137 \text{ (а.е.м.)}^{1/2} \text{ К}^{1/2} \text{ \AA}$.

ФОНОНЫ

Любую волну можно представить, как *квазичастицу*.

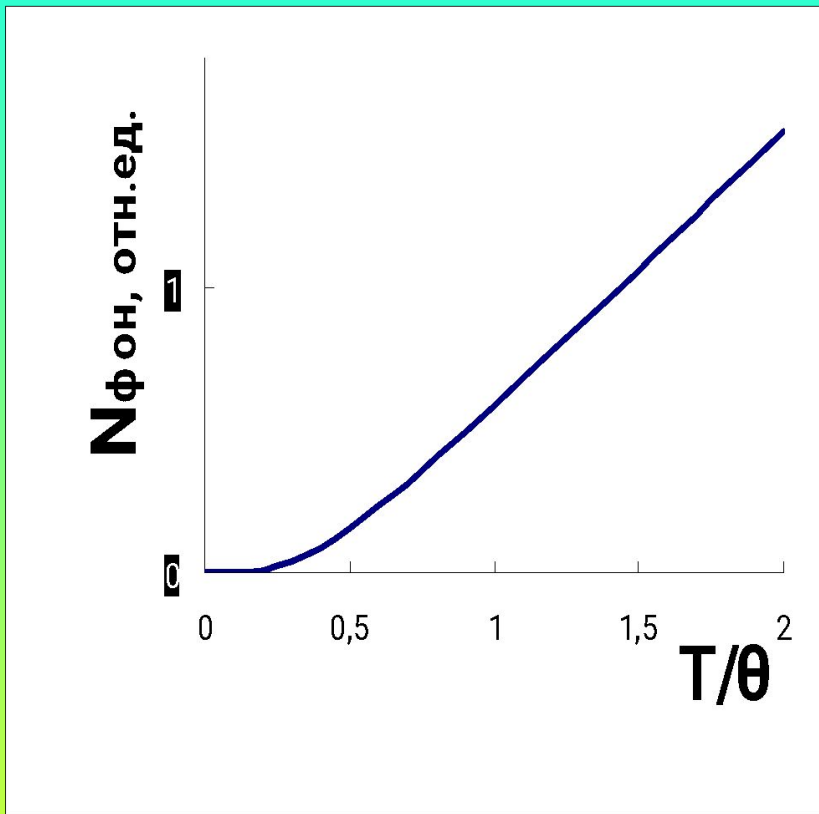
Фонон – квазичастица, описывающая нормальные колебания кристаллической решетки.

Энергия фонона $\varepsilon_{\text{фон}} = \hbar\omega$,
скорость фонона – скорость звука,
импульс фонона $p = \hbar k = \varepsilon_{\text{фон}}/v_{\text{зв}}$.

Теплоемкость решетки тождественна фононной теплоемкости.

Фонон является квантовой частицей и даже при $T=0$ К в веществе имеется энергия нулевых колебаний не равная нулю: $\varepsilon_0 = (\hbar\omega/2)$.

Число фононов



Число фононов

$$n = 1/[\exp(1/x)-1],$$

где $x = \hbar\omega/kT$.

Общее число фононов

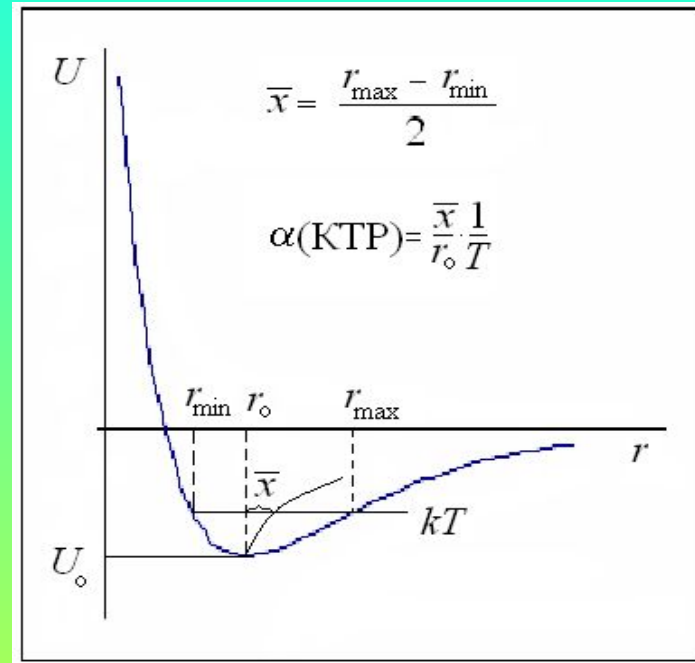
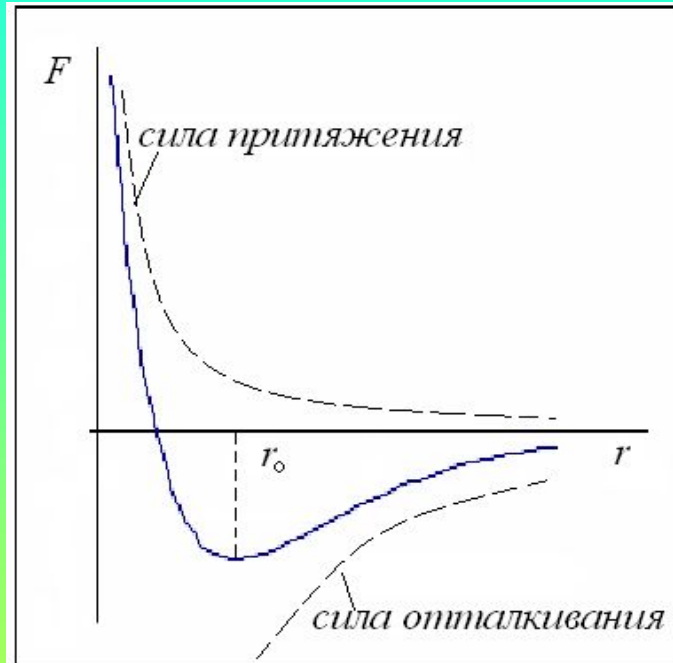
$$N_{\text{фон}} = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \langle n(\omega) \rangle g(\omega) d\omega.$$

при $T \gg \theta$ $N_{\text{фон}} \sim T/\theta,$

при $T \ll \theta$ $N_{\text{фон}} \sim (T/\theta)^3.$

Рост числа фононов с температурой отражает рост амплитуды колебаний атомов.

Ангармонизм колебаний атомов



Между коэффициентом термического расширения α и теплоемкостью c_p существует термодинамическая связь $\alpha \approx A c_p$

На фоновом языке явление ангармонизма можно трактовать, как взаимодействие фононов

Влияние ангармонизма колебаний атомов на теплоемкость

Решеточная теплоемкость с учетом ангармонизма равна:

$$C_{\text{реш}} = 3R + \frac{15}{8} \frac{g^2}{f^3} kT$$

Здесь : g – коэффициент ангармонизма;
 f – квазиупругий коэффициент,
характеризующий уровень сил связи в
решетке.

Из этой формулы следует, что ангармонизм обуславливает линейную зависимость $C_{\text{реш}}$ от температуры T

Вакансионный вклад в теплоемкость

Равновесная концентрация вакансий:

$$n_v = \frac{N_v}{N_a} = e^{\frac{S_o}{k} - \frac{U_o}{kT}}$$

Появление вакансий приводит к росту энтальпии

$$\Delta H = n_v \cdot N_A \cdot U_o$$

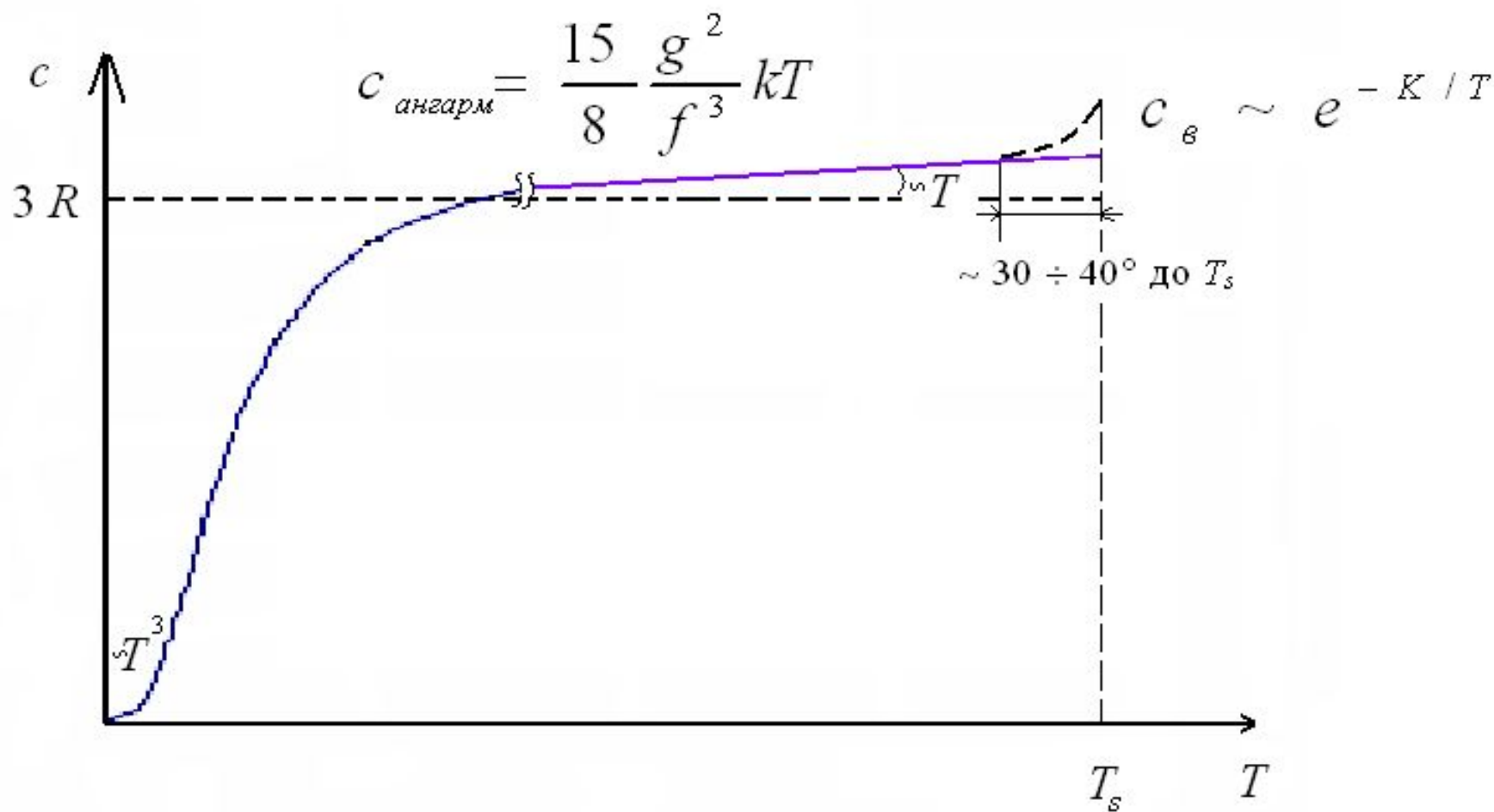
Вакансионный вклад в теплоемкость

$$c_v = \frac{dH_v}{dT} = A \frac{U_o^2}{kT^2} \cdot e^{-U_o/kT}$$

Таким образом в районе точки плавления:

$$c_v \sim e^{-K/T}$$

Температурная зависимость решеточной теплоемкости



Заключение

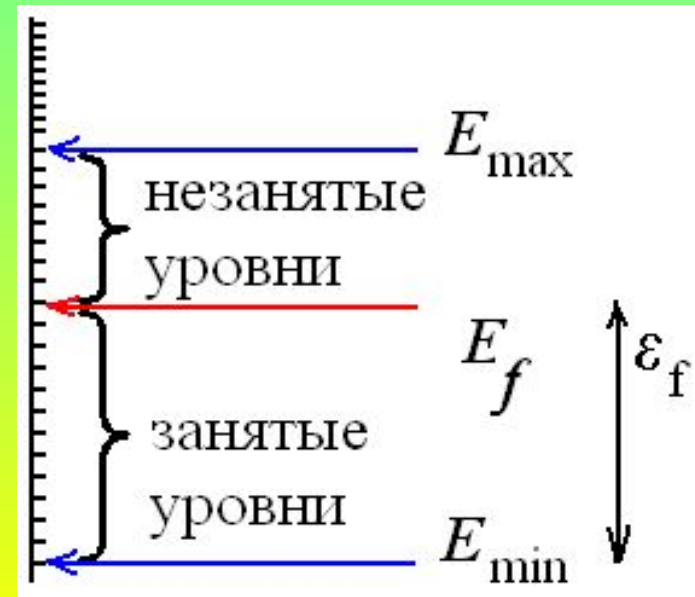
- Теплоемкость «скачет» - существует вклад, зависящий от положения в таблице Менделеева
- При высоких температурах реальная зависимость $C(T)$ выше, т.е. есть еще составляющая теплоемкости $\sim T$
- Нет совпадения при T менее 3-4 К, где $C \sim T$
- В ферромагнетиках при T менее 2 К $C \sim T^{3/2}$

Лекция 3. 1 час. Электронная составляющая теплоемкости

3.1 Электронная составляющая теплоемкости простых и переходных металлов. Общие закономерности теплоемкости металлов: теплоемкость при низких и высоких температурах, зависимость от положения в таблице Менделеева, влияние ферромагнетизма.

энергия Ферми

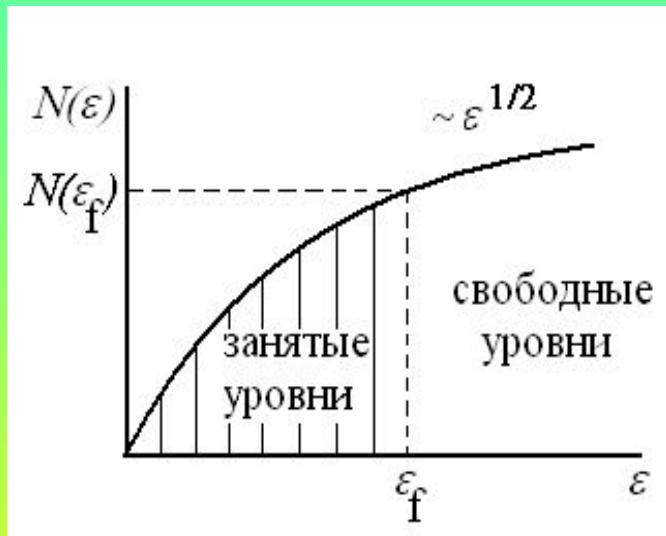
- Рассмотрим энергетический спектр одновалентного металла – в его зоне N-уровней, но занято N/2
- Значение энергии на верхнем занятом уровне называют энергией Ферми E_f
- Выделяют кинетическую энергию Ферми $\varepsilon_f = E_f - E_{\min}$
- Для большинства металлов $\varepsilon_f \approx 5 \div 10$ эВ



Функция плотности электронных состояний

- Функция плотности электронных состояний отражает число уровней в интервале энергий от ε до $\varepsilon + \Delta\varepsilon$

$$N(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}$$



- Плотность электронных состояний на уровне Ферми — $N(\varepsilon_f)$ один из важнейших параметров металлов
- Из статистики Ферми-Дирака для вырожденного газа:

$$N(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{\varepsilon_f}$$

$$\varepsilon_f \sim N^{2/3}$$

Электронная составляющая теплоемкости

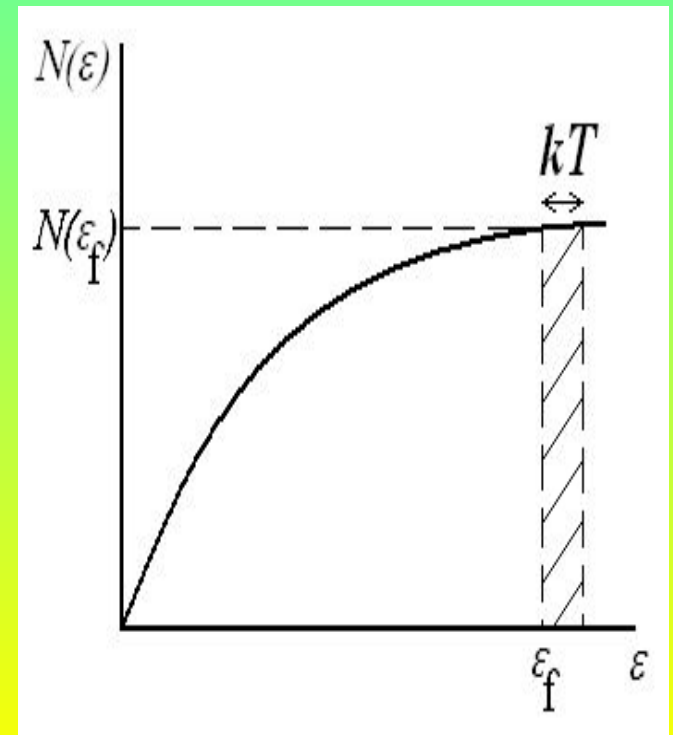
- Под действием тепловых флуктуаций kT часть электронов может перейти на незанятые уровни с $\varepsilon > \varepsilon_f$
- Энергия системы при температуре $T \neq 0$ К

$$E_T = E_{T=0K} + \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{3}{2} kT \cdot N_{\text{возбужд}} = \frac{3}{2} kT \cdot \{kT \cdot N(\varepsilon_f)\}$$

где $3kT/2$ – энергия на 1 частицу:

$$C_{\text{эл}} = \frac{dE}{dT} = 3k^2 N(\varepsilon_f) \cdot T \sim \gamma T$$



Анализ электронной составляющей теплоемкости простых металлов

$$C_{\text{эл}} = \frac{dE}{dT} = 3k^2 N(\varepsilon_f) \cdot T \sim \gamma T \longrightarrow C_{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} k^2 N(\varepsilon_f) \cdot T \sim \gamma' T$$

Учет неидеальности, не одновалентности и квантовой статистики

Оценка $C_{\text{эл}}$ при комнатной температуре

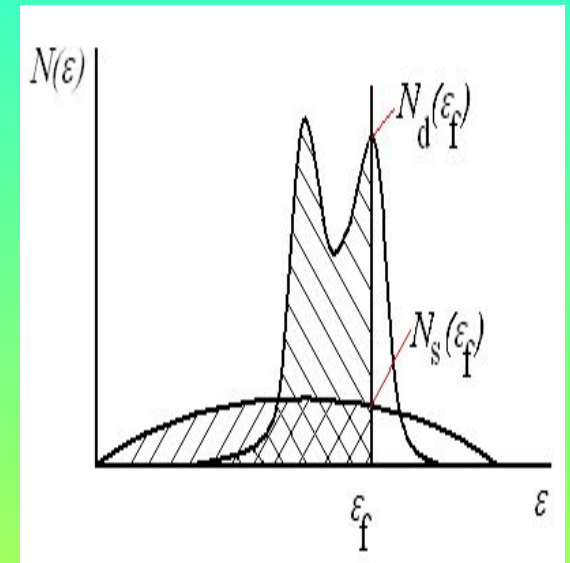
$$C_{\text{эл}} = 3k^2 N(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} R \cdot \frac{3kT}{\varepsilon_f} = \frac{3}{2} R \frac{3T}{T_f} \approx 10^{-2} C_{\text{Деб}}$$

$$N(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{\varepsilon_f} \quad \varepsilon_f = kT_f \quad \text{Для металлов} \quad T_f = 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

Электронная составляющая $C_{эл}$ переходных металлов

| металл | Ag | Al | Fe | Co | Ni | Pt | Mn |
|---|---------|---------|----|----|----|------|-----------|
| $\gamma \cdot 10^4$, кал/(моль·K ²) | 1, 5 | 3, 4 | 12 | 12 | 17 | 16,7 | 35- 40 |

Вывод – у переходных металлов электронная составляющая теплоемкости на порядок выше, чем у простых

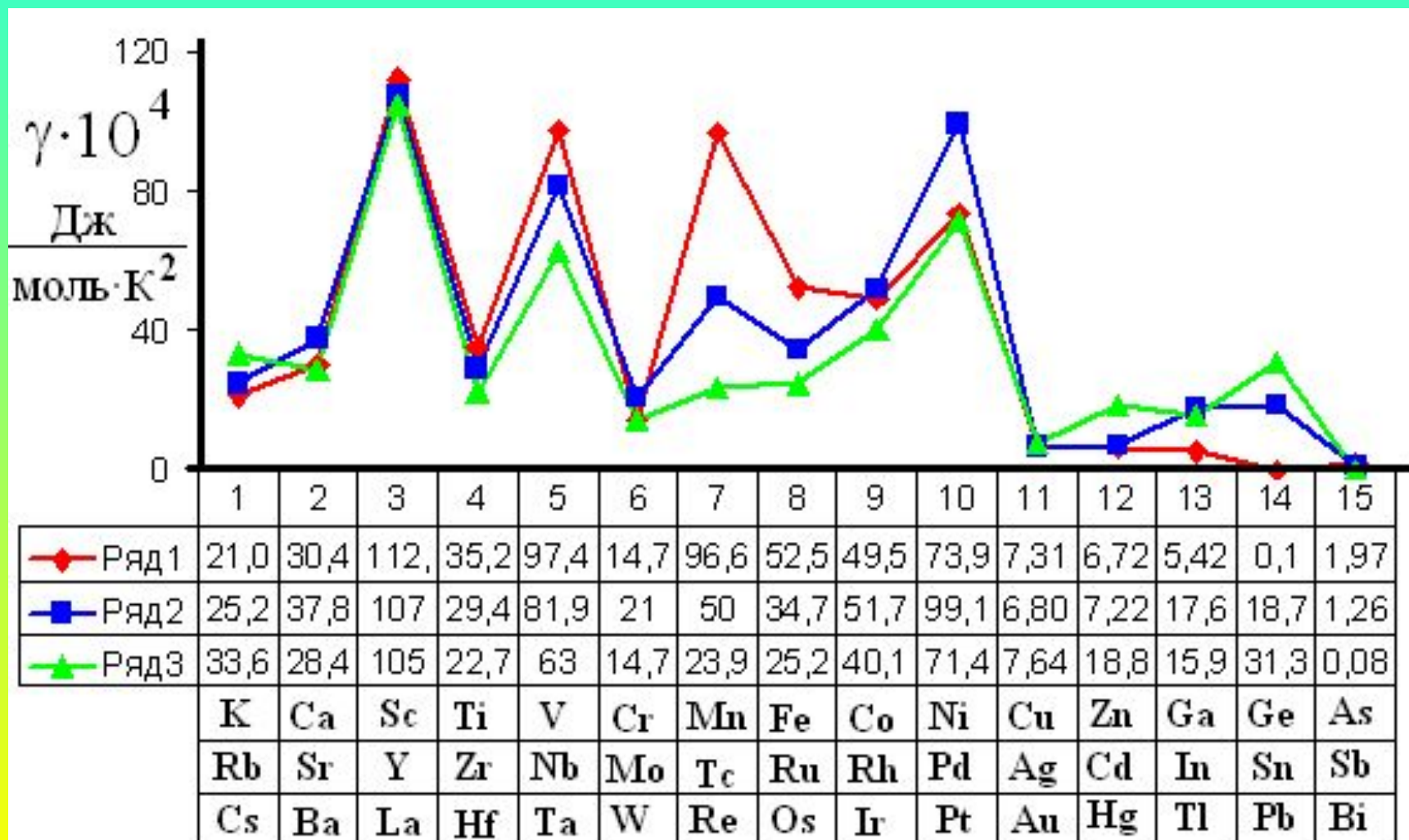


Причина – наличие d-электронов, которые дают свой вклад в плотность электронных состояний

$$C_{эл} \sim \{N_s(\epsilon_f) + N_d(\epsilon_f)\}$$

$$C_{эл}^{переходные} \approx 10^{-1} C_{Деб}$$

Зависимость $C_{эл}$ от положения в таблице Менделеева



Магноны и их влияние на теплоемкость

- **Магنون** – квазичастица, описывающая магнитное возмущение спиновой системы

↑↑↑↑↑↑↑↑ - Ферромагнетик при $T=0$ К

↑↓↑↑↑↑↑↑ - с ростом температуры идет рост числа

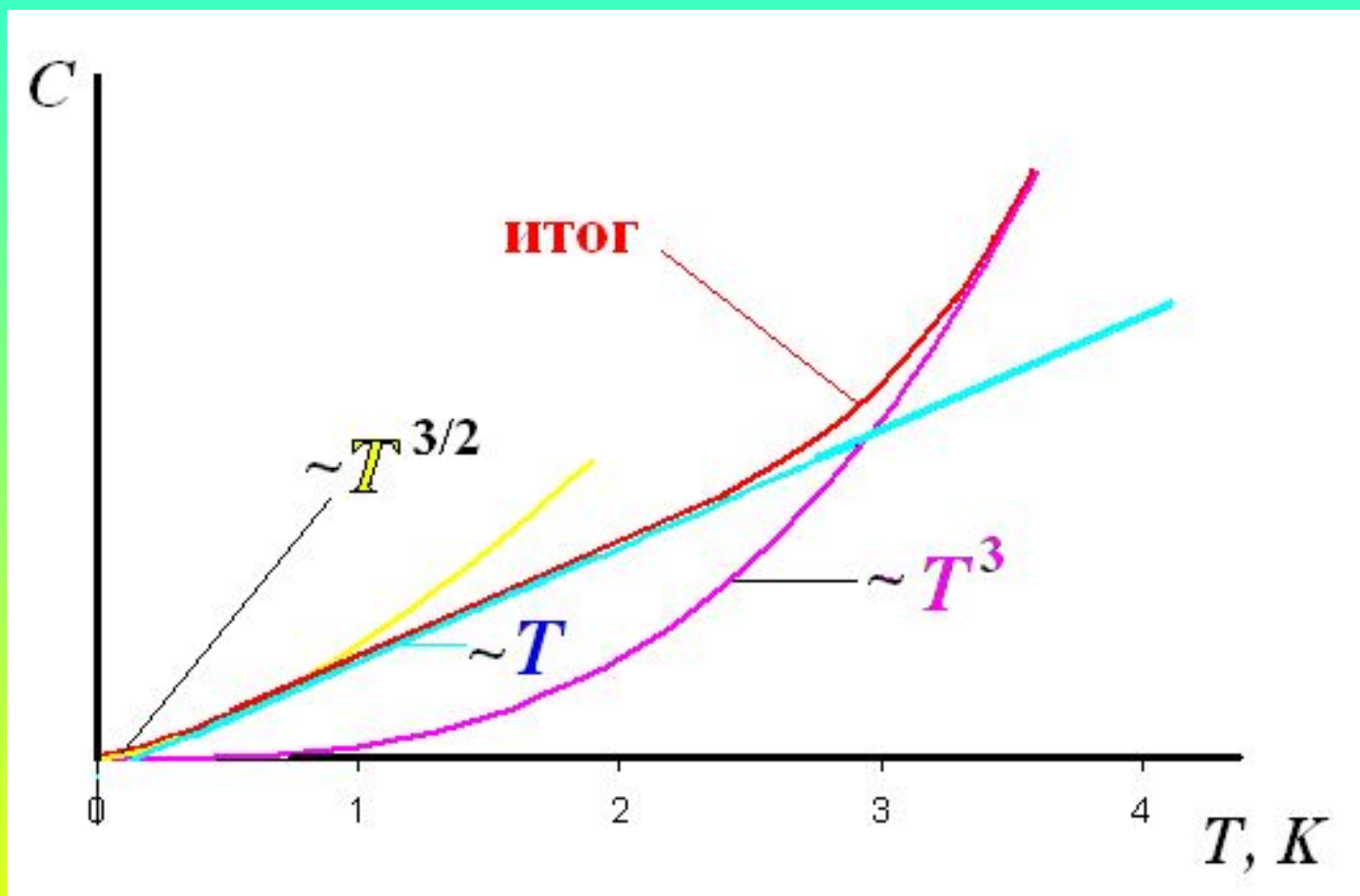
↑↓↑↓↓↑↑↑ опрокинутых спинов, т.е. рост числа магнонов

Магноны увеличивают внутреннюю энергию системы и вносят вклад в теплоемкость

$$C_{\text{магнонная}} \sim \zeta \cdot T^{3/2}$$

Коэффициент ζ мал, поэтому роль магнонов проявляется только при $T \rightarrow 0$ К.

Температурная зависимость теплоемкости ферромагнетика вблизи 0 К



Лекция 3. Час 2

Поведение теплоемкости при фазовых переходах.

Связь теплоемкости с функциями термодинамического состояния и энергией Гиббса

- Фазовые переходы бывают 1 и 2 рода
- Отличие – разное изменение функций термодинамического состояния (ФТДС) – свободного объема V , энтропии S , энтальпии H
- Следствие – изменение первых производных от ФТДС тоже разное

$$dS = \frac{dH}{T}; \quad dH = CdT \Rightarrow C = \frac{dS}{dT} \cdot \frac{1}{T} \quad S = -\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \Rightarrow C = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

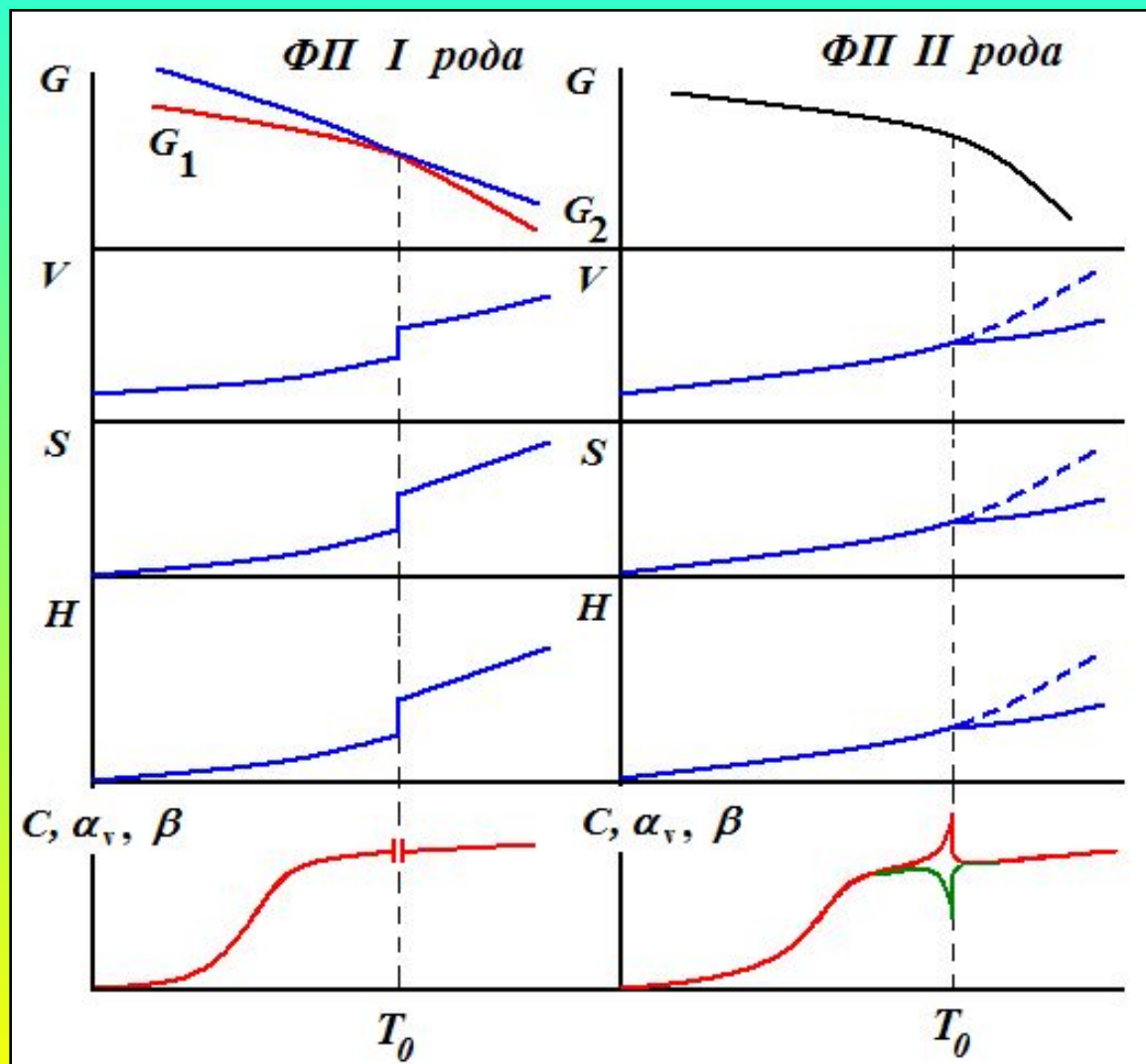
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \cdot \partial P} \quad \text{и} \quad \beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$

Вывод: C , α_V , β - первые производные ФТДС и вторые производные энергии Гиббса

Особенности ФП 1 и 2 рода

| | |
|---|---|
| ФП 1 рода – это такие переходы, которые подчиняются правилу фаз Гиббса – $C=K-\Phi+1$ и ... | ФП 2 рода не подчиняются правилу фаз Гиббса |
| В точке перехода в равновесии 2 фазы с равными $G_1=G_2$; | В точке перехода 1 фаза |
| Между фазами существует граница раздела; | Границы раздела нет |
| ФТДС изменяются скачком; | Скачка нет – перегиб на кривых |
| Есть теплота превращения $\Delta H \neq 0$; | В точке перехода теплоты фазового перехода <u>нет</u> |
| Температурный гистерезис превращения; | Нет температурного гистерезиса |
| C, α_V, β - в точке ФП разрыв. | C, α_V, β - в точке ФП скачок. |

Поведение функции термодинамического состояния и теплоемкости при фазовых переходах



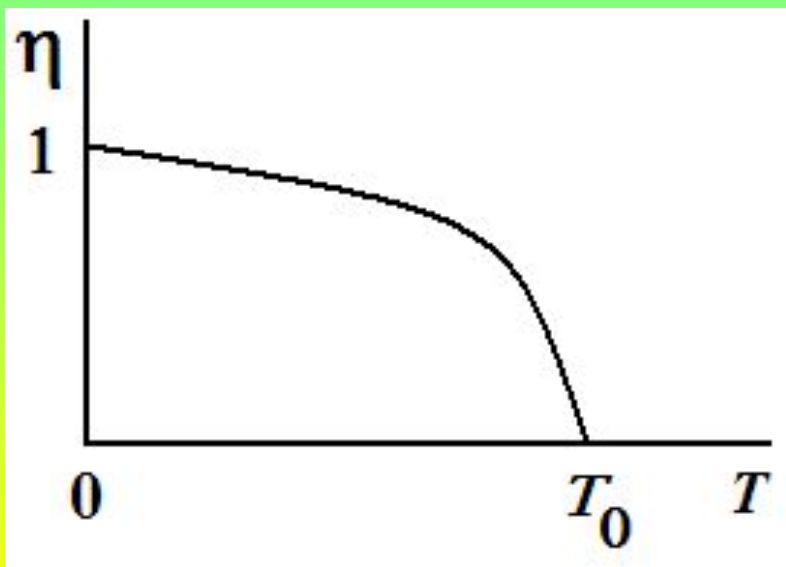
При ФП II рода на $C(T)$ наблюдается λ -особенность

$$\alpha_V \sim -\beta$$

$$C \sim \pm \alpha_V$$

Степень симметрии при фазовом переходе второго рода

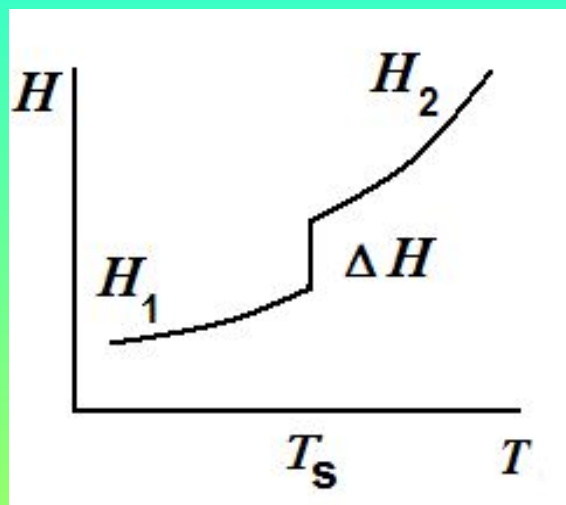
- Фазовые переходы II рода обусловлены изменением атомно-электронной (спиновой) системы данной фазы.
- Степень симметрии характеризуют параметром упорядоченности η



- При разных фазовых переходах II рода параметр упорядоченности η имеет различный физический смысл

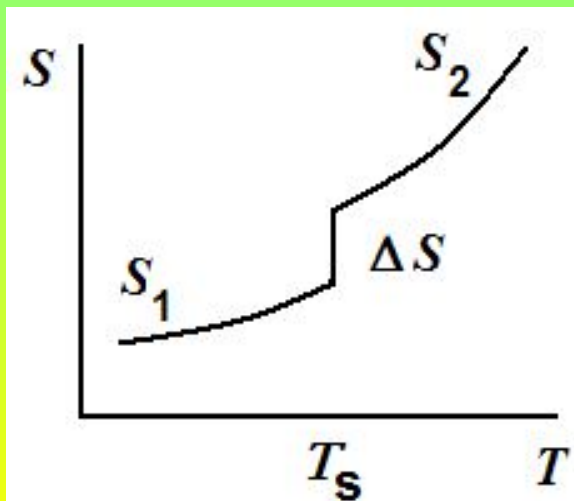
Примеры влияния ФП на теплоемкость.

1. Плавление металлов (ФП I рода)



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dH}{T_s} dT = \frac{\Delta H}{T_s} = \frac{q_s}{T_s}$$

Для большинства металлов $\Delta S \approx 1,5 \div 2,5$ кал/(моль·К).
Исключение – металлы со сложной слоистой структурой, в которой сильно выражена ковалентная связь. При плавлении связь становится металлической, т.е. ослабляется.

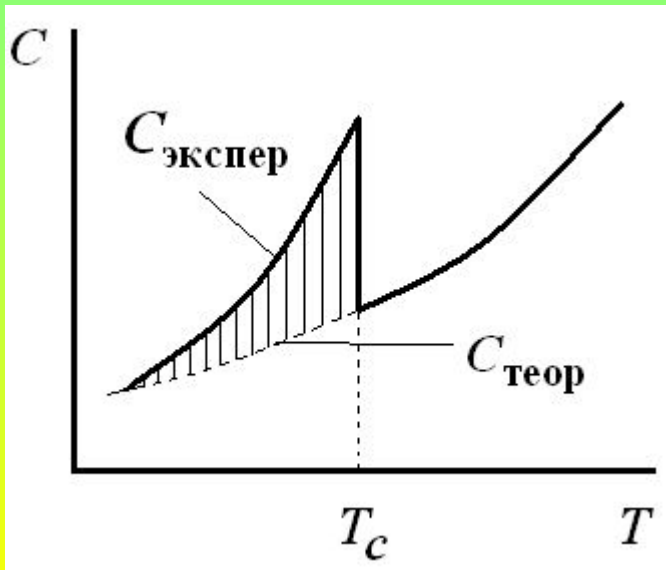
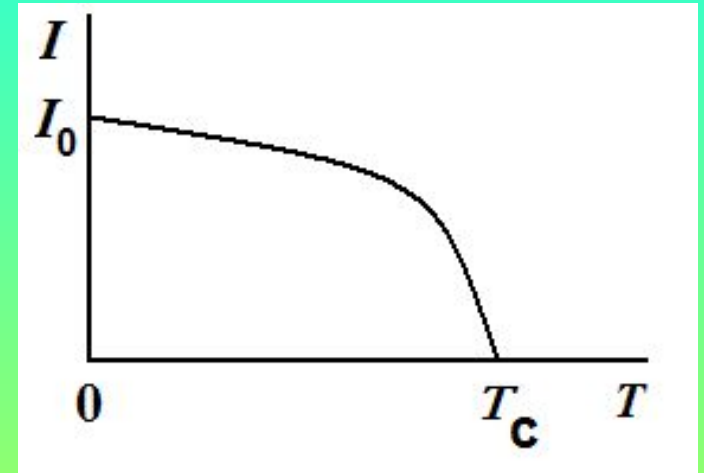


| Металл | Bi | Sb | Sn |
|---------------------------|-----|-----|-----|
| ΔS , кал/(моль·К) | 4,4 | 5,7 | 3,4 |

Магнитные превращения

Переходы - ФМ ↔ ПМ; АФМ ↔ ПМ; ФМ ↔ АФМ

При магнитном превращении происходит изменение степени упорядоченности спиновой системы. В качестве параметра упорядоченности выступает намагниченность I .



В точке перехода на $C(T)$ наблюдается л-особенность.

$$C_{\text{магн}} \sim \lg\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

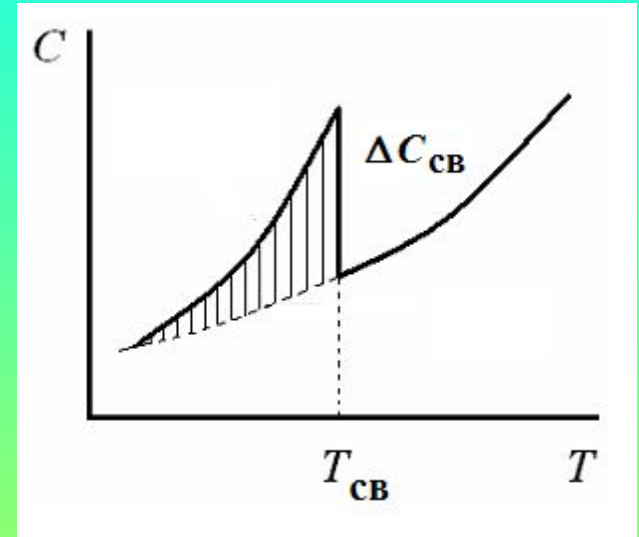
Исключения

В некоторых металлах при магнитных переходах происходит резкое изменение самопроизвольной магнитострикции (резко увеличивается объем, а кристаллическая структура металла не меняется). Из-за этого на зависимости $C(T)$ эти фазовые переходы проявляются как фазовые переходы первого рода (наблюдается разрыв), и таковыми их и считают.

| Металл | Температура, К | Тип перехода |
|--------|----------------|--------------------------|
| Dy | 85 | ФМ \leftrightarrow АФМ |
| Cr | 295 | АФМ \leftrightarrow ПМ |
| Er | 95 | АФМ \leftrightarrow ПМ |

Переход в сверхпроводящее состояние – ФП II рода

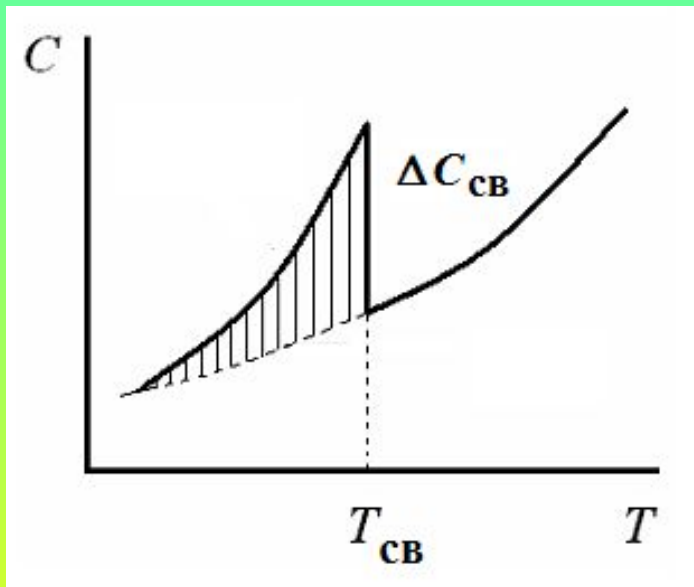
- При высоких температурах из-за сильного колебания иона решетки влияние электрона не велико, но с понижением температуры влияние усиливается.
- Один электрон влияет на ион, а тот опосредовано влияет на другой электрон. Образуется куперовская пара
- Физический смысл параметра упорядоченности η - концентрация куперовских пар



$$\Delta C_{CB} \sim \left(\frac{T}{T_{CB}} \right)^3$$

Переход в сверхтекучее состояние – ФП II рода

Гелий – квантовая жидкость с огромными нулевыми колебаниями, амплитуда которых при приближении к 0 К сравнима с размером атома. «Заморозить» гелий можно только под давлением $P=26$ атм

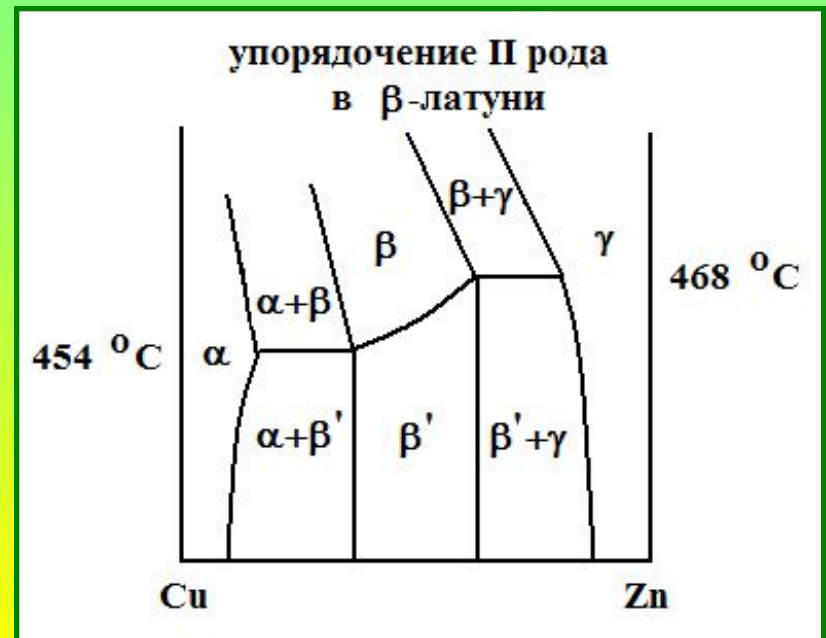
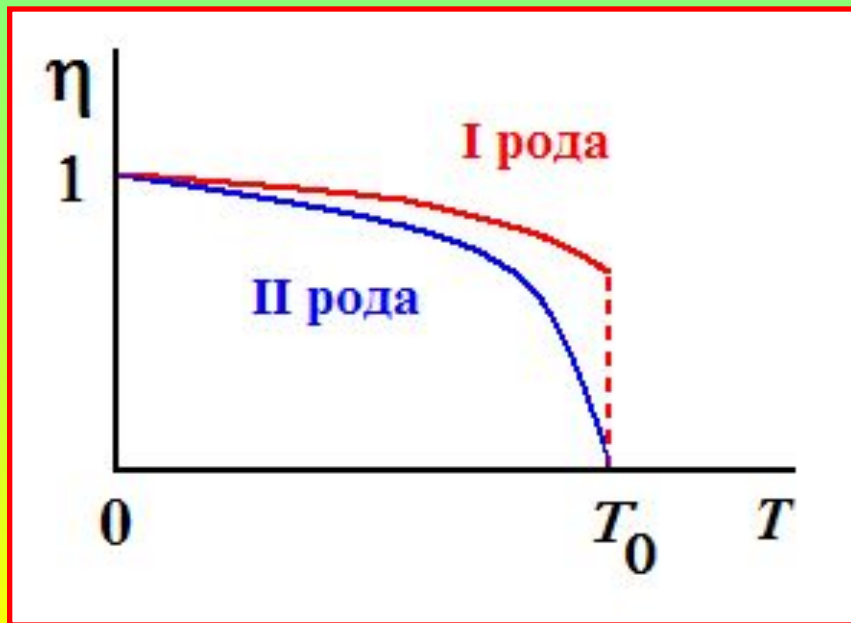
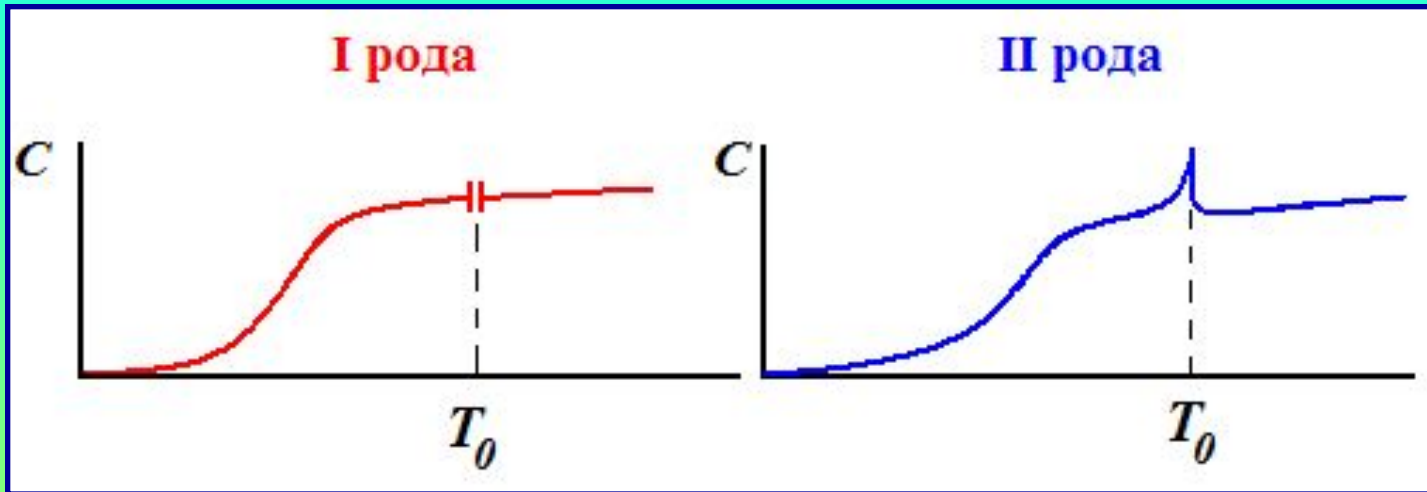


$$\Delta C_{CB} \sim \lg \left(1 - \frac{T}{T_{CB}} \right)$$

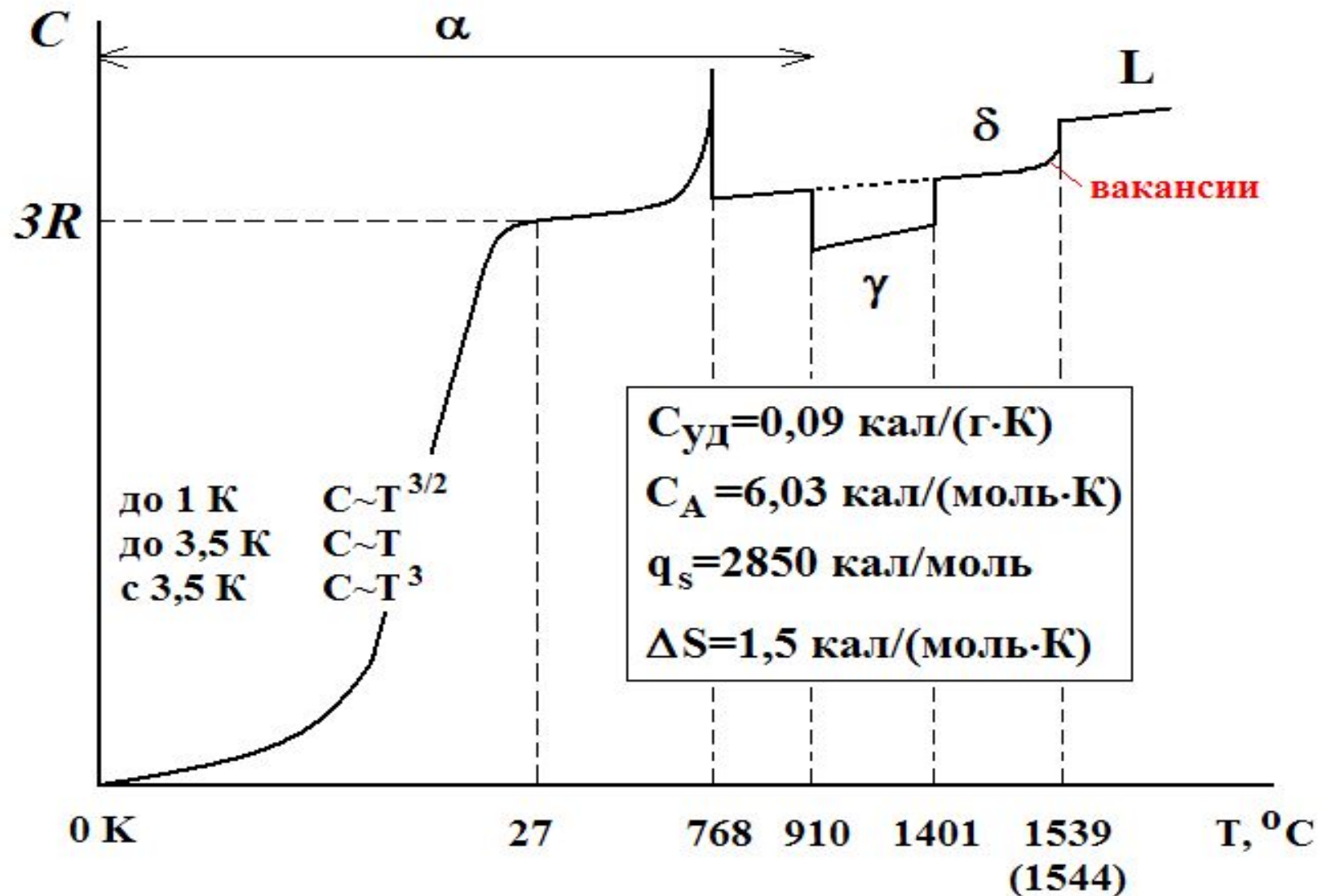
Другие примеры ФП II рода

1. Образование экситонных пар (пар дырка-электрон)
2. Образование фаз спинового стекла

Упорядочение




Теплоемкость чистого железа



Лекция 4. час 1

Теплоемкость
сплавов и
соединений

A decorative banner with a light blue background and a central white rounded rectangle containing the text. The banner has arrowheads pointing left and right, and a shadow effect at the bottom.

Теплоемкость сплавов

- Все изложенные ранее закономерности выполняются и для сплавов.
- Имеющиеся отличия обусловлены тем, что при образовании фаз как постоянного (соединения), так и переменного (твердые растворы, промежуточные фазы) состава возможно значительное изменение уровня сил связи – меняется функция распределения $N(\varepsilon)$, концентрация электронного газа, электронная структура, иногда может измениться даже тип связи по сравнению с металлами компонентами.
- При $T \ll \Theta_D$ $C = \gamma T + \alpha T^3$. При фазообразовании меняются и γ и α , но главным образом γ , т.к. связь в фазе осуществляется через электроны. Пример:
чистый Ni $\gamma = 73,9 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К²); $\alpha = 0,21 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К⁴);
Ni+1,5at%Cr $\Delta\gamma = 6,3 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К²); $\Delta\alpha = 0,04 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К⁴).
- Чем выше теплота образования соединения, тем сильнее меняется γ . При этом $\Delta\gamma$ наименьшая у твердых растворов, выше у фаз с ковалентной связью, а наибольшая у фаз с ионной связью. Усиление ковалентной и ионной связи в связи с уменьшением концентрации электронов N означает уменьшение γ

Расчет теплоемкости соединения

Для теплоемкости при $T > \theta$ справедливо
правило аддитивности Неймана-Коппа :

$$C_m = x_1 C_{m1} + x_2 C_{m2}$$

где x_1 и x_2 – молярные доли компонентов в соединении или фаз в гетерогенном сплаве;

Пример:

$$C(\text{Fe}_3\text{C}) = 3C(\text{Fe}) + 1C(\text{C}) = 3 \cdot 6,03 + 1 \cdot 7,2 = 25,3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$$

Для теплоемкости интерметаллидов при $T > \theta$
погрешность не более 6%

При $T < \theta$ наблюдаются значительные отступления от правила Неймана-Коппа из-за неаддитивности $\gamma_{\text{эл}}$.

Расчет теплоемкости гетерогенной системы

$$C_{уд} = q_1 C_{уд1} + q_2 C_{уд2}$$

где q_1 и q_2 – массовые доли.

Пример: Латунь Л80 (80%Cu+20%Zn)

$$C_{уд}(\text{Cu})=0,0909 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K});$$

$$C_{уд}(\text{Zn})=0,0918 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K})$$
$$C_{уд}(\text{Л80})=0,8\cdot 0,0909+0,2\cdot 0,0918=0,0911 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K})$$

$$C_{уд}(\text{эксперимент Л80})=0,0929 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K})$$

$$\Delta C=0,0018 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K}) \text{ или } \Delta C/C_{уд}^{\text{эксперимент}} \approx 2\%$$

При $T < \theta$ наблюдаются значительные отступления от правила Неймана-Коппа из-за неаддитивности $\gamma_{эл}$.

Примеры расчета для У8

$$C_{уд} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{1}{m} = \frac{dH_1 + dH_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{C_1 m_1 dT + C_2 m_2 dT}{(m_1 + m_2) dT} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} C_1 +$$

$$+ \frac{m_2}{m_1 + m_2} C_2 = p_1 C_1 + p_2 C_2$$

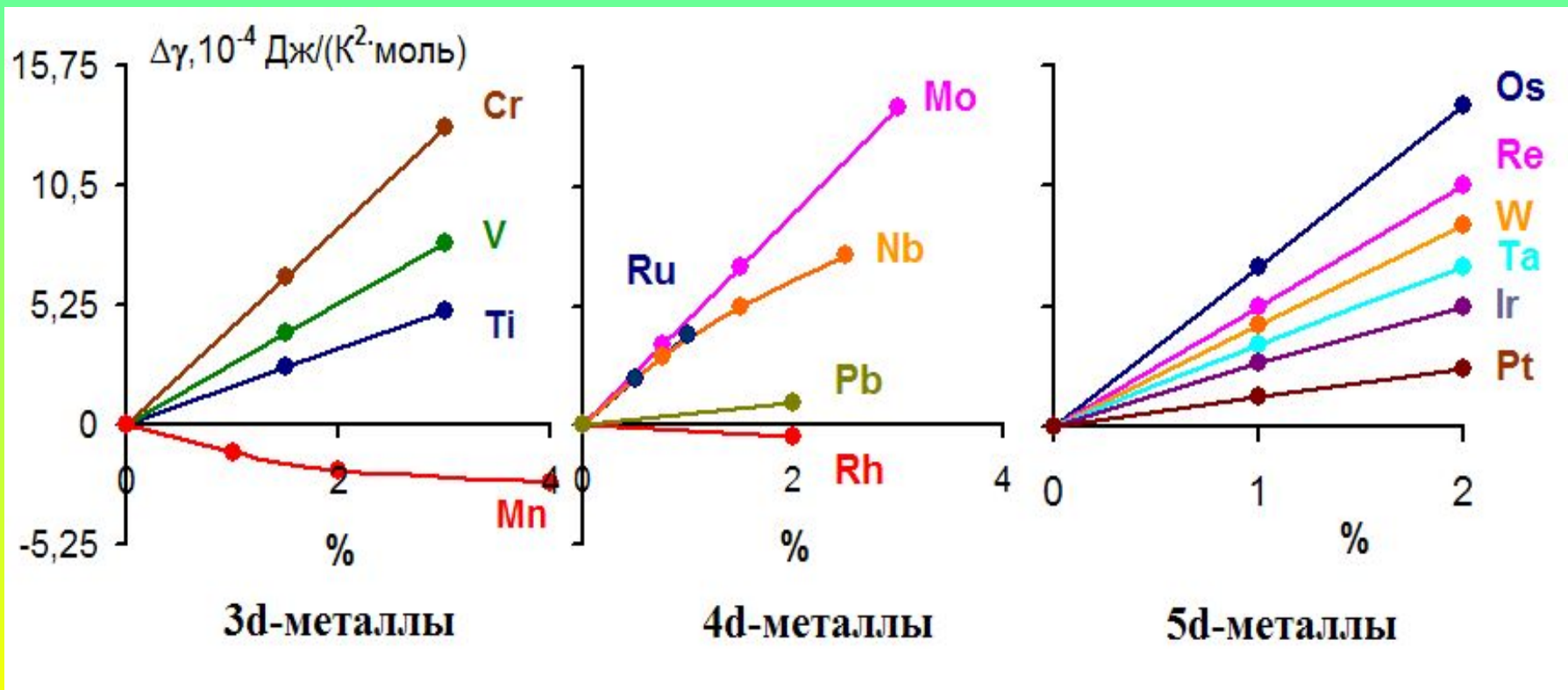
| | C_m , кал/(моль·К) | М |
|-------------------|-------------------------|-----|
| α -Fe | 6,03 | 56 |
| Fe ₃ C | 25,3 | 180 |

$$C_{уд} = \left[\frac{6,67 - 0,8}{6,67 - 0,006} \cdot \frac{6,03}{56} + \frac{0,8 - 0,006}{6,67 - 0,006} \cdot \frac{25,3}{180} \right] \cdot 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \approx 0,4663 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$$

$$C_{уд}^{\text{экспер}} = 0,4680 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \quad \text{Ошибка} \quad \frac{\Delta C}{C_{\text{экспер}}} \cdot 100\% \approx 0,4\%$$

Образование твердых растворов Ni

При малых концентрациях (слабые растворы) наблюдается линейная зависимость и правило Неймана-Коппа хорошо выполняется (кроме низких температур – квантовые эффекты, и высоких температур – электронная составляющая теплоемкости).



Электронная теплоемкость твердых растворов

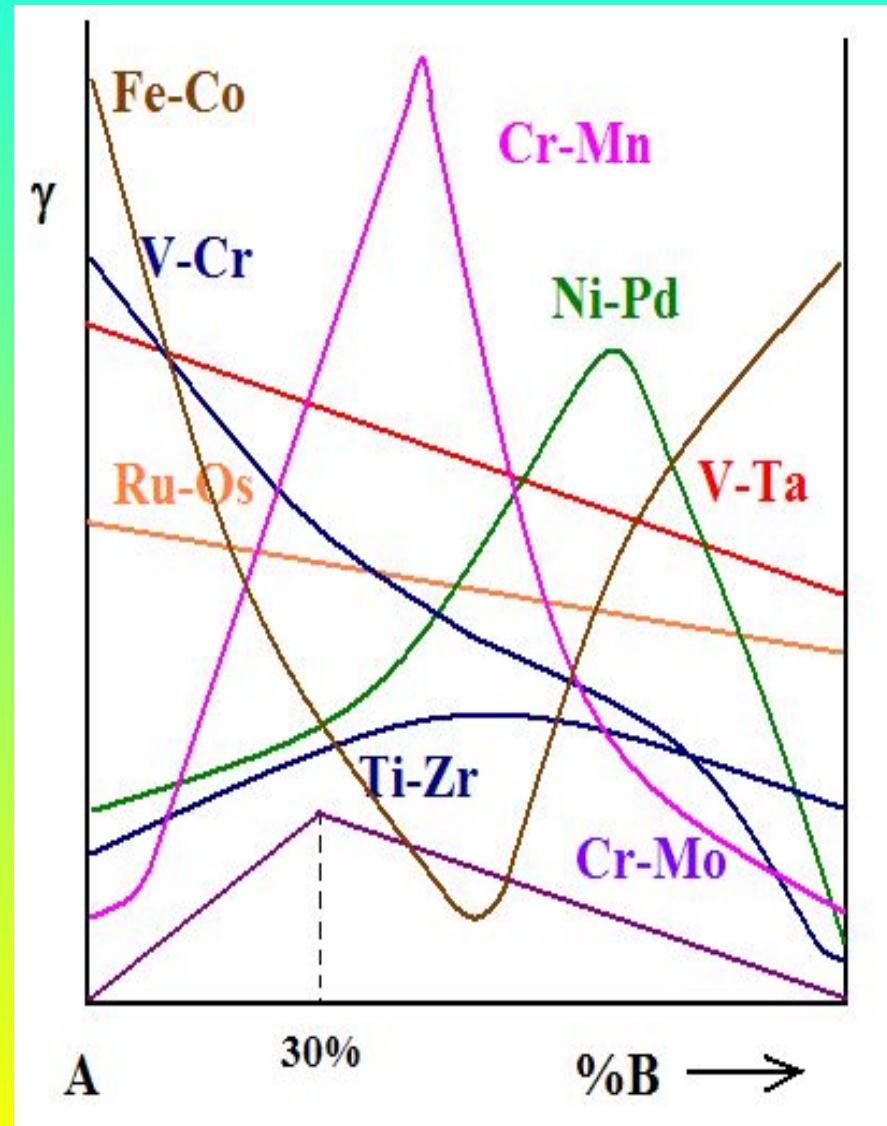
При легировании изменяются N и $N(\epsilon)$, поэтому γ может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Пример:

$$\gamma(\text{Nb}) = 81,9 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$

$$\gamma(\text{Sn}) = 18,7 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$

$$\gamma(\text{Nb}_3\text{Sn}) = 546 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$



Лекция 4. час 2.

2.4. Зависимость теплоемкости от размеров структурных составляющих материалов.

Теплоемкость сплавов в кристаллическом, микрокристаллическом и нанокристаллическом состоянии. Тепловые свойства наноматериалов: теплоемкость ультрадисперсных материалов, изменение температуры Дебая в ультрадисперсных средах.

Теплоемкость наноматериалов

- Теплоемкость наноматериалов отличается от теплоемкости массивного материала такого же химического и фазового состава.

Причины:

| | | |
|------|---------------|----------|
| роль | поверхностных | явлений |
| роль | квантовых | эффектов |

Влияние размера дисперсных частиц на спектр колебаний решетки

- В ультрадисперсных системах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенного размера частицы d . В связи с этим кроме верхнего ограничения по частоте – дебаевской частотой ω_d – спектр частот ограничен и снизу – минимальной частотой $\omega_{\min} \sim 1/d$

$$\int_{\omega_{\min}}^{\omega_d} g(\omega) d\omega = 3N$$

- Для малых частиц прямоугольной формы

$$g(\omega) = a_1 V \omega^2 + a_2 S \omega + a_3 L$$

где V – объем, S – площадь, L – длина ребра частицы, a_1, a_2, a_3 - константы

Зависимость теплоемкости от параметров частиц

- Теплоемкость крупнокристаллического тела объемом V по Дебаю при $T \ll \theta$ $C_V = bVT^3$
- Теплоемкость дисперсных прямоугольных частиц $C_V(r) = b_1VT^3 + b_2ST^2 + b_3LT$
- **Вывод** – теплоемкость дисперсных частиц при $T \ll \theta$ выше теплоемкости массивного тела из-за вклада в теплоемкость поверхности частицы (параметры S и L).

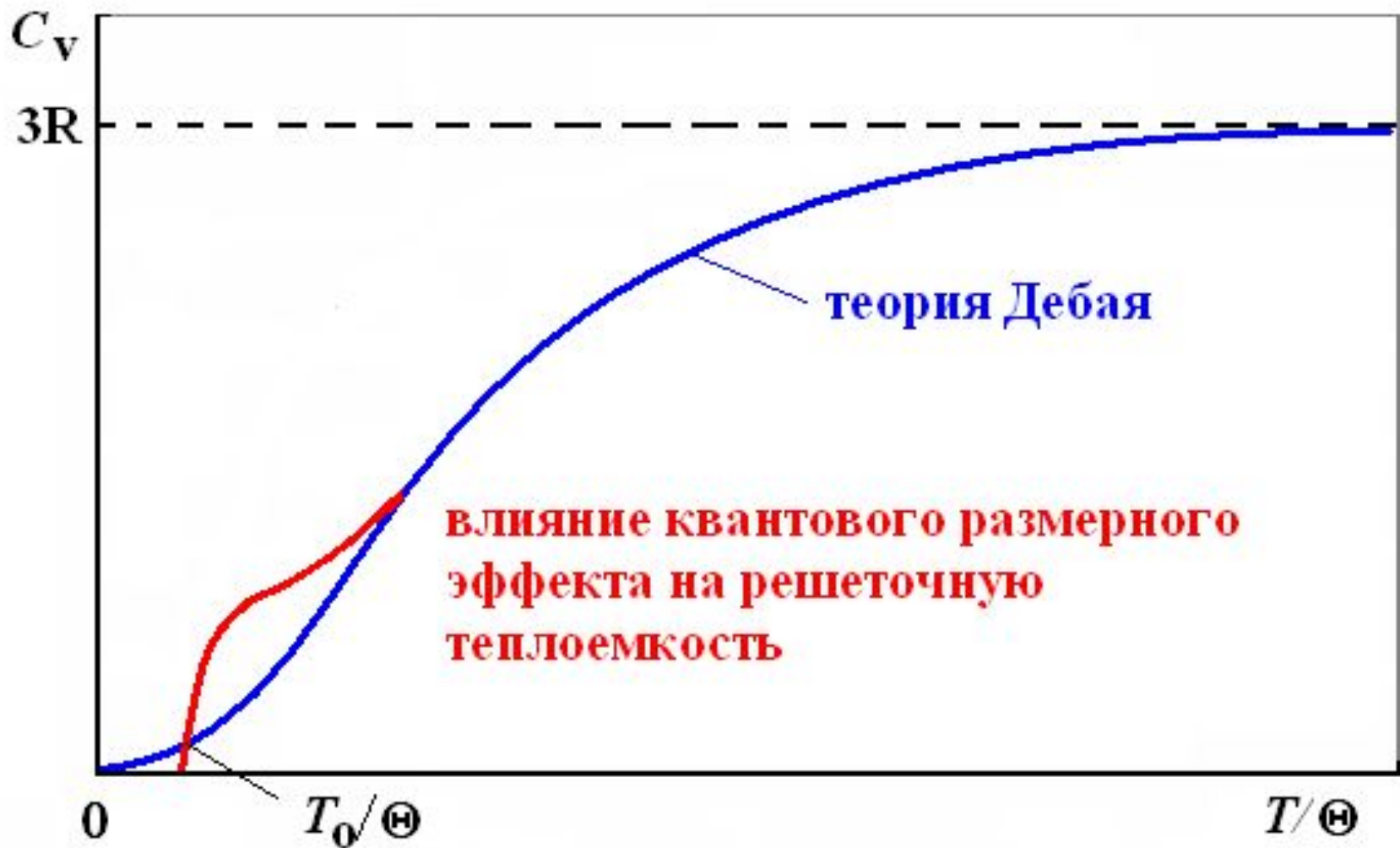
Квантовый подход к определению влияния размера частицы

- В квантовом приближении для сферической частицы радиусом r общее число колебаний

$$N = \frac{2}{9\pi} r^3 k_{\text{д}}^3 + \frac{1}{4} r^2 k_{\text{д}}^2 + \frac{2}{3\pi} r k_{\text{д}}$$

- где $k_{\text{д}}$ – волновой вектор, соответствующий максимальной частоте колебаний $C_V(r) = C_V + \frac{k_1 T^2}{r} + \frac{k_2 T}{r^2}$
- При росте частицы ($r \rightarrow \infty$) второй и третий члены (поверхностный и линейный вклады) обращаются в нули.
- При $T \rightarrow \infty$ теплоемкость наноматериала убывает быстрее, чем теплоемкость крупнокристаллического материала, поэтому $\Delta C = C_V(r) - C_V < 0$

Температурная зависимость теплоемкости наноматериалов



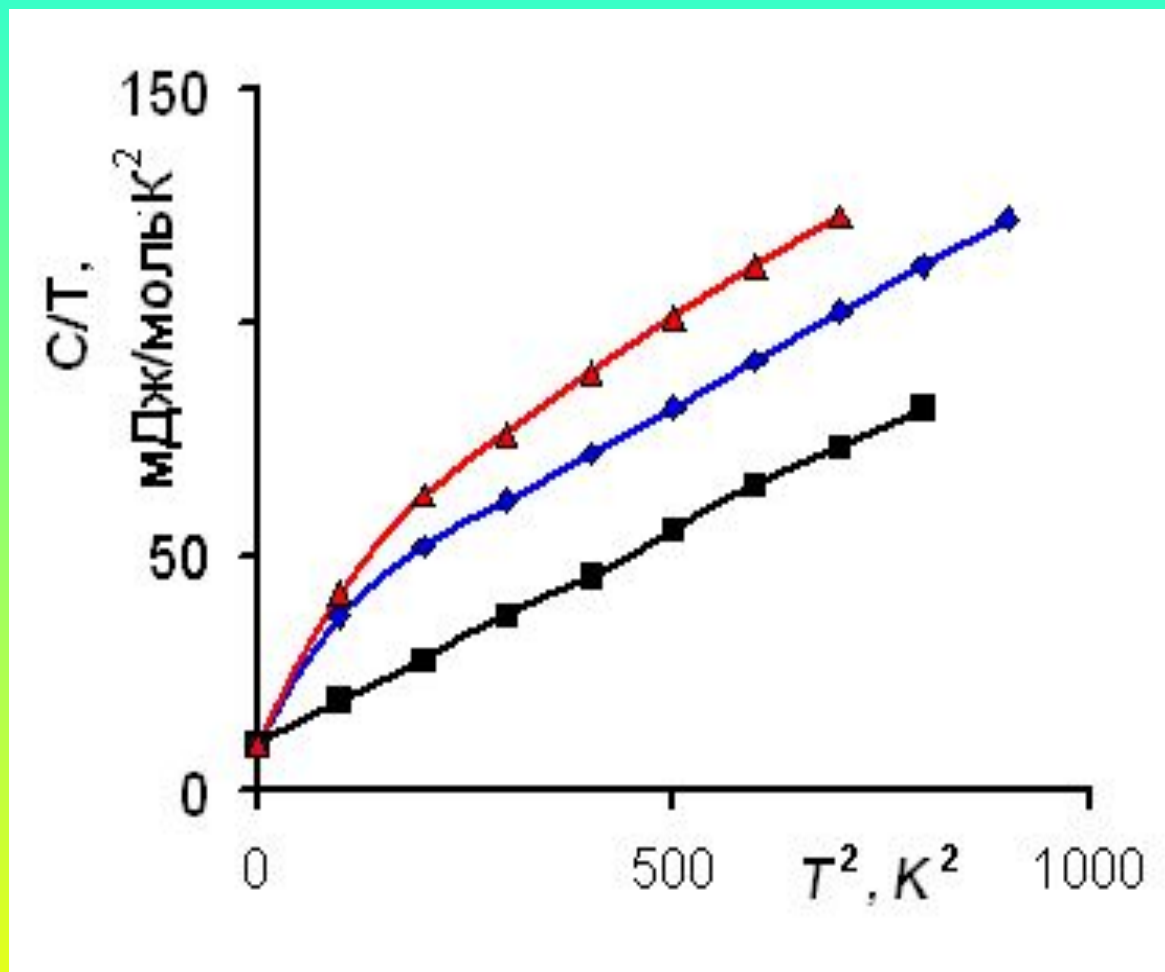
Экспериментальные данные

- Для наночастиц серебра $T_0 \approx 0,7$ К
- Теплоемкость наночастиц свинца ($d=2,2$ нм; 3,7 и 6,6 нм) и индия ($d=2,2$ нм) при $T < 10$ К – на 25-75 % больше теплоемкости крупнокристаллических металлов
- Для наночастиц Ni ($d=22$ нм) $C_v(r)/C_v \approx 2$ при 300-800 К
- Теплоемкость наночастиц меди в 1,2-2 раза выше до 450 К, чем для «массивной» меди. При $T < 20$ К

$$C(T) = aT + bT^2 + cT^3$$

| Материал | a , мДж/К ² моль | b , мДж/К ³ моль | c , мДж/К ⁴ моль |
|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Массивный | 0,68 | 0,01 | 0,051 |
| Частицы, $d=50$ нм | 1,3 | 0,32 | 0,066 |

Температурная зависимость теплоемкости Pd



- - массивный Pd;
- ◆ - частицы $d=6,6$ нм;
- ▲ - частицы $d=3,0$ нм

Теплоемкость при постоянном давлении материалов в разном структурном состоянии

| Материал | Размер нанозерен, нм | $C_p, \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ | | |
|-------------------------------|----------------------|--|--------------------|---------------------------|
| | | Нано- | Аморфный массивный | Кристаллический массивный |
| Pd | 6 | 37 | 27 | 25 |
| Cu | 8 | 26 | - | 24 |
| Ru | 15 | 28 | - | 23 |
| $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ | 6 | 23,4 | 23,4 | 23,2 |
| Sc | 10 | 24,5 | 24,7 | 24,1 |

Влияние дисперсности материала на температуру Дебая

- Соотношение между температурами Дебая массивного Θ и ультрадисперсного материалов $T_{\text{д}}$

где k – волновой вектор,
 $\frac{T_{\text{д}}}{\Theta} \approx 1 - \frac{3\pi}{8rk}$, размер ультрадисперсных частиц

- **Вывод:** чем меньше размер частиц, тем больше их температура Дебая отличается от таковой для массивного материала.

Изменение относительной температуры T_D / Θ Дебая от размера частиц

| Me | Ag | Al | Au | | | In | Pb | | | | Pd | V | | |
|----------------------|-------------------|-------------------|------|------|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| d, нм | 10 - 20 | 15 - 20 | 1,0 | 2,0 | 10 | 2,2 | 2,2 | 3,7 | 6,0 | 20 | 3,0 | 6,6 | 3,8 | 6,5 |
| $\frac{T_D}{\Theta}$ | 0,75 - 0,83 | 0,50 - 0,67 | 0,69 | 0,92 | 0,995 | 0,8 | 0,87 | 0,90 | 0,92 | 0,94 | 0,89 | 0,89 | 0,83 | 0,89 |