

Тепловые флуктуации и связь теплоёмкости с равновесным давлением паров молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов на примере трис-ацетилацетоната иридия

В.Н. Наумов, М.А. Беспятов, Т.М. Кузин, А.Е. Мусихин, Н.Б. Морозова

На основе соотношения, связывающего тепловые флуктуации энергии $\Delta E_{fluc}(T)$ макроскопической системы с её теплоёмкостью, получена новая термодинамическая функция, которая определяет кинетическую энергию системы $\Delta E_{kin}(T)$, обусловленную тепловыми флуктуациями $\Delta E_{fluc}(T)$. Рассмотрено влияние кинетической энергии тепловых флуктуаций на зависимость энтальпии сублимации от температуры. Вычислена энергия связи кристаллической решётки и изменение с температурой энтальпии сублимации для $Ir(C_5H_7O_2)_3$. Предлагается обобщённое уравнение Клапейрона – Клаузиуса, в котором учтена зависимость энтальпии сублимации от температуры. Это уравнение устанавливает связь между двумя экспериментально измеряемыми величинами – теплоёмкостью и давлением паров. Такая связь позволяет самосогласованно описывать эти характеристики и вычислять равновесное давление паров в широком интервале температур.

Ключевые слова: теплоёмкость, тепловые флуктуации энергии, кинетическая энергия тепловых флуктуаций, энергия связи кристаллической решётки, энтальпия сублимации, равновесное давление паров, бета-дикетонаты металлов.

1. Введение

Метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) в настоящее время является важным и перспективным инструментом современного материаловедения [1]. При организации этих процессов используются молекулярные кристаллы, молекулы которых должны быть устойчивы в газовой фазе и иметь высокое давление паров при достаточно низких температурах. Этими свойствами обладают молекулярные кристаллы класса бета-дикетонатов металлов. Бета-дикетонаты металлов широко используются в качестве прекурсоров в процессах осаждения металлических, окисных и сверхпроводящих покрытий из парогазовой фазы [2–4]. Метод MOCVD рассматривается в настоящее время как один из перспективных методов в будущих технологиях нанoeлектроники [5, 6]. Это обуславливает разносторонние исследования свойств этих объектов, включая термодинамические характеристики, знание которых необходимо для оптимизации технологических процессов осаждения.

Проведённые нами исследования термодинамических свойств молекулярных кристаллов класса бета-дикетонатов металлов [7–9] указывают на необходимость учёта тепловых флуктуаций энергии при рассмотрении характеристик устойчивости кристаллической решётки этих объектов.

Следует отметить, что со времени физического понимания броуновского движения [10] целый ряд наблюдаемых явлений нашёл объяснение в рамках существования квантовых или тепловых флуктуаций (т.е. отклонений от средних значений) различных термодинамических или макроскопических величин: голубой цвет неба, эффект Казимира, критическая опалесценция и др. В последние годы при изучении различных систем были обнаружены новые

эффекты и явления, порождённые существованием флуктуаций термодинамических величин [11–15].

В данной работе мы рассматриваем энергетическую природу тепловых флуктуаций в макроскопической системе и исследуем её влияние на температурное изменение энтальпии сублимации. Это рассмотрение позволило выявить взаимосвязь равновесного давления паров с теплоёмкостью в твёрдой фазе, которая иллюстрирована на примере молекулярного кристалла $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$.

2. Тепловые флуктуации энергии и теплоёмкость

Для системы, которая может быть макроскопической или микроскопической, находящейся в контакте с термостатом при температуре T , тепловые флуктуации энергии определяются выражением [16]:

$$\overline{\Delta E_{\text{fluc}}^2} = k_B T^2 \frac{d\bar{E}}{dT}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, \bar{E} – средняя энергия системы. Вывод формулы (1) из канонического распределения Гиббса сделан в предположении рассмотрения системы с фиксированным объёмом V . В этом случае собственное значение гамильтониана точно равно внутренней энергии, поэтому производная по температуре $d\bar{E}/dT$ в формуле (1) равна теплоёмкости при постоянном объёме C_V , что даёт для энергии тепловых флуктуаций выражение

$$\overline{\Delta E_{\text{fluc}}^2} = k_B T^2 C_V(T). \quad (2)$$

Соотношение (2), связывающее тепловые флуктуации энергии с теплоёмкостью, имеет общий характер – оно справедливо как для классических, так и для квантовых систем. Учёт квантового поведения отражается в температурной зависимости теплоёмкости $C_V(T)$. Из (2) следует, что, когда температура T равна нулю, тепловые флуктуации энергии также равны нулю.

3. Флуктуации энергии в макро- и микроскопических объёмах

В макроскопической системе с известной теплоёмкостью $C_V(T)$ флуктуации энергии определяются формулой (2). Рассмотрим какую-либо однородную макроскопическую систему, находящуюся в термодинамическом равновесии при температуре T и имеющую объём V (например, фононный газ в твёрдом теле, некоторого вещества с одним атомом в элементарной ячейке). Если увеличить объём V этой системы (объём твёрдого тела) в любое число раз, то во столько же раз увеличится её теплоёмкость и, в соответствии с формулой (2), флуктуации энергии. Увеличение объёма системы, очевидно, приводит к увеличению числа частиц (атомов или квазичастиц), при этом флуктуации энергии $\overline{\Delta E_{\text{fluc}}^2}$ увеличиваются пропорционально числу частиц, а среднеквадратичные флуктуации энергии ΔE_{fluc} изменяются пропорционально корню квадратному из числа частиц в системе. Уменьшение объёма системы приводит к уменьшению флуктуации энергии. Заметим, что в последнем случае уменьшение объёма системы ограничено, и это ограничение можно связать с некоторым микроскопическим объёмом V_m , при дальнейшем уменьшении которого нарушается однородность системы (например, система может стать двух- или более компонентной). Ясно, что при уменьшении размеров системы, когда её объём становится меньше объёма V_m , в котором располагается отдельный атом, необходимо будет учитывать существование других частиц – электронов, протонов и нейтронов, например. В случае молекулярного кристалла (молекула

которого может состоять из некоторого количества разных атомов), его нельзя будет рассматривать как однородную систему, т.е. систему, составленную из идентичных подсистем, так как объём одной такой подсистемы меньше объёма, в котором располагается отдельная молекула. Таким образом, рассматривая любую однородную систему, всегда можно указать некоторый минимальный микроскопический объём V_m , при уменьшении которого система перестаёт быть однородной. Далее мы будем использовать этот выделенный в системе объём.

Зафиксируем объём V_M макроскопической системы. Если выделить *мысленно* в этой системе некоторую малую часть (подсистему) объёмом V_m , то в нём (в объёме V_m) будут наблюдаться такие же значения флуктуаций энергии, которые даёт формула (2). Действительно, флуктуации энергии в системе определяются её объёмом и соответственно числом частиц, которые остаются во всей системе неизменными. Исходя из этого можно утверждать¹⁾, что в каждом малом умозрительно выделенном объёме V_m макроскопической системы V_M усреднённые по времени средние значения флуктуации энергии будут одинаковыми и будут определяться выражением (2). Из этого следует равенство

$$\overline{\Delta E_{\text{fluc}}^2(V_M)} = \overline{\Delta E_{\text{fluc}}^2(V_m)}. \quad (3)$$

Итак, мы отметили важное свойство тепловых флуктуаций энергии, которое будет использовано далее. Это свойство состоит в том, что в заданной равновесной макроскопической системе с фиксированным объёмом V_M формула (2) характеризует среднюю амплитуду отклонения внутренней энергии от своего среднего значения \bar{E} . При этом средняя амплитуда отклонения одинакова в любом умозрительно выделенном объёме V системы, когда $V_m \leq V \leq V_M$.

4. Кинетическая энергия тепловых флуктуаций системы

Выделим *умозрительно* в макроскопической системе, имеющей объём V_M , микроскопический объём V_m . Пусть объём V_m соответствует выбору минимально возможного объёма идентичных подсистем, из которых составлена система. В этом случае, очевидно, будет справедливо равенство:

$$\frac{V_M}{V_m} = N, \quad (4)$$

где N – число подсистем в системе. Определим среднее значение кинетической энергии в объёме V_m как значение, которое численно совпадает со средним значением флуктуаций энергии в этом объёме

$$\overline{\Delta E_{\text{kin}}^2(V_m)} \equiv \overline{\Delta E_{\text{fluc}}^2(V_m)}. \quad (5)$$

Новую величину ΔE_{kin} , которую мы вводим, можно также назвать, флуктуирующей частью внутренней энергии. Она численно совпадает с флуктуациями энергии ΔE_{fluc} только для объёма V_m . Учитывая, что флуктуации энергии в объёме V_m определяются по формуле (2), для средних значений кинетической энергии в объёме V_m будем иметь соотношение

$$\overline{\Delta E_{\text{kin}}^2(V_m)} = k_B T^2 C_V(T), \quad (6)$$

¹⁾ Это утверждение можно проиллюстрировать при рассмотрении простой, аналогичной картины. Пусть на участке моря, площадью S_M (например, сотни квадратных километров) волны в среднем характеризуются тремя баллами. Мысленно выделим из этого большого участка моря какой-либо маленький участок площадью S_m (например, один квадратный километр). Ясно, что на любом выделенном участке площадью S_m будут наблюдаться волны в три балла. При дальнейшем уменьшении площади участка S_m внутри него волны будут такие же.

где в правой части, как и в формуле (2), T – температура макроскопической системы, а $C_V(T)$ – её теплоёмкость. Суммарная кинетическая энергия всей системы объёмом V_M , обусловленная существованием тепловых флуктуаций, будет определяться из равенства:

$$\overline{\Delta E_{\text{kin}}^2(V_M)} = \overline{\Delta E_{\text{kin}}^2(V_m)} \frac{V_M}{V_m} = k_B T^2 C_V(T) \frac{V_M}{V_m}, \quad (7)$$

которое получено из равенства (6) с учётом (4) и (5). Итак, формула (6) определяет кинетическую энергию, отнесённую к одной подсистеме, объём которой V_m , а формула (7) характеризует кинетическую энергию системы с учётом всех входящих в неё подсистем. Другими словами, формула (7) характеризует сумму кинетических энергий (6), которые возникают за счёт флуктуаций при температуре T в каждом объёме V_m , общее число которых равно V_M/V_m .

Учитывая рассмотрение твёрдых тел, перепишем (7) следующим образом

$$\overline{\Delta E_{\text{kin}}^2(V_M)} = k_B^2 T^2 N_S C_{V(1)}(T) \frac{V_M}{V_m}. \quad (8)$$

Формула (8) получена из (7) заменой $C_V(T) = N_S k_B C_{V(1)}(T)$, где N_S – число всех степеней свободы в системе, а $C_{V(1)}(T)$ – усреднённая по всем степеням свободы безразмерная теплоёмкость, принимающая значения от нуля до единицы. Она характеризует среднюю вероятность заполнения одной степени свободы для выбранной температуры. При рассмотрении твёрдых тел значение $C_{V(1)}=1$ соответствует закону Дюлонга и Пти и реализуется при высоких температурах.

Если в качестве V_M выбрать величину, равную молярному объёму (размерность – $[\text{м}^3 \text{ моль}^{-1}]$), а V_m определить как объём (размерность – $[\text{м}^3]$), приходящийся на отдельную квазичастицу – фонон, то отношение V_M/V_m будет равно $3N_A$, где N_A – число Авогадро (размерность – $[1/\text{моль}]$). При этом число степеней свободы N_S будет равно $3N_A n$, где n – число атомов в молекуле (для обычных кристаллов $n=1$). Подставляя $V_M/V_m = 3N_A$ и $N_S = 3N_A n$ в формулу (6), получим

$$\overline{\Delta E_{\text{kin}}^2} = 9N_A^2 k_B^2 T^2 n C_{V(1)}(T). \quad (9)$$

Извлекая после этого квадратный корень из обеих частей и учитывая, что $3N_A k_B n C_{V(1)}$ есть теплоёмкость твёрдого тела при постоянном объёме $C_{V(\text{моль})}$, представленная на моль, а $k_B N_A = R$ – универсальная газовая постоянная, получим

$$\Delta E_{\text{kin}}(T) = 3RT \sqrt{\frac{C_{V(\text{моль})}(T)}{3R}},$$

или

$$\Delta E_{\text{kin}}(T) = T \sqrt{C_{V(\text{моль})}(T) 3R}. \quad (10)$$

Выражение (10) определяет кинетическую энергию тепловых флуктуаций системы (в данном случае твёрдого тела), для которой известна молярная теплоёмкость C_V при температуре T . Как видно из равенства (10), правая часть зависит только от термодинамических параметров системы, поэтому левую часть можно рассматривать как новую термодинамическую функцию. Эта новая функция (10) связана с существованием тепловых флуктуаций энергии в твёрдом теле.

Величина ΔE_{kin} является аддитивной термодинамической величиной, т.е. она пропорционально увеличивается или уменьшается при изменении размеров системы и соответственно

при изменении числа частиц, в то время как величина ΔE_{fluc} изменяется пропорционально квадратному корню из числа частиц системы. Сравнение поведения функций ΔE_{kin} и ΔE_{fluc} в зависимости от отношения $V_M/V_m = N$ показано на рис. 1. Из рисунка видно, что величины ΔE_{kin} и ΔE_{fluc} численно совпадают, когда $N = 1$, т.е. когда рассматриваемый объём V становится равным V_m . С увеличением объёма V и соответственно числа частиц N системы отношение $\Delta E_{\text{kin}}/\Delta E_{\text{fluc}}$ увеличивается пропорционально \sqrt{N} .

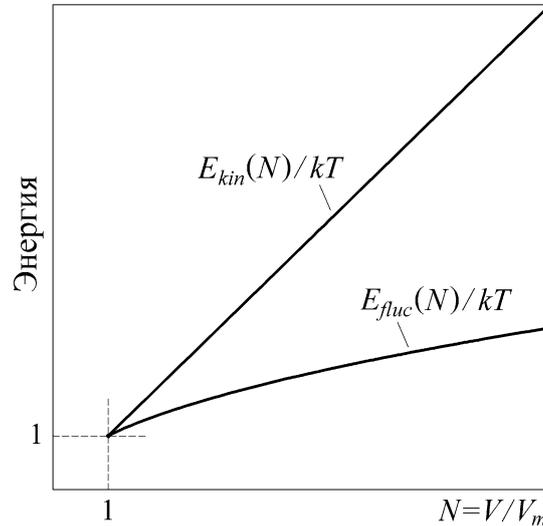


Рис. 1. Поведение ΔE_{kin} и ΔE_{fluc} в зависимости от размеров системы (числа частиц N). Энергия по оси ординат нормирована на величину $\Delta E_{\text{kin}}(V_m) \equiv \Delta E_{\text{fluc}}(V_m)$

При высоких температурах, когда квантовая статистика Бозе – Эйнштейна переходит в классическую статистику Больцмана, C_V приближается к $3R$. В этом случае из уравнения (10) получаем $\Delta E_{\text{kin}} = 3RT$. Это хорошо известный результат, связанный с энергетикой идеального газа. Учёт того, что энергия идеального газа полностью определяется именно кинетической энергией, а также точное совпадение величины $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ с энергией идеального газа при $T \rightarrow \infty$, делают обоснованным выбор названия этой величины – кинетическая энергия тепловых флуктуаций системы. Величину $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ можно также рассматривать как флуктуирующую часть внутренней энергии. Функция $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ даёт правильное асимптотическое поведение при $T \rightarrow \infty$ и при $T \rightarrow 0$. Можно полагать, что и в промежуточных температурах она правильно описывает поведение кинетической энергии, что должно отражаться в изменении теплоёмкости с температурой.

Итак, при получении $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ главное предположение, которое мы сделали, состоит в том, что флуктуации энергии в объёме V_m мы связали с кинетической энергией в этом объёме. Далее простые вычисления приводят к формуле (7), которая описывает кинетическую энергию всей системы.

Обсудим соображения, указывающие на реальность существования такой энергии в системе. Вполне правдоподобно полагать, что среднеквадратическое значение флуктуации энергии в микроскопическом объёме V_m можно рассматривать как кинетическую энергию в этом объёме. Такое отождествление этих энергий для объёма V_m , где располагается отдельный атом или молекула, физически обосновано тем, что воздействие аномальных значений энергий, которые возникают с соответствующей вероятностью в объёме V_m , могут приводить к неустойчивости молекулы (атома), когда энергия в этой ячейке (V_m) становится равной энергии связи. Просматривается вполне очевидная аналогия, связанная с проявлением воздействия молекул с большой энергией на движение взвешенных в растворе маленьких частиц, при броуновском движении [10]. Ясно, что эти аномальные энергии молекул по своей сути есть не что иное, как кинетическая энергия.

С физической точки зрения, представляется вполне очевидным, что энергия, связанная с флуктуациями, является кинетической. Здесь уместно вновь обратиться к физически анало-

гичной картине с волнами на море (смотри сноску ¹⁾ на стр. 39). Если средняя амплитуда волны на море (такая амплитуда всегда может быть выражена в энергетических единицах) везде одинакова (как и средняя амплитуда флуктуации энергии, см. выше), то кинетическая энергия, которую несут в себе волны, зависит от площади участка моря, для которого вычисляется эта энергия. С увеличением площади участка кинетическая энергия волн увеличивается (как и кинетическая энергия тепловых флуктуаций, см. (10)), при этом суммарная кинетическая энергия для большого участка моря может быть огромной, хотя средняя амплитуда волн, выраженная в энергиях, мала.

5. Кинетическая энергия тепловых флуктуаций и характеристики устойчивости кристалла

Исследования [9, 17] указывают на то, что кинетическая энергия тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T)$, определяемая соотношением (10), имеет значимую величину по сравнению с энтальпией сублимации ΔH_{sub} и может достигать в области существования твёрдой фазы ~20% от величины последней. Значимые величины $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ очевидно влияют на характеристики устойчивости кристаллической решётки. Далее мы рассмотрим учёт кинетической энергии тепловых флуктуаций на изменение энтальпии сублимаций с температурой для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Кроме того, будет рассмотрена взаимосвязь равновесного давления паров с теплоёмкостью при учёте температурного изменения энтальпии сублимаций $\Delta H_{\text{sub}}(T)$.

Энтальпии сублимации ΔH_{sub} для трис-бета-дикетоната иридия $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ представлены в работах [18–21]. Величины ΔH_{sub} были вычислены на основе экспериментальных данных о равновесном давлении паров, полученных разными методами в интервале температур 383–518 К. Эти результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Энтальпия сублимации ΔH_{sub} для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ [18–21], полученная из экспериментов по равновесному давлению паров $P(T)$ различными методами. В таблице: A, B – коэффициенты в уравнение $\ln P(T) = -(A/T) + B$; MCV – метод калиброванного объёма; T_1, T_2 – начальная и конечная температура измерений $P(T)$; n – число экспериментальных точек

Метод	A	B	ΔH_{sub} кДж моль ⁻¹	T_1, T_2 К	n	Ссылка
Кнудсен	15701	26.99	130.5	383–433	11	[19,20]
MCV	12218	18.85	101.6	387–513	38	[21]
MCV(1)	14916	25.12	124.0	387–459	19	[21]
MCV(2)	9092	12.47	75.6	469–513	19	[21]
Мембранный	10397	15.65	86.6	468–518	22	[18]

Как видно из таблицы, значения энтальпии сублимации для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, полученные разными методами, заметно отличаются. Температурная зависимость равновесного давления паров, измеренная в работах [18–21], представлена на рис. 2 в координатах $\ln P$ от $1/T$. Из рисунка видно, что результаты различных экспериментов достаточно хорошо согласуются между собой при их рассмотрении в широком интервале температур.

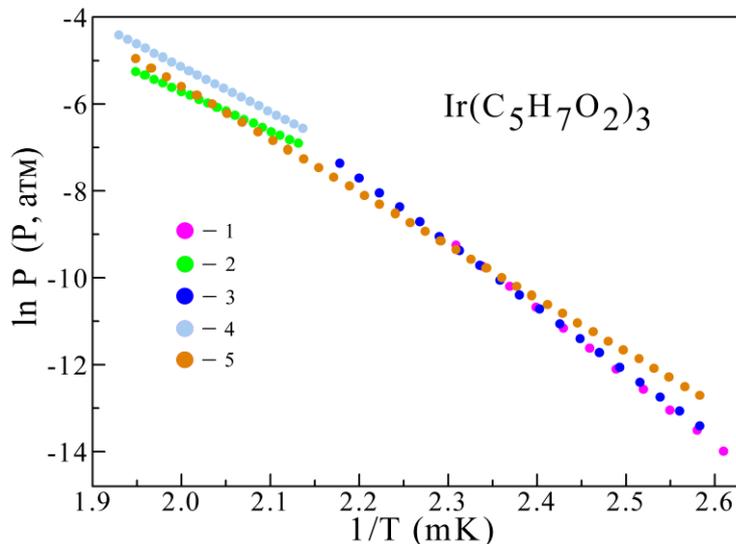


Рис.2. Зависимость равновесного давления паров P от температуры T в координатах $\ln P$ от $1/T$ триацетилацетоната иридия $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. 1– метод Кнудсена [19, 21]; 2 –метод калиброванного объёма (Method of Calibrated Volume – MCV) [21]; 3– метод MCV(1) [21]; 4 – Мембранный метод [18, 20]; 5– MCV(2) [21]

Для вычисления $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ во всей области существования твёрдой фазы мы использовали метод, предложенный в работе [22] для получения теплоёмкости при высоких температурах. Суть этого метода состоит в том, что экспериментально полученная теплоёмкость в широком низкотемпературном интервале описывается с помощью модельной плотности фоновых состояний $g(\omega)$. Метод [22] реализуется в два этапа. Вначале выбирается нулевое приближение для $g_0(\omega)$. Затем нулевое приближение для плотности фоновых состояний $g_0(\omega)$ уточняется посредством итерационного процесса, при котором осуществляется перераспределение по частотам колебательных мод нулевого приближения. Итерационный процесс вычисления плотности состояния $g(\omega)$ осуществляется последовательным нахождением параметров функций $g_1(\omega)$, $g_2(\omega)$ и т.д. на различных выделенных участках частотного спектра. При этом параметры функции $g_i(\omega)$ определяются таким образом, чтобы сумма вычисленных зависимостей $C_i(T)$ хорошо описывала поведение экспериментальной теплоёмкости в низкотемпературной области с точностью, которая соответствует погрешности её определения.

В качестве нулевого приближения в данной работе мы использовали функцию $g_0(\omega)$, которая соответствует белому шуму, т.е. $g_0(\omega)$ имеет одинаковую плотность мод во всём интервале частот вплоть до граничной. Граничная частота была оценена из данных о теплоёмкости методом [23] и после уточнения, в результате проведенного расчёта, составила 2110 К. В процессе расчёта было сделано 1338 итераций, которые последовательно уменьшали разницу между экспериментальной и рассчитанной теплоёмкостью. В итоге относительное среднеквадратичное отклонение составило $4.12 \cdot 10^{-5}$. Вычисленная плотность фоновых состояний $g(\omega)$ для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ приведена на рис. 3.

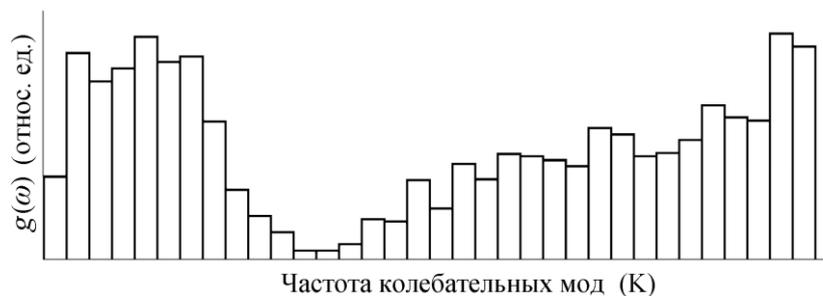


Рис. 3. Плотность фоновых состояний $g(\omega)$ для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Граничная частота – 2110 К, разрешение по частоте – 62 К

Полученная таким образом спектральная плотность $g(\omega)$ (рис. 3) использовалась для описания теплоёмкости $C_V(T)$ во всей области существования твёрдой фазы (до температуры плавления ~ 530 К, см. рис. 4). При этом теплоёмкость описывалась общим выражением в гармоническом приближении:

$$C(T) = \int_0^{\infty} g(\omega) \Psi(\omega, T) d\omega; \quad (11)$$

$$\Psi(\omega, T) = \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right)^2},$$

где Ψ – функция Эйнштейна, ω – частота фононов, \hbar – постоянная Планка, k_B – постоянная Больцмана. При этом предполагалось, что в интервале 318 – 530 К вещество не имеет фазовых переходов.

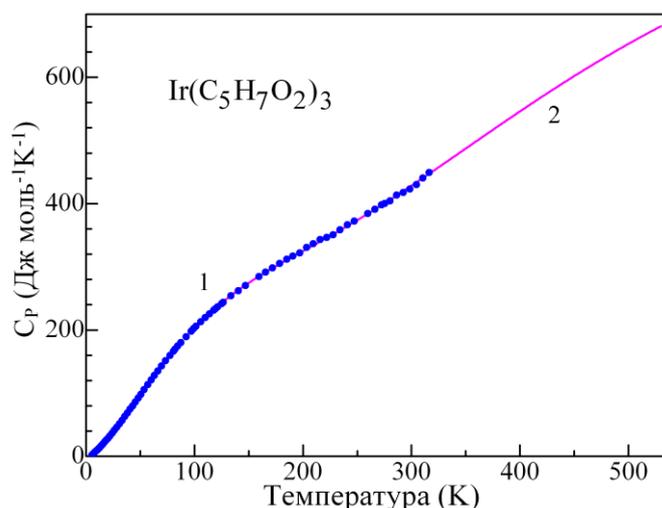


Рис. 4. Теплоёмкость $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ в интервале температур 5–530 К. 1 – экспериментальное значение теплоёмкости (5–318 К). 2 – рассчитанная теплоёмкость в интервале 318–530 К

Используя теплоёмкость $C_V(T)$ в интервале 5–530 К, по формуле (10) вычислена зависимость кинетической энергии тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, которая приведена на рис. 5.

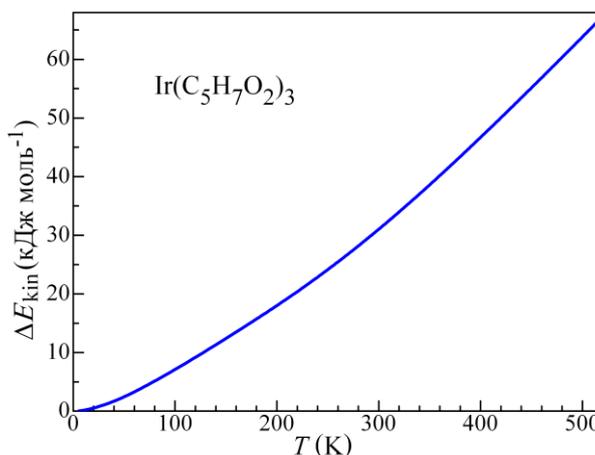


Рис. 5. Зависимость кинетической энергии тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ в интервале температур от 5 до 530 К

Следует обратить внимание, что кинетическая энергия тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ в окрестности 500 К составляет значительную величину по сравнению с характерными значениями энтальпии сублимации, которые приведены в табл. 1. Это обуславливает необходимость учитывать зависимость $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ для уточнения поведения энтальпии сублимации с температурой.

6. Зависимость энтальпии сублимации от температуры

Рассмотрим процесс, в котором участвуют тепловые флуктуации энергии при формировании равновесного давления паров над твёрдой фазой. Выделим на поверхности твёрдого тела малые участки, вблизи которых тепловые флуктуации энергии значительны и положительны. Такие флуктуации будут переводить часть молекул в газовую фазу. В то же время на участках поверхности твёрдого тела с отрицательными мгновенными значениями тепловых флуктуаций энергии будут оседать молекулы из газовой фазы. Очевидно, что в термодинамическом равновесии при температуре T , не равной нулю, в газовой фазе будет находиться определённое число молекул, создавая соответствующее равновесное давление паров. Данное рассмотрение указывает на то, что увеличение с температурой кинетической энергии тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ должно способствовать переходу молекул в газовую фазу и тем самым увеличивать их число. При этом увеличение $\Delta E_{\text{kin}}(T)$, как мы покажем далее, приводит к уменьшению энтальпии сублимации, то есть к уменьшению барьера для перехода молекул в газовую фазу, которой, собственно, и является величина $\Delta H_{\text{sub}}(T)$.

Напомним, что энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub}}(T)$ – это тепло, которое необходимо подать в кристалл, находящийся при температуре T , чтобы молекулы взлетели над кристаллом. Энергия связи E_{bind} молекул в кристалле, находящегося в рамках одного фазового состояния, есть, как известно, постоянная величина, и является одной из важнейшей характеристик основного состояния кристалла. Она определяется энергией, которая необходима для удаления молекул на бесконечное расстояние. Учитывая это, а также наличие в кристалле кинетической энергии тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T)$, среднее значение которой в зависимости от температуры описывается уравнением (10), энтальпия сублимации будет определяться из выражения

$$-E_{\text{bind}} = \Delta H_{\text{sub}}(T) + \Delta E_{\text{kin}}(T). \quad (12)$$

Формула (12) иллюстрирует то, что увеличение тепловых флуктуаций энергии при повышении температуры приводит к уменьшению энтальпии сублимации. Как отмечено выше, при температурах, не равных нулю, кинетическая энергия тепловых флуктуаций в кристалле имеет конечную величину, однако, при $T = 0$, $\Delta E_{\text{kin}} = 0$. Отсюда из равенства (12) получается соотношение

$$\Delta H_{\text{sub}}(0) = -E_{\text{bind}} \quad (13)$$

Таким образом, численное значение энтальпии сублимации при нуле температур равно энергии связи E_{bind} . Подставляя выражение (13) в (12), получим

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = \Delta H_{\text{sub}}(0) - \Delta E_{\text{kin}}(T). \quad (14)$$

Из (14) видно, что если для какой-либо температуры T_0 известна энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub}}(T_0)$ и кинетическая энергия тепловых флуктуаций $\Delta E_{\text{kin}}(T_0)$, то мы легко можем найти энтальпию сублимации при нуле температур $\Delta H_{\text{sub}}(0)$

$$\Delta H_{\text{sub}}(0) = \Delta H_{\text{sub}}(T_0) + \Delta E_{\text{kin}}(T_0). \quad (15)$$

После того как найдено значение $\Delta H_{\text{sub}}(0)$, зависимость энтальпии сублимации может быть вычислена из уравнения (14).

При нахождении энтальпии сублимации $\Delta H_{\text{sub}}(T_0)$ для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ мы использовали экспериментальные данные о равновесном давлении паров, приведённые в работах [18–21] (см. рис. 2). Все экспериментальные данные в координатах $\ln P$ от $1/T$ были аппроксимированы уравнением прямой, используя метод наименьших квадратов. При этом статистический вес каждой серии экспериментов считался одинаковым. Полученное значение тангенса угла наклона определяет величину $\Delta H_{\text{sub}}(T_0) = 110.35 \text{ кДж моль}^{-1}$, которую мы отнесли к середине интервала значений $1/T$ по оси абсцисс, что соответствует значению температуры $T_0 = 444.4 \text{ К}$. Далее, используя формулу (15) и значение $\Delta E_{\text{kin}}(T_0) = 54.18 \text{ кДж моль}^{-1}$, полученное по формуле (10), мы вычислили значение $\Delta H_{\text{sub}}(0) = 164.45 \text{ кДж моль}^{-1}$. Затем, используя уравнение (14), вычислена зависимость энтальпии сублимации от температуры для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ (рис. 6).

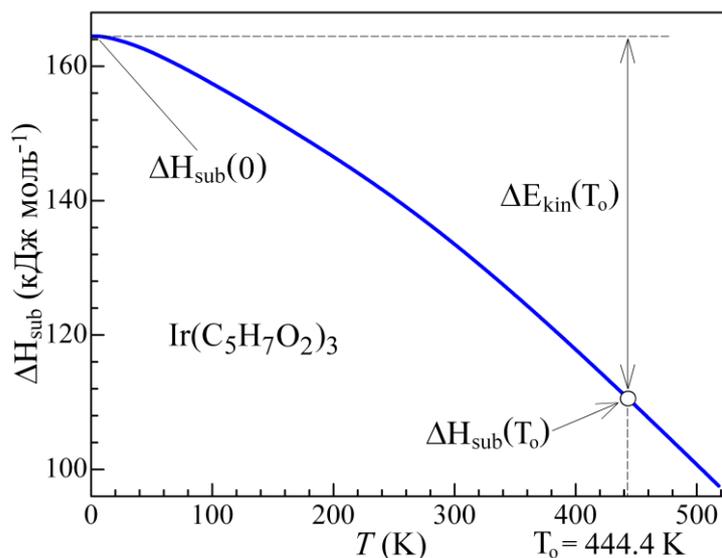


Рис. 6. Зависимость энтальпии сублимации ΔH_{sub} от температуры: $\Delta H_{\text{sub}}(T) = \Delta H_{\text{sub}}(0) - \Delta E_{\text{kin}}(T)$, где $\Delta H_{\text{sub}}(0) = \Delta H_{\text{sub}}(T_0) + \Delta E_{\text{kin}}(T_0) = 164.45 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta H_{\text{sub}}(T_0) = 110.35 \text{ кДж моль}^{-1}$; $\Delta E_{\text{kin}}(T_0) = 54.18 \text{ кДж моль}^{-1}$; $T_0 = 444.4 \text{ К}$

7. Связь теплоёмкости с равновесным давлением паров

Итак, с учётом кинетической энергии тепловых флуктуаций энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{sub}}(T)$ зависит от температуры (рис. 6). Уравнение Клапейрона – Клаузиуса в этом случае можно записать следующим образом:

$$\frac{P(T)}{P_1} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{sub}}(T)}{RT}\right) \quad (16)$$

или

$$\ln\left(\frac{P(T)}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{sub}}(T)}{R} \frac{1}{T}, \quad (17)$$

или

$$\frac{d \ln\left(\frac{P(T)}{P_1}\right)}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H_{\text{sub}}(T)}{R}, \quad (18)$$

где

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = \Delta H_{\text{sub}}(0) - \Delta E_{\text{kin}}(T); \quad \Delta E_{\text{kin}}(T) = T \sqrt{C_V(T) 3R}, \quad (19)$$

а P_1 – размерная величина, которая связана с выбором единиц измерения давления. Таким образом, уравнение (16, или 17, или 18) с учётом (19) связывает две экспериментально измеряемые величины: равновесное давление паров и теплоёмкость.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса в любом представленном выше виде (16, 17, 18) является точным, если газ, который сублимирует в объём V , имея давление $P(T)$, можно считать идеальным газом. Обсудим более подробно, какие факторы определяют неточность формул (16, 17, 18). Пусть при температуре $T=0$ некоторое твёрдое тело имеет внутри полость объёмом V , в которой давление $P=0$ (рис. 7, слева). При этом, очевидно, что $\Delta E_{kin}(0)=0$.

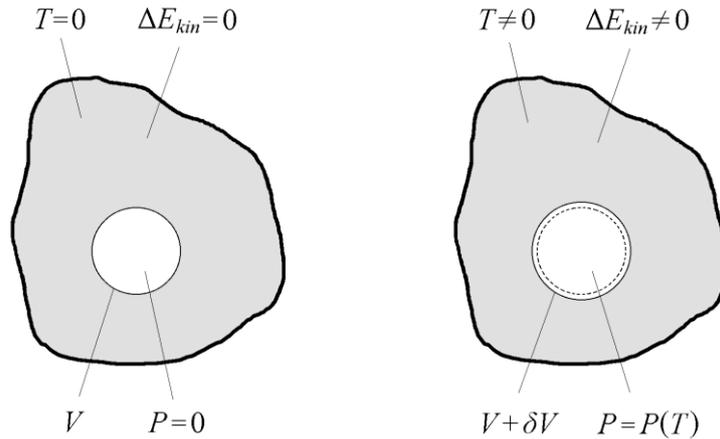


Рис. 7.

С повышением температуры T увеличиваются флуктуации энергии и соответственно величина $\Delta E_{kin}(T)$, создавая давление $P(T)$ в полости, объём которой становится равным $V+\delta V$ (рис. 7, справа). Величина $E_{bind} \equiv \Delta H_{sub}(0)$, а также величина $\Delta E_{kin}(T)$ являются исключительно характеристиками твёрдого тела, поэтому степень неидеальности газа, находящегося в равновесии с кристаллом, в полости, никак не влияет на статус формул (19) и соответственно на правую часть уравнения (18), которая остаётся точной на уровне экспериментальной погрешности её определения. Из приведённого рассмотрения видно, что имеется два фактора, которые могут определять неточность уравнения Клапейрона – Клаузиуса (18). Во-первых, это увеличение объёма V на величину δV за счет перехода молекул в газовую фазу с поверхности твёрдого тела. Во-вторых, за счёт возможного большого давления $P(T)$, при котором газ в полости нельзя рассматривать как идеальный. Изменение объёма газа на линии равновесия кристалл – газ пренебрежимо мало, это особенно – при рассмотрении не очень широкой окрестности некоторой выбранной температуры. В рамках данной работы мы изучаем процесс, в результате которого возникает равновесное давление паров над веществом в твёрдом состоянии. Давление в этом случае для всех твёрдых тел весьма мало и не вызывает необходимость учитывать неидеальность газа. Именно молекулярные кристаллы, сформированные ван-дер-ваальсовыми силами, менее устойчивы и, при прочих равных условиях, имеют достаточно высокое давление паров ниже температуры плавления. Однако и здесь оно не велико. Например, для рассматриваемого молекулярного кристалла $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ оно составляет менее 0.013 атмосферы (см. ниже, табл. 2).

Так как зависимость энтальпии сублимации от температуры $\Delta H_{sub}(T)$ известна, то уравнение (18) можно проинтегрировать. Это удобно сделать, вводя переменную $x = 1/T$:

$$\ln P(x) - \ln P_1 = -\frac{1}{R} \int_{x_s}^x \Delta H_{sub} \left(\frac{1}{x} \right) dx + \text{const} , \quad (20)$$

где x_s – ограничивает сверху область существования твердой фазы. После проведения численного интегрирования уравнения (20) справа мы получим функцию $\varphi(x)$ или $\varphi(1/T)$. Подставляя вместо интеграла функцию $\varphi(1/T)$, получим:

$$\ln P\left(\frac{1}{T}\right) - \ln P_1 = \varphi\left(\frac{1}{T}\right) - \varphi_1, \quad (21)$$

где φ_1 – неизвестная константа интегрирования. Однозначное соответствие энтальпии сублимации при её определении из равновесного давления паров (см. например, уравнение 16) предполагает возможность использовать произвольные единицы измерения давления. Это следует из того, что степень нарастания функции (т.е. ΔH_{sub}) не зависит от множителя перед этой функцией. Из этого следует, что величина $\ln P_1$ может принимать любые значения, в соответствии с произвольным выбором единиц измерения давления. Такое обстоятельство позволяет приравнять величины $\ln P_1$ и φ_1 , и сократить эти слагаемые в уравнение (21). После этого вместо (21) имеем:

$$\ln P\left(\frac{1}{T}\right) = \varphi\left(\frac{1}{T}\right). \quad (22)$$

В итоге мы получаем новое уравнение, связывающее две экспериментально измеряемые величины – равновесное давление паров и теплоёмкость.

Используя уравнение (22), была вычислена функция $\varphi(1/T)$ для $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ с учётом зависимости энтальпии сублимации от температуры $\Delta H_{\text{sub}}(T)$ (рис. 6). Результаты этих вычислений показаны на рис. 8 совместно с зависимостью $\ln P(1/T)$.

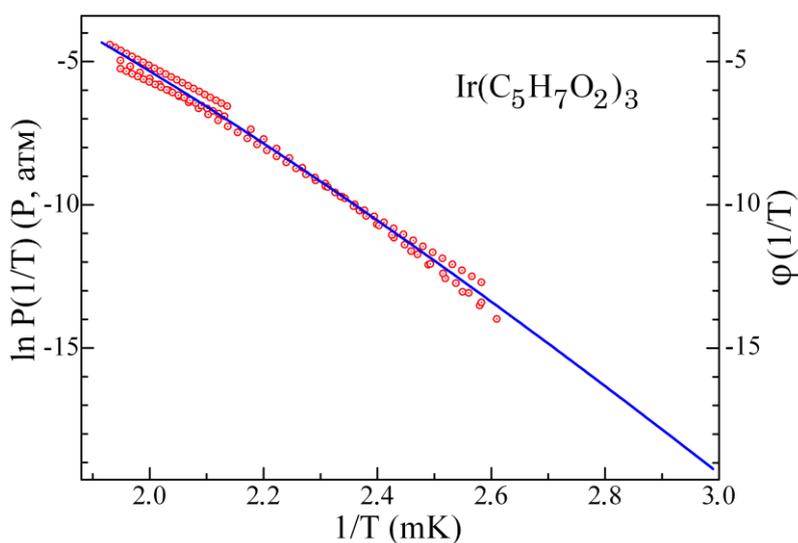


Рис. 8. Связь зависимости $\ln P(1/T)$, полученной из экспериментов по давлению паров (кружки), с функцией $\varphi(1/T)$, полученной из экспериментов по теплоёмкости (линия)

Из рисунка видно, что функция $\varphi(1/T)$ хорошо описывает экспериментальные данные по давлению паров в интервале 383 – 518 К. Это является убедительным свидетельством того, что уравнение (22) хорошо описывает экспериментальные данные по равновесному давлению паров, основываясь на экспериментальных данных о теплоёмкости вещества в твёрдой фазе, и тем самым устанавливает связь между этими характеристиками.

Мы использовали полученную нами функцию $\varphi(1/T)$ для вычисления $P(T)$ в широком интервале температур. Эти результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Давление паров в зависимости от температуры в интервале 330–520 К

T	P	T	P	T	P
К	мТорр	К	мТорр	К	мТорр
330	.003345	395	3.206	460	378.4
335	.006285	400	4.919	465	513.8
340	.01158	405	7.461	470	692.6
345	.02092	410	11.19	475	927.1
350	.03713	415	16.60	480	1232
355	.06475	420	24.38	485	1627
360	.1111	425	35.44	490	2135
365	.1874	430	51.04	495	2784
370	.3116	435	72.82	500	3609
375	.5103	440	102.9	505	4651
380	.8241	445	144.3	510	5961
385	1.312	450	200.6	515	7596
390	2.064	455	276.6	520	9629

8. Заключение

Рассмотрено общее соотношение, связывающее тепловые флуктуации энергии $\Delta E_{\text{fluc}}(T)$ макроскопической системы, находящейся в равновесии, с её теплоёмкостью. Получена новая термодинамическая функция, которая определяет кинетическую энергию системы $\Delta E_{\text{kin}}(T)$, связанную с тепловыми флуктуациями $\Delta E_{\text{fluc}}(T)$. Анализ поведения $\Delta E_{\text{kin}}(T)$ показывает, что при высоких температурах она точно совпадает с энергией идеального газа, это указывает на кинетическую природу величины $\Delta E_{\text{kin}}(T)$. На примере молекулярного кристалла $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ показано, что кинетическая энергия $\Delta E_{\text{kin}}(T)$, порождённая тепловыми флуктуациями, вносит значимый вклад при её сравнении с энтальпией сублимации ΔH_{sub} . Изменение с температурой кинетической энергии тепловых флуктуаций приводит к изменению с температурой энтальпии сублимации $\Delta H_{\text{sub}}(T)$, что указывает на физическую природу этого изменения. Предложена формула для вычисления энергии связи E_{bind} кристаллической решётки с учётом энергии $\Delta E_{\text{kin}}(T)$. Обобщение уравнения Клапейрона – Клаузиуса, в котором учитывается изменение энтальпии сублимации с температурой, позволяет связать теплоёмкость в твёрдом состоянии с равновесным давлением паров. Полученное уравнение, которое связывает теплоёмкость с равновесным давлением паров $P(T)$, даёт возможность описывать $P(T)$ в широком интервале температур, где отсутствуют экспериментальные данные.

Литература

1. *Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A.* Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors // *Russ. Chem. Rev.* 2000. V. 69. P. 1–34.
2. *Kaloyeros A.E., Fury M.A.* Chemical-vapor-deposition of copper for multilevel metallization // *Mater. Res. Soc. Bull.* 1993. V. 18. P. 22–29.
3. *Klein T.M., Niu D., Epling W.S., Li W., Maher D.M., Hobbs C.C., Hegde R.I., Baumvol I.J.R., Parsonsa G.N.* Evidence of aluminum silicate formation during chemical vapor deposition of amorphous Al_2O_3 thin films on Si(100) // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 4001–4003.
4. *Meng X.F., Pierce F.S., Wong K.M., Amos R.S., Xu C.H., Deaver B.S., Jr., Poon S.J.* Preparation and properties of in-situ YBaCuO films on Si substrates with buffer layers // *IEEE Trans. on Magn.* 1991. V. 27. P. 1638–1641.
5. *Kundu S., Pal A., Ghosh S.K., Nath S., Panigrahi S., Praharaj S., Pal T.* A new route to obtain shape-controlled gold nanoparticles from Au(III)- β -diketonates // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 5489–5491.
6. *Vital A., Angermann A., Dittmann R., Graule T., Topfer J.,* // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 1955.

7. *Naumov V.N., Bespyatov M.A.* Low-temperature thermodynamic properties of $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$: Connection of entropy with the molecule volume for tris-acetylacetonates of metals. // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. P. 885–888.
8. *Bespyatov M.A., Naumov V.N.* Universal Interaction of Thermodynamical and Structural Characteristics in Molecular Crystals of Metal β -Diketonates. // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. P. 46–51.
9. *Наумов В.Н., Беспятов М.А., Сергиенко К.В.* Термодинамические свойства бета-дикетонатов металлов: тепловые флуктуации энергии и устойчивость кристаллов бета-дикетонатов металлов. // *Теплофизика и аэромеханика*. 2009. Т. 16. С. 833–837.
10. *Эйнштейн А., Смолуховский М.* Броуновское движение. М. - Л., 1936. 607 С.
11. *Ovchinnikov Y.N., Varlatov A.A.* The effect of topological fluctuations on the heat capacity of superconductor // *Eur. Phys. J. B*. 2006 V. 49. P. 421–424.
12. *Cherevko A.G.* The scale for the size of critical clusters // *High Temperature*. 2007. V. 45. P. 575–577.
13. *Zhou Z.* Fluctuations and thermodynamics properties of the constant shear strain ensemble. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 8769–8774.
14. *Velazquez L., Curilef S.* A thermodynamic fluctuation relation for temperature and energy // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2009. V. 42. P. 095006–095025.
15. *Maryasov A.G., Cherevko A.G.* The sensitivity range for the nucleation process to temperature fluctuations from thermal radiation exchange of liquid critical clusters in a metastable vapor phase // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 13304–13308.
16. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука. 1976. 586 С.
17. *Наумов В.Н., Беспятов М.А., Кузин Т.М., Сергиенко К.В.* Тепловые флуктуации энергии и зависимость энтальпии сублимации от температуры молекулярных кристаллов бета-дикетонатов металлов. // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): Сборник трудов. Санкт-Петербург. 2013. С. 79–82.
18. *Исакова В.Г., Игуменов И.К., Земсков С.В.* // *Координац. химия*. 1985. Т. 11. № 10. С. 1377–1383.
19. *Morozova N.B., Semyannikov P.P., Sysoev S.V., Grankin V.M., Igumenov I.K.* Saturated vapor pressure of iridium(III) acetylacetonate. // *J. Therm. Analys. Calorim.* 2000. V. 60. P. 489–495.
20. *Isakova V.G., Baidina I.A., Morozova N.B., Igumenov I.K.* γ -Halogenated iridium(III) acetylacetonates. // *Polyhedron*. 2000. V. 19. P. 1097–1103.
21. *Morozova N.B., Zharkova G.I., Semyannikov P.P., Sysoev S.V., Igumenov I.K., Fedotova N.E., Gelfond N.V.* Vapor pressure of precursors for CVD on the base of platinum group metals. // *J. Phys. IV France*. 2001. V. 11. P. 609–616.
22. *Наумов В.Н., Тагаев А.Б., Мусихин А.Е.* Плотность фононных состояний твёрдых тел из экспериментальной теплоёмкости // *Вестник НГУ, Серия: Физика*. Новосибирск. 2012. Т. 7. В. 3. С. 102–113.
23. *Наумов В.Н., Тагаев А.Б.* Вычисление теплоёмкости и термодинамических функций сложных кристаллов из известного асимптотического поведения спектральной плотности фононных состояний // VI Всес. школа-семинар «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий»: Тез. докл. - Новосибирск. 1989. Ч. 2. С. 62–63.

*Статья поступила в редакцию 27.09.2013;
переработанный вариант — 11.06.2014*

Наумов Виктор Николаевич

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Лаборатории термодинамики неорганических материалов, ИНХ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3), тел. (383) 330 97 65, e-mail: vn@niic.nsc.ru

Беспятков Михаил Александрович

к.ф.-м.н., научный сотрудник Лаборатории термодинамики неорганических материалов, ИНХ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3), тел. (383) 330 97 65, e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Кузин Тимофей Михайлович

аспирант ИНХ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3), тел. (383) 330 97 65, e-mail: kuzin@niic.nsc.ru

Мусихин Анатолий Евгеньевич

аспирант ИНХ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3), тел. (383) 330 97 65, e-mail: anatoliy.musikhin@gmail.com

Морозова Наталья Борисовна

д.х.н., старший научный сотрудник, Лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений, 330 95 56, ИНХ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3), тел. (383) 330 95 56, e-mail: mor@niic.nsc.ru

Thermal fluctuations and connection of heat capacity with equilibrium vapors pressure of molecular crystals of beta-diketonates of metals and iridium tris-acetylacetonate as an example

V.N.Naumov, M.A.Bespyatov, T.M.Kuzin, A.E. Musikhin, N.B. Morozova

On the basis of a ratio, connecting thermal fluctuations of energy $\Delta E_{fluc}(T)$ of macroscopic system with heat capacity, the new thermodynamic function determining kinetic energy of system caused by thermal fluctuations is gained. Influence of kinetic energy $\Delta E_{kin}(T)$ of thermal fluctuations $\Delta E_{fluc}(T)$ on dependence of sublimation enthalpy from temperature is considered. The binding energy of a crystalline grid and change with temperature of sublimation enthalpy for $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ is calculated. Generalized Clausius-Clapeyron equation is provided in which dependence of sublimation enthalpy on temperature is considered. This equation establishes connection between two experimentally measured values - a heat capacity and pressure of vapors. Such connection allows to feature in coordination these performances and to calculate pressure balance of vapors in a wide interval of temperatures.

Keywords: heat capacity, thermal fluctuations of energy, binding energy of a crystalline grid, enthalpy of sublimation, pressure of equilibrium vapors, beta-diketonates of metals.