

Корреляция коэффициента теплового расширения и теплоемкости кристалла инертного газа: криптон

© В.Ю. Бодряков

Уральский государственный педагогический университет,
620151 Екатеринбург, Россия
e-mail: Bodryakov_VYu@e1.ru

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2014 г. В окончательной редакции 30 мая 2014 г.)

Проведено корреляционное исследование объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ и теплоемкости $C(T)$ кристаллического криптона. Показано, что корреляция $\alpha(C)$ имеет место не только в области низких температур, где она линейна и известна как закон Грюнейзена, но и в значительно более широком температурном диапазоне — вплоть до точки плавления криптона. Значительное отклонение зависимости $\alpha(C)$ от низкотемпературного линейного поведения происходит по достижении теплоемкостью классического предела $3R$ Дюлонга и Пти. Введено понятие и дана оценка температурной зависимости дифференциального параметра Грюнейзена криптона $\gamma' \sim (\partial\alpha/\partial C)$.

Введение

Как известно, в области низких температур коэффициент теплового расширения твердого тела (далее — объемный коэффициент теплового расширения (ОКТР) α) прямо пропорционален теплоемкости, так что зависимость $\alpha(C)$ линейна. Эту низкотемпературную корреляцию называют законом Грюнейзена. Автору, однако, неизвестны систематические исследования вопроса о том, как далеко по температуре простирается низкотемпературная линейная корреляция $\alpha(C)$ для твердых тел и чем ограничены ее пределы. Корректное решение этой проблемы, в частности, важно для получения количественно точных уравнений состояния твердых тел. Несмотря на многолетние исследования и определенные успехи в этой области, вполне удовлетворительного решения, позволяющего выйти на уровень фундаментальных обобщений, до сих пор не выработано. В контексте сказанного кристаллы инертных газов (Rare gas solids, RGS) рассматриваются как удобные модельные объекты. Экспериментальные и теоретические исследования теплофизических и др. свойств RGS, наиболее интенсивные в 60-х–70-х гг. прошлого столетия (см. обзоры [1,2]), продолжают до сих пор. Вместе с тем ряд базовых термодинамических свойств RGS изучен недостаточно. В частности, как видно далее, это относится к объемному коэффициенту теплового расширения $\alpha(T)$.

В настоящей работе, продолжающей развитие идей автора [3], представлены результаты изучения корреляционной зависимости $\alpha(C)$ твердого криптона (точка плавления $T_m \approx 115.8$ К) во всей области твердого состояния вещества, выходя далеко за известные пределы применимости низкотемпературного закона Грюнейзена. Корреляционную зависимость $\alpha(C)$ назовем обобщенно диаграммой Грюнейзена (Grüneisen plot, GP), а проведенный корреляционный анализ — GP-анализом. Цитируемые первоисточники, не претендуя на исчер-

пывающую полноту списка, дают вполне отчетливое представление о температурном поведении изученных свойств.

Результаты и обсуждение

Температурная зависимость молярной теплоемкости криптона $C(T)$ представлена на рис. 1. Данные из работ [1,2,4–7] по теплоемкости Кг (всего 6 наборов данных, около 290 точек) удовлетворительно согласуются между собой во всей области твердого состояния вплоть до точки плавления вещества. Ниже 20 К, однако, наблюдается повышенный разброс данных разных авторов, объясняемый, вероятно, методическими трудностями приготовления качественных кристаллических образцов и проведения низкотемпературных измерений. Сплошная (трендовая) линия на рис. 1 — результат статистического усреднения и сглаживания

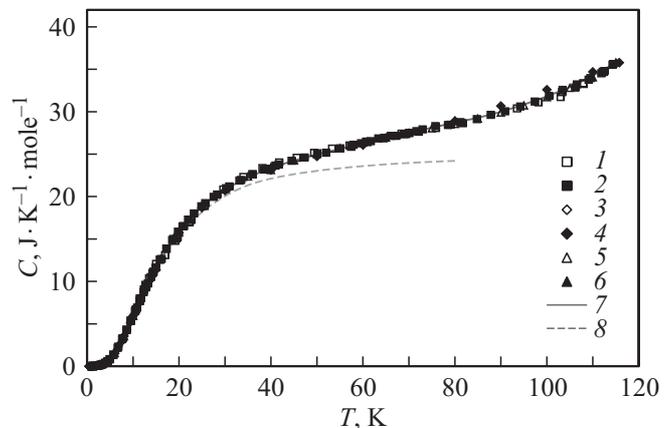


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $C(T)$ криптона в твердом состоянии. Символы — эмпирические данные: 1 — [4], 2 — [5], 3 — [6], 4 — [1], 5 — [2], 6 — [7]; 7 (сплошная линия) — тренд; 8 (штрих) — расчет теплоемкости $C_h(T)$ в гармоническом приближении.

данных $C(T)$ разных авторов. Из рис. 1 видно, что сглаженная температурная зависимость теплоемкости хорошо представляет эмпирические данные.

Как известно, в гармоническом (дебаевском) приближении температура Дебая $\theta = \theta_0$ не зависит от температуры, и молярная теплоемкость простого неметалла равна

$$C_h = 3RC_{VR}(\theta_0/T), \quad (1)$$

где $C_{VR}(z)$ — нормированная на единицу табулированная теплоемкость Дебая, термодинамическая постоянная $R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Построение корреляционной зависимости экспериментальной теплоемкости $C(T)$ от теплоемкости $C_h(T)$, вычисленной в гармоническом приближении, позволяет, с одной стороны, путем варьирования до наилучшего среднеквадратического приближения оценить величину θ_0 , с другой — оценить ширину температурного диапазона, в котором адекватно гармоническое приближение. Такой анализ может быть более мощным средством анализа, чем традиционный для криокристаллов анализ зависимости C/T^3 от T^2 [2], особенно в условиях повышения разброса данных разных авторов с понижением температуры. Проведенный в работе анализ корреляционной зависимости $C(C_h)$ показал, что она линейна с высоким уровнем линейной корреляции ($R^2 = 0.9997$) вплоть до $\sim 23 \text{ K}$. При более высоких температурах становятся заметными и нарастают с температурой ангармонические эффекты. Для твердого криптона получена оценка $\theta_0 = 63.5 \pm 0.5 \text{ K}$. Это меньше справочных калориметрических и ультразвуковых значений θ_0 (K) [2]: 71.7 ± 1.0 ; 71.9 ± 0.2 ; 73.3 ± 4.0 ; 72.57 ± 0.8 , но близко к приблизительно постоянному значению $\theta(T > 10 \text{ K})$, полученному из измерений теплоемкости [5]. Таким образом, вопрос о наличии и характере температурной зависимости температуры Дебая $\theta(T)$ вблизи нуля для Kг остается открытым.

Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения криптона $\alpha(T)$ представлена на рис. 2. Данные из работ [1,2,5,7–21] по ОКТР Kг (всего 18 наборов данных, более 300 точек) в целом находятся в разумном согласии между собой во всей области твердого состояния криокристалла, хотя и в заметно меньшей степени, чем данные по теплоемкости. Расхождения данных ОКТР становятся особенно заметными выше $\sim 80 \text{ K}$, где выделяются две внутренне согласованные между собой группы: данные [1,2,12,14–16] с большими значениями $\alpha(T)$ (upper data, UD) и данные [7,8,13,16,17,19] с меньшими значениями $\alpha(T)$ (lower data, LD). В работе [16] представлены как UD, так и LD. Убедительного объяснения причинам заметных систематических расхождений в величине ОКТР криптона так и не было найдено. В результате противоречивые сведения по тепловому расширению твердого криптона содержатся не только в оригинальных работах, но и „перекочевали“ в справочники [1,2,19]. Отметим, что аналогичная ситуация имеет место для

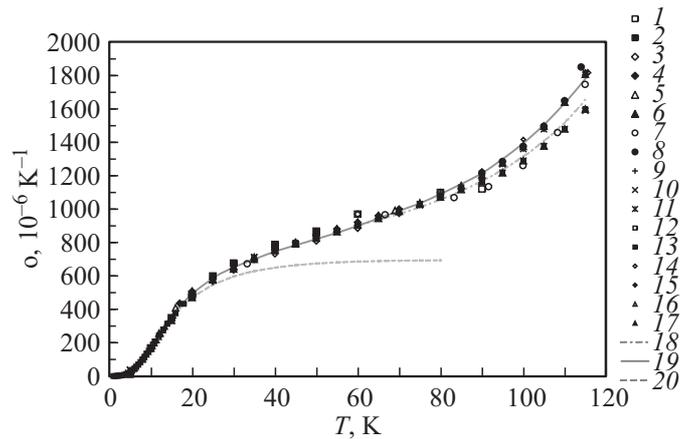


Рис. 2. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ криптона в твердом состоянии. Символы — эмпирические данные: 1 — [8], 2 — [5], 3 — [9], 4 — [10], 5 — [11], 6 — [12], 7 — [13], 8 — [14], 9 — [15], 10 — [16], 11 — [17], 12 — [18], 13 — [19], 14 — [1], 15 — [2], 16 — [20], 17 — [7], 18 — (штрихпунктир, теоретический расчет) — [21]; 19 — (сплошная линия) — тренд; 20 — (штрих) — расчет ОКТР $\alpha_h(T)$ в гармоническом приближении.

криокристаллического ксенона [22], и, как и в [22], в настоящей работе потребовалось проведение специального предварительного анализа для выявления достоверных значений ОКТР криптона; выбор сделан в пользу UD. Сплошная (трендовая) линия на рис. 2 — результат статистического усреднения и сглаживания данных $\alpha(T)$ разных авторов. Как видно из рисунков, сглаженная температурная зависимость ОКТР удовлетворительно представляет эмпирические данные $\alpha(T)$ во всей области твердого состояния криптона. Вместе с тем требуется современное экспериментальное уточнение данных по тепловому расширению Kг.

Как известно, в гармоническом, точнее квазигармоническом, приближении объемный коэффициент теплового расширения равен (см., например, [19])

$$\alpha_h = \frac{3R}{V} C_{VR}(\theta_0/T) \frac{1}{\theta_0} \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial P} \right)_T, \quad (2)$$

где в том же приближении молярный объем есть

$$V = V_0 + 3R \left[\frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left(\frac{\partial \theta_0}{\partial P} \right)_T, \quad (3)$$

$D(z = \theta_0/T)$ — нормированная на единицу табулированная функция Дебая, температура Дебая $\theta_0(P)$ не зависит от температуры, но является функцией давления. Анализ корреляционной зависимости $\alpha(\alpha_h)$ показал, что она линейна с довольно высоким уровнем линейной корреляции ($R^2 = 0.9984$) вплоть до $\sim 18 \text{ K}$; методом наименьших квадратов в качестве свободных параметров варьировались величины V_0 и $(\frac{\partial \theta_0}{\partial P})_T$, для них получены оценки $V_0 = 26.46 \pm 0.19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и $(\frac{\partial \theta_0}{\partial P})_T = (51.2 \pm 1.8) \cdot 10^{-9} \text{ K Pa}^{-1}$. Расчет по формуле (3)

вблизи нуля дает $V(T \rightarrow 0) = 26.94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, что в пределах указанной статистической погрешности согласуется со справочным значением $V(0) = 27.095 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [2].

Точность приведенных на рис. 1, 2 сглаженных значений $C(T)$ и $\alpha(T)$ может быть охарактеризована визуально — по степени соответствия расчетных линий эмпирическим данным [1,2,4–21] и количественно — по величине среднеквадратического отклонения (СКО) эмпирических точек от трендовых линий $C(T)$, $\alpha(T)$ в каждой температурной точке.

GP-диаграмма — корреляционная зависимость $\alpha(C)$, где усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости K_r берутся в соответствующих температурных точках, — представлена на рис. 3. Значения СКО для ОКТР и теплоемкости показаны на рис. 3 соответственно вертикальными и горизонтальными планками погрешностей. В области температур $0 < T \leq 50 \text{ K}$, для которой теплоемкость криптона $0 < C \leq 24.98 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, а ОКТР $0 < \alpha \leq 821 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, зависимость $\alpha(C)$ линейна с высоким уровнем корреляции ($R^2 = 0.9997$, $n = 29$ точек)

$$\alpha_{\text{lin}}(C) = (31.37 \pm 0.10)C, \quad (4)$$

где ОКТР выражен в единицах 10^{-6} K^{-1} , а теплоемкость — в $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. СКО точек $\alpha(C)$ от регрессионной прямой (4) составляет в „линейном“ диапазоне малую величину $\sigma \approx 7.01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В области достижения теплоемкостью K_r классического предела Дюлонга и Пти $3R \approx 24.94 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ наблюдается отчетливое, близкое к излому, изменение характера зависимости $\alpha(C)$: выше 50 K , т.е. при $C > 3R$, темп роста коэффициента теплового расширения значительно увеличивается и остается приблизительно одинаковым вплоть до плавления кристалла. Заметим, что температура излома зависимости $\alpha(C)$ приблизительно

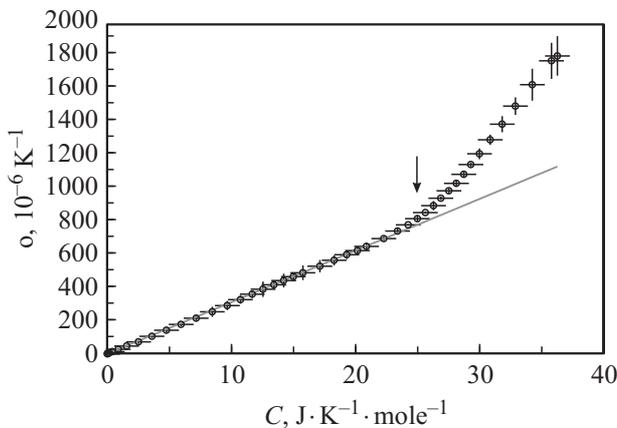


Рис. 3. GP-диаграмма — корреляционная зависимость $\alpha(C)$ для K_r . Символы — усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости; прямая линия — линейная регрессия $\alpha_{\text{lin}}(C)$ для низкотемпературных значений $\alpha(C)$. Стрелка маркирует классический предел $3R$ Дюлонга и Пти для теплоемкости.

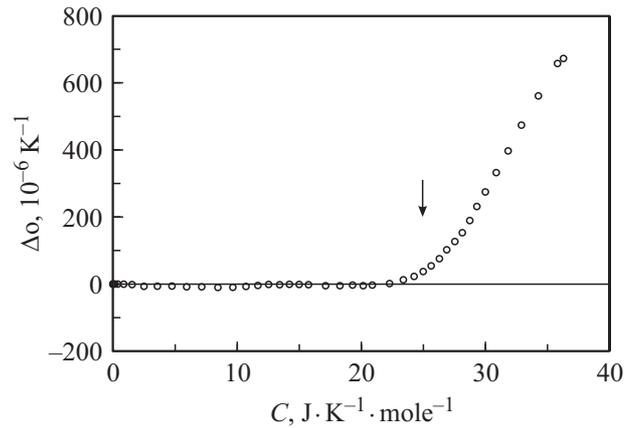


Рис. 4. То же, что рис. 3 для разности $\Delta\alpha(C) = \alpha(C) - \alpha_{\text{lin}}(C)$ для K_r .

соответствует температуре Дебая K_r при этой температуре $\theta(50 \text{ K}) \sim 55 \text{ K}$ [23].

Как хорошо видно из „разностной“ GP-диаграммы

$$\Delta\alpha(C) = \alpha(C) - \alpha_{\text{lin}}(C), \quad (5)$$

точки $\alpha(C)$ выше $C = 3R$ в целом хорошо (см. рис. 4) ложатся на некоторую гладкую растущую линию, близкую к прямой, определение точного вида которой, однако, нуждается в отдельном изучении. Представленные на рис. 3, 4 результаты можно интерпретировать как свидетельство почти строгого постоянства ниже точки излома „дифференциального“ параметра Грюнейзена

$$\gamma' = V_0 K_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial C} \right), \quad (6)$$

где принято $V(0) = 27.095 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и $K_0 = K(0) = 3.5 \text{ GPa}$ — низкотемпературные пределы молярного объема и модуля всестороннего сжатия K_r [2]. Выше $\sim 80 \text{ K}$ (за пределами зоны перехода) дифференциальный параметр Грюнейзена γ' также близок к постоянной и притом существенно большей величине (рис. 5). Для нахождения дифференциального параметра Грюнейзена γ' по формуле (6) применено (без последующего сглаживания) численное дифференцирование GP-зависимости $\alpha(C)$ [24]. Кусочно-линейная аппроксимация описанного поведения $\gamma'(T)$ дана на рис. 5 штриховой линией. Повышенный разброс точек кривой $\gamma'(T)$ обусловлен процедурой численного дифференцирования, обладающей, как известно, свойством усиливать погрешности исходной зависимости, особенно на концах промежутка дифференцирования.

Необычное поведение дифференциального параметра Грюнейзена γ' криптона противоречит традиционным представлениям о поведении параметра Грюнейзена $\gamma(T)$ в твердых телах, в том числе RGS [2]. Отметим, что описанный излом в корреляционной зависимости $\alpha(C)$ криптона при $\sim 50 \text{ K}$ не может быть объяснен влиянием ангармонических эффектов — в

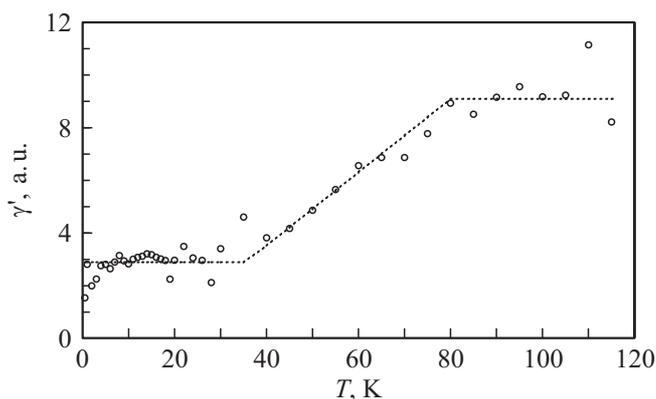


Рис. 5. Температурная зависимость дифференциального параметра Грюнгейзена $\gamma'(T)$ криптона в твердом состоянии. Штриховая линия — аппроксимация.

данном случае они становятся заметными при более низких температурах $\sim 18\text{--}23\text{ К}$, выше которых теплоемкость $C(T)$ и ОКТР $\alpha(T)$ начинают заметно превосходить соответствующие дебаевские величины (рис. 1, 2); однако никаких заметных особенностей в корреляционной GP-зависимости $\alpha(C)$ при этих температурах нет. Излом не может быть объяснен и вкладом термических вакансий, поскольку последний мог бы стать заметным в Кг лишь выше $\sim 0.7T_m \sim 80\text{ К}$. Следовательно, наблюдаемая при 50 К особенность в поведении корреляционной зависимости $\alpha(C)$ дает основание для предположения о наличии и „включении“ выше точки излома новых, ранее не изученных, механизмов формирования исследованных термодинамических свойств твердого криптона.

Заключение

Проведенный GP-анализ на примере кристаллического Кг свидетельствует вопреки традиционным воззрениям о вероятном существенном изменении механизма формирования температурных зависимостей ОКТР $\alpha(T)$ и/или теплоемкости $C(T)$ элемента выше $T \approx 50\text{ К} \sim \theta$, т.е. по достижении теплоемкостью вещества классического предела $3R$. Эта проблема, однако, требует специального глубокого теоретического исследования. Можно предположить, что потребуются изменения в традиционных моделях и интерпретациях уравнений состояния твердых тел. Отметим, что в настоящей работе для построения сглаживающих трендовых линий $C(T)$ и $\alpha(T)$ не использованы никакие модели этих термодинамических свойств именно с целью подчеркнуть объективный, немодельный характер основных результатов работы.

В заключение автор отмечает, что поведение GP-диаграмм, аналогичное представленному здесь для Кг, наблюдается и для других твердых тел; их рассмотрению будет посвящены дальнейшие работы.

Автор выражает глубокую признательность своему немецкому коллеге д-ру У. Кэблеру (U. Köbler) за полезные дискуссии, а также украинским коллегам В.Г. Манжелию и В.Г. Гаврилко за предоставление результатов оригинальных исследований RGS.

Список литературы

- [1] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, ГСССД, 1976. 620 с.
- [2] Rare gas solids / Ed. by M.L. Klein, J.A. Venables. London, N.Y., San Francisco: Academic Press, 1977. Vol. I. 382 p; Vol. II. 822 p.
- [3] Бодряков В.Ю. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 863–869.
- [4] Clusius K. // Z. Phys. Chem. B. 1936. Bd. 31. P. 459–474.
- [5] Beaumont R.H., Chihara H., Morrison J.A. // Proc. Phys. Soc. 1961. Vol 78. N. 6. P. 1462–1481.
- [6] Finegold L., Phillips N.E. // Phys. Rev. 1969. Vol. 177. N 3. P. 1383–1391.
- [7] Физические величины / Справ. изд. под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [8] Figgins B.F., Smith B.L. // Phil. Mag. 1960. Vol. 5. N 50. P. 186–188.
- [9] Eatwell A.J., Smith B.L. // Phil. Mag. 1961. Vol 6. N 63. P. 461–463.
- [10] Manzhelii V.G., Gavrilko V.G., Voitovich E.I. // Phys. Stat. Solid. B. 1966. Vol. 17. N 1. P. K139–K141.
- [11] Манжелий В.Г., Гаврилко В.Г., Войтович Е.И. // ФТТ. 1967. Т. 9. Вып. 5. С. 1483–1489.
- [12] Losee D.L., Simmons R.O. // Phys. Rev. 1968. Vol. 172. N 3. P. 944–957.
- [13] Гаврилко В.Г., Манжелий В.Г., Кучнев В.И., Толкачев А.М. // ФТТ. 1968. Т. 10. Вып. 10. С. 3182–3184.
- [14] Manzhelii V.G., Gavrilko V.G., Kuchnev V.I. // Phys. Stat. Solid. B. 1969. Vol. 34. N 1. P. K55–K57.
- [15] Coufal H.J., Veith R., Korpiun P., Luscher E. // J. Appl. Phys. 1970. Vol 41. N 13. P. 5082–5084.
- [16] Korpiun P., Coufal H.J. // Phys. Stat. Solid. A. 1971. Vol. 6. N 1. P. 187–199.
- [17] Wallace D.C. Thermodynamics of crystals. London, N.Y.: John Wiley & Sons, 1972. 475 p.
- [18] Tilford C.R., Swenson C.A. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. N 2. P. 719–732.
- [19] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- [20] Манжелий В.Г., Кособуцкая Е.А., Сумароков В.В., Александровский А.Н., Фрейман Ю.А., Попов В.А., Костантинов В.А. // ФНТ. 1986. Т. 12. N 2. С. 151–171.
- [21] Devlal K., Gupta B.R.K. // Pramana. 2007. Vol. 69. N 2. P. 307–312.
- [22] Бодряков В.Ю. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 101–108.
- [23] Gupta N.P., Gupta R.K. // Can. J. Phys. 1969. Vol. 47. N 6. P. 617–625.
- [24] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы. М.: Наука, 1970. 720 с.