

Об определении параметра Грюнайзена из экспериментальных данных

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag@dinet.ru

(Поступило в Редакцию 15 января 2010 г.)

Показано, что широко используемый метод вычисления параметра Грюнайзена (γ) твердого тела по экспериментальным данным коэффициента теплового расширения (α_p), модуля упругости (B_T), объема (V) и теплоемкости (C): $\gamma = \alpha_p B_T V / C$, справедлив только в том случае, когда температура Дебая (Θ) не изменяется с температурой (T). Показано, что если функция Θ имеет температурную зависимость, то данный метод становится не вполне корректным, особенно для квантовых кристаллов. Получено корректное выражение для вычисления параметра Грюнайзена и определены верхняя и нижняя грани, за которые функция $\gamma(T)$ не может заходить.

На современном этапе широко используется формула для вычисления параметра Грюнайзена (γ) твердого тела по экспериментальным данным коэффициента теплового расширения ($\alpha_p = [\partial \ln(V) / \partial T]_p$), модуля упругости ($B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$), объема (V) и изохорной теплоемкости (C), которую иногда называют законом Грюнайзена [1–3]:

$$\gamma = \alpha_p B_T V / C. \quad (1)$$

Однако недавно было экспериментально обнаружено нарушение данного закона Грюнайзена при низких температурах [3]: „Отклонение весьма ощутимо по величине, но трудно интерпретируемо“. Кроме того, как легко видеть из вывода соотношения (1), при его получении предполагается, что температура Дебая (Θ) не изменяется с температурой (T) [4]. Но будет ли справедлив закон Грюнайзена (1), если функция Θ имеет температурную зависимость? Ответу на этот вопрос и посвящена данная работа.

В традиционной теории Дебая предполагается, что величина Θ не зависит от температуры. Тогда выражения для свободной энергии (F_D), энтропии ($S_D = -(\partial F_D / \partial T)_V$) и изохорной теплоемкости ($C_D = -(\partial^2 F_D / \partial T^2)_V$) трехмерного молекулярного кристалла получаются в виде:

$$\begin{aligned} F_D^* &= F_D / (3N_A n_i k_b) \\ &= 3\Theta/8 + T \ln[1 - \exp(-\Theta/T)] - (T/3)\mathcal{D}_3(\Theta/T), \\ S_D^* &= S_D / (3N_A n_i k_b) \\ &= -\ln[1 - \exp(-\Theta/T)] + (4/3)\mathcal{D}_3(\Theta/T), \\ C_D^* &= C_D / (3N_A n_i k_b) \\ &= 4\mathcal{D}_3(\Theta/T) - 3(\Theta/T) / [\exp(\Theta/T) - 1]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь N_A — число Авогадро, n_i — число ионов в молекуле, k_b — постоянная Больцмана, $\mathcal{D}_3(x)$ — функция

Дебая, имеющая вид [2]:

$$\mathcal{D}_3(x) = (3/x^3) \int_0^x \{t^3 / [\exp(t) - 1]\} dt.$$

Вместе с тем у многих веществ обнаруживается зависимость параметра Θ от температуры. Если принять во внимание наличие такой зависимости, то выражения для энтропии и изохорной теплоемкости будут содержать производные от функции $\Theta(T)$ и будут иметь вид [4]:

$$\begin{aligned} S^* &= S / (3N_A n_i k_b) \\ &= S_D^* - [(3/8) + (T/\Theta)\mathcal{D}_3(\Theta/T)](\partial \Theta / \partial T)_V, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} C^* &= C / (3N_A n_i k_b) \\ &= C_D^* [1 - (T/\Theta)(\partial \Theta / \partial T)_V]^2 \\ &\quad - [(3/8) + (T/\Theta)\mathcal{D}_3(\Theta/T)]T(\partial^2 \Theta / \partial T^2)_V = C_D^* L_c. \end{aligned} \quad (4)$$

Произведение $\alpha_p B_T V$ легко найти из выражения (3) обычным методом

$$\begin{aligned} \alpha_p B_T V &= -V(\partial^2 F / \partial T \partial V) = V(\partial S / \partial V)_T \\ &= 3N_A n_i k_b V (\partial S^* / \partial V)_T. \end{aligned}$$

Таким образом, можно получить выражение

$$\gamma = (V/C^*)(\partial S^* / \partial V)_T = (\gamma_D C_D^* - L_\alpha) / C_D^* L_c, \quad (5)$$

где $\gamma_D = (V/C_D^*)(\partial S_D^* / \partial V)_T$ — параметр Грюнайзена для дебаевской модели твердого тела с не зависящей от температуры величиной Θ :

$$\begin{aligned} L_\alpha &= [(3/8) + (T/\Theta)\mathcal{D}_3(\Theta/T)]V(\partial^2 \Theta / \partial T \partial V), \\ L_c &= [1 - (T/\Theta)(\partial \Theta / \partial T)_V]^2 \\ &\quad - [(3/8) + (T/\Theta)\mathcal{D}_3(\Theta/T)]T(\partial^2 \Theta / \partial T^2)_V / C_D^*. \end{aligned} \quad (6)$$

Значения γ_{low}^* , рассчитанные по экспериментальной (Θ_0) и „скорректированной“ (Θ_{0c}) температуре Дебая при $T = 0$ для кристаллов простых веществ. Значения: $\Delta_\Theta = (\Theta_{0c} - \Theta_0)/\Theta_0$ и $\Delta_\gamma = [\gamma_{low}^*(\Theta_0) - \gamma_{low}^*(\Theta_{0c})]/\gamma_{low}^*(\Theta_0)$ указывают на величину поправки (в %) к Θ_0 и к $\gamma_{low}^*(\Theta_0)$ из-за „корректировки“ температуры Дебая по формуле (12). Для гелия и лития величина Θ_0 бралась из двух источников ввиду заметной разницы

Кристалл	k_3	$D/k_b, K$	Θ_0, K	χ (10)	$f_g(\Theta_0)$ (11)	$\gamma_{low}^*(\Theta_0)$ (11)	Θ_{0c}, K (12)	$\Delta_\Theta, \%$	$f_g(\Theta_{0c})$ (11)	$\gamma_{low}^*(\Theta_{0c})$ (11)	$\Delta_\gamma, \%$
He	8	10.22 [6]	~ 35 [7]	25.02	0.963	0.803	47.15	34.7	1.298	0.780	2.89
		— —	~ 20 [8]	14.30	0.550	0.849	24.44	22.2	0.673	0.833	1.96
	12	10.22 [6]	~ 35 [7]	16.68	0.642	0.83k6	43.83	25.2	0.804	0.818	2.23
		— —	~ 20 [8]	9.53	0.367	0.882	23.15	15.7	0.425	0.870	1.29
p-H ₂	12	36.7 [6]	124.5 [6]	16.52	0.636	0.837	155.65	25.0	0.795	0.819	2.22
o-D ₂	12	36.7 [6]	114.0 [6]	15.13	0.582	0.845	140.54	23.3	0.718	0.827	2.06
Ne	12	36.7 [6]	74.6 [6]	9.90	0.381	0.879	86.74	16.3	0.443	0.867	1.35
Ag	12	119.8 [6]	93.3 [6]	3.79	0.146	0.940	99.67	6.8	0.156	0.937	0.35
Kr	12	164.0 [6]	71.7 [6]	2.13	0.082	0.964	74.53	3.9	0.085	0.962	0.13
Xe	12	230.4 [6]	64.0 [6]	1.35	0.052	0.976	65.62	2.5	0.053	0.975	0.06
Li	8	4927.9 [5]	448.0 [9]	0.66	0.025	0.988	453.66	1.3	0.026	0.988	0.02
		— —	333.0 [10]	0.49	0.019	0.991	336.13	1.0	0.019	0.991	0.01

Если функция Θ не зависит от температуры, то из (6) имеем $L_\alpha = 0$ и $L_c = 1$, тогда из (5) следует $\gamma = \gamma_D$. Но если имеет место зависимость Θ от T , тогда значение γ , вычисленное с помощью (1) из экспериментальных термодинамических параметров, будет отличаться от величины γ_D , которое следует из модели Дебая, где значение Θ от температуры не зависит. Возникает вопрос: каково значение γ/γ_D в области низких и высоких температур для конкретных веществ?

Для случая низких температур ($T \ll \Theta$) имеем [2,4]:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_3(\Theta/T) &\cong (\pi^4/5)[T/\Theta(T)]^3, \\ C_D^* &\cong (4\pi^4/5)[T/\Theta(T)]^3, \\ \Theta(T)_{low} &\cong \Theta_0[1 - \chi(T/\Theta_0)^k], \end{aligned} \quad (7)$$

где величины $\Theta_0 = \Theta(T = 0 K)$, χ , k и $\gamma_0 = -[\partial \ln(\Theta_0)/\partial \ln(V)]_T$ от температуры не зависят, причем в этом случае: $\gamma_D = \gamma_0 = (V/C_D^*)(\partial S_D^*/\partial V)_T$ — параметр Грюнайзена для дебаевской модели с не зависящей от температуры величиной Θ_0 . Тогда из (5) и (6) можно получить

$$\begin{aligned} \gamma_{low}^* &= \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{1 + f_g(k - 1 - \lambda)/2}{[1 + \chi(T/\Theta_0)^k]^2 + f_g(k - 1)/2}, \\ \lambda &= -\gamma_0^{-1}[\partial \ln(\chi)/\partial \ln(V)]_T, \\ f_g &= (15/16\pi^4)k\chi(T/\Theta_0)^{k-4}. \end{aligned} \quad (8)$$

Пусть частицы (атомы или молекулы) в кристалле взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Ленарда–Джонса [5,6]:

$$\varphi(r) = [D/(b - a)][a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]. \quad (9)$$

Здесь D и r_0 — глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a — параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала: $b > a$.

Как показано в [4], в этом случае для трехмерного кристалла имеем

$$k = 4, \quad \chi = (3\pi^4/5k_3)(k_0\Theta_0/D), \quad (10)$$

где k_3 — первое координационное число. Тогда $\lambda = 1$ и формула (8) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \gamma_{low}^* &= (a + f_g)/[1 + (3f_g/2)] \leq 1, \\ f_g &= (9/4k_3)(k_0\Theta_0/D) \geq 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Равенство $\gamma_{low}^* = 1$ возникает, только если $f_g = 0$. Тогда расчет γ по формуле (1) совпадает со значением параметра Грюнайзена, который получается при учете зависимости $\Theta(T)_{low}$. С ростом аргумента f_g функция γ_{low}^* монотонно уменьшается до $\gamma_{low}^*(f_g = \infty) = 2/3$.

В таблице представлены результаты расчетов χ и χ_{low}^* по формулам (10) и (11) для ряда кристаллов. При этом данные величины были рассчитаны как при экспериментально определенной из (2) величины Θ_0 , так и из „скорректированного“ (за счет учета зависимости $\Theta(T)$) значения Θ_{0c} , для которого было получено [4]:

$$\begin{aligned} \Theta_{0c} &= \Theta_0[1 + (45\chi/8\pi^4)]^{1/3} \\ &= \Theta_0[1 + (27/8k_3)(k_0\Theta_0/D)]^{1/3}. \end{aligned} \quad (12)$$

При высокой температуре ($T \gg \Theta(T)$) функция (4) должна удовлетворять закону о равном распределении энергии по степеням свободы [11,12], частным случаем которого является закон Дюлонга–Пти [2,11,12]:

$$\lim_{T/\Theta \rightarrow \infty} C/(3N_a n_i k_b) = 1. \quad (13)$$

При $T \gg \Theta(T)$ функция Дебая и C_D^* можно представить в виде [11,12]:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_3(\Theta/T) &\cong 1 - (3/8)(\Theta/T) + (1/20)(\Theta/T)^2, \\ C_D^* &\cong 1 - (1/20)(\Theta/T)^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Тогда (4) можно преобразовать в выражение:

$$\begin{aligned} C_{\text{high}}^* &\cong [1 - (1/20)(\Theta/T)^2][1 - (T/\Theta)(\partial\Theta/\partial T)_V]^2 \\ &\quad - (T^2/\Theta)(\partial^2\Theta/\partial T^2)_V. \end{aligned} \quad (15)$$

Высокотемпературное поведение функции $\Theta(T)$ обычно оценивают (см. [11,12]), приравнивая полученную в эксперименте зависимость $C(T)_{\text{high}}^*$ к выражению $\{1 - (1/20)[\Theta(T)/T]^2\}$. Однако при таком методе оценки функции $\Theta(T)$ полностью игнорируется вклад и от первой, и от второй производных функции $\Theta(T)$ в решеточную теплоемкость кристалла при $T \gg \Theta(T)$.

Из (15) легко получить дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция $\Theta(T)$ для выполнения закона равнораспределения (13) при $T/\Theta(T) \rightarrow \infty$ [13]:

$$T(\partial^2\Theta/\partial T^2)_V - (T/\Theta)[(\partial\Theta/\partial T)_V]^2 + 2(\partial\Theta/\partial T)_V = 0. \quad (16)$$

Тривиальным решением данного уравнения является не зависящая от температуры постоянная величина Θ_∞ . В общем случае уравнению (16) удовлетворяет функция вида

$$\Theta(T)_{\text{high}} = \Theta_\infty \exp(-\alpha_w \Theta_\infty/T) \cong \Theta_\infty [1 - (\alpha_w \Theta_\infty/T)], \quad (17)$$

где $\Theta_\infty = \Theta(T \rightarrow \infty)$, причем величина Θ_∞ , как правило, не совпадает со значением Θ_0 и также приводится в справочниках [14]. Величина α_w представляет собой подгоночный параметр, задающий величину роста функции $\Theta(T)_{\text{high}}$ при $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$. Именно линейный рост функции $\Theta(T)$ отмечался в работах [2,6,8,10,14], однако учет этой зависимости при выводе расчетных формул типа (1), к сожалению не производился.

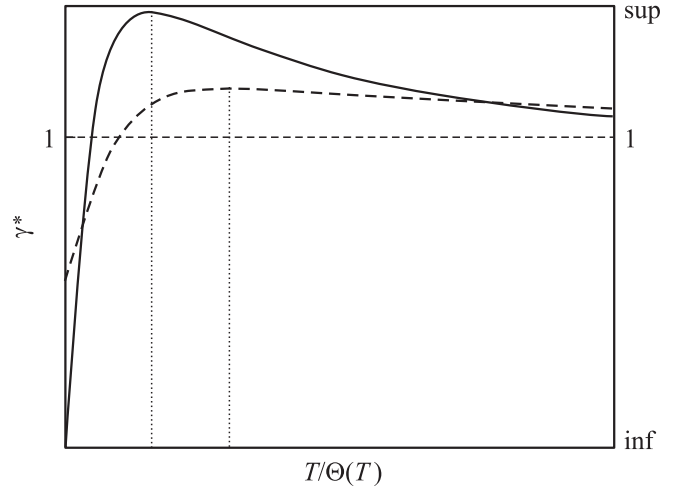
Подставив (14) и (17) в (5) и (6) можно получить

$$\gamma_{\text{high}}^* = \frac{\gamma}{\gamma_\infty} = \frac{1 + f_h}{1 + f_h^2} \geq 1, \quad f_h = \alpha_w \Theta_\infty/T < 1, \quad (18)$$

где

$$\gamma_\infty = -[\partial \ln(\Theta_\infty)/\partial \ln(V)]_T = \gamma_D = (V/C_D^*)(\partial S_D^*/\partial V)_T$$

— параметр Грюнайзена для дебаевской модели с не зависящей от температуры величиной Θ_∞ . Знак равенства $\gamma_{\text{high}}^* = 1$ возникает, только если $f_h \cong 0$. В этом случае расчет γ по формуле (1) совпадает со значением параметра Грюнайзена, который получается при учете зависимости $\Theta(T)_{\text{high}}$. Из (18) легко видеть, что функция γ_{high}^* имеет максимум в точке: $f_h = 2^{1/2} - 1 = 0.4142$ и $\gamma_{\text{high}}^* = 0.5/(2^{1/2} - 1) = 1.2071$.



Схематическая зависимость функции $\gamma^* = \gamma/\gamma_D$ от относительной температуры: $T/\Theta(T)$ для двух различных веществ.

При $T/\Theta_\infty \rightarrow \infty$ имеем $\gamma_{\text{high}}^* \rightarrow 1$, т.е. чем выше значение T/Θ_∞ , тем слабее зависимость $\Theta(T)_{\text{high}}$ в (17) и тем ближе величина γ_∞ , рассчитанная по (1) (т.е. без учета зависимости $\Theta(T)_{\text{high}}$), к значению γ , которое рассчитано с учетом зависимости $\Theta(T)$.

Таким образом, значение параметра Грюнайзена γ_D , рассчитанное по формуле (1) (т.е. без учета зависимости $\Theta(T)$), при низких температурах больше, а при высоких температурах меньше значения γ , которое получается при учете в соотношении (1) зависимости $\Theta(T)$. При этом функция $\gamma^*(T/\Theta) = \gamma(T/\Theta)/\gamma_D$ будет иметь вид, схематично показанный на рисунке.

Множество функциональных зависимостей $\gamma^*(T)$ имеет как верхнюю (\sup), так и нижнюю (\inf) грани, за которые функция $\gamma^*(T/\Theta)$ ни для какого вещества не может заходить: $\sup \gamma^* = 0.5/(2^{1/2} - 1) = 1.2071$, $\inf \gamma^* = 2/3 = 0.6667$. Отклонение от закона Грюнайзена, обнаруженное в [1,3], можно легко объяснить неучетом зависимости $\Theta(T)$, т.е. использование формул (2) вместо более корректных выражений (3) и (4).

Автор благодарит А.Д. Филенко, а также К.Н. Магомедова и З.М. Сурхаеву за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президиума РАН (проект № 12.1.19) и РФФИ (грант № 09-08-96508-р-юг-а).

Список литературы

- [1] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 140–142.
- [2] Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
- [3] Прекул А.Ф., Щегилихина Н.И., Подгорных С.М. Физика низких температур. 2009. Т. 35. № 7. С. 683–686
- [4] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33–36.

- [5] Магомедов Н.И. // ТВТ. 2006. Т. 44. № 4. С. 518–533.
- [6] Криокристаллы / Под ред. Б.И. Веркина и А.Ф. Приходько. Киев: Наук. думка, 1983. 526 с.
- [7] Пешков В.П. // УФН. 1968. Т. 94. № 4. С. 607–640.
- [8] Trickey S.V., Kirk Q.P., Adams E.D. // Rev. Mod. Phys. 1972. Vol. 44. № 4. P. 668–715.
- [9] Альтишулер Л.В., Брусникин С.Е., Кузьменко Е.А. Журн. прикладной мех. и техн. физики. 1987. № 1. С. 134–146.
- [10] Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Т. 3. Динамика решетки. М.: Мир, 1968. 392 с. [Physical Acoustics / Ed. by W.P. Mason. Vol. 3. London: Academic Press, 1965.]
- [11] Майер Дж., Геперт-Майер М. Статистическая механика. М.: Мир, 1980. 544 с. [Mayer J.E., Goepfert Mayer M. Statistical Mechanics. NY: Y. Wiley and Sons Ltd., 1977.]
- [12] Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. М.: Мир, 1976. 432 с. [Schilling H. Statistische Physik in Beispielen. Leipzig: VEB, 1972.]
- [13] Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 785–788.
- [14] Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. М.: Metallургия, 1989. 384 с.