

## Теплоемкость и тепловое расширение криокристаллического ксенона при повышенных температурах

© В.Ю. Бодряков

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

(Поступило в Редакцию 6 августа 2012 г.)

Детально изучено поведение теплоемкости и теплового расширения в области повышенных температур для одного из кристаллов инертных газов — твердого ксенона. Установлено, что в ксеноне относительная ширина области предплавления превышает таковую для других твердых тел. В рамках модели одиночных вакансий даны оценки для параметров предплавления Xe. Результаты работы позволяют объяснить известные трудности в описании термодинамических свойств твердых инертных газов в рамках простых модельных потенциалов межатомного взаимодействия типа Леннарда–Джонса отсутствием корректного учета эффектов предплавления.

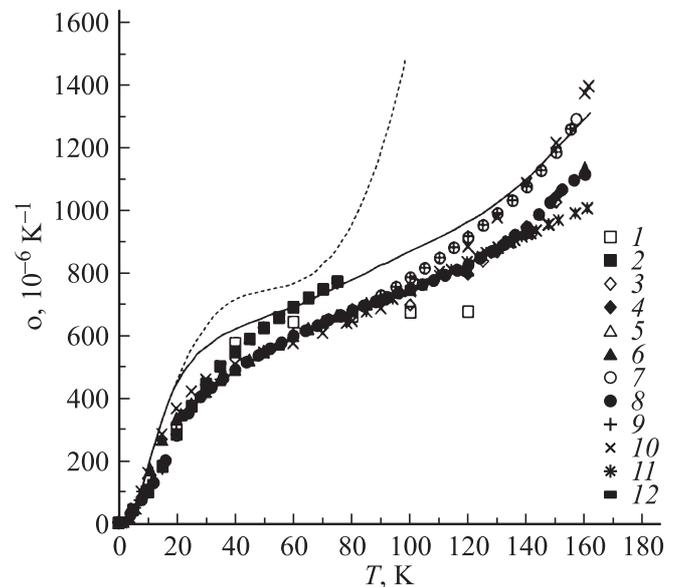
### Введение

Считается, что криокристаллы инертных газов (rare gas solids, RGS) являются простейшими идеальными твердыми телами, и их свойства должны хорошо описываться в рамках модельного потенциала Леннарда–Джонса или другого подобного простого потенциала парного межатомного взаимодействия [1–12]. Вместе с тем известно также и то, что на практике ожидаемого хорошего согласия расчетов с экспериментом для всего комплекса термодинамических свойств во всей области твердого состояния RGS достичь до сих пор так и не удалось<sup>1</sup>. Эта проблема, несмотря на многолетние усилия многих авторов, все еще не решена. В качестве примера на рис. 1 представлены известные к настоящему времени эмпирические данные по величине объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР)  $\alpha(T)$  в сопоставлении с расчетами [9,10], выполненными в рамках квантового обобщения ангармонической модели Леннарда–Джонса. Очевидно, здесь можно говорить в лучшем случае лишь о полуколичественном согласии расчета с экспериментом. Нельзя при этом не отметить серьезную внутреннюю рассогласованность экспериментальных данных разных авторов в отношении величины ОКТР твердого Xe (см. далее).

Нерешенность проблемы термодинамического описания простейших твердых тел, каковыми представляются RGS, не только сдерживает научный прогресс в понимании физических основ формирования термодинамических свойств твердых тел, но и является серьезным барьером при преподавании и изучении студентами физики твердого тела (см., например, [13]). В дополнение к сказанному можно отметить интерес, проявляемый в последнее время исследователями к твердым инертным

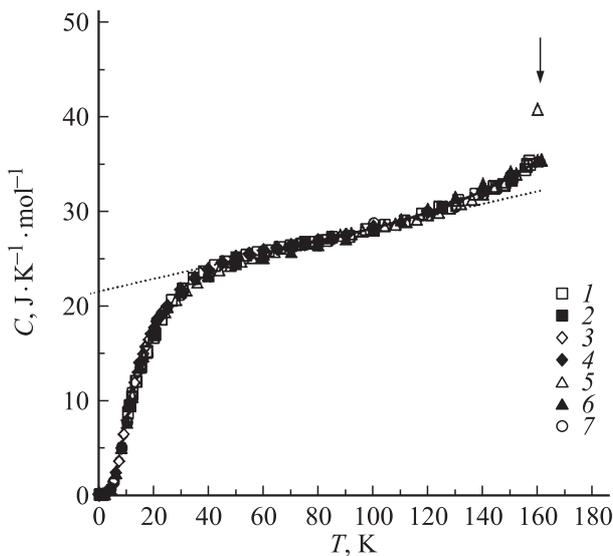
газам как к перспективным материалам для создания объемных детекторов астрочастиц для поиска Темной Материи [14].

Целью настоящей работы является детальное изучение поведения молярной теплоемкости  $C(T)$ , объемного коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  и молярного объема  $V(T)$  RGS ксенона в области повышенных температур  $\theta \leq T < T_m$ , где  $\theta \approx 55$  К — температура Дебая,  $T_m = 161.3$  К — точка плавления Xe.



**Рис. 1.** Объемный коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$  твердого ксенона. Линии — расчет [9], символы — экспериментальные данные. Штрихи — гармоническое приближение; сплошная линия — ангармоническое приближение. Использованные ссылки: 1 — [20], 2 — [21], 3 — [1], 4 — [22], 5 — [23], 6 — [24], 7 — [25], 8 — [17], 9 — [26], 10 — [18], 11 — [27], 12 — [19].

<sup>1</sup> В отсутствие внешнего давления. Согласно расчету с экспериментом улучшается при сжатии Xe ([7-12] и др.).



**Рис. 2.** Молярная теплоемкость  $C(T)$  ксенона. Линии — расчет, символы — экспериментальные данные. Пунктир — линейная интерполяция теплоемкости  $C_{\text{anh}}(T)$  в диапазоне  $\Delta T$ : 60–110 K; сплошная линия — сумма линейной теплоемкости и вакансионного вклада в области предплавления:  $C_{\text{anh}}(T) + C_{\text{vac}}(T)$ . Использованные ссылки: 1 — [15], 2 — [1], 3 — [16], 4 — [24], 5 — [17], 6 — [18], 7 — [19]. Стрелкой указана точка плавления ксенона  $T_m = 161.3$  K.

## 1. Исследования теплоемкости и теплового расширения RGS ксенона

Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам RGS ксенона содержат следующие оригинальные работы и справочные издания: теплоемкость  $C(T)$  в работах [15–19], молярный объем  $V(T)$  и ОКТР  $\alpha(T)$  в работах [18–27] и др. Разумеется, цитированный список литературы не претендует на исчерпывающую полноту.

Рис. 2–4 представляют результаты измерений указанных свойств. Видно, что данные разных авторов по теплоемкости  $C(T)$  в основном находятся в хорошем согласии друг с другом (рис. 2). То же справедливо и в отношении молярного объема  $V(T)$ , за исключением явно завышенных данных [17] (рис. 3). Данные [17] исключены из расчетов при рассмотрении температурного поведения  $V(T)$ .

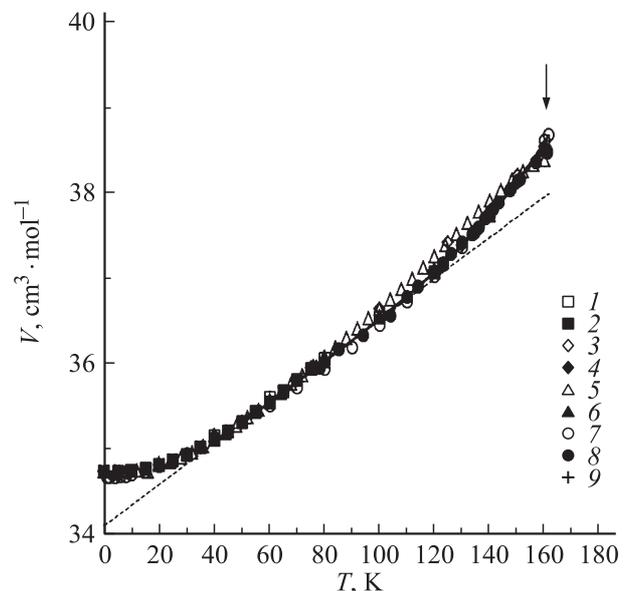
Как отмечено выше, наиболее серьезным является расхождение в данных разных авторов в ОКТР  $\alpha(T)$  (рис. 1, 4). Вероятно, основной причиной расхождений является недостаточная чувствительность экспериментов по определению изменения объема или параметра решетки кристалла Хе, из которых путем численного дифференцирования получают ОКТР

$$\alpha(T) = \frac{1}{V(T)} \left( \frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p.$$

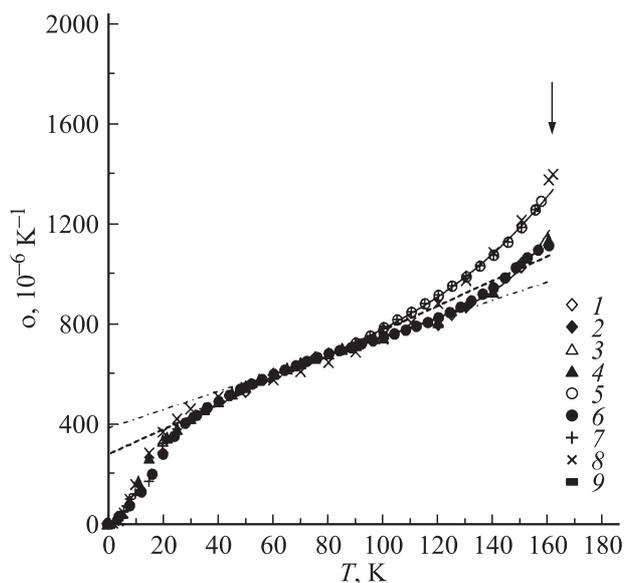
Процедура численного дифференцирования, как известно, может значительно «усилить» даже исходно относительно небольшие ошибки в величине  $V(T)$ . Наиболее ранние данные [20,21] не ложатся в общий тренд  $\alpha(T)$  и по этой причине исключены из расчетов. По-видимому, выпадение этих данных из общего тренда обусловлено несовершенством методики измерений. В работе [27] в диапазоне 78.2–160.7 K рентгеновским методом изучена температурная зависимость параметра решетки  $a(T)$  твердого Хе в замкнутом объеме, т.е. в равновесии со своим насыщенным паром. Данные [27] также выпадают из общего тренда вблизи точки плавления  $T_m$  и также исключены из расчетов. Исключенные из расчетов данные [20,21,27] на рис. 4 не показаны.

Однако определение того, какой из двух оставшихся наборов взаимоисключающих данных  $\alpha(T)$ : [18,19,25,26] (upper data, UD) или [17,22–24] (lower data, LD) следует признать адекватным выше  $\sim 100$  K, а какой исключить из рассмотрения — далеко не очевиден. Автору не удалось найти в литературе предметного обсуждения этого вопроса; в справочниках приводятся обычно оба набора данных, оставляя неприемлемо большое расхождение в них без комментариев. Ниже будет обоснован выбор в пользу данных [18,19,25,26] (UD).

В завершение настоящего раздела следует добавить что, как показывает анализ литературы, роль эффектов предплавления в формировании термодинамических свойств RGS в этой области изучена недостаточно и явно недооценена [27–29]. Между тем, как показано ни-



**Рис. 3.** Молярный объем  $V(T)$  ксенона. Линии — расчет, символы — экспериментальные данные. Пунктир — линейная интерполяция молярного объема  $V_{\text{anh}}(T)$  в диапазоне  $\Delta T$ : 60–110; сплошная линия — сумма линейного молярного объема и вакансионного вклада в области предплавления:  $V_{\text{anh}}(T) + V_{\text{vac}}(T)$ . Ссылки: 1 — [20], 2 — [21], 3 — [1], 4 — [22], 5 — [17], 6 — [4], 7 — [18], 8 — [27], 9 — [19]. Стрелкой указана точка плавления ксенона.



**Рис. 4.** Объемный коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$  ксенона. Линии — расчет, символы — экспериментальные данные. Пунктир — линейная интерполяция молярного объема  $\alpha_{anh}(T)$  в диапазоне  $\Delta T$ : 60–110 К для UD [18,19,25,26]; штрихпунктир — линейная интерполяция молярного объема  $\alpha_{anh}(T)$  в диапазоне  $\Delta T$  для LD [17,22–24]; сплошные линии — суммы линейного молярного объема и вакансионного вклада в области предплавления:  $\alpha_{anh}(T) + \alpha_{vac}(T)$ . Ссылки: 1 — [1], 2 — [22], 3 — [23], 4 — [24], 5 — [25], 6 — [17], 7 — [26], 8 — [18], 9 — [19]. Стрелкой указана точка плавления ксенона.

же, вклад френкелевских вакансий в термодинамические свойства твердого Хе является существенным, причем в относительно более широком диапазоне, чем это имеет место для иных твердых тел (см., например, [30]). Отсутствие корректного учета дополнительного изменения термодинамических функций в области предплавления по меньшей мере отчасти объясняет трудности при их моделировании как для Хе, так, вероятно, и для других RGS.

## 2. Теория

### 2.1. Вакансионные вклады и тепловое расширение

Как известно, при приближении к точке плавления  $T_m$  термодинамические свойства твердого тела испытывают ускоренное изменение с температурой, обусловленное дополнительными вкладами термических (френкелевских) вакансий [27–30]. Вакансионные вклады могут быть получены стандартными термодинамическими средствами. Как известно, полный дифференциал молярного термодинамического потенциала Гиббса есть [31,32]

$$d\Phi(T, P) = -SdT + VdP, \quad (1)$$

где  $S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P$  — молярная энтропия,  $V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T$  — молярный объем. Вакансионный вклад в молярный термодинамический потенциал твердого тела в области предплавления есть [32]

$$\Phi_{vac} = -RTn_0 \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\}, \quad (2)$$

комплекс

$$n_{vac} = n_0 \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\} \quad (3)$$

определяет рост концентрации вакансий  $n_{vac}$  с приближением к точке плавления. В выражениях (2), (3)  $H_0$  — энергия активации вакансий,  $n_0$  — концентрационный предэкспоненциальный множитель,  $R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  — термодинамическая постоянная. Считается, что более ясный физический смысл имеет не столько концентрационный фактор  $n_0$ , сколько концентрация  $n_m$  вакансий в точке плавления

$$n_m = n_0 \exp\left\{-\frac{H_0}{RT_m}\right\}. \quad (4)$$

Соотношения (1), (2) позволяют получить термодинамически точные выражения для вакансионных вкладов в молярную теплоемкость, молярный объем, ОКТР соответственно

$$C_{vac} = T \left(\frac{\partial S_{vac}}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi_{vac}}{\partial T^2}\right)_P = \frac{H_0^2 n_0}{RT^2} \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\}, \quad (5)$$

$$V_{vac} = \left(\frac{\partial \Phi_{vac}}{\partial P}\right)_T = \left\{ n_0 \left(\frac{\partial H_0}{\partial P}\right)_T - RT \left(\frac{\partial n_0}{\partial P}\right)_T \right\} \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\}, \quad (6)$$

$$\alpha_{vac} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V_{vac}}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left\{ \frac{H_0 n_0}{RT^2} \left(\frac{\partial H_0}{\partial P}\right)_T - R \left(\frac{\partial n_0}{\partial P}\right)_T \left[1 + \frac{H_0}{RT}\right] \right\} \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\}. \quad (7)$$

По-видимому, в большинстве случаев в (6), (7) членами, содержащими барическую производную концентрационного фактора  $(\partial n_0 / \partial P)_T$ , можно пренебречь и использовать упрощенные приближенные выражения вида [30]

$$V_{vac} \approx n_0 \left(\frac{\partial H_0}{\partial P}\right)_T \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\}, \quad (6a)$$

$$\alpha_{vac} \approx \frac{1}{V} \frac{H_0 n_0}{RT^2} \left(\frac{\partial H_0}{\partial P}\right)_T \exp\left\{-\frac{H_0}{RT}\right\}. \quad (7a)$$

На практике выделенные вакансионные вклады в теплоемкость и тепловое расширение удобно анализировать путем построения линейных регрессий вида  $Y = A + BX$ :

$$\ln(C_{vac} T^2) = \ln \frac{H_0^2 n_0}{R} - \frac{H_0}{R} \frac{1}{T}, \quad (8)$$

$$\ln(V_{\text{vac}}) = \ln \left[ n_0 \left( \frac{\partial H_0}{\partial P} \right)_T \right] - \frac{H_0}{R} \frac{1}{T}, \quad (9)$$

$$\ln(o_{\text{vac}} T^2) = \ln \left[ \frac{1}{V} \frac{H_0 n_0}{R} \left( \frac{\partial H_0}{\partial P} \right)_T \right] - \frac{H_0}{R} \frac{1}{T}. \quad (10)$$

Смысл коэффициентов  $A$  и  $B$  линейных регрессий ясен из выражений (8)–(10); роль независимой переменной играет обратная температура  $X = 1/T$ .

Ключевым моментом для корректной обработки высокотемпературных данных в рамках описанной модели является правильное выделение вакансионных вкладов в термодинамические функции (см. далее).

## 2.2. Выделение вакансионных вкладов в теплоемкость и тепловое расширение

Как известно (например, [13,30–32]), при повышенных температурах термодинамические функции твердых тел, в частности,  $C(T)$ ,  $V(T)$ ,  $o(T)$ , приближенно линейны по температуре

$$C_{\text{anh}}(T), \quad V_{\text{anh}}(T), \quad o_{\text{anh}}(T) = D + ET, \quad (\theta \leq T \leq T_{\text{pm}}) \quad (11)$$

где  $\theta$  — температура Дебая и  $T_{\text{pm}}$  — температурная граница начала области предплавления,  $D$  и  $E$  — эмпирические коэффициенты для соответствующей функции. Физическое содержание коэффициентов  $D$  и  $E$  здесь несущественно. Линейное по  $T$  поведение термодинамических функций является следствием и отражением ангармоничности реального твердого тела. Сказанное справедливо как в отношении неметаллических так и в отношении металлических твердых тел. В последнем случае к линейным по  $T$  ангармоническим вкладам добавляются линейные же по  $T$  электронные вклады (для  $C(T)$  и  $o(T)$ ).

Вакансионные вклады в изучаемые термодинамические свойства вещества могут быть найдены в высокотемпературной области предплавления  $T_{\text{pm}} \leq T \leq T_m$  как разности между экспериментальными значениями термодинамических функций и их экстраполированными вверх из области промежуточных температур линейными по  $T$  ангармоническими величинами

$$C_{\text{vac}}(T) = \Delta C(T) = C(T) - C_{\text{anh}}(T), \quad (12)$$

$$V_{\text{vac}}(T) = \Delta V(T) = V(T) - V_{\text{anh}}(T), \quad (13)$$

$$o_{\text{vac}}(T) = \Delta o(T) = o(T) - o_{\text{anh}}(T). \quad (14)$$

Разброс значений  $\Delta C(T)$ ,  $\Delta V(T)$ ,  $\Delta o(T)$  относительно нулевой линии в диапазоне  $\theta \leq T < T_{\text{pm}}$  характеризует качество созданной модели. Для правильной реализации описанной процедуры важна корректная оценка температурной границы  $T_{\text{pm}}$  области предплавления. Обсуждение этого вопроса приведено в следующем разделе.

## 2.3. Ширина области предплавления

Для количественной оценки нижней границы области предплавления  $T_{\text{pm}}$  можно предложить следующую процедуру. Примем, что вакансионный вклад в молярную теплоемкость становится различимым при превышении порога  $\delta = 0.05$  от величины вакансионного вклада в точке плавления

$$C_{\text{vac}}(T_m) = \frac{H_0^2 n_0}{RT_m^2} \exp \left\{ -\frac{H_0}{RT_m} \right\}.$$

Действительно, вакансионный вклад в теплоемкость в точке плавления составляет обычно величину  $C_{\text{vac}}(T_m) \approx 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  [30,32], так что прирост теплоемкости  $\delta C_{\text{vac}}(T_m) \sim 0.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  оказывается вполне различимым на фоне полной теплоемкости. Нижнюю границу области предплавления  $T_{\text{pm}}$  можно оценить из соотношения

$$\begin{aligned} C_{\text{vac}}(T_{\text{pm}}) &= \frac{H_0^2 n_0}{RT_{\text{pm}}^2} \exp \left\{ -\frac{H_0}{RT_{\text{pm}}} \right\} = \delta C_{\text{vac}}(T_m) \\ &= \delta \frac{H_0^2 n_0}{RT_m^2} \exp \left\{ -\frac{H_0}{RT_m} \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из (15) получаем уравнение, определяющее неявным образом пороговую температуру начала области плавления:

$$\exp \{ h_0 (t_{\text{pm}}^{-1} - 1) \} = \delta t_{\text{pm}}^2, \quad (16)$$

где  $t_{\text{pm}} = T_{\text{pm}}/T_m$  — приведенная пороговая температура,  $h_0 = H_0/RT_m$  — приведенная энергия активации вакансий. Уравнение (16) может быть решено численно; результаты для ряда веществ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что для большинства указанных твердых тел энергия активации вакансий лежит в диапазоне 1–2 eV, кроме наиболее тугоплавких Mo, Ta, W. Концентрация вакансий в точке плавления лежит в диапазоне 0.4–1.9%, кроме Mo и W. Для RGS ксенона концентрация вакансий лежит в том же диапазоне, что для большинства других твердых тел, тогда как энергия активации вакансий для Xe меньше энергии активации вакансий для других тел более чем на порядок. Для большинства простых твердых тел оцененная область  $\Delta T_{\text{anh}}$  приблизительно линейного температурного поведения термодинамических функций (область линейного ангармонизма) достигает многих сотен кельвинов, тогда как для Xe она едва составляет  $\sim 50$  K. Иными словами, выделение вакансионных вкладов в термодинамические свойства Xe требует особых предосторожностей. Это сделано в следующем разделе.

## 3. Результаты расчетов и обсуждение

В соответствии с развитой выше теорией для выделения вакансионных вкладов в теплоемкость и тепловое расширение твердого ксенона в диапазоне

**Таблица 1.** Термодинамические характеристики некоторых веществ при повышенных температурах [30]

Вещество	$T_m, \text{K}$	$H_0, \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (eV)}$	$n_m, \%$	${}^a t_{\text{pm}} = T_{\text{pm}}/T_m$	${}^a \Delta T_{\text{anh}}: \theta \leq T < T_{\text{pm}}, \text{K}$
Au	1338	96.5(1.0)	0.4	0.701	165–937
Cu	1356	101.3(1.05)	0.5	0.709	343–962
La	1193	96.5(1.0)	1.2	0.740	142–882
Mo	2890	216.1(2.24)	4.3	0.710	450–2051
Nb	2741	196.8(2.04)	1.2	0.700	275–1918
Ni	1726	135.1(1.4)	1.9	0.721	450–1244
Pt	2045	154.4(1.6)	1.0	0.678	240–1387
Rh	2239	183.3(1.9)	1.0	0.654	480–1464
Ta	3269	279.8(2.9)	0.8	0.741	240–2423
Ti	1933	149.6(1.55)	1.7	0.718	420–1388
W	3683	303.9(3.15)	3.4	0.733	400–2700
Zr	2125	168.8(1.75)	0.7	0.724	291–1539
Xe	161.3	10.4(0.108) [27]	0.8 [27]	0.671	55–108

<sup>a</sup> Расчет настоящей работы. В качестве нижних границ областей линейных по температуре ангармонических эффектов  $\Delta T_{\text{anh}}$  приняты при температуре Дебая  $\theta$  веществ [19].

**Таблица 2.** Параметры линейных регрессий для молярной теплоемкости  $C_{\text{anh}}(T)$ , молярного объема  $V_{\text{anh}}(T)$  и ОКТР  $\sigma_{\text{anh}}(T)$  твердого ксенона в диапазоне  $\Delta T: 60 \leq T \leq 110 \text{K}$

Параметры	$D$	$E$	$R^2$	Примечание
$C_{\text{anh}}(T), \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$21.51 \pm 0.18$	$0.06754 \pm 0.0021$	0.9604	
$V_{\text{anh}}(T), \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$34.09 \pm 0.04$	$0.02419 \pm 0.0005$	0.9872	
$\sigma_{\text{anh}}(T), 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$382.8 \pm 3.4$	$3.711 \pm 0.041$	0.9967	LD
	$278.3 \pm 22.8$	$5.01 \pm 0.25$	0.9513	UD

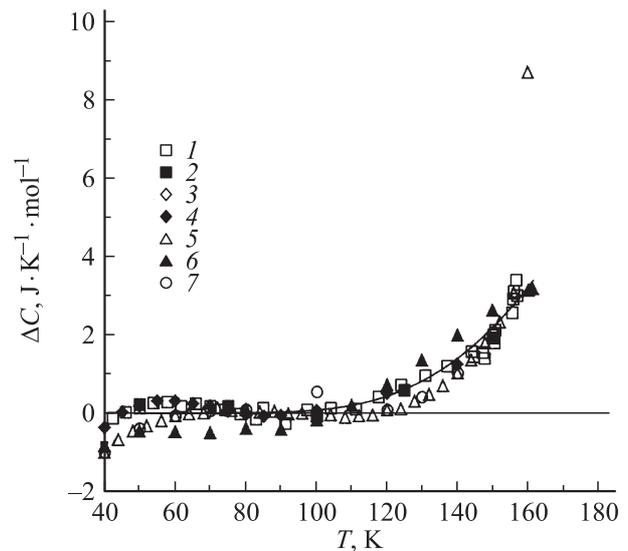
**Таблица 3.** Параметры линейных регрессий для зависимостей  $\ln(C_{\text{vac}} T^2)$ ,  $\ln(V_{\text{vac}})$ ,  $\ln(\sigma_{\text{vac}} T^2)$  vs  $1/T$  для твердого ксенона в диапазоне предплавления  $\sim 110 \leq T \leq 161.3 \text{K}$

Параметры	$A$	$B$	$R^2$	Примечание
$\ln(C_{\text{vac}} T^2)$	$19.02 \pm 0.40$	$-1232 \pm 56$	0.9459	
$\ln(V_{\text{vac}})$	$5.86 \pm 0.16$	$-1009 \pm 22$	0.9787	
$\ln(\sigma_{\text{vac}} T^2)$	$29.1 \pm 1.1$	$-2240 \pm 157$	0.9318	LD
	$23.12 \pm 0.23$	$-1194 \pm 31$	0.9857	LD

$\Delta T: 60 \leq T \leq 110 \text{K}$  были построены линейные регрессии  $C_{\text{anh}}(T)$ ,  $V_{\text{anh}}(T)$ ,  $\sigma_{\text{anh}}(T)$ . Параметры линейных регрессий приведены в табл. 2; соответствующие линейные зависимости представлены пунктирными прямыми на рис. 2–4. Высокие значения квадрата коэффициента линейной корреляции  $R^2$  свидетельствуют о хорошем качестве приближения эмпирических данных линейными зависимостями в диапазоне  $\Delta T$ .

„Экспериментальные“ вакансионные вклады  $C_{\text{vac}}(T)$ ,  $V_{\text{vac}}(T)$ ,  $\sigma_{\text{vac}}(T)$  в изучаемые термодинамические функции выделены согласно выражениям (12)–(14) и представлены символами на рис. 5–7. Для всех изученных свойств твердого ксенона вакансионные вклады отчет-

ливо различимы и вполне удовлетворительно следуют френкелевской модели одиночных вакансий [30]. Это видно также из представленных на рис. 8–10 зависимо-



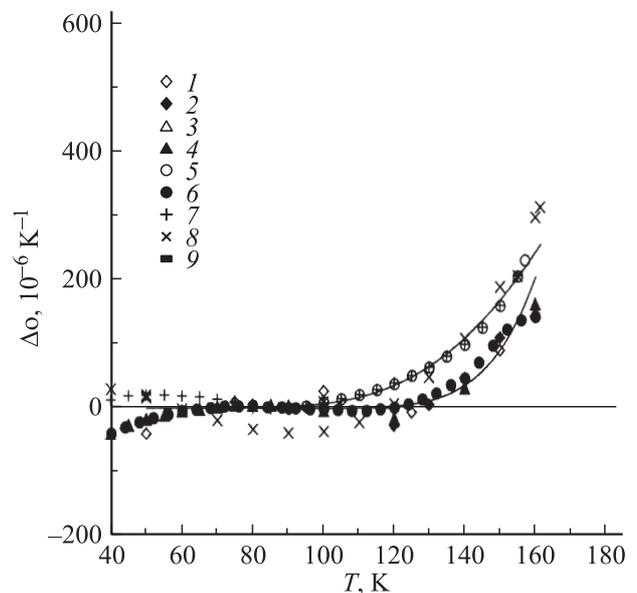
**Рис. 5.** Приращение молярной теплоемкости  $\Delta C(T)$  ксенона при повышенных температурах. Линия — расчет вакансионного вклада  $C_{\text{vac}}(T)$ ; символы — экспериментальные данные. Ссылки: 1 — [15], 2 — [1], 3 — [16], 4 — [24], 5 — [17], 6 — [18], 7 — [19].

**Таблица 4.** Параметры предплавления твердого ксенона: энергия активации вакансий  $H_0$ , концентрационный множитель  $n_0$ , концентрация вакансий в точке плавления  $n_m$ , барическая производная энергии активации вакансий  $(\partial H_0/\partial P)_T$

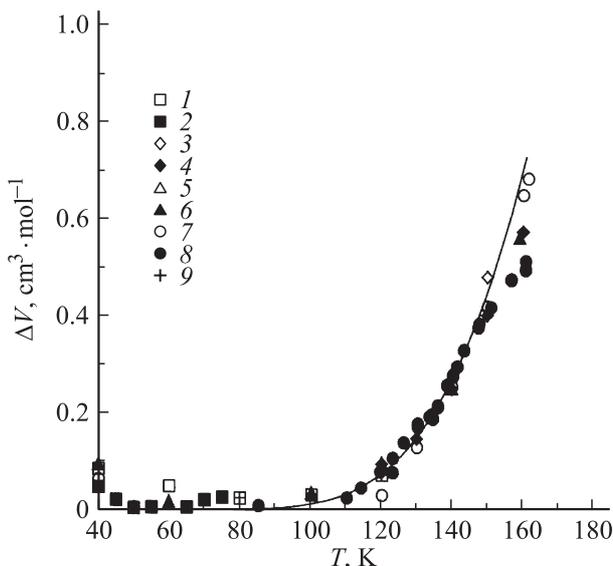
Параметры	$H_0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{eV})$	$n_0(n_m)$	$(\partial H_0/\partial P)_T, 10^{-5} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Примечание
$C_{\text{vac}}(T)$	$10.25 \pm 0.46$ ( $0.106 \pm 0.005$ )	$14.5 \pm 7.1$ ( $0.70 \pm 0.34$ )	—	
$V_{\text{vac}}(T)$	$8.39 \pm 0.18$ ( $0.087 \pm 0.002$ )	—	$2.43 \pm 1.59$	
$o_{\text{vac}}(T)$	$18.63 \pm 1.30$ ( $0.193 \pm 0.013$ )	—	$755 \pm 1264$	LD
	$9.93 \pm 0.26$ ( $0.103 \pm 0.003$ )	—	$2.43 \pm 1.81$	UD

стей  $\ln(C_{\text{vac}}T^2)$ ,  $\ln(V_{\text{vac}})$ ,  $\ln(o_{\text{vac}}T^2)$  vs  $1/T$ , которые, согласно выражениям (8)–(10), должны быть линейными. Параметры соответствующих линейных регрессий для изученных термодинамических свойств представлены в табл. 3. Оценки для параметров предплавления твердого ксенона, а именно параметров  $H_0$ ;  $n_0$ ;  $(\partial H_0/\partial P)_T$  представлены в табл. 4.

Сопоставление комплекса данных по всем изученным свойствам RGS Xe не оставляет сомнений в том, что LD  $o(T)$  [17, 22–24], принадлежащие в основном одному авторскому коллективу, выше  $\sim 100$  К занижены и не согласуются с данными  $o(T)$  других авторов и результатами измерений других свойств твердого ксенона прежде всего по средней величине параметров  $H_0$  и  $(\partial H_0/\partial P)_T$ . Использование LD  $o(T)$  [17, 22–24] при проведении модельных расчетов для RGS Xe может приводить к ошибочным результатам. Заметим, что полученные в



**Рис. 7.** Приращение ОКТР  $\Delta o(T)$  ксенона при повышенных температурах. Линии — расчет вакансионного вклада  $o_{\text{vac}}(T)$  для UD [18,19,25,26] и LD [17,22-24], символы — экспериментальные данные. Ссылки 1 — [1], 2 — [22], 3 — [23], 4 — [24], 5 — [25], 6 — [17], 7 — [26], 8 — [18], 9 — [19].

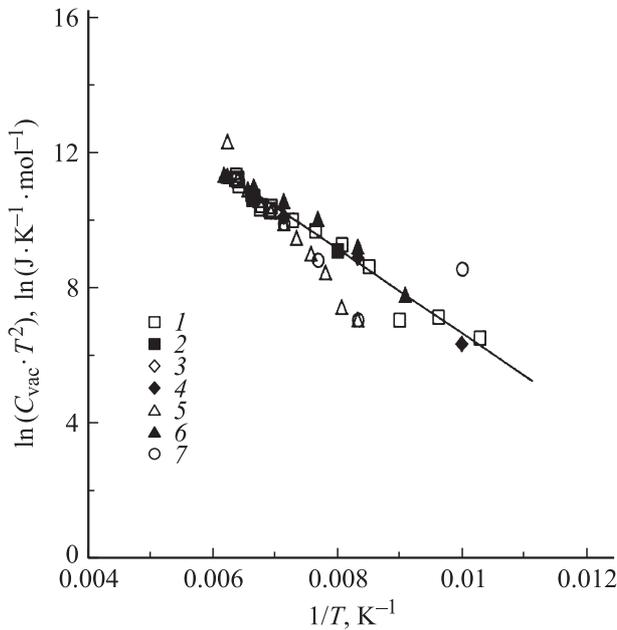


**Рис. 6.** Приращение молярного объема  $\Delta V(T)$  ксенона при повышенных температурах. Линия — расчет вакансионного вклада  $V_{\text{vac}}(T)$ , символы — экспериментальные данные из работ: 1 — [20], 2 — [21], 3 — [1], 4 — [22], 5 — [17], 6 — [4], 7 — [18], 8 — [27], 9 — [19].

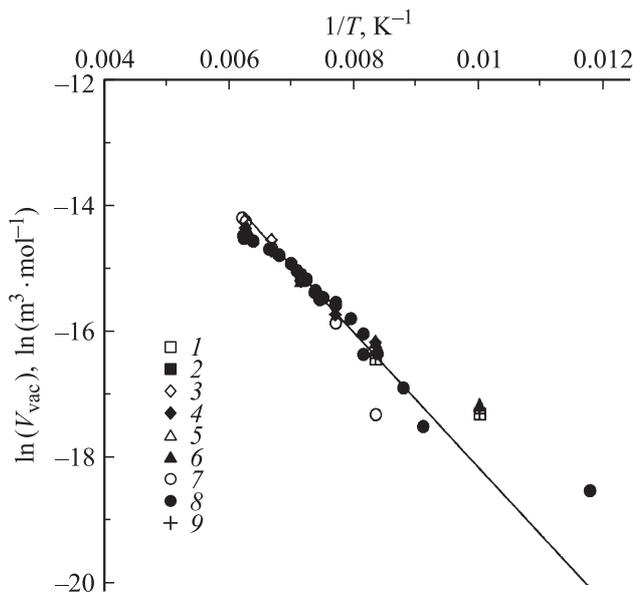
разные годы данные ОКТР [22–24] внутренне согласованы, однако противоречат более поздним данным [25] того же авторского коллектива.

UD  $o(T)$  [18,19,25,26] находятся в удовлетворительном согласии с данными измерений других свойств RGS Xe и могут быть рекомендованы к использованию в модельных расчетах. Для параметров предплавления можно рекомендовать следующие „усредненные“ значения: энергия активации вакансий  $H_0 = 10 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\sim 1.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ ), концентрационный предэкспоненциальный множитель  $n_0 = 15 \pm 7$ , концентрация вакансий в точке плавления  $n_m = 0.7 \pm 0.3\%$ , барическая производная энергии активации вакансий  $(\partial H_0/\partial P)_T = (2.4 \pm 1.7) \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Следует отметить, что указанные стандартные ошибки в пара-

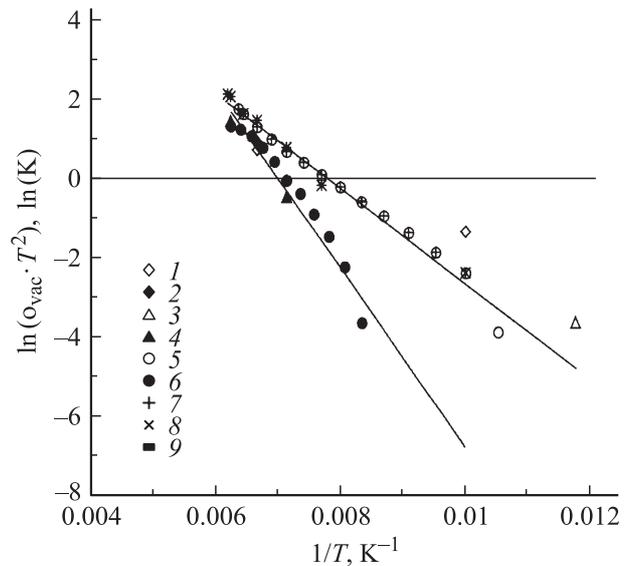
метрах  $n_0$ ,  $n_m$ ,  $(\partial H_0/\partial P)_T$ , по-видимому, значительно переоценены. Традиционная методика оценки погрешностей этих величин нуждается в уточнении. Добавим, что дополнительным аргументом в пользу развитых в ра-



**Рис. 8.** Зависимость  $\ln(C_{vac}T^2)$  от  $1/T$  для ксенона в области предплавления. Прямая линия — линейная регрессия; символы — экспериментальные данные: 1 — [15], 2 — [1], 3 — [16], 4 — [24], 5 — [17], 6 — [18], 7 — [19].



**Рис. 9.** Зависимость  $\ln(V_{vac})$  от  $1/T$  для ксенона в области предплавления. Прямая линия — линейная регрессия, символы — экспериментальные данные. Ссылки: 1 — [20], 2 — [21], 3 — [1], 4 — [22], 5 — [17], 6 — [4], 7 — [18], 8 — [27], 9 — [19].



**Рис. 10.** Зависимость  $\ln(o_{vac}T^2)$  от  $1/T$  для ксенона в области предплавления. Прямые линии — линейные регрессии, символы — экспериментальные данные. Ссылки: 1 — [1], 2 — [22], 3 — [23], 4 — [24], 5 — [25], 6 — [17], 7 — [26], 8 — [18], 9 — [19].

боте представлений является отмечавшееся улучшение согласия расчета с экспериментом при сжатии Хе (см., например, [7–12] и др.): приложение внешнего давления подавляет эффекты предплавления.

### Заключение

В работе детально изучено поведение молярной теплоемкости  $C(T)$ , молярного объема  $V(T)$  и объемного коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  криокристаллического Хе в твердом состоянии. Особое внимание уделено области предплавления, которая в твердом ксеноне относительно шире, чем у других твердых тел. Анализ термодинамических свойств в области повышенных температур позволил уточнить, а в ряде случаев получить впервые количественные оценки параметров предплавления RGS Хе. Найдено, в частности, что энергия активации вакансий в твердом ксеноне более чем на порядок меньше, чем в других твердых телах, а концентрации вакансий в них близки. Анализ позволил идентифицировать наиболее надежные данные по величине ОКТР  $\alpha(T)$ , которые в отличие от данных  $C(T)$  и  $V(T)$ , характеризуются значительным разбросом. Для окончательного экспериментального подтверждения выводов настоящей работы желательным было бы проведение современных прецизионных измерений теплового расширения Хе во всей области твердого состояния вещества, с одной стороны, и проведение модельных теоретических расчетов для термодинамических функций ксенона, скорректированных на величину вакансионных вкладов, — с другой.

Автор благодарен коллегам из разных стран — В.Г. Манжелей и В.Г. Гаврилко (Украина), S. Lazanu (Румыния), U. Köbler (Германия) — за предоставление материалов публикаций и обсуждение отдельных аспектов настоящей работы.

## Список литературы

- [1] *Packard J.R., Swenson C.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1963. Vol. 24. N 12. P. 1405–1418.
- [2] *Barron T.H.K., Klein M.L.* // Proc. Phys. Soc. 1965. Vol. 85. N 3. P. 533–537.
- [3] *Gupta N.P., Gupta R.K.* // Can. J. Phys. 1969. Vol. 47. N 6. P. 617–625.
- [4] *Anderson M.S., Swenson C.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1975. Vol. 36. N 2. P. 145–161.
- [5] *Birch F.* // J. Phys. Chem. Solids. 1977. Vol. 38. N 2. P. 175–177.
- [6] *Vinet P., Smith J.R., Rose J.H.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 4. P. 1945–1953.
- [7] *Della Valle R.G., Venuti E.* // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N 1. P. 206–212.
- [8] *Taku T., Katsuyuki K.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. N 12. P. 5859–5865.
- [9] *Sun Jiu-Xun, Yang Hangchun, Wu Qiang, Cai Ling-Cang.* // J. Phys. Chem. Solids. 2002. Vol. 63. N 8. P. 113–117.
- [10] *Sun Jiu-Xun, Wu Qiang, Cai Ling-Cang, Jing Fu-Qian.* // Chinese Physics. 2003. Vol. 12. N 6. P. 632–638.
- [11] *Karasevskii A.I., Holzapfel W.B.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. N 22. P. 224 301-1-224 301-9
- [12] *Horbenko E.E., Troitskaya E.P., Chabanenko V.V.* // Физика низких температур. 2007. Т. 33. № 6–7. P. 752–757.
- [13] *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 1. 400 с.; Т. 2. 424 с.
- [14] *Lazanu I., Lazanu S.* // J. Cosmology and Astroparticle Phys. 2011. Vol. 7. N 13. P. 1–14.
- [15] *Clusius K., Riccoboni L.* // Z. Phys. Chem. B. 1937. Bd. 38. Heft 2/3. S. 81–95.
- [16] *Fenichel H., Serin B.* // Phys. Rev. 1966. Vol.142. N 2. P. 490–4950.
- [17] *Trefny J.U., Serin B.* // J. Low Temp. Phys. 1969. Vol. 1. N 3. P. 231–240.
- [18] *Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Издательство стандартов, ГСССД, 1976. 620 с.
- [19] Физические величины. Справ. изд. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
- [20] *Eatwell A.J., Smith B.L.* // Phil. Mag. 1961. Vol. 6. N 63. P. 461–463.
- [21] *Sears R.D., Klug H.P.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. N 12. P. 3002–3006.
- [22] *Гаврилко В.Г., Манжелей В.Г.* // ФТТ. 1964. Т. 6. № 7. С. 2196–2197.
- [23] *Manzhelii V.G., Cavrliko V.G., Voitovich E.I.* // Phys. Stat. Sol. 1966. Vol. 17. N 2. P. K139–K141.
- [24] *Манжелей В.Г., Гаврилко В.Г., Войтович Е.И.* // ФТТ. 1967. Т. 9. № 5. С. 1483–1489.
- [25] *Manzhelii V.G., Cavrliko V.G., Kuchnev V.I.* // Phys. Stat. Sol. 1969. Vol. 34. N 1. P. K55–K57.
- [26] *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 291 с.
- [27] *Granfors P.R., Macrander A.T., Simmons R.O.* // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24. N 8. P. 4753–4763.
- [28] *Wacke S., Ksiazek K., Córcecki T.* // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2007. N 48. Part 1. P. 111–117.
- [29] *Karasevskii A.I., Lubashenko V.V.* // Физика низких температур. 2007. Т. 33. № 6–7. P. 758–764.
- [30] *Kraftmakher Y.A.* // Physics Report. 2002. Vol. 356. P. 1–117.
- [31] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. 4-е изд. М.: Наука, 1995. 608 с.
- [32] *Бодряков В.Ю.* Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел. Автореф. докт. дис. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. 500 с.