

Об определении температуры Дебая и параметра Грюнайзена твердого водорода при высоких давлениях

© Ю.В. Петров

Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 26 июля 1997 г.)

Предложена процедура определения дебаевской температуры и параметра Грюнайзера из данных по уравнению состояния твердого водорода и дейтерия при низкой ($T = 5$ К) и комнатной ($T = 300$ К) температуре.

Твердый водород не перестает быть объектом интенсивных исследований как в области низких давлений (где он является одним из примеров квантовых кристаллов), так и при высоких давлениях, когда вызывают интерес фазовые переходы в нем, в частности переход диэлектрик–металл [1–15]. При определении уравнения состояния водорода наибольшую точность обеспечивают эксперименты по статическому сжатию в алмазных наковальнях. Уже сейчас [11] погрешность измерений достаточно мала для того, чтобы различить уравнения состояния двух изотопов (водорода и дейтерия) и их изменение при разности температур порядка комнатной. Еще большей ожидается точность планируемых экспериментов с использованием для определения объема образца интенсивного синхротронного излучения. Это даст возможность непосредственного определения таких важных характеристик твердого тела и, в частности, водорода, как температура Дебая и параметр Грюнайзена.

В приближении Ми–Грюнайзена давление водорода может быть записано в виде

$$P(v, T) = P_s(v) + P_0(v) + P_a(v) + P_t(v, T). \quad (1)$$

Здесь T , v , P — температура, удельный объем и давление, P_s — статическое давление, P_0 и P_a — давление нулевых колебаний, обусловленное соответственно оптическими и акустическими ветвями, P_t — термическая часть давления за счет акустических фононов. P_a и P_t определяются выражениями

$$P_a = -\frac{9}{8} k_B \frac{d\Theta_D}{dv}, \quad (2)$$

$$P_t = -3k_B \frac{T}{\Theta_D} D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \frac{d\Theta_D}{dv}, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, Θ_D — температура Дебая,

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3 dt}{e^t - 1} \quad (4)$$

— функция Дебая. Относя индексы h и d соответственно к водороду и дейтерию, напомним четыре уравнения (1) для этих двух изотопов при одном и том же удельном объеме и двух значениях температуры T_1 и T_2 . Тогда,

исключая из этих уравнений общее статическое давление и учитывая связь между дебаевскими температурами водорода и дейтерия

$$\xi = \Theta_D^d / \Theta_D^h = 1/\sqrt{2}, \quad (5)$$

получаем алгебраическое уравнение для определения Θ_D^h (вместо Θ_D^h удобно ввести безразмерную величину $\tau = \Theta_D^h / T_2$)

$$F(\tau) \equiv \frac{D(\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\tau \frac{T_2}{T_1}\right)}{D(\xi\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\xi\tau \frac{T_2}{T_1}\right)} - \frac{P^h(v, T_2) - P^h(v, T_1)}{P^d(v, T_2) - P^d(v, T_1)} = 0. \quad (6)$$

При каждом удельном объеме v , являющемся параметром (при этом параметрами являются также T_1 , T_2 , P^h и P^d), алгебраическое уравнение (6) относительно единственного неизвестного τ может быть решено численно, например, методом Ньютона как $\tau = \lim_{n \rightarrow \infty} \tau^{(n)}$ из рекурсивной ньютоновской процедуры: $\tau^{(n+1)} = \tau^{(n)} - F(\tau^{(n)})/F'(\tau^{(n)})$ ($n = 1, 2, \dots$). Необходимая при этом производная функции $F(\tau)$ по τ есть

$$F'(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \left(f(\tau) - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^3 f\left(\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right) \times \left(D(\xi\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\xi\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right) - \frac{1}{\xi^3} \left(f(\xi\tau) - \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^3 f\left(\xi\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right) \times \left(D(\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right) / \left(D(\xi\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\xi\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right)^2, \quad (7)$$

где $f(x) = x^3/(e^x - 1)$.

Температура Дебая Θ_D и параметр Грюнайзена γ водорода, полученные решением уравнения (6) по экспериментальным данным [11]

$v, \text{cm}^3/\text{mol}$	τ	Θ_D, K	γ
8	2.543	763	0.863
7	2.871	861	0.828
6	3.780	1134	0.856

Параметр Грюнайзена при этом значении v , одинаковый для обоих изотопов, может быть найден из равенства

$$\gamma = -\frac{(P^h(v, T_2) - P^h(v, T_1)) v}{3k_B T_2 \left(D(\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right)}. \quad (8)$$

В качестве примера использования этой процедуры мы восстановили значения дебаевской температуры и параметра Грюнайзена из приведенных в [11], данных по уравнению состояния водорода и дейтерия при низкой ($T = 5 \text{ K}$) и комнатной ($T = 300 \text{ K}$) температуре. Результаты расчета приведены в таблице.

Заметим, что если значение $\tau_0 = \Theta_D^h/T_2$ найдено из (6) при каком-либо значении удельного объема v_0 , то, интегрируя по удельному объему разность давлений только одного изотопа (водорода) $\delta P^h(v) = P^h(v, T_2) - P^h(v, T_1)$, получаем уравнение

$$\begin{aligned} W(\tau) \equiv D(\tau) - D(\tau_0) - 3 \ln \frac{1 - e^{-\tau}}{1 - e^{-\tau_0}} \\ - \frac{T_1}{T_2} \left(D\left(\tau \frac{T_2}{T_1}\right) - D\left(\tau_0 \frac{T_2}{T_1}\right) - 3 \ln \frac{1 - e^{-\tau \frac{T_2}{T_1}}}{1 - e^{-\tau_0 \frac{T_2}{T_1}}} \right) \\ - \frac{1}{k_B T_2} \int_{v_0}^v \delta P^h(v) dv = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

тоже определяющее τ , а значит, и Θ_D^h в зависимости от удельного объема v . Необходимая при его численном решении методом Ньютона производная функции $W(\tau)$ имеет вид

$$W'(\tau) = -\frac{3}{\tau} \left(D(\tau) - \frac{T_1}{T_2} D\left(\tau \frac{T_2}{T_1}\right) \right). \quad (10)$$

В заключение отметим, что та же процедура может быть применена для определения температуры Дебая и параметра Грюнайзена кристалла другого легкого элемента (гелия), исходя из измерений уравнения состояния кристаллов ^4He и ^3He . Несмотря на относительно меньшую, чем у изотопов водорода разность масс, твердый гелий имеет преимущество, так как лучше описывается уравнением Ми–Грюнайзена в широком диапазоне удельного объема вследствие своего атомарного характера. В нем, в частности, отсутствует возникающий в молекулярном кристалле твердого водорода фазовый переход от вращения молекул к их ориентационному упорядочению.

Данная работы выполнена при финансовой поддержке грантами РФФИ-95-02-04535а и INTAS-94-1105.

Список литературы

- [1] D.E. Rumaker, L. Kumar, F.E. Harris. Phys. Rev. Lett. **34**, 13, 812 (1975).
- [2] C. Friedli, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. **B16**, 2, 662 (1977).
- [3] J. van Straaten, R.J. Wijngaarden, I.F. Silvera. Phys. Rev. Lett. **48**, 2, 97 (1982).
- [4] W.J. Nellis, M. Ross, A.C. Mitchell, M. van Thiel, D.A. Young, F.H. Ree, R.J. Trainor. Phys. Rev. **A27**, 1, 608 (1983).
- [5] B.I. Min, H.I.F. Jansen, A.J. Freeman. Phys. Rev. **B33**, 9, 6383 (1986).
- [6] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. **B36**, 4, 2092 (1987).
- [7] J. van Straaten, I.F. Silvera. Phys. Rev. **B37**, 4, 1989 (1988).
- [8] R.J. Hemley, H.K. Mao. Phys. Rev. Lett. **61**, 7, 857 (1988).
- [9] T.W. Barbee III, A. Garcia, M.L. Cohen, J.L. Martins. Phys. Rev. Lett. **62**, 10, 1150 (1989).
- [10] H.E. Lorenzana, I.F. Silvera, K.A. Goettel. Phys. Rev. Lett. **64**, 16, 1939 (1990).
- [11] R.J. Hemley, H.K. Mao, L.W. Finger, A.P. Jephcoat, R.M. Hazen, C.S. Zha. Phys. Rev. **B42**, 10, 6458 (1990).
- [12] H.K. Mao, R.J. Hemley, M. Hanfland. Phys. Rev. Lett. **65**, 4, 484 (1990).
- [13] R.J. Hemley, H.K. Mao, J.F. Shu. Phys. Rev. Lett. **65**, 21, 2670 (1990).
- [14] E. Kaxiras, J. Brouthon, R.J. Hemley. Phys. Rev. Lett. **67**, 9, 1138 (1991).
- [15] H.K. Mao, R.J. Hemley. Rev. Mod. Phys. **66**, 2, 671 (1994).