

19,10

## О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоемкости криокристалла аргона

© В.Ю. Бодряков

Уральский государственный педагогический университет,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: Bodryakov\_VYu@e1.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2014 г.  
В окончательной редакции 2 июня 2014 г.)

Проведено детальное корреляционное рассмотрение объемного коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  и теплоемкости  $C(T)$  криокристалла инертного газа (Ar). Показано, что четкая корреляция  $\alpha(C)$  имеет место не только в области низких температур, где она линейна и известна как закон Грюнайзена, но и в значительно более широком температурном диапазоне (вплоть до точки плавления аргона). Значимое отклонение от низкотемпературного линейного поведения зависимости  $\alpha(C)$  происходит по достижении теплоемкостью классического предела  $3R$  Дюлонга и Пти.

### 1. Введение

Криокристаллы инертных газов (rare gas solids – RGS) рассматриваются как удобные объекты для „тестирования“ различных моделей твердого состояния вещества. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования теплофизических и других свойств RGS, начатые в 60–70-х годах прошлого столетия, продолжают до сих пор. Сегодня основной вектор исследований сместился в направлении изучения свойств RGS в экстремальных условиях высоких и сверхвысоких давлений (см., например, [1–3]). Между тем в ряде случаев свойства RGS в „естественных“ условиях, т.е. в отсутствие внешних воздействий, остаются недостаточно проясненными. В частности, это касается величины высокотемпературного теплового расширения, температуры Дебая, параметра Грюнайзена, роли вакансий в формировании термодинамических свойств криокристаллов в предплавильной области и др. Эксперименты с отвердевшими инертными газами, такими как Ne, Kr и Xe, трудны и дороги, прежде всего ввиду малой распространенности этих газов. Удачным исключением из этого правила является аргон — третий по распространенности газ в земной атмосфере (после азота и кислорода), являющийся по сути побочным продуктом разделения воздуха. Интерес к криокристаллам инертных газов имеет не только чисто теоретический, но и прикладной аспект. Так, Kr и Xe рассматриваются как наиболее подходящие объекты для создания современного детектора космических частиц [4]. Однако эти газы дороги, и в качестве альтернативы им рассматривается значительно более дешевый Ar. Для создания надежных безаварийных устройств с твердым криокристаллическим рабочим телом необходимо иметь достоверные сведения о его базовых термодинамических свойствах (прежде всего, о теплоемкости и коэффициенте теплового расширения).

Как отмечено выше, несмотря на значительный период изучения RGS, в ряде случаев имеющиеся данные

недостаточно надежны и подлежат уточнению (см. в этой связи [5]). В частности, трудным для прямого измерения параметром является коэффициент теплового расширения, поскольку при таких измерениях предъявляются значительно более высокие требования к качеству приготовления образца, чем при измерении теплоемкости. Установление четкой корреляционной взаимосвязи теплоемкости и объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) в широком температурном интервале позволит уверенно восстановить недостающие значения одного из параметров (обычно, ОКТР) по другому (известному) параметру, или верифицировать сомнительные данные. Актуальность таких исследований несомненна и едва ли требует дополнительных обоснований.

В настоящей работе вслед за [6] мы представляем результаты проведенного на основе углубленного литературного поиска исследования корреляционной зависимости ОКТР  $\alpha$  и теплоемкости  $C$  криокристаллического аргона (точка плавления  $T_m \approx 83.8$  К) во всей области твердого состояния, которая выходит далеко за известные пределы применимости закона Грюнайзена. Согласно последнему, зависимость  $\alpha(C)$  в области низких температур линейна. Автору, однако, неизвестны систематические исследования вопроса о том, насколько далеко по температуре простирается линейная корреляция  $\alpha(C)$  для твердых тел и чем ограничены ее пределы. Корректное решение этой проблемы имеет принципиальную важность для получения количественно точных абсолютных, т.е. не привязанных к какой-либо конкретной микроскопической модели межатомного взаимодействия, уравнений состояния твердых тел. Однако, несмотря на многолетние исследования и определенные успехи (см., например, [7–14]), вполне удовлетворительного решения, позволяющего выйти на уровень фундаментальных обобщений, до сих пор не выработано. Важным в понимании механизмов формирования термодинамических свойств твердых тел является изучение

корреляции между ними, особенно между теплоемкостью и коэффициентом теплового расширения. Подчеркнем, что речь идет именно о корреляции в поведении ОКТР и теплоемкости, так как это физически разные свойства и говорить об их функциональной зависимости не приходится. Корреляционную зависимость  $\alpha(C)$  назовем обобщенно диаграммой Грюнайзена (Grüneisen plot — GP), а проведенный корреляционный анализ — GP-анализом. Цитируемые первоисточники, не претендуя на исчерпывающую полноту списка, дают вполне отчетливое представление о температурном поведении изученных свойств Ag.

## 2. Обработка и GP-анализ данных по теплоемкости и коэффициенту теплового расширения

Температурная зависимость молярной теплоемкости  $C(T)$  твердого аргона представлена на рис. 1, *a*. В целом, данные работ [15–24] по теплоемкости Ag (всего десять наборов данных, около 310 точек) хорошо согласуются между собой во всей области твердого состояния. Сплошная (трендовая) линия на рис. 1, *a* есть результат статистического усреднения и сглаживания данных  $C(T)$  разных авторов. Как видно из рисунка, сглаженная температурная зависимость теплоемкости хорошо представляет эмпирические данные  $C(T)$  во всей области твердого состояния аргона.

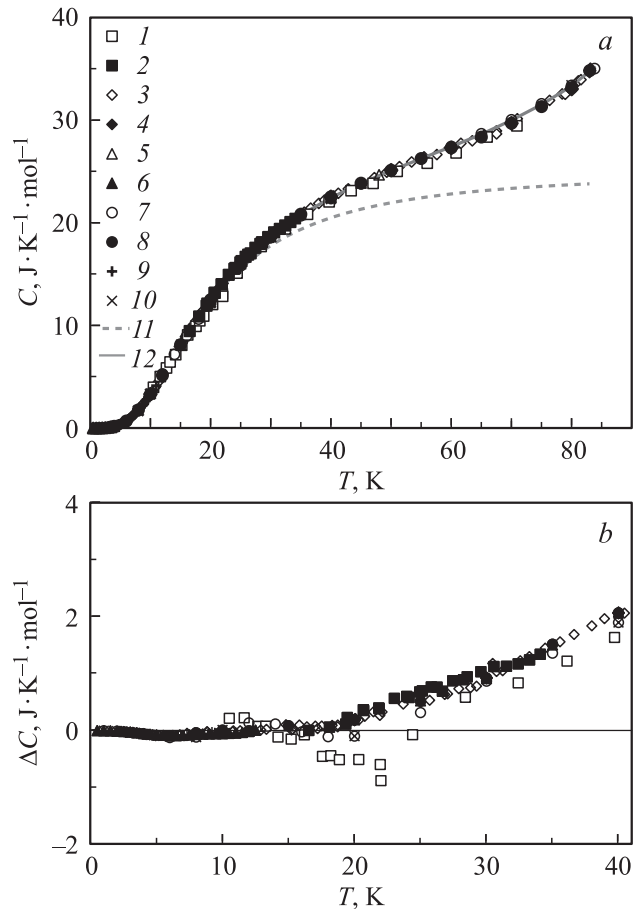
Как показано в диссертационных исследованиях [10,12], наблюдаемая теплоемкость простых твердых тел в широком температурном диапазоне может быть вполне удовлетворительно описана в рамках квазигармонического приближения

$$C_{\text{qh}} = 3R \left\{ C_{\text{VR}}(z) \left[ 1 - \frac{1}{z} \left( \frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right]^2 - T \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial T^2} \right)_P \right\}, \quad (1)$$

где  $z = \theta/T$ ;  $C_{\text{VR}}(z)$  и  $D(z)$  — нормированные на единицу теплоемкость и функция Дебая;  $R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  — термодинамическая постоянная. В гармоническом (дебаевском) приближении температура Дебая  $\theta = \theta_0$  не зависит от температуры, и молярная теплоемкость равна

$$C_{\text{h}} = 3RC_{\text{VR}}(\theta_0/T). \quad (2)$$

Как видно из диаграммы ошибки  $\Delta C(T) = C(T) - C_{\text{h}}(T)$  (рис. 1, *b*), теплоемкость  $C_{\text{h}}(T)$ , вычисленная в гармоническом приближении (2), обеспечивает количественно правильное описание низкотемпературной молярной теплоемкости  $C(T)$  для кристаллического Ag ниже  $\sim 20 \text{ K}$ . Здесь стандартное отклонение эмпирических точек  $C(T)$  от гармонической теплоемкости  $C_{\text{h}}(T)$  составляет малую величину ( $0.0652 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости  $C(T)$  аргона в твердом состоянии (*a*) и разностная диаграмма  $\Delta C(T) = C(T) - C_{\text{h}}(T)$  для Ag при низких температурах (*b*). Точки — эмпирические данные: 1 — [15], 2 — [16], 3 — [17], 4 — [18], 5 — [19], 6 — [20], 7 — [21], 8 — [22], 9 — [23], 10 — [24]. Линия 11 — расчет теплоемкости  $C_{\text{h}}(T)$  в гармоническом приближении, линия 12 — тренд.

Выше 20 K становятся заметными и нарастают с температурой ангармонические эффекты. Некоторую систематическую заниженность разности  $\Delta C(T)$  по отношению к нулевой (расчетной) линии для аргона в диапазоне  $4 \leq T \leq 8 \text{ K}$ , вероятно, можно интерпретировать как проявление более тонких термодинамических эффектов, чем рассматриваемые здесь. Эти слабые эффекты впрочем лежат в пределах статистического разброса данных  $C(T)$  разных авторов.

Постоянная в гармоническом приближении температура Дебая аргона  $\theta_0$  при построении зависимости  $C_{\text{h}}(T)$  методом наименьших квадратов варьировалась в качестве свободного параметра. Для нее получена оценка  $\theta_0 = 81.2 \pm 0.7 \text{ K}$ . Это меньше calorimetric values and ultrasonic values of  $\theta_0 = \theta(T \rightarrow 0)$  [22]:  $93.3 \pm 1.0$ ,  $92.0 \pm 0.3$ ;  $93 \pm 2$  и  $92.07 \pm 0.4 \text{ K}$ , но вполне согласуется с оценками разных авторов для температурной зависимости  $\theta$  ( $10 \leq T \leq 20 \text{ K}$ ). Так, согласно работе [15], температура Дебая Ag  $\theta(T)$  монотонно возрастает

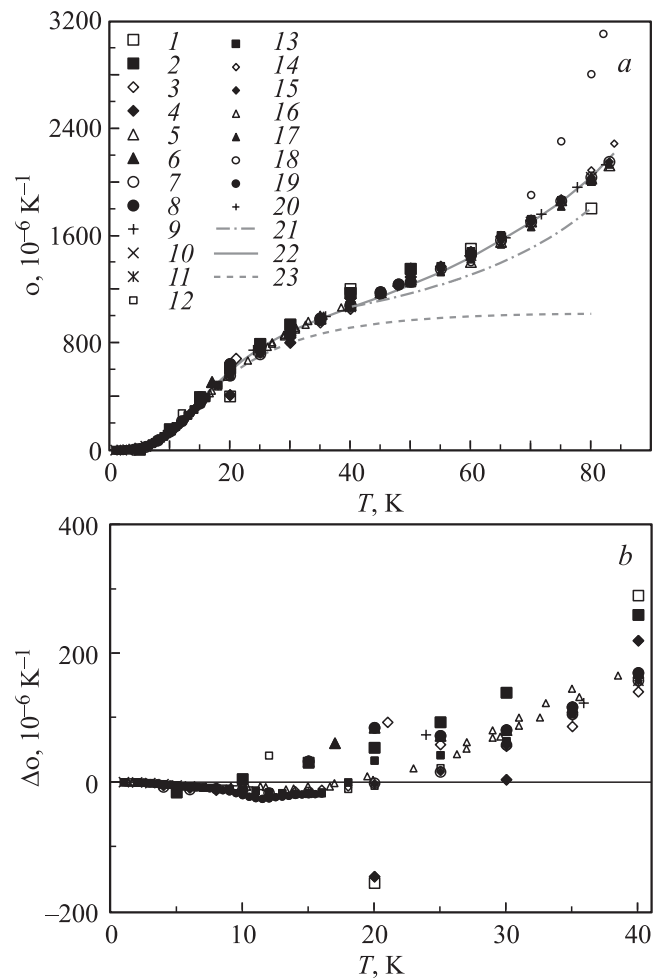
ет от 79.3 К при  $T = 10.51$  К до 83.7 К при  $T = 17.57$  К. По данным [22]  $\theta(T)$  быстро уменьшается от величины  $\theta_0 \approx 93$  К до пологого минимума в  $\sim 81.5$  К при  $8 \leq T \leq 15$  К, после чего слабо монотонно возрастает до  $\sim 85$  К при  $T = 40$  К. Необычно быстрый рост температуры Дебая  $\theta(T)$  твердого аргона с температурой обнаружен в работе [19]: от значения 81.7 К при  $T = 15$  К до 97.6 К при  $T = 48$  К. Автор работы [18], основываясь на ультразвуковых данных, отмечает уменьшение температуры Дебая Ar от 83.5 К при  $T = 10$  К до 78.9 К при  $T = 40$  К. Таким образом, вопрос о действительном поведении температурной зависимости температуры Дебая  $\theta(T)$  для твердого аргона остается открытым. Для удобства читателей сглаженные числовые значения теплоемкости  $C(T)$ , вместе с данными для ОКТР  $\sigma(T)$  и молярного объема  $V(T)$  для кристаллического Ar приведены в таблице.

Температурная зависимость ОКТР кристаллического аргона  $\sigma(T)$  представлена на рис. 2, *a*. В целом, данные из работ [18,19,21–39] по ОКТР Ar (всего 21 набор данных, более 310 точек) разумно согласуются между собой во всей области твердого состояния аргона, хотя и в заметно меньшей степени, чем данные по теплоемкости. Наиболее заметны отклонения от сформированного тренда  $\sigma(T)$  данных из одной из самых ранних работ [25] и, напротив, одной из наиболее поздних работ [38]. В последнем случае расхождения становятся заметными выше  $\sim 70$  К и быстро нарастают с температурой. Авторы [38] объяснили аномальный высокотемпературный рост измеренного ими ОКТР вкладом термических вакансий, который, однако, не был

Теплоемкость  $C$  ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), ОКТР  $\sigma$  ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) и молярный объем  $V$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) аргона в кристаллическом состоянии ( $T_m = 83.8$  К)

$T, \text{K}$	$C$	$\sigma$	$V$	$T, \text{K}$	$C$	$\sigma$	$V$
0.5	0.00045	0.02	22.553	19	11.64	547	22.630
1	0.0024	0.11	22.553	20	12.46	586	22.642
2	0.0208	0.83	22.553	22	13.96	657	22.669
3	0.068	3.1	22.553	24	15.35	725	22.698
4	0.176	7.2	22.553	26	16.62	785	22.732
5	0.380	17	22.554	28	17.68	8356	22.764
6	0.698	32	22.554	30	18.69	884	22.802
7	1.16	52	22.555	35	20.74	979	22.909
8	1.74	76	22.557	40	22.43	1060	23.025
9	2.44	108	22.559	45	23.82	1139	23.156
10	3.28	146	22.561	50	25.08	1229	23.297
11	4.16	187	22.565	55	26.24	1324	23.449
12	5.15	232	22.570	60	27.39	1435	23.612
13	6.17	280	22.576	65	28.63	1562	23.794
14	7.11	326	22.583	70	29.98	1696	23.982
15	8.08	371	22.590	75	31.51	1848	24.197
16	9.04	417	22.599	80	33.31	2031	24.422
17	9.91	461	22.609	$T_m$	35.15*	2210*	24.627*
18	10.83	506	22.619				

Примечание. \* Экстраполяция.



**Рис. 2.** Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения  $\sigma(T)$  аргона в твердом состоянии (*a*) и разностная диаграмма  $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma_h(T)$  для Ar при низких температурах *b*. Точки — эмпирические данные: 1 — [25], 2 — [26], 3 — [27], 4 — [18], 5 — [28], 6 — [29], 7 — [30], 8 — [19], 9 — [31], 10 — [32], 11 — [33], 12 — [34], 13 — [35], 14 — [21], 15 — [22], 16 — [36], 17 — [27], 18 — [38], 19 — [23], 20 — [24]. Линии 21 — теоретический расчет [39], 22 — тренд, 23 — расчет ОКТР  $\sigma_h(T)$  в гармоническом приближении.

установлен в более ранних (преимущественно рентгенографических) исследованиях теплового расширения Ar. Так, авторы работы [28], выполнившие прецизионные измерения параметра решетки кристаллического Ar выше 60 К, указывают на малость вакансионного вклада в тепловое расширение по сравнению с экспериментальными погрешностями. С учетом отмеченного данные [25,38] исключены из расчетов и приведены лишь для сопоставления.

В связи с этим уместно упомянуть, что в работах [40,41], где выполнены одновременные прецизионное дилатометрическое и рентгенографическое измерения теплового расширения твердых Al и Pb, оба метода в пределах экспериментальных погрешностей дали прак-

тически совпадающие значения вплоть до точек плавления металлов. Кроме того, как обстоятельно показано в исследовании [12], относительный вклад вакансий в термодинамические функции  $\Delta l$  не превышает нескольких процентов, а доминирующим вкладом, дополняющим гармоническую составляющую термодинамических функций, является квазигармонический вклад. Вероятно, это справедливо и по отношению к RGS Ag.

Добавим к этому, что современные теоретические расчеты [39] (штрихпунктирная линия на рис. 2, *a*) дают для ОКТР аргона при повышенных температурах заниженные (по отношению к общему тренду) значения  $o(T)$ .

Сплошная (трендовая) линия на рис. 2, *a* есть результат статистического усреднения и сглаживания данных  $o(T)$  разных авторов, при усреднении наибольший вес придавался dilatометрическим и наиболее поздним справочным данным. Как видно из рисунка, сглаженная температурная зависимость ОКТР вполне удовлетворительно представляет эмпирические данные  $o(T)$  во всей области твердого состояния аргона.

Как показано в [10,12], наблюдаемый ОКТР простых твердых тел в широком температурном диапазоне вполне удовлетворительно может быть описан в рамках квазигармонического приближения

$$o_{qh} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{3R}{V} \left\{ C_{VR}(z) \left[ 1 - \frac{1}{z} \left( \frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_P \right] \times \frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T + \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial T \partial P} \right) \right\}, \quad (3)$$

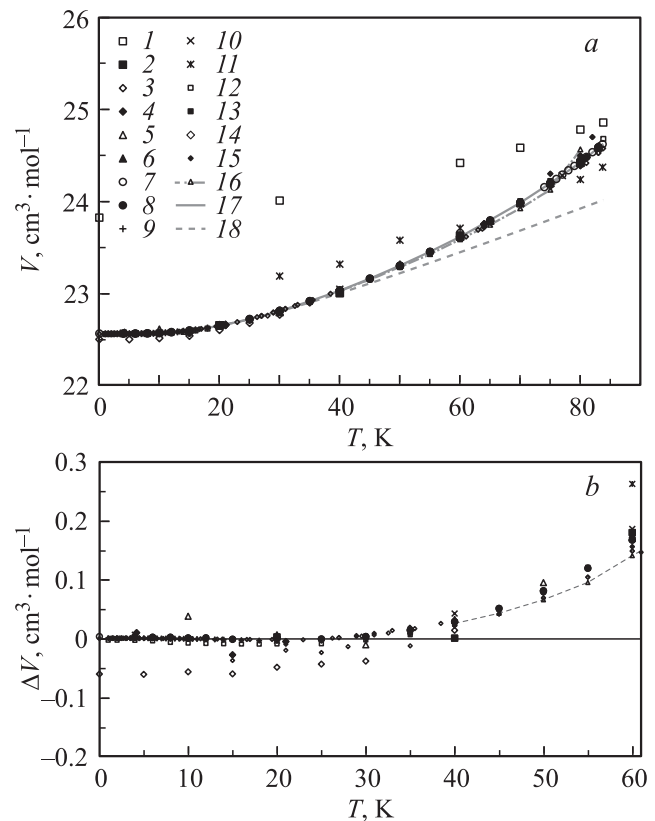
где молярный объем

$$V = V_0 + 3R \left[ \frac{3}{8} + \frac{D(z)}{z} \right] \left( \frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_T. \quad (4)$$

В гармоническом приближении температура Дебая  $\theta_0(P)$  не зависит от температуры, и объемный коэффициент теплового расширения равен

$$o_h = \frac{3R}{V} C_{VR}(\theta_0/T) \frac{1}{\theta_0} \left( \frac{\partial \theta_0}{\partial P} \right)_T. \quad (5)$$

Как видно из диаграммы ошибки  $\Delta o(T) = o(T) - o_h(T)$  (рис. 2, *b*), ОКТР  $o_h(T)$ , вычисленный в гармоническом приближении (5), обеспечивает количественно правильное описание низкотемпературного коэффициента теплового расширения Ag ниже  $\sim 20$  К. Здесь стандартное отклонение эмпирических точек  $o(T)$  от гармонического ОКТР  $o_h(T)$  составляет малую величину ( $11.75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Выше 20 К становятся заметными и нарастают с температурой ангармонические эффекты. Некоторую систематическую заниженность разности  $\Delta o(T)$  по отношению к нулевой (расчетной) линии для аргона в диапазоне  $8 \leq T \leq 15$  К, по-видимому, как и для теплоемкости, можно интерпретировать как проявление более тонких



**Рис. 3.** Температурная зависимость молярного объема  $V(T)$  аргона в твердом состоянии (*a*) и разностная диаграмма  $\Delta V(T) = V(T) - V_h(T)$  для Ag при низких температурах (*b*). Точки — эмпирические данные: 1 — [42], 2 — [25], 3 — [26], 4 — [27], 5 — [18], 6 — [28], 7 — [43], 8 — [30], 9 — [34], 10 — [8], 11 — [44], 12 — [21], 13 — [22], 14 — [36], 15 — [38]. Линия 16 — теоретический расчет [39], линия 17 — тренд, линия 18 — расчет молярного объема  $V_h(T)$  в гармоническом приближении.

термодинамических эффектов, чем рассматриваемые здесь. Эти слабые эффекты впрочем лежат в пределах статистического разброса данных  $o(T)$  разных авторов.

Температурная зависимость молярного объема твердого аргона  $V(T)$ , рассмотренная в дополнение к корреляционному анализу теплоемкости и ОКТР, представлена на рис. 3, *a*. В целом, данные работ [8,18,21,22,25–28,30,34,36,38,39,42–44] (всего 16 наборов данных, более 320 точек) хорошо согласуются между собой во всей области твердого состояния аргона за несколькими очевидными исключениями. Далеко отстоят от сформированного тренда данные для  $V(T)$  из одной из самых ранних работ [42] и, напротив, одной из самых поздних работ [44]. Менее выражены, но также лежат за пределами естественного статистического разброса данных разных авторов относительно трендовой линии, отклонения данных  $V(T)$  из работ [26,38]. Эмпирические данные  $V(T)$  из работ [26,38,42,44] исключены из расчетов и приведены лишь для сопоставления, а также для того, чтобы еще раз подчеркнуть важность об-

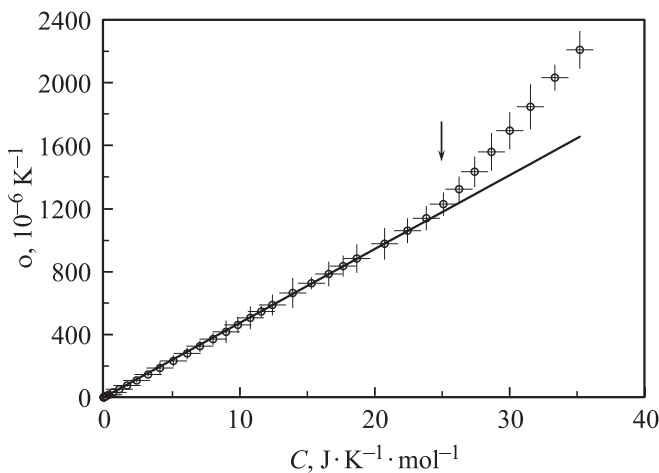
стоятельного анализа доступных литературных данных. Из расчетов также исключены результаты модельных вычислений [39].

При построении кривой  $V_h(T)$  в рамках гармонического приближения согласно выражению (4) в качестве свободных параметров методом наименьших квадратов варьировались величины  $V_0$  и  $(\frac{\partial \theta_0}{\partial P})_T$ ; для них получены оценки  $V_0 = 21.775 \pm 0.005 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  и  $(\frac{\partial \theta_0}{\partial P})_T = (83.1 \pm 1.6) \cdot 10^{-9} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Расчет по формуле (4) вблизи нуля дает  $V(T \rightarrow 0) = 22.553 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , что в пределах указанной статистической погрешности хорошо согласуется со справочным значением  $V(0) = 22.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [22]. Оцененные величины  $V_0$  и  $(\frac{\partial \theta_0}{\partial P})_T$  были использованы затем для расчета температурной зависимости ОКТР согласно (5).

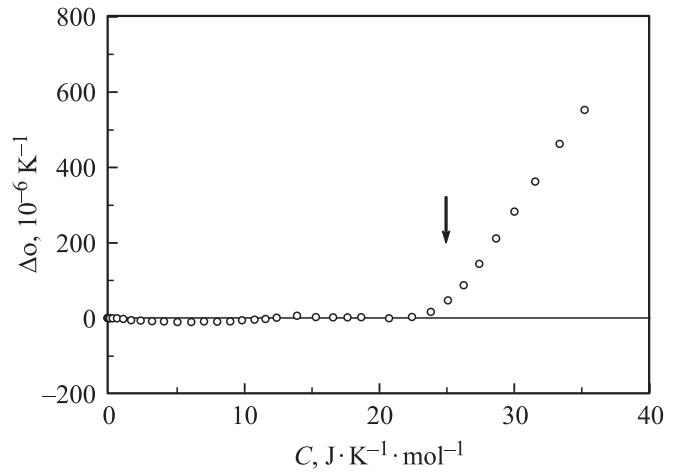
Как видно из диаграммы ошибки  $\Delta V(T) = V(T) - V_h(T)$  (рис. 3, b), молярный объем  $V_h(T)$ , вычисленный в гармоническом приближении (4), обеспечивает количественно правильное описание низкотемпературного коэффициента теплового расширения Ar ниже  $\sim 30 \text{ K}$ . Здесь стандартное отклонение эмпирических точек  $V(T)$  от вычисленной в гармоническом приближении кривой  $V_h(T)$  составляет малую величину ( $0.004 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Выше  $30 \text{ K}$  становятся заметными и нарастают с температурой ангармонические эффекты.

Точность приведенных на рис. 1, a–3, a и в таблице сглаженных значений  $C(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $V(T)$  может быть охарактеризована визуально — по степени соответствия расчетных линий эмпирическим данным, а также по величине среднеквадратичных (стандартных) отклонений (СКО) указанных термодинамических функций в каждой температурной точке относительно трендов.

GP-диаграмма — корреляционная зависимость  $\alpha(C)$ , где усредненные и сглаженные значения ОКТР и мо-



**Рис. 4.** GP-диаграмма — корреляционная зависимость  $\alpha(C)$  для Ar. Точки — усредненные и сглаженные значения ОКТР и молярной теплоемкости, прямая — линейная регрессия  $\alpha_{\text{linear}}(C)$  для низкотемпературных значений  $\alpha(C)$ . Стрелка показывает классический предел  $3R$  Дюлонга и Пти для теплоемкости.



**Рис. 5.** То же, что на рис. 4, для разности  $\Delta \alpha(C) = \alpha(C) - \alpha_{\text{linear}}(C)$  для Ar.

лярной теплоемкости Ar берутся в соответствующих температурных точках, — представлена на рис. 4. Значения СКО для ОКТР и теплоемкости показаны на рис. 4 вертикальными и горизонтальными планками погрешностей соответственно. В целом, СКО для ОКТР и для теплоемкости возрастают с ростом температуры. В области температур  $0 < T \leq 45 \text{ K}$ , для которой теплоемкость аргона  $0 < C \leq 23.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , а ОКТР  $0 < \alpha \leq 1139 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , зависимость  $\alpha(C)$  линейна с весьма высоким уровнем корреляции ( $R^2 = 0.9998$ )

$$\alpha_{\text{linear}}(C) = (47.14 \pm 0.10)C, \quad (6)$$

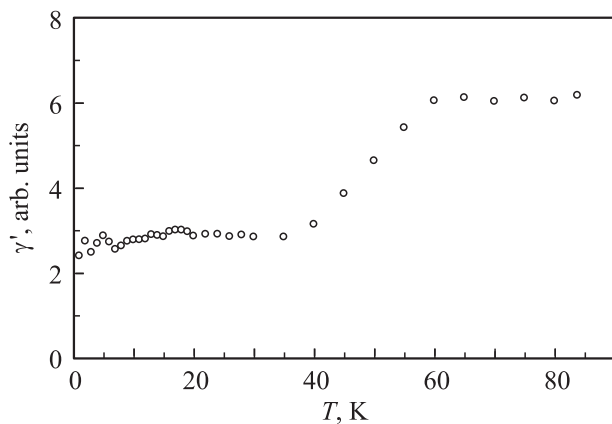
где ОКТР выражен в единицах  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а теплоемкость — в  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Стандартное отклонение точек  $\alpha(C)$  от регрессионной прямой (6) составляет в „линейном“ диапазоне малую величину  $\sigma \approx 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при числе точек  $n = 29$ . В области достижения теплоемкостью Ar классического предела Дюлонга и Пти  $C_{D-P} = 3R \approx 24.94 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  наблюдается отчетливое, близкое к излому изменение характера зависимости  $\alpha(C)$ : выше  $45 \text{ K}$ , т.е. при  $C > 3R$ , темп роста коэффициента теплового расширения значительно увеличивается. Как хорошо видно из „разностной“ GP-диаграммы (рис. 5)

$$\Delta \alpha(C) = \alpha(C) - \alpha_{\text{linear}}(C), \quad (7)$$

точки  $\alpha(C)$  выше  $C_{D-P}$  (за пределами зоны перехода) в целом хорошо ложатся на некоторую близкую к прямой линию малой кривизны, определение точного вида которой нуждается в отдельном исследовании. Представленные на рис. 4, 5 результаты можно интерпретировать как свидетельства почти строгого постоянства ниже  $\sim 40 \text{ K}$  „дифференциального“ параметра Грюнайзена

$$\gamma' = V_0 K_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial C} \right), \quad (8)$$

где  $V_0 = V(0) = 22.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  и  $K_0 = K(0) = 2.67 \text{ GPa}$  — эмпирические низкотемпературные пределы молярного объема и модуля всестороннего



**Рис. 6.** Температурная зависимость дифференциального параметра Грюнайзена для аргона в твердом состоянии:  $\gamma' = V_0 K_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial C} \right)$ .

сжатия [21,22]. Выше  $\sim 60$  К (за пределами зоны перехода) дифференциальный параметр Грюнайзена  $\gamma'$  также близок к постоянной и притом существенно большей величине (рис. 6). Для нахождения дифференциального параметра Грюнайзена  $\gamma'$  применено численное дифференцирование сглаженной GP-зависимости  $\alpha(C)$  по явным трехточечным формулам [45].

Столь необычное поведение эффективного параметра Грюнайзена  $\gamma'$  RGS Ag противоречит традиционным представлениям (см., например, [7–9,13,14,22,30,32,34,46]) о поведении параметра Грюнайзена  $\gamma(T)$  в твердых телах. Отметим, что описанный излом в корреляционной зависимости  $\alpha(C)$  кристаллического аргона при  $T \approx 45$  К не может быть объяснен „включением“ квазигармонических вкладов в теплоемкость и тепловое расширение, поскольку последние в зависимостях  $C(T)$  и  $\alpha(T)$  становятся заметными уже выше  $\sim 20$  К, не приводя, однако, к заметным отклонениям от линейности в „грюнайзеновской“ части зависимости  $\alpha(C)$ . Излом  $\alpha(C)$  не может быть объяснен и вкладом термических вакансий, поскольку последний мог бы стать заметным в Ag лишь выше  $\sim 0.7T_m = 60$  К (см. в этой связи [5]). Следовательно, наблюдаемая при 45 К особенность в поведении корреляционной зависимости  $\alpha(C)$  дает основание для предположения о наличии и „включении“ выше точки излома новых механизмов формирования изученных термодинамических свойств RGS Ag.

### 3. Заключение

Проведенный GP-анализ кристаллического аргона свидетельствует о вероятном существенном изменении механизма формирования температурных зависимостей ОКТР  $\alpha(T)$  и/или теплоемкости  $C(T)$  элемента выше  $T \approx 45$  К, т.е. по достижении теплоемкостью Ag классического предела  $C_{D-P} = 3R$ . Эта проблема, однако,

требует специального глубокого теоретического исследования. Отметим, что в настоящей работе для построения трендовых линий  $C(T)$  и  $\alpha(T)$  не использованы никакие модели этих термодинамических свойств именно с целью подчеркнуть объективный, внемоделный характер основного результата. Помимо изложенного автор отмечает, что поведение GP-диаграмм, аналогичное представленному здесь для твердого Ag, наблюдается и для других твердых тел. Их рассмотрению будут посвящены последующие работы.

Автор выражает глубокую признательность У. Кэблеру (U. Köbler) за полезные дискуссии, а также В.Г. Манжелию и В.Г. Гаврилко за предоставление результатов оригинальных исследований RGS.

### Список литературы

- [1] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. ФТТ **54**, 1172 (2012).
- [2] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко, Е.А. Пилипенко. ФТТ **55**, 347 (2013).
- [3] Е.П. Троицкая, В.В. Чабаненко, Е.А. Пилипенко, И.В. Жихарев, Е.Е. Горбенко. ФТТ **55**, 2218 (2013).
- [4] E. Aprile, A.E. Bolotnikov, A.I. Bolozdynya, T. Doko. Noble gas detectors. Wiley-VCH, Weinheim (2006). 345 p.
- [5] В.Ю. Бодряков. ЖТФ **83**, 5, 101 (2013).
- [6] В.Ю. Бодряков. ТВТ **52**, 6, 863 (2014).
- [7] J.J. Gilvarry. J. Appl. Phys. **28**, 1253 (1957).
- [8] M.S. Anderson, C.A. Swenson. J. Phys. Chem. Solids **36**, 145 (1975).
- [9] P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith, J.H. Rose. J. Phys. C **19**, L467 (1986).
- [10] В.Ю. Бодряков. Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел. Автореф. докт. дис. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2005). 35 с.
- [11] J. Garai. Calphad **30**, 354 (2006).
- [12] B. Grabowski. Towards *ab initio* assisted materials design: DFT based thermodynamics up to the melting point. PhD Thesis. University of Paderborn, Paderborn, Germany (2009). 160 p.
- [13] М.Н. Магомедов. ЖТФ **80**, 9, 150 (2010).
- [14] P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov. Geodynamics Tectonophysics. **3**, 129 (2012).
- [15] K. Clusius. Z. Phys. Chem. B **31**, 459 (1936).
- [16] B.F. Figgins. Proc. Phys. Soc. **76**, 732 (1960).
- [17] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. Proc. Phys. Soc. **78**, 1449 (1961).
- [18] O.K. Rice. J. Mitchell Soc. **12**, 120 (1964).
- [19] В.Г. Манжелий, В.Г. Гаврилко, Е.И. Войтович. ФТТ **9**, 1483 (1967).
- [20] L. Finogold, N.E. Phillips. Phys. Rev. **177**, 1383 (1969).
- [21] В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. Изд-во стандартов, М. (1976). 620 с.
- [22] Rare gas solids. V. II / Eds M.L. Klein, J.A. Venables. Academic Press, London–N.Y.–San Francisco (1977). 1242 p.
- [23] В.Г. Манжелий, Е.А. Кособуцкая, В.В. Сумароков, А.Н. Александровский, Ю.А. Фрейман, В.А. Попов, В.А. Костантинов. ФНТ **12**, 151 (1986).

- [24] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [25] E.R. Dobbs, B.F. Figgins, G.O. Jones, D.C. Piercey, D.P. Riley. *Nature* **178**, 483 (1956).
- [26] R.H. Beaumont, H. Chihara, J.A. Morrison. *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1462 (1961).
- [27] C.S. Barrett, L. Meyer. *J. Chem. Phys.* **41**, 1078 (1964).
- [28] O.G. Peterson, D.N. Batchelder, R.O. Simmons. *Phil. Mag.* **12**, 1193 (1965).
- [29] V.G. Manzhelii, V.G. Gavrilko, E.I. Voitovich. *Phys. Status Solidi B* **17**, K139 (1966).
- [30] O.G. Peterson, D.N. Batchelder, R.O. Simmons. *Phys. Rev.* **150**, 703 (1966).
- [31] В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжельский, В.И. Кучнев, А.М. Толкачев. *ФТТ* **10**, 3182 (1968).
- [32] C.R. Tilford, C.A. Swenson. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1296 (1969).
- [33] D.C. Wallace. *Thermodynamics of crystals*. John Wiley & Sons, London–NY (1972). 475 p.
- [34] C.R. Tilford, C.A. Swenson. *Phys. Rev. B* **5**, 719 (1972).
- [35] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М. (1974). 294 с.
- [36] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee. *Thermophysical properties of matter*. V. 13. Thermal expansion: nonmetallic solids. IFI/Plenum, NY (1977). 1786 p.
- [37] L.A. Schwalbe, R.W. Wilkins. *J. Chem. Phys.* **72**, 3130 (1980).
- [38] А.И. Бондаренко, В.Г. Гаврилко, В.А. Попов. *ФНТ* **10**, 1191 (1984).
- [39] K. Devlal, B.R.K. Gupta. *Pramana* **69**, 307 (2007).
- [40] J. van Duijn, J. van Galen. *Physica* **23**, 622 (1957).
- [41] R. Feder, A.S. Nowick. *Phys. Rev.* **109**, 1959 (1958).
- [42] J.R. Barker, E.R. Dobbs. *Phil. Mag. (Ser. 7)* **46**, 1069 (1955).
- [43] H.R. Moeller, C.H. Squire. *Phys. Rev.* **151**, 689 (1966).
- [44] O.I. Pursky, V.A. Konstantinov. *IBM J. Res. Develop.* **20**, 222 (1976).
- [45] Г. Корн, Т. Корн. *Справочник по математике для научных работников и инженеров*. Определения, теоремы, формулы. Наука, М. (1970). 720 с.
- [46] J. Zhang, J. Zhu, N. Velisavljevic, L. Wang, Y. Zhao. *J. Appl. Phys.* **114**, 173 509 (2013).