ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
Том 17 1979 № 5

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРИДА ЛИТИЯ И ЕГО ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ

Мельникова Т. Н., Якимович К. А.

Рассмотрены различные аппроксимации для расчета теплоемкости при постоянном объеме кристаллического гидрида лития и его изотопических модификаций. Найдены характеристические дебаевские и эйнштейновские температуры рассматриваемых соединений и проведен расчет теплоемкости в различных моделях. Обсуждаются изотопические эффекты и эффекты ангармонизма в теплоемкости гидрида лития.

Важнейшей термодинамической характеристикой кристалла является его теплоемкость. Она используется при расчете многих термодинамических величин (внутренней и свободной энергии, энтальпии, энтропии и т. п.). Теплоемкость в существенной мере определяет коэффициент теплового расширения α, температурную зависимость изотермических упругих модулей и сжимаемости и т. д.

Первые эксперименты по теплоемкости гидрида лития проводились на образцах, содержащих природный литий (92,5% Li^7, 7,5% Li^6) (в дальнейшем это соединение будем обозначать Li^nH). Теплоемкость c_p твердого Li^nH измерена различными экспериментаторами фактически во всем интервале температур (для $T \geqslant 300$ K c_p определена по измеренной энтальпии). Анализ и обработка соответствующих данных, опубликованных до 1970 г., проведены в работе [1].

Только в последнее время появились эксперименты с изотопически чистыми Li^7H и Li^7D в области температур от 0 до 300 K [2, 3]. Теоретические и экспериментальные исследования теплоемкости других изотопических модификаций гидрида лития таких, как Li^7T, Li^6H, Li^6D, Li^6T, а также Li^7H, Li^7D в области температур выше 300 K в литературе отсутствуют.

В настоящей работе проведен теоретический расчет и анализ теплоемкости всех изотопических модификаций твердого гидрида лития в интервале температур от 0 K до точки плавления с использованием экспериментальных данных по Li^7H, Li^7D и теории кристаллической решетки. Помимо самостоятельного значения соответствующих результатов данный анализ, на наш взгляд, интересен и с точки зрения общей теории решетки, так как он может позволить выяснить вопрос о точности того или иного приближения, применяемого обычно при расчете теплоемкости твердого тела (дебаевское приближение, приближение Эйнштейна и т. п.). В частности, можно исследовать влияние изотопического замещения в теплоемкости, не исследованное до настоящего времени для гидрида лития. Это представляется интересным, поскольку из-за малых масс атомов, образующих данное соединение, изотопические эффекты в нем должны быть более заметными, чем для большинства других веществ.

В этой статье рассмотрена теплоемкость гидрида лития и его изотопических модификаций при постоянном объеме; теплоемкость при постоянном давлении и сравнение с экспериментом будут рассмотрены отдельно.

1. Низкотемпературная область. Гармоническое приближение. При низких температурах возбуждены только длинноволновые колебания с малой энергией ($\hbar\omega \sim kT$), а теплоемкость $\tilde{c}_v$ пропорциональна T^3 (см., например, [4])

$$\tilde{c}_v = 6k(4\pi^4/5)(T/\bar{\theta}(0))^3, \tag{1}$$

где $\bar{\theta}(0)$ — температура Дебая при низких температурах (все величины в гармоническом приближении обозначим знаком тильда ($\sim$)), k — постоянная Больцмана.

Величину $\bar{\theta}(0)$ можно определить, используя данные по упругим постоянным. Для кубических кристаллов Квимби и Сэттон [5] получили общее соотношение между дебаевской температурой $\bar{\theta}(0)$ и модулями упругости $\tilde{c}_{11}$, $\tilde{c}_{12}$, $\tilde{c}_{44}$ в гармоническом приближении

$$\bar{\theta}(0) = \frac{2\pi\hbar}{k}\left(\frac{6}{4\pi\tilde{v}}\right)^{1/3}\left(\frac{\tilde{c}_{11}-\tilde{c}_{44}}{\tilde{\rho}}\right)^{1/2} J(A,B), \tag{2}$$

где $\tilde{v}$ — объем ячейки; $\tilde{\rho}$ — плотность образца; $A=\tilde{c}_{44}/(\tilde{c}_{11}-\tilde{c}_{44})$, $B=(\tilde{c}_{12}+\tilde{c}_{44})/(\tilde{c}_{11}-\tilde{c}_{44})$; $J(A, B)$ — функция, затабулированная в [4]. Величины $\tilde{v}$ и $\tilde{\rho}$, входящие в формулу (2), легко определить по известной постоянной решетки $\tilde{l}$. Для кубических кристаллов типа NaCl имеем

$$\tilde{v} = \tilde{l}^3/4, \qquad \tilde{\rho} = 4(M+m)/\tilde{l}^3, \tag{3}$$

где $(M+m)$ — масса ячейки; M — масса тяжелого иона (Li); m — масса легкого иона (H, D, T).

Постоянную решетки в гармоническом приближении $\tilde{l}$, одинаковую для всех изотопов, мы нашли, используя экспериментальные данные Андерсена и др. [6] при $T=83$ K и теоретическую зависимость постоянной решетки от колебательной энергии при нулевой температуре, данную в [4]. Величина $\tilde{l}$ оказалась равной 3,9947 Å. Примерно такое же значение для $\tilde{l}$ получается при экстраполяции высокотемпературных данных Залкина [7] к 0 K.

Упругие постоянные $\tilde{c}_{ij}$ можно либо рассчитать непосредственно по известному потенциалу взаимодействия между атомами, либо определить из экспериментально измеренных значений адиабатических упругих модулей $c_{ad}(T)$ по линейной экстраполяции высокотемпературных данных к температуре 0 K. В настоящей работе использован второй способ нахождения величин $\tilde{c}_{ij}$, поскольку непосредственный расчет их весьма затруднен из-за неточного знания потенциала взаимодействия между атомами. Температурная зависимость адиабатических модулей измерена в работах [8—10]. По этим данным мы определили величины $\tilde{c}_{ij}$, а затем рассчитали $\bar{\theta}(0)$ по формуле (2) для всех изотопических модификаций гидрида лития (табл. 1).

Из выражения (2) следует, что в гармоническом приближении $\bar{\theta}(0)$ обратно пропорциональна корню квадратному из суммарной массы ячейки $(M+m)$. Сама же теплоемкость $\tilde{c}_v$, пропорциональная $(\sqrt{M+m})^3$, при низких температурах мала, так как дебаевские температуры высоки.

2. Промежуточные и высокие температуры. Аппроксимация теплоемкости выражением (1) со значением $\bar{\theta}(0)$, определенным из данных по модулям упругости, справедлива только при достаточно низких температурах, когда можно ограничиться лишь учетом длинноволновых акустических колебаний. В случае гидрида лития эти температуры лежат в области 0—30 K. При более высоких температурах дебаевская аппроксимация для теплоемкости нарушается — значение θ_D, найденное при попытке описать теплоемкость дебаевским приближением, начинает сильно зависеть от температуры [2, 3]. При исследовании поведения теплоемкости $\tilde{c}_v$ в этой области температур возможны следующие подходы. Первый заключается в применении дебаевской аппроксимации для акустических

колебаний и эйнштейновской – для оптических. Подобный подход был использован при анализе экспериментальных данных в работе [2]. Наиболее затруднительным в этой модели является нахождение характеристических температур; обычно они определяются из эксперимента. Второй путь, дающий хорошие результаты при достаточно высоких температурах, основан на использовании дебаевской или эйнштейновской аппроксимации для всей величины $\tilde{c}_v$ с характеристическими температурами, определенными через средний по спектру квадрат частоты. Последний подход, широко применяемый в теории твердого тела, оказывается более удобным (там, где он справедлив), поскольку он требует знания лишь одной характеристической температуры для каждого соединения. Кроме того, он позволяет более детально рассмотреть величину изотопических эффектов

Таблица 1

Li^7H	Li^7D	Li^7T	Li^6H	Li^6D	Li^6T	Примечание
1150	1080	1025	1220	1150	1080	Расчет по упругим постоянным работы [8]
1160	1090	1035	1240	1160	1090	» [9]
1186	1117	1060	1270	1186	1117	» [10]
1165	1095	1040	1243	1165	1095	Среднее

и эффектов ангармонизма в теплоемкости гидрида лития. Ниже приводятся результаты, основанные на применении обоих указанных методов.

Для расчета теплоемкости первым способом представим ее в виде суммы двух вкладов — акустической и оптической

$$c_v = c_{ак} + c_{опт}. \tag{4}$$

Вклад в теплоемкость за счет акустических колебаний находится из дебаевского приближения

$$c_{ак} = 3D\left(\frac{\theta_{ак}}{T}\right) = \frac{9k}{(\theta_{ак}/T)^3}\int_0^{\frac{\theta_{ак}}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx, \tag{5}$$

где $\theta_{ак}$ — характеристическая дебаевская температура акустических колебаний; D — дебаевская функция теплоемкости на одну степень свободы [14].

При промежуточных и высоких значениях температур возбуждены все акустические колебания, включая коротковолновые. Как известно, частоты длинноволновых акустических колебаний пропорциональны $1/\sqrt{M+m}$, а частоты коротковолновых колебаний зависят только от массы тяжелого атома в ячейке, т. е. $\omega_{ак} \sim 1/\sqrt{M}$ [11]. В соответствии с этим при высоких температурах можно считать, что $\theta_{ак} \sim 1/\sqrt{M}$, так как плотность состояний велика именно для коротковолновых колебаний. Из работы Бази и Бивена [2] следует, что $\theta_{ак}$ выходит на высокотемпературный предел уже при $T \sim 100$ K, причем в этой области $\theta_{ак}$ примерно одинакова для Li^7H и Li^7D и равна ~ 600 K, что находится в соответствии с развитыми выше соображениями и дает основание принять то же значение и для Li^7T. Для изотопических модификаций гидрида с Li^6 $\theta_{ак}$ находим, используя выражение $\theta_{ак}(Li^6H(D, T))/\theta_{ак}(Li^7H(D, T)) = \sqrt{M_{Li^7}/M_{Li^6}}$; тогда $\theta_{ак}(Li^6H(D, T)) \cong 648$ K.

Для определения теплоемкости $c_{опт}$ воспользуемся моделью Эйнштейна. В этом случае $c_{опт}$ будет иметь вид

$$c_{опт} = E\left(\frac{\theta_{LO}}{T}\right) + 2E\left(\frac{\theta_{TO}}{T}\right), \quad E(x) = k\frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2}, \tag{6}$$

где $\theta_{LO}=\hbar\bar{\omega}_{LO}/k$, $\theta_{TO}=\hbar\bar{\omega}_{TO}/k$ — характеристические дебаевские температуры продольных и поперечных оптических колебаний; $\bar{\omega}_{LO}$, $\bar{\omega}_{TO}$ — средние по спектру продольные и поперечные оптические частоты кристалла; E — эйнштейновская функция теплоемкости на одну степень свободы [14].

Бази и Бивен [2], используя данные по фононным спектрам Li^7H и Li^7D [12, 13], нашли средние (по спектру) оптические частоты этих двух соединений.

Для других изотопических композиций характеристические частоты можно определить, исходя из значений частоты для Li^7H и известной зависимости оптических частот от массы атомов кристалла.

Таблица 2

θ, K	Li^7H	Li^7D	Li^7T	Li^6H	Li^6D	Li^6T
θ_{LO}	1496 *	1086 *	912	1505	1099	924
θ_{TO}	1140 *	809 *	693	1145	834	705
$\theta_{ак}$ ($T\gtrsim100$ K)	600 *	600 *	600	648	648	648

* Значения взяты из работы [2].

Для двухатомного кристалла частота оптических колебаний на длинных волнах пропорциональна $1/\sqrt{\mu}$, где μ — приведенная масса ячейки, а на коротких — $\omega_{опт}\sim1/\sqrt{m}$ [11]. Отсюда для отношения оптических частот при замене легкой компоненты будем иметь

$$\omega_{Mm_1}/\omega_{Mm_2}=\sqrt{\mu_2/\mu_1} \text{ — на длинных волнах;}$$

$$\omega_{Mm_1}/\omega_{Mm_2}=\sqrt{m_2/m_1} \text{ — на коротких волнах.}$$

Так, для гидрида и дейтерида лития это отношение будет равняться 1,3727 и 1,4137 в двух указанных предельных случаях соответственно. Отношение средних по спектру оптических частот Li^7H и Li^7D, оцененных в работе [2], равняется 1,3775, что хорошо соответствует величине

$$\bar{\omega}_{Mm_1}/\bar{\omega}_{Mm_2}\cong{}^1/_2(\sqrt{\mu_2/\mu_1}+\sqrt{m_2/m_1}). \quad (7)$$

Можно предположить, что при замене легкого изотопа (H на D или T) соотношение (7) выполняется для любых изотопических модификаций гидрида лития.

При замене литиевого изотопа по аналогии с (7) будем иметь

$$\bar{\omega}_{M_1m}/\bar{\omega}_{M_2m}\cong{}^1/_2(\sqrt{\mu_2/\mu_1}+1). \quad (8)$$

Используя соотношения (7) и (8), можно найти средние продольные и поперечные оптические частоты всех изотопических композиций гидрида лития, исходя из данных для Li^7H. Полученные таким образом частоты представлены в табл. 2 вместе со значениями акустических дебаевских температур.

Таким образом, выражение для теплоемкости $\tilde{c}_v$ всех изотопических модификаций гидрида лития для $T\geqslant100$ K будет иметь вид

$$\tilde{c}_v=3D\left(\frac{\theta_{ак}}{T}\right)+E\left(\frac{\theta_{LO}}{T}\right)+2E\left(\frac{\theta_{TO}}{T}\right). \quad (9)$$

Значения $\theta_{ак}$, θ_{LO} и θ_{TO} для всех изотопических композиций гидрида лития приведены в табл. 2, а функции D, E затабулированы в [14]. Значения $\tilde{c}_v$, рассчитанные по этим формулам для шести изотопических композиций гидрида лития, представлены в табл. 4 и 5.

При достаточно высоких температурах $T \gg \sim\theta_{ак}/4$ дебаевскую функцию D, а соответственно и теплоемкость $c_{ак}$ можно представить в более простом виде, использовав разложение функции D в ряд по $\theta_{ак}/T$

$$D(\theta_{ак}/T)=k\left(1-\frac{1}{20}\left(\frac{\theta_{ак}}{T}\right)^2+\frac{1}{560}\left(\frac{\theta_{ак}}{T}\right)^4+\ldots\right). \qquad (10)$$

В интервале температур ~30—100 K $\theta_{ак}$ довольно сильно меняется с температурой; так, для Li^7H $\theta_{ак}$ меняется от значения $\theta_{ак}(0)\cong 860$ K (для $T\sim 0$ K) до $\theta_{ак}\cong 600$ K (для $T\geqslant 100$ K) [2]. Теоретическое рассмотрение теплоемкости в этой области температур оказывается поэтому затруднительным и в настоящее время малонадежным. Следует подчеркнуть, что абсолютное значение теплоемкости здесь невелико по сравнению с областью более высоких температур, и разница в значениях теплоемкости для Li^7H и Li^7D по данным [3] в этой зоне незначительна. В этой связи основное внимание в дальнейшем уделяется теплоемкости изотопических модификаций LiH при температурах $T\geqslant 100$ K. При низких температурах следует использовать данные [3] (теплоемкость c_v кристалла Li^7T можно принять равной теплоемкости Li^7D).

Рассмотрим теперь второй метод расчета теплоемкости кристалла, основанный на использовании дебаевской или эйнштейновской аппроксимации для полной величины $\tilde{c}_v$, и сопоставим его с первым подходом. Сначала проанализируем приближение Дебая. Часто утверждается, что дебаевская аппроксимация является неудовлетворительной для гидрида лития, состоящего из атомов с сильно различающимися массами (за исключением использования ее в случае предельно высоких температур). Однако можно убедиться, что при правильном выборе характеристических дебаевских температур, учитывающих как акустические, так и оптические колебания решетки, теплоемкость гидрида лития достаточно хорошо описывается дебаевским приближением в широком интервале температур.

Дебаевская температура $\bar{\theta}_\infty$, описывающая поведение теплоемкости при высоких температурах ($T\gg\bar{\theta}_\infty/4$), и теплоемкость $\tilde{c}_v$ определяются из выражений [4]

$$\bar{\theta}_\infty=\frac{\hbar}{k}\sqrt{\frac{5}{3}\overline{\omega^2}}=\frac{\hbar}{k}\sqrt{\frac{5}{2}\frac{\tilde{l}}{\tilde{\varkappa}\mu}}; \qquad \tilde{c}_v\cong 6k\left[1-\frac{1}{20}\left(\frac{\bar{\theta}_\infty}{T}\right)^2\right], \qquad (11)$$

где $\overline{\omega^2}$ — средний по спектру квадрат частоты фононов; $\bar{\varkappa}$ — сжимаемость в гармоническом приближении. Значение $\tilde{l}$ приведено нами выше. Величину $\tilde{\varkappa}$, одинаковую для всех изотопов, можно определить, используя низкотемпературные данные по сжимаемости [9] и теоретическую зависимость $\varkappa$ от колебательной энергии при $T=0$ K [15]. Расчет дает величину $=2{,}84\cdot 10^{-12}$ [см²/дн].

Подставляя в (11) значения $\tilde{l}$, $\tilde{\varkappa}$ и μ, найдем $\bar{\theta}_\infty$ для всех изотопических модификаций гидрида лития. Рассчитанные значения $\bar{\theta}_\infty$ представлены в табл. 3. Поскольку $\bar{\theta}_\infty$ обратно пропорциональна корню квадратному из приведенной массы ячейки, характеристические дебаевские температуры изотопов Li^7H, Li^7D и Li^7T довольно заметно отличаются друг от друга.

Если теперь использовать дебаевскую аппроксимацию для описания полной теплоемкости $\tilde{c}_v$ с $\bar{\theta}_\infty$ при более низких температурах, следует записать ее в виде

$$\tilde{c}_v{}^D=6D(\bar{\theta}_\infty/T). \qquad (12)$$

Рассчитанные по формуле (12) значения $\tilde{c}_v$ всех изотопических модификаций гидрида лития представлены в табл. 4 и 5. Видно, что эти величины хорошо согласуются со значениями c_v, рассчитанными по форму-

Таблица 3

θ, K	Li^7H	Li^7D	Li^7T	Li^6H	Li^6D	Li^6T
$\tilde{\theta}_\infty$	1170	878	755	1182	894	774
$\tilde{\theta}_E$	906	680	585	916	692	600

Таблица 4

T, K	$c_{ак}$, кал/(моль·град)	$c_{опт}$, кал/(моль·град)			$c_v=c_{ак}+c_{опт}$			$c_v=6D(\tilde{\Theta}_\infty/T)$		
	Li^7H (D, T)	Li^7H	Li^7D	Li^7T	Li^7H	Li^7D	Li^7T	Li^7H	Li^7D	Li^7T
100	1,58	0,01	0,08	0,20	1,59	1,64	1,78	–	–	–
200	3,95	0,50	1,44	2,03	4,45	5,39	5,98	–	–	–
300	4,92	1,69	2,98	3,56	6,61	7,90	8,48	6,18	8,10	8,89
400	5,34	2,80	3,97	4,42	8,14	9,31	9,76	8,10	9,47	10,02
500	5,55	3,61	4,57	4,91	9,17	10,12	10,46	9,18	10,28	10,68
600	5,67	7,18	4,95	5,20	9,85	10,62	10,87	9,93	10,76	11,04
700	5,75	4,58	5,19	5,39	10,33	10,94	11,14	10,36	11,04	11,23
800	5,80	4,86	5,36	5,52	10,66	11,16	11,32	10,76	11,23	11,40
900	5,83	5,07	5,49	5,63	10,90	11,32	11,46	10,97	11,37	11,50

Таблица 5

T, K	$c_{ак}$, кал/(моль·град) Li^6H (D, T)	$c_{опт}$, кал/(моль·град)			$c_v=c_{ак}+c_{опт}$			$\tilde{c}_v^D=6D(\tilde{\Theta}_\infty/T)$		
		Li^6H	Li^6D	Li^6T	Li^6H	Li^6D	Li^6T	Li^6H	Li^6D	Li^6T
100	1,35	0,01	0,07	0,19	1,36	1,42	1,54	–	–	–
200	3,71	0,49	1,35	1,97	4,20	5,06	5,68	–	–	–
300	4,77	1,67	2,88	3,51	6,44	7,65	8,28	6,09	7,90	8,69
400	5,25	2,78	3,90	4,38	8,03	9,15	9,63	8,00	9,38	9,93
500	5,49	3,59	4,52	4,88	9,08	10,01	10,37	9,18	10,19	10,60
600	5,63	4,17	4,90	5,18	9,80	10,53	10,81	9,80	10,68	10,96
700	5,72	4,57	5,16	5,38	10,29	10,88	11,10	10,36	10,97	11,23
800	5,77	4,85	5,33	5,51	10,62	11,10	11,28	10,68	11,20	11,41
900	5,81	5,06	5,47	5,62	10,87	11,28	11,43	10,96	11,35	11,50

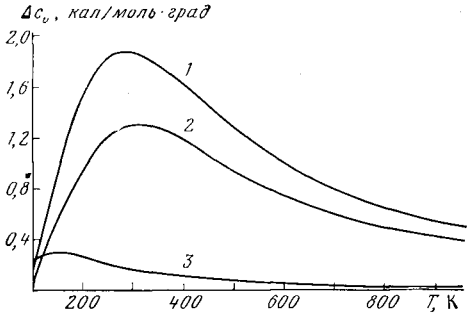
лам (9), начиная с температур ~400 K для Li^7H, Li^6H и ~300 K для дейтериевых и тритиевых соединений. Различие в теплоемкостях, найденных с помощью этих двух аппроксимаций, не превышает ~1% для Li^7H в интервале температур 450—950 K.

Таким образом, дебаевское приближение с температурой $\tilde{\theta}_\infty$, учитывающей полный спектр колебаний через $\tilde{\omega}^2$, хорошо описывает теплоемкость Li^7H и его изотопов в широком температурном интервале (примерно от 400 K до температур плавления).

Наряду с дебаевским приближением при высоких температурах для вычисления теплоемкости можно также пользоваться эйнштейновским, с $\tilde{\theta}_E=(\hbar/k)\sqrt{\overline{\tilde{\omega}^2}}=\sqrt{3/5}\tilde{\theta}_\infty$. Значения $\tilde{\theta}_E$ также даны в табл. 3. Теплоемкость дается выражением $\tilde{c}_v^E=6E(\tilde{\theta}_E/T)$. Мы не приводим здесь соответствующих результатов, отметим лишь, что данное приближение, как и дебаевское, вполне удовлетворительно описывает $\tilde{c}_v$, начиная с температур ~400 K.

3. Изотопические эффекты в теплоемкости. При низких температурах в гармоническом приближении значения теплоемкости для различных

изотопических модификаций пропорциональны $(\sqrt{M+m})^3$. С ростом температуры различие между значениями теплоемкости увеличивается, так как наиболее сильно растет величина $\tilde{c}_v$ для соединения с наибольшей приведенной массой (в данном случае Li^7T). На рисунке изображена температурная зависимость Δc_v — разности теплоемкостей соединений Li^7D и Li^7H, Li^7T и Li^7H, Li^7H и Li^6H соответственно. В районе комнатных температур Δc_v достигает максимума, убывая затем с ростом температуры. В пределе высоких температур Δc_v стремится к нулю. Наибольший изотопический эффект наблюдается при замене легкой компоненты соединения H на D или T, проявляясь довольно слабо при замене литиевых изотопов. Так, при $T=300$ K Δc_v для Li^7D и Li^7H составит 1,29 кал/(моль·град), а для Li^7H и Li^6H — всего лишь 0,16 кал/(моль·град).



Температурная зависимость разности теплоемкостей двух изотопических модификаций и гидрида лития: *1* — Li^7T и Li^7H; *2* — Li^7D и Li^7H; *3* — Li^7H и Li^6H

4. Ангармонизм в теплоемкости. Мы рассмотрели $\tilde{c}_v$ с гармоническом приближении. В этом случае теплоемкость при постоянном объеме c_v и постоянном давлении c_p совпадают. Разность c_p-c_v определяется ангармоническими эффектами. Поэтому, прежде чем использовать найденные значения c_v для расчета c_p и других термодинамических величин, необходимо провести оценку ангармонических поправок к самой величине c_v.

В общем случае можно выделить поправки двух типов. Первая, квазигармоническая поправка $\Delta c_v^{(1)}$ вызвана изменением дебаевской температуры за счет ангармонизма. Согласно [16], имеем

$$\theta=\tilde{\theta}-\Delta\theta_1, \qquad \Delta\theta_1=3\tilde{\theta}\gamma\frac{l(T)-\tilde{l}}{\tilde{l}},$$

$$\Delta c_v^{(1)}=\tilde{c}_v\left[9\gamma\frac{l(T)-l}{\tilde{l}}\right], \tag{13}$$

где γ — постоянная Грюнайзена, $l(T)$ — постоянная решетки при заданной температуре.

Для случая низких температур величина $\tilde{c}_v$ пропорциональна T^3, и для этой области можно записать

$$c_v=\tilde{c}_v+\Delta c_v^{(1)}=6k\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\tilde{\theta}(0)}\right)^3\left[1+9\gamma\frac{l(0)-\tilde{l}}{\tilde{l}}\right]=6k\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta(0)}\right)^3. \tag{14}$$

Таким образом, удельная теплоемкость при низких температурах с учетом поправки $\Delta c_v^{(1)}$, как и в гармоническом приближении, пропорциональна T^3. Однако коэффициент пропорциональности $\theta(0)$ отличается от теоретического значения $\tilde{\theta}(0)$, рассчитанного выше (см. табл. 1), исходя из упругих данных.

Значения $\Delta\theta_1$, $\theta(0)$ для всех изотопических комбинаций гидрида лития и значения $\theta_{\text{тепл}}(0)$, определенные непосредственно из данных по теплоемкости при низких температурах, представлены в табл. 6 (постоянная Грюнайзена γ взята из работы [17] и $l(0)$ — из работы [6]).

С учетом ангармонических эффектов характеристические температуры Дебая несколько падают, а теплоемкость возрастает. Различие в значениях теплоемкости для разных изотопических модификаций уменьшается.

Таблица 6

θ, K	Li^7H	Li^7D	Li^7T	Li^6H	Li^6D	Li^6T
$\Delta\theta_1$	74	52	40	80	58	43
$\theta(0)$	1091	1043	999	1160	1107	1052
$\theta_{(тепл)}(0)$	1080 [2]	1080 [2]	–	–	–	–
$\theta_{(тепл)}(0)$	1180 [3]	1032 [3]	–	–	–	–
$\theta_{(тепл)}(0)$	850 [18]	–	–	–	–	–

Из табл. 6 видно, что значения характеристических температур, определенных из упругих постоянных с учетом ангармонических поправок и из данных по теплоемкости хорошо согласуются друг с другом. Исключение составляют данные Кострюкова [18]. Это расхождение, по-видимому, связано со следующим обстоятельством. В работе Кострюкова [18] и работе Йетса и др. [3] сообщается об аномальном поведении теплоемкости (значительном отклонении от кубического закона) в области низких температур. В работе [3] обнаружены узкие пики в теплоемкости при 11,1 K для Li^7H и 12,8 K для Li^7D, имеющие характерный λ-образный вид, типичный для фазовых переходов второго рода. Природа этих пиков в настоящее время неясна. Значения $\theta_{тепл}$, равные 1180 K для Li^7H и 1032 для Li^7D (табл. 6), получены авторами работы [3] при анализе данных в интервале 30—40 K, т. е. в области вне пиков, где теплоемкость меняется по закону T^3. В работе Кострюкова [18] аномальный ход теплоемкости наблюдается на значительном температурном интервале (10—20 K), с чем, видимо, и связано заниженное значение $\theta_{тепл}(0)$.

При высоких температурах ($T \gg \tilde{\theta}_\infty/4$) выражение для $\Delta c_v^{(1)}$ имеет вид [16]

$$\Delta c_v^{(1)} = \frac{(6k)^2}{10}\gamma^2\frac{\tilde{\varkappa}}{\tilde{v}}\frac{\tilde{\theta}_\infty^2}{T}. \qquad (15)$$

Вклад этого поправочного члена невелик. Так, при $T=950$ K он составляет $<2\%$ от $\tilde{c}_v$ для Li^7H, Li^6H и $<1\%$ для соединений лития с дейтерием и тритием.

Помимо квазигармонических поправок, существует еще поправка к теплоемкости $\Delta c_v^{(2)}$, связанная с высшими членами разложения свободной энергии F_3 и F_4 [16]. Оценки $\Delta_v^{(2)}$, сделанные в соответствии с методикой [16] при использовании различных моделей для межионных потенциалов (различающихся, например, величиной эффективного ионного заряда), показали, что эта поправка составляет $\lesssim 2\%$ от величины теплоемкости $\tilde{c}_v$. Ввиду отсутствия достаточно детальных данных о виде межионного взаимодействия точный расчет величины $\Delta c_v^{(2)}$ в настоящее время невозможен. Сопоставление расчетных значений c_p, полученных по данным c_v без учета ангармонических поправок, и экспериментальных данных [1] показывает, что расхождение между ними не превышает 2%. Значения c_v, рассчитанные в настоящей статье по формуле (9), справедливы примерно с такой же точностью.

Таким образом, теплоемкость c_v кристаллического гидрида лития и его изотопических модификаций легко может быть рассчитана в широком интервале температур. Хотя метод, использующий суперпозицию дебаевской и эйнштейновской аппроксимаций, и является более трудоемким, так как требует знания трех характеристических температур, $\theta_{ак}$, θ_{LO}, θ_{TO}, он справедлив во всем интервале температур, и поэтому для расчета теплоемкости c_v удобно пользоваться именно этим методом. Для расчета теплоемкости при высоких температурах (реально уже при $T \geqslant 300$ K) и для качественных оценок достаточно использовать аппроксимации Дебая или

Эйнштейна со значениями характеристических температур, соответственно, $\tilde{\theta}_\infty$ и $\tilde{\theta}_E$, определенными выше.

В заключение авторы выражают благодарность Д. И. Хомскому за полезные обсуждения работы.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович.* Гидрид лития. Изд. стандартов, М., 1972.
2. *R. H. Busey, R. B. Bevan.* ORNL-4706, 1971.
3. *B. Yates, G. H. Wastenholm, J. L. Bingham.* J. Phys. C., Solid State Phys., *7*, 1769, 1974.
4. *Г. Лейбфрид.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. Физматгиз, М.-Л., 1963.
5. *S. L. Quimby, P. M. Sutton.* Phys. Rev., *91*, 1122, 1953.
6. *J. L. Anderson, J. Nasise et al.* J. Phys. Chem., *31*, 613, 1970.
7. *A. Zalkin.* UCRL-4239, 1953.
8. *S. Haussühl, W. Skorczyk.* Z. Kristallogr., *130*, 340, 1969.
9. *Ch. Terras.* Rapport CEA-R-4409, 1973.
10. *D. Gerlich, C. S. Smith.* Phys. Chem. Sol., *35*, 1587, 1973.
11. *Г. Киттель.* Введение в физику твердого тела. Физматгиз, 1963.
12. *J. L. Verble, J. L. Warren, J. L. Yarnell.* Phys. Rev., *168*, 980, 1968.
13. *S. S. Jaswal, J. R. Hardy.* Phys. Rev., *171*, 1090, 1968.
14. *H. H. Landolt, R. Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen, *2*, Teil 4. Springer-Verlag, Berlin, 1961, s. 737.
15. *М. Борн, Хуан-Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ. 1958.
16. *Г. Лейбфрид, В. Людвиг.* Теория ангармонических эффектов в кристаллах. ИЛ, 1963.
17. *H. Jex.* Phys. Chem. Sol., *35*, 1221, 1974.
18. *В. Н. Кострюков.* ЖФХ, *35*, 1759, 1961.