

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЯ: ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Е.Л.Громницкая, О.В.Стальгорова, С.М.Стишов

Институт физики высоких давлений РАН
142092 Троицк, Московская область, Россия

Поступила в редакцию 30 ноября 1998 г.

Импульсным ультразвуковым методом исследованы уравнения состояния и упругие свойства изотопов лития Li^6 и Li^7 при высоких давлениях и температуре 77 К. Получены доказательства в пользу существования заметных квантовых вкладов в давление и упругие модули лития.

PACS: 62.20.-x, 62.50.+p, 64.30.+t

Влияние изотопного состава на свойства вещества есть одно из проявлений квантовых законов природы. Действительно, как следует из принципа неопределенности Гейзенберга, частица, заключенная в ограниченной области пространства, обладает кинетической энергией, обратно пропорциональной ее массе. Именно это обстоятельство приводит к существованию так называемой нулевой энергии E_z и возникновению изотопических эффектов в связанных, в том числе и конденсированных, системах. Экспериментальные наблюдения квантовых эффектов подобного рода требуют соблюдения некоторых условий. Например, очевидно, что температура исследуемой системы T не должна быть велика по сравнению с температурой Дебая Θ_D , то есть $T/\Theta_D \leq 1$. Вместе с тем нулевая энергия системы E_z должна быть заметной величиной по сравнению с полной энергией или энергией сцепления системы E :

$$E_z/|E| \cong \Theta_D/|E| > \delta, \quad (1)$$

где δ – некоторая малая величина, численное значение которой определяется специфическими условиями эксперимента. Настоящая статья посвящена экспериментальному исследованию уравнения состояния лития, который благодаря малой атомной массе является естественным и едва ли не единственным кандидатом для изучения квантовых, в том числе и изотопических, эффектов в металлах. Численные расчеты [1] показывают, что кинетическая энергия лития все еще превышает классическое значение $\frac{3}{2}T$ даже при 520 К. Однако ввиду значительной величины энергии сцепления E_c , отношение (1) в случае лития равно ~ 0.02 , что означает малость квантовых эффектов вообще. В этой связи целесообразно сделать оценки ожидаемых квантовых вкладов в давление P и модуль объемной упругости K для изотопов лития. Запишем квантовый вклад в давление при $T = 0$ в квазигармоническом приближении как

$$P_z = \gamma \frac{E_z}{V}, \quad (2)$$

где γ – константа Грюнайзена, E_z – нулевая энергия, V – атомный объем. Принимая $\gamma = 1$, $E_z = \frac{9}{8}\Theta_D$, перепишем (2) в виде

$$P_z \cong \Theta_D/V. \quad (3)$$

Учитывая, что природный литий состоит преимущественно из изотопа Li^7 , и полагая, что $\Theta_D^{\text{Li}^7} = 344 \text{ К}$ [2], имеем для $\Theta_D^{\text{Li}^6} \cong 372 \text{ К}$. Для $V = 12.7 \text{ см}^3/\text{г-атом}$ получим с помощью соотношения (3)

$$\Delta P_z = P_z^{\text{Li}^6} - P_z^{\text{Li}^7} \cong 0.02 \text{ ГПа}. \quad (4)$$

Далее из (3), пренебрегая зависимостью постоянной Грюнайзена от объема, для квантового вклада в модуль объемной упругости $K_z = -V(dP_z/dV)$ имеем:

$$K_z = \gamma(1 + \gamma) \frac{\Theta_D}{V}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) численные значения Θ_D [2] и V [2], получим $\Delta K_z = 0.04 \text{ ГПа}$. Эти оценки, естественно, представляют собой оценки по порядку величины и относятся к абсолютному нулю.

Попробуем также оценить изотопический объемный эффект, тем более что в данном случае имеется возможность прямого сравнения с экспериментальными данными [3]. Запишем относительную разницу объемов соответствующих изотопов лития в виде

$$\frac{\Delta V}{V} \approx \frac{V^{\text{Li}^6} - V^{\text{Li}^7}}{V_0} = \frac{\Delta P_z}{K}, \quad (6)$$

где V_0 — "классический" объем лития. Используя значение ΔP_z из (4) и принимая $K = 12 \text{ ГПа}$ [2], получим $\Delta V/V = 1.5 \cdot 10^{-3}$. Любопытно, что существенно более сложные расчеты [4], основанные на вычислении фононного спектра Li , дают значения $\Delta V/V = 1.8 \cdot 10^{-3}$. Соответствующее экспериментальное значение равно $\approx 1.2 \cdot 10^{-3}$ при комнатной температуре [3].

Приведенные оценки делают задачу определения изотопических эффектов в уравнении состояния лития отнюдь не безнадежной и, как показано в настоящей работе, квантовые эффекты дают вполне различимые вклады в уравнение состояния и упругие свойства изотопов лития.

Экспериментальная часть. Исследование уравнения состояния и упругих свойств поликристаллического лития проводилось с помощью ультразвукового пьезометра, описанного в работе [5]. Ранее этим методом исследовался природный литий вплоть до 1.6 ГПа и температуре 77 К [6]. В данном эксперименте, как и в работе [6], блок высокого давления пьезометра погружался в ванну с жидким азотом. Температура блока измерялась медь-константановыми термомпарами и равнялась $77.4 \pm 0.2 \text{ К}$. В процессе эксперимента измерялись времена Δt и длины пробега Δl ультразвуковых импульсов как функции нагрузки F . Погрешность измерения указанных величин составляла соответственно $\sim 0.01 \text{ мм}$ и $\sim 0.01 \text{ мкс}$. Давление рассчитывалось из очевидного соотношения $P = F/S$, где S — площадь поршня пьезометра, с учетом поправок на трение и деформацию. Точность измерения давления была лучше, чем 0.02 ГПа . Из полученных данных $\Delta t(P)$, $\Delta l(P)$ вычислялись скорости продольных, V_l , и поперечных, V_t , волн как функции давления (см. детали в [7, 8]).

Исследования проводились на образцах изотопически обогащенного лития-6 (Li^6) и образцах лития природного изотопного состава, далее именуемого литием-7 (Li^7). Образцы Li^6 содержали 99.9% лития с изотопным составом: 95.83% Li^6 и 4.17% Li^7 , остальное составляли примеси Na , Mg , Al и других элементов. Образцы природного лития (Li^7) чистотой 99.87% имели изотопный состав: 96.16% Li^7 и 3.84% Li^6 , состав примесей был таким же как и в случае образцов Li^6 .

Ввиду высокой упругой анизотропии лития приготовление достаточно изотропных образцов, пригодных для измерений, представляло некоторую проблему. Наилучшие результаты были получены путем горячей деформации и последующей быстрой закалки исходного материала. Как известно, металлический литий, имеющий объемноцентрированную структуру в нормальных условиях, частично трансформируется в ромбоэдрическую 9R фазу (структурный тип Sm) при охлаждении до температуры жидкого азота [9–11]. Имеются также утверждения, что низкотемпературная фаза лития скорее всего представляет собой смесь различных политипов, имеющих в своей основе плотно упакованные плоскости лития [12]. Так или иначе, при приложении давления в этой структурно неоднородной системе происходят необратимые изменения, приводящие в конечном итоге к стабилизации ее упругих свойств [6]. Можно думать, что обработка давлением приводит к исчезновению остаточной ОЦК фазы лития. Необходимо заметить, что точность измерений скоростей упругих волн в экспериментах данного типа сильно зависит от корректности процедур введения поправок на трение при вычислении давления, акустической анизотропии образцов и ряда других, трудно контролируемых факторов. В этой ситуации проведение многократных независимых измерений является единственным способом получения достоверных данных. Одновременно с этим дисперсия результатов независимых измерений позволяет оценить степень их достоверности. В этой связи с каждым из изотопически обогащенных образцов было проведено несколько серий независимых экспериментов.

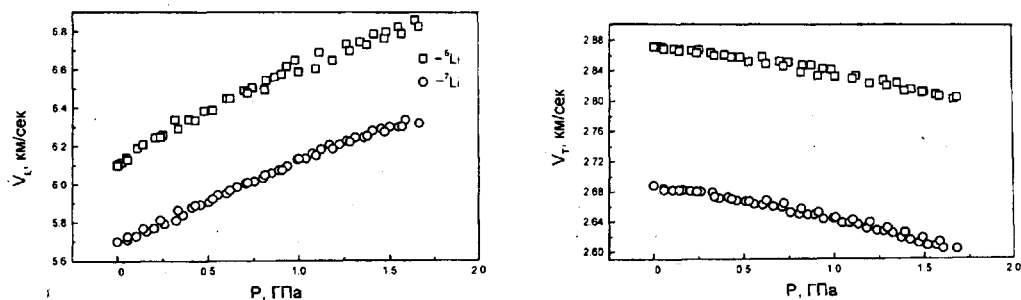


Рис.1. Зависимость скорости продольных (V_L) и поперечных (V_T) ультразвуковых волн от давления P в изотопах лития при $T = 77.4$ К

Основной экспериментальный результат работы представлен на рис.1, демонстрирующем зависимость продольных, V_L , и поперечных, V_T , упругих волн от давления для Li^6 и Li^7 . Погрешности измеренных значений скорости составляют величины порядка 0.5% для продольной и 0.3% для поперечной волн. Настоящие данные, характеризующие литий природного изотопного состава (Li^7), хорошо согласуются с результатами работы [6]. Из полученных данных нетрудно вычислить значения плотности Li^6 и Li^7 при высоких давлениях, если известны начальные значения [7, 8]. В качестве значений плотности при $T = 77$ К и атмосферном давлении приняты величины $\rho_{Li^6} = 0.474$ г/см³, $\rho_{Li^7} = 0.547$ г/см³, полученные экстраполяцией результатов работы [3] в область низких температур с учетом данных [13, 14].

На рис.2 изображена зависимость давления от атомного объема V для Li^6 и Li^7 . Численные значения V получены из данных по плотности с учетом реального изотопного состава. Здесь же построена зависимость $\Delta P(V) = P^{Li^6}(V) - P^{Li^7}(V)$. Адиаба-

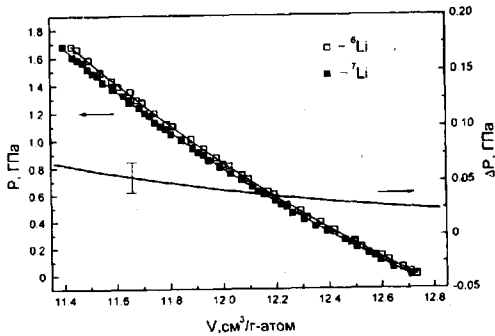


Рис.2. Зависимость давления P от объема V в изотопах лития при $T = 77.4$ К. Сплошная линия соответствует зависимости $\Delta P(V)$, где $\Delta P = P^{Li^6}(V) - P^{Li^7}(V)$. Вертикальная черта отмечает величину погрешности значений ΔP

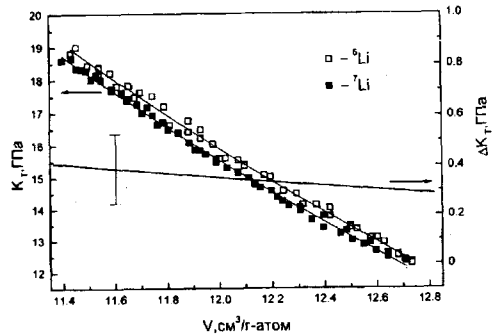


Рис.3. Зависимость модуля объемной упругости K_T от объема V для изотопов лития при $T = 77.4$ К. Сплошная линия - зависимость $\Delta K_T = K_T^{Li^6}(V) - K_T^{Li^7}(V)$. Вертикальная черта соответствует погрешности значений $\Delta K_T(V)$

тический и изотермический модули объемной упругости K_s , K_T и модуль сдвига G элементарно вычисляются из полученных данных [7, 8]. Соответствующие результаты представлены на рис.3 и рис.4. Погрешности значений K_T и G составляют величины порядка 1% и 0.5%, соответственно.

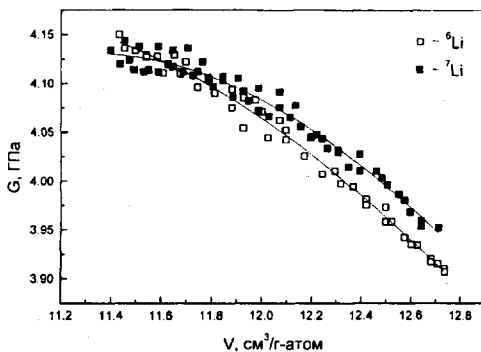


Рис.4. Зависимость модуля сдвига G от объема V для изотопов лития при $T = 77.4$ К

Обсуждение результатов. Обращает на себя внимание anomальное поведение поперечной скорости звука V_T , которая падает с увеличением давления в обоих изотопах (рис.1). В данном случае это означает, что модуль сдвига G растет медленнее, чем плотность при увеличении давления ($V_T^2 = G/\rho$) (рис.4). Этот характер поведения, возможно, указывает на приближающуюся неустойчивость низкотемпературной фазы Li. Выполаживание кривых $G(V)$ при малых объемах является дополнительным аргументом в пользу этого предположения.

Обращаясь к рис.2, заметим, что при малых P разница давлений $\Delta P \cong 0.025$ ГПа, что блестяще согласуется с оценкой, сделанной в начале статьи ($\Delta P = 0.02$ ГПа). Тем не менее, напомним, что амплитуды значений ΔP существенно зависят от принятых начальных значений плотности ρ . Однако, как показывают расчеты, характер поведения ΔP при сжатии остается неизменным даже в том случае, если $\Delta \rho$ выбирается из условия $V_m^{Li^6} - V_m^{Li^7} = 0$ при $T = 77$ К и атмосферном давлении. Рис.2 отра-

жает явный рост ΔP при уменьшении объема, хотя следует помнить, что ошибка вычисленных значений ΔP весьма значительна.

Рис.3, где демонстрируется зависимость модуля объемной упругости K_T от объема, указывает на причины роста величины ΔP при сжатии. Модуль объемной упругости легкого изотопа всюду больше соответствующего модуля тяжелого изотопа $K_T^{\text{Li}^6} > K_T^{\text{Li}^7}$. Характер поведения $\Delta K_T(V)$ при сжатии не вполне ясен ввиду значительной погрешности вычисленных значений ΔK_T . Экспериментальные значения ΔK_T в несколько раз превосходят оценку, сделанную выше, хотя знак оценки является правильным. Но ввиду сделанных упрощений, эту оценку, возможно, следует рассматривать как оценку нижнего предела.

И, наконец, обратимся еще раз к рис.4. Не обсуждая пока область, где кривые $G(V)$ сильно выполаживаются, обратим внимание, что в области больших объемов имеет место неравенство $G^{\text{Li}^7} > G^{\text{Li}^6}$. Данный результат мог бы свидетельствовать о существенном ангармоническом вкладе в сдвиговые модули, возникающем вследствие нулевых колебаний, что, вообще говоря, и следовало ожидать. В этом случае фактическое равенство модулей сдвига при малых объемах (см. рис.4), возможно, говорило бы об уменьшении ангармонических эффектов при сжатии. Однако этому противоречат данные работы [14], в которой отрицается какой-либо квантовый вклад в упругие постоянные лития. Мы могли бы объяснить это утверждение в отношении модуля объемной упругости K_T . Разница между соответствующими величинами для Li^6 и Li^7 становится мало заметной в координатах $K_T - P$. Однако это объяснение не годится для случая модулей сдвига. Таким образом, этот вопрос требует дальнейших исследований.

В заключение следует сказать, что настоящие экспериментальные данные, по видимому, могут служить доказательством существования вполне измеримых квантовых вкладов в уравнение состояния и упругие свойства лития при $T = 77$ К. Эти вклады, по крайней мере, не убывают с давлением, что, собственно, можно ожидать от системы с преобладающим кулоновским взаимодействием [15].

1. C.Filippi and D.M.Ceperley, Phys. Rev. **B57**, 252 (1998).
2. C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 4-th, Eds., John Wiley and Sons, N.-Y.-London-Sydney-Toronto.
3. E.J.Covington and D.J.Montgomery, J. Chem. Phys. **27**, 1030, (1957).
4. B.Johansson and A.Rosengren, J. Phys. **5**, L15 (1975).
5. О.В.Стальгорова, Е.Л.Громницкая, Д.Р.Дмитриев, Ф.Ф.Воронов, ПТЭ №6, 115 (1996).
6. Е.Л.Громницкая, О.В.Стальгорова, ЖЭТФ **106**, 1453 (1994).
7. Ф.Ф.Воронов, ФММ **11**, 620 (1961).
8. Ф.Ф.Воронов, О.В.Стальгорова, ФММ **34**, 496 (1972).
9. C.M.McCarthy, C.W.Tompson, and S.A.Werner, Phys. Rev. **B22**, 574 (1980).
10. H.G.Smith, Phys. Rev. Lett. **58**, 1228 (1987).
11. W.Schwarz and O.Blaschko, Phys. Rev. Lett. **65**, 3144 (1990).
12. W.Schwarz, O.Blaschko, and I.Gorgas, Phys. Rev. **B44**, 6785 (1991).
13. W.B.Pearson, Can. J. Phys. **32**, 708 (1954).
14. R.A.Felice, J.Trivisonno, and D.E.Schuele, Phys. Rev. **B16**, 5173 (1977);
15. И.Померанчук, ЖЭТФ **20**, 919 (1950).