

РАСЧЕТ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕШЕТОК ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

А. О. Меликян, Л. А. Погосян, С. М. Саакян

Развит метод, позволяющий значительно расширить область применимости высокотемпературного приближения для свободной энергии фононов. Преимущество метода заключается в том, что отпадает необходимость в расчете спектра фононов и свободная энергия выражается только через элементы динамической матрицы, т. е. в конечном счете через параметры потенциала межатомного взаимодействия. С помощью метода рассчитаны теплофизические характеристики ГЦК решеток инертных газов с потенциалом Леннард—Джонса. Получено удовлетворительное согласие с табличными данными.

Динамическая теория кристаллической решетки получила развитие благодаря работам Борна [1], Кармана и Дебая. Предложенное Борном гармоническое приближение было рассмотрено в работах Лейбфрида, Людвига [2, 3], Монтролла [4] и др. В работах [5, 6] было дано динамическое обоснование квазигармонического приближения и с его помощью развита методика расчета термодинамических свойств кристаллической решетки в высокотемпературном приближении. В настоящей работе, опираясь на результаты работы [6], развит метод вычисления свободной энергии ГЦК решетки, найдены зависимости объема от давления и температуры, рассчитаны зависимости коэффициента теплового расширения α_P и коэффициента изотермической сжимаемости β_T от температуры и давления, исследована зависимость критической температуры от давления. Результаты расчетов сравнены с экспериментальными и табличными данными.

В квантовой теории свободная энергия F гармонического кристалла равна [2]

$$F = -kT \ln Z = U_{\text{упр}} + kT \sum_{k_s} \ln 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_s(k)}{2kT}, \quad (1)$$

где Z — статистическая сумма.

В высокотемпературном приближении имеем

$$F = U_{\text{упр}} + kT \sum_{k_s} \ln 2 \left[\frac{\hbar \omega_s(k)}{2kT} + \frac{1}{3!} \left(\frac{\hbar \omega_s(k)}{2kT} \right)^3 + \frac{1}{5!} \left(\frac{\hbar \omega_s(k)}{2kT} \right)^5 + \dots \right]. \quad (2)$$

После разложения логарифма и ограничиваясь членами с ω^4 в разложении, получим

$$F = U_{\text{упр}} - 3NkT \ln \frac{kT \sqrt{M}}{\hbar} + \frac{1}{2} kT \sum_{k_s} \ln M \omega_s^2(k) + kT \sum_{k_s} \frac{c}{6} M \omega_s^2(k) - kT \sum_{k_s} \frac{c^2}{180} (M \omega_s^2(k))^2, \quad (3)$$

где $c = (\hbar/2kT)^2/M$. Членом $kT \sum_{k_s} 19c^3 (M\omega_s^2(\mathbf{k}))^3 / 45360$ и всеми членами более высокого порядка можно пренебречь. Отметим, что в работе [6] учитывались только первые три члена в правой части (3).

Из $3N$ уравнений движения

$$M\ddot{\mathbf{u}}_i(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U_{\text{лион}}}{\partial \mathbf{u}_i(\mathbf{R})} \quad (4)$$

через собственные значения $\lambda_s(\mathbf{k})$ динамической матрицы $D(\mathbf{k})$ можно определить частоты нормальных мод $\omega_s(\mathbf{k})$

$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}}, \quad (5)$$

где s — размерность динамической матрицы.

В данной работе значение свободной энергии вычисляется без нахождения собственных значений динамической матрицы.

Заметим, что

$$\sum_{k_s} \ln M\omega_s^2(\mathbf{k}) = \sum_{k_s} \ln \prod_s M\omega_s^2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \ln \prod_s \lambda_s(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \ln |D(\mathbf{k})|. \quad (6)$$

Кроме того, так как

$$\sum_s \lambda_s(\mathbf{k}) = \sum_s D_{ss}, \quad (7)$$

то $\sum_{k_s} M\omega_s^2(\mathbf{k})$ есть сумма шпуров динамических матриц

$$\sum_{k_s} M\omega_s^2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp } D(\mathbf{k}), \quad (8)$$

а сумма квадратов собственных значений матрицы $D(\mathbf{k})$ есть шпур матрицы, равной квадрату динамической матрицы

$$\sum_{k_s} (M\omega_s^2(\mathbf{k}))^2 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_s \lambda_s^2(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp } D^2(\mathbf{k}). \quad (9)$$

Для свободной энергии (3) получим

$$F = F_0 - 3NkT \ln \frac{kT \sqrt{M}}{\hbar} + \frac{1}{2} kT \sum_{\mathbf{k}} \ln |D(\mathbf{k})| + \frac{kTc}{6} \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp } D(\mathbf{k}) - \frac{kTc^2}{180} \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp } D^2(\mathbf{k}). \quad (10)$$

Рассмотрим ГЦК monoатомную решетку. Предположим, что взаимодействие между ионами описывается потенциалом U , который зависит лишь от расстояния r между ионами. Динамическую матрицу ГЦК решетки можно представить в виде [7]

$$D(\mathbf{k}) = 2 \sum_R \sin^2\left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}{2}\right) [A \cdot \hat{1} + B \hat{R} \hat{R}], \quad (11)$$

где A и B определяются следующим образом:

$$A = \frac{U'(d)}{d}, \quad B = U''(d) - \frac{U'(d)}{d}, \quad (12)$$

далее $\hat{1}$ — единичная матрица, а $\hat{R}\hat{R}$ — диада, образованная из единичных векторов $\mathbf{R}=\mathbf{R}/R$. Суммирование проводилось по 12 ближайшим соседям точки $\mathbf{R}=0$

$$\frac{a}{2}(\pm x \pm y), \quad \frac{a}{2}(\pm x \pm z), \quad \frac{a}{2}(\pm y \pm z), \quad (13)$$

и шести следующим соседям:

$$\pm ax, \quad \pm ay, \quad \pm az, \quad (14)$$

где a — постоянная кубической решетки, d — расстояние между ближайшими соседями. В работе [5] было показано, что зависимость свободной энергии от

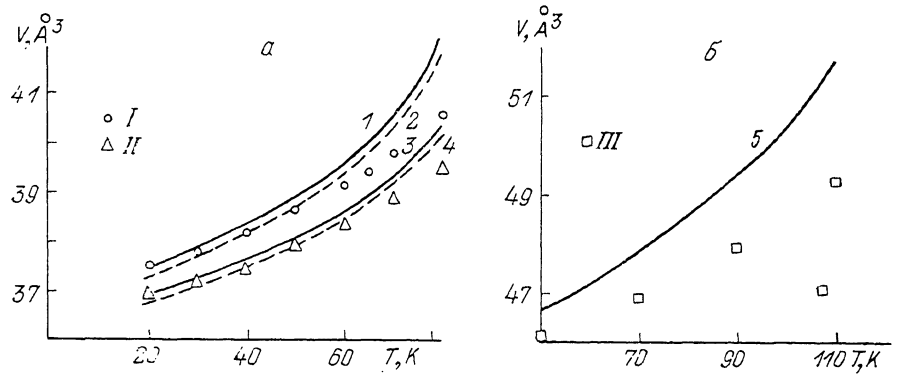


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки от температуры для аргона (а) и криптона (б).

Сплошные кривые — расчет с учетом соседей первого и второго порядка, штриховые — расчет с учетом соседей первого порядка. I—III — табличные данные: P=1 (I, III) и 400 бар (II). 1, 2, 5 — P=1; 3, 4 — 400 бар.

объема имеет s-образный вид. При увеличении температуры область устойчивости уменьшается, происходит сглаживание функции $F(V)$, и при температуре больше критической свободная энергия становится монотонно убывающей функцией от объема V .

В качестве потенциала взаимодействия между ионами применен потенциал Леннарда—Джонса

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (15)$$

где значения ϵ и σ для неона, аргона, криптона и ксенона даны в [7].

Таблица 1
Значение критической температуры
и сравнение с температурой плавления

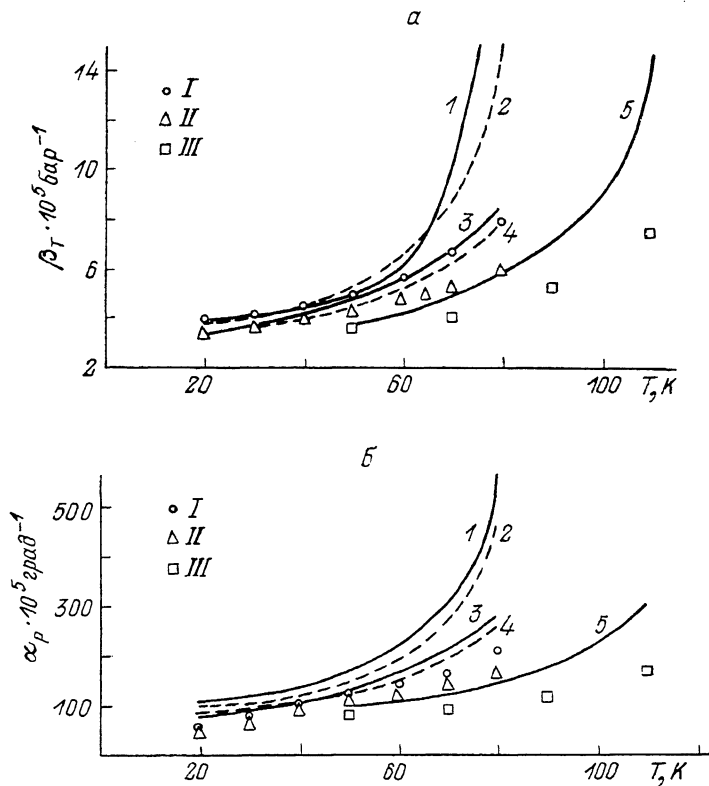
	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{пл. табл.}, K$	24.56	83.81	115.76	161.36
$T_{кр. расч.}, K$	21.99	84.40	114.92	163.80
$V_{пл. табл.}, \text{Å}^3$	23.44	40.98	49.80	64.23
$V_{кр. расч.}, \text{Å}^3$	23.90	44.58	55.0	71.55

Таблица 2

Значение нижней границы применения метода

	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{н. д. расч.}, K$	13.50	17.50	14.0	12.0
$V_{н. д. расч.}, \text{Å}^3$	20.86	37.29	45.59	58.41
$T_{табл.}, K$	14	18	14	12
$V_{табл.}, \text{Å}^3$	22.44	37.55	45.06	57.64

Вычисления свободной энергии для ГЦК решетки твердых инертных газов показали, что критическая температура близка к температуре плавления этих веществ. Результаты расчета (табл. 1) даны при учете взаимодействия соседей

Рис. 2. Зависимость β_T (а) и α_p (б) от температуры.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

первого и второго порядка и сравнены с табличными данными [8], найденными из экстраполяции экспериментальных данных.

Поскольку мы рассматриваем высокотемпературное приближение, была определена нижняя граница применения метода. Критерием служило соотношение величин поправок в логарифмическом члене (2). Результаты приведены в табл. 2.

Расчеты показали, что при температуре ниже температуры плавления (например, для аргона при $T < 70 K$) получается хорошее согласие (расхо-

жение менее 3 %) рассчитанных значений объема элементарной ячейки с табличными и экспериментальными данными. Результаты расчетов для аргона при давлении $P=1$ и $P=400$ бар и криптона при $P=1$ бар представлены на рис. 1. На рис. 2 представлены зависимости коэффициента изотермической сжимаемости β_T (а) и коэффициента теплового расширения α_P (б) от температуры при фиксированном давлении.

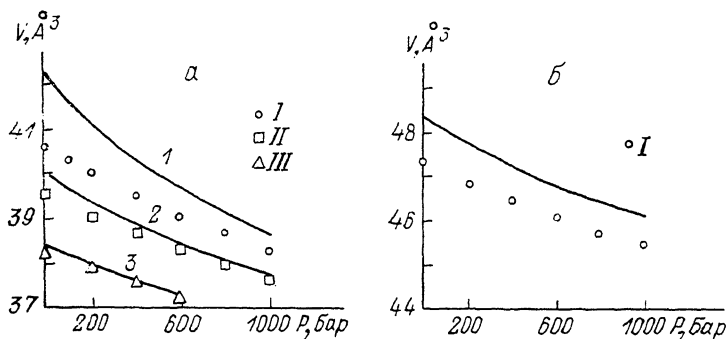


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки от давления для аргона (а) при $T=80$ (I), 65 (II), 40 К (III) и для криптона (б) при $T=77$ К.

Сплошные кривые — расчет, I—III — табличные данные.

В работе использованы две методики расчета β_T и α_P . Первая используется при учете соседей первого и второго порядка. Строится зависимость свободной энергии от объема при фиксированных температуре и давлении. Затем строится та же зависимость при малых приращениях давления и температуры соответ-

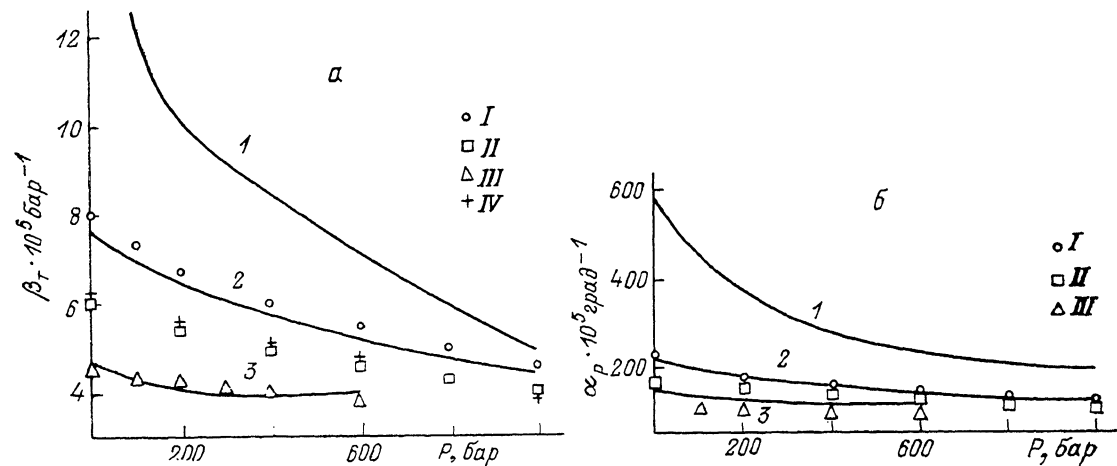


Рис. 4. Зависимость β_T (а) и α_P (б).

IV — экспериментальные данные. $T=65^\circ$ [10^{-12}]. Остальные обозначения те же, что и на рис. 3, а.

ственно и по построенным кривым определяется изменение объема. Вторая методика используется при учете только ближайших соседей. Из уравнения состояния

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p \quad (16)$$

$$\alpha_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F / \partial V \partial T}{\partial^2 F / \partial V^2}, \quad (17)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{1}{\partial^2 F / \partial V^2}. \quad (18)$$

На рис. 3 приведены PV зависимости на изотермах 40, 65, 80 К для аргона (а) и 77 К для криптона (б). Зависимости β_T и α_P от давления представлены на рис. 4, 5.

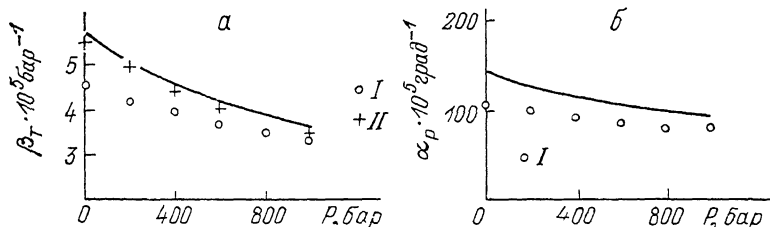


Рис. 5. Зависимость β_T (а) и α_P (б) от давления для криптона при $T = 77$ К.

II — экспериментальные данные [11]. Остальные обозначения те же, что и на рис. 3, б.

Заметим, что у нас зависимость частот нормальных мод $\omega_s(\mathbf{k})$ от объема учитывается только в неявной форме через величины A и B в формуле (11).

В работе также исследована зависимость критической температуры от давления для аргона и ксенона. Эта зависимость вместе с кривой плавления аргона представлена на рис. 6. На рис. 7 показаны зависимости рассчитанных значений объема при критической температуре от давления. На том же рисунке представлена зависимость объема при плавлении от давления на основании табличных

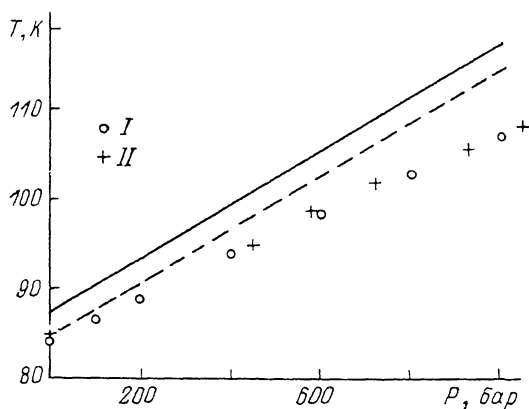


Рис. 6. Зависимость критической температуры от давления для аргона.

Сплошная кривая — расчет с учетом соседей первого и второго порядка, штриховая — расчет с учетом соседей первого порядка. I , II — кривые плавления (I — табличные данные, II — экспериментальные данные [9, 12, 13]).

и экспериментальных [9, 12, 13] данных. Анализ результатов показывает, что при том же давлении плавление происходит при температуре, меньшей, чем критическая температура. Объем элементарной ячейки, рассчитанный при температуре плавления, оказывается близок (расхождение менее 5 %) к табличным и экспериментальным значениям объема твердой фазы при давлении.

Имеющиеся расхождения между рассчитанными и табличными данными объясняются помимо сделанных упрощений тем, что в качестве потенциала межатомного взаимодействия применен потенциал Леннарда—Джонса (15). Не исключено, что применение другого потенциала даст лучшее согласие.

В заключение можно утверждать, что разработанный метод дает возможность рассчитывать термодинамические параметры твердых инертных газов в диапазоне температур от указанных в табл. 2 до температур ниже температуры плавления на 10—20 град. Кроме того, можно ориентировочно рассчитать и температуру плавления при различных давлениях.

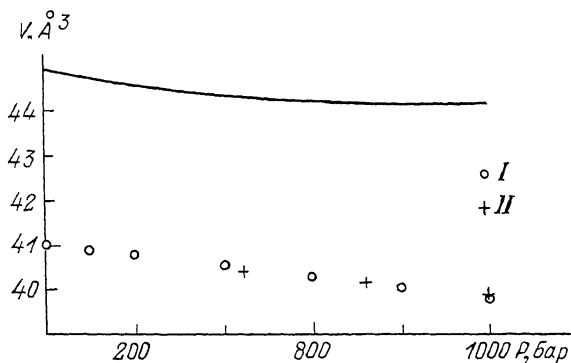


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки для аргона при критической температуре от давления.

Сплошная кривая — расчет; I, II — табличные и экспериментальные значения объема твердой фазы при плавлении соответственно.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 523 с.
- [2] Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: Физматгиз, 1963. 312 с.
- [3] Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: ИЛ, 1963. 243 с.
- [4] Марадулин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965. 384 с.
- [5] Меликян А. О., Саакян С. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3536—3538.
- [6] Меликян А. О., Саакян С. М. // ДАН АрмССР. 1988. Т. 36. № 3. С. 108—112.
- [7] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. 422 с.
- [8] Рабинович В. А., Вассерман А. А., Недоступ В. И. и др. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона // Под ред. В. А. Рабиновича. М., 1976. 635 с.
- [9] Стишов С. М. // УФН. 1974. Т. 114. № 1. С. 1—39.
- [10] Crawford R. K., Daniels W. B. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 6. P. 367—378.
- [11] Stewart J. W. // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 578—582.
- [12] Hardy W. H., Crawford R. K., Daniels W. B. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 3. P. 1005—1010.
- [13] Crawford R. K., Daniels W. B. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 3171—3183.

Ереванский политехнический институт
Ереванский государственный университет

Поступило в Редакцию
12 мая 1991 г.
В окончательной редакции
27 сентября 1991 г.