

Методика розрахунку теплоємності кристалічної решітки твердого тіла з використанням потенціалу міжатомної взаємодії

О.О. Гайша*

Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова,
пр. Героїв Сталінграду, 9, 54000, Миколаїв, Україна

(Одержано 07.09.2011, опубліковано online 04.06.2012)

В роботі запропонована методика розрахунку теплоємності решітки твердого тіла. Енергія решітки визначається через енергію одного атому, яка розраховується як сума потенціальних енергій взаємодії атома з його сусідами (враховується більше 30 координаційних сфер). Зважаючи на теплове розширення, існує залежність постійної решітки (a , отже, і потенціальної енергії) від температури, на основі чого знайдена теплоємність, яка для нормальних умов краще відповідає експериментальному значенню, ніж інші загальновідомі залежності.

Ключові слова: теплоємність, міжатомний потенціал, потенціальна енергія атома решітки, теплове розширення, кристалічна решітка.

PACS numbers: 61.50.Ah, 65.40.Ba

1. ВСТУП

У попередніх дослідженнях [1-3] розглянуто моделювання механічних властивостей речовини на основі двохчасткових міжатомних потенціалів взаємодії, яке показало задовільні результати. В даній роботі на основі цього підходу пропонується розрахунок теплоємності кристалічної решітки твердого тіла.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Традиційно теплоємність твердого тіла розраховується тільки як енергія коливального руху частинок тіла і описується класичним законом Дюлонга і Пті (1) або квантовою формулою Дебая (2):

$$C = 3R \quad (1)$$

$$C = 9R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2)$$

Пропонується провести розрахунок теплоємності твердого тіла принципово іншим способом, на основі потенціалів міжатомної взаємодії. Конкретніше, теплоємність розраховуватимемо шляхом аналізу зміни повної потенціальної енергії решітки.

Як відомо, взаємодію двох атомів твердого тіла можна описати потенціальною енергією, що визначається, наприклад, потенціалами Леннарда-Джонса, Морзе, Мі, сплайновим, частково-неперервним або іншою залежністю. Хоча конкретний вид потенціалу і неважливий, так як подальші розрахунки будуть оціночними, для визначеності приймемо у якості основного - потенціал Мі:

$$W(r) = \frac{D}{n-m} \cdot \left[m \left(\frac{a}{r} \right)^n - n \left(\frac{a}{r} \right)^m \right], \quad (3)$$

де r – відстань між центрами атомів; D – енергія дисоціації, яку слід затратити, щоб роз'єднати два

атоми, що взаємодіють; a – рівноважна відстань між центрами атомів; m і n – показники степеня.

Кожен атом кристалічної решітки взаємодіє з сусідами, і, якщо користуватися потенціалом типу (3) та принципом суперпозиції, результуюча потенціальна енергія одного атома при наявній постійній решітки може бути порахована, як сума потенціальних енергій взаємодії по усіх координаційних сферах, що вносять суттєвий вклад у повну енергію. Кінцево дану сумарну енергію одного атома W_a слід поділити пополам, щоб врахувати, що потенціальна енергія належить парі атомів разом:

$$W_a = \frac{1}{2} \sum_i W(r_i), \quad (4)$$

де індекс i означає складання по усім атомам, які оточують даний і дають суттєвий вплив у його загальну енергію.

Отримана за (4) енергія атома є функцією геометрії решітки (завдяки багатократному вирахуванню функції $W(r)$ від відстаней r_i), тобто при заданому типі решітки залежить від її постійної a_0 :

$$W_a = W_a(a_0). \quad (5)$$

Дана залежність означає, що потенціальна енергія одного атома W_a , а, отже, і всього тіла в цілому залежить від a_0 , а постійна решітки, в свою чергу, як відомо, є функцією температури:

$$a_0 = a_0(T). \quad (6)$$

Таким чином, об'єднуючи (5) і (6) отримуємо, що енергія тіла залежить від температури, однак ця залежність не використовує коливальну енергію атомів, а бере до уваги лише потенціальну енергію решітки:

$$W_a = W_a(a_0(T)). \quad (7)$$

Як відомо, теплоємність є похідною від енергії по температурі (беремо молярну теплоємність):

* physics2005@mail.ru

$$C = \frac{dW_{\text{мол}}}{dT} = \frac{N_a dW_a}{dT} \approx \frac{N_a (W_a(T + \Delta T) - W_a(T))}{\Delta T}, \quad (8)$$

де N_a – число Авогадро.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Інтерес представляє чисельне значення отриманої молярної теплоємності і порівняння її з експериментальними даними. Однак, для конкретних розрахунків необхідно задатися значеннями параметрів потенціалу (3). У якості модельної речовини використаємо алюміній Al. При кімнатній температурі він має гранецентровану кубічну решітку, а параметри потенціалу приймаємо наступними:

$$a = 3,253 \cdot 10^{-10} \text{ м}, D = 0,2703 \text{ еВ}, n = 6, m = 4,25.$$

У (8) ΔT приймалося рівним 0,1 К.

У розрахунках енергії атома (4) будемо враховувати 35 найближчих координаційних сфер, що відповідає радіусу обрізання 1,742 нм, що становить близько $4,3a$. Порівняльний графік енергій, що вносяться в сумарну енергію атома W_a кожною координаційною сферою наведений на рис. 1. Інтегральний графік залежності енергії атома від номера останньої координаційної сфери, що ураховується, приведений на рис. 2.

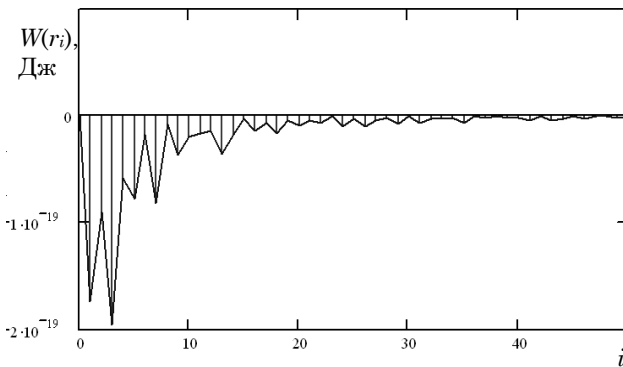


Рис. 1 – Енергії, що надаються i -тими координаційними сферами

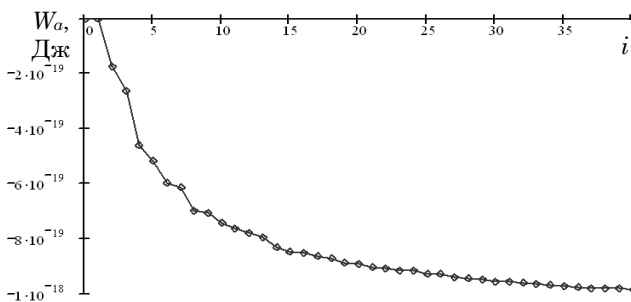


Рис. 2 – Залежність потенціальної енергії атома від номера найдалшої координаційної сфери, що ураховується

При урахуванні 35 координаційних сфер отримуємо наступну залежність енергії одного атома від постійної решітки – рис. 3.

Для розрахунку теплоємності відповідно до (8) треба задатися залежністю (6). В оціночних розрахунках будемо використовувати лінійну залежність:

$$a_0 = a_{00}(1 + \alpha t), \quad (9)$$

де a_{00} – постійна решітки при 0° C ; α – коефіцієнт лінійного розширення; t – температура в градусах Цельсія.

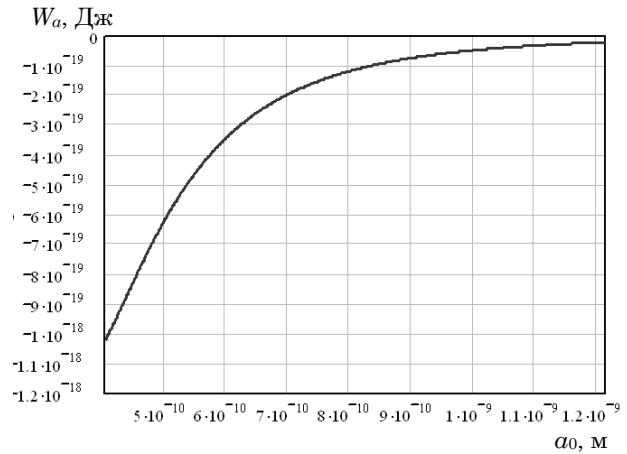


Рис. 3 – Енергія атома як функція постійної решітки (для ГЦК-решітки Al)

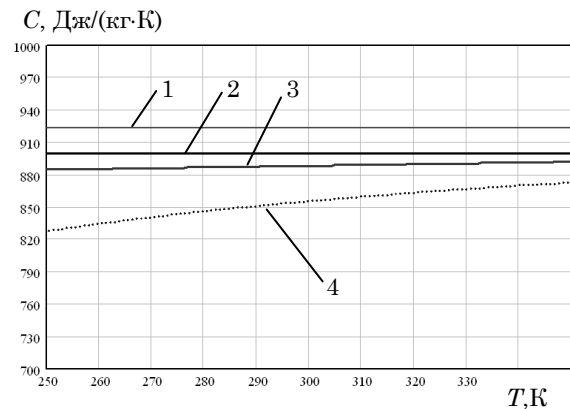


Рис. 4 – Питомі теплоємності, обчислені за різними формулами та експериментальне значення: 1 – за законом Дюлонга і Пті, 2 – реальне значення для нормальних умов, 3 – за розрахунками автора, 4 – за формулою Дебая

Постійну ГЦК-решітки алюмінію при нормальних умовах (без урахування поверхневих ефектів) знайдемо за значенням його густини, та молярної маси, враховуючи, що на одну комірку припадає 4 атоми відомої маси M/N_a :

$$a_0 = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot M}{N_a \rho}}$$

Порівняльний аналіз залежностей (1), (2), (8) та реального значення питомої теплоємності алюмінію 900 Дж/(кг·К) зручно проводити за графіками рис. 4.

4. ВИСНОВОК

Аналізуючи отримані результати, можна сказати, що теплоємність, порахована за запропонованим підходом (теплоємність лише решітки, знайдена на основі відомого потенціалу міжатомної взаємодії)

добре відповідає експериментальним даним для нормальних умов, отже, запропонована методика розрахунку теплоємності заслуговує на увагу. В подальшому планується дослідження поведінки теплоємності при зменшенні температури, для чого необхідно знати поведінку при зміні T параметрів (3), а також коефіцієнту лінійного розширення α із (9).

Якщо останній можна визначити за результатами експерименту, то відомості про поведінку параметрів потенціалу (3) при зміні температури в літературі не зустрічаються. Відповідно, актуальною є обернена задача по знаходженню даних залежностей на основі експериментальних даних, щодо теплоємності.

Методика расчета теплоемкости кристаллической решетки твердого тела с использованием потенциала межатомного взаимодействия

А.А. Гайша

*Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,
пр. Героев Сталинграда, 9, 54000 Николаев, Украина*

В работе предложена методика расчета теплоемкости решетки твердого тела. Энергия решетки определяется через энергию одного атома, которая рассчитывается как сумма потенциальных энергий взаимодействия атома с его соседями (учитывается более 30 координационных сфер). Ввиду теплового расширения, имеется зависимость постоянной решетки (a , значит, и потенциальной энергии) от температуры, на основе чего найдена теплоемкость, которая для нормальных условий лучше соответствует экспериментальному значению, чем другие общеизвестные зависимости.

Ключевые слова: теплоемкость, межатомный потенциал, потенциальная энергия атома решетки, тепловое расширение, кристаллическая решетка.

Technique of Heat Capacity Calculation of Solid Body Lattice Using Interatomic Potential

A.A. Gaisha

*National University of Shipbuilding named after admiral Makarov,
9, Geroev Stalingrada Av., 54000 Mykolaiv, Ukraine*

Solid body lattice heat capacity calculation technique is proposed. Lattice energy is determined using the one-atom energy, which is calculated as a sum of potential energies of atom interactions with its neighbors (more than 30 coordination spheres are taken into account). Considering heat expansion, there is a dependence of the lattice distance (and so the potential energy) on the temperature. Based on this the heat capacity was determined, and its value corresponds better to the experimental data than other all-known dependences.

Keywords: Heat capacity, Interatomic potential, Potential energy of the atom in the lattice, Heat expansion, Crystal lattice.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Егкос, *Phys. Rep.* **278**, 79 (1997).
2. А.М. Кривцов, Н.В. Кривцова, *Дальневосточный математический журнал ДВО РАН* **3** №2, 254 (2002).
3. А.А. Мочалов, К.Д. Евфимко, П.А. Степанов, *Матер. Міжнар. наук.-техн. конф. «Материалы и механизмы морского транспорта. Методы исследования и упрочнения. Технология производства»*, 48 (Севастополь: 2008).
А.А. Берлин, Н.К. Балабаев. *Соросовский Образовательный журнал* №11, 85 (1997).