

УДК 531.19; 539.682

И. И. Наркевич, доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой физики (БГТУ);

Е. В. Фарафонтва, младший научный сотрудник (БГТУ); **А. В. Магалинская**, студент (БГТУ)

ЧИСЛЕННЫЕ РАСЧЕТЫ ВКЛАДА ПОДСИСТЕМЫ ВАКАНСИЙ В РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛА

Применяется ранее предложенная простая статистическая модель конденсированной молекулярной системы с парным взаимодействием молекул, которое описывается межмолекулярным потенциалом Леннарда-Джонса. В предположении, что вероятность заполнения пары микроячеек равна произведению вероятностей заполнения одиночных микроячеек, сформулирована вариационная задача по минимизации свободной энергии по внутреннему параметру модели. Получено аналитическое выражение для добавки к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла, в которой учитывается наличие тепловых вакансий в реальных условиях. Выполнены численные расчеты и проведен анализ полученных результатов.

Early, the simple statistical model of a condensed media was formulated. Interaction between particles is described by Lennard-Johnes potential. Probability of filling of the nearest-microcell pair is the product of probability of filling of microcells. The variational problem of minimizing the free energy system was solved. In result it was obtained an expression for the additional molecular heat capacity of nondefective crystal. This additional heat capacity allows for thermal vacancies in the real crystal. Numerical calculations were performed and analysis of the results was conducted.

Введение. Классическая теория теплоемкости кристаллов, а также известные модели Эйнштейна и Дебая определяют функциональную зависимость теплоемкости кристаллов от температуры. В этих моделях теплоемкость характеризуется кинетической и потенциальной энергиями в приближении классических либо квантовых осцилляторов (независимых – модель Эйнштейна, зависимых – модель Дебая). Однако эти модели не учитывают наличия в кристаллах разного типа дефектов и в первую очередь тепловых вакансий, т. е. свободных узлов решетки, равновесная концентрация которых зависит от термодинамических параметров системы. В стороне остается и вопрос зависимости теплоемкости от молекулярного объема кристаллов, который, например, изменяется в условиях всестороннего сжатия, т. е. деформирования.

Разработанное ранее двухуровневое молекулярно-статистическое описание неоднородно деформированных молекулярных кристаллических решеток с дефектами позволяет приступить к рассмотрению вопроса о влиянии подсистемы тепловых вакансий на теплофизические свойства и, прежде всего, на теплоемкость дефектных кристаллов. В соответствии с методом условных распределений весь объем V среды делится на M равных микроячеек объемом ω ($\omega = V/M$) так, чтобы число ячеек было больше числа N частиц ($M > N$). При этом объем ω ячеек достаточно мал, поэтому вероятность попадания двух частиц в одну ячейку также невелика. При вычислении потенциальной части внутренней энергии U системы N молекул, статистически распределенных по M микроячейкам, в первом приближении предполагаем, что веро-

ятность заполнения частицами пары ячеек ω_i и ω_j равна произведению вероятностей заполнения каждой ячейки, т. е. числа заполнения двух микроячеек $n_{ij} \cong n_i n_j$ ($i, j = 1, 2, \dots, M$). В результате использования известных из термодинамики и статистической физики формул для свободной энергии F , комбинаторной энтропии S_0 фермионного газа и потенциальной части внутренней энергии U получается простая математическая модель однородной ($n_i = n = N/M$) конденсированной среды:

$$F = U - TS, \quad (1)$$

$$S_0 = -kN \left[\ln n + \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \ln(1 - n) \right], \quad (2)$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M n_{ij} \varphi_{ij} \cong \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M n^2 \varphi_{ij}, \quad (3)$$

где φ_{ij} – средние значения потенциалов средних сил, которые описывают усредненное с помощью коррелятивных функций распределения взаимодействие частиц, находящихся в ячейках с номерами i и j ; $v = V/N$ – молекулярный объем; $n = N/M = \omega/v$ – концентрация частиц системы на сетке из M микроячеек.

Основная часть. В области кристаллического состояния вещества функции распределения сильно локализованы в окрестности узлов кристаллической решетки, поэтому потенциальную энергию разложим на статическую энергию U_0 решетки с вакансиями и энергию U_k , связанную с колебательным движением частиц в области локализации вблизи узлов решетки:

$$U = U_0 + U_k. \quad (4)$$

С учетом взаимодействия каждой молекулы с молекулами, находящимися в 12 ближайших микроячейках границентрированной решетки (приближение ближайших соседей), для потенциальной энергии U_0 воспользуемся приближенным выражением

$$U_0 \approx 6n^2 M \varphi_1 = \frac{6N}{n^2 \nu^2} \left[\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right], \quad (5)$$

где $\varphi_1 \approx \Phi(R) = \frac{1}{n^2 \nu^2} \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right)$.

Здесь $\Phi(R)$ – значение потенциала Леннарда-Джонса для двух молекул, находящихся в двух соседних узлах ($R = \sqrt[6]{2} \omega^{1/3}$ – параметр границентрированной решетки).

Тогда в первом приближении выражение для свободной энергии F_0 кристалла с вакансиями примет следующий вид [1]:

$$F_0 \approx U_0 + U_k - TS_0 = \frac{\theta V}{\nu} \left[\ln n + \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \ln(1-n) \right] + \frac{6V}{\nu^3} \left(\frac{1}{n^3 \nu^2} - \frac{2}{n} \right) + U_k. \quad (6)$$

Здесь F_0 , U_0 , U_k и S_0 выражены в единицах ε , а объемы ν и ω – в единицах σ^3 ($\theta = kT / \varepsilon$ – приведенная температура).

В известных моделях решеточной теплоемкости кристаллов (Эйнштейна и Дебая) зависимость энергии U_k от концентрации вакансий не учитывается вовсе, поэтому предположим, что колебательная энергия U_k слабо зависит от концентрации n , и примем во внимание зависимость статической энергии U_0 решетки от концентрации n .

Выполнив варьирование выражения (6) по внутреннему параметру n теории, получим нелинейное относительно равновесной концентрации n уравнение

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} \approx -\frac{\theta V}{n^2 \nu} \ln(1-n) + \frac{6V}{n^2 \nu^3} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) = 0. \quad (7)$$

Из уравнения (7) выразим концентрацию вакансий $c = 1 - n$:

$$c \approx \exp\left(\frac{a}{\theta}\right), \quad (8)$$

$$a = \frac{6}{\nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) < 0 \quad \text{при } \nu < 1. \quad (9)$$

Известно, что молекулярная теплоемкость C_ν термодинамической системы при постоянном объеме рассчитывается по формуле

$$C_\nu = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta} \right)_\nu = \left(\frac{\partial u_0}{\partial \theta} \right)_\nu + \left(\frac{\partial u_k}{\partial \theta} \right)_\nu. \quad (10)$$

Здесь u_0 – потенциальная энергия статической решетки, приходящейся на одну молекулу:

$$u_0 = \frac{U_0}{N} = \frac{6}{n^2 \nu^2} \left(\frac{1}{n^2 \nu^2} - 2 \right). \quad (11)$$

При фиксированном значении объема ν энергия u_0 зависит от концентрации n , которая, являясь решением уравнения (7), зависит от температуры θ . Поэтому добавка ΔC_ν к колебательной решеточной теплоемкости определяется выражением

$$\Delta C_\nu = \left(\frac{\partial u_0}{\partial \theta} \right)_\nu = \left(\frac{\partial u_0}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} \left(\frac{dn}{d\theta} \right)_\nu. \quad (12)$$

Частную производную $(\partial u_0 / \partial n)_{\nu, \theta}$ найдем, дифференцируя выражение (11) для энергии u_0 по n , при фиксированном значении ν (u_0 явно не зависит от температуры в первом приближении). Тогда

$$\left(\frac{\partial u_0}{\partial n} \right)_{\nu, \theta} = \frac{6}{n^2 \nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) = \frac{a}{n^2}. \quad (13)$$

Для определения производной $(\partial n / \partial \theta)_\nu$ выполним неявное дифференцирование вариационного уравнения (7) по температуре θ . В результате получим

$$\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n \partial \theta} \right)_\nu + \left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n^2} \right)_{\nu, \theta} \left(\frac{dn}{d\theta} \right)_\nu = 0, \quad (14)$$

или с учетом явной зависимости производной $(\partial F_0 / \partial n)_{\nu, \theta}$ от n :

$$\frac{-1}{1-n} \left(\frac{\partial n}{\partial \theta} \right)_\nu = \frac{36}{\theta n^3 \nu^4} \left(\frac{\partial n}{\partial \theta} \right)_\nu - \frac{6}{\theta^2 \nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right). \quad (15)$$

Из уравнения (15) выразим производную $(\partial n / \partial \theta)_\nu$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n}{\partial \theta} \right)_\nu &= -\frac{\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n \partial \theta} \right)_\nu}{\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial n^2} \right)_{\nu, \theta}} = \frac{6}{\theta^2 \nu^2} \left(2 - \frac{3}{n^2 \nu^2} \right) = \\ &= \frac{a}{\theta^2 \left(\exp\left(-\frac{a}{\theta}\right) + \frac{b}{\theta} \right)}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$b = \frac{36}{n^3 \nu^4} > 0. \quad (17)$$

Подставив выражения (13), (16) в формулу (12), запишем окончательное выражение для добавки к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла при постоянном объеме:

$$\Delta C_v = \frac{a^2}{\theta^2 n^2 \left[\exp(-a/\theta) + b/\theta \right]}. \quad (18)$$

Проведем анализ формулы (18) в области низких температур, выполнив предельный переход $\theta \rightarrow 0$ (сильно охлажденный кристалл). Из формул (8), (9) видно, что при фиксированном значении объема $v < 1$ и температуре, стремящейся к нулю, концентрация c стремится к нулю ($n = 1 - c \rightarrow 1$). Поэтому при приближении к абсолютному нулю в знаменателе выражения (18) можно пренебречь слагаемым b/θ по сравнению с экспонентой, поскольку при $v \leq 1$ значение $a < 0$. Тогда в рассматриваемом низкотемпературном приближении получим

$$\Delta C_v \approx \frac{a^2}{\theta^2 n^2} \exp\left(\frac{a}{\theta}\right) = \frac{a^2 c}{\theta^2 n^2}. \quad (19)$$

Из выражения (19) следует, что добавка к колебательной решеточной теплоемкости стремится к нулю по экспоненциальному закону при уменьшении температуры ($\theta \rightarrow 0$). Следует заметить, что по такому же закону изменяется колебательная решеточная теплоемкость C_v^* , приходящаяся на одну молекулу кристалла в модели Эйнштейна:

$$C_v^* = \frac{C_v^3}{N_A} = 3k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (20)$$

Анализируя результаты вычислений, установлено, что добавка к теплоемкости преимущественно зависит от концентрации c вакансий, причем концентрация вакансий сильно зависит от степени локализации младших функций распределения. В связи с этим вначале была сформулирована вариационная задача по определению зависимости концентрации n от молекулярного объема v при заданной температуре кристалла.

Результаты численных расчетов для концентрации $c = 1 - n$, полученной в результате решения замкнутого интегрального уравнения для потенциалов средних сил, приведены на рис. 1. Как уже отмечалось выше в численных расчетах температура и объемы обезразмерены с помощью параметров ϵ и σ потенциала Леннард-Джонса. Приведенная температура $\theta = 1$ находится между температурами тройной ($\theta = 0,70$) и критической ($\theta = 1,26$) точек простых молекулярных систем с центральным взаимодействием.

Из рис. 1 видно, что концентрация c вакансий мала в области сильно сжатого кристалла ($v = 0,8$; $c = 3,16 \cdot 10^{-9}$) и быстро возрастает с приближением к линии плавления кристалла ($v \approx 1$; $c = 10^{-5}$).

Используя формулу (18) для добавки ΔC_v к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла и изображенную на рис. 1 зависи-

мость $c(v)$, получаем зависимость добавки ΔC_v от молекулярного объема v (рис. 2).

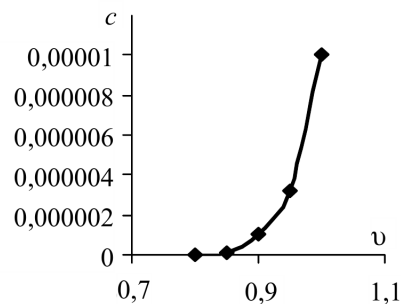


Рис. 1. Зависимость концентрации c вакансий от молекулярного объема v при температуре $\theta = 1$

Из рис. 2 видно, что вклад подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристаллов практически равен нулю при $v < 0,9$ и резко увеличивается с приближением к линии плавления ($0,9 < v < 1$). При объеме $v \approx 1$ добавка ΔC_v составляет порядка 4% от классического значения молекулярной теплоемкости бездефектного одноатомного кристалла.

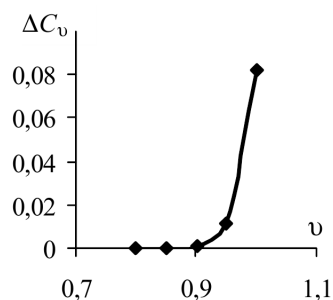


Рис. 2. Зависимость добавки ΔC_v к колебательной теплоемкости бездефектного кристалла от молекулярного объема v при температуре $\theta = 1$

Заключение. Впервые в практике применения метода коррелятивных функций условных распределений с помощью статистической модели молекулярной конденсированной среды проведены численные расчеты для вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость молекулярного кристалла.

Литература

1. Наркевич, И. И. Молекулярно-статистическое описание теплоемкости кристаллов с тепловыми вакансиями. 1. Статистическая модель учета вклада подсистемы вакансий в решеточную теплоемкость кристаллов / И. И. Наркевич, А. В. Жаркевич, Е. В. Фарафонтова // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83, № 2. – С. 394–402.

Поступила 02.03.2011