

一种实用的计算热膨胀系数的递推方法

孙凤国 袁建民

(应用物理系)

摘要 本文从热膨胀系数 α 、比热 C_V 及体积弹性模量 K 所满足的热力学关系出发,提出了一种简单实用的递推方法计算热膨胀系数,用此方法可以相当准确地计算固体热膨胀系数作为温度函数的整个曲线。文中以三种碱卤晶体为例计算了室温以下的热膨胀系数,与实验结果符合得非常好。

关键词 热膨胀, 碱卤晶体, 格临乃森系数

分类号 O482.23

固体材料的热膨胀是很重要的热学性质。长期以来人们对各种金属、离子晶体、两性元素晶体、大分子材料的热膨胀进行了广泛而精确的实验研究^[1]。在理论上也已经建立了许多计算热膨胀系数的方法。然而从第一性原理出发的理论要涉及固体冷能和晶格振动谱的精确计算,一般来说不容易取得令人满意的结果。最近V.L.Moruzzi等^[2]提出了一种准简谐近似的方法,计算了非磁性立方晶系金属的热膨胀系数。他们用APW方法给出金属冷能,然后利用准简谐近似计算自由能随温度和晶格常数的变化,从而确定了在不同温度下使自由能为极小的晶格常数,得到热膨胀系数。这种第一性原理出发的理论计算,没有可调参数,具有重要意义,但计算结果的误差很难估计,且计算量极大,目前还不能满足实用上的需要。这里我们利用热膨胀系数 α 、比热 C_V 、体积弹性模量 K 之间的热力学关系,给出了一种简单而实用的递推方法计算热膨胀系数,其结果与实验数据符合得很好。

1 计算方法

热膨胀系数 α 、比热 C_V 、体积弹性模量 K 满足热力学关系式^[3]

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{3KV} \quad (1)$$

式中, γ 是格临乃森系数, V 是晶体体积。从(1)式的导出过程可知 K 实际是零温下的体积弹性模量,与温度无关。一般来说 γ 是温度的缓变函数,在低温下,可以期望把 γ 作为一个常数,这样就有

$$\alpha(T) = \frac{\gamma}{3K} \frac{C_V(T)}{V(T)} \quad (2)$$

作者把室温下的晶格常数，热膨胀系数作为已知的初始值，按适当的近似算出比热，由(2)式确定 $\gamma/3K$ 。然后根据热膨胀系数的定义对 $T - \Delta T$ ，有

$$V(T - \Delta T) = V(T) [1 - 3\alpha(T)\Delta T] \quad (3)$$

连同算出的 $C_V(T - \Delta T)$ 代回(2)式，就得到 $\alpha(T - \Delta T)$ ，这样递推下去可从室温一个实验值给出整个热膨胀系数作为温度函数的曲线。

2 计算结果

作者对NaCl、KCl和RbBr三种离子晶体作了计算。离子晶体是复式格子，声学支振动对比热的影响采用德拜模型处理，有

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

式中， R 是气体常数， θ_D 是德拜温度。光学支对比热的影响按爱因斯坦模型处理，有

$$C_V^O(T) = 3R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (5)$$

式中， θ_E 为爱因斯坦温度，它和光学声子能量 $\hbar\omega_0$ 的关系为：

$$\theta_E = \hbar\omega_0/k_B \quad (6)$$

式中， k_B 是玻尔兹曼常数。计算中所引用的德拜温度 θ_D ，光学声子能量 $\hbar\omega_0$ ，室温热膨胀系数 α 和晶格常数 a 列在表1中。

表 1

参 数	晶 体		
	NaCl	KCl	RbBr
$\theta_D(k)$ [4]	321	230	130
$\hbar\omega_0(\text{eV})$ [5]	0.0322	0.026	0.0156
$\alpha(10^{-6}/\text{K})$ [6]	39.7	37.1	36.96[1]
$a(\text{\AA})$ [4]	5.63	6.28	6.85

计算中所取温度间隔 $\Delta T = 20 \text{ K}$ ，计算结果如图1~图3所示。

图中“▲”为实验值，实线为计算值。对于NaCl在低温端计算值比实验值偏小，这可能是因为所用 $\hbar\omega_0$ 是光学声子中能量最高的值，所以算出的比热会偏小。而对于RbBr则因其德拜温度低，这个因素只有在更低的温度下才起作用。对于KCl没有适当的低温实验数据比较。为了估计递推带来

的误差，取 $\Delta T = 5 \text{ K}$ 作了计算，与 $\Delta T = 20 \text{ K}$ 相比较，计算结果没有明显变化。作者认为误差主要来自于比热的计算而不是递推方法本身。热力学关系(1)式是普遍的，这使

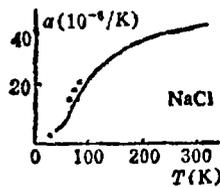


图 1

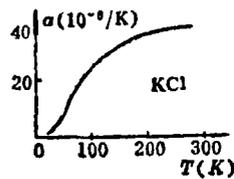


图 2

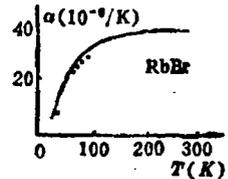


图 3

的误差，取 $\Delta T = 5 \text{ K}$ 作了计算，与 $\Delta T = 20 \text{ K}$ 相比较，计算结果没有明显变化。作者认为误差主要来自于比热的计算而不是递推方法本身。热力学关系(1)式是普遍的，这使

得本文的方法较之动力学方法^[7]适用性更大,对金属、合金的研究将另文讨论。

参 考 文 献

- [1] Krishnan R S et al. Thermal Expansion of Crystal. Oxford Pergamon Press, 1979
- [2] Moruzzi V L et al. Phys Rev B37 1988; 790
- [3] 方俊鑫, 陆栋主编. 固体物理学. 上海科学技术出版社, 1984
- [4] Busch G and Schade H著, 郭威孚, 史敬孚译. 固体物理学讲义. 高等教育出版社, 1987
- [5] Watts R K. Point Defects in Crystals. 1977
- [6] 饭田修一等合编, 曲长芝译. 物理学常用数表. 科学出版社, 1987
- [7] 孙凤国, 李勇. 高压物理学报, 1989; 3(2): 148~151

A Practical Recursion Method to Calculate the Thermal Expansion Coefficient

Sun Fengguo Yuan Jianmin
(Department of Applied Physics)

Abstract

From the thermodynamic relationship among the thermal expansion coefficient α , specific heat C_v , and volume elastic modulus, we proposed a simple practical recursion method to calculate the thermal expansion coefficient. The coefficient of thermal expansion of solid, as the function of temperature, can be determined very accurately by this method. As an example we have calculated the thermal expansion coefficient of three alkali halide crystals below the room temperature, the results are in sound agreement with the experiments.

Key words: thermal expansion, alkali halide crystal, Gruneisen constant