

KCl和KBr晶体热膨胀系数的计算

胡洪波 孙凤国 袁建民

(应用物理系)

摘要 本文利用Gordon-Kim模型给出的离子间相互作用势, 计算了KCl和KBr晶体在室温下的热膨胀系数。所得的结果与实验值进行了对照。

关键词 固体物理, 热膨胀系数, 离子晶体

分类号 O482.23

固体的热膨胀是其重要的热力学性质, 人们已经对金属、合金、半导体、离子晶体等各类材料在不同温度、压强下的热膨胀进行了广泛而深入的实验研究^[1], 积累了大量的数据。而在理论计算方面, 目前还难于满足实用的要求, 得出的结果与实验比较往往差别较大, 特别是第一性原理的计算还不多见^[2]。碱卤晶体的离子间相互势能可较好地用有心对势来描述, 例如, 常用的经验势 Born-Mayer 势。本文作者之一曾经用 Gordon-Kim模型, 改进了交换能后, 从 Roothann-Hartree-Fock 原子波函数出发, 计算了离子间的近程排斥势, 并用它计算了碱卤离子晶体在绝对零度下的晶格常数、弹性常数和结合能^[3]。本文用这一相互作用势, 按 P. Mohazzabi 和 F. Behrooz 的方法计算了室温下 KCl 和 KBr 晶体的热膨胀系数。

KCl 和 KBr 在常压下都属于氯化钠结构。晶体中每对离子对晶格能的贡献为

$$U(R) = -\frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + 6V_{\ddagger\ddagger}^+(R) + 6V_{\ddagger\ddagger}^-(R) + 6V_{\ddagger\ddagger}^+(\sqrt{2}R) + 6V_{\ddagger\ddagger}^-(\sqrt{2}R) \quad (1)$$

式中: μ 是马德隆常数, R 是最近邻离子间距, 上式第一项来自库仑相互作用, $V_{\ddagger\ddagger}^+$ 和 $V_{\ddagger\ddagger}^-$ 分别是近邻离子间的短程排斥势和色散相互作用, $V_{\ddagger\ddagger}^+$ 、 $V_{\ddagger\ddagger}^-$ 是次近邻间的色散相互作用。在温度为 T 时, 每对离子的热运动能量近似为

$$2e = 2 \left[\frac{9}{8} k \Theta_D + 9k \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 T \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (2)$$

式中: Θ_D , k 分别为德拜温度和玻耳兹曼常数, 这里只考虑了声学支对热能的贡献。按照 P. Mohazzabi 和 F. Behrooz 的模型, 离子在势阱 $U(R)$ 中 R_1 至 R_2 的部分往返运动, 如图 1 所示。 R_1 和 R_2 称为迴转点, 并由下列方程的根给出:

$$U(R) = U(R_0) + 2e \quad (3)$$

因此在温度 T 下离子平均间距为

$$\bar{R}(T) = \frac{\int_{R_1}^{R_2} R [U(R_0) + 2e - U(R)]^{-\frac{1}{2}} dR}{\int_{R_1}^{R_2} [U(R_0) + 2e - U(R)]^{-\frac{1}{2}} dR} \quad (4)$$

其中 R_0 是平衡时的最近邻离子间距。我们在计算中发现，此平均值实际上非常接近于 R_1 和 R_2 的算术平均值。因此只要求出 $R_1(T)$ 和 $R_2(T)$ 就得到离子间距随温度的变化。德拜温度 Θ_D 取自文献 [4]。计算所得 $T = 300\text{K}$ 的离子间距、热膨胀系数以及相应的实验结果列在表 1 中。

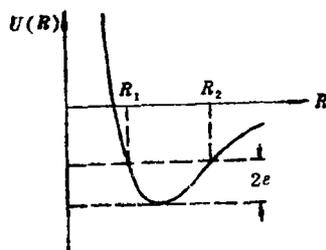


图 1 晶体势能曲线

表 1 计算结果与实验值的比较

	$R(\text{\AA})$	$\alpha(10^{-6}/\text{K})$	$R_{ex}(\text{\AA})$	$\alpha_{ex}(10^{-6}/\text{K})$	$\Theta_D(\text{K})$
KCl	3.157	28.6	3.140	37.1	235
KBr	3.306	29.3	3.295	38.2	174

表 1 内 R 为离子间距， α 为线胀系数，下标 ex 指实验值， α_{ex} 取自文献 [1]， R_{ex} 取自文献 [4]。从表 1 可以看出离子间距和实验值非常接近，而热膨胀系数 α 和实验相差远一些。考虑到我们的计算基本上属于第一性原理的计算，只引入了一个德拜温度，而且它也不是可调参量，这一计算结果还是较好的。造成 α 不够准确的原因可能来源于色散相互作用的处理。色散相互作用会随温度上升而加强，因为晶格振动导致离子的极化，这些细致的修正不容易准确地计入。

参 考 文 献

- [1] Krishnan R S, et al. Thermal Expansion of Crystals, Oxford Pergamon Press, 1979
- [2] Moruzzi V L, et al. Phys Rev B37, 790, 1988
- [3] 袁建民, 赵伊君, 张志杰. 力学学报, 1989, 21: 479
- [4] Busch G, 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

The Calculation of Thermal Expansion Coefficients of KCl and KBr Crystals

Hu Hongbo Sun Fengguo Yuan Jianmin
(Department of Applied Physics)

Abstract

Using the interaction potential between ions given by Gordon-Kim model, we calculated the thermal expansion coefficients of KCl and KBr crystals at room temperature. The results were compared with experimental data.

Key words solid state physics, thermal expansion coefficient, ion crystal