

FEi--2276.

ФЭИ-2276



ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М. В. ЗАЕЗЖЕВ, А. Г. НОВИКОВ, В. В. САВОСТИН

**Изохорная теплоемкость
и ангармонические эффекты
в жидком калии
в температурном интервале
340К — 550К**

ФЭИ - 276

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М.В.Зверев, А.Г.Новиков, В.В.Савостян

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В ЖИДКОМ КАЛИИ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 340К - 550К

ОДНИСЬК - 1992

УДК 539.2

М.В.Завезьев, А.Г.Новиков, В.В.Савостян

Изохорная теплоемкость и ангармонические эффекты в жидком калии в температурном интервале 340К - 550К

ФЭИ - 2276, Обнинск, 1992. - 17 с.

На основе экспериментальных данных по температурной зависимости частотного спектра колебаний атомов жидкого калия, полученных ранее методом неупругого рассеяния медленных нейтронов в температурном интервале 340К - 550К, определена изохорная теплоемкость этого металла. Произведена оценка вклада в теплоемкость ангармонических эффектов и влияние этих эффектов на характеристики силового поля межчастичных взаимодействий в жидком калии.

The data on the frequency spectrum of liquid potassium, obtained from the inelastic neutron scattering experiment in the temperature range 340K - 550K, are used to calculate the isochoric heat capacity of this metal to estimate the influence of the anharmonic effects on it and on the interatomic force field of liquid potassium.

Ранее на основе экспериментальных данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов жидким кадмем при температурах 340, 440 и 550K был получен частотный спектр колебаний атомов кадмия и проинтегрирована его температурная зависимость [1] (см. рис. 1).

В настоящей работе, используя эти результаты, мы получим изохорную теплоемкость C_V жидкого кадмия в температурном интервале 340K - 550K, оценим вклад в нее ангармонических эффектов и их влияние на характеристики межатоомного взаимодействия в исследуемом металле.

1. В основе связи частотного спектра с термодинамикой веществ лежит выражение для его внутренней энергии [2]:

$$U(T) = E_0 + 3N \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon, \quad (1)$$

где $g(\varepsilon)$ - частотный спектр (ЧС) колебаний атомов;

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{\exp(\varepsilon/kT) - 1} + \frac{1}{2} - \text{фактор заселенности};$$

ε - энергия возбуждения (потеря энергии нейтрона в процессе рассеяния). Дифференцирование выражения (1) по температуре дает теплоемкость C_V :

$$C_V(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[3N \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon, T) d\varepsilon \right] \quad (2)$$

Учитывая, что $g(\varepsilon)$ жидкого металла подвержен температурным деформациям (см.рис.1), выражение (2) запишем в следующем виде:

$$C_V(T) = 3N \left\{ \int_0^{\infty} \left[\varepsilon \frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial T} f(\varepsilon, T) + g(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon, T)}{\partial T} \right] d\varepsilon \right\} \quad (3)$$

Первый член в (3), связанный с температурной деформацией $g(\varepsilon)$, дает вклад в теплоемкость ангармонических эффектов. Ранее было показано [1], что при всех трех температурах $g(\varepsilon, T)$ может быть

удовлетворительно описан выражением:

$$g(\varepsilon) = g_L(\varepsilon) + g_T(\varepsilon) = \frac{4\varepsilon^2}{\sqrt{x}} \left[\frac{A_L}{\varepsilon_1^3} \exp(-\varepsilon^2/\varepsilon_1^2) + \frac{A_T}{\varepsilon_1^3} \exp(-\varepsilon^2/\varepsilon_T^2) \right]. \quad (4)$$

где веса A_L и A_T - независимые от температур, а $\varepsilon_L(T)$ и $\varepsilon_T(T)$ - энергии возбуждения, соответствующие максимумам параболыных кривых $g_L(\varepsilon, T)$ и $g_T(\varepsilon, T)$, в пределах нашего температурного интервала оказываются зависящими от температуры примерно линейным образом:

$$\varepsilon_{L, T}(T) = \begin{cases} \varepsilon_L^0 - a_L T \\ \varepsilon_T^0 - a_T T \end{cases} \quad (5)$$

Теперь можно определить функцию $dg(\varepsilon, T)/dT$, и ангармонический член теплоемкости (3) принимает вид:

$$C_V^{an}(T) = 3N \sum_{\varepsilon=L, T} \int_0^{\infty} g_L(\varepsilon, T) \left\{ \left[3 - \frac{2\varepsilon^2}{\varepsilon_L^2(T)} \right] x \times \frac{a_L}{\varepsilon_L(T)} f(\varepsilon, T) \right\} d\varepsilon \quad (6)$$

Величины для A_L , ε_L^0 и a_L значения $A_L = 0.92$; $A_T = 0.08$; $\varepsilon_L^0 = 2.5$ мэВ; $\varepsilon_T^0 = 1.35$ мэВ; $a_L = 1.08 \cdot 10^{-3}$ мэВ/К; $a_T = 2.12 \cdot 10^{-3}$ мэВ/К. По формулам согласно (6) ангармоническую часть теплоемкости, показанную на рис. 2.

Представляется интересным сравнить этот расчет с результатами других работ, где анализировалось влияние ангармонических эффектов на теплоемкость кристалла. Так, для твердого кристалла в области температур, близких к точке плавления, было установлено [3], что ангармонический вклад в теплоемкость C_V может быть представлен в следующем виде:

$$C_V^{an}(T) = 3NK \cdot AT. \quad (7)$$

где постоянная $A = 1,7 \cdot 10^{-4}$ 1/К. Этот вклад, проэкстраполированный в область 340К-550К, оказывается ниже полученных нами результатов (см. рис. 2). В работе [4] при расчете теплоемкости жидких металлов ангармонические эффекты рассматривались как небольшая поправка к гармоническому приближению, которую удается связать со структурными свойствами металла, так что окончательно:

$$C_V(T) \approx 3Nk \left[1 + 0.5 S_D(T) \right] \quad (2)$$

Здесь $S_D(T)$ - значение структурного фактора при $q = q_C$ - волновом векторе, соответствующем верхней границе области разрешенных волновых векторов, определяемой условием $0 < q < q_C$, где $q_C = = (16 \chi^2 n)^{1/2}$ и n - плотность частиц в системе. На основе экспериментальных данных по температурной зависимости структурного фактора жидкого кадмия [5], можно найти верхнюю границу области, определяемую для ангармонических эффектов теплоемкости неравенством:

$$\Delta C_V^{ан}(T) < 1.5 Nk S_D(T) \quad (9)$$

Видно (рис.2), что эта оценка находится в удовлетворительном согласии с нашими результатами.

Второй член в выражении (3) для C_V представляет собой чисто гармонический вклад и в условиях, когда $\epsilon \ll kT$, дает величину, близкую к тому, что требует закон Дюлонга-Пти:

$$C_V^{ГДП} \approx 3Nk$$

Однако, прежде, чем сравнивать расчет по формуле (3) с известными данными, следует обратить внимание на то, что это выражение носит сугубо "твердотельный" характер. Действительно, в нем никак не учитывается вклад диффузионных мод в частотный спектр и термодинамику системы (по этому поводу см. также [6]). При температурах, близких к точке плавления, этот вклад невелик, однако, по мере повышения температуры и роста диффузионной подвижности атомов металла его влияние на частотный спектр может оказаться заметным. Поскольку диффузионный процесс следует скорее отождествлять со свободным, чем с колебательным движением (хотя, строго говоря, он не является ни тем, ни другим), вклад диффузионных мод во внутреннюю энергию системы можно представить в следующем виде:

$$\Delta U_{\text{диф}} = \frac{3}{2} NkT S_{\text{д-ф}} \int_0^{\infty} \epsilon \mathcal{E}_{\text{диф}}(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon \quad (10)$$

где $\mathcal{E}_{\text{диф}}(\epsilon)$ - частотный спектр, соответствующий диффузионным модам; $S_{\text{диф}}$ - относительная доля диффузионных мод в полном частотном спектре, включающем в себя как диффузионную, так и колебательную части:

$$S(\epsilon) = S_{\text{диф}} \mathcal{E}_{\text{диф}}(\epsilon) + S_{\text{кол}} \mathcal{E}_{\text{кол}}(\epsilon)$$

при условии, что $S_{\text{диф}} + S_{\text{кол}} = 1$. Теперь, записав внутреннюю энергию системы (1) с учетом вклада диффузионных мод, для изохорной теплоемкости получаем:

$$\begin{aligned} C_V(T) = 3N \left\{ (1 - S_A) \int_0^{\infty} \left[\epsilon \frac{\partial \mathcal{E}_X}{\partial T} f + \epsilon \mathcal{E}_X \frac{\partial f}{\partial T} \right] d\epsilon + \right. \\ \left. + \frac{\partial S_A}{\partial T} \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \epsilon \mathcal{E}_A f - \epsilon \mathcal{E}_X f \right] d\epsilon + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} S_A \int_0^{\infty} \left[\epsilon \frac{\partial \mathcal{E}_X}{\partial T} f + \epsilon \mathcal{E}_X \frac{\partial f}{\partial T} \right] d\epsilon \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

Условие $\epsilon \ll kT$, безусловно справедливо для диффузионной части ЧС $\mathcal{E}_X(\epsilon)$, существенно упрощает (11), так, что

$$C_V(T) = (1 - S_A) \left[C_V' - \frac{3}{2} NkT \frac{\partial S_A}{\partial T} \right] + \frac{3}{2} NkS_A \quad (12)$$

где C_V' - изохорная теплоемкость (3) без учета вклада диффузионных мод.

Для описания процесса самодиффузии в жидком металле воспользуемся моделью броуновского движения (7). В этом случае частотный спектр, соответствующий диффузионным модам, имеет вид:

$$\mathcal{E}_{\text{диф}}(\epsilon) = \frac{Dh}{kT} \frac{2}{\pi} \frac{h}{\tau (\epsilon^2 + h^2/\tau^2)} \quad (13)$$

и относительная доля диффузионных мод в полном частотном спектре:

$$S_{\text{диф}}(T) = \frac{D(T)M}{kT\tau(T)} \quad (14)$$

где $D(T)$ - коэффициент самодиффузии; τ - характерное время диффузионного процесса, M - масса диффундирующей частицы. Будем считать самодиффузию активационным процессом с энергией активации, постоянной в интересующем нас температурном интервале ($Q = 8.45$ кДж/моль [5]):

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/kT); \quad \tau = \tau_0 \exp(Q/kT), \quad (15)$$

и тогда
$$S_{\text{диф}}(T) = \frac{D_0 M}{kT\tau_0} \exp(-2Q/kT); \quad (16)$$

$$\frac{\partial S_{\text{диф}}(T)}{\partial T} = \frac{S_{\text{диф}}(T)}{T} \left\{ \frac{2Q}{kT} - 1 \right\} \quad (17)$$

Примем для 340K значения $D = 3.9 \cdot 10^{-5}$ см²/с [5]; $\tau = 2 \cdot 10^{-12}$ с [7], и определим электронную составляющую теплоемкости $\Delta C_V^{\text{эл}}$ в виде $\Delta C_V^{\text{эл}}(T) = \gamma T$, где $\gamma = 2.08 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К² [8]. Суммируя все вклады, получаем полную изохорную теплоемкость $C_V(T)$ (рис. 3). При сравнении полученной зависимости со справочными данными [5] видно, что температурный ход теплоемкости передан верно, однако численные значения несколько ниже. Эту небольшую разницу можно отнести, например, на счет не учтенного нами конфигурационного вклада, связанного с тепловым расварением металла и происходящим при этом структурными перестройками. Оценка этого вклада по максимуму (в предположении, что все увеличение объема идет за счет возникновения вакансий) показывает, что в интересующей нас температурной области он не превышает 1.5 Дж/моль·К.

Следует отметить, что точность полученных подобным образом результатов заметно снижается из-за отсутствия в настоящее время надежных данных по τ - временной характеристике диффузионных процессов в жидком калии. Подчеркнем также, что описанная процедура определения теплоемкости применима лишь в ограниченном температурном интервале 340K-550K, где справедлива выражения (15) и (16) (см. [5]) и найденная в [1] температурная зависимость C_V жидкого калия (4). При более высоких температурах, где начинается

риет $C_V(T)$, связанный с приближением к критической точке (для чашки это область $T > 900K$), роль конфиг. ангармонического вклада должна возрастать, а, возможно, и становится определяющей.

2. Влияние ангармонизма на микродинамику валочных металлов исследовалось в целом ряде работ. Согласно [9, 10] эти эффекты остаются малыми вплоть до точки плавления. Основной вклад в них вносит тепловое расширение металла, поэтому достаточно учитывать только кубической член в разложении колебательной энергии по смещениям. В других работах [11], напротив, подчеркивается, что для согласования расчетов с экспериментом, в частности, по времени жизни фононов, необходимо учитывать ангармонические эффекты порядка выше, чем третьего.

Ангармонические эффекты в жидких валочных металлах исследовались менее подробно. Обычно расплавы этих металлов рассматриваются как слабо ангармонические системы, за что они получили название "гармонических" жидкостей [12]. Характерными признаками таких жидкостей являются малое значение отношения $\gamma = C_P/C_V = (1 + 1,5)$ и малое значение параметра Грнвизена: $T_0 = 1 + 2$, сопровождающиеся слабым затуханием упругих колебаний. Это дает основание рассматривать возникающие в них коллективные моды как систему независимых гармонических осцилляторов, а ангармонические эффекты - как слабые возмущения этой системы. В целом жидкие валочные металлы оказываются значительно более "твердоподобными", чем лантард-джонсовские жидкости [13]. Причина такого поведения связана с характером потенциала межатомного взаимодействия, свойственного им, а именно: наличием мягкой сердцевинки и ярко выраженным и слабо затухающим флуктуационным осцилляционным [12].

Обнаруженная в [11] температурная зависимость χ жидкого металла была определена тем как проявления эффектов ангармонизма. По этой же причине оказалась зависящей от температуры и силовая постоянная межатомного взаимодействия K , связанная с χ соотношением:

$$K = -\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{M}{A^3} \int_0^{\infty} \epsilon^2 g(\epsilon) d\epsilon, \quad (18)$$

где

$$\overline{U_1} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (b^2 U / \sigma x_1^2) \quad (19)$$

(см. рис. 5). Считая температурную зависимость силевой постоянной K слабой, оценим вклад в нее ангармонических эффектов в рамках модели Гринева. Постоянная Гринева для жидкого калия в температурном интервале 340K - 550K также была определена в работе [1], для чего использовалось соотношение:

$$\gamma_G = - \frac{\overline{\partial \overline{\epsilon}}}{\overline{\epsilon}} \frac{V}{\partial V} = - \frac{1}{\overline{\epsilon}} \frac{\partial \overline{\epsilon}}{\partial T} \alpha_p \quad (20)$$

$$\text{где} \quad \overline{\epsilon} = \int_0^{\infty} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \quad (21)$$

- усредненная по ЧС энергия возбуждения; α_p - коэффициент объемного расширения при постоянном давлении. Полученная таким образом постоянная Гринева показана на рис. 4. Видно, что в исследованном нами температурном интервале γ_G от температуры не зависит и по величине близка к известной для твердого калия вблизи точки плавления [8]. Как отмечалось выше, такое значение постоянной Гринева ($\gamma_G = 1.3$) дает основание ожидать, что ангармонические эффекты в жидком калии должны быть невелики.

Пользуясь этим обстоятельством, запишем колебательную энергию системы, сохранив в разложении ее по силам только два члена:

$$U(x) = C x^2 - d x^3 = C x^2 \left[1 - \frac{d}{C} x \right] \quad (22)$$

Силевая постоянная K , найденная по (18), которую мы назовем "квазигармонической", связана с силовыми постоянными C и d из (22) соотношением:

$$K = \overline{V^2 U_1} = 2C - 6dx \quad (23)$$

откуда видно, что даже если C и d - константы, K оказывается являющейся от смещения, и, следовательно, от температуры. Силовой

постоянная второго порядка C , определенная согласно (23), будет выглядеть следующим образом:

$$C = \frac{\bar{K}}{2} \frac{1}{\left[1 - \frac{3d}{C} x \right]} \quad (24)$$

и в рамках представления (22) уже не должны зависеть от смещения и температуры.

Как показано в [13], для модели Грнмайера можно записать:

$$\begin{aligned} \Gamma_0 &= - \frac{\Gamma_0}{6} \left[(g^3 U / \sigma x^3) (\sigma^2 U / \sigma x^2) \right]_{\Gamma = \Gamma_0} = \\ &= \frac{\Gamma_0}{2} \frac{d}{C} \frac{1}{\left[1 - \frac{3d}{C} x \right]}, \end{aligned} \quad (25)$$

где Γ_0 - расстояние, соответствующее минимуму межатоного потенциала. Отсюда определяем отношение силовых постоянных:

$$d/C = 2 \Gamma_0 / (6\Gamma_0 x + \Gamma_0) \quad (26)$$

Подставив (26) в (24), получаем:

$$C = \frac{\bar{K}}{2} \frac{1}{\left[1 - \frac{6\Gamma_0 x}{6\Gamma_0 x + \Gamma_0} \right]} \quad (27)$$

Возьмем в качестве колебательного смещения его среднего значения $\langle \bar{x}^2 \rangle^{1/2}$, найденное из соотношения:

$$\bar{x}^2 = \int_0^{\infty} x^2 \exp(-U(x)/kT) dx / \int_0^{\infty} \exp(-U(x)/kT) dx \quad (28)$$

Подставив в (28) $U(x)$ в форме (22), находим:

$$\bar{x}^2 = - \frac{kT}{C} \left[\frac{1}{2} + \frac{2d}{x C} \left[\frac{kT}{C} \right]^{1/2} \right] \quad (29)$$

Далее, оценка предварительно $\overline{x^2}$ в "квазигармоническом" приближении

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{2C} = \frac{kT}{K} \quad (30)$$

и подставив полученное значение в (26), найдем в первом приближении отношение d/C , после чего уточним значение $\overline{x^2}$ из (29) используем для нахождения силовой постоянной C (27). Найденная в результате этой процедуры силовая постоянная второго порядка C показана на рис. 5. Как и ожидалось из (27), она оказывается больше по величине, чем $K/2$, и практически не зависит от температуры. Экспериментальные ошибки не позволяют обсуждать этот вопрос более подробно.

Получив отношение d/C , можно оценить вклад ангармонических эффектов в колебательную энергию (22). Он оказывается равным:

$$\frac{\Delta U^{\text{анг}}(x)}{U(x)} = \frac{dx^3}{Cx^2 - dx^3} = \frac{dx}{C \left[1 - \frac{d}{C} x \right]}$$

$$= \begin{cases} \sim 15\% \text{ при } T = 340\text{K} \\ \sim 20\% \text{ при } T = 550\text{K} \end{cases}$$

Силовая постоянная третьего порядка d , полученная по (26) и (27), представлена на рис. 5.

ВЫВОДЫ

При расчете изохорной теплоемкости жидкого кадмия в области температур, не слишком удаленных от точки плавления (на 250K - 300K), наряду с учетом ангармонических эффектов, происходящих из температурной деформации частотного спектра, необходимо принимать во внимание диффузионную подвижность атомов жидкого металла. Конфигурационная составляющая теплоемкости в этой температурной области неважна.

Экспериментальные ошибки имеющихся данных не позволяют с

исходной точности почти вклад инфракрасных эффектов в радиум постоянной второго порядка. Оценка оценки показывает, что для двух: одного верификационного плана в разложении координат энергии по смешанным заметно ослабляет температурную зависимость этой скадовой постоянной.

В заключение автор выражает благодарность С.А.Данилкину за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М.В., Ивеновский М.Н., Новиков А.Г., Савостян В.В., Смыквец А.А. Спектр элементарных возбуждений жидкого калия. Препринт ФЭИ - 2254, Союзгоск, 1992, 22 с.
2. Жиряделько Л. Статистическая физика твердого тела. М., Мир, 1975, 382 с.
3. Martin D. Analysis of alkali-metal specific-heat data. Phys. Rev., 1965, v. 139, # 1, p. 150 - 159.
4. Bratby P., Gaskell T., March N. Specific heats data of liquids and phonon theory. Phys. and Chem. of Liquids, 1970, v.2, p. 53 - 66.
5. Handbook of thermodynamic and transport properties of alkali metals. Ed. R.Dhse.- Blackwell Sci. Publ., 1980, Ch. 6.
6. Филиппов Л.П. Результаты исследований тепловых свойств жидких металлов. В кн. "Физика и физико-химия жидкостей". Изд. МГУ, 1972, с. 5 - 12.
7. Egelstaff P. Introduction to the liquid state. Acad. Press, London and New-York, 1967, 236 p.
8. Shouten D., Swanson C. Linear-thermal-expansion measurements on potassium metal from 2 to 320K. - Phys. Rev., 1974, v. 10, # 6, p. 2175 - 2185.
9. Buyers W., Cowley R. Crystal dynamics of potassium. II. The anharmonic effects. Phys. Rev., 1969, v. 180, # 3, p. 755 - 766.
10. Вака Y.O., Зарочантеев E.Y., Kravchuk S.P. et al. Lattice heat capacity and thermal vibrations in alkali metals. Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 85, # 1, p. 63 - 74.
11. Gluda H., Hansen J., Klein M. Anharmonic lattice dynamics of solid potassium. Phys. Rev., 1977, v. 16B, # 8, p. 3476 - 3483.
12. Марч Н., Паринелло М. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. М.: Мир., 1986, 319 с.
13. Lewis J., Lovesey S. Short wavelength collective density excitations in monatomic liquids. J. Phys. C., 1977, v. 10, # 17, p. 3221 - 3230.

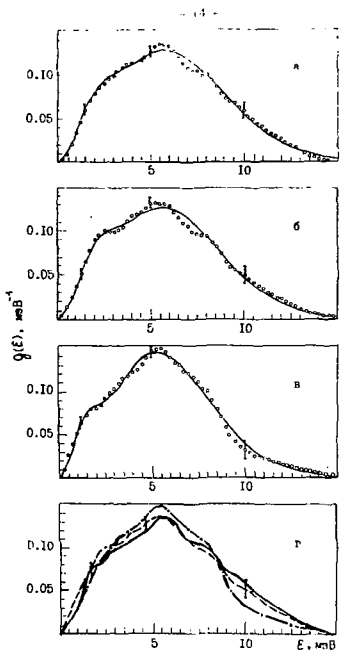


Рис. 1. Частотный спектр колебаний атомов жидкого калия: а) 300К; б) 440К; в) 550К. о - эксперимент, — - расчет согласно (4) г) ЧС для трех температур: — - 300К; --- - 440К; - · - - 550К

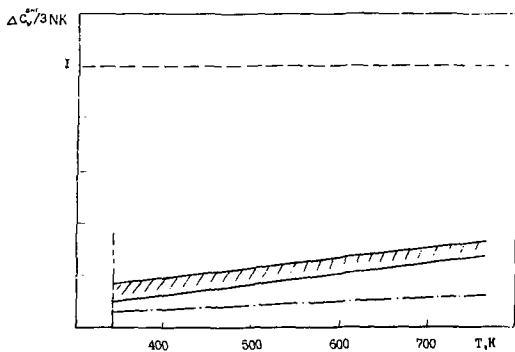


Рис.2 Ангармоническая составляющая теплоёмкости жидкого натрия

- расчёт согласно (6);
- расчёт согласно (7)
- //// область, удовлетворяющая неравенству (9)
- - - закон Делонга-Пти.

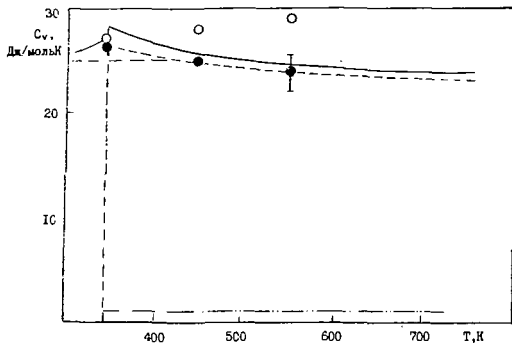


Рис.2 Изохорная теплоёмкость жидкого калия

- расчёт согласно (12)
- справочные данные [5]
- расчёт согласно (3);
- - - оценка конфигурационной составляющей;
- · - закон Дебая-Пти.

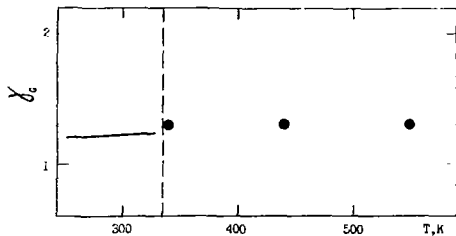


Рис. 4. Постоянная Грюнайзена для калия

— - твердый калий
● - жидкий калий

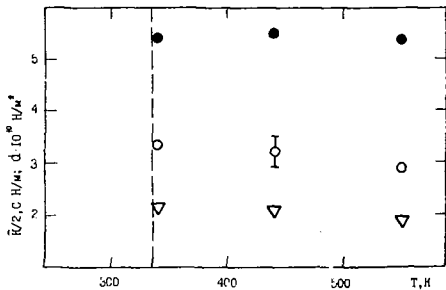


Рис. 5. Силовые постоянные в жидком калии

● - силовая постоянная второго порядка \bar{K}
○ - "кразигармисническая" силовая постоянная $\bar{K}/2$
▽ - силовая постоянная третьего порядка \bar{K}

.....

Изохорная теплоемкость и анигармонические эффекты в жидком калии в температурном интервале 340К — 550К.
ФЭИ-2276. 1992. 1-17.