

Задача 8. «Кристалл»

Рассмотрите свойства идеального кристалла с кубической решеткой, образованного одинаковыми атомами массой m . Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов в кристалле зависит от расстояния между их центрами r по закону

$$U(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6},$$

где a, b – некоторые положительные константы. Сила взаимодействия двух атомов связана с потенциальной энергией соотношением $F = -U'_r$, где U'_r – производная энергии по r . При расчете всех характеристик можно учитывать взаимодействие атома **только** с его ближайшими соседями.

Выразите через параметры a, b, m следующие характеристики кристалла:

- 1) Плотность ρ .
- 2) Удельную теплоту сублимации (перехода из кристаллического в газообразное состояние) λ .
- 3) Модуль Юнга кристалла E .
- 4) Максимальное относительное удлинение кристалла до его разрушения ε_{np} .
- 5) Предел прочности на разрыв (максимальное механическое напряжение, который может выдержать кристалл без разрушения) – σ_{np} .
- 6) Линейный коэффициент термического расширения кристалла α .

Рекомендуем использовать приближенную формулу, справедливую при малых величинах x : $(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} x^2$,

$$(1+x)^\alpha \approx 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} x^2,$$

в которой вы можете использовать столько членов, сколько требуется в конкретной ситуации.

Решение.

1. Вычислим силу взаимодействия между двумя атомами как функцию расстояния между ними

$$f = -U' = \frac{12a}{r^{13}} - \frac{6b}{r^7}. \quad (1)$$

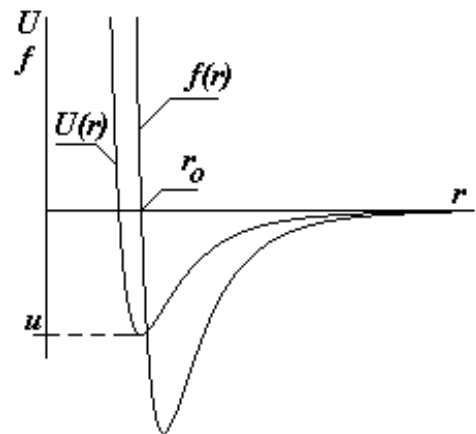
Положению равновесия соответствует нулевая сила взаимодействия (или, что равносильно, минимум потенциальной энергии). Поэтому равновесное расстояние между атомами (период решетки) найдем из условия $f = 0$, из которого следует

$$r_0 = \left(\frac{2a}{b}\right)^{\frac{1}{6}}. \quad (2)$$

На рисунке представлены графики зависимостей потенциальной энергии $U(r)$ и силы взаимодействия $f(r)$ от расстояния между атомами.

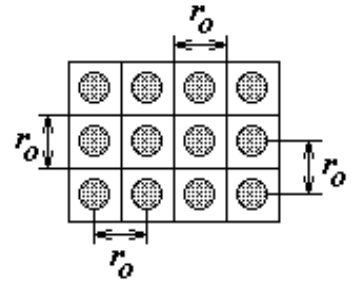
Положению равновесия соответствует точка $r = r_0$.

На один атом в кубической кристаллической решетке приходится объем r_0^3 , следовательно, плотность кристалла рассчитывается по формуле



$$\rho = \frac{m}{r_0^3} = m \sqrt{\frac{b}{2a}}. \quad (3)$$

Рассматриваемую кристаллическую решетку можно представить как набор плотно упакованных кубиков, в центре которых расположен атом. Если расстояния между центрами атомов равно r_0 , то и длина ребра кубика равна r_0 .



2. Вычислим энергию связи, приходящуюся на один атом. Так как атом взаимодействует с $n = 6$ ближайшими соседями, то его потенциальная энергия

$$u = \frac{n}{2} U(r_0) = -\frac{3b^2}{4a}, \quad (4)$$

где учтено, что функция $U(r)$ описывает энергию взаимодействия двух атомов. Для перехода из кристаллического в газообразное состояние нужно сообщить кристаллу энергию, необходимую для разрыва всех связей, иными словами, удельная теплота сублимации рассчитывается по формуле

$$\lambda = -\frac{u}{m} = \frac{3b^2}{4am}. \quad (5)$$

3. При отклонении атомов от положения равновесия возникает сила, стремящаяся вернуть атомы в исходное положение. При малых деформациях эта сила пропорциональна деформации. Для ее вычисления преобразуем формулу (1) при условии $r = r_0 + x$, где x - малое отклонение от положения равновесия. В ходе преобразований необходимо использовать приближенную формулу, приведенную в условии задачи с учетом членов первого порядка малости

$$f = \frac{12a}{(r_0 + x)^{13}} - \frac{6b}{(r_0 + x)^7} = \frac{12a}{r_0^{13}} \left(1 + \frac{x}{r_0}\right)^{-13} - \frac{6b}{r_0^7} \left(1 + \frac{x}{r_0}\right)^{-7} \approx -\frac{36b}{r_0^7} \cdot \frac{x}{r_0}. \quad (6)$$

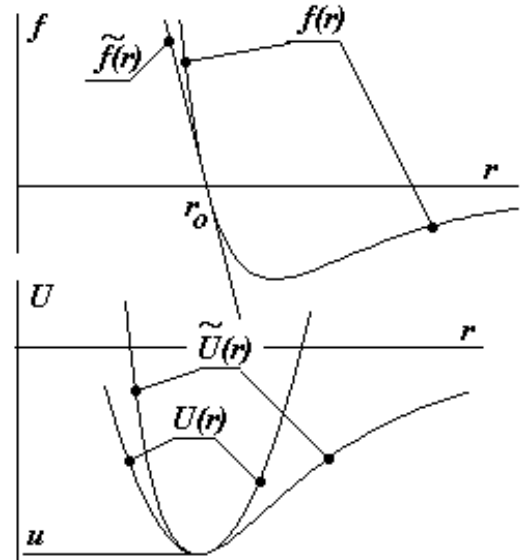
В поперечном сечении кристалла на один атом приходится площадь r_0^2 , следовательно, механическое напряжение в кристалле определяется формулой

$$\sigma = \frac{f}{r_0^2} = \frac{36b}{r_0^9} \cdot \frac{x}{r_0} = \frac{18}{\sqrt{2}} b \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{x}{r_0}. \quad (7)$$

Сравнивая с законом Гука $\sigma = E\varepsilon$ (где $\varepsilon = x/r_0$ - относительная деформация), получим выражение для модуля Юнга

$$E = \frac{18}{\sqrt{2}} b \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 12,7b \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

При расчете плотности и удельной теплоты сублимации анализ потенциальной кривой сводился к нахождению ее минимума. Для расчета упругих свойств кристалла при его деформации оказалось необходимым проанализировать поведение потенциальной энергии при небольших отклонениях от положения равновесия. Существенно, что мы



ограничились линейным приближением при расчете возникающих сил упругости. Так точное выражение для силы взаимодействия $f(r)$, даваемое формулой (1), мы заменили его приближенным выражением $\tilde{f}(r_0 + x) \approx -kx$, определяемым формулой (6). В этом приближении, точное выражение для потенциальной энергии $U(r)$ заменяется на квадратичное приближение $\tilde{U}(r_0 + x) \approx u + \frac{kx^2}{2}$ (см. рисунок). Обратите внимание, что вблизи положения равновесия отсутствуют постоянная составляющая в выражении для силы и линейный член в формуле для потенциальной энергии.

4. Сила взаимодействия между атомами принимает максимальное значение при некотором расстоянии r_1 (посмотрите на график зависимости силы взаимодействия от расстояния). Если расстояние между атомами превысит r_1 , то сила взаимодействия (притяжения) начнет уменьшаться и, следовательно, при постоянной внешней силе кристалл разрушится. Найдем значение r_1 из условия $f' = 0$:

$$f' = -\frac{12 \cdot 13a}{r^{14}} + \frac{6 \cdot 7b}{r^8} = 0. \quad (9)$$

Из уравнения (9) находим расстояние r_1 , при котором сила притяжения максимальна

$$r_1 = \left(\frac{26a}{7b} \right)^{\frac{1}{6}}. \quad (10)$$

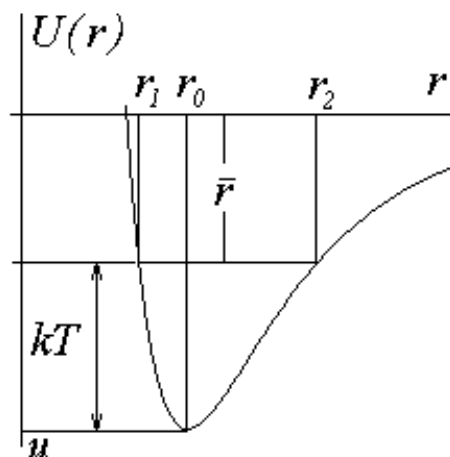
Таким образом, максимальное относительное удлинение кристалла до разрушения определяется соотношением

$$\varepsilon_{\max} = \frac{r_1 - r_0}{r_0} = \left(\frac{13}{7} \right)^{\frac{1}{6}} - 1 \approx 0,11. \quad (11)$$

При таком удлинении сила взаимодействия и соответствующее механическое напряжение (которое и является предельной прочностью) определяются формулой

$$\sigma_{\max} = \frac{U'(r_1)}{r_0^2} = \frac{18}{13\sqrt{2}} \left(\frac{7}{13} \right)^{\frac{7}{6}} b \left(\frac{b}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \approx 0,48b \left(\frac{b}{a} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (12)$$

5. Термическое расширение твердых тел связано с увеличением кинетической энергии колеблющихся атомов. С ростом температуры увеличивается диапазон изменения расстояний между атомами. Существенным фактором является несимметричность потенциальной кривой - максимальное отклонение от положения равновесия в большую сторону превышает отклонение в меньшую сторону. Обозначим максимальное и минимальное расстояния между атомами в ходе колебаний r_1 и r_2 , соответственно. Тогда среднее расстояние между атомами может быть оценено как среднее арифметическое между этими ве-



личинами. Расстояния r_1 и r_2 являются корнями уравнения

$$U(r) = U(r_0) + kT, \quad (13)$$

где kT – средняя энергия одномерного колебательного движения атомов в кристаллической решетке (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Если обозначить $x = r^{-6}$ и принять во внимание формулу (20), то уравнение (13) примет вид

$$ax^2 - bx + \frac{b^2}{4a} - kT = 0, \quad (14)$$

корни которого находятся по формуле

$$x_{1,2} = \frac{b}{2a} \left(1 \pm \sqrt{\frac{4akT}{b^2}} \right). \quad (15)$$

Теперь можно найти значения r_1 и r_2 :

$$r_{1,2} = r_0 (1 \pm \delta)^{\frac{1}{6}} \approx r_0 \left(1 \mp \frac{\delta}{6} + \frac{7}{72} \delta^2 \right), \quad (16)$$

где обозначено $\delta = \sqrt{\frac{4akT}{b^2}}$ и использовано разложение степенной функции с учетом членом второго порядка малости. Среднее расстояние между атомами найдем, усредняя r_1 и r_2 :

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} = r_0 \left(1 + \frac{7}{72} \delta^2 \right) = r_0 \left(1 + \frac{7akT}{18b^2} \right). \quad (17)$$

Сравнивая выражение (17) с формулой термического расширения $l = l_0 (1 + \alpha \Delta T)$, находим линейный коэффициент термического расширения

$$\alpha = \frac{7ak}{18b^2}. \quad (18)$$

Еще раз подчеркнем, что с микроскопической точки зрения, термическое расширение является следствием несимметричности потенциальной кривой. Если ограничиться квадратичным приближением, то эта несимметрия исчезает. Поэтому тепловое расширение является, по крайней мере, эффектом третьего порядка по смещению атома от положения равновесия. На рисунке показано смещение среднего расстояния между атомами с ростом температуры.

