

文章编号:1000-582X(2002)06-0071-04

层状晶体负热膨胀系数探讨*

李伯恒

(涪陵师范学院 物理系,涪陵 408003)

摘要:根据热力学和统计物理理论,应用德拜模型,求出石墨晶体的自由能。在此基础上导出石墨晶体热膨胀系数随温度变化的关系式。结果表明:对石墨晶体,除 $T=0\text{ K}$ 外,在温度为 15 K 和 42 K 附近,热膨胀系数为零;在 $15\sim 42\text{ K}$ 的温度范围内,它为负值;在较高温度范围内,它近似为常数。理论计算与实验结果相符。出现负热膨胀现象的原因在于层状晶体中,平面层中原子横向声振动对自由能有较大统计权,某些温度范围内,横向声振动会导致垂直平面层方向原子间距离随温度的变化情况与平面层方向的情况相反,出现膜效应。

关键词:石墨晶体;热膨胀系数;自由能

中图分类号: O736

文献标识码: A

实验表明:石墨等层状晶体以及 Si、 $\alpha\text{-Sn}$ 、AlSb、ZnTe 等晶体在低温下热膨胀系数会出现负值^[1-2]。2001年 H. Абдуллаев 利用弹性模量与格林乃森常数的关系,计算了石墨晶体的格林乃森常数,表明在低温下会出现负值,但未从微观上论证^[3],石墨的热膨胀系数与格林乃森参量有密切联系,而且它对石墨的应用等有着重要影响,但目前还未从微观上具体计算石墨的热膨胀系数和探讨负热膨胀现象。为此,笔者用热力学、统计物理理论探讨石墨晶体热膨胀系数随温度变化的规律和负热膨胀现象。

1 晶体的自由能

设晶体由 N 个原胞组成,原子静止时,晶体的内能为 $U(V)$,考虑原子振动后,振动能零点振动能 E_0 和热振动能 $E(T)$ 之和。对于石墨晶体,自由电子对自由能的贡献可忽略。应用固体物理的知识,可得到晶体的自由能为^[4]

$$F = U(V) + E_0 + kT \sum_j \ln(1 - e^{-\hbar\omega_j(q)/kT}) \quad (1)$$

其中的 q 为声子波矢, j 为格波支编号, $\omega_j(q)$ 为第 j 支,波矢为 q 的声子的频率, k 和 $\hbar = h/2\pi$ 分别为玻尔兹曼常数和普朗克常数,设晶格振动第 j 种模式的密度(即单位频率间隔内的振动模式数)为 $g_j(\omega)$,可将式(1)中的对 q 求和变为积分,得到体积为 V 的晶体的

自由能为:

$$F = U(V) + E_0 + kT \sum_j \int_0^{\omega_m} g_j(\omega) \ln(1 - e^{-\hbar\omega_j(q)/kT}) d\omega \quad (2)$$

$g_j(\omega)$ 可由声子谱 $\omega(q)$ 的形式来确定,而 $\omega(q)$ 与采用的模型有关,也可通过中子谱仪测定。温度较低时,可采用德拜模型, ω 与波矢 q 成正比,即 $\omega = v_i q$, v_i 为声速。由实验结果(中子谱仪测定^[5],如图1中黑点)建立了声子振动谱^[6](如图1中的直线,图中的 $q_m = \pi/a$, a 为平均点阵常数),由实验确定出的 ω_E 、 ω_1 、 ω_2 、 v_{l1} (直线段1的斜率)、 v_{l2} (直线段2的斜率)、 v_t (直线段3的斜率)分别为: $\omega_E = 1.50 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ 、 $\omega_1 = 3.37 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ 、 $\omega_2 = 4.20 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ 、 $v_{l1} = 5.39 \times 10^3\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $v_{l2} = 1.33 \times 10^3\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $v_t = 3.05 \times 10^3\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

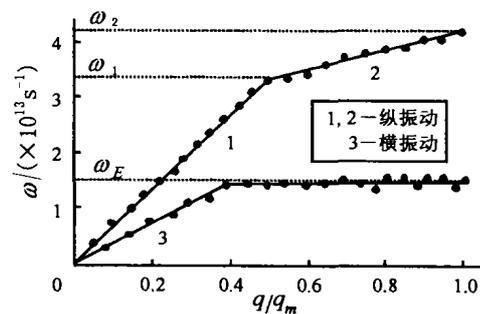


图1 石墨的振动频谱

* 收稿日期:2002-01-18

作者简介:李伯恒(1957-),男,重庆梁平人,涪陵师范学院讲师。主要研究方向:固体物理。

由固体物理知识可得到 $g_j(\omega)$, 结果是:

$$g_j(\omega) = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2 v_j^3} \omega^2 & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (3)$$

v_j 分别代表纵向支的 v_{l1} 、 v_{l2} 和横向支 v_t , ω_D 为德拜频率。对温度较高, 可用爱因斯坦模型, $\omega = \omega_E$ (常数), 设爱因斯坦模型的总振动数为 Z_E , 则 $g(\omega) = Z_E \delta(\omega - \omega_E)$ 。

石墨晶体振动谱有横振动 2 支 (2 个振动方向, 两支横波发生简并)、纵振动 1 支 (分别相应于直线段 1 和直线段 2)。晶体总振动自由能 [式 (2) 中右边第 3 项] 就是各支振动贡献之和, 它包括如下四部分: 1) 德拜横振动对自由能的贡献。它有 2 个振动方向。将式 (3) 代入式 (2), 积分得到热振动贡献

$$F_t = \frac{VkT}{\pi^2 v_t^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) d\omega$$

注意到德拜横振动总数 $Z_t = \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = V\omega_D^3/3\pi^2 v_t^3$, 上式又可写为

$$F_t = 3Z_t kT \left(\frac{kT}{\hbar\omega_D} \right)^3 \int_0^{\hbar\omega_D/kT} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \quad (4)$$

这里 $\hbar\omega/kT = x$ 。

2) 爱因斯坦横振动对自由能的贡献。它有 2 个振动方向。由于横振动总数为 $2N$, 则爱因斯坦横振动总数 $Z_E = 2N - Z_t$ 。设 a 为平均点阵常数, 则 $N = 8V/a^3$ 。将 Z_t 和 N 代入 Z_E , 再代入 $g(\omega) = Z_E \delta(\omega - \omega_E)$, 将 $g(\omega)$ 代入式 (2) 积分, 得到爱因斯坦横振动对自由能的贡献为

$$F_E = \left(\frac{8}{a^3} - \frac{\omega_D^3}{3\pi^2 v_t^3} \right) VkT \ln(1 - e^{-\hbar\omega_E/kT}) \quad (5)$$

3) 德拜纵向第 1 支 (对应图 1 中线段 1) 振动的贡献, 它只有 1 个振动方向, 其截止频率为 ω_1 , 将式 (3) 中的 ω_D 换为 ω_1 后的 $g(\omega)$ 代入式 (2), 积分, 得到它对自由能贡献为

$$F_{l1} = \frac{3}{2} Z_{l1} kT \left(\frac{kT}{\hbar\omega_1} \right)^3 \int_0^{\hbar\omega_1/kT} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \quad (6)$$

其中, Z_{l1} 为纵向第 1 支的德拜总振动数, 类似于 a 中的计算, $Z_{l1} = V\omega_1^3/6\pi v_{l1}^3$

4) 德拜纵向第 2 支 (对应图 1 中线段 2) 振动的贡献。它的总振动数 Z_{l2} 为纵振动总数 $N = 4V/a^3$ 减去 Z_{l1} 的差, 即

$$Z_{l2} = \left(\frac{4}{a^3} - \frac{\omega_1^3}{6\pi^2 v_{l1}^3} \right) V \quad (7)$$

将式 (3) 的 $g(\omega)$ 代入式 (2), 由 ω_1 到 ω_2 积分, 得到它

对自由能的贡献为

$$F_{l2} = \frac{3}{2} Z_{l2} \frac{(kT)^3}{\hbar^3 (\omega_2^3 - \omega_1^3)} \int_{\hbar\omega_1/kT}^{\hbar\omega_2/kT} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \quad (8)$$

将式 (5)、式 (6)、式 (7)、式 (8) 相加, 由式 (1) 得到晶体自由能

$$F = U(V) + E_0 + F_t(V, T) + F_E(V, T) + F_{l1}(V, T) + F_{l2}(V, T) \quad (9)$$

2 晶体的热膨胀系数

利用热力学等式和定压膨胀系数 α_p 以及等温压缩系数 κ_T 的定义, 很容易得到

$$\alpha_p = \kappa_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (10)$$

由热力学等式 $dF = -SdT - pdV$ 求得 $p = -(\partial F/\partial T)_V$, 代入式 (10) 就得到热膨胀系数 α_p 与自由能 F 的关系式

$$\alpha_p = -\kappa_T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (11)$$

将式 (5)、式 (6)、式 (7)、式 (8) 代入式 (9), 再代入式 (11), 进行运算后得到:

$$\alpha_p = -kT \left[\left(\frac{\partial^2 F_t}{\partial V \partial T} \right) + \left(\frac{\partial^2 F_E}{\partial V \partial T} \right) + \left(\frac{\partial^2 F_{l1}}{\partial V \partial T} \right) + \left(\frac{\partial^2 F_{l2}}{\partial V \partial T} \right) \right] \quad (12)$$

$$\text{其中 } \frac{\partial^2 F_t}{\partial V \partial T} = \frac{k\omega_D^3 \gamma_t}{\pi v_t^3} \left[\frac{12}{x} \int_0^{x_D} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx - \right.$$

$$\left. 4 \ln(1 - e^{-x_D}) + \frac{x_D}{e^{x_D} - 1} \right] \frac{\partial^2 F_E}{\partial V \partial T} = -\frac{\mu}{T^2 \text{sh}^2(\hbar\omega_E/kT)},$$

$$\text{这里 } \mu = \frac{\hbar^2 \omega_E^2 \gamma_E}{4k} \left(\frac{8}{a^3} - \frac{\omega_E^3}{3\pi^2 v_t^3} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F_{l1}}{\partial V \partial T} = \frac{K\omega_1^3 \gamma_{l1}}{4\pi^2 v_{l1}^3} \left[\frac{12}{x_1^3} \int_0^{x_1} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx - \right.$$

$$\left. 4 \ln(1 - e^{-x}) + \frac{x_1}{e^{x_1} - 1} \right]$$

$$\frac{\partial^2 F_{l2}}{\partial V \partial T} = \frac{3}{2} k \left(\frac{4}{a^3} - \frac{\omega_{l1}^3}{6\pi^2 v_{l1}^3} \right) \frac{(kT)^3 \gamma_{l2}}{\hbar^3 (\omega_2^3 - \omega_1^3)} \cdot$$

$$\left[12 \int_{x_1}^{x_2} x_2 \ln(1 - e^{-x}) dx - 4x_2^3 \ln(1 - e^{-x_2}) + 4x_1^3 \ln(1 - \right.$$

$$\left. e^{-x_1}) + \frac{x_2^4}{e^{x_2} - 1} - \frac{x_1^4}{e^{x_1} - 1} \right]$$

式中: $x_D = \hbar\omega_D/kT$, $x_E = \hbar\omega_E/kT$, $x_1 = \hbar\omega_1/kT$, $x_2 = \hbar\omega_2/kT$; 而 γ_t 、 γ_E 、 γ_{l1} 、 γ_{l2} 分别为德拜横振动、爱因斯坦横振动、德拜纵向第 1 支、第 2 支振动的格林乃森常数, 由 $\gamma_i = -\partial \ln \omega_i / \partial \ln V$ 定义, 这里 i 表示 t 、 E 、 l_1 、 l_2 。

格林乃森常数的计算方法之一是, 由已知的原子相

相互作用势 $\varphi(r)$ 和平衡时第 i 方向两原子的最短距离 r_{α} , 求出简谐系数 $\epsilon_{\alpha} = \varphi''(r_{\alpha})$ 、第 1 非简谐系数 $\epsilon_{1i} = \varphi'''(r_{\alpha})/3!$ 和第 2 非简谐系数 $\epsilon_{2i} = \varphi''''(r_{\alpha})/4!$, 按如下公式求第 i 方向的格林乃森常数^[7]

$$\gamma_i = -\frac{\epsilon_{1i} r_{\alpha}}{6\epsilon_{\alpha}} \left[1 - \frac{3\epsilon_{2i} kT}{\epsilon_{\alpha}^2 r_{\alpha}} \left(1 + \frac{3\epsilon_{2i} kT}{\epsilon_{\alpha}^2} \right) \right] \quad (13)$$

方法之二是由已知晶体中第 i 方向的弹性系数 C_i 与压强 p 的关系, 由如下公式求出该方向格林乃森常数^[6]

$$\gamma_i = \frac{1}{2\kappa_T C_i} \frac{dC_i}{dp} - \frac{1}{6} \quad (14)$$

3 石墨晶体的热膨胀系数

石墨是层状晶体, 其结构和它的点阵常数如图 2 所示。它的德拜频率 ω_D 可由德拜温度 $\theta_D = 1860$ K、通过 $\theta_D = \hbar\omega_D/k$ 求得 $\omega_D \approx 2.434 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。 ω_E 、 ω_1 、 ω_2 、 v_{11} 、 v_{12} 、 v_c 的数据已由图 1 给出。B. C. Оскоцкий 通过 (100)、(111) 方向由式 (14) 给出了 γ_i 的平均值 $\gamma_r = 0.36$ 、 $\gamma_{11} = 1.29$ 、 $kT = 1.33 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{N}^{[6]}$ 。为了确定 γ_E 和 γ_{12} , 可由理论与实验结果相比较求出。С. И. Новикова 给出实验数据: $T = 48$ K 时 $\alpha_p = 0$; 当 $T = 100$ K 时, $\alpha_p \approx 6.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 温度很高时, $\alpha_p \approx 18.00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1[1]}$, 而 M. Brockhouse 等人给出的实验数据为 $T_0 = 42$ K 时 $\alpha_p = 0$; $T = 100$ K 时, $\alpha_p \approx 6.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 温度很高时, $\alpha_p \approx 14.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1[5]}$ 。我们采用文献[5]的数据来确定 γ_E 和 γ_{12} 。

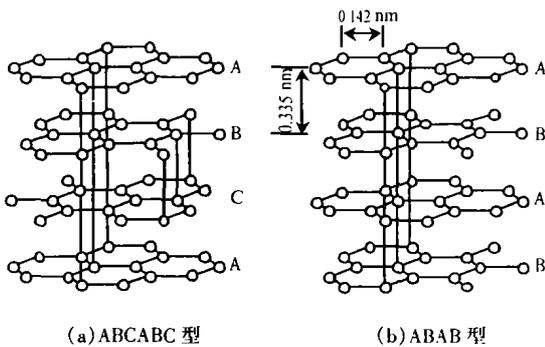


图 2 石墨的两种晶体结构

温度很低(低于 $\alpha_p = 0$ 对应的温度 $T_0 = 42$ K)时, 积分 $\int_0^{x_i} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$ 因 $x_i = \hbar\omega_i/kT$ 很大, 可将积分限由 0 取至无穷大, 这时由式 (14) 可得到

$$\alpha_p = kT \left[\frac{2\pi k^4 T^3}{15k^3} \left(\frac{\gamma_1}{v_1^3} + 2 \frac{\gamma_r}{v_r^3} \right) - \frac{\mu}{T^2 \text{sh}^2(\hbar\Omega\omega_E/kT)} \right] \quad (15)$$

式中 $\mu = \frac{\hbar^2 \omega_E^2 \gamma_E}{4k} \left(\frac{8}{a^3} - \frac{\omega_E^3}{3\pi^2 v_c^3} \right)$

将 $T = 42$ K 时的 $\alpha_p = 0$ 代入上式求出 $\mu = 6.0528 \times 10^8$, 再由 μ 的表达式求出 $\gamma_E = -0.29$ 。

当温度不太低但也不太高时, 对 $2 < x_i < 15$ (即 $42 \text{ K} < T < 115 \text{ K}$)

$$\int_0^{x_i} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \approx -\frac{\pi^4}{15} + (x_i^2 + 2x_i + 2)e^{-x_i} \quad (16)$$

对 $x_i < 2$ (即 $T > 115 \text{ K}$)

$$\int_0^{x_i} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \approx \frac{x_i^3}{3} \left(\ln 2 - \frac{1}{3} + \text{lnsh} \frac{x_i}{2} \right) - \frac{x_i^4}{8} - \frac{x_i^5}{180} \quad (17)$$

将式 (16) 代入式 (14), 得到在 $42 \text{ K} < T < 115 \text{ K}$ 这一温度范围体膨胀系数的表达式。再与 $T = 100$ K 时 $\alpha_p \approx 6.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的实验数据比较确定出 $\gamma_{12} = 0.8939$ 。

当温度很高, $x_i = \hbar\omega_i/kT \ll 1$, 有:

$$\alpha_p = kT \left[\frac{k\omega_E^3 \gamma_r}{3\pi^2 v_r^3} + \frac{k\omega_1^3 \gamma_l}{12\pi^2 v_l^3} + \frac{1}{2} \left(\frac{4}{a^3} - \frac{\omega_1^3}{6\pi^2 v_l^3} \right) k\gamma_{12} + \frac{4k^2}{(\hbar\omega_E)^2} \right] \quad (18)$$

由 (15)、(16)、(17)、(18) 等式所得的石墨膨胀系数在低温和较高温度下随温度的变化如图 3 和图 4 所示, 由图看出: 理论计算与实验结果基本一致, 在某一低温范围内热膨胀系数会出现负值。

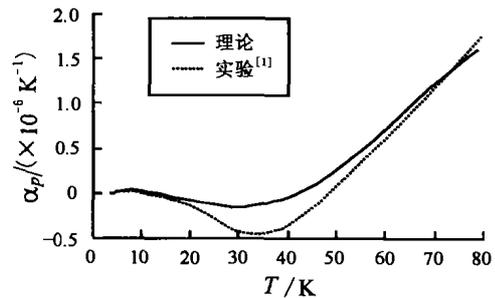


图 3 低温条件下石墨的膨胀系数随温度的变化

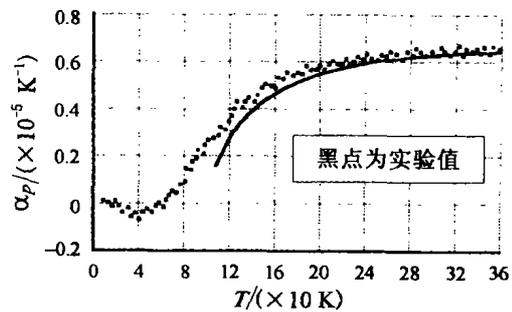


图 4 较高温度下石墨的膨胀系数随温度的变化

最后对石墨晶体负热膨胀系数产生的原因作一简单说明。温度很高时, 由式 (18) 看出, 膨胀系数 α_p 几乎

为常数;而温度不太高时,由式(15)看出, α_p 随温度升高而增大;但当温度 T 满足

$$\frac{2\pi^2 k^4 T^3}{15k^3} \left(\frac{\gamma_l}{v_l^3} + 2 \frac{\gamma_t}{v_t^3} \right) < \frac{\mu}{T^2 \text{sh}^2(\hbar\omega_E/kT)} \quad (19)$$

时,热膨胀系数 α_p 出现负值。其原因在于,对层状石墨晶体,分布在平面层中横向声振动(垂直于平面层方向)对格林乃森参量的温度行为起主要作用(由式(19)看出, γ_t 前有因子 2),在温度较低的某些温度范围内升高温度时,尽管平面层中原子平均距离增大,而垂直平面层方向原子间距离因横向声振动导致平均距离减小,出现膜效应,因而晶体体积反而减小,热膨胀系数出现负值。

4 结论

1) 石墨晶体的热膨胀系数随温度的变化规律可由式(12)表示。当温度较高时,热膨胀系数随温度升高而增大,但变化逐渐变慢;温度较低时,在 15 ~ 42 K 之间会为负值, $T \rightarrow 0$ K 时为零。

2) 负热膨胀系数出现是由于石墨的层状结构,平

面层和垂直平面层方向振动的明显差异、垂直于平面层方向原子位移对温度行为占主导作用导致“膜效应”所造成。

参考文献:

- [1] НОВИКОВА С И. Тепловое расширение германия при низких температурах[J]. ФТТ, 1960,2(1):43-44.
- [2] НОВИКОВА С И. Исследование теплового расширения халькогенидов свинца[J]. ФТТ, 1963,5(7):1 913-1 916.
- [3] АБДУЛЛАЕВ Н А. Параметры Грюнйэна В слоистых кристаллах[J]. ФТТ, 2001,43(4):697-701.
- [4] 黄昆,韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京:高等教育出版社,2000.138.
- [5] BLOCKHOUSE В N, LYENGAR Р К. Normal modes of Germanium by Neutron spectrometry[J]. Phys Rev, 1958,111(1):747-754.
- [6] ОСКОТСКИЙ В С. ОБ отрицательном коэффициенте теплового расширения В германии[J]. ФТТ, 1964,6(5):1 297-1 301.
- [7] 郑瑞伦,胡先权. 固体理论及其应用[M]. 重庆:西南师范大学出版社,1996. 272-273.

Discussion of the Negative Thermal Expansion Coefficient of the Laminar Crystal

LI Bo-heng

(Department of Physics, Fuling Teacher's College, Chongqing Fuling 408003, China)

Abstract: The variation of the thermal expansion coefficient of the graphite crystal is derived. According to the theory of temperature with the thermodynamic and statistical physical, the free energy of the graphite crystals is given with the De - Bye Model, and relationship between the thermal expansion coefficient of the graphite crystal and the temperature range is probed. The results are showed: the thermal expansion coefficient is equal to zero if $T = 0$ K or T is on the verge of the 15 K or 42 K; negative if the temperature is in the range of 15 to 42 K; constant if the temperature is higher. The theoretical calculations accord with the experimental results. From this, In the layered crystals the reason that there is the negative expansion is that the statistical weight of the transverse acoustic vibration for the atoms in the plane layer is very large. In some temperature ranges, the variation of distance between atoms in the direction perpendicular to the plane layer with the temperature resulted in by the transverse acoustic vibration reverses with that in the plane layer. Then the film effect is resulted in.

Key words: graphite crystal; thermal expansion coefficient; free energy

(责任编辑 张 苹)