

კრისტალის ენერჯიის რხევითი მდგენელი

ლალიტა დარჩიაშვილი, მალხაზ ბიბილური, ზურაბ ჩაჩხიანი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კრისტალის საშუალო ენერჯიის ათვლიან ჰიპოთეზური ზღვრულად გაიშვიათებული გაზის ენერჯიიდან, როცა ტემპერატურე აბსოლუტური ნულია. კრისტალის ენერჯიის დასახასიათებლად იღებენ სიდიდეს რომელსაც უწოდებენ კრისტალური მესრის ენერჯიის, რომელიც ზოგად შემთხვევაში დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. სტატიაში მიღებული შედეგი დამაკმაყოფილებლად აღწერს ერთატომიან და იონური კრისტალების სითბოტევადობას. კრისტალის ენერჯიის რხევითი მდგენელის გამოთვლის შეორია მოყვანილი სახით მართებულია მხოლოდ კრისტალებისათვის, რომელთა სტრუქტურულ ელემენტებს წარმოადგენს ატომები და იონები მცირედ განსხვავებული მასებით.

1. შესავალი

რხევითი თავისუფლების ხარისხის წვლილი კრისტალის ენერჯიაში ჩვეულებრივ, გამოითვლება ჰარმონიულ მიახლოებაში. ეს გამოიხატება იმაში, რომ პოტენციურ ენერჯიას ატომთა წანაცვლების მიმართ მწკრივად შლიან და ინარჩუნებენ კვადრატულ წევრებს

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} q_i q_j. \quad (1)$$

მიახლოება მართებულია, თუ წანაცვლებები q_i მცირეა უახლოეს ატომებს შორის მანძილთან R_i შედარებით. ატომთა რხევითი მოძრაობა, მათი ძლიერი ურთიერთქმედების გამო, ატარებს კოლექტიურ ხასიათს. კრისტალი წარმოადგენს ურთიერთდაკავშირებულ ოსცილატორთა სისტემას. ჰარმონიულ მიახლოებაში $N_{\text{გზ}}$ თავისუფლების მქონე სისტემის რხევითი მოძრაობა შეიძლება წარმოდგენილ იქნეს როგორც $N_{\text{გზ}}$ დამოუკიდებელ ერთგანზომილებიან ოსცილატორთა მოძრაობა სინშირით v_i ($i=1 \div N_{\text{გზ}}$). ცალკეული ოსცილატორის სტატისტიკური ჯამი უდრის [1]

$$Z_i = e^{-\frac{h v_i}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h v_i}{kT}} \right)^{-1}. \quad (2)$$

2. ძირითადი ნაწილი

კრისტალისათვის, რომელიც შედგება N იდენტური ატომებისაგან, თავისუფლების ხარისხთა რიცხვია $N_{\text{გზ}}=3N-6$; ანუ იმის გათვალისწინებით, რომ $N \gg 6$, შეიძლება ჩავწეროთ $N_{\text{გზ}}=3N$. მაშასადამე, რხევითი სტატისტიკური ჯამი კრისტალისათვის განისაზღვრება ნორმალურ სინშირეთა კრებულთ v_i ($i=1 \div 3N$)

$$Z_{\text{გზ}} = \prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{h v_i}{2kT}} \left(1 - e^{-\frac{h v_i}{kT}} \right)^{-1}. \quad (3)$$

კრისტალის საშუალო რხევითი ენერჯია

$$\bar{E}_{\text{გზ}} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{h v_i}{2} + \frac{h v_i}{e^{\frac{h v_i}{kT}} - 1} \right). \quad (3a)$$

კრისტალის სრულ ენერჯიაში საჭიროა აგრეთვე მესრის სტატისტიკურ ენერჯიის გათვალისწინება

$$\bar{E} = U_0 + \bar{E}_{\text{გზ}}.$$

შეგნიშნოთ, რომ წონასწორული მდგომარეობის მოსაძებნად საჭიროა არა კრისტალის პოტენციური ენერჯიის მინიმიზება, არამედ სისტემის სრული თავისუფალი ენერჯიის მინიმიზაცია პარმონიულ მიახლოებაში რხევითი თავისუფალი ენერჯია არ არის დამოკიდებული მანძილზე R_1 უახლოეს მეზობლებს შორის.

თერმოდინამიკურ ფუნქციებში რხევითი მოძრაობის წვლილის გამოსათვლელად საჭიროა $3N$ ნორმალური სიხშირეების ν_i განსაზღვრა. რა თქმა უნდა, ამ ამოცანის ამოხსნა პრაქტიკულად შეუძლებელია.

ყველაზე მარტივი მიახლოება მიიღება თუ დავუშვებთ, რომ ატომთა რხევები შეიძლება აღწერილ იქნეს კლასიკური მექანიკის საფუძველზე კლასიკურ მექანიკაში ყოველ თავისუფლების ხარისხზე რხევითი მოძრაობისათვის მოდის საშუალო ენერჯია kT . მაშასადამე, ამ მიახლოებაში

$$\bar{E}_{\text{cls}} = 3NkT, \quad (4)$$

საიდანაც სითბოტევადობა

$$C_v = \left(\frac{d\bar{E}}{dT} \right)_v = 3Nk. \quad (5)$$

(5) გამოსახულება წარმოადგენს დიულონგის და პტის კანონს, რომლის მართებულობა მაღალი და ზოგჯერ საშუალო ტემპერატურებისათვის ექსპერიმენტულადაა დამტკიცებული.

დაბალი ტემპერატურისათვის დიულონგის და პტის კანონი არ სრულდება, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ საჭიროა კვანტურ-მექანიკური სტატისტიკის გამოყენება.

აინშტაინმა დაუშვა, რომ (3; 3ა)-ში ყველა სიხშირე ერთი და იგივეა $\nu_i = \nu$. რაც ნიშნავს, რომ რხევები კრისტალურში დამოუკიდებელია და მიმდინარეობს ერთი და იმავე სიხშირით ν .

საშუალო რხევითი ენერჯია \bar{E}_{cls} და სითბოტევადობა ერთ გრამატომზე ასეთ მოდელში იქნება

$$\bar{E}_{\text{cls}} = 3N \frac{h\nu}{2} + 3N \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}, \quad (6)$$

$$\tilde{C}_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^{-2} e^{\frac{\theta_E}{T}}, \quad (7)$$

სადაც $R=N_0k$ წრის ნაწილაკთა რიცხვია ერთ გრამ ატომში (ავოგადროს რიცხვი), θ_E – აინშტაინის ტემპერატურა

$$k\theta_E = h\nu, \quad \theta_E = \frac{h\nu}{k}. \quad (8)$$

მაღალ ტემპერატურაზე $T \gg \theta_E$ (7)-დან მიიღება \hat{C}_v კლასიკური მნიშვნელობა, დაბალ ტემპერატურაზე ($T \ll \theta_E$)

$$\tilde{C}_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}.$$

ამგვარად, აინშტაინის მოდელმა ახსნა \tilde{C}_v -ს მიისწრაფება ნულისაკენ დაბალი ტემპერატურების დროს, როცა $T \rightarrow 0$. ეს ფორმულა კარგ თანხმობაშია ექსპერიმენტთან არა ძალიან დაბალი ტემპერატურების არეში. მაგრამ, აბსოლუტური ნულის მახლობლობაში ექსპერიმენტი უჩვენებს \tilde{C}_v -ს სწრაფვას ნულისაკენ, როგორც T^3 და არა ექსპონენციალურად.

კრისტალური მესრის სითბოტევადობის თეორიის შემდგომი სრულყოფა შეასრულა დებაიმ [1,2], რომელმაც განიხილა კრისტალური მესრის შეკავშირებული რხევები.

დაბალი სიხშირეების (დიდი ტალღის სიგრძეები) რხევები წარმოადგენს ბევრით ტალღას და შეიძლება გათვალისწინებულ იქნეს განუწყვეტელი გარემოს მიახლოებაში. დეზაის შემდგომი გამარტივება მდგომარეობს დაშვებაში, რომ სიხშირეების მთელ არეში ატომების რხევების სიჩქარეები არ არის დამოკიდებული სიხშირეზე, ე.ი. უგულებელყოფილია დისპერსია.

ამ დაშვებებით შესაძლებელია $g(v)$ -ს გამოთვლა. საჭიროა აღინიშნოს, რომ დრეკადი გარემოს რხევათა სპექტრი არ არის შემოფარგლული. მეორე მხრივ, მყარი სხეულისათვის რხევათა თავისუფლების ხარისხი უდრის $3N$, ე.ი.

$$\int_0^{\infty} g(v)dv = 3N. \quad (9)$$

(9) პირობის შესრულებისათვის მიღებული იყო დაშვება, რომ $g(v)$ განისაზღვრება უწყვეტი გარემოს მიახლოებაში, მაგრამ თვით ფუნქცია მოკვეთილია $v=v_{max}$ სიხშირის ზემოთ ($g(v)=0$ სიხშირეებისათვის). ამ შემთხვევაში, v_{max} სიდიდე განისაზღვრება პირობით

$$\int_0^{v_{max}} g(v)dv = 3N. \quad (10)$$

ზემოთ მიღებული დაშვების საფუძველზე, ადვილად გამოითვლება სიმკვრივე $g(v)$ [3, 1, 4]

$$g(v) = \begin{cases} 4\pi v \left(\frac{1}{c_e^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) v^2, & \text{როცა } v < v_{max} \\ 0, & \text{როცა } v > v_{max} \end{cases}, \quad v_{max} = \left(\frac{9}{4\pi} \frac{N}{v} \frac{C_e^3 C_t^3}{2C_e^3 + C_t^3} \right)^{1/3},$$

სადაც C_t და C_e განივი და გასწვრივი რხევების სიჩქარეებია შესაბამისად.

თუ (9)-ს ჩავსვამთ (3ა)-ში და შემოვიტანთ დეზაის ტემპერატურას

$$\theta_0 = \frac{h v_{max}}{k} \quad (11)$$

$\bar{E}_{\rho b}$ და \tilde{C}_v -სათვის გრამატომზე, მივიღებთ [1, 3, 4]

$$\bar{E}_{\rho b} = \frac{9}{8} Nk\theta_0 + 3NkTD \left(\frac{\theta_0}{T} \right), \quad (12)$$

$$\tilde{C}_v = 3R \left[D \left(\frac{\theta_0}{T} \right) - \frac{\theta_0}{T} D' \left(\frac{\theta_0}{T} \right) \right], \quad (13)$$

სადაც $D \left(\frac{\theta_0}{T} \right)$ არის $\left(\frac{\theta_0}{T} \right)$ არგუმენტის დეზაის ფუნქცია, რომელიც განისაზღვრება თანაფარდობით

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy. \quad (14)$$

(13) ფორმულიდან გამომდინარეობს, რომ ერთატომიანი კრისტალების სითბოტევადობა არის $\frac{T}{\theta_0}$ ცვლადის უნივერსალური ფუნქცია, ე.ი. ამ ცვლადებში \tilde{C}_v ნივთიერების ტიპზე არ არის დამოკიდებული და კონკრეტული ნივთიერების სპეციფიკა ჩადებულია დეზაის ტემპერატურაში.

ამ ტემპერატურის სიდიდე ჩვეულებრივ, განისაზღვრება ექსპერიმენტულად კრისტალის სიმკვრივისა და მისი დრეკადობის მახასიათებლების (C_e, C_t) საფუძველზე. θ_0 აგრეთვე შეიძლება განისაზღვროს სითბოტევადობის ტემპერატურული ექსპერიმენტული მინაცემებიდან.

(13) გამოსახულება დამაკმაყოფილებლად აღწერს ერთატომიანი და აგრეთვე იონური კრისტალების (თუ იონების მასები დიდად არ განსხვავდება) სითბოტევადობას. კერძოდ, (13)-დან

მაღალი ტემპერატურებისათვის ($T > \theta_0$) მიიღება სითბოტევადობის კლასიკური სიდიდე.

დაბალტემპერატურულ არეში ($T < \theta_0$), გვექნება

$$\tilde{C}_v = \frac{12R\pi^4}{5\theta_0^3} T^3. \quad (15)$$

(15)-ის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, როცა $T \rightarrow 0$ თანხმობაშია ექსპერიმენტულ მონაცემებთან მრავალრიცხოვანი მარტივი სხეულებისათვის, ატარებს დეზაის T^3 კანონის სახელს.

3. დასკვნა

მაშასადამე, დეზაის თეორია საკმაოდ კარგად აღწერს სითბოტევადობის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას მთელ ტემპერატურულ დიაპაზონზე, თუმცა ახასიათებს უთანხმოებანიც. რაც შეეხება სპექტრულ ფუნქციას $g(\nu)$, მისთვის დეზაის მოდელი წარმოადგენს ძალიან უხემ მიახლოებას და ექსპერიმენტული მონაცემებისაგან ღიდად განსხვავდება. უნდა აღინიშნოს, რომ კრისტალის ენერჯის რხევითი მდგენელის გამოთვლის თეორია მოყვანილი სახით მართებულია მხოლოდ კრისტალებისათვის, რომელთა სტრუქტურულ ელემენტებს წარმოადგენს ატომები ან იონები მცირედ განსხვავებული მასებით. რთული სტრუქტურული მესრებისათვის სტატისტიკურ ჯამში გასათვალისწინებელია ბრუნვითი მოძრაობები, შიგამოლეკულური რხევები.

ლიტერატურა:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа. 1982
2. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир. 1975
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука. 1964
4. Слетер Дж. Электронная структура молекул. М. Мир. 1965..

OSCILLATORY COMPONENTS OF THE ENERGY OF THE CRYSTAL

Darchiashvili Lalita, Bibiluri Malkhaz, Chachkhiani Zurab

Georgian Technical University

Summary

The average energy of the energy of the crystal count hypothetical bound rarefied gas at $T = 0$. To characterize the crystal energy exploit value is called the energy of the crystal lattice, which generally depends on the temperature. The paper is calculated as resultant well describes the behavior of the specific heat of monatomic and ionic crystals. Theory calculations of the vibration component of the energy of the crystal in the present form applies only to crystals with the structure of the elements in the form of atoms or ions with similar masses.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА

Дарчиашвили Л., Бибилури М., Чачхиани З.

Грузинский Технический Университет

Резюме

Среднюю энергию кристалла отсчитывают от энергии гипотетического предельно разреженного газа при $T=0$. Для характеристики энергии кристалла используются величину называемую энергией кристаллической решетки; которая в общем случае зависит о температуры. В статье полученны результат неплохо описывает поведение теплоемкости одноатомных, а также ионных кристаллов. Теория расчета колебательной составляющей энергии кристалла в приведенном виде относится только к кристаллам со структурой элементами в виде атомов либо ионов с близкими массами.