

B.M.ƏSGƏROV

~~İSGƏRƏTƏ ƏLƏMƏ ƏƏƏƏƏƏ~~

TERMODİNAMİKA VƏ STATİSTİK FİZİKA

Ali məktəblər üçün dərslik

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyinin 11 aprel 2003-cü il tarixli
273 sayılı əmri ilə təsdiq edilmişdir*

Bakı Universiteti nəşriyyatı

Bakı - 2005

**Kitaba rəy verənlər: 1. Azərbaycan MEA-nın akademiki,
prof. F.M.HƏŞİMZADƏ**

536
293

**2. Azərbaycan MEA-nın müxbir üzvü,
prof. A.İ.MUXTAROV**

B.M.Əsgərov

Termodinamika və statistik fizika. Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı Universiteti nəşriyyatı, Bakı. 2005, 625 s., şəkilli.

Oxuculara təqdim olunan bu kitab müəllifin Bakı Dövlət Universitetinin fizika fakültəsində otuz beş ildən artıq müddətdə oxuduğu mühazirə kursunun əsasında yazılmışdır. Burada termodinamika və statistik fizika bir-birindən ayrı, müstəqil bölmələr kimi deyil, əksinə, onlar müasir proqrama uyğun olaraq sıx əlaqədə bütöv bir kurs kimi şərh edilir.

Dərslərdə termodinamik funksiyalar və potensiallar metodu ilə Gibbsin statistik metodu əsas yer tutur. Burada göstərilmişdir ki, Gibbs metodu əsasında sistemin sərbəst enerjisi tapılırsa, onda hal tənliyini, entropiyanı və bütün termodinamik əmsalları hesablamaq olar. Bundan əlavə, kitabda kvant statistikasının şərhinə geniş yer verilmişdir. Bu bölmədə klassik statistikanın çətinliklərinin necə aradan qaldırılması göstərilmişdir.

Kitab Universitetlərin fizika fakültələrinin yuxarı kurs bakalavriatları, magistrantlar və aspirantlar üçün nəzərdə tutulmuşdur. Eyni zamanda kitabın bəzi fəsilləri elmi işçilər üçün də faydalı ola bilər.

Ə $\frac{1604030000 - 07}{658(07) - 0100}$ - 2005

© Əsgərov Bəhram Mehrəli oğlu

ÖN SÖZ

Termodinamika və statistik fizika (statistik mexanika) çoxlu sayda zərrəciklərdən ibarət makroskopik sistemlərin – cisimlərin *termodinamik tarazlıq* halında fiziki xassələrini (mexaniki, istilik, maqnit, optik, elektrik, kinetik və s. xassələri) öyrənir. Göründüyü kimi həm termodinamikanın, həm də statistik fizikanın tədqiqat məsələləri və obyektı eynidir. Lakin makroskopik sistemləri öyrənmə üsulları (metodları) müxtəlifdir.

Termodinamika – *fenomenoloji nəzəriyyədir*. O fiziki hadisələrin mexanizmi, yəni bu hadisələrlə sistemin daxili quruluşu arasındakı əlaqə ilə maraqlanmadan cisimlərin xassələrini təcrübi nəticələri ümumiləşdirmə yolu ilə səthi öyrənir. Belə ümumiləşdirmənin nəticəsində termodinamikanın postulatları və qanunları meydana çıxmışdır. Bu qanunlar makroskopik sistemlərin müxtəlif xassələri və onlarda baş verən ayrı-ayrı fiziki hadisələr (effektlər) arasında ümumi əlaqələr tapmağa imkan verir.

Statistik fizika – *mikroskopik nəzəriyyədir*. O makroskopik sistemlərin hansı zərrəciklərdən ibarət olmasını, bu zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin təbiətini, onların hərəkət qanunlarını bilərək, yəni maddənin quruluşu haqqında qurulmuş müəyyən model əsasında cisimlərin təcrübədə müşahidə olunan xassələrini izah edir və ya onların yeni xassələrini qabaqcadan xəbər verir. Statistik fizika klassik və ya kvant mexanikası və ehtimal nəzəriyyəsi əsasında makroskopik sistemlərin fiziki xassələri üçün *keyfiyyətə yeni - statistik qanunauyğunluqlar* tapır, termodinamikanın qanunlarını əsaslandırır, onların təbiiq

olunma hüdudlarını müəyyən edir, habelə termodinamik kəmiyyətləri statistik izah etməyə və onların orta qiymətlərini hesablamağa imkan verir.

Yuxarıda deyilənlərdən aydın olur ki, cisimlərin fiziki xassələrinin termodinamik və ya statistik öyrənmə metodlarının hər birinin üstün və çatışmayan cəhətləri var.

Fenomenoloji termodinamikadan çıxan nəticələr ümumi xarakter daşıyır və istənilən makroskopik sistemə tətbiq oluna bilər, lakin bu zaman müşahidə olunan fiziki hadisələrin və xassələrin daxili mexanizmi açılmaz. Başqa sözlə, termodinamika hadisələri və onlar arasında olan əlaqələri təsvir edir, lakin nə üçün belədir sualına cavab vermir.

Statistik fizika isə cisimlərin xassələrini onun daxili quruluşu ilə əlaqələndirir, fiziki hadisələrin mikroskopik nəzəriyyəsini yaradır və nə üçün belədir sualına cavab verir. Bu metodun çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, burada alınan nəticələr xüsusi xarakter daşıyır və yalnız baxılan model çərçivəsində düzgündür.

Termodinamika və statistik fizika sistemləri yalnız tarazlıq halında deyil, həm də sistemdə müəyyən cərəyanlar (elektrik yükü, enerji və maddə axını) mövcud olduğu halda da onları öyrənir. Bu halda nəzəriyyələr, uyğun olaraq, *qeyri-tarazlıq halın termodinamikası* və ya *kinetika* adlanır. Kinetika öz başlanğıcını Bolsmanın kinetik tənliyindən (1872) götürür və indiki zamanda da inkişaf etməkdədir.

Fenomenoloji termodinamikanın inkişafı on doqquzuncu yüzilliyin birinci yarısında başlamışdır. Termodinamikanın birinci qanunu alman fizioloqu və həkimi Robert Mayer (1842) və ingilis fiziki Ceyms Coul (1843) tərəfindən müəyyən edilmişdir. Onlar istiliyin və mexaniki işin ekvivalent olduğunu göstərmişlər və birinci qanuna belə tərif vermişlər: *əgər sistem qapalı termodinamik tsikldə iştirak edib ilkin halına qayıdarsa, onda bütün tsikl zamanı sistemə verilən istilik miqdarı onun*

gördüyü ekvivalent işə bərabərdir. Göründüyü kimi, termodinamikanın birinci qanunu enerjinin saxlanması qanunudur. İstənilən qapalı olmayan termodinamik proses üçün bu saxlanma qanununu alman fiziki və fizioloqu Herman Helmholtz (1847) ümumiləşdirmişdir.

Termodinamikanın ikinci qanunu alman fiziki Rudolf Klauzius (1850) və ondan asılı olmadan ingilis fiziki V.Kelvin tərəfindən tapılmışdır. Onlar, yalnız statistik mənası olan yeni hal funksiyası – *entropiya* anlayışını nəzəriyyəyə daxil etmiş və sistem termodinamik tarazlığa yaxınlaşarkən onun *entropiyasının monoton artması* qanununu (termodinamikanın ikinci qanunu) kəşf etmişlər.

Mütləq temperatur sıfır yaxınlaşdıqca bütün sistemlərin entropiyasının sıfır getdiyini - yəni termodinamikanın üçüncü qanunu Nernst (1906) müəyyən etmişdir.

Qeyd edək ki, termodinamikanın birinci qanunu *enerji* haqqında, ikinci və üçüncü qanunları isə *entropiya* haqqında qanunlardır.

Beləliklə, termodinamikanın əsas yaradıcıları Mayer, Coul, Helmholtz, Klauzius, Kelvin və Nernst olmuşdur.

Bizi əhatə edən bütün cisimlərin bölünməz zərrəciklərdən – atomlardan ibarət olması ideyasının hələ bizim eradan dörd əsr əvvəl qədim yunan filosofları Demokrit və Levkipp tərəfindən söylənməsinə baxmayaraq statistik fizika yalnız ondoqquzuncu yüzilliyin ortalarında inkişafa başlamışdır. Bu inkişafın əsası Rudolf Klauzius, Ceyms Klark Maksvell və Lyudviq Bolsmanın işlərində qoyulmuşdur. Bu elm korifeyləri materiyanın molekulyar kinetik nəzəriyyəsini yaratmışlar.

Görkəmli alman fiziki Rudolf Klauzius «İstilik adlanan hərəkətin təbiəti haqqında» (1857) adlı məqaləsində göstərmişdir ki, istilik enerjisi hərəkət edən molekulların kinetik enerjisidir. Başqa bir işində (1859) R.Klauzius molekulların sərbəst yolunun uzunluğu anlayışını daxil etmiş, bununla da

qazlarda istilik keçirmənin və daxili sürtünmənin mexanizminin təhlilini vermişdir. Məhz bu işlərə görə Uillard Gibbs (amerika fiziki) R.Klauziusu «Statistik mexanikanın atası» adlandırmışdır.

Həmin bu illərdə talantlı ingilis fiziki Ceyms Klark Maksvell Kral cəmiyyətində etdiyi məruzədə (1859) özünün məşhur molekulların sürətlərə görə paylanmasını vermişdir. Sonralar (1868-1871) bu paylanma avstriya fiziki Lyudviq Bolsmanın işlərində ideal qaz xarici sahədə olduğu hal üçün ümumiləşdirilmişdir. Bolsmanın bu paylanma funksiyası fizikanın müxtəlif məsələlərinin həllində geniş istifadə edilir. Statistik fizikanın inkişafında çox böyük rol oynamış kinetik enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanması teoremini də Bolsman isbat etmişdir.

Lakin L.Bolsmanın statistik fizikanın inkişafındakı ən böyük xidməti onun nəzəriyyəyə qeyri-tarazlıq paylanma funksiyası anlayışını daxil etməsi və bu funksiya üçün tənliyi – *Bolsmanın kinetik tənliyini* (1872) çıxarması olmuşdur. Qazlar üçün yazılmış bu tənlik hal-hazırda metallarda və yarımkəçiricilərdə kinetik effektlərin öyrənməsi üçün ən əsas nəzəri metoddur. Bu tənlikdən xüsusi halda – tarazlıq halında, molekulların sürətlərə görə Maksvell paylanma funksiyası alınır.

Kinetik tənlikdən istifadə edərək Bolsman özünün məşhur *H*-teoremini isbat etmişdir. Bu teoremə görə paylanma funksiyasından elə bir *H*-kəmiyyəti düzəltmək olar ki, bu kəmiyyət zamandan asılı olaraq yalnız monoton azala bilər: $dH/dt \leq 0$. Bu teoremə Bolsman özü termodinamikanın ikinci qanununun (entropiyanın artması qanunu) əsaslandırılması kimi baxırdı, çünki *H* funksiyası Bolsmana görə müəyyən şəkildə sistemin entropiyası ilə əlaqədardır.

Mexanikanın qanunlarının zamana görə dönən olması ilə *H*-teorem arasında ziddiyyət görən bəzi fiziklər Bolsmanın bu ideyasına etiraz edirdilər. Belə tənqidlər bir də ona görə

ciddiləşirdi ki, bir çox nüfuzlu fiziklər və kimyaçılar (E.Max, V.Ostvald) atomların mövcud olmasına, bununla da molekulyar-kinetik nəzəriyyəyə, ümumiyyətlə, şübhə edirdilər. Lakin 1908-ci ildə fransız fiziki Jan Perren broun hərəkətini tədqiq edərkən atomların mövcud olduğunu təcrübi olaraq isbat etdi və ilk dəfə onların mütləq çəkisini (kütləsini $\sim 10^{-24} \div 10^{-22} \text{ g}$) təyin etdi. Bununla da Bolsmanın molekulyar-kinetik nəzəriyyəsi təcrübi təsdiqini tapmış oldu.

Statistik fizikanın zirvəsini amerikan fiziki Uillard Gibbs yaratmışdır (1902). O, elə bir metod vermişdir ki, bu metodun köməyi ilə sistemin sərbəst enerjisini, tam enerjisini, hal tənliyini və başqa termodinamik parametrlərini hesablamaq mümkündür. Bunun üçün sistemin enerjisinin onu təşkil edən zərrəciklərin koordinat və impulsundan asılılığını, kvant sistemləri halında isə enerji spektrini (enerjinin kvant ədədlərindən asılılığını) bilmək kifayətdir.

Beləliklə, klassik statistik fizikanın əsasını Klauzius, Maksvell, Bolsman və Gibbs qoymuşlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, klassik statistikanın bir çox məsələlərə tətbiqi təcrübi faktlarla düz gəlməyən nəticələr verir. Belə məsələlərdən qara cismin şüalanması (foton qazının termodinamikası), metalların istilik tutumu, Pauli paramaqnetizmini göstərmək olar. Klassik statistikanın bu çətinlikləri yalnız kvant mexanikası (de-Broyl, Heyzenberq, Şredinger, Dirak) meydana gəldikdən və onun əsasında kvant statistikasını (Fermi-Dirak, Boze-Eynşteyn) yarandıqdan sonra aradan qalxmışdır (1924-1926).

Oxuculara təqdim olunan bu kitab müəllifin Bakı Dövlət Universitetinin fizika fakültəsində otuz beş ildən artıq müddətdə oxuduğu mühazirə kursunun əsasında yazılmışdır. Burada termodinamika və statistik fizika bir-birindən ayrı, müstəqil bölmələr kimi deyil, əksinə onlar müasir proqrama uyğun olaraq sıx əlaqədə bütöv bir kurs kimi şərh edilir.

Kitabda termodinamik funksiyalar və potensiallar metodu ilə Gibbsin statistik metodu əsas yer tutur. Burada göstərilmişdir ki, Gibbs metodu əsasında sistemin sərbəst enerjisi tapılarsa, onda hal tənliyini, entropiyanı və bütün termodinamik əmsalları hesablamaq olar. Bundan əlavə, kitabda kvant statistikasının şərhinə geniş yer verilmişdir. Bu bölmədə klassik statistikanın çətinliklərinin necə aradan qaldırılması göstərilmişdir.

Kitab doqquz fəsildən və dörd əlavədən ibarətdir. Paragraflar fəsil daxilində nömrələnmişdir (məsələn, § 5.6-beşinci fəslin altıncı paragrafı); düsturlar paragraf daxilində nömrələnmişdir. Əgər verilən fəsil daxilində düstura istinad edilsə, yalnız düsturun nömrəsi göstərilir. Əgər başqa fəsildə olan düstura istinad edilsə, onda düsturun nömrəsinin əvvəlində fəslin nömrəsi əlavə olunur (məsələn, (V.2.4) – beşinci fəsildə (2.4) nömrəli düsturu göstərir). Şəkillər fəsil daxilində nömrələnmişdir. Əgər başqa fəsildəki şəkile müraciət olunursa, onda şəklin nömrəsindən əvvəl fəslin nömrəsi əlavə olunur (məsələn, şəkil V.4 – beşinci fəslin 4-cü şəklini göstərir).

Kitabın yazılması və nəşrə hazırlanması zamanı öz qeydləri və faydalı məsləhətləri ilə onun səviyyəsinin yüksəlməsinə kömək etmiş AMEA-nın akademiki F.M. Həşimzadəyə və AMEA-nın müxbir üzvü A.İ.Muxtarova dərin minnətdarlığımı bildirirəm. Dərslərin tertibi prosesində bir çox məsələlərin müzakirəsində fəal iştiraklarına görə dos. S.Fiqarovaya və f.-r.e.n. M.Mahmudova təşəkkür edirəm. Eyni zamanda, kitabın işiq üzü görməsində əməyi olan hər bir kəsə, o cümlədən kitabın əlyazmasının çapa hazırlanmasında böyük əməyi olmuş Samirə İmaməliyevaya təşəkkür edirəm.

Bütün nəşrlərdə olduğu kimi, bu kitab da nöqsansız deyil. Müəllif oxucular tərəfindən göstərilən iradları və edilən təklifləri böyük razılıq və minnətdarlıqla qəbul etməyə hazırdır.

B.M.Əsgərov

I FƏSİL

TERMODİNAMİKA VƏ STATİSTİK FİZİKANIN ƏSAS ANLAYIŞLARI

Bu fəsildə termodinamika və statistik fizikanın əsasını təşkil edən anlayışlar və postulatlar şərh olunmuşdur. Çoxlu sayda hissəciklərdən: atomlardan, molekulardan, ionlardan, elektronlardan, fotonlardan və s. ibarət olan sistemlərin makroskopik və mikroskopik hallarının tərfi verilmişdir. Mikrohallara görə paylanma funksiyası, müəyyən makrohalın statistik çəkisi, entropiya, həmçinin temperatur və təzyiq anlayışları daxil edilmişdir.

§1.1. Sistemin makroskopik halı. Termodinamikanın postulatları

Termodinamika və statistik fizika çox sayda sərbəstlik dərəcəsinə malik olan sistemlərin, yəni makroskopik sistemlərin fiziki xassələrini öyrənir. Bu sistemlərin ölçüləri və yaşama müddəti onların üzərində təcrübə aparmaq üçün kifayət qədər böyük olmalıdır. Belə sistemlərə çox sayda atom və ya molekulardan ibarət olan adi qaz, foton qazı, plazma, müəyyən həcmi dolduran maye, kristal parçası və s. misal ola bilər. Makroskopik sistemin hissələrinə *altsistemlər* deyilir. Altsistem kiçik ola bilər, lakin makroskopik olmalıdır.

Makroskopik sistemlər bir-biri ilə müxtəlif kanallarla qarşılıqlı təsirdə ola bilərlər. Əgər bir sistem başqa bir sistem

üzərində iş görürsə bu *mexaniki qarşılıqlı təsir* adlanır ($\Delta A \neq 0$). Bu zaman sistemin həcmi dəyişir.

Qarşılıqlı təsir zamanı sistemlərin enerjisi iş görülmədən, yalnız istilik mübadiləsi yolu ilə dəyişirsə buna *istilik qarşılıqlı təsir* deyilir ($\Delta Q \neq 0$).

Sistemlər arasında zərrəciklər mübadiləsinə gətirən qarşılıqlı təsir *maddi qarşılıqlı təsir* adlanır ($\Delta N \neq 0$).

Göstərilən qarşılıqlı təsir kanallarının hansının açıq və ya bağlı olmasından asılı olaraq müxtəlif tipli makroskopik sistemlər mövcuddur.

Ətraf mühitlə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmayan, yəni nə enerji, nə də maddə mübadiləsi etməyən sistem *tam izolə olunmuş sistem* adlanır: $\Delta A = 0$, $\Delta Q = 0$, $\Delta N = 0$. Belə sistemlər üçün bütün qarşılıqlı təsir kanalları bağlıdır, yəni sistemin enerjisi, həcmi və zərrəciklərin sayı dəyişmir.

Əgər sistem ətraf mühitdən (başqa sistemlərdən) istiliyi keçirməyən divarla əhatə olunmuşsa belə sistem *adiabatik izolə olunmuş sistem* adlanır ($\Delta Q = 0$).

Ətraf mühitlə maddi (hissəcik) mübadiləsi edə bilməyən sistemlərə *qapalı* ($\Delta N = 0$) və əksinə hissəciklərin sayı dəyişə bilən sistemlərə *açıq sistemlər* ($\Delta N \neq 0$) deyilir.

Əgər öyrənilən sistem çox böyük sistemin kiçik, lakin makroskopik hissəsini təşkil edirsə, onda baxılan sistemdə baş verən proseslər (enerjinin udulması və buraxılması) böyük sistemin halını, demək olar ki, dəyişdirməyəcək. Bu halda böyük sistem *termostat*, onunla qarşılıqlı təsirdə olan kiçik sistem isə *termostatda olan sistem* adlanır.

Verilmiş xarici şəraitdə olan hər bir sistemin halını təcrübədə ölçülə bilən məhdud sayda fiziki kəmiyyətlərlə təsvir etmək olar. Belə kəmiyyətlər *termodinamik parametrlər* adlanır. Sistemdə olan zərrəciklərin sayı N , sistemin həcmi V , təzyiq P , mütləq temperatur T , dielektrik \mathcal{P} və maqnit M

polyarizasiyası, elektrik \mathcal{E} və maqnit H sahələrinin gərginlikləri termodinamik parametrlərə misal ola bilər. Bu parametrlər həm sistemin özünü, həm də onun olduğu xarici şəraiti xarakterizə edir.

Öyrənilən sistemlə qarşılıqlı təsirdə olan kənar cisimlərin koordinatları ilə təyin olunan parametrlər *xarici parametrlər* adlanır: qazın həcmi, elektrik və maqnit sahələrinin gərginliyi və s. Sistemə nəzərən xarici cisimlərin koordinatından başqa sistemdəki zərrəciklərin koordinat və impulslarından asılı olan parametrlərə *daxili parametrlər* deyilir: təzyiq, temperatur, daxili enerji, dielektrik polyarizasiyası, maqnitləşmə vektoru və s.

Daxili parametrlər intensiv və ya ekstensiv ola bilər. Sistemdə olan hissəciklərin sayından asılı olmayan parametrlər *intensiv parametrlərdir*: təzyiq, temperatur və s. Sistemdəki hissəciklərin sayına, yəni maddənin miqdarına mütənasib olan kəmiyyətlər isə *ekstensiv* və ya *additiv parametrlər* adlanır: enerji, termodinamik potensiallar və s.

Təcrübədə ölçülə bilən və yuxarıda adları çəkilən termodinamik (makroskopik) parametrlər toplusu ilə təyin olunan hala sistemin *makroskopik halı* deyilir.

$$\text{Makroskopik hal} \Rightarrow (N, V, P, T, \mathcal{P}, M, \mathcal{E}, H, \dots)$$

Aydındır ki, makroskopik parametrlər sistemin halını ortalasmış vəziyyətdə təyin edir, yəni sistemi təşkil edən hissəciklərin mürəkkəb hərəkətinin detalları və təbiəti nəzərə alınmır. Sistemin halının bu cür təsviri fenomenoloji, yəni səthi xarakter daşıyır.

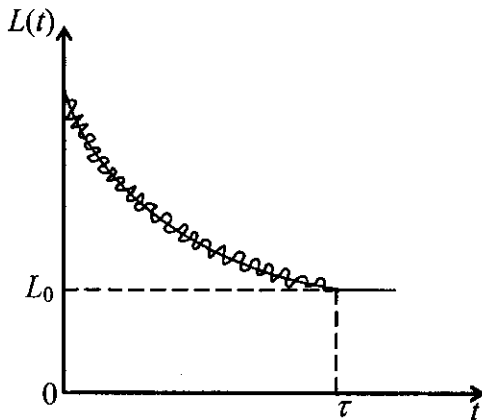
Sistemin makroskopik halını təyin edən termodinamik parametrlər zamandan asılı olaraq dəyişməzlərsə, belə hal *stasionar hal* adlanır. Bundan əlavə sistemdə heç bir stasionar axın və ya cərəyan yoxdursa sistemin belə halına *termodinamik tarazlıq halı* deyilir. Bu hal sistemin ən bəsit mak-

roskopik halıdır. Qeyd edək ki, bu halda sistemin daxilində hissəciklərin mürəkkəb xotik hərəkəti var, lakin termodinamika bununla maraqlanmır.

İlkin anlayışların tərifi verdikdən sonra termodinamikanın əsasını təşkil edən iki postulatı şərh edək. Bu postulatlar təcrübənin ümumiləşdirilməsi nəticəsində yaranmışdır.

Termodinamikanın birinci postulatı: hər bir izole olunmuş sistemin özünə məxsus müəyyən və yeganə termodinamik tarazlıq halı var; əgər izole olunmuş sistem tarazlıq halında deyilsə, onda zaman keçdikcə sistem mütləq öz termodinamik tarazlıq halına gəlir və özbaşına (xarici təsir olmadan) heç vaxt bu haldan çıxıb bilməz.

Termodinamikanın ümumi prinsipi adlanan bu postulat ixtiyari makroskopik L parametri timsalında şəkil 1.1-də nümayiş etdirilir. $L(t)$ kəmiyyətinin özünün tarazlıq halındakı L_0 qiymətinə çatma müddəti τ *relaksasiya müddəti* adlanır. τ -nin qiyməti sistemi təşkil edən hissəciklərin qarşılıqlı təsirinin təbiətindən və hərəkət intensivliyindən asılıdır. Aydındır ki, əgər qeyri tarazlıq qiyməti L tarazlıq qiymətindən azdırsa,



Şəkil 1.1

[Handwritten signature]

onda zaman keçdikcə $L(t)$ artar və özünün tarazlıq qiymətinə çatar. Entropiya məhz bu cür kəmiyyətlərdəndir (bax § 1.7).

Birinci postulat termodinamikanın qanunlarının tətbiq olunma hədudlarından birini təyin edir, yəni sistemi təşkil edən hissəciklərin sayına aşağıdan məhdudiyyət qoyur. Doğrudan da, hər bir sistem arası kəsilmədən hərəkətdə olan hissəciklərdən ibarət olduğundan $L(t)$ parametri özünün orta qiymətindən kənara çıxa bilər, yəni flüktuasiya baş verə bilər. Bu cür kənara çıxmalar sxematik olaraq şəkil 1.1-də göstərilmişdir. Termodinamika bu cür flüktuasiyaları nəzərə almır və yalnız kəmiyyətlərin təcrübədə ölçülən orta qiymətləri ilə maraqlanır. Ona görə də termodinamikanın qanunları yalnız o sistemlərə tətbiq oluna bilər ki, kənara çıxmalar çox kiçik olsun. Bu elə sistemlərdə mümkündür ki, onların təşkil edən hissəciklərin sayı kafayət qədər çox olsun.

Əgər sistemdə olan hissəciklərin sayı az olarsa, onda nisbi flüktuasiya böyük ola bilər və sistem tez-tez özbaşına tarazlıq halından çıxa bilər. Belə olduqda tarazlıq halı anlayışı mənasını itirir və termodinamikanın birinci postulatı pozulur. Bu fikri sadə bir misalda nümayiş etdirmək olar. Qutuda olan N sayda molekuldan ibarət qazın halına baxaq. Xəyalən qutunu iki bərabər hissəyə bölək. Tarazlıq halında qabın hər hissəsində $N/2$ sayda molekul olmalıdır. Əgər $N = 4$ olarsa, onda tez-tez belə hallar müşahidə edə bilərik: birinci hissədə 3 molekul, ikinci hissədə 1 molekul; birinci hissədə 4 molekul, ikinci hissə boş. Belə vəziyyətlər çox böyük nisbi flüktuasiya, yəni sistemin özbaşına tarazlıq halından (qabın hər bölməsində $N/2 = 2$ hissəcik) çıxması deməkdir.

Beləliklə, birinci postulatdan aşağıdakı nəticə çıxır: *termodinamikanın qanunları az sayda hissəciklərdən ibarət sistemlərə tətbiq oluna bilməz.*

Termodinamikanın ikinci postulatı: əgər iki A və B sistemlərinin hər biri ayrılıqda üçüncü C sistemi ilə termodinamik tarazlıqdadırsa, onda A və B sistemləri öz aralarında tarazlıqdadır, yəni

$$\left. \begin{array}{l} A \sim C \\ B \sim C \end{array} \right\} \Rightarrow A \sim B \quad (1.1)$$

Termodinamikanın sıfırıncı qanunu adlanan bu postulat termodinamik tarazlıq halının tranzitivlik xassəsini ifadə edir.

İkinci postulat termodinamika qanunlarının hansı sistemlərə tətbiq olunmasının yuxarı sərhəddini təyin edir. Bu postulattan görüldüyü kimi A, B, C altsistemlərini istilik kontaktına gətirdikdə və ayırdıqda onların tarazlıq halı dəyişmir, yəni altsistemlərin qarşılıqlı təsir enerjisi nəzərə alınmayacaq dərəcədə azdır və mürəkkəb sistemin enerjisi additiv kəmiyyətdir: sistemin tam enerjisi E onu təşkil edən altsistemlərin enerjiləri cəminə bərabərdir^{*)}.

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha}, \quad (1.2)$$

burada E_{α} nömrəsi α olan altsistemin enerjisidir.

Beləliklə, yalnız enerjisi additiv olan sistemlərə termodinamikanı tətbiq etmək olar. Additivlik şərti (1.2), qravitasiya sahəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olan böyük sistemlər üçün təbiidir ki, ödənmir^{**)} Odur ki, həddindən artıq böyük sistemlərə, məsələn, bütövlükdə kainata termodinamikanın qanunları tətbiq edilə bilməz.

^{*)} (1.2) bərabərliyi fərz edir ki, sistemin alt sistemləri arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi onların öz daxili enerjilərinə nisbətən nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir.

^{**)} Bu halda sistemin hissələri arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini nəzərə almamaq olmaz.

Enerjinin additivlik prinsipindən başqa ikinci postulattan daha bir vacib nəticə alınır. Doğrudan da, bu postulattan çıxır ki, əgər A, B, C termodinamik tarazlıqda olan mürəkkəb sistemin alt sistemləridirsə, onda onların halı verilmiş xarici parametrlərdən başqa hamısı üçün ümumi olan bir daxili parametrlə də xarakterizə olunur. Bu daxili intensiv parametr *temperatur* adlanır və termodinamik tarazlıq halında sistemin bütün hissələrində eynidir. Temperatur sistemi təşkil edən hissəciklərinin istilik hərəkətinin intensivliyi ilə təyin olunur. Beləliklə, bu postulata görə sistemin termodinamik tarazlıq halı, xarici parametrlər çoxluğu və temperaturun verilməsi ilə birqismətli təyin olunur. Deməli, ikinci postulata görə sistemin termodinamik tarazlıq halını xarakterizə edən *daxili parametrlərin hər biri xarici parametrlərin və temperaturun funksiyasıdır*. Bu nəticə sistemin ixtiyari A_i daxili parametrini, T temperatur və a_1, a_2, \dots, a_n xarici parametrlərlə əlaqələndirir:

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, T); \quad i = 1, 2, \dots, \kappa, \quad (1.3)$$

burada κ daxili parametrlərin sayıdır. Simvolik şəkildə yazılmış bu tənliklərə sistemin *termik hal tənlikləri* deyilir. Belə tənliklərin sayı, aydındır ki, daxili parametrlərin sayı qədərdir.

Əgər daxili parametr olaraq sistemin tam daxili enerjisini götürsək $A_i \equiv E$, onda (1.3)

$$E = E(a_1, a_2, \dots, a_n, T) \quad (1.4)$$

kimi yazıla bilər. Bu tənlik sistemin *kalorik hal tənliyi* adlanır.

Beləliklə, (1.3) tənliklər çoxluğundan görünür ki, sistemin termodinamik tarazlıq (makroskopik) halı $(n+1)$ sayda asılı olmayan parametrlərin verilməsi ilə tam təyin olunur. Buna görə də $(n+1)$ ədədi sistemin termodinamik sərbəstlik dərəcəsi adlanır. Sistemin mürəkkəbliyindən və təbiətindən

asılı olaraq $n = 1, 2, 3, \dots$ qiymətlər ala bilər.

Ən sadə halda qapalı sistemlər^{*)} üçün sərbəst dəyişən kimi xarici parametr olaraq V həcmi götürsək, onda daxili parametr olan təzyiç P və daxili enerji E , (1.3) və (1.4) tənliklərinə uyğun olaraq aşağıdakı kimi ifadə oluna bilər:

$$P = P(V, T); \quad E = E(V, T) \quad (1.5)$$

Bu hal tənliklərinin açıq şəkilləri ideal qazlar üçün eksperimentdən tapılmış və statistik metodlarla nəzəri olaraq əsaslandırılmışdır:

$$P = \frac{N}{V} k_0 T; \quad E = \frac{3}{2} k_0 T N \quad (1.6)$$

burada N -ideal qazda olan zərrəciklərin sayı, k_0 -Bolsman sabitidir.

Temperaturu (1.4) tənliyindən tapıb (1.3) -də yerinə qoysaq, onda bütün daxili parametrləri E və xarici parametrlər a_1, a_2, \dots, a_n vasitəsi ilə ifadə etmək olar. Beləliklə, termodinamikanın ikinci postulatını – belə də ifadə etmək olar: *termodinamik tarazlıq halında sistemin bütün daxili parametrləri xarici parametrlərin və enerjinin funksiyalarıdır:*

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \dots, a_n, E). \quad (1.7)$$

Bu şərti ödəyən sistemlərə *erqodik sistemlər* deyilir. Deməli, termodinamika yalnız erqodik sistemləri öyrənir.

Aydın ki, ideal qaz üçün (1.6)-dan istifadə etsək (1.7) tənliyinin açıq şəkli

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (1.8)$$

^{*)} Verilmiş sayda neytral atomlardan və ya molekulardan təşkil olunmuş qaz belə sistemlərə misal ola bilər.

kimi olar.

Sonda qeyd edək ki, termodinamikanın birinci postulatı *termodinamik tarazlıq*, ikinci postulatı isə *temperatur* anlayışlarını təyin edir.

Eyni zamanda yada salaq ki, termodinamikanın birinci və ikinci qanunları, uyğun olaraq, *daxili enerji* və *entropiya* kimi termodinamik tarazlıq hal funksiyalarını müəyyən edir.

§1.2. Sistemlərin mexaniki təsviri. Mikroskopik hal. Faza fəzası. Kvant halları

Məlumdur ki, istənilən makroskopik sistem- cisim həddən artıq çoxlu, lakin sonlu sayda zərrəciklərdən ibarətdir. Özü də bu zərrəciklərin hər biri mürəkkəb daxili quruluşu malik ola bilər. Hələlik bizi sistemi təşkil edən hissəciklərin mürəkkəbliyi maraqlandırmayacaq və belə hesab edəcəyik ki, öyrəndiyimiz sistem bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan və daim hərəkət edən N sayda zərrəcikdən ibarətdir. Deməli, baxılan sistemin sərbəstlik dərəcələrinin sayı $3N$ -dir. Qeyd edək ki, normal şəraitdə 1 sm^3 havada təxminən $3 \cdot 10^{19}$ sayda molekul var. Hər molekulun xətti ölçüsü 10^{-8} sm tərtibindədir. Makroskopik sistemlərdə olan hissəciklərin sayı və ölçüləri haqqında təsəvvür yaratmaq üçün Kelvinin gətirdiyi bir misali yada salaq: bir stəkan suda olan H_2O molekulların sayı yer üzərindəki okean və dəniz sularının stəkanlarla miqdarından təxminən yüz dəfə çoxdur.

Belə mürəkkəb sistemin təfsilatlı halını bundan əvvəlki paragrafda adları çəkilən az sayda termodinamik parametrlərin verilməsi ilə tam təyin etmək, əlbəttə, mümkün deyil, çünki belə makroskopik hal öyrənilən cismin daxili quruluşunu nəzərə almır. Sistemin halını bütün təfsilatı ilə təyin etmək üçün onun hansı zərrəciklərdən ibarət olmasını, bu zərrəciklərin

qarşılıqlı təsirinə təbiətini və onların hərəkətinin hansı tənliklərlə təsvir olunduğunu bilmək lazımdır. Hissəciklərin hərəkəti klassik və ya kvant mexanikasının qanunlarına tabe ola bilər. Buna uyğun olaraq təbiətdə iki cür sistem: klassik və kvant sistemləri mövcuddur. Bu hallara ayrılıqda baxaq.

Klassik sistemlər. Belə sistemləri təşkil edən hissəciklərin hərəkəti klassik mexanikanın qanunlarına tabedir və onların hər birinin t anındakı halı üç ümumiləşmiş $q_i(t)$ koordinatın və impulsun üç uyğun $p_i(t)$ komponentlərinin verilməsi ilə təyin olunur.^{*)} Deməli, N zərrəcikdən ibarət klassik sistemin bütövlükdə t anındakı halı, yəni

$$\text{mikrohal} \Rightarrow (q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N}) \quad (2.1)$$

$6N$ sayda kəmiyyətlərlə təyin olunur.

Beləliklə, $3N$ ümumiləşmiş koordinat və $3N$ ümumiləşmiş impulsun verilməsi ilə təyin olunan hala klassik sistemin *mikroskopik halı* və ya qısaca *mikrohalı* deyilir. İstənilən $q_i(t)$ və $p_i(t)$ kəmiyyətləri, yeni sistemin mikrohalı Hamiltonun

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}; \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.2)$$

kanonik tənliklər sisteminin həllindən tapılır: burada $3N$ sistemin sərbəstlik dərəcələrinin sayı, \mathcal{H} -sistemin Hamilton funksiyasıdır. Konservativ sistemlər üçün \mathcal{H} -sistemin (2.1)

^{*)} Klassik statistik fizikada hissəciyin hərəkətini onun sürəti ilə deyil impulsu ilə xarakterizə etmək daha münasibdir. Ona görə ki, Liuvill teoremi (bax §1.3) koordinat və sürət (q, \dot{q}) fəzasında deyil, yalnız (q, p) faza fəzasında doğrudur.

mikrohalında olduqda onun tam enerjisi $E(q, p)$ ilə eyni olur:

$$\mathcal{H} \equiv E(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (2.3)$$

harada ki, m -zərrəciyin kütləsi, $U(q)$ -onların qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisidir; fərz olunur ki, xarici sahə yoxdur; q_i və p_i üzərindəki nöqtə zamana görə törəməni göstərir.

Klassik sistemlərin mikrohalarını təsvir etmək üçün *faza fəzası* və ya Γ -*fəzası* anlayışından istifadə etmək çox əlverişlidir. Hər bir sistemin özünəməxsus faza fəzası var: N zərrəcikdən ibarət klassik sistemin faza fəzası $6N$ ölçülü abstrakt fəzadır ki, onun hər bir nöqtəsinin vəziyyəti $3N$ sayda q_i ümumiləşmiş koordinatın və $3N$ sayda p_i ümumiləşmiş impulsun, yəni $6N$ sayda kəmiyyətin verilməsi ilə təyin olunur.

Beləliklə, N zərrəcikdən ibarət klassik sistemin hər bir mikrohalına $6N$ ölçülü faza fəzasında bir nöqtə – *faza nöqtəsi* uyğun gəlir.

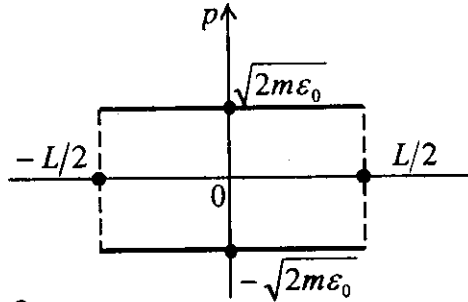
Sonralar, (2.1)-dən başqa, biz faza fəzasının həcm elementi $d\Gamma$ üçün də aşağıdakı simvolik işarədən istifadə edəcəyik:

$$d\Gamma = dqdp \equiv \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i, \quad (2.4)$$

buradan göründüyü kimi N hissəcikdən ibarət klassik sistemin faza fəzasının həcm elementinin ölçüsü (*təsir*) ^{$3N$} - dir.

Faza fəzasını iki alt fəzaya: impuls və konfigurasiya alt fəzalarına bölmək olar. Onda faza fəzasında həcm elementi üçün $d\Gamma = d\Gamma_q \cdot d\Gamma_p$ yazmaq olar.

Bəzi sistemlər (məsələn, ideal qaz) üçün Γ -fəzası əvəzinə μ -fəzası daxil edirlər. μ -fəzası 6 ölçülü fəzadır və hər faza nöqtəsi bir zərrəciyin koordinat və impulsarı $(x, y, z; p_x, p_y, p_z)$ ilə təyin olunur. Aydınadır ki, μ -fəzasında N zərrəcikdən ibarət ideal qazın bir mikrohali N faza nöqtələr çoxluğu ilə verilmiş olur.



Şəkil 1.2

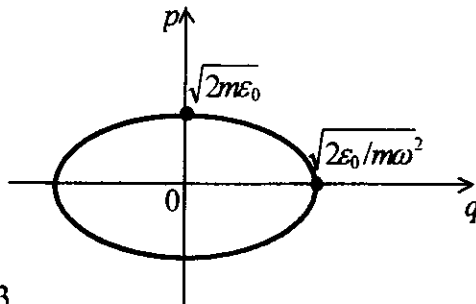
Sistemi təşkil edən zərrəciklərin $q_i(t)$ koordinat və $p_i(t)$ impulsarı (2.2) tənliklərinə uyğun olaraq aramsız dəyişir, ona görə də sistemin mikrohali dəyişir. Bu dəyişmə zamanı mikrohallara uyğun olaraq faza nöqtələrinin həndəsi yeri $6N$ ölçülü faza fəzasında müəyyən bir "əyri" əmələ gətirir. Bu əyri *faza trayektoriyası* adlanır.^{*)} Faza trayektoriyasının tənliyini prinsipçə (2.2) sisteminin həllindən almaq olar. Simvolik şəkildə bu həlləri belə yazmaq olar:

$$\begin{cases} q_i = q_i(t, q_{01}, q_{02}, \dots, q_{03N}; p_{01}, p_{02}, \dots, p_{03N}) \\ p_i = p_i(t, q_{01}, q_{02}, \dots, q_{03N}; p_{01}, p_{02}, \dots, p_{03N}), \end{cases} \quad (2.5)$$

^{*)} Bu əyrini adi üçölçülü fəzada zərrəciyin hərəkət trayektoriyası ilə qarışdırmaq olmaz.

haradakı q_0 , və p_0 -zərrəciklərin koordinat və impulslarının başlanğıc qiymətləridir.

Qeyd edək ki, faza trayektoriyası qapalı ola bilər, lakin öz-özü ilə kəsişə və ya toxuna bilməz. Bu nəticə klassik mexanikada olan determinizm prinsipindən, yəni (2.2) tənliyinin (2.5) həllinin birqiymətli olmasından çıxır.^{*)} Faza trayektoriyasını sadə sistemlər üçün belə əyani şəkildə təsvir etmək, onu qrafiki olaraq göstərmək mümkün deyil. Yada salmaq kifayətdir ki, bir zərrəcikdən ibarət sistem üçün faza fəzası 6 ölçülüdür. Faza trayektoriyasını yalnız bir ölçülü fəzada hərəkət edən bir zərrəcik üçün qrafiki göstərmək mümkündür. Bu halda faza fəzası iki ölçülüdür. Şəkil 1.2-də bir ölçülü "qutuda" $-L/2 \leq a \leq L/2$ hüdudlarında sərbəst hərəkət edən m kütləli və verilmiş $\frac{p^2}{2m} = \varepsilon_0 = const$ enerjiyə malik zərrəciyin faza trayektoriyası göstərilmişdir.



Şəkil 1.3.

^{*)} Doğrudan da, əgər faza trayektoriyası kəsişsəydi, biz kəsişmə nöqtəsini başlanğıc hal kimi qəbul edə bilərdik və onda sistemin halının sonrakı dəyişmələri birqiymətli olmazdı.

Enerjisi $\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} = \varepsilon_0 = \text{const}$ olan xətti harmonik ossilyatorun faza trayektoriyası, şəkil 1.3-dən görüldüyü kimi, yarımxları $\sqrt{2m\varepsilon_0}$ və $\sqrt{2\varepsilon_0/m\omega^2}$ olan ellipsdir; ω -ossilyatorun dairəvi tezliyi, m -kütləsidir.

Kvant sistemləri. Zərrəciklərin hərəkəti kvant mexanikasının tənlikləri ilə təsvir olunan sistemlər – kvant sistemləri üçün faza fəzası, faza nöqtəsi və faza trayektoriyası anlayışlarının mənası yoxdur. Doğrudan da, Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipindən çıxır ki, kvant zərrəciyinin q koordinat və p impulsu eyni zamanda birqiyətli təyin oluna bilməzlər. Bu kəmiyyətlərin prinsiplial xətası Δq və Δp

$$\overline{(\Delta q)^2} \cdot \overline{(\Delta p)^2} \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (2.6)$$

münasibəti ilə əlaqədardır;

$$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{san.},$$

h -Plank sabitidir.

Qeyri-relyativistik kvant mexanikasında sistemin halı

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.7)$$

stasionar Şredinger tənliyi ilə təsvir olunur. Ψ_n və E_n məxsusi funksiya və enerjinin məxsusi qiymətləridir. Hamilton operatoru $\hat{\mathcal{H}}$ impulsu (2.3) ifadəsində $p_i \Rightarrow \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$ ilə əvəz etməklə alınır. Əgər ümumiləşmiş koordinat q , əvəzinə dekart koordinatları $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}(x_i, y_i, z_i)$ götürsək, onda sistemin Hamilton operatoru $\hat{\mathcal{H}}$ aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.8)$$

burada ∇_i^2 -Laplas operatorudur. (2.7) tənliyində n sistemin bir kvant halını təyin edən bütün kvant ədədlərinin toplusunu göstərir. Sistemin dalğa funksiyası Ψ_n isə bütün zərrəciklərin koordinatlarından asılıdır, yəni $\Psi_n = \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Beləliklə, kvant sistemlərinin *mikroskopik halı* sistemin bir Ψ_n kvant halını tam təsvir edən kvant ədədlərinin toplusu ilə təyin olunur. Hər bir n mikrohala sistemin bir E_n enerjisi uyğun gələ bilər və ya enerjinin bir qiymətinə bir neçə mikrohala uyğun ola bilər, yəni kvant cırlaşması mümkündür.

Ümumi şəkildə istənilən real sistemlər üçün (2.7) tənliyini dəqiq həll etmək və mikrohaları təyin etmək mümkün deyil. Burada biz dəqiq həlli mümkün olan ən sadə ideal sistemlər üzərində dayanaq.

Düzbucaqlı qutuda ideal qaz. Tutaq ki, tərəfləri L_x, L_y, L_z olan düzbucaqlı qutuda bir-biri ilə təsirdə olmayan və hər birinin kütləsi m olan N sayda zərrəcik var. Belə ideal qazın tam enerjisi, aydındır ki, ayrı-ayrı zərrəciklərin enerjilərinin cəminə bərabərdir:

$$E_n = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{in} \quad (2.9)$$

burada

$$\varepsilon_{in} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{ix}^2 + k_{iy}^2 + k_{iz}^2) \quad (2.10)$$

i -nömrəli zərrəciyin kvant mexaniki enerjisi,

$$k_{ix} = \left(\frac{\pi}{L_x} \right) n_{ix}, \quad k_{iy} = \left(\frac{\pi}{L_y} \right) n_{iy}, \quad k_{iz} = \left(\frac{\pi}{L_z} \right) n_{iz} \quad (2.11)$$

zərrəciyin dalğa vektorunun komponentləri,

$$n_{ix}, n_{iy}, n_{iz} = 1, 2, 3, \dots \quad (2.12)$$

ixtiyari müsbət tam qiymətlər alan kvant ədədləridir.

Dalğa vektorunun (2.11) qiymətlərini (2.10)-da yerinə yazsaq ε_{in} -ni (2.12) kvant ədədləri vasitəsi ilə ifadə edərik:

$$\varepsilon_{in} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_{ix}^2}{L_x^2} + \frac{n_{iy}^2}{L_y^2} + \frac{n_{iz}^2}{L_z^2} \right) \quad (2.13)$$

Göründüyü kimi ideal qazın hər bir zərrəciyinin enerjisi n_x, n_y, n_z kimi üç kvant ədədi ilə təyin olunur (zərrəciyin spini nəzərə alınmır). Kvant mexanikasından məlumdur ki, bu kvant ədədlərinin hər bir toplusuna qutuda olan zərrəciyin yalnız bir dalğa funksiyası, yəni bir kvant halı uyğun gəlir –cırılaşma yoxdur.

Zərrəciyin (2.13) enerjisini (2.9)-da nəzərə alsaq, deyə bilərik ki, qutuda olan ideal qazın bütövlükdə bir mikrohalı kvant mexanikası baxımından $3N$ sayda kvant ədədlərinin verilməsi ilə təyin olunur, yəni öyrənilən sistem üçün

$$\text{mikrohal} \Rightarrow (n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \dots; n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}) \quad (2.14)$$

$3N$ sayda kvant ədədlərinin toplusu ilə təyin olunur.

Ossilyatordan ibarət sistem. Fərz edək ki, baxdığımız sistem bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan ω tezlikli N sayda xətti harmonik ossilyatordan ibarətdir. Ossilyatorlar arasında qarşılıqlı təsir olmadığından sistemin enerjisi üçün (2.9)

ifadəsi qüvvədə qalır, yalnız i -ci zərrəciyin (ossilyatorun) enerjisi

$$\varepsilon_i = (n_i + 1/2)\hbar\omega, \quad (2.15)$$

kimi ifadə olunur, burada $n_i = 0, 1, 2, \dots$ ossilyator kvant ədədidir. Bu ədədin hər bir qiymətinə bir dalğa funksiyası, yəni bir kvant halı uyğun gəlir.

Beləliklə, N sayda xətti harmonik ossilyatorlardan ibarət olan ideal qaz üçün bir

$$\text{mikrohal} \Rightarrow (n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (2.16)$$

N sayda kvant ədədlər toplusu ilə təyin olunur.

Rotatorlardan ibarət sistem. Aralarındakı məsafə r dəyişməyən və hər birinin kütləsi m' və m'' olan atomlardan təşkil olunmuş, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan N sayda rotatorlardan ibarət sistmə baxaq. Fərz edək ki, rotatorların hər biri fiksə edilmiş kütlə mərkəzindən keçən oxlar ətrafında fırlanır. Rotatorlar arasında qarşılıqlı təsir olmadığından sistemin tam enerjisi üçün (2.9) düsturunu tətbiq oluna bilər, lakin hər bir rotatorun enerjisi kvant mexanikasında

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2I} l_i(l_i + 1) \quad (2.17)$$

ifadəsi ilə verilir. Burada $I = mr^2$ molekulun (rotatorun) ətalet momenti, $m = m'm''/(m' + m'')$ götürülmüş kütləsidir, $l_i = 0, 1, 2, \dots$ azimutal kvant ədədidir.

Qeyd edək ki, rotatorun dalğa funksiyası azimutal kvant ədədi l -dən başqa, l_i -in verilmiş qiyməti üçün

$$-l_i \leq m_i \leq l_i \quad (2.18)$$

intervalında dəyişən m_i , "maqnit" kvant ədədindən də asılıdır. Deməli, rotatorun hər bir kvant halı iki kvant ədədi (l_i və m_i) ilə təyin olunur və onun enerji səviyyələri $(2l_i + 1)$ qat cırlaşmış olur (enerji m_i kvant ədədindən asılı deyil).

Beləliklə, vəziyyətləri fəzada fiksə olunmuş N sayda rotatordan ibarət sistemin

$$\text{mikrohalı} \Rightarrow (l_1, m_1; l_2, m_2; \dots; l_N, m_N) \quad (2.19)$$

$2N$ sayda kvant ədədlər toplusu ilə təyin olunur.

Tanış olduğumuz misallardan görüldüyü kimi kvant sisteminin mikrohalını təyin edən kvant ədədlərinin sayı onun sərbəstlik dərəcələrinin sayına bərabərdir. Doğrudan da, əgər N sayda ikiatomlu molekulardan ibarət ideal qaza baxsaq və nəzərə alsaq ki, hər molekulun 3 irəliləmə 1 rəqsi və 2 fırlanma sərbəstlik dərəcəsi var, onda tam sistemin $6N$ sərbəstlik dərəcəsi olur. (2.14), (2.16) və (2.19) –dan görünür ki, baxılan sistemin bir mikrohalını təyin edən kvant ədədlərinin sayı da $6N$ –ə bərabərdir.

Kvaziklassik yaxınlaşma. Məlumdur ki, müəyyən şərtlər daxilində (kvaziklassik yaxınlaşmada) sistemin kvantmexaniki təsvirini klassik təsvirlə əvəz etmək olar, yəni xüsusi hallarda kvant sistemləri özlərini klassik sistemlər kimi aparır. Həmin şərtləri nəzərdən keçirək. Kvaziklassik yaxınlaşma o zaman mümkündür ki, iki qonşu enerji səviyyələri arasındakı fərq zərrəciyin enerjisindən çox az olsun:

$$[\varepsilon(n+1) - \varepsilon(n)] \ll \varepsilon(n) \quad (2.20)$$

Bu bərabərsizlik (2.13) halı üçün $(2n+1) \ll n^2$ şəklinə düşür, yəni kvaziklassik yaxınlaşma yalnız çox böyük ($n \gg 1$) kvant ədədlərinə uyğun hallar üçün doğrudur. Bu nəticə yuxarıda baxılan bütün sistemlər üçün düzgündür.

Kvaziklassik yaxınlaşmanın (2.20) şərtini daha əyani şəklə ifadə etmək olar: zərrəciyin orta istilik hərəkət enerjisi $\varepsilon(n) = k_0 T$ enerji spektrinin diskretliyindən çox olduqda onun hərəkəti klassik sayıla bilər. Ölçüləri L olan qutudakı sərbəst zərrəcik (2.13) üçün bu şərtin açıq şəkli

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \ll k_0 T \quad (2.21)$$

kimi olur. Burada T - mütləq temperatur, k_0 - Boltsman sabitidir. (2.21) şərtini aşağıdakı kimi də yazıla bilər

$$L \gg \lambda, \quad (2.22)$$

harada ki, $\lambda = \frac{h}{p}$ zərrəciyin de-Broyl dalğasının uzunluğu,

$p = \sqrt{2mk_0 T}$ orta impulsudur.

Deməli, sərbəst hərəkətin klassik olması üçün onun baş verdiyi fəzanın L xətti ölçüsü zərrəciyin de-Broyl dalğasının uzunluğundan çox-çox böyük olmalıdır.

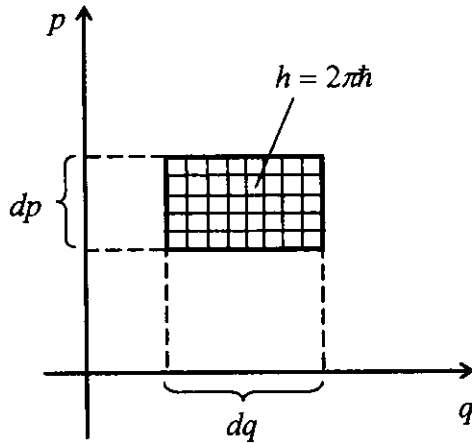
İndi də sistemin mikrohallarının sayı məsələsinə baxaq. Kvant sistemləri üçün enerjinin verilmiş intervallarına düşən mikrohalların sayı həmin intervalda olan kvant hallarının sayına bərabərdir. Kvant hallarını təyin edən kvant ədədləri diskret olduğundan müəyyən enerji intervalına düşən mikrohalların sayı sonludur.

Klassik sistemlər üçün bir mikrohal faza fəzasında bir nöqtənin koordinatları ilə təyin olunduğundan istənilən kiçik faza fəzası "həcm elementinə" formal olaraq "sonsuz" sayda mikrohal uyğun gəlir. Lakin nəzərə alsaq ki, kvant mexanikasına görə bir sərbəstlik dərəcəsinə malik olan zərrəciyin bir kvant halına ikiölçülü faza fəzasında sonlu $h = 2\pi\hbar$ "həcmi" qarşı qoyulur (bax şəkil 1.4), onda ümumi halda $3N$

sərbəstlik dərəcəsinə malik olan sistemin bir kvant halına onun faza fəzasında $(2\pi\hbar)^{3N}$ "həcmi" uyğun gələr. Deməli, $d\Gamma = dqdp$ "həcm elementində" sistemin mikrohallarının sayı

$$dG = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} = \frac{\prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (2.23)$$

olar.



Şəkil 1.4

Qeyd edək ki, faza fəzasının "həcm elementi" ilə sistemin mikrohallarının sayı arasında olan (2.23) əlaqəsini kvaziklassik halda sistemin entropiyasının birqiymətli təyini üçün istifadə edəcəyik (§1.6).

§ 1.3. Klassik sistemlərin statistik təsviri. Paylanma funksiyası. Liuvill teoremi }

Bundan əvvəlki paragrafın başlanğıcında qeyd etdik ki, N zərrəcikdən ibarət klassik sistemin mikrohalını təyin etməkdən ötrü $6N$ sayda (2.1) kəmiyyətini bilmək lazımdır. Bunun üçün həmin sayda tənlikdən ibarət (2.2) sistemini həll etmək tələb olunur. Əgər (2.3) Hamilton funksiyasının açıq şəkli və başlanğıc şərtləri məlum olsa belə, zərrəciklərin N sayının həddən artıq böyük ədəd olduğundan (2.2) sistemini həll etmək çox çətindir və ya praktiki olaraq mümkün deyil. Bundan əlavə hər bir zərrəciyin koordinat və impulsunun istənilən anda məlum olması heç də makroskopik sistemin bütövlükdə xassələri haqqında məlumat vermir. Bu ona görə belədir ki, çoxlu sayda zərrəciklərdən ibarət makroskopik sistemlərdə keyfiyyətə yeni, statistik qanunauyğunluqlar meydana çıxır. Belə qanunauyğunluqlar ehtimal xarakteri daşıyır və dəqiq mexaniki qanunlardan keyfiyyətə fərqlənir. Deməli, makrosistemlərin halını statistik metodlarla təsvir etmək lazımdır. Bu metodların əsasında sistemin mikrohallarını dəqiq deyil, müəyyən ehtimalla təyin etmək durur.

Fərz edək ki, baxdığımız sistem izolə olunmuş çox böyük sistemin (termostatın) kiçik, lakin makroskopik hissəsini təşkil edir. Termostatla qarşılıqlı təsirdə olan sistemin mikrohalları zaman keçdikcə xaotik olaraq dəyişir və biz həmin halların (q, p) koordinatlarını faza fəzasında dəqiq təyin edə bilmirik. Onda məsələni heç olmazsa belə qoymaq olar: hansı ehtimalla sistemin mikrohalları faza fəzasında $(dqdp)$ kiçik həcm elementinə düşər. Həmin ehtimalı təyin etmək üçün xəyalən sistemin mikrohalları üzərində çox uzun T müddətində müşahidə aparaq. Tutaq ki, müşahidə müddətinin dt intervallında sistemin mikrohalları faza fəzasının (q, p) nöqtəsi

ətrafında götürülmüş ($dqdp$) həcm elementində olmuşdur. Onda müşahidə müddətini sonsuz böyütsək

$$\left[\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{dt}{T} \right) = dW \right] \quad (3.1)$$

kəmiyyətini sistemin mikrohallaarına uyğun olan faza nöqtələrinin ($dqdp$) həcm elementinə düşmə ehtimalı kimi qəbul etmək olar.

Ayındır ki, dW ehtimalı ($dqdp$) = $\prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$ həcm elementinin faza fəzasının hansı $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}; p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ nöqtəsi ətrafında götürülməsindən asılıdır və təbiidir ki, dW kəmiyyətinin qiyməti ($dqdp$) həcm elementi ilə düz mütənasib olmalıdır

$$\left\{ dW = \rho(q, p) dqdp \right\} \quad (3.2)$$

$\left\{ \right.$ Mütənasiblik əmsalı $\rho(q, p)$ –sistemin mikrohallaarının faza fəzasının (q, p) nöqtəsi ətrafında vahid həcm elementinə düşmə ehtimalını göstərir və *paylanma funksiyası* adlanır. Həndəsi olaraq $\rho(q, p)$ sistemin mikrohallaarına uyğun olan faza nöqtələrinin faza fəzasının (q, p) nöqtəsi ətrafındakı sıxlığıdır, yəni mikrohallaarın faza fəzasında paylanmasını xarakterizə edir.

Paylanma funksiyasını bilməklə koordinat və impulsdan asılı olan istənilən $L(q, p)$ fiziki kəmiyyətin statistik orta qiymətini hesablaya bilərik

$$\bar{L}_\rho = \int L(q, p) \rho(q, p) dqdp. \quad (3.3)$$

Əslində isə sistemin halı təcrübədə ölçülən makroskopik

kəmiyyətlərlə təyin olunur. Sistemin mikroquruluşunu bilərək təcrübədə ölçülən həmin kəmiyyətləri nəzəri olaraq tapmaq üçün onların zamana görə orta qiymətini

$$\bar{L}_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T L(q(t), p(t)) dt \quad (3.4)$$

hesablamaq lazımdır. Göründüyü kimi, bunun üçün L kəmiyyətinin q və p -dən asılılığını bilməkdən əlavə istənilən anda hər zərəcəyin koordinat və impulsunun, yəni $q = q(t)$ və $p = p(t)$ funksiyalarının açıq şəkli məlum olmalıdır. Bu isə (2.2) tənliklər sisteminin həll olunması deməkdir. Belə məsələnin həlli praktiki olaraq mümkün olmadığından zamana görə \bar{L}_t orta qiymətinin, başqa sözlə, (3.4) inteqralının bilavasitə hesablanması da mümkün deyil. Yaranmış çətinliyi aradan qaldırmaq üçün fərz edilir ki, zamana görə orta qiyməti statistik orta qiymətlə əvəz etmək olar:

$$\left[\bar{L}_t \Rightarrow \bar{L}_\rho \right] \quad (3.5)$$

Bu əvəzetmə *erqodik hipoteza* adlanır və (3.5) şərtini ödəyən sistemlərə isə *erqodik sistemlər* deyilir. Biz bundan sonra yalnız erqodik sistemlərə baxacağıq və statistik orta qiymətdə ρ indeksini atacağıq $\bar{L}_\rho = \bar{L}$.

Statistik (3.3) orta qiymətin hesablanmasının üstünlüyü ondadır ki, bunun üçün L kəmiyyətinin yalnız q və p -dən asılılığını bilmək kifayətdir, yəni q və p -nin t -dən asılılığını bilmək lazım deyil. $L(q, p)$ funksiyasının açıq şəkli isə müxtəlif sistemlər üçün klassik mexanikadan tapılmalıdır. Xüsusi halda L sistemin hamilton funksiyası $E(q, p)$ ola bilər. Lakin, (3.3)-dən göründüyü kimi \bar{L} -ni tapmaq üçün klassik

mexanikadan məlum olan $L(q, p)$ -dən başqa $\rho(q, p)$ -paylanma funksiyasını da bilmək lazımdır. Bu funksiyanın tapılması isə statistik fizikanın əsas məsələsidir. Elə paylanma funksiyası tapmaq lazımdır ki, onun vasitəsi ilə hesablanmış statistik orta qiymət zamana görə orta qiymətlə üst-üstə düşsün, yəni (3.5) şərti ödənsin. Paylanma funksiyasının açıq şəklini yazmaq üçün onun xassələrini nəzərdən keçirək.

1. Paylanma funksiyası *normallaşma şərtini* ödəməlidir. Aydındır ki, (3.2) bərabərliyini bütün faza fəzası üzrə inteqrallasaq normallaşma şərtini

$$\int \rho(q, p) dq dp = 1 \quad (3.6)$$

alırıq, çünki sistemin mikrohalının faza fəzasının hər hansı bir nöqtəsinə düşməsi hadisəsi gerçəkdir.

2. Paylanma funksiyasının ikinci xassəsini müəyyənləşdirmək üçün sistemlərin statistik müstəqillik (statistik asılı olmamaq) anlayışını daxil edək. Tutaq ki, öyrəndiyimiz sistem ölçüləri kifayət qədər böyük olan iki makroskopik altsistemdən ibarətdir. Aydındır ki, bu altsistemlərin qarşılıqlı təsirində əsasən sərhəddə yerləşən zərrəciklər iştirak edir, hansıların ki sayı altsistemi təşkil edən zərrəciklərin ümumi sayından çox azdır. Ona görə də relaksasiya müddətindən az vaxt ərzində bu sistemlərə müstəqil sistemlər kimi baxmaq olar, yəni altsistemlərin birinin halında olan dəyişikliklər başqasının halına təsir etmir. Bu şərti ödəyən sistemlərə *statistik müstəqil* (asılı olmayan) sistemlər deyilir.

Baxdığımız altsistemlərin faza fəzasında həcm elementini, uyğun olaraq, $dq^{(1)} dp^{(1)}$ və $dq^{(2)} dp^{(2)}$ ilə işarə edək. Onda altsistemlərin mikrohallarının bu həcm elementinə düşmə ehtimalları

$$dW^{(1)} = \rho_1 dq^{(1)} dp^{(1)}; \quad dW^{(2)} = \rho_2 dq^{(2)} dp^{(2)} \quad (3.7)$$

olar. Burada uyğun paylanma funksiyaları ρ_1 birinci altsistemdəki zərrəciklərin koordinat və impulsundan, ρ_2 isə ikinci altsistemin zərrəciklərinin koordinat və impulslarından asılıdır.

Statistik müstəqillik riyazi olaraq o deməkdir ki, altsistemlərdən ibarət mürəkkəb sistemin mikrohalının $dqdp = dq^{(1)}dp^{(1)} \cdot dq^{(2)}dp^{(2)}$ həcm elementinə düşmə ehtimalı $dW = \rho dqdp$ hər bir sistemin mikrohalarının $dq^{(1)}dp^{(1)}$ və $dq^{(2)}dp^{(2)}$ həcm elementlərinə düşmə ehtimallarının hasilinə bərabərdir.

Açıq şəkildə

$$\rho dqdp = \rho_1 dq^{(1)}dp^{(1)} \cdot \rho_2 dq^{(2)}dp^{(2)} \quad (3.8)$$

və ya

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2. \quad (3.9)$$

Ümumi halda, əgər sistem çoxlu n_0 sayda altsistemdən ibarət olsa, (3.9) bərabərliyini

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \dots \cdot \rho_{n_0} = \prod_{\alpha=1}^{n_0} \rho_{\alpha} \quad (3.10)$$

şəklində yazmaq olar.

Deməli, mürəkkəb sistemin paylanma funksiyası, onu təşkil edən statistik müstəqil altsistemlərin paylanma funksiyalarının hasilinə bərabərdir. Bunun tərsini də söyləmək olar: Sistemin paylanma funksiyası altsistemlərin paylanma funksiyalarının hasilinə parçalanırsa, bu altsistemlər statistik müstəqil sistemlərdir.

Aldığımız (3.10) bərabərliyinin hər tərəfini loqarifmalaşdıraraq paylanma funksiyasının ikinci, çox mühüm, xassəsini

$$\ln \rho = \sum_{\alpha=1}^{n_0} \ln \rho_{\alpha} \quad (3.11)$$

alarıq: mürekkəb sistemin paylanma funksiyasının loqarifmi onu təşkil edən altsistemlərin paylanma funksiyalarının loqarifmlərinin cəminə bərabərdir, başqa sözlə, sistemin paylanma funksiyasının loqarifmi additiv kəmiyyətdir.

3. *Liuvill teoremi*. Paylanma funksiyasının üçüncü təsəsi həmin teoremdən çıxır: *paylanma funksiyası faza trayektoriyası boyunca sabitdir* $\rho(q, p) = \text{const}$. Bu Liuvill teoreminin təriflərindən biridir. Teoremin isbatı üçün verilmiş altsistem üzərində xəyalən uzun müddət müşahidə apararaq. Tutaq ki, bir-birindən eyni zaman intervalı ilə fərqlənən $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ anlarında altsistemin mikrohallaarına faza fəzasında $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ faza nöqtələri uyğun gəlir.

İndi isə fərz edək ki, baxdığımız altsistemin müxtəlif anlardakı mikrohallaarına uyğun olan $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$ faza nöqtələri eyni t anında n sayda altsistemlər çoxluğunun faza nöqtələridir. Aydınır ki, bu qayda ilə təşkil olunmuş altsistemlər çoxluğu identik (eyni hamilton funksiyasına malik) altsistemlərdən ibarətdir və Gibbsin statistik ansamblı adlanır. Ansambl daxil olan altsistemlərin sayı n çox böyük, limit halında sonsuz $n \rightarrow \infty$ olmalıdır.

Statistik ansamblın t anındakı mikrohalı, yəni A_1, A_2, \dots, A_n faza nöqtələr çoxluğu zaman dəyişdikcə t' anında yeni mikrohala uyğun olan A'_1, A'_2, \dots, A'_n faza nöqtələr çoxluğuna keçir:

$$(A_1, A_2, \dots, A_n)_t \Rightarrow (A'_1, A'_2, \dots, A'_n)_{t'} \quad (3.12)$$

Əgər Δn sayda faza nöqtələri $\Delta \Gamma$ faza fəzası həcm elementini tutursa, onda paylanma funksiyasının tərifinə görə

$$\Delta n = \rho(q, p, t) \Delta \Gamma \quad (3.13)$$

kimi yazıla bilər.

Verilmiş ansambl üçün faza nöqtələri yox olmur və yeni-
si yaranmır. Ona görə də paylanma funksiyası $\rho(q, p, t)$ faza
fəzasında (Γ -fəzasında) kəsilməzlik tənliyini ödəməlidir.
6N ölçülü Γ -fəzasında kəsilməzlik tənliyini yazmaq üçün
adi üçölçülü fəzada həmin tənliyi yada salaq:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.14)$$

Burada $\rho(x, y, z, t)$ və $\mathbf{v}(x, y, z, t)$ —uyğun olaraq maddənin
 t anında (x, y, z) nöqtəsindəki sıxlığı və axın sürətidir. (3.14)
tənliyi əslində selt mühit üçün maddənin saxlanması
qanunudur və aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \text{grad} \rho + \rho \text{div} \mathbf{v} = 0 \quad (3.15)$$

Birinci iki həddin ρ funksiyasının zamana görə tam
törəməsi olduğunu nəzərə etsək (3.15)

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div} \mathbf{v} = 0 \quad (3.16)$$

şəklinə düşər.

Kəsilməzlik tənliyinin (3.16) şəklini 6N ölçülü faza
fəzası üçün yazmaq:

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} + \rho \text{Div} V = 0 \quad (3.17)$$

Burada V -6N ölçülü faza fəzasında komponentləri
 $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}; \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}$ olan "sürət" vektorudur, $\frac{d\rho}{dt}$ - faza
nöqtələrinin (q, p) nöqtəsi ətrafındakı sıxlığının dəyişmə
sürətidir. $\text{Div} V$ —törəmələri $\partial/\partial q_i$ və $\partial/\partial p_i$ olan 6N ölçülü

$$\text{Div}V = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial q_i}{\partial q_i} + \frac{\partial p_i}{\partial p_i} \right) \quad (3.18)$$

divergensiya simvoludur.

Hamiltonun (2.2) kanonik tənliklərini nəzərə alsaq

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0 \quad (3.19)$$

olar. Beləliklə, $6N$ ölçülü faza fəzasında

$$\text{Div}V = 0 \quad (3.20)$$

alırıq. Nəticədə, (3.17) və (3.20)-dən görünür ki, paylanma funksiyasının tam törəməsi sıfırdır:

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} = 0, \quad (3.21)$$

yəni ρ sabitdir:

$$\rho(q, p, t) = \text{const} . \quad (3.22)$$

Bu xassəni isbat etmək üçün biz faza trayektoriyasını təyin edən (2.2) hərəkət tənliyindən istifadə etdiyimizdən Liuvill teoremini, uyğun olaraq paylanma funksiyasının üçüncü xassəsini belə ifadə edə bilərik: *faza trayektoriyası boyunca paylanma funksiyası zamandan asılı deyil*. Qeyd edək ki, $\rho(q, p)$ sabit qalır, baxmayaraq ki, zərrəciklərin koordinat $q(t)$ və impulsu $p(t)$ zamandan asılıdır və onların dəyişməsi (2.2) hərəkət tənliyinin (2.5) həlləri ilə verilir.

Bundan başqa Liuvill teoreminin daha bir ekvivalent tərifini vermək olar. İkinci ekvivalent tərif (3.13) ifadəsindən və (3.22) tənliyindən çıxır: ansamblın verilmiş hissəsi üçün ($\Delta n = \text{const}$) (3.13) və (3.22)-dən görüldüyü kimi, onun faza

nöqtələrinin tutduğu faza fəzasının həcm elementi $\Delta\Gamma = \text{const}$, yəni zamandan asılı deyil.

Beləliklə, Liuvill teoreminin (3.22) ifadəsinə ekvivalent olaraq yazıla bilər:

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma', \quad (3.23)$$

haradakı $\Delta\Gamma$ və $\Delta\Gamma'$, uyğun olaraq, ansamblın verilmiş alt-sistemlər çoxluğunun faza nöqtələrinin t və t' anlarında faza fəzasında tutduğu həcm elementləridir.

Paylanma funksiyasının yuxarıda göstərilən xassələrindən çıxan ümumi nəticəyə baxaq. Fiziki kəmiyyətlərin statistik orta qiymətini hesablamaq üçün, (3.3) düsturundan görüldüyü kimi, iki funksiyayı bilmək lazımdır. Bunlardan birini, yəni $L(q, p)$ -in açıq şəklini klassik mexanika verməlidir. Paylanma funksiyası $\rho(q, p)$ isə statistik fizikada tapılmalıdır. Aydındır ki, $L(q, p)$ kimi $\rho(q, p)$ funksiyasında bütün sistemlər üçün eyni olan universal şəklini tapmaq mümkün deyil. Lakin paylanma funksiyasının yuxarıda göstərilmiş xassələrindən istifadə edərək onun bütün sistemlər üçün eyni olan ümumi asılılıqlarını müəyyən etmək olar. Paylanma funksiyasının Liuvill teoremindən çıxan (3.22) xassəsindən görünür ki, koordinat q və impuls p zamandan asılı olduğuna baxmayaraq $\rho(q, p)$ zamandan asılı deyil. Bu o deməkdir ki, ρ funksiyası q və p -dən sistemin mexaniki invariantları $I(q, p)$ vasitəsi ilə asılı olmalıdır, yəni

$$\rho(q, p) = \rho(I(q, p)). \quad (3.24)$$

Klassik mexanikadan məlumdur ki, sistemin yeddi invariantı var: sistemin tam daxili enerjisi $E(q, p)$, sistemin bütövlükdə P impulsunun P_x, P_y, P_z və M impuls momentinin M_x, M_y, M_z komponentləri. Qeyd edək ki, hesablama koor-

dinat sistemini cisimlə elə bağlamaq olar ki, həmin sistemdə P və M sıfır olsun. Onda paylanma funksiyası q və p – dən yalnız tam daxili enerji $E(q, p)$ vasitəsi ilə asılı olacaqdır:

$$\rho(q, p) = \rho(E(q, p)). \quad (3.25)$$

Paylanma funksiyasının bu cür asılılığı sistemin tam daxili enerjisinin statistik fizikada müstəsna rolu olduğunu göstərir. $\rho(q, p)$ funksiyasının (3.25) xassəsi onun ən ümumi və fundamental xassəsidir: *paylanma funksiyası yalnız sistemin tam daxili enerjisi $E(q, p)$ -dən asılıdır*. Bu asılılığın açıq şəkli necədir? Bu sualın ümumi halda istənilən sistem üçün universal cavabı yoxdur. Odur ki, konkret sistemlərə baxaq.

Fərz edək ki, baxdığımız sistem bir neçə sistemdən ibarətdir. Onda enerjinin (1.2) və $\ln \rho$ -nun (3.11) additivlik xassələrini nəzərə alsaq α -nömrəli ixtiyari altsistemin paylanma funksiyasının loqarifmi onun E_α enerjisindən

$$\ln \rho_\alpha = A_\alpha + \beta E_\alpha(q, p) \quad (3.26)$$

şəklində asılı olar. Burada A_α və β müəyyən şərtlərdən tapılan sabitlərdir. Aydındır ki, (3.26)-da β əmsalı altsistemin nömrəsindən asılı olmayıb bütün altsistemlər üçün eyni olmalıdır. Yalnız belə olduqda tam sistem üçün $\ln \rho(q, p)$ və uyğun olaraq $\rho(q, p)$ (3.25) şərtini ödəyər: yəni $\rho(q, p)$ yalnız sistemin tam enerjisi $E = \sum_\alpha E_\alpha$ – dan asılı olar.

Qeyd edək ki, termostatda olan sistem üçün paylanma funksiyası – Gibbsin kanonik paylanmasının (bax fəsil 4) enerjiden asılılığı məhz (3.26) və ya

$$\rho_\alpha = e^{A_\alpha + \beta E_\alpha} \quad (3.27)$$

şəklindədir.

§ 1.4. Mikrokanonik paylanma. Statistik fizikanın əsas postulatı

Mikrokanonik paylanma tam izolə olunmuş sistemlərə aiddir. Belə sistem ətraf mühitlə heç bir qarşılıqlı təsirdə olmadığından ($\Delta A = 0$, $\Delta Q = 0$, $\Delta N = 0$) onun enerjisi $E_0 = \text{const}$ fiksə olunmuşdur, yəni sistem hansı mikrohalda olursa olsun, onun tam daxili enerjisi eyni olmalıdır:

$$E(q, p) = E_0. \quad (4.1)$$

Bu şərti (tənliyi) ödəyən mikrohallara *mümkün ola bilən hallar* deyilir. Abstrakt faza fəzasında (4.1) tənliyi müəyyən bir "hipersəthin" tənliyidir. Bu səth üzərində olan faza nöqtələrinə uyğun gələn mikrohalların hamısının enerjisi eyni olub $E_0 = \text{const}$ bərabərdir. Ona görə də bu "hipersəthə" *izo-energetik səth* deyilir. Aydın ki, sistem bu səthdən kənarında $E(q, p) \neq E_0$ olan faza nöqtələrinə uyğun mikrohallarda ola bilməz. Bu hallar *mümkün olmayan mikrohallar* adlanır.

Termodinamik tarazlıqda olan izolə olunmuş klassik sistemlər üçün paylanma funksiyasının açıq şəkli *statistik fizikanın postulatı* əsasında yazılır.

Bu postulata görə *izolə olunmuş sistem tarazlıq halında-dırsa onun mümkün ola bilən mikrohalların hər birində olma ehtimalı eynidir*, yəni mümkün ola bilən halların heç birinə üstünlük vermək olmaz.

Riyazi olaraq bu postulatı

$$\rho(q, p) = \begin{cases} C = \text{const}, & E(q, p) = E_0 \text{ olduqda} \\ 0, & E(q, p) \neq E_0 \text{ olduqda} \end{cases} \quad (4.2)$$

kimi yazmaq olar. Paylanma funksiyası üçün (4.2) yazılışını aşağıdakı şəkildə ifadə etmək olar:

$$\rho(q, p) = C \delta(E(q, p) - E_0). \quad (4.3)$$

Bu paylanma funksiyası *mikrokanonik paylanma* adlanır, C sabiti isə paylanma funksiyasının (3.6) normallaşma şərtindən tapılır:

$$\int \rho(q, p) dq dp = C \int \delta(E(q, p) - E_0) dq dp = 1. \quad (4.4)$$

Yada salaq ki, (4.3) paylanma funksiyasına daxil olan δ - funksiyanın aşağıdakı xassələri var:

1. $\int \delta(x - a) dx = 1,$
2. $\int f(x) \delta(x - a) dx = f(a),$ (4.5)
3. $\int f(x) \delta[\varphi(x)] dx = \sum_s \frac{f(x_s)}{|\varphi'(x_s)|}$

haradakı a - ixtiyari sabit, x_s isə $\varphi(x_s) = 0$ tənliyinin kökləridir. δ - funksiyanın (4.5) xassələrinin ikincisindən istifadə etmək üçün (4.4)- də $dq dp \equiv d\Gamma$ -yə görə inteqraldan dE -yə görə inteqrala keçək. Onda

$$C \int \delta(E(q, p) - E_0) dq dp = C \int \delta(E(q, p) - E_0) \frac{d\Gamma}{dE} dE = 1$$

alırıq. Buradan normallaşdırıcı sabit

$$C = \frac{1}{\left(\frac{d\Gamma}{dE}\right)_{E=E_0}} = \frac{1}{\Omega(E_0)}. \quad (4.6)$$

olar.

Buradan görünür ki, $\Omega(E_0) = (d\Gamma/dE)_{E=E_0}$ kəmiyyəti $E(q, p) = E_0$ izoenergetik hipersəth ətrafında görülmüş və biri birindən enerji vahidi qədər fərqlənən iki hipersəth arasında olan faza fəzası həcminə bərabərdir.

Nəticədə izole olunmuş klassik sistemin paylanma funksiyası - *mikrokanonik paylanma*

$$\left\{ \rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E_0)} \delta(E(q, p) - E_0) \right\} \text{ klassik sistem, (4.7)}$$

şəklinə düşər. Mikrokanonik paylanma sxematik olaraq şəkil 1.5-də verilmişdir.

Qeyd edək ki, (4.7) paylanma funksiyası statistik fizikanın yuxarıda göstərilən əsas postulatının riyazi ifadəsidir. Bu postulatın düzgünlüyü ondan çıxan, yəni (4.7) funksiyası vasitəsi ilə alınmış nəticələrin təcrübə ilə tam uyğun olması ilə isbat edilir.

Mikrokanonik paylanmanın köməyi ilə izolə olunmuş sistemin yalnız enerjisinin funksiyası olan ixtiyari $L(q, p) = L(E(q, p))$ kəmiyyətinin orta qiymətini hesablamaq olar:

$$\bar{L} = \int L(E(q, p)) \frac{1}{\Omega(E_0)} \delta(E(q, p) - E_0) dq dp. \quad (4.8)$$

Burada

$$dq dp = d\Gamma = \frac{d\Gamma}{dE} dE \quad (4.9)$$

vasitəsi ilə enerjiyə görə inteqralla keçsək və (4.6)-dan istifadə etsək, orta qiymət üçün alarıq

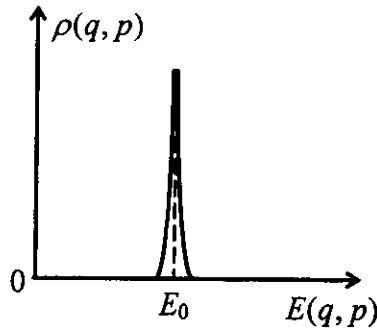
$$\bar{L} = L(E_0). \quad (4.10)$$

Xüsusi halda

$L(E(q, p)) = E(q, p)$ olarsa,

$$\overline{E(q, p)} = E_0 \quad (4.12)$$

olar.



Şəkil 1.5

§ 1.5. Kvant sistemlərinin statistik təsviri. Statistik matritsa. Liuvill tənliyi

Fərz edək ki, baxdığımız makroskopik sistemi təşkil edən zərrəciklərin hərəkəti kvant xarakteri daşıyır. Zərrəciklərin sayı həddən artıq olduqda belə makroskopik sistemlərin öyrənilməsi təmiz kvant mexanikası əsasında, klassik sistemlərdə olduğu kimi, praktiki olaraq mümkün deyil. Doğrudan da yada salsaq ki, $3N$ sayda dəyişənli Ψ_n dalğa funksiyasının (2.7) tənliyindən tapıb və onun vasitəsi ilə istənilən L fiziki kəmiyyətin kvantmexaniki orta qiymətinin, \bar{L} -nin hesablanması nə qədər çətin, demək olar ki, mümkünsüzdür, onda bu deyilən aydın olar.

Bundan əlavə makroskopik sistemin bir xüsusiyyəti də məsələni prinsiplial olaraq çətinləşdirir. Bu da ondan ibarətdir ki, makroskopik sistem təmiz kvant halında yəni müəyyən stasionar halda ola bilməz, çünki onun enerji spektri demək olar ki, kəsilməzdir. Bunu izah etmək üçün sadə bir makroskopik sistemə, V həcmi tutan N zərrəcikdən ibarət olan ideal qaza baxaq. Qazın hər zərrəciyinin enerji spektri (2.13) ifadəsi ilə təyin olunur və görüldüyü kimi diskretdir. Lakin qazın bütövlükdə enerjisi (2.9)-la verildiyindən və *hər zərrəcik çoxlu sayda müxtəlif mümkün ola bilən enerjiyə malik ola bildiyindən sistemin spektrində enerjinin istənilən qiyməti ola bilər*, yəni enerjinin mümkün ola bilən səviyyələri bir-birinə sonsuz yaxın olar.

Təbiətdə ideal tam izolə olunmuş sistem yoxdur. Hər bir sistem ətrafda olan başqa sistemlərlə az da olsa qarşılıqlı təsirdə olduğundan, qarşılıqlı təsir enerjisi spektrdə iki qonşu enerji səviyyələri arasındakı məsafədən çox olur və buna görə də makroskopik sistemin müəyyən stasionar halı mümkün deyil. Bu səbəbdən makroskopik sistem təmiz kvant halında deyil

"qarışıq" halda olur. (Kvant mexanikasına görə "qarışıq" halda makroskopik sistemin halı stasionar dalğa funksiyası ilə deyil *sıxlıq matritsası* ilə təsvir olunur. Statistik fizikada bu *statistik matritsa* adlanır.)

Makroskopik sistemin stasionar halda ola bilməməsinin bir əsas səbəbi də kvant mexanikasında olan enerjinin qeyri-müəyyənlik prinsipindən çıxır. Doğrudanda enerjinin qeyri-müəyyənliyi

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t} \quad (5.1)$$

iki enerji səviyyəsi arasındakı məsafədən kiçik olması, yəni $\Delta E \ll (E_{n+1} - E_n)$ olması üçün enerjinin ölçülmə müddəti Δt sonsuz böyük olmalıdır. Real halda isə Δt sonludur. Deməli real makroskopik sistemlərin enerjisinin ΔE qeyri-müəyyənliyi intervalına çoxlu sayda enerji səviyyələri düşür, ona görə də sistemin hansı stasionar halda olması müəyyən deyil.

Deməli, makroskopik sistemin təmiz kvantmexaniki üsulla öyrənilməsi prinsipcə mümkün deyil. Ona görə də məsələni statistik yolla həll etmək lazımdır. Bunun üçün aşağıdakı kimi mülahizə yürüdək: böyük qapalı sistemin bir hissəsi olan altsistemə baxaq. Fərz edək ki, altsistem böyük sistemin onu əhatə edən hissəsi ilə heç bir qarşılıqlı təsirdə deyil. Onda bu altsistemin "stasionar halları" anlayışını daxil etmək olar. Altsistemin bu hallarına uyğun dalğa funksiyasını $\psi_n(q)$ ilə işarə edək. Burada q altsistemi təşkil edən zərrəciklərin koordinatları, n onun stasionar halını xarakterizə edən kvant ədədlərinin toplusudur; bu halın enerjisi isə E_n olsun.

Tutaq ki, altsistemin halı verilmiş anda $\Psi(t)$ dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Həmin hal funksiyasını tam orta normal funksiyalar sistemi olan $\psi_n(q)$ üzrə sıra şəklində yaza

bilərik

$$\Psi(t) = \sum_n C_n \psi_n(q) , \quad (5.2)$$

burada C_n əmsalları

$$C_n \sim \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) \quad (5.3)$$

şəklində zamandan asılı olub

$$\sum_n |C_n|^2 = 1 \quad (5.4)$$

normallaşma şərtini ödəyir.

Onda \hat{L} operatoruna uyğun olan L fiziki kəmiyyətinin orta qiymətini

$$\bar{L} = \int \Psi^* \hat{L} \Psi dq \quad (5.5)$$

kimi hesablamaq olar.

(5.2) ayrılışından istifadə etsək \bar{L} üçün

$$\bar{L} = \sum_{nm} C_n^* C_m L_{nm} \quad (5.6)$$

alırıq, harada ki,

$$L_{nm} = \int \psi_n^*(q) \hat{L} \psi_m(q) dq \quad (5.7)$$

\hat{L} operatoruna uyğun L kəmiyyətinin matritsa elementidir.

$$C_n^* C_m \Rightarrow W_{mn} \quad (5.8)$$

kimi işarə qəbul etsək orta qiymət üçün

$$\bar{L} = \sum_{mn} W_{mn} L_{nm} \quad (5.9)$$

düsturunu alırıq.

W_{mn} kəmiyyətlər toplusu *statistik matritsa* adlanır. Bu matritsaya uyğun statistik operatoru \hat{W} kimi işarə etsək, orta qiymət üçün (5.9) düsturunu

$$\bar{L} = \sum_n (\hat{W}\hat{L})_{nn} \quad (5.10)$$

şəklində də yazı bilərik.

Statistik matritsanın diaqonal elementləri $W_{nn} \equiv W_n$ sistemin uyğun n - halında olma ehtimalını göstərir. Ona görə də W_n kvant statistikasında klassik statistikada olan paylanma funksiyası $\rho(q, p)$ -ni əvəz edir

$$\rho(q, p) \Rightarrow W_n \quad (5.11)$$

və klassik sistemlər üçün olan (3.6) normallaşma şərtini isə, (5.4)-ə uyğun olaraq

$$\sum_n W_n = 1 \quad (5.12)$$

şərti əvəz edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, klassik sistemlər üçün paylanma funksiyası $\rho(q, p)$ sistemi təşkil edən zərrəciklərin koordinat və impulslarının hansı qiymət alma ehtimalını, yəni mikroskopik halın fəzasında hansı nöqtəyə düşmə ehtimalını verir. W_n isə sistemin kvant ədədləri toplusu n , enerjisi E_n olan mikrohalda olma ehtimalını təyin edir.

Klassik statistikada paylanma funksiyası $\rho(q, p)$ Liuvill teoremindən çıxan (3.22) xassəyə malikdir: paylanma funksiyası hərəkət inteqralıdır ona görə də yalnız (3.24) invariantlardan asılıdır. Kvant statistikasında statistik matritsa W_{nm} üçün də Liuvill teoreminə oxşar teorem isbat etmək olar. Bunun

üçün (5.3) asılılığını istifadə edərək statistik matrisanın zamana görə törəməsini yazmaq. Onda

burada başlayır.
$$\frac{\partial}{\partial t}(C_n^* C_m) = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)C_n^* C_m \quad (5.13)$$

və ya (5.8) əvəzləməsinə uyğun olaraq

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{mn} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)W_{mn} \quad (5.14)$$

alırıq. Bu tənliyin sağ tərəfini aşağıdakı şəkildə

$$(E_n - E_m)W_{mn} = \sum_k (W_{mk} \mathcal{H}_{kn} - \mathcal{H}_{mk} W_{kn}) \quad (5.15)$$

yaza bilərik. Burada \mathcal{H}_{mn} - sistemin Hamilton H operatorunun matrisa elementidir. Seçdiyimiz enerji ifadəsində \mathcal{H}_{mn} diaqonal matrisadır.

$$\mathcal{H}_{mn} = E_n \delta_{mn} \quad (5.16)$$

olduğunu nəzərə etsək (5.15) yazılış aydın olar.

Onda (5.14) tənliyi

$$\frac{\partial}{\partial t} W_{mn} = \frac{i}{\hbar} \sum_k (W_{mk} \mathcal{H}_{kn} - \mathcal{H}_{mk} W_{kn}) \quad (5.17)$$

şəklinə düşür. Statistik matrisaya uyğun olaraq \hat{W} operatoru üçün (5.17)-dən

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{W} = \frac{i}{\hbar} (\hat{W} \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{W}) \right] \quad (5.18)$$

alırıq. Bu tənlik *Liuvill tənliyi* adlanır.

Liuvill tənliyindən alınır ki, statistik matrisanın zamana görə xüsusi törəməsinin sıfıra bərabər olması, yeni stasionarlıq $\partial \hat{W} / \partial t = 0$ şərtinin ödənməsi üçün \hat{W} operatoru sistemin

Hamilton operatoru $\hat{\mathcal{H}}$ -la kommutasiya etməlidir:

$$\hat{W}\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{W} = 0. \quad (5.19)$$

Sistemin Hamilton operatoru ilə kommutativ olan, yəni (5.19) şərtini ödəyən operatora uyğun kəmiyyətlər saxlanıldığından deyə bilərik: *statistik matritsa saxlanılan kəmiyyətdir.*

Bu nəticə klassik statistikada olan (3.22) Liuvill teoreminin kvant statistikasındakı analoqudur.

Enerji təsvirində statistik matritsanın daha bir xassəsi meydana çıxır. Bu təsvirdə yazılmış Liuvill tənliyi (5.14)-dən görünür ki, stasionarlıq şərtinin ($\partial W_{mn}/\partial t = 0$) ödənməsi üçün, yəni

$$(E_n - E_m)W_{mn} = 0 \quad (5.20)$$

olması üçün W_{mn} diaqonal matritsa

$$W_{mn} = W_n \delta_{mn} \quad (5.21)$$

olmalıdır.

Statistik matritsanın (5.21) xassəsini nəzərə alsaq orta qiymət üçün (5.9) düsturu

$$\bar{L} = \sum_n W_n L_{nn} \quad (5.22)$$

şəklinə düşər.

Göründüyü kimi, istənilən L kəmiyyətinin orta qiymətini hesablamaq üçün W_n -paylanma funksiyasını və yalnız L_{nn} diaqonal matritsa elementlərini bilmək kifayətdir. Konkret halda L_{nn} kvant mexanikasında tapılmalıdır. W_n funksiyasının açıq şəklinin müəyyən edilməsi isə kvant statistikasının işidir. Təbiidir ki, W_n üçün bütün sistemlərə tətbiq oluna bilən universal bir ifadə mövcud deyil. Lakin kvant statistikasında da Liuvill teoremi mövcud olduğundan W_n saxlanan kəmiyyətdir.

Bu o deməkdir ki, W_n paylanma funksiyasının n - kvant ədədləri toplusundan asılılığı yalnız saxlanan kəmiyyət olan E_n enerji vasitəsi ilədir:

$$W_n = W(E_n) \quad (5.23)$$

Bu xəssə klassik statistikada paylanma funksiyası üçün olan (4.2) xəssəsinin analoqudur.

$W(E_n)$ funksiyasının açıq şəkli baxılan sistemin növündən asılıdır. Fərz edək ki, enerjisi $E = E_n$ olan baxdığımız izole olunmuş sistem bir neçə statistik asılı olmayan altsistemlərdən ibarətdir. İxtiyari α -nömrəli altsistemin enerjisi E_{n_α} olarsa tam sistemin enerjisi

$$E_n = \sum_{\alpha} E_{n_\alpha} \quad (5.24)$$

olar. Burada n_α , nömrəsi α olan altsistemin halını təyin edən kvant ədədlərinin, n isə bütövlükdə sistemin kvant ədədlərinin toplusudur:

$$n \Rightarrow n_1, n_2, \dots, n_\alpha, \dots$$

Altsistemlər statistik asılı olmadıqlarından paylanma funksiyası W_n , klassik statistikada $\rho(q, p)$ -nın (3.11) xəssəsinə malik olmalıdır:

$$\ln W_n = \sum_{\alpha} \ln W_{n_\alpha} \quad (5.25)$$

yəni paylanma funksiyasının loqarifmi additiv kəmiyyətdir. Burada $W_{n_\alpha} \equiv W(E_{n_\alpha})$ nömrəsi α olan altsistemin E_{n_α} enerjisindən asılılığını

$$\ln W(E_{n_\alpha}) = A_\alpha + \beta E_{n_\alpha} \quad (5.26)$$

şeklində yaza bilərik. Burada A_α altsistemin nömrəsindən asılı olan və normallaşma şərtindən tapılan sabitdir. β isə altsistemin nömrəsindən asılı olmamalıdır, çünki yalnız bu halda (5.25) və (5.24) şərtləri eyni zamanda ödənilir.

Qeyd edək ki, termostatda olan sistem üçün Gibbsin kanonik paylanma funksiyasının enerjiden asılılığı məhz (5.26) şəklindədir.

İndi isə enerjisi $E = E_0 = const$ olan izolə olunmuş kvant sistemləri üçün mikrokanonik paylanmanı yazaq. Bu paraqrafın əvvəlində qeyd etdiyimiz kimi makroskopik sistemin enerji spektri, demək olar ki, kəsilməzdir. Belə spektrdə E enerjisi ətrafında götürülmüş sonsuz kiçik dE intervalına düşən kvant hallarının sayını dG ilə işarə edək.

Əgər tam izolə olunmuş sistemin bir neçə altsistemlərdən ibarət olduğunu fərz etsək, onda aydındır ki,

$$dG = \prod_{\alpha} dG_{\alpha} \quad (5.27)$$

olar. Burada dG_{α} , nömrəsi α olan altsistemin E_{α} enerji ətrafında götürülmüş kiçik dE_{α} intervalına düşən kvant hallarının sayıdır.

Qeyd edək ki, (5.27) bərabərliyi klassik halda olan

$$d\Gamma = \prod_{\alpha} d\Gamma_{\alpha} \quad (5.28)$$

münasibətinə uyğundur: böyük sistemin faza fəzasının həcm elementi altsistemlərin faza fəzasının həcm elementlərinin hasilinə bərabərdir.

İzolə olunmuş sistemin dE intervalına düşən dG sayılı kvant hallarına *mümkün ola bilən hallar* kimi baxmaq olar. Statistik fizikanın əsas postulatına görə bu mümkün ola bilən mikrohallaarın hər birində sistemin olma ehtimalı eynidir, yəni

bu halların heç birinə üstünlük vermək olmaz. Digər tərəfdən sistemin dG hallarından hər hansı birində olma dW ehtimalı dG sayına mütənasib olmalıdır. Onda

$$\left[dW = \text{const } \delta(E - E_0) \prod_{\alpha} dG_{\alpha} \right] \text{ nəticədir} \quad (5.29)$$

yaza bilərik. Bu kvant sistemləri üçün *mikrokanonik* paylanmadır. Burada $\delta(E - E_0)$ funksiyası sistemin izole olunmasını göstərir,

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \quad (5.30)$$

isə sistemin tam enerjisidir.

§1.6. Entropiya və statistik çəki

Termodinamika və statistik fizikanın ən əsas anlayışlarından biri olan *entropiya* anlayışı ilə tanış olaq. Entropiya da enerji kimi sistemin hal funksiyasıdır, yəni sistemin makroskopik halını təyin edir.

Əvvəlcə sistemin entropiyası ilə sıx bağlı olan statistik çəki anlayışına baxaq. Bunun üçün fərz edək ki, baxdığımız qapalı sistem kvant sistemidir və o, termodinamik tarazlıq halındadır. Bu sistemi çoxlu sayda altsistemlərə bölək. Altsistemlərdən hər hansı birinin mikrohalını təyin edən kvant ədədlərinin toplusunu n , enerjisini E_n və həmin mikrohalda olma ehtimalını $W_n = W(E_n)$ -lə işarə edək. İndi isə mikrohallara görə $W(E_n)$ paylanmadan enerjiyə görə $w(E)$ paylanmaya keçək. Makroskopik sistemin enerji spektri, demək olar ki, kəsilməzdir, yəni istənilən qədər kiçik intervala çoxlu sayda enerji səviyyələri, uyğun olaraq, kvant halları düşür. Belə sıx enerji

spektrində altsistemin enerjisinin E ətrafında götürülmüş dE intervalında olma $w(E)dE$ ehtimalını tapmaq üçün $W(E)$ funksiyasını dE intervalına düşən kvant hallarının (mikrohallarının) sayına vurmaq lazımdır. Bu halların sayının

$$dG(E) = \frac{dG(E)}{dE} dE = g(E)dE \quad (6.1)$$

olduğunu nəzərə alsaq, enerjiyə görə paylanma funksiyası

$$w(E) = g(E)W(E) \quad (6.2)$$

olar. Burada

$$g(E) = \frac{dG(E)}{dE} \quad (6.3)$$

kvant hallarının sıxlıq funksiyası, yəni E ətrafında götürülmüş vahid enerji intervalına düşən kvant hallarının sayı, $G(E)$ isə enerjisi E və E -dən aşağı olan bütün halların ümumi sayıdır.

$w(E)$ paylanma funksiyasının açıq şəklini bilməsək də, onu deyə bilərik ki, termodinamik tarazlıq halında olan alt-sistem çox vaxt enerjinin orta \bar{E} qiymətinə və onun yaxın ətrafına uyğun hallarda olmalıdır. Odur ki, enerjiyə görə paylanma funksiyası $w(E)$ enerjinin $E = \bar{E}$ qiymətində kəskin maksimuma malik olmalıdır (şəkil 1.6).

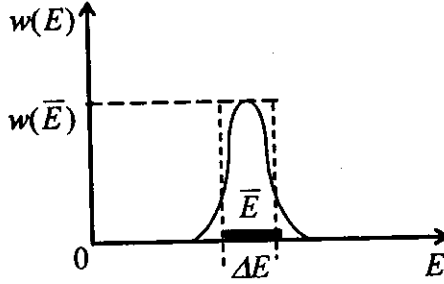
Normallaşdırma şərtinə görə

$$\int w(E)dE = 1, \quad (6.4)$$

yəni, hündəsi olaraq $w(E)$ əyrisinin altında qalan sahə vahidə bərabər olmalıdır.

Şəkil 1.6-da göstərilən paylanma əyrisini təxmini olaraq hündürlüyü $w(\bar{E})$ və eni ΔE olan düzbucaqlı ilə əvəz etsək, onda (6.4) şərtini

$$w(\bar{E})\Delta E = 1 \quad (6.5)$$



Şəkil 1.6

şəklində yazmaq olar; ΔE intervalı paylanma əyrisinin eni adlanır. (6.2) paylanma funksiyasını (6.5)- də nəzərə alsaq

$$W(\bar{E})\Delta G = 1 \quad (6.6)$$

olar. Burada

$$\Delta G = g(\bar{E})\Delta E \quad (6.7)$$

altsistemin ΔE enerji intervalına düşən mikrohallarının sayıdır və enerjisi $E = \bar{E}$ olan makrohalın *statistik çəkisi* adlanır.

Statistik çəki ΔG sistemin verilmiş makrohalına nə qədər mikrohal uyğun olduğunu göstərir. Ona görə də ΔG sistem daxilindəki xaosluq dərəcəsini xarakterizə edir.

Altsistemlərdən ibarət olan qapalı sistemin statistik çəkisi, (5.27)-yə uyğun olaraq, altsistemlərin statistik çəkilerinin hasilı

$$\Delta G = \prod_{\alpha} \Delta G_{\alpha} \quad (6.8)$$

kimi yazıla bilər, burada $\Delta G_{\alpha} = \Delta G(\bar{E}_{\alpha})$ nömrəsi α olan altsistemin statistik çəkisidir.

Statistik fizikada sistemin xaosluq dərəcəsini göstərən statistik çəkiddən daha münasib funksiya qəbul olunmuşdur. Bu funksiya statistik çəkinin loqarifmi ilə təyin olunur:

$$S = k_0 \ln \Delta G \quad (6.9)$$

və sistemin entropiyası adlanır, burada $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-16}$ erq/dər Bolsman sabitidir. Göründüyü kimi, entropiya mənfi ola bilməz, yəni $S \geq 0$ olmalıdır, çünki statistik çəki $\Delta G \geq 1$ -dir. Qeyd edək ki, sistemin entropiyası, onun enerjisi kimi, (6.8) və (6.9)-a uyğun olaraq,

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \quad (6.10)$$

additivlik xassəsinə malikdir; burada $S_{\alpha} = k_0 \ln \Delta G_{\alpha}$ nömrəsi α olan altsistemin entropiyasıdır. *Entropiya makroskopik sistemin hal funksiyasıdır və onun daxili xaotikliyi xarakterizə edir; entropiyanın yalnız statistik mənası var; təklənmiş bir zərrəciyin entropiyası haqqında danışmaq olmaz.*

Əgər (6.6)-nı (6.9)-da nəzərə alsaq entropiyanı paylanma funksiyası vasitəsi ilə də ifadə etmək olar:

$$S = -k_0 \ln W(\bar{E}). \quad (6.11)$$

Paylanma funksiyasının loqarifmi, (5.26) ifadəsinə uyğun olaraq, enerjinin xətti funksiyası olduğundan $\ln W(\bar{E})$ -ni $\ln W(E)$ -nin orta qiyməti ilə əvəz etmək olar, yəni

$$\ln W(\bar{E}) = \overline{\ln W(E)}. \quad (6.12)$$

Onda entropiyanın (6.11) ifadəsini

$$S = -k_0 \sum_n W_n \ln W_n \quad (6.13)$$

şəklində yazmaq olar.

İndi də kvaziklassik yaxınlaşmada klassik sistemlərə baxaq. Bu halda N zərrəcikdən ibarət sistem üçün olan

$$\int \rho(q, p) d\Gamma = 1 \quad (6.14)$$

normallaşma şərtini, ($d\Gamma = dqdp = \prod_i^{3N} dq_i dp_i$, faza fəzasının həcm elementidir) istifadə edərək mikrohallara görə $\rho(q, p)$ paylanmadan enerjiyə görə $\rho(E)$ paylanmaya keçmək olar. Bunun üçün (6.14) şərtini

$$\int \rho(E(q, p)) \frac{d\Gamma}{dE} dE = 1 \quad (6.15)$$

və ya

$$\int \rho(E(q, p)) (2\pi\hbar)^{3N} g_0(E) dE = 1 \quad (6.16)$$

şəklində yazıla bilər, burada

$$g_0(E) = (2\pi\hbar)^{-3N} \frac{d\Gamma}{dE} \quad (6.17)$$

kvaziklassik sistemlər üçün halların sıxlıq funksiyasıdır.

(6.16)-dan görünür ki,

$$\rho(E) = (2\pi\hbar)^{3N} \rho(E(q, p)) g_0(E) \quad (6.18)$$

enerjiyə görə paylanma funksiyasıdır. Onda (6.16) şərti

$$\int \rho(E) dE = 1 \quad (6.19)$$

şəklinə düşür. Nəzərə alsaq ki, $E = \bar{E}$ qiyməti üçün $\rho(E)$ maksimumdur, onda (6.19) təxminən

$$\rho(\bar{E}) \Delta E = 1 \quad (6.20)$$

olar. Burada ΔE paylanma əyrisinin (şəkil 1.6) enidir. (6.18) ifadəsini (6.20)-də yerinə yazsaq

$$(2\pi\hbar)^{3N} \overline{\rho(E(q, p))} \Delta G = 1 \quad (6.21)$$

alırıq, burada ki,

$$\Delta G = g_0(\bar{E}) \Delta E \quad (6.22)$$

kvaziklassika halında $E = \bar{E}$ ətrafında götürülmüş ΔE enerji intervalına düşən halların sayıdır, yəni enerjisi $E = \bar{E}$ olan makrohalın statistik çəkisidir. Onda uyğun olaraq entropiya

$$S = k_0 \ln \Delta G = k_0 \ln g_0(\bar{E}) \Delta E \quad (6.23)$$

olar. $g_0(E)$ -nin (6.17) qiymətini nəzərə alsaq, kvaziklassik halda entropiya üçün

$$S = k_0 \ln \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (6.24)$$

alarıq.

Kvaziklassika halında da entropiyanı mikrohalla görə paylanma funksiyası ilə ifadə etmək olar. Bunun üçün (6.21)-i (6.23)-də nəzərə alsaq,

$$S = -k_0 \ln[(2\pi\hbar)^{3N} \overline{\rho(E(q, p))}] \quad (6.25)$$

olar. Paylanma funksiyasının (4.3) xassəsinə əsasən

$$\ln \rho(E(q, p)) = \overline{\ln \rho(E(q, p))} \quad (6.26)$$

kimi əvəz etmək olar. Nəticədə entropiya üçün

$$S = -k_0 \int \rho(q, p) \ln[(2\pi\hbar)^{3N} \rho(q, p)] dq dp \quad (6.27)$$

alarıq.

Entropiyanın (6.10) additivliyindən onun daha bir xüsusiyyəti meydana çıxır. Paylanma funksiyasının ΔE enini (şəkil 1.6) həmin intervalda olan enerji səviyyələrinin sayını ΔG -yə bölsək iki qonşu enerji səviyyələri arasındakı energetik məsafəni

$$D(E) = \frac{\Delta E}{\Delta G} = \Delta E e^{-S(E)/k_0} \quad (6.28)$$

alarıq. Beləliklə, entropiya additiv olduğundan sistemdə mad-

dənin miqdarı nə qədər çox olarsa $S(E)$ o qədər çox olar və bununla da enerji səviyyələri daha çox sıx olar. Deməli, qonşu enerji səviyyələri arasındakı məsafə sistem böyüdükcə eksponensial olaraq azalır.

Sonda entropiyanın əsas xüsusiyyətlərini bir daha yada salaq:

1. Entropiya sistemin hal funksiyasıdır və sistem daxilindəki nizamsızlıq (xaotiklik) dərəcəsini göstərir.

2. Entropiyanın yalnız statistik mənası var; bir zərrəciyin entropiyasından danışmaq olmaz.

3. Entropiya mənfi ola bilməz: $S \geq 0$.

4. Entropiya additiv kəmiyyətdir: $S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}$.

5. Entropiya sistemin enerji spektrində səviyyələrin sıxlığını göstərir.

6. Termodinamik tarazlıq halında sistemin entropiyası maksimumdur: əgər izolə edilmiş sistem tarazlıq halında deyilsə, zaman keçdikcə sistem termodinamik tarazlıq halına gəlir və onun entropiyası maksimum olana qədər monoton artır (entropiyanın artması qanunu: $dS/dt \geq 0$,). Entropiyanın bu xassəsi §1.7-də göstərilmişdir.

§ 1.7. Entropiyanın artması qanunu.

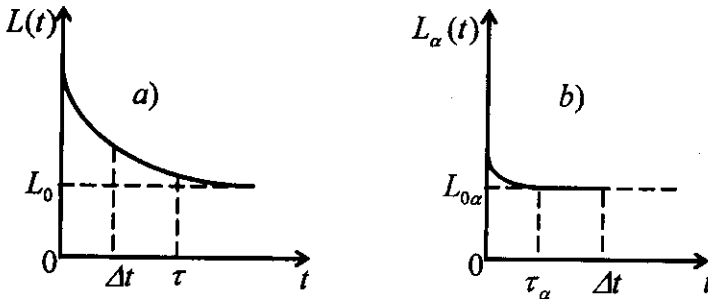
Dönən və dönməyən proseslər

Bundan əvvəlki paragrafda biz termodinamik tarazlıqda olan izolə edilmiş sistemlər üçün entropiya anlayışını daxil etmişdik. Belə bir sual meydana çıxır: görsən tarazlıqda olmayan sistemlər üçün də entropiyadan, yəni onun qiymətindən danışmaq olarmı. Əvvəlcədən deyək ki, bu suala müsbət cavab vermək olar. Bu nəticəni əsaslandırmaqdan ötrü fərz edək ki, baxdığımız böyük qapalı sistem termodinamik tarazlıq halında

§1.7] Entropiyanın artması qanunu

deyil və onun relaksasiya müddəti τ -dur. Əgər sistemi $\Delta t < \tau$ zaman intervalında öyrəniriksə, aydındır ki, bu zaman sistem qeyri-tarazlıq halında olacaq (şəkil 1.7a) və bilavasitə entropiyadan danışmaq olmaz. Lakin baxdığımız böyük sistemi ele kiçik altsistemlərə bölə bilərik ki, onların hər birinin (məsələn, α nömrəlisinin) relaksasiya müddəti*) τ_α müşahidə müddəti Δt -dən kiçik olar (şəkil 1.7b). Bu şəkildən görüldüyü kimi, çox kiçik τ_α zamanında altsistem özünün lokal tarazlıq halına keçir (L_α kəmiyyəti özünün tarazlıq $L_{0\alpha}$ qiymətinə yaxınlaşır) və demək olar ki, bütün Δt zaman intervalında həmin halda olur. Ona görə də lokal tarazlıqda olan hər bir altsistemin $S_\alpha = S(E_\alpha)$ entropiyasından danışmaq olar. Entropiya additiv kəmiyyət olduğundan tarazlıqda olmayan böyük sistemin entropiyasının ani qiymətini $S(t) = \sum_\alpha S_\alpha(E_\alpha)$ şəklində təyin etmək olar.

Beləliklə, termodinamik tarazlıqda olmayan qapalı sistemlər üçün zamandan asılı olan $S(t)$ entropiya anlayışı daxil



Şəkil 1.7

*) Altsistemin ölçüləri kiçildikcə onun relaksasiya müddəti azalır.

etmək olar. Zaman keçdikcə izolə olunmuş sistem termodinamikanın birinci postulatına görə tarazlıq halına keçməlidir. Sual olunur: bu vaxt onun entropiyası $S(t)$ necə dəyişər.

Bu suala cavab tapmaqdan ötrü izolə olunmuş sistemlər üçün doğru olan mikrokanonik (5.29) paylama funksiyasından istifadə edək və orada mikrohallara görə paylanmadan enerjiyə görə paylanmaya keçsək, (5.29)

$$dW = const \delta(E - E_0) \prod_{\alpha} \frac{dG_{\alpha}}{dE_{\alpha}} dE_{\alpha} \quad (7.1)$$

şəklinə düşər.

Bu paylanmada dG_{α}/dE_{α} törəməsini $\Delta G_{\alpha}/\Delta E_{\alpha}$ nisbəti ilə əvəz etsək və α nömrəli altsistemin entropiyasının (6.9) tərifindən çıxan

$$\Delta G_{\alpha} = \exp\left(\frac{S_{\alpha}(E_{\alpha})}{k_0}\right) \quad (7.2)$$

ifadəsini nəzərə alsaq

$$dW = const \delta(E - E_0) e^{S/k_0} \prod_{\alpha} \frac{dE_{\alpha}}{\Delta E_{\alpha}} \quad (7.3)$$

olar. Burada $S = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(E_{\alpha})$ izolə olunmuş sistemin entropiyasıdır. ΔE_{α} intervalının e^S -ə nisbətən altsistemin E_{α} enerjisindən çox zəif asılı olduğundan onu sabit hesab edərək $const$ -a qatsaq, (7.3)-dən enerjiyə görə paylanma funksiyası üçün

$$dW = const \delta(E - E_0) e^{S/k_0} \prod_{\alpha} dE_{\alpha} \quad (7.4)$$

alarıq.

Aldığımız (7.4) paylanma funksiyası altsistemlərin enerjisinin, uyğun olaraq, E_1 ilə $E_1 + dE_1$, E_2 ilə $E_2 + dE_2$, ..., E_{α}

§1.71 Entropiyanın artması qanunu

ilə $E_\alpha + dE_\alpha, \dots$ və s. intervallarına düşmə ehtimalını göstərir. Burada $\delta(E - E_0)$ funksiya $E = \sum_\alpha E_\alpha = E_0$ olduğunu, yəni altsistemlərin enerjisinin cəminin izolə edilmiş sistemin verilmiş E_0 enerjisinə bərabər olmasını təmin edir.

Göründüyü kimi, məlum fiziki mənaya malik olan enerjiyə görə paylanma funksiyası (7.4), izolə olunmuş böyük sistemin entropiyası $S = S(E_1, E_2, \dots, E_\alpha, \dots)$ -dən çox güclü, eksponensial asılıdır. Ona görə də sistemin hansı makrohalının ehtimalı çoxdursa, həmin halın da entropiyası çox olmalıdır. Məlumdur ki, izolə olunmuş sistem ən böyük ehtimalla termodinamik tarazlıq halında olur. Bu halda altsistemlərin enerjisi isə özünün orta qiymətinə bərabər $E_\alpha = \bar{E}_\alpha$ olmalıdır. Deməli, termodinamik tarazlıq halında izolə edilmiş sistemin entropiyası maksimumdur:

$$S(\bar{E}_1, \bar{E}_2, \dots, \bar{E}_\alpha, \dots) = S_{\max}. \quad (7.5)$$

Nəticə: əgər izolə olunmuş sistem müəyyən bir anda termodinamik tarazlıq halında deyilsə zaman keçdikcə onun daxilində proseslər elə istiqamətdə gedir ki, sistem özünün tarazlıq halına gəlir və proses ərzində sistemin entropiyası artaraq maksimum qiymətə çatır. Bu entropiyanın artması və ya termodinamikanın ikinci qanunu adlanır. Qanunu bu şəkildə 1865-ci ildə Klauzius kəşf etmiş, sonralar 1870-ci ildə Bolsman onu statistik olaraq əsaslandırılmışdır.

Lakin sistem üzərində elə proses aparmaq olar ki, belə proses ərzində sistemin makrohalları statistik tarazlıq halı olar və bu zaman entropiya dəyişməz. Bunu da nəzərə alsaq entropiyanın artması qanununu ümumi şəkildə belə ifadə edə bilərik: *İzolə olunmuş sistemlərdə entropiya heç zaman azalmır, o ya artır və ya, xüsusi halda, sabit qalır.*

Bu variantlara uyğun olaraq bütün makroskopik sistemlərdə gedən prosesləri iki qrupa bölmək olar (şəkil 1.8):

$$dS/dt > 0 \quad \text{dönməyən proseslər}$$

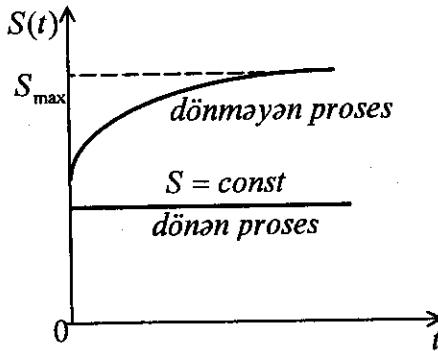
$$dS/dt = 0 \quad \text{dönən proseslər}$$

(7.6)

Dönməyən proseslər əks istiqamətdə gedə bilməz, ona görə ki, bu zaman entropiya azalmalı idi, bu isə entropiyanın artması qanununa görə mümkün deyil. Həyatda dönməyən proseslərə çox rast gəlinir: diffuziya, istilikkeçirmə və qazın boşluğa genişlənməsi dönməyən proseslərə misal ola bilər.

Dönən proses zamanı sistem düz və əks istiqamətlərdə eyni makroskopik hallardan keçir, çünki bu zaman entropiya hər iki istiqamətdə dəyişmir. Təbiətdə, demək olar ki, ideal dönən proses yoxdur, onu yalnız süni təxmini yolla yaratmaq mümkündür. Belə proseslərdən biri adiabatik prosesdir.

Adiabatik proses – dönən prosesdir. Adiabatik izolə olunmuş ($\Delta Q = 0$) sistemlərdə kifayət qədər yavaş gedən proseslər adiabatik proseslər adlanır. Göstərək ki, belə proseslər zamanı sistemin entropiyası dəyişmir: $dS/dt = 0$. Bunun üçün tutaq ki, baxdığımız sistem adiabatik izolə olunmuş silindirdəki porşen altında olan qazdan ibarətdir (şəkil 1.9). Xarici parametr olaraq qazın həcmi və porşenin vəziyyətini təyin edən l hündürlüyünü götürə bilərik. Bu hündürlüyü dəyişdir-



Şəkil 1.8

məklə qazın həcmi artırmaq ($i > 0$) və ya azaltmaq ($i < 0$) olar. Qazın entropiyasının zamana görə dəyişməsi onun həcmi, yeni l -in dəyişməsi ilə təyin edildiyindən

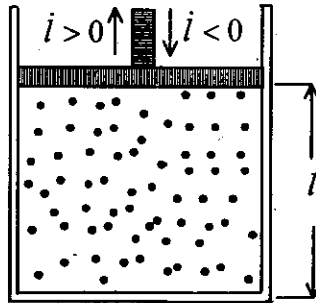
$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS}{dl} \cdot \frac{dl}{dt} = \frac{dS}{dl} i \quad (7.7)$$

kimi yazı bilərik. Fərz edək ki, porşeni çox kiçik sürətlə hərəkət etdiririk, onda entropiyanın zamandan asılı olaraq dəyişməsi $\dot{l} = dl/dt$ -nin üstlərinə görə sıra şəklində yazı bilərik:

$$\frac{dS}{dt} = A_0 + A_1 \frac{dl}{dt} + A_2 \left(\frac{dl}{dt} \right)^2 + \dots \quad (7.8)$$

Bu sıraya daxil olan A sabitlərindən $A_0 = 0$ və $A_1 = 0$ olmalıdır. A_0 sabiti ona görə sıfırdır ki, $\dot{l} = 0$ olanda sistemin halı, beləliklə də entropiyası sabit qalmalıdır, yeni $dS/dt = 0$ olmalıdır; A_1 sabiti ona görə sıfır olmalıdır ki, \dot{l} işarəsini dəyişərkən (porşen yuxarı və ya aşağı hərəkət edərkən) dS/dt öz işarəsini dəyişərdi, bu isə entropiyanın artması qanununa ($dS/dt \geq 0$) zidd olardı. Beləliklə,

$$\frac{dS}{dt} = A_2 \left(\frac{dl}{dt} \right)^2 \quad (7.9)$$



Şəkil 1.9

alarıq. (7.7)-ni nəzərə alsaq

$$\frac{dS}{dl} = A_2 \frac{dl}{dt} \quad (7.10)$$

olar. Buradan görünür ki, porşenin hərəkət sürəti sıfıra gedərkən ($\dot{l} \rightarrow 0$) entropiyanın xarici parametrlə olan l -ə görə dəyişməsi $dS/dl = 0$ olur, yəni adiabatik izolə olunmuş qazın həcmnin çox yavaş dəyişməsi prosesi – adiabatik proses dönmə prosesidir.

Göstərdik ki, qaz üzərində aparılan genişlənmə və sıxılma prosesinin adiabatik, yəni dönmə olması üçün porşeni çox yavaş hərəkət etdirmək lazımdır. Sual çıxır: porşenin hərəkət sürəti hansı sürətə nisbətən az olmalıdır. Bu suala cavab vermək üçün qazın sıxılma və ya genişlənmə prosesini izləyək. Əgər porşen aşağı hərəkət edərsə ($\dot{l} < 0$) onun bilavasitə altında qazın sıxlığı anı olaraq çoxalır. Porşenin hərəkət sürəti elə olmalıdır ki, hər anda (porşenin istənilən vəziyyətində) qazın sıxlığı hər yerdə eyni olsun, yəni qaz termodinamik tarazlıqda olsun. Eyni hal porşenin yuxarı hərəkəti ($\dot{l} > 0$) zamanı da baş verir: porşen yuxarı hərəkət edərkən onun altında yaranan boşluğu qaz doldurmalıdır ki, hər yerdə sıxlıq eyni olsun və tarazlıq yaransın. Aydındır ki, porşenin hərəkəti zamanı sıxlığın hər yerdə eyni olmasını təmin edən proses səsin verilmiş qazdakı sürəti ilə gedir. Ona görə də prosesin adiabatik olması üçün porşenin hərəkət sürəti səsin qazdakı yayılma sürəti v_0 - dan çox kiçik

$$\left| \frac{dl}{dt} \right| \ll v_0 \quad (7.11)$$

olmalıdır.

Nəzərə alsaq ki, əksər qazlarda səsin sürəti 350 m/san tərtibindədir, onda porşeni (7.11) şərtini ödəyən kifayət qədər böyük sürətlə hərəkət etdirmək olar və bu zaman prosesin

adiabatikliyi pozulmaz. Ümumi fizika kursunda adiabatik proses aparmaq üçün qazın sıxılması və ya genişləndirilməsinin sürətlə aparılması tövsiyyə olunur. Bu ona görə belə edilir ki, proses zamanı qaz ətraf mühitlə istilik mübadiləsi etməyə imkan tapmasın ($\Delta Q = 0$). Lakin nəzərdə tutulur ki, porşenin real hərəkət sürəti nə qədər çox olsa da (7.11) şərtini ödəməlidir.

§ 1.8 Mütləq temperatur və təzyiq. Əsas termodinamik münasibət

Bundan əvvəlki paragraflarda biz üç termodinamik kəmiyyətlə, həcm V , daxili enerji $E(q, p)$ və entropiya $S(E)$ ilə tanış olduq. Bunlardan həcm xarici parametr, E və S isə daxili parametrdir. Enerjinin həm mexaniki, həm də statistik mənası var. Bu üç kəmiyyətdən birinin dəyişməsi digərlərini dəyişdirir. Belə törəmə kəmiyyətlərin özləri də termodinamik parametrlərdir, məsələn, mütləq temperatur və təzyiq. Bunlara ayrılıqda baxaq.

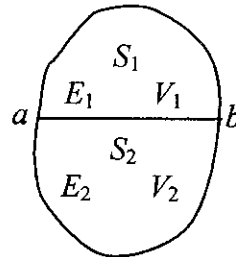
Mütləq temperatur. Tutaq ki, enerjisi $E_0 = const$ olan izolə olunmuş sistem, uyğun olaraq, enerjiləri, entropiyaları və həcmi E_1, S_1, V_1 və E_2, S_2, V_2 olan iki altsistemə bölünmüşdür (şəkil 1.10). Enerji və entropiya additiv kəmiyyətlər olduğundan sistemin enerjisi

$$E_0 = E_1 + E_2 \quad (8.1)$$

və entropiyası

$$S_0 = S_1(V_1, E_1) + S_2(V_2, E_2) \quad (8.2)$$

olar.



Şəkil 1.10

Fərz edək ki, altsistemləri ayıran ab sərhəddi (şəkil 1.10) tərpənməzdir, ona görə də V_1 və V_2 həcmələri dəyişmir, lakin E_1 və E_2 enerjiləri, uyğun olaraq, S_1 və S_2 dəyişə bilər.

(8.1)-dən $E_2 = E_0 - E_1$ və $E_0 = \text{const}$ olduğunu (8.2)-də nəzərə alsaq görərik ki, izolə olunmuş sistemin entropiyası yalnız E_1 -dən asılıdır: $S_0 = S_0(E_1)$. Termodinamik tarazlıq halında bu funksiyanın, entropiyanın artması qanununa görə maksimum olması üçün

$$\frac{\partial S_0}{\partial E_1} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = 0 \quad (8.3)$$

olmalıdır. $\partial E_2 / \partial E_1 = -1$ olduğundan

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} \quad (8.4)$$

alırıq; burada və hər yerdə mötərizənin aşağısında göstərilən kəmiyyət törəmə alınarkən sabit götürülür.

Termodinamik tarazlıqda olan izolə olunmuş sistem çoxlu n sayda altsistemlərə bölsək (8.4) şərtini ümumi şəkildə

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V_2} = \dots = \left(\frac{\partial S_n}{\partial E_n} \right)_{V_n} \quad (8.5)$$

kimi yazı bilərik. Buradan görünür ki, izolə olunmuş sistem termodinamik tarazlıqda olarsa, elə bir $(\partial S / \partial E)_V$ kəmiyyəti var ki, həmin kəmiyyət sistemin bütün hissələrində (altsistemlərində) eynidir. Həmin kəmiyyətin, yeni entropiyanın enerjiyə görə (həcm sabit olmaqla) törəməsinin tərs qiyməti T ilə işarə edilir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (8.6)$$

və adına *mütləq temperatur* və ya qısaca olaraq *temperatur* deyilir. Onda izolə olunmuş sistemin termodinamik tarazlıqda olması və ya entropiyanın maksimum ($S_0 = \max$) olması (8.5) şərti

$$T_1 = T_2 = \dots = T_n = T = \text{const} \quad (8.7)$$

şəklinə düşür. Entropiyanın (6.9) ifadəsini nəzərə alsaq, (8.6) ilə təyin olunan temperatur *dərəcələrlə* ölçülür.

Mütləq temperaturun xüsusiyyətləri:

1. Termodinamik tarazlıqda olan sistemin bütün nöqtələrində temperatur eynidir (8.7).
2. Entropiya kimi, temperaturun da yalnız statistik (makroskopik sistemlər üçün) mənası var— bir zərəcəyin temperaturu anlayışı yoxdur.
3. Temperatur daxili intensiv parametrdir. Bu xassə oradan çıxır ki, biz sistemi istənilən n sayda altsistemə bölə bilərik, lakin bu zaman mütləq temperaturun (8.6) tərifini dəyişməz qalır, çünki bu tərif n -dən asılı deyil.
4. Dayanıqlı makroskopik sistemin *mütləq temperaturu* müsbətdir^{*)}. Əksinə, $T < 0$ olarsa, onda sistemin halı dayanıqsız olur və parçalara bölünərək dağılır. Buna inanmaq üçün sistemi çoxlu sayda altsistemlərə bölək. Nömrəsi α olan altsistemin tam enerjisi $E_{0\alpha}$, kütləsi M_α , bütövlükdə impulsu P_α , entropiyası S_α olsun. Altsistemin entropiyasının daxili enerjiləndən asılı olduğunu nəzərə alsaq, bütöv sistemin entropiyası

^{*)} Süni olaraq mənfi mütləq temperaturlu hala malik sistem yaratmaq olar, lakin belə metastabil hal dayanıqsız olur və kiçik xarici təsirin nəticəsində sistem bu haldan çıxaraq normal hala keçir.

$$S = \sum_{\alpha} S_{\alpha} \left(E_{0\alpha} - \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} \right) \equiv \sum_{\alpha} S_{\alpha}(E_{\alpha}) \quad (8.8)$$

olar, burada E_{α} altsistemin daxili enerjisidir. Əgər $T < 0$ olduğunu fərz etsək, $(\partial S / \partial E)_{\nu} < 0$ olmalıdır. Onda entropiyanın artması qanununa görə S -in artması üçün altsistemlərin daxili enerjisi E_{α} azalmalıdır. Bu da o zaman olarkən, impulsun saxlanması qanununun $\sum_{\alpha} P_{\alpha} = 0$ ödəməsi

şerti ilə altsistemlərin impulsları sonsuz böyüsün və altsistemlər müxtəlif istiqamətdə səpələsin. Deməli, mütləq temperatur müsbətdir, o mənfi ola bilməz.

5. Temperaturun sistemdə paylanması sistemdəki enerji axınının istiqamətini təyin edir: enerji sistemin temperaturu yüksək olan hissəsindən temperaturu aşağı olan hissəsinə keçir. Bunu göstərmək üçün fərz edək ki, baxdığımız qapalı sistem müxtəlif T_1 və T_2 temperaturlu iki hissədən ibarətdir (şəkil 1.10). Termodinamik tarazlıqda olmayan qapalı sistem zaman keçdikcə tarazlıq halına keçməli və hər iki hissənin temperaturları eyniləşməlidir. Bu keçid prosesi zamanı qapalı sistemin entropiyası artdığından

$$\frac{dS_0}{dt} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\nu_1} \frac{dE_1}{dt} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{\nu_2} \frac{dE_2}{dt} > 0 \quad (8.9)$$

olmalıdır. Qapalı sistemin enerjisi $E_0 = \text{const}$ olduğundan (8.1)-ə əsasən

$$\frac{dE_2}{dt} = - \frac{dE_1}{dt} \quad (8.10)$$

yaza bilərik. Onda, mütləq temperaturun (8.6) tərifini nəzərə alsaq, keçid prosesinin dönməzliyi (8.9) şərti

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0 \quad (8.11)$$

şəklinə düşər. Buradan görünür ki, əgər $T_1 > T_2$ olarsa, $dE_1/dt < 0$, $T_1 < T_2$ olduqda isə $dE_1/dt > 0$ olar.

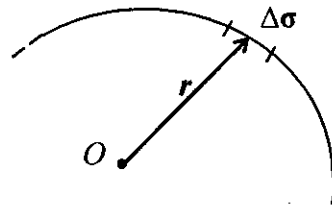
Deməli, termodinamik tarazlıqda olmayan sistemin tarazlığa gəlmə prosesində enerji onun yüksək temperaturlu hissəsindən temperaturu aşağı olan hissəsinə keçir.

6. Mütləq temperaturun qiyməti sistemə ΔE qədər enerji verdikdə onun entropiyasının (xaotikliyinə) nə qədər dəyişdiyini müəyyən edir. Doğrudan da, (8.6)-dan entropiyanın dəyişməsinə $\Delta S = \Delta E/T$ kimi yazmaq olar, yəni sistemə eyni miqdarda enerji verdikdə onun entropiyası, uyğun olaraq xaotikliyi, aşağı temperaturda, yüksək temperaturlara nisbətən daha çox artır^{*)}.

Təzyiq. Bu termodinamik kəmiyyəti təyin etmək üçün nəzəri mexanikadan məlum olan

$$\Delta F = - \frac{\partial E(p, q, r)}{\partial r} \quad (8.12)$$

düsturundan istifadə edək: burada $E(p, q, r)$ sistemin (cismin) daxili enerjisi (Hamilton funksiyası), p və q sistemdəki zərəciklərin ümümləşmiş koordinat və impulsları, r sistemin sərhədinin $\Delta\sigma$ səth elementinin koordinatı, ΔF həmin səth elementinə təsir edən qüvvədir. Şəkil



Şəkil 1.11

^{*)} Bu zaman sistemin həcmi sabit qalmalıdır.

1.11-də sistemin sərhəddinin bir fraqmenti, $\Delta\sigma$ səth elementi və onun vəziyyətini təyin edən $r = r(t)$ radius vektor göstərilmişdir. Zaman keçdikcə $r(t)$ dəyişir, bununla da $\Delta\sigma$ və bütövlükdə sistemin həcmi dəyişir. Fərz edək ki, bu dəyişmə prosesi adiabatik prosesdir. Beləliklə, $r(t)$ xarici parametr rolunu oynayır. Aydındır ki, $r(t)$ - nin dəyişməsi sistemin $E(q, p, r)$ enerjisini də zamandan asılı edir. Mexanika kursundan (Л.Д.Ландау, Е.М. Лифшиц. Механика §40) məlumdur ki, sistemin enerjisinin (Hamiltonun funksiyasının) zamana görə tam törəməsini zamana görə xüsusi törəmə ilə əvəz etmək olar:

$$\frac{dE(q, p, r)}{dt} = \frac{\partial E(q, p, r)}{\partial t} \quad (8.13)$$

Enerjinin zamana görə dəyişməsi $r(t)$ vasitəsi ilə olduğundan

$$\frac{\partial E(q, p, r)}{\partial t} = \frac{\partial E(q, p, r)}{\partial r} \frac{dr}{dt} \quad (8.14)$$

Sistemin enerjisinin orta qiymətini $E = \overline{E(q, p, r)}$ ilə işarə edərək onun zamana görə törəməsini götürsək və ortalama ilə törəmə almağın yerini dəyişdirsək

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\overline{E(q, p, r)}}{dt} = \frac{\partial \overline{E(q, p, r)}}{\partial t} = \frac{\partial \overline{E(q, p, r)}}{\partial r} \frac{dr}{dt} \quad (8.15)$$

alırıq. Burada (8.13) və (8.14) münasibətlərindən istifadə edilmişdir.

Digər tərəfdən sistemin E orta enerjisini V həcmi və S entropiyanın funksiyası hesab etsək və həcmi dəyişmə prosesinin adiabatik ($S = const$) olduğunu nəzərə alsaq

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right)_s \frac{dr}{dt} \quad (8.16)$$

kimi yazmaq olar. (8.15) və (8.16) –nın müqayisəsindən

$$\overline{\frac{\partial E(q, p, r)}{\partial r}} = \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right)_s \quad (8.17)$$

alarıq. Bu ifadəni (8.12)-də yerinə yazsaq $\Delta\sigma$ səth elementinə təsir edən qüvvənin orta qiyməti

$$\overline{\Delta F} = - \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right)_s = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \frac{dV}{dr} \quad (8.18)$$

olar. $dV = \Delta\sigma dr$ olduğundan təzyiq $P = \Delta F / \Delta\sigma$ üçün

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (8.19)$$

alarıq.

Mütləq temperaturun (8.6)

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_v$$

tərifini və təzyiğin (8.19) ifadəsini bir münasibət

$$dE = TdS - PdV \quad (8.20)$$

şəklində birləşdirə bilərik. Bu münasibət *əsas termodinamik münasibət* adlanır, çünki termodinamika bütövlükdə bu münasibət əsasında qurulur.

İndi isə təzyiğin bir neçə xüsuiyyətlərini qeyd edək:

1. Təzyiğin həm mexaniki, həm də statistik mənası var. Burada təzyiq enerjinin orta qiymətinin həcmə görə dəyişməsi (8.19) ilə təyin edildiyindən onun statistik mənası nəzərdə tutulur.

2. Təzyiq daxili intensiv parametrdir.
 3. Termodinamik tarazlıq halında təzyiq sistemin bütün hissələrində eynidir. Bunu göstərmək üçün tutaq ki, qapalı sistemi iki hissəyə bölmüşük (şəkil 1.10) və fərz edək ki, hissələri ayıran ab sərhəddi mütəhərrikdir, yəni V_1 və V_2 dəyişə bilər, lakin tam sistemin həcmi $V_0 = V_1 + V_2$ dəyişmir ($V_0 = const$). Termodinamik tarazlıq halında sistemin $S_0 = S_1(V_1) + S_2(V_2)$ entropiyasının maksimum olması üçün

$$\left(\frac{\partial S_0}{\partial V_1}\right)_{E_0} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = 0 \quad (8.21)$$

olmalıdır. $\partial V_2 / \partial V_1 = -1$ olduğunu nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2} \quad (8.22)$$

olar. Əsas termodinamik münasibət (8.20) - dən $(\partial S / \partial V)_E = P/T$ -dir. Onda (8.22) termodinamik tarazlıq şərti

$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ şəklinə düşər. $T_1 = T_2$ olduğundan $P_1 = P_2$ olar.

Sistemi n sayda altsistemə bölsək tarazlıq şərtini ümumi halda

$$P_1 = P_2 = \dots = P_n = P \quad (8.23)$$

şəklində yazı bilərik. Qeyd edək ki, (8.7) sistemdə istilik tarazlıq, (8.23) isə mexaniki tarazlıq şərtləridir. Lakin onu da qeyd edək ki, sistemdə mexaniki tarazlıq, istilik tarazlığına nisbətən daha tez yaranır, çünki istilik tarazlığının yaranması çox inersial proses olan istilikkeçirmə prosesi ilə əlaqədardır.

4. Tarazlıq halında təzyiq müsbətdir. $(\partial S/\partial V)_E = P/T$ - dən çıxır ki, $P > 0$ olması üçün $(\partial S/\partial V)_E > 0$ olmalıdır. Bu halda entropiyanın artması üçün sistem genişlənməlidir, lakin buna onun sərhədləri (onu əhatə edən başqa cisimlər) mane olur. Əksinə $P < 0$ olsaydı $(\partial S/\partial V)_E < 0$ olmalı idi, deməli entropiyanın artması üçün sistem özbaşına sıxılaraq bir nöqtəyə toplanmalıdır, bu isə mümkün deyil. Lakin qeyd edək ki, təbiətdə mənfi təzyiqə malik olan metastabil hal mümkündür. Buna bəzi mayelərin qabın divarlarından qopması misal ola bilər.

II FƏSİL

TERMODİNAMİKANIN QANUNLARI. TERMODİNAMİK FUNKSİYALAR

Adətən termodinamikanın qanunları dedikdə onun üç qanunu nəzərdə tutulur. Əslində termodinamikanın dörd qanunu var. Onlarda biri *sıfırıncı* qanun adlanır. Bu qanun termodinamikanın ikinci postulatı (bax. §1.1) şəklində ifadə olunur və *temperatur* haqqında qanundur.

Burada termodinamikanın üç qanunu şərh olunur. Birinci qanun *daxili enerji* və onun saxlanması haqqında, ikinci və üçüncü qanunlar isə *entropiya* və onun dəyişməsi haqqında qanunlardır. Fəslin əsas məzmununu *termodinamik funksiyalar metodu* və bu metodun əsasında ümumi xarakter daşıyan termodinamik münasibətlərin tapılması təşkil edir.

§2.1. Termodinamikanın birinci qanunu. İş və istilik miqdarı. İstilik tutumu

Bu qanun makroskopik sistemlər üçün hal funksiyası olan *daxili enerji* və onun saxlanması haqqında qanundur. Məlumdur ki, baxdığımız makroskopik sistem onu əhatə edən sistemlərlə, yəni ətraf mühitlə üç cür qarşılıqlı təsirdə ola bilər: mexaniki ($\Delta A \neq 0$), istilik ($\Delta Q \neq 0$) və maddi ($\Delta N \neq 0$) qarşılıqlı təsirlər (bax. §1.1). Hələlik qapalı – zərrəciklərin sayı dəyişməyən ($N = const$, $\Delta N = 0$)

sistemlərə baxaq^{*)}. Bu halda yalnız iki cür qarşılıqlı təsir mümkündür: mexaniki və istilik.

Mexaniki qarşılıqlı təsir. İş. Əvvəlcə *adiabatik izolə olunmuş* ($\Delta Q = 0$) qapalı sistemlərə baxaq. Bu halda yalnız mexaniki qarşılıqlı təsir mümkündür. Mexaniki təsir zamanı ya sistem daxili enerjisi hesabına iş görərək öz həcmi artırır ($\Delta V > 0$) və ya xarici qüvvələr iş görərək sistemin həcmi azaldır ($\Delta V < 0$).

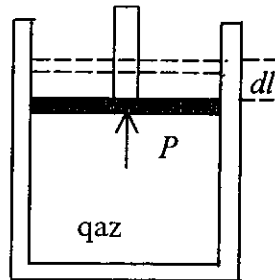
Sistem iş gördükdə daxili enerjisi azaldığından onun gördüyü elementar iş mənfi ($dA < 0$) və əksinə xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü iş isə müsbət ($dA > 0$) qəbul edilir.

Görülən elementar işi hesablamaqdan ötrü, sadəlik üçün fərz edək ki, baxdığımız sistem silindirdəki porşen altında olan qazdan ibarətdir (şəkil 2.1).

Qazın təzyiqi P , porşenin sahəsi σ olarsa, qaz porşenə qiymətçə ədədi $P\sigma$ qədər yuxarı yönəlmiş qüvvə ilə təsir edir. Bu qüvvənin təsiri altında porşen yerini dl qədər dəyişərsə, bu zaman görülən iş $P\sigma dl = PdV$ olar. Onda qazın gördüyü işin, şərtimizə görə, mənfi olması üçün görülən elementar işi

$$dA = -PdV \quad (1.1)$$

kimi yaza bilərik^{**)}. Qeyd edək ki, işin (1.1) ifadəsinin istənilən formalı sistemlər üçün də doğru olduğunu göstərmək olar.



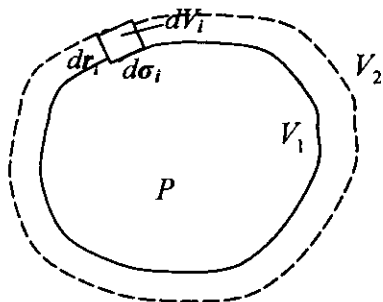
Şəkil 2.1.

^{*)} Açıq sistemlərin ($\Delta N \neq 0$) termodinamikası §3.1-də şərh olunmuşdur.

^{**)} Əgər xarici qüvvə qazı sıxaraq onun həcmi $dV < 0$ qədər kiçildərsə $dA > 0$ olar. Deməli, (1.1) ifadəsi görülən iş üçün ümumi ifadədir.

Bunun üçün ixtiyari formada adiabatik izolə olunmuş qapalı sistemə baxaq (şəkil 2.2). Fərz edək ki, sistem P təzyiqinin təsiri altında həcmi V_1 halından V_2 halına qədər genişləndirir.

Bu zaman sistemin gördüyü işi hesablamaqdan ötrü onun səthini kiçik hissələrə bölək və onların ixtiyarisini $d\sigma_i$ ilə işarə edək.



Şəkil 2.2.

Onda $d\sigma_i$ səth elementinə təsir edən qüvvə $Pd\sigma_i$ olar. Bu qüvvənin təsiri altında $d\sigma_i$ -nin yerdəyişməsi dr_i olarsa, görülmə elementar iş $dA_i = -Pd\sigma_i dr_i = -PdV_i$ olar, burada $dV_i = d\sigma_i dr_i$. Sistemin bütün səthi üzrə elementar işləri cəmləsək, həcm V_1 -dən V_2 -yə qədər genişlənərkən görülmə iş üçün (1.1)-lə üst-üstə düşən

$$dA = \sum_i dA_i = -P \sum_i dV_i = -PdV = -P(V_2 - V_1) \quad (1.2)$$

ifadəsini alarıq. Eyni cür ifadə xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü iş üçün alınır.

Adiabatik izolə olunmuş qapalı sistemin daxili enerjisi yalnız görülmə işin hesabına dəyişdiyindən enerjinin saxlanması qanunu bu halda

$$dE = dA = -PdV \quad (1.3)$$

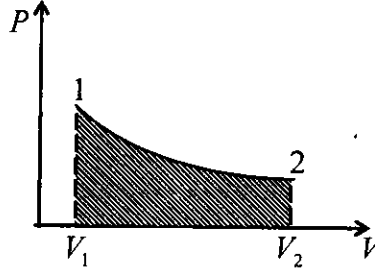
şəklinə düşər. Əgər sistem genişlənərək enerjisi E_1 , həcmi V_1 halından, enerjisi E_2 , həcmi V_2 olan hala keçirsə, (1.3) münasibətini inteqrallasaq enerjinin dəyişməsi üçün

$$E_2 - E_1 = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV \quad (1.4)$$

alarıq. Bu keçid zamanı görülən iş və ona uyğun olaraq enerjinin dəyişməsi şəkil 2.3-də $P - V$ diaqramında ştrixlənmiş sahə kimi göstərilmişdir.

İstilik qarşılıqlı təsir.

İstilik miqdarı. Termostatda olan sistemə baxaq. Əgər sistemin və termostatın temperaturları müxtəlifdirsə, onda onlar arasında müəyyən dQ qədər istilik miqdarı mübadilə ediləcək. Sistemdən termostata keçən istilik



Şəkil 2.3.

miqdarını mənfi ($dQ < 0$), əksinə, termostatdan sistemə keçən istilik miqdarını müsbət ($dQ > 0$) qəbul edək. Yada salmaq ki, mexaniki qarşılıqlı təsir sistemin xarici parametrini (V -həcmi-ni), istilik qarşılıqlı təsir isə onun daxili parametrini (T -temperaturunu) dəyişdirir. İstilik mübadiləsi istilikkeçirmə yolu ilə gedir. Bu çox mürəkkəb molekulyar-kinetik prosesdir: sistemin termostatla toxunan səthinə yaxın olan zərrəciklər, termostatın zərrəcikləri ilə toqquşaraq istilik enerjisi mübadilə edir və bu toqquşma prosesi sistemin (termostatın) daxilinə yayılaraq istilik enerjisini sistemə (termostata) ötürür. Daşınmış dQ istilik miqdarı sistemin enerjisini dE qədər dəyişdirdiyindən

$$dE = dQ \quad (1.5)$$

kimi yazmaq olar. Lakin (1.5) bərabərliyini o zaman yazmaq olar ki, verilmiş istilik miqdarı müəyyən qədər mexaniki enerjiyə (işə) ekvivalent olsun və eyni vahidlərlə ölçülsün. Bu ekvivalentliyi ilk dəfə 1842-ci ildə alman fizioloqu Yulius Robert

Mayer müəyyən etmiş, 1843-cü ildə isə ingilis fiziki Ceyms Preskott Coul ekvivalentlik əmsalını təyin etmişdir:

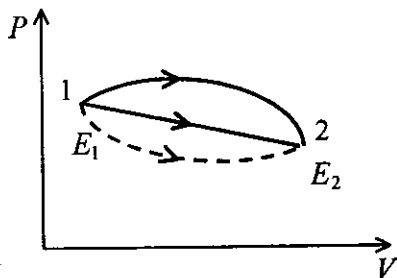
$$1\text{kal} = 4,18\text{Coul} = 4,184 \cdot 10^7 \text{erq} \quad (1.6)$$

İstilik miqdarı və işin ekvivalentliyini kəşf etməklə Mayer və Coul termodinamikanın birinci qanununun əsasını qoymuş oldular. Bu qanunun riyazi ifadəsini isə 1847-ci ildə alman fiziki və fizioloqu German Lyudviq Ferdinand Helmholts vermişdir. Beləliklə, termodinamikanın birinci qanununun yaradıcıları üç dahi alim: Mayer, Coul və Helmholts hesab olunur.

Çoxlu sayda eksperimental nəticələrin ümumiləşdirilməsi olaraq qapalı sistemlər ($N = \text{const}$) üçün termodinamikanın birinci qanunu aşağıdakı kimi ifadə olunur: *qapalı sistem, enerjisi E_1 olan 1 başlanğıc halından, enerjisi E_2 olan 2 son hala keçərkən, mübadilə olunan istilik miqdarı ilə görülən işin cəmi yalnız bu hallardan ($E_2 - E_1$ fərqindən) asılıdır; bu cəm sistemin hansı yolla 1-dən 2-yə keçməsindən asılı deyil (şəkil 2.3a). Yəni*

$$\int_1^2 dQ + \int_1^2 dA = E_2 - E_1. \quad (1.7)$$

Birinci qanundan belə bir nəticə çıxır: qapalı sistemin halını birqiymətli xarakterizə edən müəyyən bir hal funksiyası (daxili enerji E) var ki, onun dəyişməsi tam diferensialdır:



Şəkil 2.3a.

$$\int_1^2 dE = E_2 - E_1. \quad (1.8)$$

Qeyd edək ki, (1.7) tənliyi termodinamikanın birinci qanununun – makroskopik sistemlər üçün enerjinin saxlanması qanununun inteqral formasıdır. (1.7) və (1.8) ifadələrini birləşdirsək birinci qanunun diferensial forması üçün

$$dA + dQ = dE \quad (1.9)$$

alırıq: *qapalı sistemin enerjisinin elementar proses zamanı dəyişməsi görülən elementar iş və mübadilə edilən istilik miqdarının cəminə bərabərdir.*

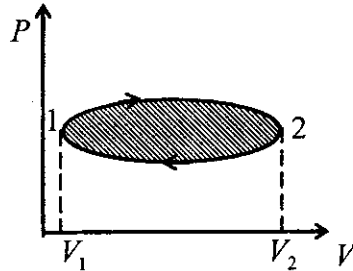
Burada bir incəliyi yada salaq. (1.9) tənliyində dE tam differensialdır, dA və dQ isə ayrılıqda tam diferensial deyil, yalnız onların cəmi $dA + dQ$ tam diferensialdır. Bu o deməkdir ki, E hal funksiyası, A və Q isə hal funksiyası deyil. Biz deyə bilərik verilmiş halda sistemin daxili enerjisi E nə qədərdir, lakin deyə bilmərik bu enerjinin nə qədəri mexaniki enerjidir və nə qədəri istilik enerjisidir. Biz yalnız deyə bilərik ki, sistemin halı dəyişəndə onun daxili enerjisinin dəyişməsinin neçə faizi mexaniki işin və neçə faizi istilik mübadiləsinin hesabına olmuşdur [bax (1.9)].

Birinci qanunun daha bir tərifi mövcuddur. Əgər sistem dairəvi prosesdə iştirak edərək başlanğıc hala qayıdarsa (şəkil 2.4) onun daxili enerjisi dəyişməz. Onda (1.7)-dən görüldüyü kimi, görülən iş üçün

$$\oint dA = -\oint dQ \quad (1.10)$$

və ya

$$\oint p(V)dV = \oint dQ \quad (1.11)$$



Şəkil 2.4.

alarıq. Bu işin ədədi qiyməti dairəvi prosesin ştrixlənmiş (şəkil 2.4) sahəsinə bərabərdir, işarəsi isə prosesin istiqamətindən asılıdır.

Dairəvi proses üçün termodinamikanın birinci qanunu olan (1.10)-dan çıxır ki, bu proses zamanı sistem ətraf mühitdən müəyyən miqdar istilik enerjisi alaraq onu ekvivalent işə çevirir və özü başlanğıc hala qayır.

Deməli, sistem işi yalnız aldığı istilik enerjisi hesabına görür. Əgər $dQ = 0$ olarsa, onda (1.10)-dan çıxır ki,

$$\oint dA = 0, \quad (1.12)$$

yəni istilik enerjisi sərf etmədən iş görülməz.

Uzun illər enerji (istilik) sərf etmədən iş gören maşın düzəltməyə cəhdlər olub. Belə xəyali maşın *birinci növ daimi mühərrik (perpetium mobile)* adlanır. Onda yuxarıda deyilənlərdən nəticə olaraq termodinamikanın birinci qanunu: *Birinci növ daimi mühərrik (perpetium mobile) düzəltmək mümkün deyil*, kimi də ifadə oluna bilər.

İstilik tutumu. Termodinamik əmsallar arasında bu əmsalın xüsusi yeri var. Kursumuzun müxtəlif bölmələrində buna dəfələrlə qayıdacağıq. Burada yalnız onun tərifini verək və birinci qanunun əsasında ümumi ifadəsini tapaq.

İstilik tutumu – ədədi qiymətə maddənin (sistemin) temperaturunu bir dərəcə artırmaq üçün lazım olan istilik miqdarına bərabərdir. Xüsusi (molyar) istilik tutumu isə bir qram (bir mol) maddənin temperaturunu bir dərəcə artırmaq üçün lazım olan istilik miqdarına bərabərdir.

İstilik tutumunu iki şəraitdə ölçürlər: həcm sabit ($V = \text{cont}$) qalmaqla – *izoxorik istilik tutumu* C_V və təzyiq sabit ($P = \text{cont}$) qalmaqla – *izobarik istilik tutumu* C_P

Termodinamikanın birinci qanununun diferensial forması olan (1.9)-dan sistemə verilən istilik miqdarı üçün

$$dQ = dE - dA \quad (1.13)$$

alarıq.

Sistemin halını təyin edən sərbəst dəyişən parametrlər olaraq V, T qəbul etsək $E = E(V, T)$ olar. Onda

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.14)$$

kimi yazmaq olar. dE üçün (1.14) və iş üçün (1.1) ifadələrini (1.13)-də nəzərə alsaq

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (1.15)$$

olar. Buradan izoxorik ($V = \text{const}$) istilik tutumu C_V üçün

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (1.16)$$

alarıq.

Əgər təzyiqlik P sabit olarsa, onda həcm yalnız T temperaturdan asılı olar: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$. Onda $P = \text{const}$ halında (1.15)-dən istilik miqdarı

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (1.17)$$

olar. Buradan izoxorik istilik tutumu $C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$ üçün

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.18)$$

alarıq. Buradakı ikinci hədd təzyiqlik sabit qaldığı şəraitdə ($P = \text{const}$) sistemin temperaturu bir dərəcə dəyişdikdə onun enerjisinin $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ dəyişməsinə və görülən

$P(\partial V/\partial T)_p$ işə sərf olunan istilik miqdarını göstərir. Əgər sistemin enerjisi həcmdən asılı deyilsə $(\partial E/\partial V)_T = 0$ (ideal qaz), onda $C_p - C_v$ fərqi yalnız görülən işə sərf olunan istilik miqdarı ilə təyin olunur.

(1.16) və (1.18)-dən görüldüyü kimi, izoxorik istilik tutumunu hesablamaq üçün yalnız kalorik hal tənliyini, yəni enerjinin $E = E(T, V)$ asılılığını bilmək lazımdır, lakin izobarik istilik tutumunu hesablamaq üçün isə həm də termik hal tənliyini $P = P(T, V)$ bilmək lazımdır.

İndi göstərək ki, istilik tutumlarının $C_p - C_v$ fərqi yalnız termik hal tənliyi $P = P(V, T)$ ilə təyin olunur. Əsas termodinamik münasibəti $dE = TdS - PdV$ (bax §1.8)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (1.19)$$

şəklində yazı bilərik. § 2.3-də [düstur (3.30)], göstərəcəyik ki, $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$. Bu ifadəni (1.19)-da istifadə etsək

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1.20)$$

olar. (1.18) və (1.20)-dən $C_p - C_v$ üçün

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.21)$$

alar. Görüldüyü kimi $C_p - C_v$ fərqi hesablamadaq üçün yalnız termik hal tənliyini $P = P(V, T)$ və ya $V = V(P, T)$ bilmək kifayətdir. Xüsusi halda, ideal qaz üçün $PV = RT$ tənliyini (1.21)-də istifadə etsək

$$C_p - C_v = R \quad , \quad (1.22)$$

Mayer tənliyini alarıq^{*)}. Burada

$$R = N_A k_0 = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erq/K} \cdot \text{mol} = 8,314 \text{ C/K} \cdot \text{mol}$$

universal qaz sabiti, $N_A = 6,026 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ - Avoqadro ədədi, $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erq/K}$ - Bolsman sabitidir.

Göründüyü kimi ideal qazlar üçün $C_p > C_v$. Bu onunla izah olunur ki, $P = \text{const}$ şəraitində sistmə verilən istilik enerjisinin bir hissəsi qazın genişlənməsi zamanı görülən işə sərf olunur. $V = \text{const}$ halında isə genişlənmə olmadığından istilik enerjisi yalnız sistemin temperaturunun artmasına sərf olunur. Qeyd edək ki, $C_p > C_v$ bərabərsizliyi təkə ideal qazlar üçün deyil, istənilən makroskopik sistemlər üçün də doğrudur (bax §2.4).

§2.2. Termodinamikanın ikinci qanunu.

Karno tsikli

Əslində termodinamikanın ikinci qanununun ən ümumi şəkildə tərii – entropiyanın artması qanunu adı altında §1.7-də verilmişdir. Bundan əvvəl isə §1.6 da entropiya anlayışının statistik mənada təyini verilmişdir. *Entropiya* sistemin verilmiş makroskopik halına uyğun olan mikrohaların sayının, yeni statistik çəkinin loqarifmi kimi təyin edildiyindən, o sistemin halını xarakterizə edən funksiya, yeni *hal funksiyasıdır*.

Klauziusun 1865-ci ildə təklif etdiyi ifadəni yada salaq: *Termodinamik tarazlıqda olmayan izolə olunmuş sistemin daxilində mümkün olan proseslər elə istiqamətdə getməlidir ki,*

^{*)} Məhz bu tənliyin əsasında istiliyin mexaniki ekvivalenti 1842-ci ildə Mayer tərəfindən təyin edilmişdir.

onun entropiyası artsın; sistem termodinamik tarazlıq hala çatdıqda proseslər dayanır və bu zaman entropiya maksimum olur (şəkil I.1.8).

Bu, termodinamikanın ikinci qanununun statistik əsaslandırılmış ən ümumi formasıdır. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, ikinci qanun da, birinci qanun kimi, təcrübi faktların ümumiləşdirilməsi nəticəsində meydana çıxan eksperimental qanundur. Təcrübələr XIX əsrin əvvəllərində istilik maşınlarının faydalı iş əmsalının artırılması məqsədi ilə istiliyin işə və əksinə işin istiliyə keçməsi proseslərinin tədqiqi sahəsində aparılırdı. Məlum olmuşdur ki, *istilik miqdarı* \rightarrow *iş (mexaniki enerji)* və *iş* \rightarrow *istilik miqdarı* keçid prosesləri ekvivalent deyildir. Belə ki, mexaniki enerjinin (işin) hamısını istiliyə çevirmək olar, lakin istilik miqdarının hamısını faydalı işə çevirmək mümkün deyil:

$$\frac{\Delta A = \Delta Q}{\rightarrow} ; \quad \frac{\Delta Q > \Delta A}{\rightarrow} \quad (2.1)$$

Buradan çıxır ki, faydalı iş əmsalı vahid olan (sərf olunan istiliyin hamısını işə çevirən) istilik maşını (ikinci növ daimi mühərrik) düzəltmək mümkün deyil.

Eyni zamanda məlum olmuşdur ki, istilik özbaşına (iş görülmədən) soyuq cisimdən isti cismə keçə bilməz.

Bu cür təcrübi faktların ümumiləşdirilməsi nəticəsində termodinamikanın ikinci qanununun aşağıdakı müxtəlif, lakin bir-birinə ekvivalent tərifləri yaranmışdır:

Klauzius postulatı (1850). *Yeganə son nəticəsi istiliyin temperaturu aşağı olan cisimdən temperaturu yüksək olan cismə keçməsindən ibarət proses mümkün deyil.*

Kelvin postulatı (1852). *Yeganə son nəticəsi hər yerində temperaturu eyni olan sistemdən götürülmüş istiliyin hamısının işə çevrilməsindən ibarət dairəvi proses mümkün deyil.*

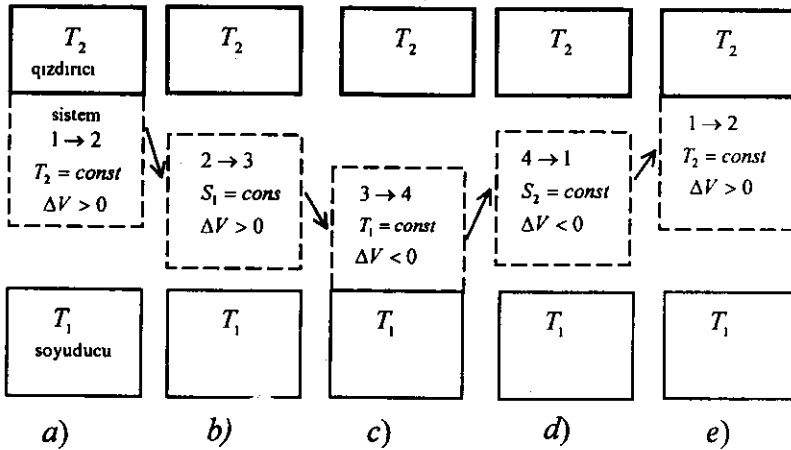
Kelvin postulatından çıxır ki, yalnız bir istilik mənbəyinin enerjisi hesabına iş görən, dairəvi tsikllə işləyən maşın, yeni

ikinci növ daimi mühərrik (perpetium mobile) düzəltmək mümkün deyil.

Buradan görüldüyü kimi, faydalı iş əmsalı

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta Q} \quad (2.2)$$

vahid olan istilik maşını prinsipcə düzəltmək olmaz, burada ΔQ sərf olunan istilik miqdarı, ΔA görülən işdir. Soruşulur, əgər $\eta = 1$ olan maşın düzəltmək mümkün deyilsə, heç olmazsa $\eta = \eta_{\max} < 1$ olan maşın yaratmaq mümkündürmü? Məlum olmuşdur ki, faydalı iş əmsalı η_{\max} olan maşın döənən dairəvi tsikllə işləməlidir. Belə bir döənən dairəvi tsikli ilk dəfə 1824-cü ildə fransız mühəndisi Sadi Karno təklif etmişdir.

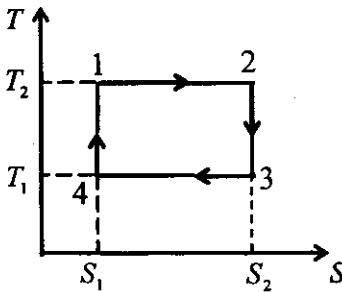


Şəkil 2.5.

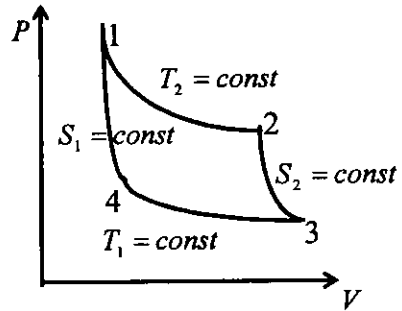
Karno tsikli iki izotermik və iki adiabatik prosesdən ibarət döənən dairəvi prosesdir. Əvvəlcə işçi cisim (sistem) temperaturu T_2 olan qızdırıcı ilə kontakta gətirilir və izotermik genişləndirilir (şəkil 2.5a). Bu proses zamanı sistem qızdırıcıdan ΔQ_2 qədər istilik miqdarı alır. Sonra sistem qızdırıcıdan təcrid olunur və adiabatik olaraq genişlənir (şəkil 2.5b). Bundan sonra sistem temperaturu T_1 olan soyuducu ilə kontakta gətirilir və izotermik olaraq sıxılır (şəkil 2.5c). Bu zaman sistem soyuducuya ΔQ_1 qədər istilik verir. Sonda sistem soyuducudan təcrid olunur (şəkil 2.5d) və adiabatik olaraq sıxılaraq başlanğıc vəziyyətinə qaydır (şəkil 2.5e). Beləliklə, döənən dairəvi proses alınır.

Göstərilən proseslər, bütövlükdə Karno tsikli (T, S) və (P, V) müstəvilərində qrafiki olaraq şəkil 2.6 və şəkil 2.7-də göstərilmişdir. Burada $1 \rightarrow 2$ və $3 \rightarrow 4$ prosesləri izotermik, $2 \rightarrow 3$ və $4 \rightarrow 1$ prosesləri isə adiabatik proseslərdir.

Bir Karno tsikli zamanı $\Delta A = |\Delta Q_2| - |\Delta Q_1|$ qədər iş görüldüyündən onun faydalı iş əmsalı



Şəkil 2.6.



Şəkil 2.7.

$$\eta = \frac{|\Delta Q_2| - |\Delta Q_1|}{|\Delta Q_2|} \quad (2.3)$$

olar.

İndi isə Karno tsikli üçün xarakterik olan məşhur teoremi isbat edək. Bəndən ötrü işə aid (1.1) düsturundan istifadə edərək termodinamikanın birinci qanunu olan (1.9) ifadəsini

$$dE = dQ - PdV \quad (2.4)$$

şəklində yazaq.

Entropiyanın artması, yəni termodinamikanın ikinci qanunundan çıxan və §1.8-də şərh olunmuş (I.8.20) əsas termodinamik münasibəti burada yenidən götürə bilərik:

$$dE = TdS - PdV \quad (2.5)$$

Son iki ifadənin müqayisəsindən istilik mübadiləsi ilə entropiyanın dəyişməsi arasında əlaqə, yəni Klauzius bərabərliyi

$$dQ = TdS \quad (2.6)$$

tapılır. Bu cür əlaqə döən proseslər üçündür və termodinamikanın hər iki qanunlarını birləşdirir. Göründüyü kimi, temperaturu T olan sistemə dQ qədər istilik miqdarı verdikdə onun entropiyası

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.7)$$

qədər artır. Entropiya hal funksiyası olduğundan döən dairəvi proses üçün

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2.8)$$

olur, yəni dQ tam diferensial olmasa da, dQ/T tam diferensialdır.

Əgər sistemdə dönməyən proses mümkündürsə, onda

entropiyanın artması yalnız istilik miqdarı dQ - nun yox, həm də dönməyən prosesin hesabına artar. Bu halda

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (2.9)$$

olar^{*)}. Bu bərabərsizlik *Klauzius bərabərsizliyi* adlanır. Dairəvi dönməyən proseslər üçün Klauzius bərabərsizliyi (2.9)

$$\oint dS > \oint \frac{dQ}{T} \quad (2.10)$$

şəklinə düşür.

Yenidən Karno tsiklinə qayıdaq. (2.6) münasibətini Karno tsiklində olan izotermik $1 \rightarrow 2$ və $3 \rightarrow 4$ proseslərinə tətbiq etsək, sistemin qızdırıcıdan aldığı istilik miqdarı $|\Delta Q_2| = T_2 |\Delta S_2|$, soyuducuya verdiyi istilik miqdarı isə $|\Delta Q_1| = T_1 |\Delta S_1|$ olar. Karno tsikli dairəvi dönən tsikl olduğundan, yeni sistem (işçi cisim) başlanğıc halına qayıtdığından onun entropiyasının bütün dəyişmələrinin cəmi $\Delta S = \Delta S_2 + \Delta S_1 = 0$ olmalıdır. Ona görə də $|\Delta S_2| = |\Delta S_1|$ olar. Bu göstərilənləri (2.3)-də nəzərə alsaq, Karno tsiklinin faydalı iş əmsalı üçün

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2.11)$$

alırıq. Buradan məşhur Karno teoremi alınır: *Karno maşınının faydalı iş əmsalı işçi cismin təbiətindən asılı olmayıb yalnız qızdırıcı və soyuducunun temperaturuları ilə təyin olunur. Göründüyü kimi, $\eta = 1$ yalnız o zaman mümkündür ki, soyuducunun temperaturu $T_1 = 0$ olsun. Lakin sonralar termodinamika-*

^{*)} Məsələn, sistem istilik almaqla yanaşı, onda diffuziya və ya istilik keçirmə prosesi gedir.

nın üçüncü qanunundan (§ 2.6), görəcəyik ki, bu mümkün deyil.

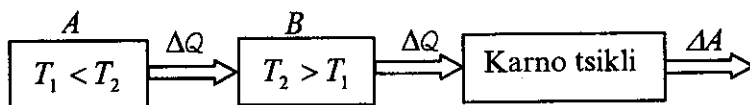
Termodinamikanın *enerji haqqında* olan birinci qanununun yalnız bir tərifi olduğu halda, *entropiya haqqında* olan ikinci qanunun çoxlu sayda bir-birinə ekvivalent tərifləri mövcuddur. Burada həmin ekvivalentlikləri araşdıraq və göstərek ki, bu təriflərdən biri digərindən çıxır və ya biri düzgün deyilsə, digəri də düzgün deyil.

1. Qeyd edək ki, entropiyanın artması qanunundan Klauzius postulatı nəticə kimi çıxır. Doğrudan da, §1.8-də göstərdik ki, enerji (istilik miqdarı) özbaşına yalnız temperaturu yüksək cisimdən temperaturu aşağı olan cismə keçir, əks halda entropiya azalardı.

2. İsbat edək ki, Klauzius və Kelvin postulatları ekvivalentdir. Bunun üçün göstərmək kifayətdir ki, bu postulatlardan biri düzgün deyilsə, ikincisi də pozulur.

Əvvəlcə, Karno tsiklindən istifadə edərək Klauzius və Kelvin postulatlarının ekvivalentliyini isbat edək. Göstərək ki, əgər Klauzius postulatı düzgün deyilsə, onda Kelvin postulatı da düzgün deyil.

Fərz edək ki, Klauzius postulatı düzgün deyil və müəyyən ΔQ qədər istilik miqdarı temperaturu T_1 olan A sistemindən özbaşına temperaturu $T_2 > T_1$ olan B sistemine keçə bilər (şəkil 2.8).



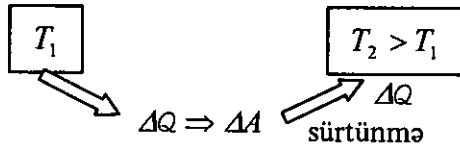
Şəkil 2.8.

Onda B sistemini Karno tsiklində qızdırıcı kimi istifadə edərək ondan eyni ΔQ qədər istilik miqdarını qəbul edib, onu Karno maşını vasitəsi ilə ΔA qədər işə çevirmək olar. Temperaturu T_2 olan B sistemi eyni ΔQ miqdarda istiliyi A sistemindən alaraq, Karno tsiklinə verdiyinə görə onun halı dəyişmir və nəticədə temperaturu T_1 olan A sisteminin enerjisi hesabına ΔA qədər iş görülmüş olur. Beləliklə, yeganə nəticəsi A sisteminin enerjisi hesabına ΔA qədər iş görməkdən ibarət proses əldə etmiş olarıq. Bu isə Kelvin postulatına ziddir.

İndi isə göstərək ki, Kelvin postulatı düzgün deyilsə, onda Klauzius postulatı da düzgün deyil. Tutaq ki, Kelvin postulatı düzgün deyil, yəni temperaturu T_1 olan sistemdən ΔQ qədər istiliyi alıb hamısını $\Delta A = \Delta Q$ qədər işə çevirmək olar (şəkil 2.9).

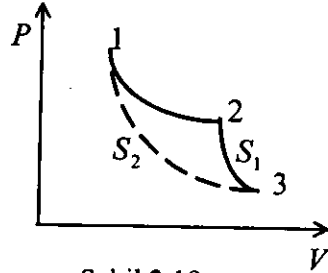
Alınmış ΔA işin hamısını müəyyən yolla (məsələn, sürtünmə yolu ilə) istiliyə çevirmək və ixtiyari sistemə, o cümlədən temperaturu $T_2 > T_1$ olan sistemə vermək olar. Onda belə çıxır ki, yeganə nəticəsi istiliyi soyuq cisimdən isti cismə ötürməkdən ibarət proses mümkündür. Bu isə Klauzius postulatına ziddir.

Termodinamikanın ikinci qanunundan daha bir vacib nəticə çıxır: *Entropiya sistemin birqıymətli hal funksiyasıdır və ya müxtəlif adiabatlar kəsişə bilməzlər.*



Şəkil 2.9.

Əksinə, fərz edək ki, entropiya birqiymətli deyil və müxtəlif adiabatlar kəsişə bilər. Onda şəkil 2.10-da göstərilən dairəvi proses yaratmaq olar. Belə ki, sistem termostatdan müəyyən ΔQ miqdarda istilik alaraq onu işə çevirir (1-2 izotermi), sonra isə S_1 və S_2 adiabatları tsikli qapayır. Onda belə çıxır ki, S_1 və S_2 adiabatlarının kəsişməsi hesabına yaranmış dairəvi prosesdə termostatdan alınmış ΔQ istiliyin hamısı işə çevrilmiş olur. Bu işə ikinci növ daimi mühərrik deməkdir, yəni ikinci qanun pozulur. Beləliklə, nəticə alınır ki, adiabatlar kəsişə bilməz və entropiya sistemin birqiymətli hal funksiyasıdır.



Şəkil 2.10.

Sonda entropiya haqqında olan termodinamikanın ikinci qanununu ümumi şəkildə belə ifadə etmək olar: *Entropiya sistemin birqiymətli hal funksiyasıdır; tarazlıqda olmayan izolə olunmuş sistemin daxilində gedən dönməyən proseslər nəticəsində onun entropiyası artır və tarazlıq halında entropiya maksimum olur.*

Qeyd edək ki, bu termodinamikanın ikinci qanununun ən ümumi ifadəsidir. Ona görə ki, buradan Klauzius postulatı çıxır, Kelvin postulatı isə Klauzius postulatına ekvivalentdir. Kelvin postulatından da ikinci növ daimi mühərrikin mümkün olmaması alınır.

§2.3. Qapalı sistemlərin termodinamik funksiyaları. Termodinamik potensiallar metodu

Termodinamika və statistik fizikanın əsas məsələsi sistemlərin (cisimlərin) makroskopik halını təyin edən fiziki kəmiyyətlərin (parametrlərin) və onlar arasında əlaqələrin (məsələn, hal tənliyinin) tapılmasıdır. Bu məsələ termodinamikada təcrübi yolla, statistik fizikada isə analitik (hesablama) yolu ilə həll edilir. Lakin fiziki mənaya malik olan istənilən kəmiyyəti bilavasitə təcrübədən tapmaq və ya analitik hesablamaq olmur. Ona görə də termodinamik funksiyalar adlanan köməkçi funksiyalar daxil edilir. Eyni zamanda, termodinamik potensiallar adlanan bu funksiyaları bilməklə parametrləri və onlar arasında ümumi münasibətləri tapmaq mümkün olur. Bu metod *termodinamik potensiallar metodu* adlanır.

Burada biz qapalı ($N = const$) sistemlərə baxacağıq. Zərrəciklərin sayı dəyişən ($N \neq const$), yəni açıq sistemlərə isə bundan sonrakı, üçüncü fəsil həsr olunmuşdur.

Bundan əvvəlki fəsildəki §1.3 və §1.5-dən məlumdur ki, verilmiş L kəmiyyətinin orta qiymətini tapmaq üçün klassik sistemlərdə

$$\bar{L} = \int L(q, p) \rho(q, p) dq dp \quad (3.1)$$

inteqralını, kvant sistemlərində isə

$$\bar{L} = \sum_n W_n L_{nn} \quad (3.2)$$

cəmini hesablamaq lazımdır. Bu məsələni həll etmək üçün, göründüyü kimi, klassik mexanikadan $L(q, p)$ funksiyasını kvant mexanikasından isə L_{nn} matritsa elementini, klassik sistemlər üçün $\rho(q, p)$ paylanma funksiyasını, kvant sistemləri üçün isə statistik matritsanın $W_n \equiv W_{nn}$ diaqonal elementlərini

bilmək lazımdır. İstənilən fiziki parametrlər üçün $L(q, p)$ və L_{mn} kəmiyyətlərinin açıq şəklini tapmaq mümkün olmadığından \bar{L} -ni bilavasitə hesablamaq olmur.

Ona görə də termodinamik funksiyalar və ya potensiallar metodundan istifadə etməli oluruq.

Gibbs tərəfindən təklif və inkişaf edilmiş bu metodun əsasını termodinamikanın birinci və ikinci qanunlarından alınan (2.5) və (2.6) münasibətləri təşkil edir. Qapalı sistemlər üçün göstərilən münasibətlərdən dörd funksiya alınır. Onlarla tanış olaq.

1. Daxili enerji. Termodinamikanın qanunlarının daxili enerji üçün olan ifadələrini yada salaq:

$$dE = dQ + dA, \quad (3.3)$$

$$dE = TdS - PdV, \quad (3.4)$$

$$dQ = TdS; \quad dA = -PdV. \quad (3.5)$$

Buradan

$$dE = dQ - PdV \quad (3.6)$$

kimi yazmaq olar. Göründüyü kimi, izoxorik ($V = const$) proseslər üçün

$$dE = dQ \quad (3.7)$$

alırıq, yəni izoxorik proseslərdə daxili enerjinin dəyişməsi sisteme verilən və ya sistemdən alınan istilik miqdarına bərabərdir. Daxili enerji hal funksiyası və dE tam diferensial olduğundan (3.4)-dən

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V; \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (3.8)$$

alırıq. Burada və bundan sonra mötərizənin ayağında işarə göstərir ki, törəmə alınarkən həmin kəmiyyət sabit hesab edilir. (3.4)-dən görünür ki, daxili enerjinin təbii (asılı olmayan)

dəyişənləri V, S -dir:

$$E = E(V, S). \quad (3.9)$$

Əgər bu asılılığı bilsək (3.8) əsasən temperaturu və təzyiği hesablamaq olar. (3.8)-də T -dən V -yə, P -dən isə S -ə görə törəmə alsaq

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \quad (3.10)$$

olar. Buradan da

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (3.11)$$

termodinamik münasibətini alırıq. (3.11) münasibəti $E(V, S)$ funksiyasının açıq şəkildən asılı olmayaraq alındığından ümumi xarakter daşıyır və sistemin iki xassəsinə – adiabatik genişlənmədə temperaturun dəyişməsi ilə izoxorik istilik alma zamanı təzyiğin dəyişməsinə əlaqələndirir. Bu xassələrdən birini bilsək ikincisini də bilmiş oluruq.

(3.7)-dən çıxır ki, izoxorik istilik tutumu

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (3.12)$$

Daxili enerji S və V -nin funksiyası kimi *termodinamik potensial* adlanır.

2. Entalpiya və ya istilik funksiyası. (3.7)-dən görüldüyü kimi, izoxorik ($V = const$) proseslər zamanı sistemə verilən istilik miqdarı onun daxili enerjisinin dəyişməsinə bərabərdir. Əgər proses izobarik ($P = const$) olarsa, onda sistemin aldığı istilik miqdarı hansı funksiyanın dəyişməsinə bərabər olar? Bunu bilmək üçün $P = const$ halında (3.6) münasibətini

$$d(E + PV) = dQ \quad (3.13)$$

şəklində yazmaq olar.

$$W = E + PV \quad (3.14)$$

kimi işarə etsək izobarik ($P = \text{const}$) proseslər üçün

$$dW = dQ \quad (3.15)$$

alırıq. W - sistemin *entalpiyası* və ya *istilik funksiyası* adlanır. Deməli, sabit təzyiqlərdə gedən ($P = \text{const}$) proseslərdə sistemin aldığı istilik miqdarı onun istilik funksiyasının dəyişməsinə bərabərdir. (3.4) termodinamik münasibətin sağ tərəfinə $PdV + VdP = d(PV)$ eyniliyini nəzərə alsaq entalpiyanın dəyişməsi üçün

$$dW = TdS + VdP \quad (3.16)$$

alırıq. Buradan çıxır ki, entalpiyanın sərbəst (təbii) dəyişənləri entropiya S və təzyiq P -dir:

$$W = W(S, P). \quad (3.17)$$

$W(S, P)$ funksiyasının açıq şəklini bilsək (3.16)-da alınan

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P ; \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S \quad (3.18)$$

ifadələri vasitəsi ilə sistemin temperaturunu və həcmi tapa bilərik. (3.18)-də T -dən təzyiqə, V -dən entropiyaya görə törəmə alsaq

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P} \quad (3.19)$$

olar. Buradan da

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (3.20)$$

ikinci termodinamik münasibəti alırıq, hansı ki, sistemin iki xassəsini – adiabatik şəraitdə təzyiqli dəyişdikdə T -nin dəyişməsi və izobarik şəraitdə alınan istiliyin hesabına V -nin dəyişməsini əlaqələndirir.

(3.15)-dən çıxır ki, izobarik istilik tutumu:

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p \quad (3.21)$$

entalpiyanın temperatura görə törəməsi ilə təyin olunur və bu halda W daxili enerji rolunu oynayır.

3. Sərbəst enerji və ya Helmholtz potensialı. Tanış olduğumuz daxili enerji və entalpiya funksiyaları praktiki cəhətdən əlverişli deyil, ona görə ki, onların sərbəst dəyişənlərindən biri – entropiya təcrübədə ölçülə bilməyən kəmiyyətdir. Odur ki, təbii dəyişənləri ölçülən P, T, V parametrləri olan xarakteristik funksiyalar daxil etmək lazımdır. Belə funksiyalardan biri *sərbəst enerjidir*. (3.3) və (3.5)-dən əsas termodinamik münasibəti

$$dE = TdS + dA \quad (3.22)$$

şəklində yazı bilərik. İzotermik ($T = \text{const}$) proses halında $TdS = d(TS)$ olduğunu (3.22)-də nəzərə alsaq

$$d(E - TS) = dA \quad (3.23)$$

olar.

$$F = E - TS \quad (3.24)$$

kimi işarə etsək

$$dF = dA \quad (3.25)$$

alırıq. F funksiyası *sərbəst enerji* və ya *Helmholtz potensialı* adlanır. (3.25)-dən çıxır ki, izotermik ($T = \text{const}$) prosesdə görülən iş sərbəst enerjinin dəyişməsinə bərabərdir, yəni sərbəst enerji daxili enerjinin işə çevrilə bilən hissəsidir, onda TS işə

bağlı enerji adlanır. (3.24)-dən görünür ki, daxili enerji sərbəst enerji ilə bağlı enerjinin cəminə bərabərdir. Sərbəst enerjinin differensialını tapmaqdan ötrü (3.4)-də sağ tərəfə $d(TS) = TdS + SdT$ olduğunu nəzərə alaq. Onda

$$dF = -PdV - SdT \quad (3.26)$$

alınar. Deməli, F -in sərbəst dəyişənləri V və T -dir:

$$F = F(V, T). \quad (3.27)$$

Bu funksiyanın açıq şəklini bilsək, onda (3.26)-dan çıxan

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (3.28)$$

ifadələri vasitəsi ilə təzyiq və entropiyayı hesablaya bilərik. (3.28)-dəki birinci ifadə ümumi şəkildə sistemin termik hal tənliyidir: $P = P(V, T)$.

(3.28)-də P -dən T -yə, S -dən V -yə görə törəmə alsaq

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad (3.29)$$

olar. Buradan da sistemin iki xassəsini əlaqələndirən

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (3.30)$$

termodinamik münasibət alırıq. (3.30)-da sol tərəfdə həcm sabit qalarkən temperatur dəyişdikdə təzyiqin dəyişməsinə, sağ tərəf isə izotermik həcm dəyişmələrində entropiyanın dəyişməsinə göstərir.

4. Gibbsin termodinamik potensialı. Baxdığımız termodinamik funksiyalar içərisində təbii dəyişənləri təzyiq P və temperatur T olanı çatışmır. Bu cür funksiyanı tapmaqdan ötrü (3.26)-nın sağ tərəfinə $PdV + VdP = d(PV)$ eyniliyini nəzərə alaq. Onda

$$d(F + PV) = -SdT + VdP \quad (3.31)$$

alarıq.

$$\Phi = F + PV = E - TS + PV = W - TS \quad (3.32)$$

kimi işarə etsək,

$$d\Phi = -SdT + VdP \quad (3.33)$$

olar. Təbii dəyişənləri T və P olan

$$\Phi = \Phi(T, P) \quad (3.34)$$

funksiyası *Gibbsin termodinamik potensialı* adlanır.

Bu funksiyanın açıq şəklini bilsək (3.33)-dən entropiyanı və həcmi tapa bilərik:

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_P ; \quad V = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\right)_T \quad (3.35)$$

Buradakı ikinci ifadə ümumi şəkildə sistemin termik hal tənliyidir: $V = V(P, T)$. (3.35)-də S -dən P -yə görə, V -dən T -yə görə törəmə alsaq,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2\Phi}{\partial P\partial T} ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial^2\Phi}{\partial T\partial P} \quad (3.36)$$

olar. Buradan da aşağıdakı

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3.37)$$

termodinamik münasibəti alırıq.

Qeyd edək ki, termodinamik funksiyanın açıq şəklindən asılı olmadan alınmış (3.11), (3.20), (3.30) və (3.37) münasibətləri ümumi xarakter daşıyır. Bu münasibətlər və (3.8), (3.18), (3.28), (3.35) ifadələri Gibbsin termodinamik potensialar metodunun əsasını təşkil edir.

Termodinamik potensiallar F və Φ termodinamik funksiyalar içərisində xüsusi yer tutur, çünki tam enerji və entalpiya onlar vasitəsi ilə ifadə olunur. Məsələn, sərbəst enerjini bilsək daxili enerjini hesablamaq olar. Doğrudan da, $E = F + TS$ -dən və (3.28)-dən *Gibbs – Helmholtz tənliyini*

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V \quad (3.38)$$

alırıq. Gibbs potensialı Φ -ni bildikdə isə W entalpiyanı tapırıq: $W = \Phi + TS$ -dən və (3.35)-dən

$$W = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \right)_P \quad (3.39)$$

Sərbəst enerji və Gibbsin potensialının daha bir vacib xassəsini qeyd edək. (3.4) münasibətini dönməyən proseslər üçün yazmaq:

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt} \quad (3.40)$$

Əgər proses sabit həcm ($V = const$) və sabit temperaturda ($T = const$) gedirsə, (3.40)-dan

$$\frac{d}{dt}(E - TS) < 0 ; \left(\frac{dF}{dt} \right)_{V,T} < 0 \quad (3.41)$$

alırıq. Deməli, T və V sabit qaldığı şəraitdə sistemdə gedən dönməyən proseslər elə istiqamətdə getməlidir ki, onun sərbəst enerjisi azalsın. Beləliklə, tarazlıq halında sistemin sərbəst enerjisi minimum qiymət almalıdır:

$$(F)_{T,V} \Rightarrow F_{\min} \quad (3.42)$$

Əgər proses sabit təzyiq ($P = const$) və sabit temperaturda ($T = const$) gedərsə, (3.40)-dan

$$\frac{d}{dt}(E + PV - TS) < 0 ; \left(\frac{d\Phi}{dt} \right)_{P,T} < 0 \quad (3.43)$$

alarıq. Deməli, P və T sabit qaldığı şəraitdə gedən dönməyən proseslər ehtiva etməkdə getməlidir ki, onun Gibbs potensialı azalsın və tarazlıq halında minimum olsun:

$$(\Phi)_{T,P} \Rightarrow \Phi_{\min} \quad (3.44)$$

Sonda termodinamik funksiyaları və termodinamik münasibətləri bir daha yığcam şəkildə yazacaq:

Daxili enerji

$$E = E(V, S) , dE = TdS - PdV .$$

Entalpiya

$$W = W(S, P) = E + PV , dW = TdS + VdP .$$

Sərbəst enerji

$$F = F(V, T) = E - TS ; dF = -PdV - SdT .$$

(3.45)

Gibbsin termodinamik potensialı

$$\Phi = \Phi(T, P) = W - TS ; d\Phi = -SdT + VdP$$

Buradan alınan dörd əsas termodinamik münasibətlər:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V ; \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P ;$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T ; \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T . \quad (3.46)$$

§ 2.4 Termodinamik əmsallar və onlar arasında ümumi əlaqələr

Termodinamik əmsallar, sistemin makroskopik halını təyin edən parametrlərin birinin dəyişməsinin digərinin necə dəyişdiyini göstərən və təcrübədə ölçülə bilən kəmiyyətlərə deyilir. Onlarla tanış olaq:

1. Belə kəmiyyətlərin ən vacibi sistemin istilik tutumudur.

İstilik tutumu, ədədi qiymətçə, sistemin temperaturunu bir dərəcə dəyişmək üçün lazım olan istilik miqdarına (enerjiyə) bərabərdir. Bu tərifdən və (2.6) ifadəsindən çıxır ki, istilik tutumu temperatur dəyişdikdə sistemin entropiyasının dəyişməsinə göstərir.

İstilik tutumunu iki şəraitdə təyin etmək olar: izoxorik ($V = const$) və izobarik ($P = const$). Onda (2.6)-dan alırıq:

İzoxorik istilik tutumu

$$C_V = T(\partial S/\partial T)_V, \quad (4.1)$$

izobarik istilik tutumu

$$C_P = T(\partial S/\partial T)_P. \quad (4.2)$$

Digər termodinamik əmsalların təriflərini yada salaq.

2. Həcmnin istidən izobarik genişlənmə əmsalı

$$\alpha_P = 1/V(\partial V/\partial T)_P, \quad (4.3)$$

həcmnin istidən adiabatik genişlənmə əmsalı

$$\alpha_S = 1/V(\partial V/\partial T)_S. \quad (4.4)$$

Bu əmsalın fiziki mənası aydındır: α_P və α_S sistemin temperaturu bir dərəcə dəyişdikdə onun vahid həcmnin $P = const$ və ya $S = const$ şəraitində dəyişməsinə göstərir.

3. Təzyiqin izoxorik termik əmsalı

$$\beta_V = 1/P(\partial P/\partial T)_V, \quad (4.5)$$

təzyiqin adiabatik termik əmsalı

$$\beta_S = 1/P(\partial P/\partial T)_S. \quad (4.6)$$

4. İzotermik sıxılma əmsalı

$$\gamma_T = -1/V(\partial V/\partial P)_T, \quad (4.7)$$

adiabatik sıxılma əmsalı

$$\gamma_S = -1/V(\partial V/\partial P)_S. \quad (4.8)$$

Sıxılma əmsallarının tərsi

$$\gamma_T^{-1} = B_T = -V(\partial P/\partial V)_T, \quad \gamma_S^{-1} = B_S = -V(\partial P/\partial V)_S \quad (4.8a)$$

uyğun olaraq izotermik və adiabatik həcm modulu və ya statistik modulu adlanır.

Bu göstərilən əmsalların fiziki mənalara təriflərindən görünür. Onların hər biri təcrübədə ölçülür və sistemin müəyyən fiziki xassələrini xarakterizə edir.

Termodinamik əmsallar da makroskopik parametrlər kimi Gibbs metodu əsasında termodinamik potensiallar vasitəsi ilə hesablanı bilər. Məsələn, (3.28) və (3.35) münasibətlərini nəzərə alsaq istilik tutumu sərbəst enerji və Gibbs potensialının temperatura görə ikinci törəməsi ilə ifadə olunur:

$$C_V = -T(\partial^2 F/\partial T^2)_V; \quad C_P = -T(\partial^2 F/\partial T^2)_P. \quad (4.9)$$

İzobarik həcmi genişlənmə əmsalı, (3.36)-ı nəzərə alsaq,

$$\alpha_P = 1/V(\partial^2 \Phi/\partial T \partial P) \quad (4.10)$$

olar.

Təzyiqin izoxorik termik əmsalı, (3.29)-u nəzərə alsaq,

$$\beta_V = 1/P(\partial^2 F/\partial T \partial V) \quad (4.11)$$

olar.

İzotermik sıxılma əmsalı, (3.35)-i nəzərə alsaq,

$$\gamma_T = -1/V \left(\partial^2 \Phi / \partial P^2 \right)_T \quad (4.12)$$

kimi ifadə olunur.

Əgər $F = F(V, T)$ və $\Phi = \Phi(P, T)$ funksiyalarının açıq şəkli məlum olarsa, yuxarıda göstərilən termodinamik əmsalları hesablamaq və nəticələri təcrübi faktlarla müqayisə etmək olar. $F = F(V, T)$ və $\Phi = \Phi(P, T)$ funksiyalarının açıq şəklinin tapılması isə statistik fizikanın məsələsidir. Sonralar biz müxtəlif xüsusi hallarda bu funksiyaların açıq şəklini tapaçağıq. İndi isə F və Φ funksiyalarının açıq şəklindən asılı olmayaraq əmsallar arasında ümumi termodinamik əlaqələri müəyyən edək.

Bundan ötrü termodinamik kəmiyyətlərin mümkün olan və termodinamik əmsalları təyin edən bütün törəmələrini yada salaq. Məlumdur ki, termodinamik funksiyaların hər biri dörd S, V, P, T sərbəst dəyişənin ikisindən asılıdır. Bu dəyişənlərin növbə ilə birini təcrid edək və qalan üç dəyişənin hər dəfə birini sabit saxlamaqla törəmələri yazaq:

$$\left(\overset{\circ}{S} \right), V, P, T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P. \quad (4.13)$$

$$S, \left(\overset{\circ}{V} \right), P, T \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right], \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S, \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P. \quad (4.14)$$

$$S, V, \left(\overset{\circ}{P} \right), T \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right], \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V. \quad (4.15)$$

$$S, V, P, \left(\overset{\circ}{T} \right) \quad \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \right], \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S, \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \right]. \quad (4.16)$$

Qeyd edək ki, hər sətirdə olan törəmə özündən əvvəl-kindən dəyişənlərin saat əqrəbi istiqamətində fırlanmasından alınır.

Yuxarıdakı tabloda termodinamik parametrlərin 12 xüsusi törəməsi göstərilmişdir. Termodinamik əmsalların (4.1)-(4.8) təriflərindən görünür ki, bu törəmələrin yalnız 8-i təcrübədə ölçülə bilən əmsalları və ya onların tərsini təyin edir. Yerdə qalan 4 törəmə (onlar punktir çərçivəyə alınmışlar) müəyyən fiziki məna daşırsalar da təcrübədə ölçülə bilməzlər, ona görə ki, hələlik entropiyamı ölçən cihaz mövcud deyil.

Həmin fiziki mənalara qeyd edək.

$(\partial S/\partial P)_T = 1/T (\partial Q/\partial P)_T$ və $(\partial S/\partial P)_V = 1/T (\partial Q/\partial P)_V$ - kəmiyyətləri, təzyiqlik bir vahid dəyişdikdə temperaturun və ya həcmnin sabit qalması üçün sistmə verilən və ya alınan istilik miqdarını təyin edir.

$(\partial S/\partial V)_T = 1/T (\partial Q/\partial V)_T$ və $(\partial S/\partial V)_P = 1/T (\partial Q/\partial V)_P$ - kəmiyyətləri, həcm bir vahid dəyişdikdə temperaturun və ya təzyiqlik sabit qalması üçün sistmə verilən və ya alınan istilik miqdarını təyin edir.

(4.13)–(4.16) törəmələri və uyğun olaraq (4.1)–(4.8) termodinamik əmsallar arasında ümumi əlaqələri tapmaq üçün yakobian metodundan istifadə edək.

Haşiyə olaraq

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

yakobianın bizə lazım olan xassələrini yada salaıq.

$$1. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \quad (4.18)$$

$$2. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} ; \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)}. \quad (4.19)$$

$$3. \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y. \quad (4.20)$$

$$4. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}. \quad (4.21)$$

$$5. \frac{d}{dt} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial \left(\frac{du}{dt}, v \right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial \left(u, \frac{dv}{dt} \right)}{\partial(x, y)}. \quad (4.22)$$

(4.13)-(4.16)-da göstərilən hər bir sətirdə olan törəmələri bir-birinə vursaq və yakobianın (4.19)-(4.21) xassələrindən istifadə etsək, aşağıdakı dörd termodinamik münasibəti alarıq:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1 \quad (4.23)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = -1 \quad (4.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = -1 \quad (4.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = -1 \quad (4.26)$$

Bu münasibətlərdən istifadə etmək üçün termodinamik funksiyaların (potensialların) diferensiallarının tam diferensial olması şərtləri olan (3.11), (3.20), (3.30) və (3.37) münasibətlərini, yakobianın xassələrindən istifadə edərək, yakobianların hasili şəklində yığcam formada yazmaq olar:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} \cdot \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,V)} = +1 \quad (4.27)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \cdot \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} = 1 \quad (4.28)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,S)} = 1 \quad (4.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,T)} \cdot \frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)} = +1 \quad (4.30)$$

Yuxarıda göstərilən bərabərliklərin hər biri bir termodinamik funksiyanın hal funksiyası olması, yəni onların diferensiallarının tam diferensial olması şərtidir.

Yakobianın (4.21) xassəsinə əsasən (4.27)-(4.30) şərtlərinin hər birinin ümumi

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1 \quad (4.31)$$

termodinamik münasibətlə eyni olduğunu deyə bilərik. Beləliklə, (4.31) şərti bütün termodinamik funksiyanın sistemin hal funksiyası olması, yəni onların diferensiallarının tam diferensial olması şərtidir.

(4.27)-(4.30) münasibətlərini (4.23)-(4.26)-da nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1, \quad (4.32)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = 1, \quad (4.33)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1, \quad (4.34)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = 1. \quad (4.35)$$

Bu dörd tənliyə daxil olan törəmənin hər biri ölçülə bilən 8 termodinamik əmsallardan birini təyin edir. Ona görə də (4.1)-(4.8) tərifləri nəzərə alsaq, (4.32)-(4.35) tənliklərindən termodinamik əmsallar arasında aşağıdakı ümumi əlaqələri tapırıq:

$$\frac{\alpha_P}{\beta_V \gamma_T} = P, \quad (4.36)$$

$$\frac{C_P}{\alpha_P \beta_S} = PVT, \quad (4.37)$$

$$\frac{C_V}{\beta_V \alpha_S} = -PVT, \quad (4.38)$$

$$\frac{\alpha_S}{\beta_S \gamma_S} = -P. \quad (4.39)$$

Burada (4.39) ilə (4.36) və (4.37) ilə (4.38)-i tərəf tərəfə bölsək, yalnız termodinamik əmsalları özündə saxlayan ümumi münasibətləri alırıq:

$$\frac{\gamma_T \alpha_S \beta_V}{\gamma_S \alpha_P \beta_S} = -1 \quad ; \quad \frac{C_P \alpha_S \beta_V}{C_V \alpha_P \beta_S} = -1. \quad (4.40)$$

Yuxarıda göstərilən (4.36)-(4.39) münasibətlərindən hər üç adiabatik $\alpha_S, \beta_S, \gamma_S$ əmsallarını və həcmi istidən izobarik genişlənmə α_P əmsalını yerdə qalan β_V, γ_T, C_V və C_P əmsalları ilə ifadə edə bilərik. Nəticədə alırıq:

$$\alpha_P = P\beta_V \gamma_T \quad ; \quad \beta_S = \frac{C_P}{\gamma_T \beta_V} \frac{1}{P^2 TV}; \quad (4.41)$$

$$\alpha_S = -\frac{C_V}{\beta_V} \frac{1}{PTV} ; \quad \gamma_S = \frac{C_V}{C_P} \gamma_T. \quad (4.42)$$

İzobarik C_P və izoxorik C_V istilik tutumları arasında əlaqə tapmaq üçün yakobianın (4.21) xassəsindən istifadə edək.

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)} = \\ &= T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Yakobianın (4.18) tərifinə əsasən

$$\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.44)$$

olduğunu (4.43)-də nəzərə alsaq və (4.29)-dan istifadə etsək,

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 = TVP^2 \gamma_T \beta_V^2 \quad (4.45)$$

alırıq. (4.32)-dən

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4.46)$$

istifadə etsək, (4.45)

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = TVP \alpha_P \beta_V \quad (4.47)$$

şəklində də yazıla bilər. Yenə də (4.32)-dən

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (4.48)$$

olduğunu (4.45)-də nəzərə alsaq, $C_P - C_V$ fərqi üçüncü

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{TV\alpha_p^2}{\gamma_T} \quad (4.49)$$

formada da yazmaq olar.

Təbiidir ki, C_p ilə C_v arasında yazdığımız (4.45), (4.47) və (4.49) münasibətləri ekvivalent münasibətlərdir.

Bu paraqrafın sonunda alınmış ümumi nəticələrin qısa təhlilini verək.

1. Bundan sonrakı paraqrafda göstərəcəyik ki, $(\partial V / \partial P)_T < 0$. Ona görə də (4.45) və (4.49)-dən çıxır ki, $C_p > C_v$. Bu nəticə onunla izah olunur ki, izobarik $P = const$ şəraitdə sistemin temperaturunu bir dərəcə artırarkən təzyiğin sabit qalması üçün həcm genişlənməlidir və verilən istiliyin bir hissəsi həmin genişlənmə zamanı görülən işə sərf olunur.

2. $C_v < C_p$ olduğundan (4.42)-dən alınır ki, $\gamma_s < \gamma_T$. Yəni adiabatik şəraitdə ($S = const$) sistemi sıxmaq izotermik ($T = const$) şəraitdə sıxmaqdan çətindir, ona görə ki, adiabatik sıxılma zamanı sistem qızır və təbii olaraq çətin sıxılır.

Uyğun olaraq sistemin adiabatik və izotermik elastiklik modulu üçün də

$$B_S = \frac{C_p}{C_v} B_T \quad ; \quad B_S > B_T \quad (4.50)$$

bərabərsizliyini yaza bilərik.

3. Termodinamik əmsallar arasında aldığımız (4.36)-(4.40) münasibətlər termodinamik funksiyaların açıq şəkildən asılı olmadan ümumi xarakter daşıyır. Onların köməyi ilə bir və ya bir neçə əmsalı bilməklə digərini tapa bilərik.

Əgər əmsalların əksəriyyətini və ya hamısını təcrübədən təyin edə bilərikse, həmin münasibətlərin ödəndiyini yoxlamaqla termodinamikanın ilkin prinsiplərinin (qanunlarının) düzgünlüyü barədə fikir söyləmək olar.

4. Nəhayət, burada aldığımız ən mühüm nəticəni qeyd edək. (4.41), (4.42) və (4.45) münasibətlərindən görünür ki, *əgər* C_V -ni *və* termik hal tənliyini $P = P(V, T)$ *bilsək* qapalı sistemin bütün termodinamik əmsallarını hesablaya bilərik. Ona görə ki, β_V, γ_T , və $C_P - C_V$ fərqlərini tapmaq üçün yalnız $P = P(V, T)$ termik hal tənliyini bilmək kifayətdir.

O ki qaldı izoxorik istilik tutumuna $C_V = (\partial E / \partial T)_V$, onu hesablamaq üçün mütləq kalorik hal tənliyi $E = E(V, T)$ -ni bilmək lazımdır. Bu səbəbdən C_V *istilik tutumu bütün termodinamik əmsallar arasında xüsusi yer tutur*, ona görə ki, C_V daxili enerjinin temperaturdan asılılığı ilə təyin olunur. Daxili enerji $E = E(T, V)$ isə sistemin daxili quruluşundan və onu təşkil edən zərrəciklərin qarşılıqlı təsirinin təbiətindən asılıdır.

Beləliklə, çox mühüm nəticəyə gəlirik: *ölçülə bilən termodinamik əmsalların hamısını hesablamaq üçün yalnız termik $P = P(T, V)$ və kalorik $E = E(T, V)$ hal tənliklərinin açıq şəklini bilmək kifayətdir.*

Bu tənlikləri tapmaqdan ötrü isə (3.28) və (3.39)-dən görüldüyü kimi, sərbəst enerjini, $F = F(V, T)$ funksiyasının açıq şəklini bilmək lazımdır:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; \quad E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4.51)$$

Nəticə: qapalı sistemlərin nəzəri termodinamikasını qurmaq, yəni sistemin termik və kalorik hal tənliklərini tapmaq, termodinamik əmsallarını hesablamaq üçün yeganə bir funksiyayı – sərbəst enerjini $F = F(V, T)$ bilmək kifayətdir. Həmin funksiyanın açıq şəklinin tapılması isə statistik fizikanın əsas məsələsidir. Bu məsələ statistik fizikada Gibbs metodu əsasında həll edilir (bax § 4.3).

**§ 2.5. Bircinsli sistemlərin tarazlıq halının
dayanıqlığı. Termodinamik bərabərsizliklər.
Le Şatelye – Braun prinsipi**

Bircinsli qapalı makroskopik sistemlərin termodinamik tarazlıq halında olması şərti entropiyanın artması qanunu əsasında §1.8-də araşdırılmışdır. Entropiyanın maksimum, $S = S_{\max}$, olmasının zəruriliyi şərtindən alınmışdır ki, sistemin termodinamik tarazlıq halında olması üçün onun bütün hissələrində (hər yerində) temperatur və təzyiq eyni olmalıdır: $T = \text{const}, P = \text{const}$.

Sual olunur: sistemin termodinamik parametrləri və onların törəmələri hansı şərti ödəməlidir ki, onun tarazlıq halı dayanıqlı olsun, yəni həmişə mövcud olan kiçik fluktuasiyalar sistemi tarazlıq halından çıxara bilməsin. Bu suala cavab vermək üçün əslində entropiyanın $S = S_{\max}$ olmasının kafilik şərtini, yəni S -in ikinci törəmələrini təhlil etmək lazımdır. Lakin qoyulan suala cavab vermək üçün yaxşı olar ki, tarazlıq halında sistemin Gibbs potensialının minimum olması, (3.44), $\Phi(T, P) \Rightarrow \Phi_{\min}$ şərtindən istifadə edək.

Termodinamik potensialın bu xassəsinə görə dayanıqlı tarazlıq halında onun təbii dəyişənləri olan T və P -nin verilmiş qiymətlərində əlavə dəyişənlərinə nəzərən $\Phi(T = \text{const}, P = \text{const})$ funksiyası minimum olmalıdır. İndi bu xassədən istifadə edək.

Böyük sistemdən (termostatdan) kiçik, lakin makroskopik sistem ayıraq. Termostatın temperaturu T_0 , təzyiqi P_0 olsun. Sistem termostatla tarazlıqda olduğundan onun temperaturu və təzyiqi termostatınkı ilə eyni olmalıdır: $T = T_0, P = P_0$. Sistemin digər dəyişənləri S və V , enerjisi isə $E = E(V, S)$ olsun. Onda onun Gibbs termodinamik potensialı

$$\Phi = E(V, S) + P_0 V - T_0 S \quad (5.1)$$

olar. Göründüyü kimi, Φ -in iki əlavə S və V dəyişənləri var: $\Phi_{P_0, T_0} = \Phi(V, S)$. Bu ikidəyişənli funksiyanın minimumluq şərtlərini araşdıraraq.

Φ -nin ekstremum olması üçün onun dəyişənlərə görə xüsusi törəmələri sıfır olmalıdır. Yəni

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V - T_0 = 0, \quad (5.2)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + P_0 = 0, \quad (5.3)$$

olmalıdır. $(\partial E / \partial S)_V = T$ və $(\partial E / \partial V)_S = -P$ olduğunu nəzərə alsaq, (5.2) və (5.3)-dən $T = T_0$ və $P = P_0$ məlum tarazlıq şərtlərini alırıq.

İkidəyişənli funksiyanın ekstremumunun minimum olması üçün onun dəyişənlərdən hər hansı birinə görə (məsələn, S -ə görə) ikinci törəməsi

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V > 0 \quad (5.4)$$

və ikinci törəmələrdən düzəlmiş ikitərtibli determinant

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_V & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_S \end{vmatrix} > 0 \quad (5.5)$$

müsbət olmalıdır.

Φ funksiyanının minimum olmasının kafilik şərtinin birincisini, (5.4)-ü aşağıdakı şəkildə yazıb bilərik:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0. \quad (5.6)$$

Buradan, $T > 0$ olduğunu nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0 \quad (5.7)$$

bərabərsizliyini alarıq. $C_p > C_V$ olduğundan $C_p > 0$ olar.

İndi isə ikinci, (5.5) şərtinin şəklini dəyişdirək. (5.5) determinantını

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V & \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \\ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S & \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \end{vmatrix} > 0 \quad (5.8)$$

şəklində də yazı bilərik. Axırncı determinantı yakobian formasında yazsaq, (5.5) şərti üçün

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} < 0 \quad (5.9)$$

alarıq.

Yakobianın (4.21) xassəsindən istifadə etsək, (5.9) aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{T}{C_V} < 0. \quad (5.10)$$

$C_V > 0$ olduğundan (5.10)-dan

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (5.11)$$

bərabərsizliyini alarıq.

Bircinsli qapalı sistemlərin tarazlıq halının dayanıqlı olması şərtləri (5.7) və (5.11) *termodinamik bərabərsizliklər* adlanır.

Göstərek ki, (5.7) və (5.11) şərtləri ödəndikdə bircinsli sistemin tarazlıq halı dayanıqlı olur, yəni yaranan təbii fluktuasiyalar zaman keçdikcə sönür.

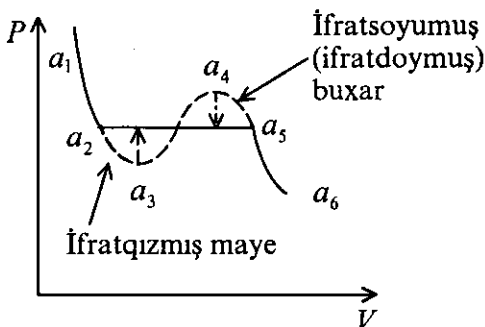
Hər bərabərsizliyə ayrıca baxaq.

1. Əgər dayanıqlıq şərti (5.7) ödənilərsə, sistemdə yaranan fluktuasiyalar sönər və sistem tarazlıq halında qalar. Bircins sistemdə kiçik bir hissə (oblast) seçək. Fluktuasiya nəticəsində oblastın enerjisi ΔE qədər artarsa, $C_V > 0$ olduğundan temperatur da ΔT qədər artar. Nəticədə isti oblastdan enerji soyuq ətrafa keçər və fluktuasiya sorular və sistem dayanıqlı qalar. Əksinə, fluktuasiya nəticəsində enerji ΔE qədər artarsa, $C_V > 0$ bərabərsizliyi ödəndiyindən temperatur da ΔT qədər azalar, enerji ətrafdan soyuq oblasta axar və temperatur hər yerdə bərabərləşər.

Əgər, əksinə, $C_V < 0$ olsaydı enerjinin $\Delta E > 0$ qədər fluktuasiyası zamanı temperatur $\Delta T < 0$ qədər aşağı düşərdi. Nəticədə, enerji ətrafdan baxılan soyuq oblasta axardı və enerjinin fluktuasiyası daha da güclənərdi. Beləliklə də, kiçik fluktuasiya sistemi dayanıqlı tarazlıqdan çıxardı. Əksinə, enerjinin fluktuasiya nəticəsində dəyişməsi $\Delta E < 0$ olarsa, $C_V < 0$ fərz edildiyindən temperatur $\Delta T > 0$ qədər fluktuasiyaya uğrayardı. Onda enerji yüksək temperaturlu baxılan oblastdan ətrafa keçər, bununla da enerjinin azalması davam edərdi. Belə-liklə də, dayanıqsız vəziyyət yaranardı.

2. Dayanıqlılığın ikinci şərti (5.11)-dən çıxır ki, bircinsli sistemin dayanıqlı halında onun izotermik və ya adiabatik [bax. (4.42) münasibəti] sıxılması zamanı təzyiq artmalı və əksinə sistem genişlənərkən təzyiq azalmalıdır.

Van-der-Vaals qazı timsalında göstərek ki, bu şərt düğrundan da termodinamik halın kiçik fluktuasiyalara nəzərən dayanıqlılığını təmin edir. Kritik nöqtədən aşağı temperatur üçün Van-der-Vaals izotermi şəkil 2.11-də göstərilmişdir. Burada



Şəkil 2.11

bütöv $a_1a_2a_5a_6$ əyrisi real izotermidir: a_6, a_5 qaz, a_2a_1 maye halına, a_2a_5 üfqi xətt isə ikifazlı (maye+qaz) hala uyğundur.

İzoterm a_2a_1 və a_5a_6 hissələrində sistem bircinslidir və (5.11) şərti ödənilir. Bu hissələrdə sistemin kiçik bir oblastında zəif fluktuasiya nəticəsində sıxlıq artıbsa (həcm azalıbsa), onda $(\partial P/\partial V)_T < 0$ olduğundan lokal təzyiq artır, ona görə də həcm genişlənir, bununla da sıxlıq fluktuasiyası sorulur. Əksinə, lokal sıxlıq azalarsa (həcm genişlənir), təzyiq kiçik oblastda aşağı düşür, ona görə də sistemin ətraf hissələri baxılan oblastın həcmi azaldır və sıxlıq fluktuasiyası bu halda da aradan çıxır, sistem dayanıqlığını saxlayır.

İzoterm a_2a_3 və a_5a_4 hissələrinə uyğun hallarda (5.11) şərti ödənsə də onlar metastabil hallardır və hər hansı kiçik xarici təsirin nəticəsində asanlıqla bircinslilik pozulur a_3 və a_4 nöqtələri a_2a_5 izoterm – izobar üfqi xətti üzərinə düşür – sistemdə maye + qaz fazaları yaranır.

Şəkil 2.11-də izoterm a_3a_4 hissəsində (5.11) şərti ödənmir, tərsinə $(\partial P/\partial V)_T > 0$. Ona görə də belə hallar dayanıqsızdır. Əgər onlar yaransa, belə ani olaraq fluktuasiyaların güclənməsi nəticəsində aradan çıxır və sistem ikifazlı (maye

+ qaz) hala keçir. Doğrudan da, əgər sistemin lokal bir oblas-tında fluktuasiya nəticəsində maddə sıxılrsa, $(\partial P/\partial V)_T > 0$ olduğundan orada təzyiç azalmalıdır. Onda xarici təzyiç həmin hissəni sıxacaq, o vaxta qədər ki, maye damcısı əmələ gəlsin. Əksinə, fluktuasiya nəticəsində sıxlıç azalarsa (lokal həcm artarsa), $(\partial P/\partial V)_T > 0$ olduğundan lokal oblastda təzyiç də artar və genişlənmə davam edər, o vaxta qədər ki, sistem normal halına keçsin və $(\partial P/\partial V)_T < 0$ şərti ödənsin.

Bələliklə, bircinsli sistemin $(\partial P/\partial V)_T > 0$ bərabərsizli-yini ödəyən halları sıxlıçın kiçik fluktuasiyalarına və ya iki fazaya parçalanmağa görə mütləq dayanıqsız hallardır.

Termodinamik bərabərsizlikdən çıxan bəzi ümumi nəticələri qeyd edək.

[Birinci termodinamik bərabərsizlik (5.7)-dən, eyni zamanda $C_p > C_v$ olmasından və istilik tutumunun tərifi-lərindən

$$\left[C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_p, C_{v,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{v,p} \right]$$

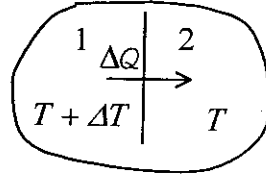
belə nəticə çıxır ki, $V = \text{const}$ olduqda daxili enerji E , $P = \text{const}$ olduqda entalpiya W , həcm V və ya təzyiç P sabit olduqda entropiya temperaturun monoton funksiyasıdır.]

İkinci termodinamik bərabərsizlik (5.11)-dən [(4.7), (4.8) və (4.42) münasibətlərini nəzərə almaqla] çıxır ki, [həm izotermik, həm də adiabatik proseslərdə bircinsli sistemlərin həcmi $V = V(P)$ təzyiçin və əksinə, təzyiçi həcmi $P = P(V)$ monoton azalan funksiyasıdır.] Şəkil 2.11-də göstərilən Van-der-Vaals izoterminin a_1, a_2 (maye) və a_5, a_6 (qaz) hissələri buna misal ola bilər.

Sonda birinci termodinamik $C_v > 0$ bərabərsizliyinin

sistemin tarazlıq halını saxlamasına çalışması haqqında məlum Le-Şatilye-Braun prinsipi ilə əlaqəsinə baxaq.

Le-Şatilye-Braun prinsipi: əgər tarazlıqda olan sistemə kənardan müəyyən təsir edilərsə, onda sistemin bilavasitə reaksiyası (cavabı) elə olmalıdır ki, həmin təsir azalsın, yəni sistem bütün imkanlarından istifadə edərək, öz tarazlıq halını mümkün qədər saxlamağa çalışır.

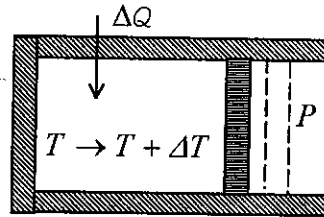


Şəkil 2.12

Sadə bir misalda göstərək ki, $C_v > 0$ bərabərsizliyi Le-Şatilye-Braun prinsipinə uyğundur. 1884-cü ildə Le-Şatilye tərəfindən müəyyən olunmuş və 1887-ci ildə Braun tərəfindən əsaslandırılmış bu prinsip Lentsin induksiya qanununun termodinamik analoqudur. Lents qanununa görə, *induksiya elektrik cərəyanının istiqaməti elə olmalıdır ki, o həmin cərəyanı yaradan səbəbləri zəiflətsin*. Fərz edək ki, 1 və 2 cisimləri T temperaturunda bir-biri ilə tarazlıqdadır (şəkil 2.12). Tutaq ki, 1-ci cismin temperaturu ΔT qədər artdı və beləliklə, tarazlıq pozuldu. Temperaturun ΔT qədər artması təsirdir. Bu təsiri zəiflətmək üçün 1-ci sistemdən 2-ci sistemə δQ qədər istilik axır. Bu zaman 1-ci sistemin entropiyası $\Delta S = -\Delta Q/T$ qədər azalır. Ona görə də $=T/C_v > 0$ $(\partial T/\partial S)_v =$ olduğundan

1-dən 2-yə istilik keçməsi nəticəsində 1-ci sistemin temperaturu $\Delta T = (T/C_v)\Delta S = -\Delta Q/C_v$ qədər azalar, beləliklə, ΔT artım (təsir) zəifləmiş olar.

Bəzi hallarda xaricdən olan təsiri sistem bilavasitə deyil bilvasitə zəiflədir. Göstərək ki, $C_p > C_v$ bərabərsizliyi bu hala



Şəkil 2.13

uyğundur. Fərz edək ki, silindrdə porşen altında qaz var (şəkil 2.13). Porşen mütəhərrikdir və onun vəziyyəti xarici P təzyiği ilə tarazlaşıb. Xaricdən sistemə ΔQ qədər istilik verək (təsir). Bu təsirin nəticəsində sistemin entropiyası $\Delta S = \Delta Q/T$ qədər, temperaturu isə ΔT qədər artar (bilavasitə reaksiya).

$C_p > C_v$ bərabərsizliyini $(\Delta S/\Delta T)_p > (\Delta S/\Delta T)_v$ şəklində yazsaq və $\Delta S = \Delta Q/T$ entropiya artımının eyni olduğunu nəzərə alsaq,

$$(\Delta T)_v > (\Delta T)_p \quad (5.12)$$

olar. Deməli, ΔQ qədər istilik verildikdə temperatur artımı $P = const$ halında az olur, yeni qaz genişlənərək (porşenin punktirlə göstərilən vəziyyəti) az qızır, bununla da xarici təsiri (ΔQ nəticəsində temperaturun artmasını) zəiflətməmiş olur. Bu zaman verilən istiliyin bir hissəsi genişlənmədə görülən işə sərf olunur.

§ 2.6. Termodinamikanın üçüncü qanunu. Nernst prinsipi

Termodinamika fenomenoloji nəzəriyyə kimi, eksperimental faktların ümumiləşdirilməsi nəticəsində müəyyən edilmiş dörd qanun üzərində qurulmuşdur.

Sıfırıncı qanun temperatur və tarazlıq haqqında qanun;
birinci qanun daxili enerji və onun saxlanması haqqında qanun;

ikinci qanun entropiya və onun artması haqqında qanun;
üçüncü qanun isə nəzəriyyəyə yeni anlayış daxil etmir, yalnız entropiyanın aşağı temperaturlarda özünü necə aparması haqqında qanundur.

Termodinamikada bəzi məsələlərin həllində entropiyanın aşağı temperaturlarda, xüsusi ilə mütləq sıfırda özünü necə

aparması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, bəzi kimyəvi sabitləri təyin etmək üçün entropiyanın mütləq sıfırdakı $S(0)$ qiymətini bilmək tələb olunur.

Termodinamik $C_p > C_v > 0$ bərabərsizliyindən çıxır ki, $(\partial S/\partial T)_{v,p} = C_{v,p}/T > 0$. Deməli, bütün hallarda entropiya temperaturun monoton funksiyasıdır: temperatur mütləq sıfıra yaxınlaşdıqca entropiya azalır. Bu azalma zamanı $T = 0$ -nöqtəsində entropiyanın qiyməti $S(0)$ nəyə bərabərdir: $S(0) = ?$ Bu suala termodinamikanın nə birinci, nə də ikinci qanunları cavab vermir. Ona cavabı termodinamikanın *üçüncü qanunu* – *Nernst prinsipi* verir.

Çoxsaylı eksperimentləri təhlil edərək alman kimyaçı-fiziki Nernst 1906-cı ildə aşağıdakı prinsipi müəyyən etmişdir: *temperatur mütləq sıfıra yaxınlaşarkən sistemin entropiyası, onun halını təyin edən xarici parametrlərdən asılı olmadan, müəyyən bir sabitə yaxınlaşır; müəyyənlik üçün həmin sabit sıfır götürülür.*

Bu prinsipin riyazi ifadəsini yazmaq üçün sistemin i -ci halını təyin edən xarici parametrlər çoxluğunu (həcm, təzyiq, maqnit sahəsi və s.) x_i -ilə entropiyanı isə $S(x_i, T)$ ilə işarə edək. Nernst prinsipinə görə

$$S(x_1, 0) = S(x_2, 0) = \dots = S(x_n, 0) = \text{const} = 0 \quad (6.1)$$

olmalıdır, burada x_1, x_2, \dots, x_n xarici parametrlərin müxtəlif 1, 2, ..., n -ci hallardakı qiymətlərdir.

(6.1)-dən çıxır ki, sistemin ixtiyari iki halların entropiyasının fərqi $T \rightarrow 0$ olduqda sıfıra getməlidir:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(x_i, T) - S(x_k, T)] = 0 \quad (6.2)$$

Bu şərti

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) = 0 \quad (6.3)$$

kimi də yazmaq olar, yəni Nernst prinsipinin riyazi ifadəsindən çıxır ki, mütləq sıfırda xarici parametrlərin müxtəlif qiymətlərinə uyğun olan bütün halların entropiyası, eyni zamanda entropiyaların fərqi sıfıra bərabərdir. Bu nəticə sxematik olaraq şəkil 2.14-də göstərilmişdir.

Qeyd edək ki, Nernst prinsipinin klassik fizikada hər hansı bir əsaslandırılması mümkün deyil. Bu prinsipi yalnız kvant mexanikasında olan enerji səviyyələrinin diskret olmasını nəzərə almaqla müəyyən qədər əsaslandırmaq olar.

Bunun üçün baxdığımız sistemi kiçik, lakin makroskopik hissələrə (altsistemlərə) bölsək və enerji spektrinin diskret olduğunu nəzərə alsaq, onda hər bir altsistem $T = 0$ temperaturunda özünün ən aşağı enerji səviyyəsində (kvant halında) olduğundan onun statistik çəkisi $\Delta G_a = 1$ olar, yəni $T = 0$ makrohalına yeganə bir mikrohal uyğun gələr. Bütövlükdə sistemin statistik çəkisi (I.6.8)-ə əsasən

$$\Delta G = \prod_a \Delta G_a = 1 \quad (6.4)$$

olar. Entropiyanın (I.6.9) tərifinə əsasən isə

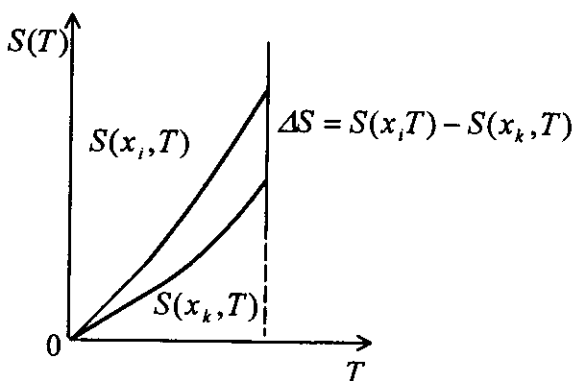
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k_0 \lim_{T \rightarrow 0} \left[\ln \prod_a \Delta G_a \right] = k_0 \lim_{T \rightarrow 0} [\ln 1] = 0. \quad (6.5)$$

yəni Nernst prinsipini almış olarıq.

İndi isə Nernst prinsipindən çıxan bəzi nəticələri qeyd edək.

1. Mütləq sıfırda bütün cisimlərin istilik tutumları (C_V və C_p) sıfırdır:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = 0. \quad (6.6)$$



Şəkil 2.14.

Bu nəticəni iki cür almaq olar:

- birincisi, ümumi şəkildə istilik tutumlarının tərifindən məlumdur ki,

$$S_{V,P}(T) = \int_0^T \frac{C_{V,P}(T')}{T'} dT'. \quad (6.7)$$

Nernst prinsipinə görə, (6.7) inteqralının aşağı sərhədində cavab sıfır olmalıdır, bunun üçün isə $C_{V,P}(0) = 0$ olmalıdır;

- ikincisi, xüsusi halda fərz edək ki, entropiya T -nin üstlü funksiyasıdır:

$$S(P, V, T) = A(P, V)T^n, \quad (6.8)$$

burada $A(P, V)$ -həcm və təzyiğin ixtiyari funksiyası, $n > 0$ müsbət həqiqi ədəddir. İstilik tutumunun tərifinə görə,

$$C_{V,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,P} = nA(P, V)T^n \sim T^n, \quad (6.9)$$

deməli, istilik tutumları da $T \rightarrow 0$ olduqda entropiya kimi sıfıra yaxınlaşır.

2. Temperatur sıfıra yaxınlaşdıqda $C_p - C_v$ fərqi istilik

tutumlarından daha sürətlə sıfıra yaxınlaşır. Doğrudan da, (4.47)-də (4.29), (4.30) münasibətlərini nəzərə alsaq və (6.8)-dən istifadə etsək,

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right) T^{2n+1} \quad (6.10)$$

alarıq. (6.9) və (6.10)-dən

$$\frac{C_P - C_V}{C_{V,P}} = - \frac{1}{nA} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right) T^{n+1} \sim T^{n+1}. \quad (6.11)$$

Göründüyü kimi, $(C_P - C_V)$ fərqi $C_{V,P}$ -yə nisbətən daha sürətlə sıfıra gedir.

3. Həcmnin genişlənmə əmsalları $\alpha_{P,S}$ və təzyiğin termik $\beta_{V,S}$ əmsalları da temperatur sıfıra yaxınlaşdıqda sıfıra gedirlər. Doğrudan da, (4.3)-(4.6) tərifləri və (4.27)-(4.30) münasibətlərini, həmçinin Nernst prinsipinin (6.3) riyazi formasını tətbiq etsək,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha_{P,S} = \frac{1}{V} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,S} = - \frac{1}{V} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,V} = 0 \quad (6.12)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta_{V,S} = \frac{1}{P} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,S} = \frac{1}{P} \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,P} = 0 \quad (6.13)$$

alarıq. Burada (6.3) prinsipini tətbiq edərkən bizim halda $x = V$ və ya $x = P$ olduğu nəzərə alınmışdır.

4. Mütləq sıfır temperaturuna uyğun olan izoterm və bu halda adiabat (izoentropik) üst-üstə düşür. Doğrudan da, adiabatın $PV^\gamma = \text{const}$ tənliyi $T \rightarrow 0$ -da $\gamma = C_P/C_V = 1$ olduğuna görə $PV = \text{const}$ izoterm tənliyinə keçir.

5. Mütləq sıfır temperaturunu almaq mümkün deyil, ona yalnız asimptotik yaxınlaşmaq olar.

Bu prinsip termodinamikanın üçüncü qanununun təriflərindən biridir, yəni ona ekvivalentdir. Əslində Nernst öz prinsipini bu şəkildə ifadə etmişdir. Deyilənlərə görə, Nernstin entropiya anlayışından heç xoşu gəlmirmiş, ona görə də onu işlətməməyə çalışmış.

Mütləq sıfır almağını mümkünsüzlüyü prinsipini müxtəlif cür əsaslandırmaq olar:

birinci, sistemin soyudulması iki ardıcıl prosesin, adiabatik genişlənmənin (bu zaman temperatur aşağı düşür) və izotermik sıxılmanın (bu zaman entropiya azalır) təkrarlanması nəticəsində əldə edilir. Üçüncü qanuna görə, temperatur sıfıra yaxınlaşdıqda ($T \rightarrow 0$) entropiya sıxılmadan (xarici təzyiqdən) asılı olmur, ona görə də $S = 0$ halını sonlu sayda göstərilən proseslər nəticəsində almaq mümkün deyil. Onda belə çıxır ki, $T = 0$ halını da almaq mümkün olmur, ona görə ki, üçüncü qanuna uyğun olaraq $T = 0$ halı $S = 0$ halı ilə eynidir.

ikinci, Nernst prinsipinə görə $T \rightarrow 0$ limit halında istilik tutumları C_p və C_v sıfıra gedir. Ona görə də $T = 0$ yaxınlığında istənilən enerji fluktuasiyası temperaturu yüksəldəcək və beləliklə, $T = 0$ halını almaq mümkün olmayacaq.

üçüncü, $T = 0$ halının alınmasının mümkünsüzlüyünün tərsini fərz edək, tutaq ki, temperaturu $T = 0$ olan sistem alınmışdır. Həmin sistemi Karno tsiklində soyuducu kimi işlədək. Beləliklə, qızdırıcının temperaturu $T_1 \neq 0$, soyuducunun temperaturu isə $T_2 = 0$ olsun. Bu xəyali dönən dairəvi tsikldə işçi cisim birinci 1-2 izotermik prosesdə (bax şəkil 2.6) ΔQ_1 qədər istilik miqdarı aldığından entropiya

$$\Delta S_{12} = \frac{\Delta Q_1}{T_1} \quad (6.14)$$

qədər artar. $2 \rightarrow 3$ və $4 \rightarrow 1$ prosesləri (bax şəkil 2.6) adiabatik olduğundan $\Delta S_{23} = \Delta S_{41} = 0$. İkinci izotermik sıxılma $3 \rightarrow 4$ prosesi $T_2 = 0$ halında getdiyindən üçüncü qanuna görə həm də (izoentropik) adiabatikdir, $\Delta S_{34} = 0$. Onda dairəvi Karno prosesində entropiyanın tam dəyişməsi

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = \frac{\Delta Q_1}{T_1} \quad (6.15)$$

olardı. Məlumdur ki, dairəvi prosesdə entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta S = \oint dS = 0 \quad (6.16)$$

olmalıdır. Bu uyğunsuzluq ($\Delta Q_1 \neq 0$ olduğundan) onu göstərir ki, fərziyyəimiz düz deyil, yəni mütləq temperaturu sıfır olan sistem yaratmaq mümkün deyil.

Sonda qeyd edək ki, əgər istilik tutumunun geniş intervalda temperatur asılılığı məlum olarsa, onda Nernst prinsipini də nəzərə almaqla ($S(0) = 0$) entropiyanın mütləq qiymətini və digər termodinamik funksiyaları tapa bilərik.

Məsələn, həcmi və təzyiğin verilmiş qiymətində entropiyanın temperatur asılılığı

$$S_{V,P}(T) = \int_0^T \frac{C_{V,P}(T')}{T'} dT' \quad (6.17)$$

olar. Daxili enerji üçün

$$E(T) = E(0) + \int_0^T C_V(T') dT' \quad (6.18)$$

entalpiya üçün

$$W(T) = W(0) + \int_0^T C_P(T') dT', \quad (6.19)$$

sərbəst enerji $F = E - TS$ üçün

$$F(T) = E(0) + \int_0^T C_V(T') dT' - T \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT', \quad (6.20)$$

termodinamik potensial $\Phi = W - TS$ üçün isə

$$\Phi(T) = W(0) + \int_0^T C_P(T') dT' - T \int_0^T \frac{C_P(T')}{T'} dT' \quad (6.21)$$

alarıq. Buradan istilik tutumunun nə qədər vacib kəmiyyət olduğu bir daha görünür.

§2.7. Coul-Tomson prosesi. Aşağı temperaturların alınması

Hər hansı bir sistemin (cismin) temperaturunu aşağı salmağın ən primitiv (sadə) üsulu, onu temperaturu daha aşağı olan daha böyük sistemlə istilik kontaktına gətirməkdir. Bu halda iş görülmədən istilik daha aşağı temperaturlu sistemə axır. Əlbəttə bu üsulla alınan temperatur aşağıdan məhduddur.

Aşağı temperaturun alınmasının fundamental elmi üsulu isə sistem üzərində elə proseslər aparmaqdan ibarətdir ki, bu zaman sistem xarici qüvvələrə qarşı iş görsün, beləliklə də onun daxili enerjisi azalmış olsun.

Qeyd edək ki, bütün hallarda məqsəd sistemdən daxili enerjini almaqdan ibarətdir ki, temperatur aşağı düşsün ona görə ki, daxili enerji temperaturun monoton funksiyasıdır. Onu da qeyd edək ki, sistemə xaricdən istənilən qədər enerji vermək olar, sistem onu qəbul edir, lakin sistemdən enerji almaq olduqca çətin texniki problemdir.

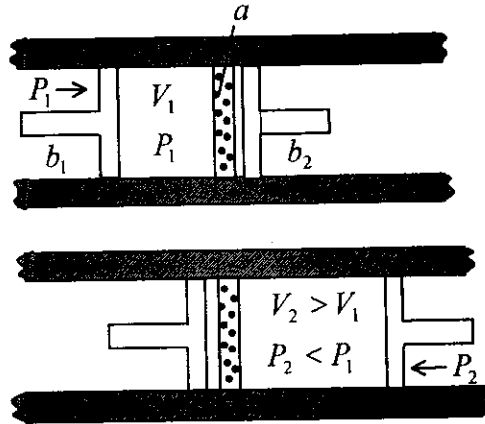
Aşağı temperaturların alınmasının ən effektiv üsullarından biri qazlar üzərində aparılan Coul-Tomson prosesidir. Həmin prosesin mahiyyəti və nəzəriyyəsi ilə tanış olaq.

Tutaq ki, adiabatik izolə olunmuş boruda məsaməli a arakəsməsi və iki b_1, b_2 mütəhərrik porşenləri yerləşdirilmişdir (şəkil 2.15).

Başlangıç vəziyyətdə arakəsmədən sol tərəfdə P_1 təzyiqli V_1 həcmi tutan müəyyən miqdar qaz var. b_1 porşenini hərəkət etdirməklə qazı arakəsmədən sağ tərəfə genişləndirək. Bu halda həmin miqdar qazın həcmi V_2 , təzyiqli P_2 olsun. Bütün proses zamanı P_1 və P_2 təzyiqləri sabit qalır. Proses zamanı qaz üzərində $P_1 V_1$ qədər iş görülür, qaz isə genişlənərək özü $P_2 V_2$ qədər iş görür. Sistemin xariclə heç bir istilik mübadiləsi olmadığından ($\Delta Q = 0$), onun daxili enerjisinin dəyişməsi

$$E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (7.1)$$

olar. Burada sistem üzərində görülən iş müsbət, sistemin gördüyü iş isə mənfi olduğu nəzərə alınmışdır. (7.1) enerji balansını



Şəkil 2.15.

§2.7] Goul-Tomson prosesi. Aşağı temperaturların alınması

$$E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2 \quad (7.2)$$

şeklinde də yazıla bilər. Görünür ki, qazın başlanğıc və son hallarında onun istilik funksiyası – entalpiya $W = E + PV$ eynidir:

$$W_1 = W_2. \quad (7.3)$$

Deməli, Coul-Tomson prosesi *izoentalpik* prosesdir. Proses adiabatik şəraitdə keçsə də, sistemin (qazın) entropiyası yox, onun entalpiyası sabit qalır. Tam şəkildə desək: *Coul-Tomson prosesi dönməyən izoentalpik prosesdir.*

Coul-Tomson effektinin mahiyyəti isə ondan ibarətdir ki, bu genişlənmə prosesi nəticəsində qazın temperaturu dəyişə bilər: ya azalar, ya da artar.

Coul-Tomson prosesində, yeni izoentalpik proses nəticəsində temperaturun dəyişməsi – Coul-Tomson effekti $(\partial T/\partial P)_w$ əmsalı ilə xarakterizə olunur. Yakobiannın (4.18) tərifindən və (4.21) xassəsindən istifadə etsək, həmin əmsal üçün

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_w &= \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,W)} = \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,S)} \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,W)} = \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial W}\right)_p \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_s \right] \end{aligned} \quad (7.4)$$

alırıq. Entalpiyanın $dW = TdS + VdP$ diferensialından alınan

$$\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_p = T ; \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_s = V \quad (7.5)$$

münasibətlərini və istilik tutumunun $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ tərifindən istifadə etsək, (7.4)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_w = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s - \frac{V}{C_p} \quad (7.6)$$

şəklinə düşər. (4.33) münasibətindən istifadə etsək, (7.6) ifadəsini

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \frac{V}{T} \right] \quad (7.7)$$

kimi yazmaq olar. (4.32) termodinamik münasibətini nəzərə alsaq, (7.7) son şəklə düşər:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] \quad (7.8)$$

və ya

$$\Delta T = \frac{V\gamma_T}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right] \Delta P, \quad (7.9)$$

burada $\gamma_T = -1/V (\partial V/\partial P)_T$ izotermik sıxılma əmsalıdır.

$$\lambda = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (7.10)$$

işarə etsək, proses zamanı temperaturun dəyişməsi üçün

$$\Delta T = \frac{V\gamma_T}{C_P} \lambda \Delta P \quad (7.11)$$

alarıq. Görünür ki, Coul-Tomson effektinin qiyməti qazın izotermik sıxılma əmsalı ilə düz, izobarik istilik tutumu ilə tərs mütənəsbidir. Effektin işarəsi isə λ parametri, yəni hal tənliyi ilə təyin olunur.

İndi iki hal üçün λ parametrini, yəni effekti təhlil edək.

1. Əvvəlcə ideal qaza baxaq: $P = RT/V$. Bu halda (7.10)-dan görüldüyü kimi $\lambda = 0$ olur. Deməli, ideal qaz yaxınlaşmasında proses zamanı qazın temperaturu dəyişmir.

2. Van-der-Vaals qazı üçün isə məlum

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (7.12)$$

hal tənliyindən istifadə edək və (7.10) əsasında Goul-Tomson effektini araşdıraq. Burada a - molekullar arasındakı cazibəni, b - itələməni xarakterizə edən sabitlərdir.

Onda (7.10) və (7.12)-dən effektin işarəsini təyin edən parametrlər üçün

$$\lambda = \frac{2a}{V^2} - \frac{b}{(V-b)^2} RT \quad (7.13)$$

alırıq.

Proses zamanı qazın təzyiqi azaldığından ($\Delta P < 0$), (7.11)-dən görünür ki, $\lambda > 0$ olarsa $\Delta T < 0$ olur, yəni qaz soyuyur – *müsbət effekt*, $\lambda < 0$ olarsa $\Delta T > 0$ olur, yəni qaz qızır – *mənfi effekt*, $\lambda = 0$ olduqda isə $\Delta T = 0$ olur, yəni qazın temperaturu dəyişmir.

Temperaturun $\lambda = 0$ tənliyini ödəyən T' qiymətinə *inversiya nöqtəsi* deyilir. T' -nin ödədiyi tənlik

$$\frac{2a}{V^2} - \frac{b}{(V-b)^2} RT' = 0 \quad (7.14)$$

şəklindədir. Bu tənlikdən T' həcmnin funksiyası kimi tapılır. T' -ni təzyiqin funksiyası kimi tapmaqdan ötrü (7.14) tənliyini (7.12) Van-der-Vaals tənliyi ilə birgə həll edərək həcmi aradan çıxarmaq lazımdır. (7.14) tənliyini

$$\frac{V-b}{V} = \left(\frac{Rb}{2a} T' \right)^{1/2} \quad (7.15)$$

şəklində yazaraq

$$\left(\frac{Rb}{2a}T'\right)^{1/2} = x \quad (7.16)$$

kimi işarə qəbul etsək,

$$V = \frac{b}{1-x}; \quad V - b = \frac{bx}{1-x} \quad (7.17)$$

olar. (7.17)-ni T' temperaturu halında yazılmış (7.12) Van-der-Vaals tənliyində yerinə yazsaq, x üçün

$$x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3}\left(1 + \frac{b^2}{a}P\right) = 0 \quad (7.18)$$

kvadrat tənliyini alarıq. Bu tənliyin kökləri

$$x_{1,2} = \frac{2}{3}\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}P}\right]. \quad (7.19)$$

Burada (7.16) işarələməni nəzərə alsaq, inversiya nöqtəsi üçün

$$T'_{1,2} = \frac{8a}{9Rb}\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}P}\right]^2 \quad (7.20)$$

alarıq. Bu P, T müstəvisində inversiya əyrisinin tənliyidir. Buradan görünür ki, inversiya əyrisinin forması a və b sabitlərindən asılıdır. Əgər $P < a/3b^2$ olarsa, T' -nin iki müxtəlif qiyməti var. $P = 0$ olanda bu qiymətin fərqi ən böyük olur:

$$T'_{01} = \frac{2a}{9Rb} \quad T'_{02} = \frac{2a}{Rb}; \quad (7.21)$$

Təzyiq $P = a/3b^2$ olduqda bu fərq sifra bərabər olur^{*)}:

*) $P > a/3b^2$ təzyiqin qiymətlərində köklər kompleks olur.

$$T_{01}^i = T_{02}^i = T_0^i = \frac{8a}{9Rb}. \quad (7.22)$$

P, T müstəvisində inversiya əyrisi sxematik olaraq şəkil 2.16-da göstərilmişdir. Kümbəzə bənzəyən bu əyrinin yalnız daxilində Coul-Tomson effekti müsbətdir, yerdə qalan hallarda effekt mənfidir (qaz qızır), inversiya əyrisi üzərindəki hallarda isə effekt sıfırdır (qazın temperaturu dəyişmir).

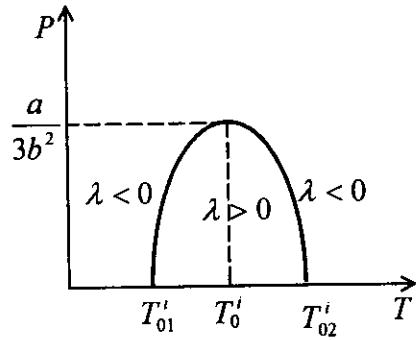
Hidrogen H_2 və helium He istisna olmaqla, əksər qazlar, o cümlədən hava üçün T_{02}^i - yüksək inversiya nöqtəsi otaq temperaturundan da yüksəkdir (məsələn, hava üçün $T_{02}^i = 900K$). Ona görə də otaq temperaturunda havanın və əksər qazların temperaturunu Coul-Tomson prosesi vasitəsi ilə aşağı salmaq, hətta mayeləşdirmək mümkündür. Bu üsulla maye azot N_2 alınmışdır, $78K$.

Təzyiqin adi qiymətlərində H_2 və He qazlarının inversiya temperaturları çox aşağı olduğuna görə onları Coul-Tomson metodu ilə mayeləşdirmək üçün qabaqcadan inversiya temperaturundan aşağıya kimi soyutmaq lazımdır. Onun üçün H_2 hidrogen qazını maye hava ($200K$) ilə, heliumu He isə maye hidrogenlə ($20K$) istilik kontaktına gətirmək lazımdır. Beləliklə, maye helium ($4,2K$) almaq mümkündür. Daha sonra aşağı təzyiq altında heliumu buxarlandırmaqla $0,7K$ qədər temperaturu aşağı salmaq olur.

Daha aşağı – ifrat aşağı temperaturların alınması üçün başqa metodlardan məsələn, *maqnitokalorik effektə* əsaslanan metoddan (bax. §2.9) istifadə edilir.

Sonda Coul-Tomson effektinin fiziki mexanizmi ilə tanış olaq. Şəkil 2.16-dan və (7.13) düsturundan görünür ki,

inversiya əyrisinin parametrləri və λ -nın işarəsi qazın a və b sabitləri, daha doğrusu, $2a/Rb$ nisbəti ilə təyin olunur. (7.13)-dən çıxır ki, əgər a sabiti əsas rol oynayarsa, yeni $2a/RT > 1$ -dirsə ($\lambda > 0$) qaz soyuyur. Məlumdur ki, a sabiti molekullar arasında cazibə qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir. Odur



Şəkil 2.16.

ki, cazibə qarşılıqlı təsiri güclü olan qazlarda və şəraitdə qaz genişlənərkən, yeni molekullar arasındakı məsafə artarkən cazibəyə qarşı iş görmək lazımdır. Bu iş qazın daxili enerjisi hesabına (sistem adiabatik izolə olunmuşdur) görüldüyündən temperatur aşağı düşür.

Əgər b sabiti, yeni molekullar arasında itələmə əsas rol oynayarsa, qaz genişlənərkən bu qüvvələrin təsirindən molekullar təcil alır, beləliklə də, onların kinetik enerjisi artır və qaz qızmış olur.

§2.8 Dielektriklər və maqnetiklər üçün termodinamik münasibətlər

İndiyə qədər biz makroskopik halları yalnız P, V, T və S -lə təyin edilən qapalı sistemlərə baxdıq və onlar üçün termodinamik münasibətləri və funksiyaları tapdıq (bax §2.3). Lakin elə sistemlər də var ki, onların makroskopik halı göstərilən parametrlərdən başqa spesifik parametrlərlə də

təyin olunur. Belə sistemlərə misal dielektriklər və maqnetiklər ola bilər. Əvvəlcə dielektriklərə baxaq.

Dielektrik, elektrik cərəyanını keçirməyən maddi mühitlərdir. Onlar qeyri – polyar, polyar və seqnetoelektrik hallarında ola bilərlər. Dielektriklərin makroskopik halı S, T, V və P -dən başqa daha iki parametrlə, xarici parametr olaraq elektrik sahəsi \mathcal{E} və daxili parametr olaraq polyarizasiya vektoru \mathcal{P} ilə təyin olunur. İndi görək bu yeni parametrlər termodinamik münasibətlərə necə daxil olur.

Termodinamikanın birinci qanununa görə, sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi

$$dE = dQ + dA, \quad (8.1)$$

burada dA görülən işdir. Adi halda $dA = -PdV$ təzyiğin gördüyü işdir. Dielektriklər halında xarici elektrik sahəsinin gördüyü işi də nəzərə almaq lazımdır. Bizi burada dielektrikin seqnetoelektrik halı maraqlandıracaq.

Polyar və ya qeyri-polyar olan dielektriklərə isə bağlı elektrik yüklərindən ibarət neytral sistem kimi baxmaq olar. Belə sistemdə bağlı elektrik yükləri qruplaşacaq neytral atom və ya molekul əmələ gətirirlər. Yüklərin paylanma simmetriyasından asılı olaraq atomlar və ya molekul məxsusi elektrik dipol momentinə malik ola bilər və ya malik olmazlar. Məxsusi elektrik dipol momentinə malik olan atom və ya molekulardan təşkil olunmuş dielektriklər, *polyar dielektriklər*, məxsusi elektrik dipol momenti olmayan atom və ya molekulardan ibarət dielektriklər, *qeyri-polyar dielektriklər* adlanır.

Xarici elektrik sahəsi dielektriki təşkil edən bağlı yüklərin yerlərini dəyişdirir, bununla da müəyyən iş görür. Həmin işi hesablayaq. Dielektrikdə hər bir e_i yükünə \mathcal{E} elektrik sahəsi $e_i \mathcal{E}$ qüvvəsi ilə təsir edir. Təsir nəticəsində yük yerini dr_i qədər dəyişərsə bu elementar yerdəyişmə

zamanı görülen iş $e_i dr_i \mathcal{E}$ olar. Əgər sistemi vahid həcmində olan bütün yüklər üzrə cəmləsək, elektrik sahəsinin gördüyü işi

$$dA' = \sum_i e_i \mathcal{E} dr_i = \mathcal{E} \sum_i e_i dr_i = \mathcal{E} d\mathcal{P} \quad (8.2)$$

şəklində yazıla bilər, burada $d\mathcal{P} = \sum_i e_i dr_i$ elektrik yüklərinin yerdəyişməsi nəticəsində yaranmış elektrik dipol momenti, yəni mühitdə yaranmış polyarizasiya vektorudur. Elektrik sahəsinin gördüyü (8.2) işin adi halda olan $dA = -PdV$ ifadəsi ilə müqayisəsi göstərir ki, $-P \rightarrow \mathcal{E}$ və $V \rightarrow \mathcal{P}$ uyğunluğu var.

1. *Daxili enerji.* Termodinamikanın birinci qanunu olan (8.1) –də $dQ = TdS$, $dA = -PdV$ olduğunu və (8.2) ifadəsini nəzərə alsaq, daxili enerjinin dəyişməsi üçün

$$dE = TdS - PdV + \mathcal{E} d\mathcal{P} \quad (8.3)$$

alırıq. Burada olan axırıncı həddi $\mathcal{E} d\mathcal{P} = d(\mathcal{E}\mathcal{P}) - \mathcal{P} d\mathcal{E}$ kimi yazsaq, (8.3)

$$dE' = TdS - PdV - \mathcal{P} d\mathcal{E} \quad (8.4)$$

şəklinə düşər.

Burada

$$E' = E - \mathcal{E}\mathcal{P} \quad (8.5)$$

dielektrikin xarici elektrik sahəsindəki daxili enerjisidir.

Əgər $V = const$ və $\mathcal{E} = const$ olarsa, (8.4)-dən görünür ki, enerjinin dəyişməsi mübadilə olunan istilik miqdarına bərabərdir: $dE' = dQ = TdS$.

2. *Entalpiya.* Enerjinin (8.4) ifadəsində $PdV = d(PV) - VdP$ əvəzləməsindən istifadə etsək,

$$dW' = TdS + VdP - \mathcal{P} d\mathcal{E} \quad (8.6)$$

alırıq. Burada

$$W' = E' + PV = E + PV - \mathcal{P} \mathcal{E} = W - \mathcal{P} \mathcal{E} \quad (8.7)$$

elektrik sahəsində olan dielektrikin entalpiyasıdır.

Əgər $P = const$ və $\mathcal{E} = const$ olarsa, (8.6) –dan çıxır ki,
 $dW' = dQ = TdS$.

3. *Sərbəst enerji.* Tam daxili enerjinin (8.4) ifadəsində
 $TdS = d(TS) - SdT$ əvəzləməsindən istifadə etsək,

$$dF' = -SdT - PdV - \mathcal{P} d\mathcal{E} \quad (8.8)$$

alırıq. Burada

$$F' = E' - TS = E - \mathcal{P} \mathcal{E} - TS = F - \mathcal{P} \mathcal{E} \quad (8.9)$$

elektrik sahəsində dielektrikin sərbəst enerjisidir.

4. *Gibbs potensialı.* Sərbəst enerjinin (8.8) ifadəsində
 $PdV = d(PV) - VdP$ əvəzləməsindən istifadə etsək,

$$d\Phi' = -SdT + VdP - \mathcal{P} d\mathcal{E} \quad (8.10)$$

alırıq. Burada

$$\Phi' = F' + PV = E - TS + PV - \mathcal{P} \mathcal{E} = \Phi - \mathcal{P} \mathcal{E} \quad (8.11)$$

xarici elektrik sahəsində olan dielektrikin Gibbs potensialıdır,
 $\Phi = E - TS + PV = W - TS = F + PV$ isə elektrik sahəsi
 olmadıqda dielektrikin Gibbs potensialıdır.

Yuxarıdakı ifadələrdən görünür ki, dielektrik elektrik
 sahəsinə salındıqda bütün termodinamik funksiyalar eyni, yeni
 potensial enerji ($-\mathcal{P} \mathcal{E}$) qədər dəyişir:

$$E' - E = W' - W = F' - F = \Phi' - \Phi = -\mathcal{P} \mathcal{E}. \quad (8.12)$$

eyni zamanda, o da görünür ki, polyarizasiya vektorunu
 istənilən termodinamik funksiya vasitəsi ilə hesablamaq olar:

$$\mathcal{P} = -\left(\frac{\partial E'}{\partial \mathcal{E}}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial W'}{\partial \mathcal{E}}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial F'}{\partial \mathcal{E}}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \mathcal{E}}\right)_{P,T}. \quad (8.13)$$

Gibbsin termodinamik potensialı $\Phi' = \Phi'(T, P, \mathcal{E})$ -nin
 açıq şəklini bilsək, S, V və \mathcal{P} -ni tapa bilərik. Məsələn,
 (8.10)-dən

$$V = \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial P} \right)_{T, \mathcal{E}} ; \quad \mathcal{P} = - \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T, P} . \quad (8.14)$$

Buradan

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{E}} \right)_{P, T} = - \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial P} \right)_{\mathcal{E}, T} \quad (8.15)$$

alarıq. Bu münasibətə daxil olan $(\partial V / \partial \mathcal{E})_{P, T}$ - elektrik sahəsinin təsiri altında dielektrikin həcmnin dəyişməsinə - *elektrostriksiya* hadisəsini xarakterizə edən əmsaldır; $(\partial \mathcal{P} / \partial P)_{\mathcal{E}, T}$ - isə təzyiqlik nəticəsində dielektrikdə elektrik polyarizasiyasının yaranması - *pyezoelektrik* effektini xarakterizə edən əmsaldır. (8.15)-dən görünür ki, bu iki fiziki effektlər bir-biri ilə əlaqədardır: dielektrikdə bunlardan biri varsa, ikincisi də mövcuddur.

Maqnetiklər diamagnit, paramagnit və ferromagnit hallarında olurlar. Dielektriklərə oxşar olaraq dia və paramagnetiklər üçün də termodinamik münasibətləri yazı bilərik. Bunun üçün uyğun funksiyalarda elektrik sahəsinin intensivliyini maqnit sahəsinin intensivliyi H -la, elektrik polyarizasiya vektorunu isə maqnitləşmə vektoru M -lə əvəz etmək kifayətdir: $H \rightarrow \mathcal{E}$; $\mathcal{P} \rightarrow M$. Nəticədə maqnetiklər üçün aşağıdakı termodinamik münasibətləri yazı bilərik:

$$\begin{aligned} dE' &= TdS - PdV - MdH , \\ dW' &= TdS + VdP - MdH , \\ dF' &= -SdT - PdV - MdH , \\ d\Phi' &= -SdT + VdP - MdH . \end{aligned} \quad (8.16)$$

Burada $E' = E - MH$; $W' = W - MH$; $F' = F - MH$; $\Phi' = \Phi - MH$ maqnetikin xarici maqnit sahəsindəki termodinamik funksiyalarıdır. Termodinamik funksiyaların açıq şəklini bilsək, yuxarıda göstərilən (8.16) münasibətlərindən istifadə

edərək, müxtəlif parametrləri tapa bilərik. Məsələn, Gibbs potensialı $\Phi' = \Phi'(T, P, H)$ məlum olarsa, V və M -i tapa bilərik:

$$V = \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial P} \right)_{T, H} ; \quad M = - \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial H} \right)_{T, P} . \quad (8.17)$$

Buradan

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{P, T} = - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, H} , \quad (8.18)$$

münasibətini alarıq. Burada $(\partial V / \partial H)_{P, T}$ - maqnit sahəsinin təsiri altında maqnetikin həcmnin dəyişməsi – *maqnitostriksiya* effektini xarakterizə edən əmsal;

$(\partial M / \partial P)_T$ - isə təzyiğin təsiri ilə maqnitləşmə vektorunun dəyişməsini – *pyezomaqnit* effektini təyin edən əmsaldır. Görünür ki, bu effektlər bir-biri ilə əlaqədardırlar.

Sonda qeyd edək ki, maqnitləşmə vektorunu istənilən termodinamik funksiyaadan tapmaq olar:

$$M = - \left(\frac{\partial E'}{\partial H} \right)_{V, S} = - \left(\frac{\partial W'}{\partial H} \right)_{S, P} = - \left(\frac{\partial F'}{\partial H} \right)_{V, T} = - \left(\frac{\partial \Phi'}{\partial H} \right)_{P, T} \quad (8.19)$$

§2.9. Maqnitokalorik effekt. İfrataşağı temperaturaların alınması

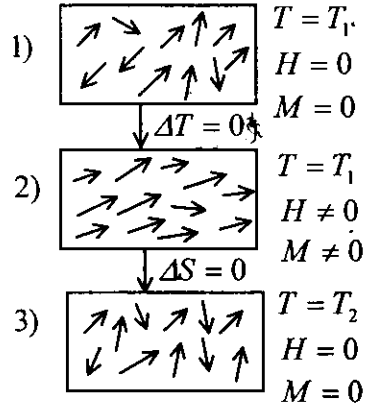
Bir qədər əvvəl (§2.7) göstərdik ki, aşağı temperaturları almaq üçün müəyyən şəraitdə qazlarla Coul-Tomson prosesi həyata keçirmək lazımdır. Lakin bu üsulla temperaturun yalnız maye helium (4,2 K) temperaturuna qədər salmaq olur. Maye heliumu aşağı təzyiq altında buxarlandırmaq yolu ilə temperaturu 1 K qədər də aşağı salmaq mümkündür.

İfrataşağı temperaturların ($1 K$ -dən kiçik) alınması üçün Debay 1926-cı ildə maqnitokalorik effektdən istifadə etməyi təklif etmişdir.

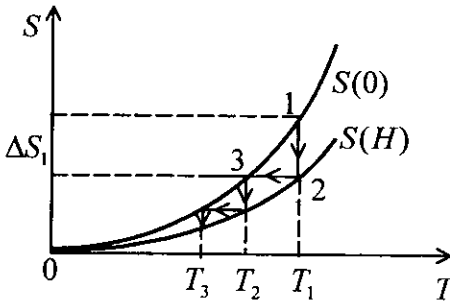
Maqnitokalorik effektin mahiyyəti aşağıdakı kimidir: Bərk fazada temperaturu $T = T_1$ olan paramaqnit duzu izotermik olaraq maqnit sahəsinin sonlu H qiymətinə qədər maqnitləşir (şəkil 2.17, $1 \rightarrow 2$ keçidi). Sonra adiabatik ($\Delta S = 0$) olaraq maqnitsizləşdirilir ($2 \rightarrow 3$ keçidi). Bu keçid zamanı sistemin (paramaqnit duzunun) temperaturu $T_2 < T_1$ olur, yəni aşağı düşür. Bu prosesləri çoxlu sayda təkrar etməklə temperaturu kifayət qədər aşağı salmaq olar. Beləliklə, maqnitokalorik effekt adiabatik olaraq paramaqniti maqnitsizləşdirərək onun temperaturunun aşağı düşməsindən ibarətdir.

Effektin yaranmasını, yəni temperaturun aşağı düşməsinin səbəbini belə izah etmək olar: maqnit sahəsi olmayanda paramaqnitdə maqnit dipolları xotik paylandığından bütövlükdə sistemin orta maqnit momenti sıfır olur (şəkil 2.17, 1-ci hal). İzotermik maqnitləşdirmə nəticəsində maqnit dipolları nizamla düzülmiş olur (2-ci hal). Sonra sistem adiabatik izole edilərək maqnitsizləşdikdə nizam pozulur, yenidən xotiklik bərpa olunur (3-cü hal). Dipollar sisteminin nizamını pozmaq üçün iş görülməlidir. Proses adiabatik şəraitdə getdiyindən bu iş sistemin daxili enerjisi hesabına görülür, bununla da temperatur aşağı düşür.

Şəkil 2.17-də təsvir olunan proseslər TS müstəvisində şəkil 2.18-də qrafiki olaraq göstərilmişdir.



Şəkil 2.17.



Şəkil 2.18.

Burada maqnit sahəsi olmadıqda $S(0)$ və olduqda $S(H)$ entropiyanın temperaturdan asılılığı verilmişdir. Bu asılılıq qurularkən Nernst prinsipi, $C_V > 0$ bərabərsizliyi və bir də maqnit sahəsində paramaqnetikdə nizam olduğundan $S(0)$ -a nisbətən $S(H) < S(0)$ olduğu nəzərə alınmışdır.

Tutaq ki, sistemimiz (paramaqnit duzu) temperaturu T_1 olan, maqnit sahəsi olmayan $S(T_1, 0)$ halındadır (şəkil 2.18-də 1-ci hal). Sistemi izotermik olaraq $H \neq 0$ qiymətinə qədər maqnitləşdirək (1 \rightarrow 2 keçidi). Bu zaman onun entropiyası $\Delta S_1 = S(T_1, H) - S(T_1, 0)$ qədər azalır. Entropiyanın həmin dəyişməsinə hesablayaq. $T_1 = \text{const}$ olduğundan S yalnız H -in funksiyasıdır. Ona görə də

$$\int_1^2 dS = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (9.1)$$

və ya

$$\Delta S_1 = S(T_1, H) - S(T_1, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (9.2)$$

olar.

Maqnetiklər üçün (8.16)-dən

$$dF' = -SdT - PdV - MdH \quad (9.3)$$

termodinamik münasibətindən istifadə edək. Buradan

$$S = -\left(\frac{\partial F'}{\partial T}\right)_{V,H} ; \quad M = -\left(\frac{\partial F'}{\partial H}\right)_{V,T} \quad (9.4)$$

və

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (9.5)$$

alarıq. Bu münasibəti (9.2)-də nəzərə alsaq,

$$S(T_1, H) = S(T_1, 0) + \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (9.6)$$

olar. Paramaqnetiklərdə maqnitləşmə üçün Kюри qanunundan

$$M = \frac{CH}{T} \quad (9.7)$$

istifadə etsək,

$$S(T_1, H) = S(T_1, 0) - \frac{CH^2}{2T_1^2} \quad (9.8)$$

alarıq, burada C - Kюри sabitidir. Göründüyü kimi, maqnit sahəsində nizamlılığın yaranması nəticəsində sistemin entropiyası $CH^2/2T_1$ qədər azalır.

İndi isə adiabatik olaraq sistemin maqnitsizləşdirilməsi nəticəsində ($2 \rightarrow 3$ keçidi) temperaturun dəyişməsinə hesablayaq. Bu dəyişmə $(\partial T/\partial H)_S$ kəmiyyəti ilə xarakterizə olunur. Paramaqnetiklər üçün (8.16) termodinamik münasibətlərdən istifadə edək:

$$dE' = TdS - PdV - MdH \quad (9.9)$$

Buradan

$$T = \left(\frac{\partial E'}{\partial S} \right)_{V,H} ; \quad M = - \left(\frac{\partial E'}{\partial H} \right)_{S,V} \quad (9.10)$$

və uyğun olaraq

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_H \quad (9.11)$$

alırıq.

Yakobianın (4.21) xassəsindən istifadə edərək (9.11)-in şəklini dəyişdirək:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S &= - \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_H = - \frac{\partial(M, H)}{\partial(S, H)} = | \\ &= - \frac{\partial(M, H)}{\partial(T, H)} \frac{\partial(T, H)}{\partial(S, H)} = - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_H \end{aligned} \quad (9.12)$$

Əgər $(\partial S / \partial T)_H = C_H / T$ olduğunu və (9.7)-ni nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = - \frac{T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \frac{C}{C_H} \frac{H}{T} \quad (9.13)$$

olar, burada C_H - sabit maqnit sahəsində paramaqrinin istilik tutumudur. Aşağı temperaturlarda $C_H = AT^3$ (A – temperaturdan asılı olmayan sabitdir) olduğundan (9.13) ifadəsini $2 \rightarrow 3$ keçidinə tətbiq etsək,

$$\left(\Delta T \right)_S = \frac{C}{A} \frac{H}{T^4} (\Delta H)_S \quad (9.14)$$

kimi və ya

$$T_2 = T_1 - \frac{C}{A} \frac{H}{T^4} |\Delta H|_S \quad (9.15)$$

şəkində yazıla bilər. Göründüyü kimi, aşağı $T < 1 K$ temperaturda $(T_2 - T_1)$ fərqi kifayət qədər böyükdür, çünki $\sim T^{-4}$. Qeyd edək ki, metodla, yəni göstərilən prosesləri çoxlu sayda təkrar etməklə temperaturu $10^{-3} K$ qədər aşağı salmaq olur.

Bundan aşağı temperaturlarda elektronların spinləri ilə əlaqədar maqnit dipolları arasındakı qarşılıqlı təsir çox güclü olur, ona görə də maqnit dipolları nizamlı düzülür, xarici maqnit sahəsi bu düzülüşə təsir edə bilmir. Bu halda artıq Küri qanunu (9.7) düzgün deyil və maqnitləşmə M artıq temperaturdan asılı olmur. Ona görə də (9.8) və (9.13) əvəzinə, uyğun olaraq, $\Delta S = S(T, H) - S(T, 0) = 0$ və $(\partial T / \partial H)_S = 0$ alınır; beləliklə, çox aşağı temperaturlarda elektron maqnit dipollarının düzülüşü hesabına temperaturu daha da aşağı salmaq mümkün olmur.

Ona görə də mütləq sıfır yaxın temperaturları almaq üçün işçi cisim kimi nüvə maqnetiklərindən istifadə edilir. Nüvə maqnit momentləri arasında olan qarşılıqlı təsir elektron spinlərinə nisbətən çox zəif olduğundan onların spontan düzülüşü alınmır və düzülüşü xarici maqnit sahəsi idarə edir. Bu yolla temperaturu $10^{-6} K$ kimi aşağı salmaq olur.

Sonda bir vacib məsələni qeyd edək. Belə çıxır ki, izotermik maqnitləşdirmə və adiabatik maqnitləşdirmə proseslərini çox sayda təkrar etməklə mütləq sıfır almaq mümkündür. Lakin Nernstə görə, bu məsələ prinsipcə mümkün deyil. Ona görə ki, Nernst prinsipində deyilir ki, mütləq sıfırda entropiya xarici parametrdən (bizim halda H) asılı olmur $[S(H, T) = S(0, T)]$ və $S(H, T)$ asılılıqlarının hamısı mütləq sıfır ətrafında üst-üstə düşür. Aydın ki, bu halda adiabatik proses öz mənasını itirmiş olur və sistem öz halını daha aşağı temperaturlara doğru dəyişə bilmir.

III FƏSİL

FAZALARIN TARAZLIĞI. FAZA KEÇİDLƏRİ

Bundan əvvəlki fəsillərdə bircins qapalı sistemlərə baxdıq. Belə sistemlər arasında yalnız mexaniki və istilik qarşılıqlı təsirlərinin mövcudluğu fərz olunurdu. Həmin fəsillərdə termodinamikanın üç qanunu, onlardan çıxan nəticələr, bircins sistemlərin tarazlıq şərtləri, tarazlıq halların dayanıqlı olması şərtini təyin edən termodinamik bərabərsizliklər, termodinamik funksiyalar və potensiallar metodu, termodinamik əmsallar arasındakı ümumi münasibətlər, maqnetik və dielektriklərin termodinamikası, aşağı temperaturların alınması üsulları şərh olunmuşdur.

Bu fəsil zərrəciklərin sayı dəyişən - açıq sistemlərə, belə sistemlərin tarazlıq şərtlərinə və faza keçidlərinə həsr olunmuşdur.

§ 3.1. Zərrəciklərin sayı dəyişən – açıq sistemlərin termodinamikası. Kimyəvi potensial

İndiyə kimi biz zərrəciklərin sayı dəyişməyən ($N = const$) – qapalı sistemləri öyrənirdik. Belə sistemlərin halını dörd parametr, entropiya S , həcm V , temperatur T , və təzyiq P təyin edir. Bunlardan ikisi S və V additiv, P və T isə intensiv parametrlərdir.

Lakin həyatda öyrənilən və praktikada işlənən *açıq sistemlər* – zərrəciklərinin sayı dəyişən sistemlər də mövcuddur.

Termodinamik və statistik fizika belə sistemləri də ətraflı öyrənir. Bu cür sistemlərə misal olaraq aşağıdakıları göstərə bilərik: maye və onun üzərində doymuş buxar; həcm və ya temperatur dəyişdikdə maye və buxar fazalarda olan molekulların sayı dəyişir; bir-biri ilə kontakda olan bərk və maye fazalar; kimyəvi reaksiya zamanı komponentlər; qapalı qabda öz divarları ilə tarazlıqda olan foton qazı; divarın temperaturu dəyişdikdə fotonların sayı dəyişir; kristallarda təsəvvür edilən kvazizərrəciklər sistemi – fonon qazı, kristalın temperaturu dəyişdikdə fononların sayı dəyişir; yarımkəçiricilərdə keçirici zonada olan keçirici elektronlar və valent zonasında olan dəşiklərdən ibarət elektron – dəşik qazı sistemi, temperatur dəyişdikdə keçirici elektronların və sərbəst dəşiklərin sayı dəyişir və s.

Bu cür açıq sistemlərin termodinamik halı yuxarıda qeyd etdiyimiz dörd parametrdən başqa onda olan zərrəciklərin sayı N –lə də təyin olunur. Deməli, açıq sistemlər üçün N artıq parametr deyil dəyişənlərdən biridir. İndi belə sistemlərə baxaq, onların termodinamik funksiyalarının N -dən necə asılı olduğunu araşdıraq.

Qeyd edək ki, indiyə qədər tanış olduğumuz dörd termodinamik funksiyaların (E, W, F və Φ) ümumi bir xassəsi var: onların hamısı additiv kəmiyyətlərdir – sistemdə zərrəciklərin sayı neçə dəfə artarsa, onların da qiyməti həmin dəfə artır. Doğrudan da daxili enerji E , termodinamikanın ikinci postulatına görə, yerdə qalan entalpiya $W = E + PV$, sərbəst enerji $F = E - TS$ və Gibbs potensialı $\Phi = W - TS$ isə additiv kəmiyyətlərlə ifadə olunduqlarına görə additivdirlər.

Elə bu additivlik xassəsinə əsasən həmin funksiyaların zərrəciklərin sayı N –dən asılılıqları haqqında ümumi bir nəticə çıxarmaq olar: *termodinamik funksiyaların hamısı N –in birinci tərtib bircins funksiyası olmalıdır.* Onda bu asılılıqları ümumi şəkildə belə yazı bilərik:

Daxili enerji – entropiya, həcm və N – in funksiyası kimi

$$E = N\varphi_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad (1.1)$$

Entalpiya – entropiya, təzyiq və N – in funksiyası kimi

$$W = N\varphi_2\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (1.2)$$

Sərbəst enerji – həcm, temperatur və N – in funksiyası kimi

$$F = N\varphi_3\left(\frac{V}{N}, T\right). \quad (1.3)$$

Gibbs potensialı – temperatur, təzyiq və N – in funksiyası kimi

$$\Phi = N\varphi_4(P, T). \quad (1.4)$$

Aydındır ki, S və V additiv olduğundan $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ funksiyaları N – dən asılı deyillər və termodinamik funksiyaların hər biri zərrəciklərin sayına mütənasibdir.

Termodinamik funksiyaların özləri zərrəciklərin misilləri dəfə dəyişirsə, aydındır ki, onların diferensialları isə dN – ə mütənasib qədər dəyişməlidir. Onda §2.3-də yazılmış (II.3.45) diferensiallara μdN həddini əlavə etmək lazımdır. Beləliklə, termodinamik funksiyaların diferensialları üçün yaza bilərik:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1.5)$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN, \quad (1.6)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (1.7)$$

$$d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (1.8)$$

buradakı mütənasiblik əmsalı μ *kimyəvi potensial* adlanır.

Kimyəvi potensialı termodinamik funksiyaların hər birini $N - \vartheta$ görə diferensiallamaqla almaq olar:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P,T}, \quad (1.9)$$

lakin müxtəlif hallarda μ müxtəlif parametrlərin funksiyası olacaq. Məsələn, (1.4)-dən alırıq ki,

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P,T} = \varphi_4(P, T), \quad (1.10)$$

yəni bu halda $\mu = \mu(P, T) = \varphi_4(P, T)$ yalnız T və P - nin funksiyasıdır və zərrəciklərin sayından asılı deyil.

Sonuncu bərabərliyi (1.4)-də nəzərə alsaq

$$\Phi = \mu N \quad (1.11)$$

alırıq. Buradan kimyəvi potensiala $\mu = \Phi / N$ bir zərrəciyə düşən Gibbs potensialı kimi fiziki məna vermək olar. Kimyəvi potensialın

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (1.12)$$

tərəfindən ona daha bir fiziki məna vermək olar: *Kimyəvi potensial sistemdə zərrəciklərin sayını vahid qədər dəyişdirmək üçün lazım olan sərbəst enerjiyə - görülən işə bərabərdir.*

Zərrəciklərin sayından asılı olmadığından kimyəvi potensial intensiv kəmiyyətdir. Gibbs potensialının (1.11) ifadəsini (1.8)-də yerinə yazsaq kimyəvi potensialın diferensialı üçün

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP \quad (1.13)$$

alırıq. Məxsusi həcm $v = V / N$ və məxsusi entropiya $s = S / N$ daxil etsək

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (1.14)$$

olar.

Daha bir termodinamik funksiya daxil edək. (1.7)-də $\mu dN = d(\mu N) - Nd\mu$ ilə əvəz etsək,

$$d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (1.15)$$

alarlıq.

$$\Omega = F - \mu N = F - \Phi = -PV \quad (1.16)$$

işarə etsək yeni termodinamik funksiya üçün

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (1.17)$$

alarlıq. Göründüyü kimi *böyük termodinamik potensial* və ya Ω - *potensial* adlanan bu funksiyanın təbii dəyişənləri T, V və μ -dür: $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$.

Beləliklə, nəzəriyyəyə daha iki yeni funksiya μ və Ω funksiyalarını daxil etdik; termodinamik funksiyaların ümumi sayı altı ($E, W, F, \Phi, \mu, \Omega$) oldu.

Əgər açıq sistem xarici H maqnit sahəsində olarsa, onun sərbəst enerjisinin dəyişməsinə, (II.8.16) və (1.7)-dən,

$$dF' = -SdT - PdV - MdH + \mu dN \quad (1.18)$$

şəklində yazıla bilər. $\mu dN = d(\mu N) - Nd\mu$ əvəzləməsi aparsaq (1.18)-dən

$$d\Omega' = -SdT - PdV - Nd\mu - MdH \quad (1.19)$$

alarlıq. Burada

$$\Omega' = F' - \mu N = F - MH - \Phi = \Omega - MH \quad (1.20)$$

xarici maqnit sahəsində olan açıq sistemin böyük termodinamik potensialı, $\Omega = F - \mu N = F - \Phi$ isə $H = 0$ olduqda açıq sistemin termodinamik potensialıdır.

Göründüyü kimi, ümumi halda Ω' -in təbii dəyişənləri T, V, μ və H -dir: $\Omega'(T, V, \mu, H)$.

Bu funksiyanın açıq şəklini bilsək, zərrəciklərin sayını, təzyiqli, entropiyanı və maqnitləşmə vektorunu

$$\begin{aligned} N &= -(\partial\Omega'/\partial\mu)_{T,V,H}; \quad P = -(\partial\Omega'/\partial V)_{T,\mu,H}; \\ S &= -(\partial\Omega'/\partial T)_{V,\mu,H}; \quad M = -(\partial\Omega'/\partial H)_{V,T,\mu} \end{aligned} \quad (1.21)$$

kimi təyin edə bilərik.

Termodinamik funksiyaların tam diferensiallarından, yəni (1.5)-(1.8)-dən istifadə edərək açıq sistemlər üçün də termodinamik münasibətləri tapmaq olar. Məsələn, (1.5)-dən

$$T = (\partial E/\partial S)_{V,N}; \quad P = -(\partial E/\partial V)_{S,N}; \quad \mu = (\partial E/\partial N)_{S,V}. \quad (1.22)$$

Buradan

$$\begin{aligned} (\partial T/\partial V)_{S,N} &= -(\partial P/\partial S)_{V,N}; \quad (\partial T/\partial N)_{S,V} = (\partial\mu/\partial S)_{N,V}; \\ (\partial P/\partial N)_{S,V} &= -(\partial\mu/\partial V)_{S,N} \end{aligned} \quad (1.23)$$

olar. Həmin münasibətləri yakobian şəklində də yazı bilərik:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = -\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,V)} \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1; \quad N = const \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(N,S)} = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(S,N)} \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(\mu,N)} = -1; \quad V = const \quad (1.25)$$

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(N,V)} = -\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(V,N)} \quad \text{və ya} \quad \frac{\partial(P,V)}{\partial(\mu,N)} = 1; \quad S = const \quad (1.26)$$

Eyni qayda ilə digər funksiyaların diferensialından istifadə etsək başqa hallara da baxa bilərik. Göstərmək olar ki, $P = const$ olduqda (1.25), $T = const$ olduqda isə (1.26) termodinamik münasibətləri alınır, yəni $P = const$ halı $V = const$ və $T = const$ halı isə $S = const$ halı ilə üst-üstə düşür.

§ 3.2. Açıq sistemlərin tarazlığı

Məlumdur ki, kontaktda olan sistemlərin bir-biri ilə tarazlıq şərtləri bu halda ümumi entropiyanın maksimum olmasından tapılır. Qapalı sistemlər ($N = const$) halında entropiya yalnız onun enerjisi və həcmindən asılı, $S = S(E, V)$ olduğundan, $S = S_{max}$ şərtindən tapdıq ki, (§ 1.8) iki qapalı sistemin tarazlıqda olması üçün onların temperaturları T və təzyiqləri P eyni olmalıdır: $T_1 = T_2 = T$ və $P_1 = P_2 = P$. Bu şərtlər istilik və mexaniki tarazlığı təmin edir.

Açıq sistemlərdə ($N \neq const$) yeni dəyişən, zərrəciklərin sayı N meydana çıxır. Beləliklə, bu halda entropiya $S = S(E, V, N)$ üç dəyişəndən asılı olur. Yeni N dəyişəninə görə entropiyanın maksimum olması şərtini tapaq.

Fərz edək ki, zərrəciklərin sayı N_1 və N_2 olan iki açıq sistem bir-biri ilə kontaktdadır. Onları ayıran ab sərhəddi (şəkil 3.1.) zərrəcikləri buraxır, yəni N_1 və N_2 dəyişə bilər, lakin onların cəmi

$$N_1 + N_2 = N = const \quad (2.1)$$

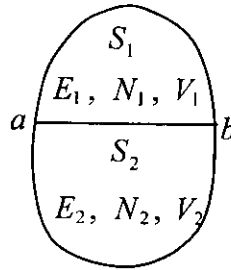
sabitdir. Tam sistemin entropiyasının

$$S = S_1(N_1) + S_2(N_2) \quad (2.2)$$

maksimum olması üçün (altsistemlərin enerjiləri E_1, E_2 və həcmələri V_1, V_2 sabit qalmaq şərti ilə

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = 0 \quad (2.3)$$

olmalıdır. (2.1)-dən $\partial N_2 / \partial N_1 = -1$ olduğunu nəzərə alsaq $S = S_{max}$ şərti üçün



Şəkil 3.1.

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{V_1, E_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{V_2, E_2} \quad (2.4)$$

alarlıq. Əsas termodinamik münasibət (1.5)-dən,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (2.5)$$

istifadə etsək

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.6)$$

olar. Bu nəticəni (2.4)-də nəzərə alsaq və $T_1 = T_2 = T$ olduğunu yada salsaq $S = S_{\max}$, yəni açıq sistemlərin maddi qarşılıqlı təsire nəzərən tarazlıq şərtini

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu \text{ və ya } \mu(P, T) = \text{const} \quad (2.7)$$

alarlıq, yəni kontakda olan açıq sistemlərin tarazlıqda olması, üçün onların kimyəvi potensialları eyni olmalıdır. Qeyd edək ki, açıq sistemlər üçün kimyəvi potensial, içərisində maye olan birləşmiş qablarda mayenin səviyyəsini xatırladır. Beləliklə, ümumi şəkildə iki sistem arasında termodinamik tarazlığın şərtləri aşağıdakı kimi olar:

$$T_1 = T_2 = T; \quad \text{istilik tarazlığı,} \quad (2.8)$$

$$P_1 = P_2 = P; \quad \text{mexaniki tarazlıq,} \quad (2.9)$$

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T); \quad \text{maddi tarazlıq.} \quad (2.10)$$

Əgər sistem xarici sahədədirsə, onda təzyiqlik koordinatlarından asılı olmalıdır $P = P(x, y, z)$. Belə halda (2.7) şərti

$$\mu[P(x, y, z), T] = \text{const} \quad (2.11)$$

şəklini alar. Xarici sahədə bir zərrəciyin potensial enerjisi $u(x, y, z)$ olsa, sistemin kimyəvi potensialı

$$\mu = \mu_0 + u(x, y, z) = \text{const} \quad (2.12)$$

olar, burada μ_0 - xarici sahə olmadığı halda kimyəvi potensial – bir molekula düşən termodinamik potensialdır. Xüsusi hala baxaq. Yer səthində olan havanın kütləsi m olan eyni zərrəciklərdən ibarət ideal qaz kimi qəbul edək. Onda (2.12) tarazlıq şərtini

$$\mu = \mu_0(P(z), T) + mgz = \text{const} \quad (2.13)$$

şəklində yazmaq olar, g - sərbəst düşmə təcili, z - yer səthindən olan məsafədir. (2.13) şərtini z -ə görə diferensiallasaq (temperaturu sabit hesab etməklə)

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dz} + mg = 0 \quad (2.14)$$

alırıq. (1.14)-dən $(\partial \mu_0 / \partial P)_T = v$ olduğunu nəzərə alsaq (2.14)

$$v \frac{dP}{dz} + mg = 0 \quad (2.15)$$

şəklinə düşür. İdeal qazın hal tənliyindən

$$v = \frac{V}{N} = \frac{k_0 T}{P}. \quad (2.16)$$

Onda (2.15)-dən

$$\frac{dP}{P} = - \frac{mg}{k_0 T} dz \quad (2.17)$$

olar. İntegralladıqdan sonra

$$P = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_0 T}} \quad (2.18)$$

məlum barometrik düsturu alırıq, P_0 - yer səthində təzyiğin qiymətidir. Deməli, yer səthində olan hava qatlarının tarazlıqda olması üçün havanın təzyiqi (sıxlığı) yüksəklikdən eksponensial asılı olmalıdır.

§ 3.3. Fazalar. Fazaların tarazlıq əyrisi. Üçqat nöqtə

Maddələr üç aqreqat: bərk, maye və qaz hallarında olur. Bundan başqa faza anlayışı da var. *Faza maddənin başqa hissələrindən kəskin sərhədlə ayrılan fiziki bircins hissəsinə deyilir.* Maddə xarici şəraitdən asılı olaraq müxtəlif fazalarda ola bilər. Fazalara misal: bərk, maye və qaz fazalarından başqa müxtəlif modifikasiyalı kristallik quruluşlar, paramaqnit və ferromaqnit, paraelektrik və seqnetoelektrik fazaları, normal və ifratkeçirici metallar və s.

Fazaların sayı aqreqat hallarının sayından çoxdur. Bir aqreqat halında bir neçə faza mümkündür. Məsələn, bərk aqreqat halında müxtəlif modifikasiyalı kristallar (qrafit və almaz, monoklin və rombik kükürd), ferromaqnit və paramaqnit duzlar, normal və ifratkeçirici metallar və s. mövcuddur.

Müəyyən şəraitdə maddələr eyni zamanda iki və daha çox sayda fazalarda ola bilər. Biz hələlök birkomponentli sistemlərə baxaq və belə sistemlərdə iki və ya üç fazanın bir-biri ilə tarazlıqda olması, yəni yanaşı yaşaması şərtlərini araşdıraq.

Bir neçə fazadan ibarət olan sistemlərdəki fazaların hər biri açıq sistemlərə misal ola bilər. Məsələn, maye və onun üzərindəki buxar. Molekullar maye fazadan buxara və əksinə keçdiklərindən bu fazaların hər biri açıq sistemdir. Müəyyən şərt ödəndikdə bu açıq sistemlər tarazlığa gəlir. Həmin şərtlər xarici sahə olmadıqda (2.8)-(2.10)-da göstərilmişdir. Göründüyü kimi iki fazanın tarazlığı üçün onların temperaturları və təzyiqləri eyni olmalıdır ki, istilik tarazlığı olsun və onları ayıran sərhəd tərpənməz (həcmələri dəyişməsin) olsun. Bundan əlavə vahid zamanda bir fazadan digərinə və əksinə keçən molekulların sayı eyni olmalıdır ki, maddi tarazlıq təmin olunsun. Bunun üçün isə fazaların kimyəvi potensialları

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) \quad (3.1)$$

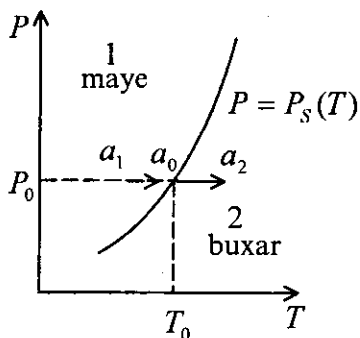
eyni olmalıdır. Əgər $\mu_1(P,T)$ və $\mu_2(P,T)$ funksiyaların açıq şəkli məlum olarsa (3.1) tənliyindən təzyiqli temperaturla ifadə etmək olar:

$$P = P_S(T). \quad (3.2)$$

Bu funksiya, P,T müstəvisində müəyyən bir əyrini təsvir edir (şəkil 3.2). Həmin əyri *fazaların tarazlıq əyrisi* adlanır.

Tarazlıq əyrisi P,T müstəvisini

iki hissəyə bölür. Əyrinin sol tərəfindəki hallarda yalnız bir faza (maye), sağ tərəfindəki hallarda isə yalnız ikinci faza (qaz fazası) mümkündür. Tarazlıq əyrisi üzərindəki hallarda hər iki faza yanaşı yaşayır, yəni maye və qaz fazaları tarazlıqdadır. Əyri boyunca hərəkət edərkən tarazlıq pozulmur, lakin tarazlıqda olan maddənin nisbi miqdarı dəyişir.



Şəkil 3.2.

Əgər təzyiqlin verilmiş P_0 qiymətində temperaturu artırmaqla (xaricdən istilik verməklə) sistemin halını dəyişdirsək sistem a_1 halından tarazlıq əyrisi ilə kəsişənə qədər bircins olaraq maye halında qalır, əyri üzərində olan a_0 nöqtəsinə uyğun olan halda sistem təbəqələşir, yeni faza, qaz fazası yaranır. Xaricdən istilik verilməsi davam etməsinə baxmayaraq maye fazası aradan çıxana kimi sistemin temperaturu $T = T_0$ dəyişmir, ona görə ki, verilən istilik mayeni buxara çevirməyə sərf olur. Mayenin hamısı buxara çevrildikdən sonra buxarın temperaturu artır və sistem a_2 halına keçir.

İndi isə üç fazanın tarazlığına baxaq. Bu halda hər üç fazanın kimyəvi potensialları eyni olmalıdır:

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T). \quad (3.3)$$

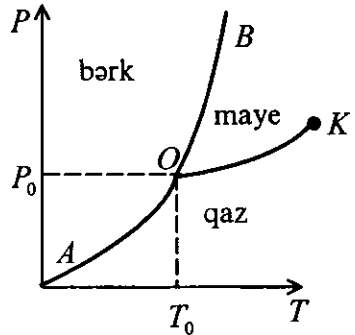
Burada asılı olmayan iki tənlik

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(P,T) &= \mu_2(P,T) \\ \mu_2(P,T) &= \mu_3(P,T) \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

var, $\mu_1(P,T) = \mu_3(P,T)$ tənliyi isə asılı olan tənlikdir, çünki o (3.4) sistemindən alınır.

Prinsipcə (3.4) tənliklər sistemindən $P = P_0$ və $T = T_0$ köklərini tapmaq olar. P_0, T_0 kökləri P, T müstəvisində bir nöqtəni təyin edir. Sistemin bu nöqtəyə uyğun makroskopik halında hər üç faza tarazlıqdadır, ona görə də həmin O nöqtəsi *üçqat nöqtə* adlanır (şəkil 3.3). Üçqat nöqtədən kənar hallarda sistem yalnız bir fazada (bərk, maye və qaz) və ya iki fazanın tarazlığı halında olur. Cüt-cüt fazaların tarazlıq əyriləri AO (bərk-qaz), BO (bərk-maye) və KO (maye-qaz) üçqat nöqtədə kəsişirlər.

Tarazlıq əyrilərinin aşağıdakı xüsusiyyətlərini qeyd edək. Üçqat nöqtədən başlayan bərk-qaz tarazlıq əyrisi koordinat başlanğıcında qurtarır, bərk-maye tarazlıq əyrisi isə sonsuzluğa qədər uzanır. Lakin maye-qaz tarazlıq əyrisi P, T müstəvisində K nöqtəsində dayanır ki, bu nöqtəyə də *kritik nöqtə* deyilir. Kritik nöqtəyə uyğun *kritik halda* maye ilə onun buxarı arasında fərq yox olur (məsələn, özlülük sıfıra bərabər olur). Qeyd edək ki, bərk-qaz və bərk-maye tarazlıq əyriləri üzərində kritik (hal) nöqtə müşahidə olunmur.



Şəkil 3.3.

Su, buz və su buxarı üçün üçqat nöqtənin koordinatları

$$P_0 = 0,006 \text{ atm}, \quad T_0 = 273,16^\circ \text{ K}. \quad (3.5)$$

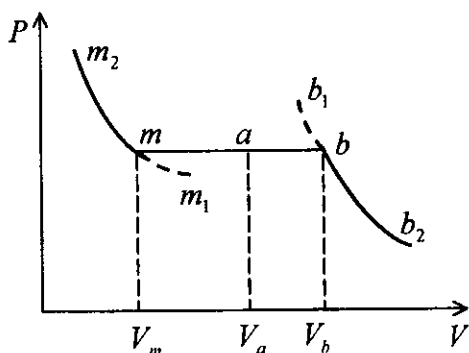
Şəkil 3.3-dən görünür ki, təzyiğin $P < P_0$ qiymətlərində temperaturu artırıqda bərk faza mayeyə çevrilmədən birbaşa qaz fazasına keçir. Bu hadisə *sublimasiya* adlanır. Təzyiğin $P_0 < P < P_K$ intervalında temperatur artarkən sistem ardıcıl olaraq hər üç fazadan keçir: *bərk* → *maye* → *qaz*. Təzyiğin $P > P_K$ qiymətlərində temperaturun artması nəticəsində sistem bərk fazadan maye halına keçərkən *OB* tarazlıq əyrisini kəsir, beləliklə də təbəqələşmə yaranır. Temperaturun sonrakı artımı sistemi bircins maye halından təbəqələşmədən bircins buxar halına keçirir, yəni sistem halını dəyişərkən *OK* tarazlıq əyrisini kəsmir və *K* nöqtəsindən yuxarıdan keçir.

§ 3.4. Kritik hal. Uyğun hallar qanunu

Bundan əvvəlki paraqrafda P, T müstəvisində müxtəlif fazalar arasındakı tarazlıq əyriləri ilə tanış olduq, onların xüsusiyyətlərini qeyd etdik və göstərdik ki, maye-qaz fazalarının tarazlıq əyrisi üzərində kritik nöqtə mövcuddur. Burada P, V müstəvisində maye-qaz izotermi üzərində bir qədər ətraflı dayanaq, Van-der-Vaals qazı üçün kritik halın parametrlərini tapmaq, götürülmüş Van-der-Vaals tənliyini alağ və uyğun hallar qanununu yada salağ.

Maye-buxar sisteminin xarakterik izotermi sxematik olaraq şəkil 3.4-də verilmişdir. Bu izoterm (bütöv xətt) üç hissədən ibarətdir: b_2b (buxar), bm (maye-buxar) və mm_2 (maye) hissələri. Buxarın həcmi kiçilərək V_b -yə çatdıqda yeni maye

fazası yaranır. Həcmnin sonrakı azalması prosesində buxarın mayeyə çevrilməsi davam edir və bu zaman təzyiq dəyişmir – izoterm bm izobarik hissəsi. Sistemin həcmi V_m qiymətinə çatdıqda buxar tamamilə mayeyə çevrilmiş olur və sonrakı sıxılma nəticəsində mayenin təzyiqi mm_2 boyunca kəskin artır.



Şəkil 3.4.

Qeyd edək ki, buxarın həcmi azaldarkən çox böyük ehtiyatla izoterm b_2b hissəsini b_1 nöqtəsinə qədər davam etdirmək olar, lakin izoterm bb_1 hissəsinə uyğun olan hallar metastabil hallardır və sistem *ifratsoyumuş (ifratdoymuş) buxar* vəziyyətində olur. Eyni zamanda izoterm mm_1 hissəsi də metastabil hallardır və *ifratqızmış maye* halına uyğundur. Kiçik təsir nəticəsində sistem bu metastabil hallardan çıxır, b_1 və m_1 nöqtələri bm izobarı üzərinə düşür, yəni ifratsoyuq buxar ani olaraq mayeyə, ifratqızmış maye isə buxara çevrilir.

Şəkil 3.4-də göstərilən izoterm bm hissəsində sistem maye və buxardan ibarətdir. Göstərək ki, b və m nöqtələrinin arasında olan a halında maye fazasında olan maddənin miqdarının, yəni molekulların N_m sayının, buxar fazasında olan maddənin miqdarına, yəni molekulların N_b sayına olan nisbəti ab parçasının am parçasına olan nisbətində bərabərdir (*ling qaydası*):

$$\frac{ab}{am} = \frac{N_m}{N_b} \quad (4.1)$$

Şəkildən görüldüyü kimi

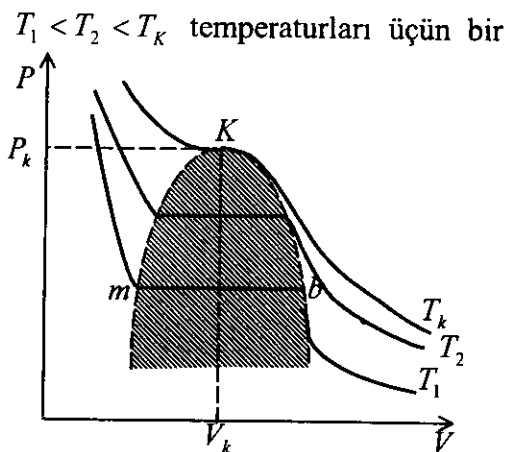
$$\frac{ab}{am} = \frac{V_b - V_a}{V_a - V_m} \quad (4.2)$$

Hər iki faza olan aralıq halında sistemin həcmi üçün

$$V_a = \frac{V_b}{N} N_b + \frac{V_m}{N} N_m \quad (4.3)$$

yaza bilərik, burada $N = N_b + N_m$ sistemdəki molekulların tam sayıdır. Doğrudan da aralıq haldakı həcmi (4.3) ifadəsini (4.2)-də yerinə yazsaq və $N = N_b + N_m$ maddələr balansını nəzərə alsaq isbatı tələb olunan (4.1) nisbətini alırıq. (4.1)-dən görünür ki, əgər a nöqtəsi am parçasını tən yarıya bölürsə, bu halda maddənin yarısı maye, yarısı isə buxar fazasında olur: $ab = am$ olarsa, $N_b = N_m$ olar.

İndi isə müxtəlif neçə izoterm çəkək (şəkil 3.5). Şəkildən görüldüyü kimi temperatur artdıqca izotermaların bm izobarik parçaların boyu azalır və $T = T_K$ temperaturunda sıfır bərabər olur, yəni K nöqtəsində maye və buxar fazaları arasında fərq yox olur. Həmin nöqtə *kritik nöqtə* və bu



Şəkil 3.5.

nöqtəyə uyğun olan hal isə *kritik hal* adlanır.

P, V müstəvisində göstərilən (şəkil 3.5) ştrixlənmiş oblastda uyğun hallarda sistem maye və buxar fazalarından, ondan solda maye, sağda isə yalnız buxar fazasından ibarətdir.

Kritik nöqtə T_K temperaturuna uyğun izotermin dönme nöqtəsidir. Göstərmək olar ki, bu nöqtədə təzyiqin həcmə görə birinci və ikinci törəmələri sıfırdır:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_K} = 0, \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_K} = 0, \quad (4.5)$$

Bu tənliklərə K nöqtəsi üçün yazılmış

$$P_K = f(V_K, T_K) \quad (4.6)$$

hal tənliyini əlavə etsək bu üç tənliklər sistemindən kritik nöqtədə sistemin halını təyin edən P_K, T_K, V_K parametrlərini birqiymətli tapa bilərik.

Bu işi biz Van-der-Vaals hal tənliyi (bax, fəsil 6) üçün edək və (4.6)-(4.4) tənliklərinin açıq şəklini yazaq:

$$P_K = \frac{RT_K}{V_K - b} - \frac{a}{V_K^2}, \quad ; P = \frac{N n_0 T}{V_K - Nb} - \frac{N^2 a}{V_K^2}$$

$$\frac{RT_K}{(V_K - b)^2} = \frac{2a}{V_K^3}, \quad \frac{N n_0 T}{(V_K - Nb)^2} = \frac{2a}{V_K^3}$$

$$\frac{2RT_K}{(V_K - b)^3} = \frac{6a}{V_K^4}, \quad \frac{2 N n_0 T}{(V_K - Nb)^3} = \frac{6a}{V_K^4}$$

burada a və b sabitləri molekullar arasındakı cazibə və itələməni xarakterizə edən sabitlərdir (bax, fəsil 6).

$$V_K - \frac{Nb}{2} = \frac{V_K}{3}$$

$$V_{K2} = 3Nb$$

Bu tənliklərdən asanlıqla tapa bilərik:

$$V_K = 3b, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}, \quad P_K = \frac{1a}{27b^2} \quad (4.8)$$

Qeyd edək ki, Van-der-Vaals qazı üçün (4.8) kritik kəmiyyətlərin

$$f_{u2} = \frac{a}{27 \cdot 10^6 b} \quad \frac{RT_K}{V_K P_K} = \frac{8}{3} = 2,67 \quad V_{K2} = \frac{a}{27b^2} \quad (4.9)$$

nisbəti a və b -dən asılı olmayan sabit kəmiyyətdir. Təcrübədən alınan qiymət (4.9)-da göstəriləndən bir qədər çoxdur. Məsələn, karbon qazı CO_2 üçün bu rəqəm 3,48, oksigen O_2 üçün 3,42, azot N_2 üçün 3,42, hidrogen H_2 üçün 3,29-a bərabərdir.

Əgər V , T , P əvəzində adsız

$$V' = \frac{V}{V_K}, \quad T' = \frac{T}{T_K}, \quad P' = \frac{P}{P_K} \quad (4.10)$$

kəmiyyətlərini qəbul etsək və (4.8)-dən istifadə etsək Van-der-Vaals tənliyi

$$(P' + \frac{3}{V'^2})(3V' - 1) = 8T' \quad (4.11)$$

şəklinə düşər.

Adsız T' , P' və V' parametrləri götürülmüş temperatur, götürülmüş təzyiq və götürülmüş həcm, (4.11) tənliyi isə *gətirilmiş Van-der-Vaals tənliyi* adlanır.

Əgər iki cismin halları eyni götürülmüş T' , P' , V' parametrlə malikdirsə belə hallara *uyğun hallar* deyilir. Kritik halda $T' = 1$, $P' = 1$, $V' = 1$ olduğundan kritik hal bütün cisimlər üçün uyğun hallardır.

Qeyd edək ki, (4.11) tənliyindən uyğun hallar qanunu alınır: *Əgər iki cismin üç götürülmüş T' , P' , V' parametrlərindən ikisi eynidirsə, onda üçüncüsü də eynidir, yəni onlar (cisimlər)*

uyğun hallardadırlar.

Gətirilmiş tənliyə sistemi xarakterizə edən heç bir sabit daxil olmadığından (4.11) Van-der-Vaals tənliyi bütün sistemlər üçün universal hal tənliyidir. Belə çıxır ki, gətirilmiş $P' = P'(V')$ izotermi bütün cisimlər üçün eynidir, yəni maye-buxar fazalarına uyğun olan izobarik horizontal hissə bütün mayələr üçün eynidir.

Buradan aşağıdakı nəticələri çıxarmaq olar: *gətirilmiş temperaturu eyni olan bütün mayələrin doymuş buxarının gətirilmiş təzyiqləri, gətirilmiş məxsusi həcmələri və doymuş buxarı ilə tarazlıqda olan mayenin gətirilmiş məxsusi həcmələri eynidir.*

§ 3.5. Çoxkomponentli sistemlərdə fazaların tarazlığı. Gibbsin fazalar qaydası

Paraqraf 3.3-də biz yalnız bir komponentdən ibarət sistemlərdə müxtəlif fazaların tarazlıq şərtlərini araşdırdıq. Lakin həyatda çoxlu sayda sistemlər var ki, onlar çoxkomponentlidir, yəni bir neçə kimyəvi maddədən ibarətdir. Burada biz belə sistemlərdə fazaların tarazlıq şərtlərini və onlardan çıxan nəticələri araşdıracağıq.

Komponent dedikdə sistemdə olan müxtəlif kimyəvi maddələr nəzərdə tutulur ki, onların hər birinin sistemdə olan miqdarı digərindən asılı deyil. İkkikomponentli (binar) sistemlərə misal olaraq suda həll olmuş xörək duzu məhlulunu göstərmək olar. Bu sistemdə suyun və xörək duzunun miqdarı bir-birindən asılı deyil: sistemə istənilən qədər duz əlavə etmək olar və ya su tökmək olar, onların hər birinin miqdarı ixtiyaridir.

Qeyd edək ki, kimyəvi tərkiblə komponent anlayışını qarışdırmaq olmaz. Adını çəkdiyimiz sistem iki komponentdən (duz və su) ibarət olduğu halda dörd cür atomdan ibarətdir (Na , Cl , H və O). Lakin bu atomların sayı bir-birindən ciddi

asıdır: sistemdə neçə natrium atomu varsa, o qədər də xlor atomu olmalıdır və neçə oksigen atomu varsa, ondan iki dəfə çox hidrogen atomu olmalıdır.

Çoxkomponentli sistemlərdə bir neçə faza mümkündür. Belə bir suala cavab tapan: n komponentli sistemdə maksimum neçə faza bir-biri ilə termodinamik tarazlıqda ola bilər, yəni yanaşı yaşaya bilərlər və uzun zaman bu fazaların heç biri yox olmaz.

Fərz edək ki, sistemdəki komponentlərin sayı n , fazaların sayı isə r -dir.

$N_i^{(k)}$ - i -ci komponentdən olan molekulların k fazasındakı sayı olsun: $i = 1, 2, \dots, n$; $k = 1, 2, \dots, r$.

Termodinamik tarazlıq halında bütün fazaların temperatur-ları və təzyiqləri eyni olmalıdır:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(r)} = T, \quad (5.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \dots = P^{(r)} = P,$$

yəni bütövlükdə sistemin halı bir temperatur T və bir təzyiq P ilə xarakterizə olunur. Bundan başqa sistemin halı verilmiş fazada hər komponentin konsentrasiyası

$$X_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum_{i=1}^n N_i^{(k)}} \quad (5.2)$$

ilə təyin olunur. Aydındır ki, belə konsentrasiyaların sayı nr olar.

Beləliklə, n komponentli, r fazalı sistemin halını təyin edən

$$\text{dəyişənlərin sayı} = (2 + nr) \quad (5.3)$$

olmalıdır. İndi görək sistemin halını təyin edən bu dəyişənləri tapmaq üçün neçə tənliyimiz var.

Sistemdə, aydındır ki, hər faza açıq altsistemdir, yəni hər bir fazada müxtəlif komponentdən olan molekulların sayı dəyişə bilər. Termodinamik tarazlıq halında hər bir komponentin müxtəlif fazalarındaki kimyəvi potensialı eyni olmalıdır:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(r)}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(r)}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Bu tənliklər sistemində asılı olmayan (müstəqil) tənliklərin sayı $(r-1)n$ –dir. Əgər (5.2) ifadəsinin hər tərəfindən komponentə $(i - y)$ görə cəm götürsək

$$\sum_{i=1}^n X_i^{(k)} = 1 \quad (5.5)$$

alırıq. Burada da k vahiddən $r - \text{ə}$ qədər dəyişdiyindən r sayda tənlik var. Beləliklə, mövcud olan

$$\textit{tənliklərin sayı} = (r-1)n + r. \quad (5.6)$$

Bu tənliklərdən konkret məsələnin həllində yalnız o zaman istifadə etmək olar ki, hər bir komponentin hər fazadakı kimyəvi potensialı $\mu_i^{(k)}$ məlum olsun, yəni (5.4) tənliklər sisteminin açıq şəkli məlum olsun. Lakin bu məlum olmasa belə burada fazaların tarazlığı haqqında bəzi ümumi nəticələr almaq olar. Doğrudan da, əgər tənliklərin sayı (5.6) dəyişənlərin (5.3) sayına bərabər olarsa sistemin halını təyin edən bütün dəyişənləri prinsipcə tapa bilərik, yəni sistemin halı birqiymətli təyin olunur. Bu halda n komponentli sistemdə maksimum neçə faza tarazlıqda olduğu müəyyən olar:

$$\textit{dəyişənlərin sayı} = \textit{tənliklərin sayı} \quad (5.7)$$

və ya

$$(2 + nr_{\max}) = (r_{\max} - 1)n + r_{\max} \quad (5.8)$$

Buradan

$$r_{\max} = n + 2 \quad (5.9)$$

alırıq.

Bu isə *Gibbsin fazalar qaydasıdır*: n komponentli sistemdə maksimum $n + 2$ sayda faza tarazlıqda ola bilər.

Əgər dəyişənlərin sayı tənliklərin sayından çox olarsa, onda həmin fərq qədər kəmiyyəti sərbəst dəyişdirmək olar ki, bu zaman sistemdə olan fazaların tarazlığı pozulmaz. Bu sərbəst dəyişənlərin sayı, sistemin *termodinamik sərbəstlik dərəcəsi* adlanır. Beləliklə, n komponentli sistemdə r sayda faza mövcuddursa belə sistemin sərbəstlik dərəcəsi

$$f = r_{\max} - r = n + 2 - r \quad (5.10)$$

Birkomponentli $n = 1$ sistem üçün $r_{\max} = 3$ və

$$f = 3 - r; \quad 1 \leq r \leq 3 \quad (5.11)$$

Yalnız bir faza olduqda ($r = 1$), sistemin termodinamik sərbəstlik dərəcəsi $f = 2$ olur. Bu halda iki P və T parametrlərini sərbəst dəyişdirmək olar, o vaxta qədər ki, tarazlıq əyrisi ilə kəsişməsin (şəkil 3.3).

Əgər $r = 2$ olarsa $f = 1$ olar və sistemin halı şəkil 3.3-dəki tarazlıq əyrilərindən birinin üzərində olur. Bu halda P və T -dən yalnız biri sərbəst dəyişə bilər, digəri tarazlıq $P = P_S(T)$ və ya $T = T_S(P)$ əyrisi boyunca dəyişməlidir.

Birkomponentli sistemdə hər üç faza varsa (buz, su və buxar) $r = 3$, onda $f = 0$ olur, yəni heç bir parametri sərbəst dəyişdirmək olmaz. Bu hal şəkil 3.3-də üçqat nöqtəyə uyğundur ki, onun da sərbəstlik dərəcəsi sıfırdır, yəni bu nöqtədən istənilən kənara çıxma zamanı fazalardan biri və ya ikisi yox olur. Fazalardan birinin və ya ikisinin də yox olması

ondan asılıdır ki, O nöqtəsindən kənara çıxma tarazlıq əyriləri (OA, OB və OK) boyuncadır, yoxsa ixtiyari istiqamətdədir.

Bir sıra birkomponentli sistemlərdə mümkün ola bilən fazaların sayı üçdən çoxdur ($r > 3$), məsələn, kükürd. Kristallik kükürd iki: rombik və monoklin modifikasiyalarda olur. Deməli, kükürd dörd fazada: qaz, maye, rombik və monoklin fazalarında ola bilər.

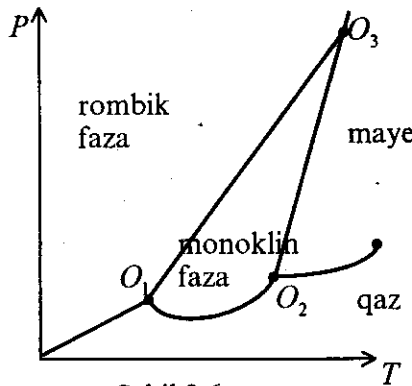
Lakin Gibbsin fazalar qaydasına görə birkomponentli sistemdə üçdən artıq faza tarazlıqda ola bilmədiyindən kükürdün dörd fazalarının eyni zamanda tarazlıqda olması mümkün deyil. Kükürdün faza diaqramı sxematik olaraq şəkil 3.6-da göstərilmişdir. Göründüyü kimi bu faza diaqramında üç dəne üçqat nöqtə var. Bu nöqtələrin koordinatları aşağıdakı kimidir:

O_1 nöqtəsi üçün:

$$T_1 = 368,7 \text{ K}, \quad P_1 = 10^{-6} \text{ atm}.$$

O_2 nöqtəsi üçün:

$$T_2 = 392,16 \text{ K}, \quad P_2 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$



Şəkil 3.6.

O_3 nöqtəsi üçün:

$$T_3 = 426,9 \text{ K}, \quad P_3 = 1400 \text{ atm}.$$

Qeyd edək ki, şəkil 3.6-dan göründüyü kimi, kükürdün rombik fazası maye və qaz fazaları ilə eyni zamanda tarazlıqda ola bilməz.

İndi isə ikikomponentli – binar sistemə baxaq: xörək duzunun suda məhlulu. Bu halda $r_{\max} = 4$, $n = 2$, termodinamik sərbəstlik dərəcəsi

$$f = 4 - r; \quad 1 \leq r \leq 4. \quad (5.12)$$

Fərz edək ki, binar sistem yalnız bir faza (məsələn, maye məhlul) halındadır: $r = 1$, onda termodinamik sərbəstlik dərəcəsi $f = 3$ olar, yəni bu halda üç kəmiyyəti P , T və X konsentrasiyanı (tarazlıq əyrilərini kəsməmək şərti ilə) sərbəst dəyişdirə bilərik.

Tutaq ki, $r = 2$, bu halda $f = 2$, yəni iki kəmiyyəti sərbəst dəyişdirmək olar. Fərz edək ki, bu iki faza buxar və maye məhluldur. Onda T temperaturu və X konsentrasiyanı sərbəst dəyişdirə bilərik. Bu halda doymuş buxarın təzyiqi

$$P_{\text{doy.}} = \varphi(T, X) \quad (5.13)$$

temperaturun və konsentrasiyanın funksiyası olmalıdır. Bu nəticə təcrübədən *Raul qanunu* kimi məlumdur.

Burada müxtəlif variantlara baxmaq olar. Məsələn, $r = r_{\max} = 4$ olduqda $f = 0$ olar. Bu halda dörd faza (məsələn, buxar, maye məhlul, buzun və duzun kristalları) tarazlıqda ola bilər. Bu zaman, aydındır ki, sistem halı 10 dəyişənlə təyin olunmalıdır.

Bu dəyişənləri prinsipçə, (5.4)- dan alınan 6 və (5.5)-dən alınan 4 tənliklər sistemindən birqiymətli təyin etmək olar.

§ 3.6. Faza keçidləri. Faza keçidlərinin növləri

Xarici təsirlərin nəticəsində maddə bir fazadan digərinə keçə bilər, məsələn, xaricdən verilən istiliyin hesabına bərk cisim əriyə, maye buxarına, ifratkeçirici metal normal keçirici hala, ferromaqnit paramaqnitə və s. keçə bilər. *Xarici təsirlərin dəyişməsi nəticəsində maddənin bir fazadan başqasına keçməsinə faza keçidləri deyilir.* Burada biz yalnız birkomponentli sistemlərdə baş verən faza keçidlərinə baxacağıq.

Tutaq ki, birkomponentli sistem bir fazadan digərinə (məsələn, maye-qaz) keçir. Birinci fazanın kimyəvi potensialı $\mu_1(P, T)$, ikinci fazanın isə $\mu_2(P, T)$ olsun.

Kimyəvi potensialların dəyişənlərindən birini sabit saxlamaqla ikincisindən asılılıqlarını araşdırmaq.

Əvvəlcə temperaturun verilmiş $T = T_0 = const$ qiymətində $\mu(P, T_0)$ potensialın təzyiqdən prinsipcə necə asılı olmasına baxaq. (1.14)-dən alınan

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v > 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T < 0 \quad (6.1)$$

şərtlərdən görünür ki, P artdıqca ($T = const$ olduqda) μ də artır və $\mu(P, T_0)$ funksiyasının təsvir etdiyi əyrinin əyriliyi mənfidir. Bu şərtləri ödəyən μ_1 və μ_2 üçün asılılıqlar sxematik olaraq şəkil 3.7-də göstərilmişdir.

Göründüyü kimi $\mu_1(P, T)_0$ və $\mu_2(P, T)_0$ əyriləri $P = P_0$ nöqtəsində kəsişirlər:

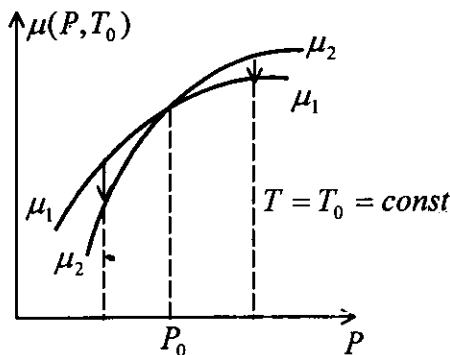
$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0). \quad (6.2)$$

Bu o deməkdir ki, (P_0, T_0) halında sistemdə hər iki faza var və onlar tarazlıqdadır. μ_2 əyrisinin meyli μ_1 əyrisinin meylinə çox olduğundan ikinci fazanın məxsusi həcmi (bir mo-

lekula düşən həcm), (6.1)-ə əsasən, birinci fazanın məxsusi həcmindən çoxdur:

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right) > \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right); \quad v_2 > v_1. \quad (6.3)$$

Termodinamik tarazlıq halına kimyəvi potensialın minimumu uyğun gəldiyindən təzyiğin $P < P_0$ oblastunda məxsusi həcmi böyük olan ikinci faza, $P > P_0$ oblastında isə məxsusi həcmi kiçik olan birinci faza daha dayanıqlıdır. Ona görə də təzyiği P_0 -dan artırıqda ikinci faza birinci fazaya keçir ($v_2 \rightarrow v_1$), bununla da sistem təzyiğini azaltmağa çalışır, tərsinə təzyiği P_0 -dan azaltdıqda birinci faza ikinci fazaya ($v_{01} \rightarrow v_{02}$) keçir, bununla da sistem təzyiğini artırmağa çalışır. Beləliklə, xarici təzyiğin artmasına sistem $\mu_2 \rightarrow \mu_1$ və ya



Şəkil 3.7.

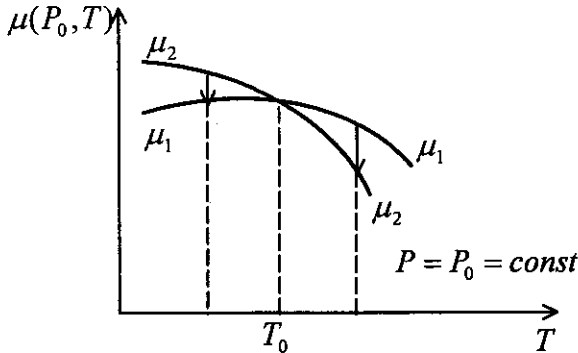
$v_{02} \rightarrow v_{01}$ faza keçidi etməklə, xarici təzyiğin azalmasına isə $\mu_1 \rightarrow \mu_2$ və ya $v_1 \rightarrow v_2$ faza keçidi etməklə reaksiya verir, yəni xarici təsiri zəiflətməyə, bununla da öz halını saxlamağa çalışır. Şəkil 3.7-dəki istiqamətlər onu göstərir. Bu *Le-Şatlye prinsipinin* bir nümayişidir: *sistem həmişə xarici təsirləri zəiflətmək üçün daxili imkanlarından istifadə edərək öz termodinamik halını saxlamağa çalışır* (bax § 2.5).

İndi isə təzyiğin verilmiş $P = P_0 = const$ qiymətində kimyəvi potensialın temperaturdan asılılıq $\mu = \mu(P_0, T)$ qrafikinə

baxaq. (1.14) münasibətindən alınan

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s < 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T} < 0 \quad (6.4)$$

şərtindən görünür ki, T artdıqca ($P = \text{const}$ olduqda) $\mu(T)$ azalır və $\mu(P_0, T)$ funksiyasının təsvir etdiyi əyrinin əyriliyi mənfidir. Bu şərtləri ödəyən μ_1 və μ_2 üçün asılılıqlar sxematik olaraq şəkil 3.8-də göstərilmişdir. μ_1 və μ_2 əyrilərinin kəsişdiyi T_0 nöqtəsi faza keçidi və hər iki fazanın tarazlıq nöqtəsidir, (P_0, T_0) halı isə tarazlıq halıdır. Keçid nöqtəsindən solda ($T < T_0$) birinci faza, sağda isə ($T > T_0$) ikinci faza dayanıqlıdır. Şəkil 3.8-də μ_2 əyrisi μ_1 əyrisinə nisbətən daha kəskin dəyişdiyindən ikinci fazanın məxsusi entropiyası (bir zərrəciyə hesablanmış entropiya) birinci fazaya nisbətən çoxdur: $s_{02} > s_{01}$.



Şəkil 3.8.

Temperatur T_0 -dan sağa tərəf artdıqca maddənin bir hissəsi məxsusi entropiyası az olan fazadan, entropiyası çox olan

fazaya keçir. Bu zaman $\lambda = T(s_2 - s_1) > 0$ istiliyi udulur, bununla da sistem temperaturun artmasına mane olmağa çalışır. Temperatur T_0 -dan sola tərəf azaldıqda maddənin bir hissəsi məxsusi entropiyası çox olan fazadan entropiyası az olan fazaya keçir. Bu zaman $\lambda = T(s_1 - s_2) < 0$ istilik ayrılır və sistem temperaturun azalmasına mane olmağa cəhd göstərir. Beləliklə, hər iki halda *Le-Şatelye prinsipinə* uyğunluq müşahidə olunur.

Biz burada faza keçidlərinin mexanizmindən, onların mikroskopik nəzəriyyəsindən söz açmayacağıq. Belə məsələlər çox mürekkəb və axıra çatdırılmamış məsələlərdir. Ona görə də burada və bundan sonrakı üç paragrafda yalnız məsələnin fenomenoloji cəhətləri və faza keçidlərinin təsnifatı üzərində dayanacağıq.

Bütün təcrübi faktları təhlil edərək Erenfest 1933-cü ildə faza keçidlərinin təsnifatını vermişdir. Erenfestin təsnifatına görə ən çox rast gəlinən faza keçidlərini iki növə bölmək olar.

Birinci növ faza keçidləri elə keçidlərə deyilir ki, keçid nöqtəsində sistemin Gibbs termodinamik potensialı $\Phi(P, T)$, uyğun olaraq (kimyəvi potensial) $\mu(P, T)$ kəsilməz dəyişsin, lakin potensialların birinci törəmələri ilə təyin olunan fiziki kəmiyyətlər (entropiya və həcm) sıçrayışla dəyişsin:

$$\Phi_1(P, T) = \Phi_2(P, T) \text{ və ya } \mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (6.5)$$

və (II.3.35)-dən

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = V \text{ olduğundan } S_1 \neq S_2, \quad V_1 \neq V_2. \quad (6.6)$$

İkinci növ faza keçidləri elə keçidlərə deyilir ki, keçid nöqtəsində Gibbs termodinamik potensialı (kimyəvi potensial) və potensialların birinci törəmələri ilə təyin olunan kəmiyyətlər (entropiya və həcm) kəsilməz dəyişsin, lakin Gibbs potensialının ikinci törəmələri ilə təyin olunan termodinamik əmsallar

(istilik tutumu, sıxılma, istidən genişlənmə əmsalı) sıçrayışla dəyişsin:

$$\Phi_1 = \Phi_2; \quad S_1 = S_2; \quad V_1 = V_2 \quad (6.7)$$

və (II.4.9) – (II.4.12)-dən

$$T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P = -C_P, \quad \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T = -\gamma_T, \quad \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial P} \right) = \alpha_P \quad (6.8)$$

olduğundan

$$\Delta C_P \neq 0, \quad \Delta \gamma_T \neq 0, \quad \Delta \alpha_P \neq 0. \quad (6.9)$$

Əlbəttə, təbiətdə başqa növ faza keçidləri də mümkündür. Lakin biz burada yalnız göstərdiyimiz iki növ faza keçidlərinə baxacağıq.

Qeyd edək ki, birinci növ faza keçidləri bəzən (S və V sıçrayışla dəyişdiyindən) *kəsilməz faza keçidləri*, ikinci növ faza keçidləri isə, uyğun olaraq, *kəsilməyən faza keçidləri* adlandırılır.

§ 3.7. Birinci növ faza keçidləri. Klapeyron-Klauzius tənliyi

Birinci növ faza keçidlərinin ödədiyi şərtlər (6.5) və (6.6)-da göstərilmişdir. Bu keçid zamanı kimyəvi potensial kəsilmədən dəyişir, onun birinci törəmələri, məxsusi entropiya və məxsusi həcm sıçrayışla dəyişir. Bu növ keçidlər, görünüyü kimi maddənin sıxlığının $\rho = v^{-1}$ dəyişməsi və istilik effekti ilə $\Delta Q = T(S_2 - S_1)$ xarakterizə olunurlar, yəni keçid zamanı ya sistem istiliyi udur və ya buraxır. Belə keçidlərə misal olaraq əriməni, bərkiməni, buxarlanmanı və ya kondensasiyanı, bir kristallik modifikasiyadan digərinə keçməsinə

§ 3.7] Birinci növ faza keçidləri. Klapeyron-Klauzius tənliyi

(məsələn, kükürdün rombik quruluşdan monoklin quruluşa keçməsi), maqnit sahəsində metalın normal haldan ifratkeçirici hala keçməsinə və s. göstərmək olar. İndi birinci növ faza keçidinin termodinamik nəzəriyyəsi ilə tanış olaq.

Kimyəvi potensialın kəsilməzliyi

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (7.1)$$

şərtindən fazaların tarazlıq əyrisinin tənliyi

$$P = P(T) \quad (7.2)$$

alınır. Lakin μ_1 və μ_2 funksiyalarının açıq şəkli həmişə məlum olmadığından tarazlıq əyrisinin (7.2) tənliyini tapmaq mümkün deyil. Buna baxmayaraq (7.1) şərtindən (7.2) tənliyinin ödədiyi diferensial tənliyi tapmaq olar. Doğrudan da, (7.1) bərabərliyinin hər tərəfini tarazlıq əyrisi (7.2) boyunca differensiallasaq

$$d\mu_1(P, T) = d\mu_2(P, T) \quad (7.3)$$

və ya

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T dP \quad (7.4)$$

alarıq. Buradan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\partial\mu_2/\partial T)_P - (\partial\mu_1/\partial T)_P}{(\partial\mu_1/\partial P)_T - (\partial\mu_2/\partial P)_T} \quad (7.5)$$

olar. Kimyəvi potensial üçün olan (1.14) münasibətindən istifadə etsək:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -s \quad \text{və} \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v \quad (7.6)$$

və (7.6)-nı (7.5)-də nəzərə alsaq, tarazlıq əyrisinin meyli üçün

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} \quad (7.7)$$

tənliyini alırıq, burada s_1, s_2 və v_1, v_2 , uyğun olaraq, birinci və ikinci fazaların bir zərrəciyinə düşən entropiya (məxsusi entropiya) və bir zərrəciyə düşən (məxsusi) həcmdir. Keçid istiliyini $\lambda = T(s_2 - s_1)$ -lə işarə etsək (7.7) tənliyi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \quad (7.8)$$

şəklinə düşər. Fazaların tarazlıq əyrisinin dP/dT meylini, məxsusi keçid λ istiliyini və məxsusi həcmi (sıxlığın) $\Delta v = v_2 - v_1$ dəyişməsinə əlaqələndirən (7.8) tənliyi *Klapeyron-Klauzius tənliyi* adlanır.

Qeyd edək ki, tarazlıq əyrisinin meylini təyin edərək və maddənin fazalardakı sıxlıqlarını ölçərək (7.8) tənliyi vasitəsi ilə buxarlanma, ərimə və modifikasiyaların dəyişmə λ istiliklərini hesablamaq olar.

Klapeyron-Klauzius tənliyi

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{\lambda} \quad (7.9)$$

şəklində faza keçid temperaturunun (məsələn, donma və ya qaynama nöqtələrinin) təzyiqdən asılılığını təyin edir.

Burada xüsusi hallara baxaq:

1. *Buxarlanma.* Maye-buxar keçidi halında sistemə istilik verildiyindən $\lambda > 0$ və məxsusi həcm artdığından ($v_2 > v_1$) tarazlıq əyrisinin meyli ($dT/dP > 0$) müsbətdir, yəni təzyiq artdıqca qaynama temperaturu da artır və tərsinə xarici təzyiq azaldıqda qaynama temperaturu azalır.

Klapeyron-Klauzius (7.8) tənliyini baxdığımız maye-buxar keçidinə tətbiq edərək tarazlıq əyrisinin təxmini də olsa açıq şəklini tapaq. Temperaturun kritik temperaturdan kiçik $T < T_k$ oblastında maye fazasındakı məxsusi həcmi buxar

halına nisbətən nəzərə almamaq olar: $v_1 \ll v_2$. Bundan əlavə buxara ideal qaz kimi baxa bilərik və $PV = k_0NT$ tənliyindən istifadə edə bilərik. Onda $v_2 = \frac{V_2}{N} = \frac{k_0T}{P}$ olar. Bu qiyməti (7.8) yerinə qoysaq

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{k_0T^2} dT \quad (7.10)$$

olar.

Buxarlanma istiliyini sabit $\lambda = const$ hesab etsək (7.10) tənliyinin həllini

$$P(T) = P_\infty \exp\left(-\frac{\lambda}{k_0T}\right); \quad T < T_K \quad (7.11)$$

şəklində yaza bilərik, burada P_∞ formal olaraq təzyiğin $T = \infty$ halına uyğun qiymətidir, çünki (7.11) həlli yalnız $T < T_K$ oblastı üçün doğrudur.

Göründüyü kimi baxılan halda maye-buxar fazalarının tarazlıq əyrisi eksponensial əyridir. (7.11)-dən mayenin qaynama temperaturu üçün

$$T = \frac{\lambda}{k_0 \ln(P_\infty/P)}; \quad T < T_K \quad (7.12)$$

alırıq. Buradan çıxır ki, təzyiq P azaldıqca qaynama temperaturu da azalır.

2. *Ərimə*. Bərk cisim – maye keçidi zamanı iki hal mümkündür:

birinci – adi hal, maye fazada maddənin məxsusi həcmi bərk fazadan çoxdur $v_2 > v_1$, yəni mayenin sıxlığı bərk hala nisbətən azdır; bu halda da $\lambda > 0$ olduğundan (7.8)-dən görünür ki, $dT/dP > 0$, yəni təzyiq artdıqca ərimə temperaturu da artır;

ikinci – qeyri adi hal, maye fazada maddənin məxsusi həcmi bərk hala nisbətən azdır $v_2 < v_1$; bu halda $dT/dP < 0$, yəni təzyiq artdıqca ərimə temperaturu azalır. Bu hala misal olaraq buz, çuqunu, bismutu, germaniumu və talliumu göstərmək olar.

Klapeyron-Klauzius tənliyindən çıxan bu nəticəni buzun əriməsinə tətbiq edək. Normal şəraitdə, yəni bir atmosfer təzyiq altında buz $0^{\circ}C$ -də əriyir. Soruşulur: təzyiq nə qədər olmalıdır ki, buzun ərimə temperaturu bir dərəcə aşağı düşsün. Bu suala cavab vermək üçün məlum parametrləri (7.8) tənliyində yerinə yazmaq. Belə ki, $0^{\circ}C$ -də buzun məxsusi həcmi $v_1 = 1,091 \text{ q/sm}^3$, suyunki isə $v_2 = 1 \text{ q/sm}^3$, buzun ərimə istiliyi $\lambda = 335 \text{ C/q}$ olduğunu qəbul etsək (7.8)-dən

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = -135 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = -133 \frac{\text{atm}}{\text{K}} \quad (7.13)$$

alarlıq ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ Pa}$). Deməli, buzun ərimə temperaturunu $\Delta T = -1^{\circ}K$ qədər aşağı salmaq üçün təzyiqi 1 atm –dən 133 atm qədər artırmaq lazımdır. Bu çox böyük təzyiqdır.

Qeyd edək ki, adətən buz üzərində xizək sürənlərin xizəyi altında maye fazasının əmələ gəlməsini, bununla da xizəyin asan hərəkət etməsini yuxarıda göstərilən effektlə izah edirlər. Lakin göründüyü kimi buzun ərimə temperaturunu 1 dərəcə aşağı salmaq üçün 133 atm təzyiq yaratmaq lazımdır. Bu qədər böyük təzyiq altında yəqin ki, buz dağılar.

Xizək altında su fazasının yaranmasının yəqin ki əsas səbəbi xizəklə buz arasında olan sürtünməyə qarşı görülən işdir ki, bu da lokal istiliyə çevrilir və bununla da buz əriyir.

Buzun ərimə temperaturunun təzyiq artdıqca aşağı düşməsinə sadə təcrübədə nümayiş etdirmək olar: Buz parçasının

içindən nazik məftil keçirək və məftilin uclarından böyük yüklər asaq. Zaman keçdikcə məftil olduğu yerdə buz təzyiq altında əriyəcək və nəticədə məftil buzun aşağısından çıxacaq. Əgər təcrübə $0^{\circ}C$ -dən aşağıda aparılırsa, onda məftilin hərəkəti yolunda əmələ gəlmiş su fazası yenidən tezəcə donur və beləliklə, məftil buzdan çıxır, lakin buz bütöv qalır.

§ 3.8. İkinci növ faza keçidləri. Erenfest tənlikləri

İkinci növ faza keçidlərinin ödədiyi şərtlər (6.7) və (6.9)-da göstərilmişdir. Bu keçid zamanı sistemin kimyəvi potensialı, məxsusi entropiyası və məxsusi həcmi (sıxlığı) dəyişmir, lakin kalorik əmsal olan istilik tutumu və termik əmsallar: izotermik sıxılma və həcmə izobarik genişlənmə əmsalı sıçrayışla dəyişir. Göründüyü kimi ikinci növ faza keçidini birincidən fərqləndirən əsas cəhətlərdən biri bu halda istilik effektinin olmamasıdır, ona görə ki $s_1 = s_2$ və bununla da $\lambda = T(s_2 - s_1) = 0$. Bu cür keçidlərə misal olaraq dəmirin, nikelin, kobaltın və bir sıra ərintilərin müəyyən temperaturda (Küri temperaturu) paramaqnit halından ferromaqnit halına keçidi, $2,16^{\circ}K$ temperaturunda ifratəxici helium I \leftrightarrow normal helium II keçidi, maqnit sahəsi olamıqda bəzi metalların normal haldan ifratkeçirici halına keçidi və s. göstərmək olar. Kristalların az simmetrik haldan daha simmetrik hala keçidi də ikinci növ faza keçidinə aiddir.

Təbiidir ki, ikinci növ faza keçidlərinə Klapeyron-Klauzius tənliyi (7.7) tətbiq oluna bilməz, bu halda $s_1 = s_2$ və $v_1 = v_2$ olduğundan tarazlıq əyrisinin meyli dP/dT qeyri-müəyyən olur. İkinci növ faza keçidləri üçün tənliklər (6.7) və (6.9) şərtlərindən alınan Erenfest tənlikləridir. Həmin şərtlərdən istifadə edərək Erenfest tənliklərini alaıq.

$$S_1(P, T) = S_2(P, T) \quad (8.1)$$

şərtini tarazlıq əyrisi $P = P(T)$ boyunca diferensiallayaq:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial S_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (8.2)$$

və ya

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S_2}{\partial P}\right)_T\right] \frac{dP}{dT} \quad (8.3)$$

olar. $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ və $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ olduğunu nəzərə alsaq (8.3)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta(\partial V/\partial T)_P} \quad (8.4)$$

şəklinə düşər. İstidən genişlənmə əmsalı α_p - nin (II.4.3) tərifini (8.4)-də istifadə etsək

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_p}{VT\Delta\alpha_p} \quad (8.5)$$

alarıq.

İkinci növ faza keçidinin

$$V_1(P, T) = V_2(P, T) \quad (8.6)$$

şərtini də tarazlıq əyrisi boyunca diferensiallasaq

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (8.7)$$

alarıq. Buradan

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta(\partial V/\partial T)_P}{\Delta(\partial V/\partial P)_T} \quad (8.8)$$

və ya

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\alpha_P}{\Delta\gamma_T} \quad (8.9)$$

olar.

Göründüyü kimi (8.4) və (8.8) tənlikləri tarazlıq əyrisinin meyli ilə sıçrayışa uğrayan əmsalları əlaqələndirir: Bu tənliklərdən ikinci növ faza keçidi zamanı istilik tutumunun dəyişməsi üçün

$$\Delta C_P = -T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (8.10)$$

və ya

$$\frac{\Delta C_P}{\Delta\gamma_T} = TV \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)^2 > 0 \quad (8.11)$$

alarıq. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, izotermik sıxılmanın dəyişməsi ilə izobarik istilik tutumunun dəyişməsinin işarəsi eynidir, yəni keçid zamanı sıxılma əmsalı artırsa istilik tutumu da artır və tərsinə.

İndi isə ikinci növ faza keçidlərinin ilkin şərti olan

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (8.12)$$

bərabərliyindən istifadə edək. (8.12) şərtini dP və dT -yə görə ikinci tərtibə qədər sıraya ayıraq:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_P (dT)^2 + \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} \right) dT dP + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \right)_T (dP)^2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T dP + \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_P (dT)^2 + \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P} \right) dT dP + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2} \right)_T (dP)^2 \quad (8.13) \end{aligned}$$

Burada (1.14)-dən $(\partial\mu/\partial T) = -s$ və $(\partial\mu/\partial P) = -v$ olduğunu, eyni zamanda $C_p = T(\partial S/\partial T)$ tərifini və $s_1 = s_2$ və $v_1 = v_2$ şərtlərini nəzərə alsaq (8.13)-dən $(\partial P/\partial T)$ -yə görə kvadrat tənlik alarıq^{*)}:

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{dP}{dT}\right)^2 + 2\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dP}{dT}\right) - \frac{\Delta C_p}{T} = 0. \quad (8.14)$$

Bu kvadrat tənliyin həllinin, yəni $(\partial P/\partial T)$ -nin birqiymətli olması üçün onun diskriminantı sıfır olmalıdır. Bu şərtdən

$$\Delta C_p \cdot \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + T \left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]^2 = 0 \quad (8.15)$$

və ya

$$\frac{\Delta C_p \cdot \Delta\gamma_T}{(\Delta\alpha_p)^2} = TV \quad (8.16)$$

alarıq. Beləliklə, (8.1), (8.6) şərtlərindən istifadə edərək Erenfest tənliklərini aldıq. (8.4) və (8.8) tənliklərinin və ya onlara ekvivalent olan (8.5) və (8.9) tənliklərinin toplusu Erenfest tənlikləridir. Bu tənliklər sıçrayışa uğrayan əmsallarla tarazlıq əyrisinin meylini və ya həmin əmsallar arasındakı əlaqələri verir.

Sonda qeyd edək ki, (8.15) və ya (8.16) tənlikləri müstəqil tənlik deyil, onlar uyğun olaraq (8.4), (8.8) və ya (8.5), (8.9) tənliklərindən bilavasitə alınır. Bu onunla əlaqədardır ki, törəmələri kəsilməzdirsə, kimyəvi potensialın özü də kəsilməzdir, yəni (8.1) və (8.6) şərtləri ödənilsə (8.12) şərti də ödənməlidir.

^{*)} (8.14) tənliyində məxsusi həcm v və məxsusi entropiya s , tam həcm V və tam entropiya S -lə əvəz edilmişdir. Bu əvəzetmə mümkündür.

§ 3.9. Normal metal \longleftrightarrow ifratkeçirici faza keçidi.

Rutqers düsturu

Hollandiya (Niderland) fiziki və kimyaçısı Kamerlinq-Onnesin rəhbərlik etdiyi laboratoriyada 1911-ci ildə təcrübi olaraq göstərilmişdir ki, bezi təmiz metalların (məsələn, cıvənin) elektrik müqaviməti çox aşağı (4,1 K) temperaturlarda tamamilə yox olur. Müxtəlif metallar üçün müqavimətin sıfır olması müxtəlif, lakin konkret temperaturlarda baş verir. Metalın müqavimətinin sıfır olduğu ($\rho = 0, \sigma = \rho^{-1} = \infty$) halı *ifratkeçirici*, müqavimətin sonlu ($\rho \neq 0$) olduğu hal isə *normal metal* adlanır.

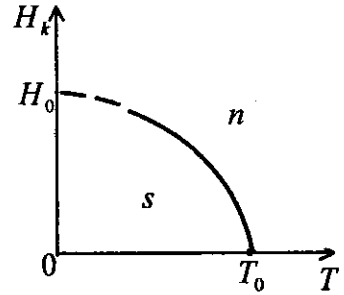
Sonralar məlum olmuşdur ki, metalların ifratkeçirici və normal halları yalnız müqavimətləri (keçiricilikləri) ilə deyil, həm də termodinamik (istilik tutumu, sıxılma əmsalı) və maqnit xassələri ilə fərqlənirlər. Ona görə də *normal metal* \leftrightarrow *ifratkeçirici* keçidi faza keçididir, yəni bu hallar metalın müxtəlif fazalarıdır. Bu keçidi $n \leftrightarrow s$ (*normal metal* \leftrightarrow *superkondaktor*) kimi işarə edəcəyik.

Sual olunur: $n \leftrightarrow s$ keçidi hansı növə aiddir. Burada göstərek ki, normal metal \leftrightarrow ifratkeçirici keçidi xarici maqnit sahəsi olduqda birinci növ, maqnit sahəsi olmadıqda isə ikinci növ faza keçididir.

Tutaq ki, maqnit sahəsi olmayanda ($H = 0$) keçid T_0 temperaturunda baş verir. İfratkeçiricini maqnit sahəsinə saldıqda maqnit sahəsi ifratkeçiriciliyi pozur və keçid daha aşağı $T < T_0$ temperaturlarda baş verir. Maqnit sahəsinin çox böyük H_0 qiymətində ifratkeçiricilik tam pozulur. Kritik maqnit sahəsinin temperaturdan və ya keçid temperaturunun maqnit sahəsindən asılılığı şəkil 3.9-da göstərilmişdir. Bu parabolik asılılıq aşağıdakı analitik formada verilə bilər:

$$H_k = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right]; \quad T \leq T_0. \quad (9.1)$$

$H_k(T)$ əyrisi H, T müstəvisini iki hissəyə bölür: əyrinin daxilindəki oblastda metal ifratkeçirici s halında, xaricindəki oblastda normal - n halında olur, əyri üzərindəki hallarda isə n və s fazaları tarazlıqda olur. Həmin əyri tarazlıq əyrisidir. Bunlar eksperimentdən məlum olan faktlardır. İndi isə məsələnin termodinamik nəzəriyyəsinə baxaq.



Şəkil 3.9.

Bunun üçün maqnit sahəsində metalın n və s halında termodinamik potensialını araşdıraraq. §2.8-dən maqnit sahəsində Gibbsin termodinamik potensialını yada salaq [bax (II.8.16)]:

$$d\Phi' = -SdT + VdP - MdH, \quad (9.2)$$

burada M - maqnitləşmədir.

Əvvəlcə ifratkeçirici hala baxaq. Məlumdur ki, ifratkeçiricinin daxilində maqnit induksiya vektoru sıfırdır (Meysner effekti), yəni maqnit sahəsi ifratkeçiriciyə daxil olmur. Məlumdur ki, maqnit induksiya vektoru

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}. \quad (9.3)$$

Buradan ifratkeçirici üçün $\mathbf{B} = 0$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{4\pi}\mathbf{H}. \quad (9.4)$$

alırıq.

Beləliklə, formal olaraq ifratkeçiricini maqnitləşmə qavrayıcılığı $\chi = (\partial M / \partial H) = -1/4\pi$ olan ideal diamagnetik hesab etmək olar.

Maqnitləşmə vektorunun (9.4) qiymətini kritik hal üçün (9.2)-də yerinə yazsaq

$$d\Phi'_s = -SdT + VdP + d\left(\frac{H_K^2}{8\pi}\right) \quad (9.5)$$

alarıq. Bu ifadəni inteqrallasaq maqnit sahəsində ifratkeçiricinin Gibbs potensialı

$$\Phi'_s(T, P, H) = \Phi_s(T, P, 0) + \left(\frac{H_K^2}{8\pi}\right) \quad (9.6)$$

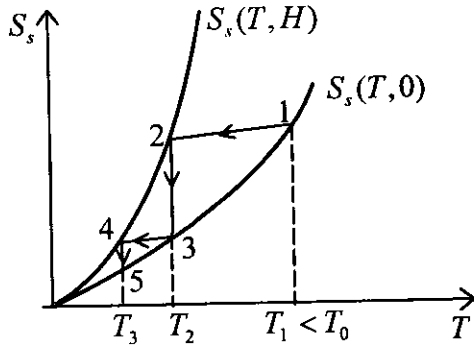
şəklinə düşər; burada $\Phi_s(T, P, 0)$ maqnit sahəsi olmadıqda ($H = 0$) ifratkeçiricinin Gibbs potensialıdır.

Göründüyü kimi maqnit sahəsində ifratkeçiricinin termodinamik potensialı maqnit sahəsi olmadığı hala nisbətən çoxdur: $\Phi'_s(T, P, H) > \Phi_s(T, P, 0)$. Bu o deməkdir ki, ifratkeçiricinin maqnit sahəsindəki halı energetik cəhətdən əlverişli deyil, yəni maqnit sahəsi ifratkeçiriciliyi dağıdır.

Termodinamik potensialın (9.6) ifadəsinin $P = \text{const}$ olduqda və $H = H(T)$ olduğunu nəzərə almaqla temperatura görə törəmə alsaq

$$S_s(T, H) = S_s(T, 0) - \frac{H_K}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P \quad (9.7)$$

olar. Şəkil 3.9-dan görünür ki, $(\partial H_K / \partial T)_P < 0$. Ona görə də $S_s(T, H) > S_s(T, 0)$. Deməli, maqnit sahəsi olmadığı hal ifratkeçirici üçün daha nizamlı haldır, yəni maqnit sahəsi ifratkeçiricidə olan nizamı pozur. Bu effektdən istifadə edərək, maqnitokalorik effektdə olduğu kimi (bax § 2.9), ifrataşağı temperaturaları almaq olar. Doğrudan da şəkil 3.10-dan görünür ki, ifratkeçiricini maqnitləşdirmə yolu ilə adiabatik olaraq 1 halından 2 halına keçirsək onun temperaturu $T_2 < T_1$ olar. Sistemi izoter-



şəkil 3.10

mik olaraq maqnitləşdirsek $2 \rightarrow 3$ halına keçər. Bu adiabatik maqnitləşdirmə və izotermik maqnitləşdirmə proseslərini bir neçə dəfə təkrar etməklə temperaturu kifayət qədər aşağı salmaq olar.

İndi isə normal metalın Gibbs potensialını qiymətləndirək. Məlum $B = \mu H$ münasibətlərini (9.3)-da nəzərə alsaq maqnitləşmə vektoru

$$M = \frac{\mu - 1}{4\pi} H \quad (9.8)$$

olar, burada μ - mühitin maqnit nüfuzluğudur. İfratkeçirici üçün $\mu_s = 0$ olduğundan (9.8)-dən (9.4) alınır. Normal metal üçün isə $\mu_n = 1$ olduğundan $M = 0$ olur. Deməli, normal halda metalın heç bir maqnit xassəsi yoxdur. Ona görə də (9.2) ifadəsində axırncı həddi yoxdur və normal metalın Gibbs potensialı maqnit sahəsindən asılı deyil:

$$\Phi'_n(T, P, H) = \Phi_n(T, P, 0). \quad (9.9)$$

Termodinamik potensialın (9.6) və (9.9) ifadələrindən

görünür ki, $\Phi_s(T, P, H_K) > \Phi_n(T, P, H_K) = \Phi(T, P, 0)$, yəni maqnit sahəsində ifratkeçirici hal termodinamik olaraq əlverişli deyil və maqnit sahəsi ifratkeçiriciliyi pozur.

Faza keçidi zamanı termodinamik potensiallar eyni olmalıdır:

$$\Phi'_s(T, P, H_K) = \Phi'_n(T, P, H_K) \quad (9.10)$$

və ya

$$\Phi'_s(T, P, 0) + \frac{H_K^2}{8\pi} = \Phi'_n(T, P, 0). \quad (9.11)$$

Bu bərabərliyi $H_K = H_K(T)$ tarazlıq əyrisi boyunca temperatura görə diferensiallasaq

$$S_s - S_n = \frac{H_K}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P \quad (9.12)$$

alırıq. Buradan iki nəticə çıxır: $(\partial H_K / \partial T)_P < 0$ və $H_K \neq 0$ olduğunu nəzərə alsaq $S_n > S_s$ olur, yəni ifratkeçirici hal daha nizamlı haldır; ikincisi, maqnit sahəsi olmadıqda ($H_K = 0$), $S_s = S_n$ olur, yəni $n \leftrightarrow s$ keçidi ikinci növ faza keçidi, maqnit sahəsi olduqda ($H_K \neq 0$) isə $S_s \neq S_n$ olur və $n \leftrightarrow s$ keçidi birinci növ faza keçididir. İndi isə $n \leftrightarrow s$ keçidi zamanı istilik tutumunun dəyişməsinə tapanaq. Bunun üçün (9.12) ifadəsini tarazlıq əyrisi $H_K = H_K(T)$ boyunca temperatura görə diferensiallayaq və T -yə vuraq. Nəticədə istilik tutumlarının fərqi üçün

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi} \left[H_K \left(\frac{\partial^2 H_K}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P^2 \right] \quad (9.13)$$

alırıq.

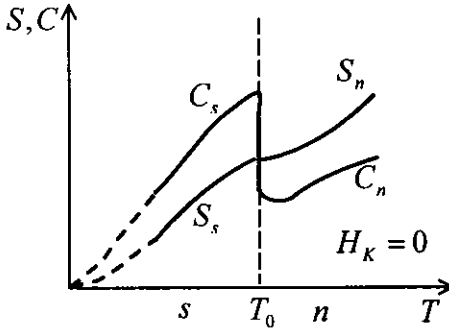
Maqnit sahəsi olmadıqda ($H_K = 0$) faza keçidi $T = T_0$

nöqtəsində baş verir və (9.13)-dən

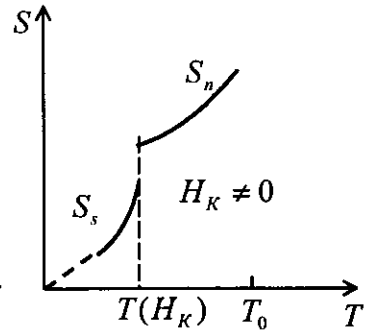
$$\lim_{\substack{H \rightarrow 0 \\ T \rightarrow T_0}} C_s - C_n = \frac{T_0}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P^2 \quad (9.14)$$

nəticə alınır. İstilik tutumlarının fərqi üçün (9.14) düsturu *Rutqers düsturu* adlanır. Göründüyü kimi ifratkeçirici halda istilik tutumu normal haldakından çoxdur: $C_s > C_n$. Bu nəticəni onunla izah etmək olar ki, ifratkeçirici halda nizamı pozmaq üçün də əlavə enerji sərf etmək lazımdır.

Maqnit sahəsi olmadıqda ($H_K = 0$) və maqnit sahəsi olduqda ($H_K \neq 0$) entropiyanın və istilik tutumunun keçid nöqtəsi ətrafında özlərini necə aparmaları sxematik olaraq şəkil 3.11 və şəkil 3.12 göstərilmişdir.



şəkil 3.11



şəkil 3.12

Sonda qeyd edək ki, (9.14) Rutqers düsturunu ikinci növ faza keçidləri üçün ümumi olan Erenfest düsturu (8.10)-dan almaq olar. Bundan ötrü (8.10)-da $P \rightarrow H_K$ və $V \rightarrow M$ əvəzləməsini həyata keçirmək və $\Delta(\partial M / \partial H_K) = -1/4\pi$ olduğunu nəzərə almaq kifayətdir.

IV FƏSİL

KANONİK PAYLANMA. GİBBS METODU

Statistik fizikanın əsas məsələsi, məlum olduğu kimi (bax fəsil 1), makroskopik sistemin halını təyin edən termodinamik parametrlərin orta qiymətini, parametrlər arasındakı əlaqəni (hal tənliyini) və təcrübədə ölçülə bilən termodinamik əmsalları nəzəri olaraq tapmaqdan ibarətdir. Lakin bu işləri bilavasitə görmək mümkün olmadığından nəzəriyyəyə köməkçi funksiyalar – termodinamik potensiallar daxil edilir. Əgər həmin funksiyalar məlum olarsa, hal tənliyini tapmaq və termodinamik əmsalları hesablamaq mümkündür (bax. fəsil 2). Deməli, məsələ termodinamik funksiyaların, xüsusilə sərbəst enerjinin (Helmholts potensialının) açıq şəklinin tapılmasına gətirilir.

Bu fəsil sərbəst enerji funksiyasının tapılması üçün Gibbs metoduna həsr olunmuşdur ki, onun da əsasında kanonik paylanma durur. Burada mikrokanonik paylanma əsasında termostatda olan qapalı və açıq sistemlər üçün kanonik paylanma funksiyalarının ifadələri tapılmış və Gibbs metodunun mahiyyəti şərh olunmuşdur.

§ 4.1. Qapalı sistemlər üçün Gibbsin kanonik paylanması

Məlumdur ki, statistik fizikanın əsas məsələsi – termodinamik kəmiyyətlərin orta qiymətinin tapılması, klassik sistemlər

$$\bar{L} = \int L(q, p) \rho(q, p) dq dp \quad (1.1)$$

inteqralın, kvant sistemlər üçün isə

$$\bar{L} = \sum_n L_{nn} W_n \quad (1.2)$$

cəmin hesablanması tələb edir (bax §1.3).

Burada $L(q, p)$ klassik mexanikadan, L_{nn} - isə kvant mexanikasından məlum olmalıdır. $\rho(q, p)$ və W_n paylanma funksiyaları statistik fizikadan tapılmalıdır. Bu funksiyaların açıq şəkli baxılan sistemin hansı şəraitdə olmasından asılıdır. Məsələn, tam izolə olunmuş sistem üçün ρ və W_n , statistik fizikanın postulatı əsasında yazılmış mikrokanonik paylanma, yəni (I.4.7) və (I.5.29) ifadələri ilə verilir.

Onu da qeyd edək ki, tam izolə olunmuş sistem ideal haldır. Real şəraitdə sistem ətrafla qarşılıqlı təsirdə olur, yəni sistem onu əhatə edən mühitlə (termostatla) kontaktda olur. Termostatda olan sistem paylanma funksiyasının açıq şəklini, §1.4 və §1.5-də göstərilən xassələrinə əsasən, klassik sistemlər üçün

$$\ln \rho(q, p) = A_0 + \beta E(q, p), \quad (1.3)$$

kvant sistemləri üçün isə

$$\ln W(E_n) = A_0 + \beta E_n \quad (1.4)$$

formasında yazıla bilər. Bu ifadələri, uyğun olaraq,

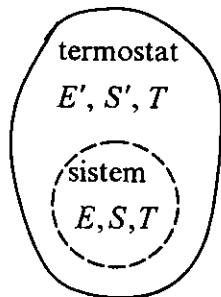
$$\rho(q, p) = \exp[A_0 + \beta E(q, p)] \quad (1.5)$$

və

$$W_n \equiv W(E_n) = \exp(A_0 + \beta E_n) \quad (1.6)$$

şəklində də yazmaq olar.

Paylanma funksiyaları olan (1.5) və (1.6) ifadələrinə daxil olan A_0 və β sabitlərinin açıq şəklini və fiziki mənalarnı təyin etmək üçün statistik fizikanın əsas postulatından, yəni mikrokanonik paylanmadan istifadə edək. Fərz edək ki, baxdığımız sistem termostatla birlikdə tam izolə olunmuş sistem təşkil edir (şəkil 4.1).



Şəkil 4.1.

Kvant sistemləri. Əvvəlcə tutaq ki, baxdığımız sistem termostatla birlikdə mürəkkəb kvant sistemidir. Termostatın enerjisi E , entropiyası S olsun. Əvvəlcə qapalı ($N = const$) kvant sisteminə baxaq. Sistem termostatla termodinamik tarazlıqda olduğundan onun temperaturu T termostatın temperaturu ilə eyni olmalıdır.

Termostat + sistem izolə olunmuş sistem təşkil etdiyindən və sistemin termostata nisbətən, çox kiçik olduğunu fərz etdiyimizdən

$$E' + E = E_0 = const; \quad E \ll E' \quad (1.7)$$

Bu mürəkkəb sistemə kvant sistemləri üçün (1.5.29) mikrokanonik paylanmanı tətbiq edək:

$$dW = const \delta(E' + E - E_0) dG' dG, \quad (1.8)$$

burada dG' və dG , uyğun olaraq, termostatın və sistemin enerjiləri E' və E olan makroskopik hallarının statistik çəkilibədir.

Burada məsələ belə qoyulur: *hansı ehtimalla sistem enerjisi $E = E_n$ olan konkret mikrohalda olar, belə ki, bu zaman termostat özünün istənilən mikrohalında ola bilər.* Soruşulan ehtimalı tapmaq üçün (1.8)-də $E = E_n$ və $dG = 1$ qəbul edərək termostatın mikrohallarına görə, yeni dG' -ə görə inteqrallamaq

lazımdır. Onda

$$W_n = \text{const} \int \delta(E' + E_n - E_0) dG' \quad (1.9)$$

alarıq. Burada inteqralı δ - funksiya vasitəsi ilə götürməkdən ötrü dG' mikrohallara görə inteqrallamadan dE' enerjiyə görə inteqrallamağa keçək. Bunun üçün

$$dG' = \frac{dG'}{dE'} dE' \quad (1.10)$$

şəklində yazaq və dG'/dE' törəməsini $\Delta G'/\Delta E'$ nisbəti ilə əvəz edək:

$$dG' = \left(\frac{\Delta G'}{\Delta E'} \right) dE'. \quad (1.11)$$

Entropiyanın (1.6.9) tərifindən $\Delta G' = e^{S'(E')/k_0}$ ifadəsini istifadə etsək, (4.9)

$$W_n = \text{const} \int \delta \left(\frac{e^{S'(E')/k_0}}{\Delta E'} \right) \delta(E' + E_n - E_0) dE' \quad (1.12)$$

şəklinə düşər. δ - funksiyanın köməyi ilə dE' -ə görə inteqrallasaq,

$$W_n = \text{const} \left(\frac{e^{S'(E')/k_0}}{\Delta E'} \right) \Big|_{E'=E_0-E_n} \quad (1.12a)$$

alarıq.

Axtardığımız paylanma funksiyanının (1.12a) ifadəsinə daxil olan $\Delta E'$ enerji intervalı E' -nin kiçik $E_n \ll E_0$ dəyişməsi zamanı, demək olar ki, dəyişmədiyindən $\Delta E' \Big|_{E'=E_0-E_n} \approx \Delta E' \Big|_{E'=E_0} = \text{const}$ kimi yazmaq olar. Onda paylanma funksiyası

$$W_n = \text{const} \exp \left[\frac{1}{k_0} S'(E_0 - E_n) \right] \quad (1.13)$$

şəklinə düşər. (1.7)-yə uyğun olaraq, $E_n \ll E' < E_0$ olduğunu nəzərə alsaq və $S'(E_0 - E_n)$ funksiyasını E_n -in üstlərinə görə sətıra ayırsaq, termostatın entropiyasını

$$S'(E_0 - E_n) \cong S'(E_0) - E_n \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right) \Big|_{E'=E_0} + \dots \quad (1.14)$$

şəklində yaza bilərik.

Bundan əlavə, mütləq temperaturun (1.8.6) tərifinə əsasən

$$\left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right) \Big|_{E'=E_0} = \frac{1}{T} \quad (1.15)$$

olar, burada T termostatın (eyni zamanda, sistemin) temperaturudur. Bu deyilənləri nəzərə almaqla entropiyanın (1.14) ifadəsini (1.13)-də yerinə yazsaq və əmələ gələn bütün sabitləri, o cümlədən $e^{S'(E_0)/k_0} = \text{const}$ sabitini yeni bir A sabiti ilə işarə etsək, tələb olunan paylanma funksiyası aşağıdakı kanonik şəkllə düşər:

$$W_n = A \cdot e^{-E_n/k_0 T}, \quad (1.16)$$

burada A mikrohalın enerjisi E_n -dən asılı olmayan və

$$\sum_n W_n = 1 \quad (1.17)$$

normallaşma şərtindən tapılan sabitdir. (1.16) ifadəsini (1.17)-də yerinə yazsaq, normallaşma sabiti üçün

$$A^{-1} = \sum_n e^{-E_n/k_0 T} \quad (1.18)$$

alırıq. Bu ifadəni (1.16)-da nəzərə alsaq paylanma funksiyasının tam açıq şəklini

$$W_n = \frac{e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}} \quad (1.19)$$

tapmış olarıq. Bu ifadələrin hər tərəfini loqarifmalasaq

$$\ln W_n = -\ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} - \frac{E_n}{k_0 T} \quad (1.20)$$

alarıq. Paylanma funksiyasının (1.19) və (1.20) şəklindəki ifadələrini (1.4) və (1.6) ilə müqayisə edək. Onda A_0 və β sabitlərinin

$$A_0 = -\ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_0 T}} = \ln A \quad \beta = -\frac{1}{k_0 T} \quad (1.21)$$

qiymətlərini tapmış olarıq.

(1.16) və ya açıq şəkildə (1.19) termostatda olan qapalı kvant sistemləri üçün *Gibbsin kanonik paylanma funksiyası* adlanır. Bu mikrohallara görə paylanma funksiyası, (1.19)-dan göründüyü kimi, yalnız mikrohallara (kvant hallarına) uyğun olan enerji spektri E_n -lə təyin olunur.

Paylanma funksiyasının (1.19) şəklini (1.2)-də yerinə yazsaq statistik orta qiymət üçün

$$\bar{L} = \frac{\sum_n L_{nn} e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_0 T}}} \quad (1.22)$$

alarıq. Göründüyü kimi, kvant sistemlərini xarakterizə edən \hat{L} kəmiyyətinin statistik orta qiymətini hesablamaqdan ötrü yalnız

\hat{L} operatorunun diaqonal L_{nn} matrisa elementlərini və

enerjinin kvant ədədlərindən asılılığını, yeni enerji spektri E_n -i bilmək kifayətdir. Bu kəmiyyətlərin hər ikisi kvant mexanikasından məlum olmalıdır.

Klassik sistemlər. Belə sistemlər üçün kanonik paylanmanı almaqdan ötrü kvant sistemləri halında olan paylanma funksiyası (1.16)-da

$$W_n \Rightarrow \rho(q, p); E_n \Rightarrow E(q, p); A \Rightarrow A_{kl} \quad (1.23)$$

əvəzləmələrini etmək kifayətdir. Nəticədə termostatda olan qapalı klassik sistemlər üçün mikrohallara görə Gibbsin kanonik paylanma funksiyasını

$$\rho(q, p) = A_{kl} \cdot e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}} \quad (1.24)$$

alırıq; lakin buraya daxil olan A_{kl} sabiti

$$\int \rho(q, p) dq dp = A_{kl} \int e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}} dq dp = 1 \quad (1.25)$$

normallaşma şərtindən tapılmalıdır. Onda A_{kl} sabiti üçün

$$A_{kl}^{-1} = \int e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}} dq dp \quad (1.25 a)$$

və paylanma funksiyasının açıq şəkli üçün isə

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}}}{\int e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}} dq dp} \quad (1.26)$$

ifadələrini alırıq. Klassik sistemlər üçün mikrohallara görə, kanonik paylanma (1.24) funksiyasını 1901-ci ildə məşhur amerikan fiziki Gibbs kəşf etmişdir.

Paylanma funksiyası (1.26)-nı (1.1)-də yerinə yazsaq klassik sistemlərin istənilən $L(q, p)$ kəmiyyətinin statistik orta qiymətini

$$\bar{L} = \frac{\int L(q, p) e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}} dq dp}{\int e^{-\frac{E(q, p)}{k_0 T}} dq dp} \quad (1.27)$$

tapa bilərik. Göründüyü kimi, \bar{L} -ni hesablamadan ötrü $L(q, p)$ və mikrohalın enerjisi $E(q, p)$ -ni bilmək lazımdır. Qeyd edək ki, bu funksiyaların hər ikisi klassik mexanikadan məlum olmalıdır.

Qarışıq hal. Bəzən praktikada elə sistemlər olur ki, onları təşkil edən zərəciklərin (molekulların) hərəkətlərinin bir hissəsi klassik, digər hissəsi isə kvant xarakteri daşıyır. Məsələn, iki-atomlu molekuldan ibarət olan ideal qazda aşağı temperaturlarda molekulun kütlə mərkəzinin irəliləmə hərəkəti klassik olduğu halda, rəqsi və fırlama hərəkətləri kvant xarakterlidir və bu hərəkətlərə uyğun enerji spektri diskretdir. Bu cür qarışıq halda sistemin daxili enerjisi $E_{n'}(q_{kl}, p_{kl})$ klassik hərəkəti xarakterizə edən q_{kl} koordinat və p_{kl} impulslardan, bir də kvant hərəkəti təyin edən n' kvant ədədləri toplusundan asılı olur:

$$E_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) = E_{n'} + E(q_{kl}, p_{kl}), \quad (1.28)$$

burada fərz olunur ki, molekulun klassik və kvant hərəkətləri bir-birindən asılı deyil, $E_{n'}$ hərəkətin kvant hissəsinin, $E_{n'}(q_{kl}, p_{kl})$ isə klassik hissəsinin enerjiləridir.

Kvant-klassik qarışıq halında kanonik paylanma funksiyası

$$W_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) = A_{qar} e^{-E_{n'}(q_{kl}, p_{kl})/k_0 T} \quad (1.29)$$

şəkində olar, normallaşma sabiti A_{qar} isə

$$A_{qaz}^{-1} = \sum_{n'} e^{-E_{n'}/k_0 T} \int e^{-E_{n'}(q_{kl}, p_{kl})/k_0 T} dq_{kl} dp_{kl} \quad (1.30)$$

münasibətindən tapılmalıdır.

Bu halda $L_{n'}(q_{kl}, p_{kl})$ kəmiyyətinin orta qiyməti

$$\overline{L_{n'}(q_{kl}, p_{kl})} = \sum_{n'} \int L_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) W_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) dq_{kl} dp_{kl}. \quad (1.31)$$

Axıncı dörd ifadəni nəzərə alsaq, orta qiymət düsturu

$$\overline{L_{n'}(q_{kl}, p_{kl})} = \frac{\sum_{n'} e^{-E_{n'}/k_0T} \int L_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) e^{-E(q_{kl}, p_{kl})/k_0T} dq_{kl} dp_{kl}}{\sum_{n'} e^{-E_{n'}/k_0T} \int e^{-E(q_{kl}, p_{kl})/k_0T} dq_{kl} dp_{kl}}. \quad (1.32)$$

şəklinə düşər. Bu ümumi düsturdan xüsusi hallarda orta qiymət üçün (1.22) və (1.27) ifadələri alınır. Doğrudan da? əgər orta qiyməti hesablanan kəmiyyət kvant xarakterlidirsə, yəni $L_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) = L_{n'}$ olarsa (1.32)-dən (1.22), L klassikdirsə, yəni $L_{n'}(q_{kl}, p_{kl}) = L(q_{kl}, p_{kl})$ olarsa (1.32)-dən (1.27) alınar.

Bu paraqrafın sonunda kanonik və mikrokanonik paylanmaları arasında olan oxşar və fərqli cəhətləri qeyd edək. Mikrokanonik paylanma tam izolə olunmuş sistemlər üçün olub statistik fizikanın mümkün olan mikrohalların eyni ehtimallı olması haqqında postulatın riyazi ifadəsidir. Kanonik paylanma isə mikrokanonik paylanmadan alınır və termostatda olan sistemlər üçündür.

Mikrokanonik paylanma funksiyası §1.4 və §1.5-dən görüldüyü kimi, enerjiden δ – funksiya şəklində asılıdır. Onun üçün də həm mikrohallara və həm də enerjiyə görə paylanma, enerjinin $E = E_0$ qiymətində kəskin maksimuma malikdir (şəkil 1.5).

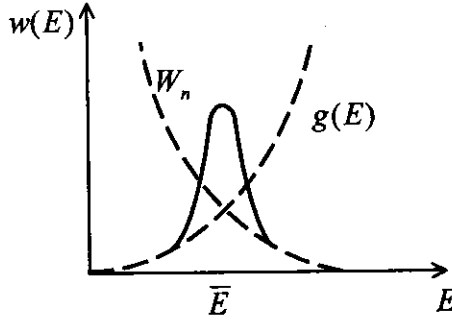
Kanonik paylanma halında isə mikrohallara görə paylanma funksiyası mikrohalların enerjisindən eksponensial asılıdır [bax. (1.16) və (1.24)].

Termostatda olan sistemin halının enerjiyə görə $w(E)$ paylanmasını tapmaq üçün mikrohallara görə W_n paylanma

funksiyasını kvant hallarının (mikrohalların) sıxlıq funksiyası $g(E)$ -yə vurmaq lazımdır:

$$w(E) = W_n g(E). \quad (1.33)$$

Halların sıxlıq funksiyası $g(E) \sim E^r$, haradaki $r > 0$, üstlü artan funksiya, W_n isə esponensial azalan olduğundan onların (1.33) hasili $w(E)$ maksimuma malik olur (şəkil 4.2). $W(E)$ funksiyasının maksimumunu termostatda olan sistemin enerjisinin orta qiyməti \bar{E} -ya uyğundur (şəkil 4.2).



Şəkil 4.2.

Beləliklə, həm izole olunmuş sistemin (mikrokanonik paylanma), həm də termostatda olan sistemin (kanonik paylanma) enerjiyə görə paylanmaları (şəkil 1.5 və şəkil 4.2) maksimuma malikdir. Lakin fərq ondadır ki, mikrokanonik halda paylanma əyrisinin eni sonsuz kiçikdir (enerjinin yalnız bir qiyməti $E = E_0$ var), kanonik halda isə paylanma əyrisinin sonlu eni var. Paylanmanın dördbucaqlıya gətirilmiş eni (bax şəkil 1.6) termostatda olan sistemin enerjisinin fluktuasiyası tərtibindədir. Makroskopik sistemlər üçün enerjinin fluktuasiyası çox cüzi olduğundan kanonik paylanmanı müəyyən dəqiqliklə izole olunmuş sistemlərə də tətbiq etmək olar.

§ 4.2. Maksvell-Bolsman paylanması

Maksvell və Bolsman paylanmaları klassik sistemlər, yəni zərrəciklərinin hərəkəti klassik mexanikanın tənlikləri ilə idarə olunan sistemlər üçündür.

Sistemi təşkil edən zərrəciklərin impulsa (sürətə) görə paylanması (paylanma funksiyası) 1860-cı ildə Maksvell tərəfindən kəşf edilmişdir.

Xarici potensiallı sahədə olan ideal qazın molekullarının koordinata görə paylanmanı (paylanma funksiyasını) isə 1868-ci ildə Boltzman tapmışdır.

Qeyd edək ki, hər iki paylanma Gibbsin 1902-ci ildə klassik sistemlər üçün kəşf etdiyi (1.24) və ya (1.26) kanonik paylanmadan xüsusi hal kimi alınır, yəni Gibbsin kanonik paylanması Maksvell-Bolsman paylanmasının ümumiləşmiş formasıdır. İndi göstərək ki, bu doğrudan da belədir.

Zərrəciklərinin sayı N , həcmi V olan klassik sistemə baxaq və fərz edək ki, zərrəciklərin hər biri eyni m kütləsinə malikdir. Burada düzbucaqlı koordinat sistemindən istifadə edək.

Məlumdur ki, klassik sistemlərin $E(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ tam enerjisini $K(\mathbf{p})$ kinetik və $U(\mathbf{r})$ potensial enerjilərinin cəmi kimi yazmaq olar:

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

burada \mathbf{p} sistemin zərrəciklərinin impulslarının, \mathbf{r} isə koordinatlarının məcmuunu göstərir:

$$\mathbf{p} \Rightarrow p_1, p_2, \dots, p_N; \quad \mathbf{r} \Rightarrow r_1, r_2, \dots, r_N, \quad (2.2)$$

harada ki

$$p_i \Rightarrow p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}; \quad r_i \Rightarrow x_i, y_i, z_i \quad (2.3)$$

i nömrəli zərrəciyin impulsu və koordinatıdır, p_{ix}, p_{iy}, p_{iz} və x_i, y_i, z_i isə impulsun və radius vektorun komponentləridir. Qəbul etdiyimiz koordinat sistemində faza fəzasının həcm elementini

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} = d\Gamma_r d\Gamma_p \quad (2.4)$$

kimi işarə edək, harada ki,

$$d\Gamma_r = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \quad (2.5)$$

$3N$ ölçülü koordinat fəzasında həcm elementi,

$$d\Gamma_p = \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \quad (2.6)$$

isə $3N$ ölçülü impuls fəzasında həcm elementidir.

Enerjinin (2.1) ifadəsini Gibbsin kanonik (1.24) paylanmasıda yerinə yazsaq, baxdığımız sistemin mikrohallerinin faza fəzasının (2.4) $d\Gamma$ həcm elementinə düşmə ehtimalı üçün

$$dW(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\Gamma = \rho(\mathbf{p}) d\Gamma_p \rho(\mathbf{r}) d\Gamma_r = dW(\mathbf{p}) dW(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

alarıq, harada ki,

$$dW(\mathbf{p}) = \rho(\mathbf{p}) d\Gamma_p = A_p e^{-\frac{K(\mathbf{p})}{k_n T}} d\Gamma_p \quad (2.8)$$

zərrəciklərin impulslarının $d\Gamma_p$ həcm elementinə,

$$dW(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) d\Gamma_r = A_r e^{-\frac{U(\mathbf{r})}{k_n T}} d\Gamma_r \quad (2.9)$$

isə zərrəciklərin koordinatlarının $d\Gamma_r$ həcm elementinə düşmə ehtimalıdır, A_p və A_r normallaşma şərtindən tapılmalı olan sabitlərdir.

Paylanmanın (2.7) ifadəsindən görünür ki, zərrəciklərin impulsa və koordinata görə paylanmaları statistik asılı olmayan hadisələrdir. Ona görə də bu paylanmalara ayrı-ayrılıqda baxmaq olar.

Maksvell paylanması – klassik sistemlərin zərrəciklərinin impulsa, sürətə və ya kinetik enerjiyə görə paylanmasıdır.

Əvvəlcə impulsa görə paylanmaya baxaq. Bunun üçün N zərrəcikdən ibarət sistemin kinetik enerjisinin

$$K(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \quad (2.10)$$

ifadəsini (2.8)-də yerinə yazaq. Onda

$$dW(\mathbf{p}) = \rho(\mathbf{p}) d\Gamma_p = A_p \exp\left(-\frac{1}{2mk_0T} \times \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)\right) d\Gamma_p \quad (2.11)$$

olar. A_p sabiti üçün

$$\int dW(\mathbf{p}) = \int \rho(\mathbf{p}) d\Gamma_p = 1 \quad (2.12)$$

normallaşma şərtindən

$$A_p^{-1} = \int \exp\left(-\frac{1}{2mk_0T} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)\right) d\Gamma_p \quad (2.13)$$

olarıq. A_p sabitinin (2.13) ifadəsini (2.11)-də nəzərə alsaq, zərrəciklərin impulslarının $d\Gamma_p$ həcm elementinə düşmə ehtimalı üçün son ifadəni tapmış olarıq:

$$dW(\mathbf{p}) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2mk_0T} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)\right) d\Gamma_p}{\int \exp\left(-\frac{1}{2mk_0T} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)\right) d\Gamma_p} \quad (2.14)$$

Bu ifadəni

$$dW(p) = \frac{\prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{1}{2mk_0T}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)\right) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}}{\prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\frac{1}{2mk_0T}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)\right) dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}} \quad (2.15)$$

şəklində də yazmaq olar. Burada hasil işarəsi altındakı ifadə i -nömrəli zərrəciyin impulsunun komponentlərinin $(p_{ix}, p_{ix} + dp_{ix})$, $(p_{iy}, p_{iy} + dp_{iy})$, $(p_{iz}, p_{iz} + dp_{iz})$ intervalına düşmə ehtimalıdır. (2.15)-dən görünür ki, sistemin bütün zərrəciklərinin impulsa görə paylanma funksiyası ayrı-ayrı zərrəciyin paylanma funksiyalarının hasilinə bərabərdir, yəni sistemdə ixtiyari götürülmüş zərrəciyin hansı impulsa malik olması ehtimalı yerdə qalan zərrəciklərdən asılı deyil. Ona görə də sistemin ixtiyari götürülmüş zərrəciyinin impulsunun dp_x, dp_y, dp_z intervalına düşmə ehtimalını tapmaq üçün (2.15) ifadəsinin sol və sağ tərəfini baxılan zərrəcikdən başqa yerdə qalan $(N-1)$ sayda zərrəciyin impulsları üzrə inteqrallamaq lazımdır. Bu zaman (2.15) ifadəsinin sürətində alınan $(N-1)$ sayda inteqral məxrəclə ixtisar olunur və nəticədə alırıq:

$$dW(p_x, p_y, p_z) = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2mk_0T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right) dp_x dp_y dp_z}{\iiint \exp\left(-\frac{1}{2mk_0T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right) dp_x dp_y dp_z} \quad (2.16)$$

Məxrəcdə olan üçqat inteqralın cavabı, əlavələrdəki (II.3) düsturuna əsasən, $(2\pi mk_0T)^{3/2}$ olduğundan (2.16)

$$dW(p_x, p_y, p_z) = (2\pi mk_0T)^{-3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_0T}} dp_x dp_y dp_z \quad (2.17)$$

şeklinə düşür. Buradan zərrəciyin impulsunun komponentlərinin p_x, p_y, p_z olması ehtimalı, yəni *Maksvell paylanması* üçün

$$\rho(p_x, p_y, p_z) = (2\pi mk_0T)^{-3/2} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_0T}} \quad (2.18)$$

alarıq. Göründüyü kimi, impulsun komponentlərinə görə paylanma funksiyası statistik asılı deyil, yəni

$$\rho(p_x, p_y, p_z) = \rho(p_x)\rho(p_y)\rho(p_z), \quad (2.19)$$

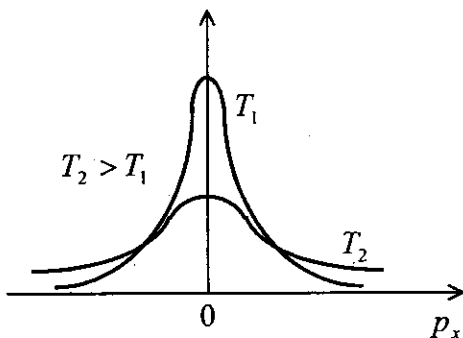
burada impulsun bir komponentinə görə, məsələn p_x -ə görə paylanma

$$\rho(p_x) = (2\pi mk_0T)^{-1/2} e^{-p_x^2/(2mk_0T)} \quad (2.20)$$

p_y və p_z komponentlərinə görə də oxşar paylanma yazıla bilər.

Qeyd edək ki, impulsun komponentlərinə görə (2.20) paylanması Gauss paylanması ilə üst-üstə düşür.

İmpulsun komponentlərinə görə, Maksvell paylanması temperaturun iki qiyməti üçün şəkil 4.3-də göstərilmişdir.



Şəkil 4.3.

Aydındır ki, bu əyriylərlə p_x oxu arasında qalan sahə eyni olmalıdır. Ehtimalın maksimum qiyməti $\rho(p_x=0) = (2\pi mk_0T)^{-1/2}$. Görünür ki, bu qiymət temperatur artdıqca $T^{-1/2}$ kimi azalır.

Paylanma funksiyası cüt funksiya $\rho(p_x) = \rho(-p_x)$ olduğundan impulsun komponentlərinin orta qiyməti sıfırdır:

$$p_x = \int_{-\infty}^{\infty} p_x \rho(p_x) dx = 0; \quad p_y = p_z = 0. \quad (2.21)$$

İmpulsun komponentinin kvadratının orta qiymətini

$$p_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} p_x^2 \rho(p_x) dp_x \quad (2.22)$$

hesablamaq üçün (2.20) və əlavələrdə olan (II.7)-dən istifadə etsək

$$p_x^2 = mk_0T; \quad p_y^2 = p_z^2 = p_x^2 \quad (2.23)$$

alarıq.

İndi isə impulsun moduluna (ədədi qiymətinə) görə paylanmanı tapaq. Bunun üçün (2.17)-də impuls fəzasında həcm elementi sferik koordinat sistemində

$$dp_x dp_y dp_z \Rightarrow p^2 dp \sin \theta d\theta d\varphi \quad (2.24)$$

yazaq və bucaqlara görə inteqralın 4π olduğunu nəzərə alaq. Nəticədə

$$dW(p) = \frac{4\pi p^2}{(2\pi mk_0T)^{3/2}} e^{-p^2/(2mk_0T)} dp \quad (2.25)$$

alarıq. Onda paylanma funksiyası

$$\rho(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mk_0T)^{3/2}} p^2 e^{-p^2/(2mk_0T)} \quad (2.26)$$

olar. İmpulsun moduluna görə (2.26) paylanmanın qrafiki temperaturun iki T və $T_1 > T$ qiymətləri üçün şəkil 4.4-də verilmişdir.

Paylanmanın maksimumuna uyğun olan impulsun p_m qiymətinin, yeni *ən ehtimallı impulsu* tapmaq üçün (2.26)-dan törəmə alıb, onu sıfıra bərabər etmək lazımdır: $\partial\rho/\partial p = 0$.

Bu şərtədən asanca tapılır:

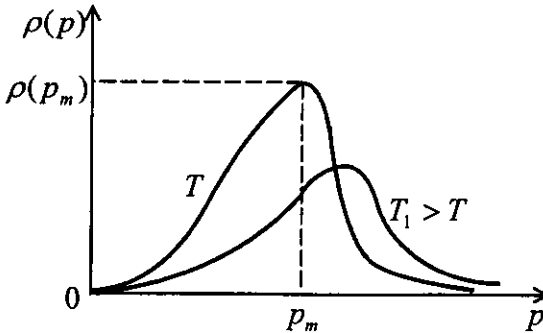
$$p_m = (2mk_0T)^{1/2}. \quad (2.27)$$

Ehtimalın maksimum qiyməti isə (2.26) və (2.27)-dən alınır:

$$\rho(p_m) = \frac{4}{(2\pi)^{1/2}} \frac{1}{e p_m} = 0,6(mk_0T)^{-1/2}. \quad (2.28)$$

Şəkildən və son iki ifadədən görünür ki, temperatur artdıqca paylanmanın maksimumu qiymətcə azalır və sağa tərəf yerini dəyişir.

İmpulsun kiçik qiymətlərində, (2.26) ifadəsinə uyğun olaraq, paylanma əyrisi $\rho(p) \sim p^2$ kimi artır p -nin böyük $p \gg p_m$ qiymətlərində isə $\rho(p) \sim \exp(-p^2/2mk_0T)$ kimi azalır.



Şəkil 4.4.

Zərrəciyin impulsunun və onun kvadratının orta qiymətini

$$p = \int_0^{\infty} p \rho(p) dp ; \quad p^2 = \int_0^{\infty} p^2 \rho(p) dp \quad (2.29)$$

hesablamaq üçün (2.26) ifadəsini (2.29)-da yerinə yazaraq və əlavələrdəki (II.7) integrallarını nəzərə alaraq. Nəticədə

$$p = \sqrt{8mk_0T/\pi} ; \quad p^2 = 3mk_0T \quad (2.30)$$

alırıq.

Zərrəciklərin enerjiyə görə paylanmasını tapmaq üçün kinetik enerjinin

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} \quad (2.31)$$

ifadəsini və $dp = (m/2\mathcal{E})^{1/2} d\mathcal{E}$ olduğunu (2.25)-də nəzərə alsaq, enerjinin $d\mathcal{E}$ intervalına düşmə ehtimalı

$$dW(\mathcal{E}) = \frac{2\sqrt{\mathcal{E}}}{\sqrt{\pi}(k_0T)^{3/2}} e^{-\mathcal{E}/k_0T} d\mathcal{E} = \rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad (2.32)$$

şəklinə düşər, burada

$$\rho(\mathcal{E}) = \frac{2\sqrt{\mathcal{E}}}{\sqrt{\pi}(k_0T)^{3/2}} e^{-\mathcal{E}/k_0T} \quad (2.33)$$

zərrəciyin enerjisinin \mathcal{E} olma ehtimalı, yəni enerjiyə görə paylanma funksiyasıdır.

Kinetik enerjinin orta qiyməti:

$$\mathcal{E} = \int_0^{\infty} \mathcal{E} \rho(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (2.34)$$

Əgər paylanma funksiyasının (2.33) ifadəsini və əlavələrdəki (I.1) və (I.6) münasibətlərini nəzərə alsaq, enerjinin orta qiyməti:

$$\mathcal{E} = \frac{3}{2} k_0 T \quad (2.35)$$

olar. Qeyd edək ki, eyni nəticə (2.30) və (2.31) ifadəsindən də alınır.

İndi isə Maksvellin sürətlərə görə paylanmasını tapaq. Bunun üçün impulsla sürət arasındakı məlum $p = mv$ münasibətini (2.17)-də nəzərə alaq. Onda zərrəciklərin sürətin komponentlərinə görə paylanmasını, yeni sürətin komponentlərinin $v_x, v_x + dv_x, v_y, v_y + dv_y, v_z, v_z + dv_z$ intervalına düşmə ehtimallarını

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_0 T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (2.36)$$

alırıq.

Görünür ki,

$$dW(v_x, v_y, v_z) = dW(v_x) dW(v_y) dW(v_z), \quad (2.37)$$

burada

$$dW(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_0 T} dv_x = \rho(v_x) dv_x. \quad (2.38)$$

Qeyd edək ki, $dW(v_y)$ və $dW(v_z)$ üçün də analogi ifadələr yazıla bilər. (2.37)-dən çıxır ki, sürətin komponentlərinə görə paylanma statistik asılı deyil.

Sürətin moduluna (ədədi qiymətinə) görə paylanmanı tapmaq üçün, (2.36)-da, (2.24)-ə uyğun olaraq, sferik koordinatlara keçərək bucaqlara görə inteqrallamaq lazımdır. Nəticədə

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} v^2 dv = \rho(v) dv \quad (2.39)$$

alırıq, burada

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} \quad (2.40)$$

sürətə görə paylanma funksiyasıdır^{*)}. Bu funksiyanın da qrafiki şəkil 4.4-də göstərildiyi kimidir. $d\rho/dv = 0$ şərtindən tapılan *ən ehtimallı sürət*

$$v_m = \left(\frac{2k_0 T}{m} \right)^{1/2} \approx 1,41 \left(\frac{k_0 T}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.41)$$

Paylanma funksiyası (2.40)-in vasitəsi ilə tapılan *orta sürət*:

$$v_0 = \bar{v} = \left(\frac{8k_0 T}{\pi m} \right)^{1/2} \approx 1,59 \left(\frac{k_0 T}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.42)$$

orta kvadratik sürət isə:

$$v_k = \sqrt{\overline{v^2}} = \left(\frac{3k_0 T}{m} \right)^{1/2} \approx 1,73 \left(\frac{k_0 T}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.43)$$

İndi isə zərrəciyin hərəkətini xarakterizə edən kəmiyyətlərin müəyyən intervalına düşən sayını tapmaq.

İmpulsun komponentlərinin dp_x, dp_y, dp_z intervalına düşən zərrəciklərin N_p sayını tapmaq üçün zərrəciklərin ümumi N sayını (2.17) ehtimalına vurmaq lazımdır:

$$N_p = NdW(p_x, p_y, p_z) = N\rho(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z. \quad (2.44)$$

İmpulsun ədədi qiymətlərini dp intervalına düşən zərrəciklərin dN_p sayını tapmaq üçün isə N -i (2.25) ehtimalına vurmaq lazımdır:

^{*)} Qeyd edək ki, (2.39) paylanmasını $p = mv$ götürməklə birbaşa (2.25)-dən də almaq olar.

$$dN_p = NdW(p) = N\rho(p)dp. \quad (2.45)$$

Enerjisi $d\mathcal{E}$ intervalında olan zərrəciklərin sayı $dN_{\mathcal{E}}$ isə (2.32) vasitəsi ilə hesablanıla bilər:

$$dN_{\mathcal{E}} = NdW(\mathcal{E}) = N\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E}. \quad (2.46)$$

Analoji olaraq, sürətlərin komponentlərinin dv_x, dv_y, dv_z intervalına düşən zərrəciklərin dN_v sayı (2.36) ehtimalın köməyi ilə alınır:

$$dN_v = NdW(v_x, v_y, v_z) = N\rho(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z. \quad (2.47)$$

Nəhayət, sürətlərin ədədi qiymətinin dv intervalında olan zərrəciklərin dN_v sayını tapmaq üçün (2.39) ehtimalını N -ə vurmaq kifayətdir:

$$dN_v = NdW(v) = N\rho(v)dv. \quad (2.48)$$

Açıq şəkildə isə

$$dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_0 T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_0 T}} dv. \quad (2.49)$$

Bolsmanın paylanması keçməzdən əvvəl bir məsələni qeyd edək. Çox vaxt hesab edirlər ki, Maksvell paylanması yalnız ideal qazlara aiddir. Lakin, əslində isə Maksvell paylanması və ondan çıxan nəticələr bütün sistemlər: qazlar, mayelər və bərk cisimlər üçün doğrudur, ona görə ki, kinetik enerjinin (2.10) ifadəsi ümumidir və göstərilən bütün sistemlərə aiddir.

Bolsman paylanması – klassik ideal qazların molekullarının xarici potensiallı sahədə koordinatlara görə paylanmasıdır.

Gibbs paylanmasından koordinatlara görə (2.9) paylanmanı bir qədər açıq şəkildə yazaq:

$$dW(\mathbf{r}) = A_r e^{-U(r_1, r_2, \dots, r_N)/k_0 T} dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (2.50)$$

Buraya daxil olan $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ potensial enerji sistemdəki zərrəciklər arasındakı $U_0(\mathbf{r})$ qarşılıqlı təsir enerjisindən və onların xarici sahədəki potensial enerji $u(\mathbf{r}_i)$ -nin cəmindən ibarətdir:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = U_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i). \quad (2.51)$$

Qarşılıqlı təsir $U_0(\mathbf{r})$ enerjisinin açıq şəkli sistemi təşkil edən zərrəciklərin təbiətindən, onlar arasındakı məsafədən asılıdır və ümumiyyətlə, məlum deyil. Ona görə də biz ideal qaz, yəni

$$U_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \quad (2.52)$$

halına baxaq. Bu halda (2.50)

$$dW(\mathbf{r}) = A, \exp\left(-\frac{1}{k_0 T} \sum_{i=1}^N u(\mathbf{r}_i)\right) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.53)$$

olar, burada $U(\mathbf{r}_i)$ radius vektoru \mathbf{r}_i olan i nömrəli zərrəciyin xarici sahədəki potensial enerjisidir. A , sabitini

$$\int dW(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1 \quad (2.54)$$

normallaşma şərtindən tapsaq (2.53)

$$dW(\mathbf{r}) = \frac{\prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{u(\mathbf{r}_i)}{k_0 T}\right) d\mathbf{r}_i}{\prod_{i=1}^N \int \exp\left(-\frac{u(\mathbf{r}_i)}{k_0 T}\right) d\mathbf{r}_i} \quad (2.55)$$

şəklinə düşər. Buradan görünür ki, sistemin bütün zərrəciklərin koordinata görə paylanması ayrı-ayrı zərrəciklərin paylanması ehtimallarının hasilinə bərabərdir, yeni sistemdə ixtiyari götürülmüş zərrəciyin hansı koordinata malik olması ehtimalı yerdə qalanlarından asılı deyil. Ona görə də ideal qazın ixtiyari molekulunun koordinatının $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$ intervalına düşmə ehtimalı üçün (2.55)-dən

$$dW(x, y, z) = \frac{\exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{k_0 T}\right) dx dy dz}{\iiint \exp\left(-\frac{u(x, y, z)}{k_0 T}\right) dx dy dz} \quad (2.56)$$

ifadəsini alırıq. Buradan koordinatlara görə paylanma funksiyası

$$\rho(x, y, z) = A_0 e^{-u(x, y, z)/k_0 T} \quad (2.57)$$

kimi olur, buraya normallaşma sabiti

$$A_0^{-1} = \iiint e^{-u(x, y, z)/k_0 T} dx dy dz \quad (2.58)$$

kimi təyin olunur.

Aldığımız (2.57) funksiyası *Bolsman paylanması* adlanır.

Buradan görüldüyü kimi, molekulların fəzada paylanması potensial enerjinin koordinatlardan asılılığı ilə təyin olunur; potensial hansı nöqtədə azdırsa, həmin nöqtə ətrafında molekulun olma ehtimalı da çoxdur.

Xüsusi hallara baxaq:

1. *Sərbəst ideal qaz:* $u(x, y, z) = 0$. Bu halda (2.56)-dan alınır ki, molekulun $dx dy dz = dV$ həcm elementinə düşmə ehtimalı

$$dW(x, y, z) = \frac{dxdydz}{V} = \frac{dV}{V} \quad (2.59)$$

Burada V - qazın həcmidir. Onda $dxdydz = dV$ həcm elementinə düşən molekulaların sayı

$$dN = NdW(x, y, z) = \frac{N}{V} dV \quad (2.60)$$

olar, yəni bu halda molekulalar bütün həcmdə bircins (bərabər) paylanır: $dN/dV = N/V = const$

2. *Yer səthinə yaxın atmosfer qazı.* Yer səthindən çox yüksək olmayan z məsafəsində m kütləli molekulun potensial enerjisi $u(z) = mgz$, (g - sərbəstdüşmə təcildir) olduğunu (2.56)-da nəzərə alsaq, $dxdy$ -a görə inteqrallasaq və temperaturun z -dən asılı olmadığını fərz etsək, molekulun z hündürlüyündə olma ehtimalı üçün

$$dW(z) = \frac{e^{-mgz/k_0T} dz}{\int_0^{\infty} e^{-mgz/k_0T} dz} = \frac{mg}{k_0T} e^{-mgz/k_0T} dz = \rho(z) dz \quad (2.61)$$

alırıq. Vahid en kəsiyinə (müəyyənlik üçün $1sm^2$) malik olan sonsuz hündür ($0 \leq z < \infty$) atmosfer sütununda olan molekulaların sayı N_0 olsun. Onda bu sistemin z hündürlüyündə $dV = dz \cdot 1sm^2$ həcm elementində olan molekulaların sayı

$$dN(z) = N_0 dW(z) = N_0 \rho(z) dz \quad (2.62)$$

olar. z hündürlüyündə molekulaların konsentrasiyası isə

$$n(z) = \frac{dN}{dz} = \frac{N_0 mg}{k_0 T} e^{-mgz/k_0 T} \quad (2.63)$$

və ya

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/k_0 T} \quad (2.64)$$

olar, burada $n_0 = N_0 mg/k_0 T$ - yer səthində ($z = 0$ nöqtəsində) molekulların konsentrasiyasıdır. Görünür ki, aşağı temperaturda kütləsi böyük olan molekulların konsentrasiyası yer səthində daha çox olmalıdır. Yer atmosferini ideal qaz hesab etsək, təzyiqin $P = nk_0 T$ hündürlükdən asılılığı (2.64)-dən

$$P(z) = P_0 e^{-mgz/k_0 T} \quad (2.65)$$

şəklində alınır, burada $P_0 = N_0 mg$ yer səthində atmosfer təzyiqidir. (2.64) və (2.65) ifadələri *barometrik düstur* adlanır. Müxtəlif hündürlüklərdə atmosfer təzyiqini ölçməklə yer səthindən olan hündürlüyünü barometrik düstur (2.65) vasitəsi ilə təyin etmək olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, barometrik düstur (2.64) və (2.65) bütün atmosfərə tətbiq oluna bilməz, onlar yalnız yer səthinə yaxın qatlar üçün doğrudur, ona görə ki, biz bu düsturları alarkən fərz etmişdir ki, temperatur yüksəklikdən asılı olmayaraq sabit kəmiyyətdir, həm də qravitasiya sahəsini bircins hesab etmişdik. Bu fərziyyələrin hər ikisi yüksəklik artdıqca kəskin pozulur.

3. *Planetin (yerin) mərkəzi qravitasiya sahəsində atmosfer.* Göstərmək olar ki, bu halda, yəni molekulun yer (planet) tərəfindən cazibə qüvvəsi məsafənin kvadratı ilə tərs mütənəşib olaraq azaldığı halda qaz (atmosfer), ümumiyyətlə, statistik tarazlıqda ola bilməz.

Doğrudan da, m kütləli molekulun radiusu R , kütləsi M olan planetin cazibə (qravitasiya) sahəsindəki potensialı:

$$U(r) = -\gamma \frac{mM}{r} ; \quad (R \leq r < \infty) \quad (2.66)$$

Bu halda molekulların radial Bolsman paylanması

$$n(r) = A e^{\gamma m M / r k_0 T} \quad (2.67)$$

şeklinde olar, burada γ -gravitasiya sabiti, r -planetin səthinə qədər olan məsafədir. Görünür ki, $r \rightarrow \infty$ olduqda belə molekulların konsentrasiyası sonlu qalır $n(\infty) = A$. A sabiti isə

$$\int_R^\infty n(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi A \int_R^\infty e^{\alpha/r} r^2 dr = N_0 \quad (2.68)$$

normallaşma şərtindən tapılmalıdır. Burada $\alpha = \gamma m M / k_0 T > 0$ olduğundan (2.68) inteqralı yuxarı sərhəddə dağılır. Bu fakt onu göstərir ki, (2.66) potensial sahəsində qaz (atmosfer) statistik tarazlıqda ola bilməz. Bəzi kiçik planetlərin və Ayın öz atmosferini itirməsi də bu məsələ ilə bağlıdır.

§4.3. Barometrik düstur və Bolsman sabitinin təyini (Perren təcrübəsi)

İndi isə barometrik düsturun daha bir, çox vacib tətbiqi üzərində ətraflı dayanaq. Bu barometrik düsturun köməyi ilə təcrübədən Bolsman sabitinin təyini məsələsidir. Təcrübəni 1906-1908- ci illərdə fransız fiziki Perren və onun əməkdaşları aparmışlar. Perrenin əsas ideyası ondan ibarətdir ki, maye mühitdə ölçüləri molekula nisbətən böyük olan və mikroskop altında görünə bilən toz zərrəciklərinin də cazibə sahəsində hündürlüyə görə paylanması (2.64) barometrik düsturla verilir. Beləliklə, Perren Bolsman sabitini təcrübə olaraq təyin etmək üçün (2.64) barometrik düsturundan istifadə etməyi təklif etmişdir.

Həmin düsturdan alırıq ki, zərrəciklərin konsentrasiyası hündürlük 0-dan $z_0 = k_0 T / mg$ qədər dəyişdikdə $e = 2,74$ dəfə azalır, yəni:

$$n(z) = n_0 e^{-z/z_0}. \quad (3.1)$$

Göründüyü kimi, effektiv hündürlük z_0 zərrəciklərin kütləsi m -lə tərs mütənasibdir. Yer atmosferi üçün z_0 effektiv hündürlüyü qiymətləndirək. Bunun üçün bu hündürlüyü

$$z_0 = \frac{k_0 T}{mg} = \frac{RT}{\mu g} \quad (3.2)$$

şəklində yazsaq, burada $R = k_0 N_A$ - universal qaz sabiti, N_A - Avoqadro ədədi, $\mu = m N_A$ - molyar kütlədir. Hava üçün $\mu = 29 \text{ q/mol}$ olduğunu nəzərə alsaq, $T \approx 300 \text{ K}$ temperaturunda $z_0 = 9 \text{ km}$ olar.

Əgər cazibə sahəsində paylanan molekullar deyil, ölçüləri və kütləsi m_0 onlardan kifayət qədər böyük olan (məsələn, $m_0 = 10^4 m$) zərrəciklər (tozcuqlar) olarsa, paylanmanın effektiv hündürlüyü $\approx 90 \text{ sm}$ olar. Bu işə təcrübəni laboratoriya şəraitində aparmağa imkan verir. Bundan əlavə, belə kiçik hündürlüklərdə mühitin temperaturu çox az dəyişir və sistem demək olar ki, tarazlıqda olur, yəni $T(z) = \text{const}$ hesab edilə bilər.

Perren təcrübəsində içərisində şəffaf maye olan silindri formalı şüşə qaba çox kiçik ölçülü zərrəciklərin tozu tökülür. Toz zərrəcikləri çox böyük molekullar kimi ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında barometrik düstura uyğun olaraq hündürlüyə görə qeyri-bircins paylanır.

Mikroskop vasitəsi ilə qabın dibində və müəyyən z hündürlükdə zərrəciklər sayılır. Bu saylar uyğun olaraq $n(0)$

və $n(z)$ olsun. Bunları mühitin temperaturu T -ni və z hündürlüyünü bilərək (2.64) barometrik düsturdan Bolsman sabitini

$$k_0 = \frac{m'_0 g z}{T} \ln \left[\frac{n(z)}{n(0)} \right] \quad (3.3)$$

tapa bilərik, burada $m'_0 g$ -bir zərrəciyin maye mühitdəki, yeni Arximedın itələmə qüvvəsi nəzərə alınmaqla təyin olunan çəkisidir. Bu çəkini təyin etmək üçün fərz edək ki, zərrəcik radiusu r olan küre şəklindədir. Zərrəciyi təşkil edən maddənin sıxlığı ρ , maye mühitin sıxlığı isə ρ_0 olarsa,

$$m'_0 g = \frac{4\pi r^3}{3} (\rho - \rho_0) g \quad (3.4)$$

olar. Son iki ifadəni birləşdirsək Bolsman sabiti üçün

$$k_0 = \frac{4\pi r^3 (\rho - \rho_0) g}{3T} \ln \left[\frac{n(z)}{n(0)} \right] \quad (3.5)$$

alırıq. Bu ifadənin sağ tərəfinə daxil olan bütün kəmiyyətlər təcrübədə ölçülə bilən kəmiyyətlər olduğundan Bolsman sabiti birqiymətli təyin olunur.

Bolsman sabitinin Perren təcrübəsindən bu yolla tapılan qiyməti $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ C/K}$ olmuşdur. Başqa təcrübələrdən, məsələn, qazların izoxorik C_V və izobarik C_P istilik tutumlarını ölçərək Mayer tənliyi $C_P - C_V = R$ -dən tapılan universal qaz sabitini $R = 1,98 \text{ kcal/K} = 8,4 \text{ C/mol}$ kimi tapa bilərik. Beləliklə də, $N_A = R/k_0$ -Avoqadro ədədini, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ təyin edə bilərik.

Qazın μ molyar kütləsini və Avoqadro ədədini bilərək molekulun kütləsini

$$m = \frac{\mu}{N_A} \quad (3.6)$$

hesablamaq olar. Məsələn, oksigen molekulu üçün $\mu = 32 \text{ q/mol}$, onda onun kütləsi $m = 5,03 \cdot 10^{-23} \text{ q}$.

Beləliklə, Perren təcrübəsi və ondan çıxan nəticələr, demək olar ki, Bolsmanın molekulyar – kinetik nəzəriyyəsini təcrübi olaraq təsdiqləmiş oldu.

§4.4. Sərbəst enerji. Statistik cəm və statistik inteqral

Kvant və klassik sistemlər üçün (1.16) və (1.24) Gibbs paylanmalarına daxil olan A və A_k normallaşdırıcı vuruqlarının açıq şəkilləri, uyğun olaraq, (1.18) və (1.25a) ifadələri ilə verilir. Burada bu sabitlərin nə kimi fiziki mənaya, yeni məlum olan hansı kəmiyyətlərlə necə ifadə olunduqlarını araşdıraraq. Bunun üçün paylanma funksiyası ilə sistemin entropiyası arasında olan Bolsman münasibətindən istifadə edək.

Əvvəlcə kvant sistemlərinə baxaq. Bu halda sistemin entropiyası S paylanma funksiyasının orta qiyməti ilə (1.6.13) münasibəti ilə əlaqəlidir, yəni

$$S = -k_0 \overline{\ln W_n}. \quad (4.1)$$

Paylanma funksiyasının (1.16) ifadəsini (4.1)-də yerinə yazsaq,

$$S = -k_0 \ln A + \frac{\overline{E_n}}{T} \quad (4.2)$$

alırıq. Enerjinin orta qiymətini $\overline{E_n} = E$ ilə işarə etsək, (4.2) ifadəsi

$$k_0 T \ln A = E - TS \quad (4.3)$$

şəklinə düşər. $E - TS = F$ sərbəst enerji olduğundan normallaşdırıcı vuruq

$$A = e^{F/k_0T} \quad (4.4)$$

olar. Bu ifadəni (1.16)-da nəzərə alsaq, Gibbsin kanonik paylanması çox müəyyən

$$W_n = e^{\frac{F-E_n}{k_0T}} \quad (4.5)$$

şəklini alar. Kanonik paylanmanın bu şəkli (1.17) normallaşma şərti ilə birliklə sərbəst enerjini tapmağa imkan verir:

$$F = -k_0T \ln Z, \quad (4.6)$$

harada ki,

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_0T} \quad (4.7)$$

statistik cəm adlanır.

Klassik sistemlər halında entropiyanın paylanma funksiyası ilə əlaqəsi (1.6.25) şəklində verilir:

$$S = -k_0 \ln \left[(2\pi\hbar)^{3N} \overline{\rho(q, p)} \right]. \quad (4.8)$$

Paylanma funksiyasının (1.24) ifadəsini (4.8)-də nəzərə alsaq,

$$S = -k_0 \ln \left[(2\pi\hbar)^{3N} A_{kl} \right] + \frac{\overline{E(q, p)}}{T} \quad (4.9)$$

olar. Burada enerjinin orta qiymətini $\overline{E(q, p)} = E$ ilə işarə etsək, (4.9) ifadəsi

$$k_0 \ln \left[(2\pi\hbar)^{3N} A_{kl} \right] = E - TS = F \quad (4.10)$$

şəklinə düşər. Buradan normallaşdırıcı vuruq üçün

$$A_{kl} = (2\pi\hbar)^{-3N} e^{F/k_0T} \quad (4.11)$$

alarıq. Bu ifadəni (1.24)-də yerinə yazsaq. Onda klassik pay-

lanma funksiyası

$$\rho(q, p) = (2\pi\hbar)^{-3N} e^{\frac{F-E(q,p)}{k_0T}} \quad (4.12)$$

olar. Normallaşma şərti (1.25)-dən istifadə etsək sərbəst enerjini

$$F = -k_0T \ln Z_M \quad (4.13)$$

kimi yazıla bilər, burada

$$Z_M = \int e^{\frac{-E(q,p)}{k_0T}} \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (4.14)$$

statistik inteqral adlanır; $d\Gamma = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i$ -faza fəzasında həcm elementidir.

İnteqral işarəsi üzərində qoyulmuş ştrix onu göstərir ki, faza fəzasında inteqrallama yalnız fiziki mikrohallara uyğun olan faza nöqtələri üzrə aparılmalıdır. Məsələ ondadır ki, N sayda eyni atomlardan ibarət sistemdə iki atomun yerlərini (impulslarını və koordinatlarını) qarşılıqlı dəyişdikdə alınan yeni faza nöqtəsi əvvəlki faza nöqtəsinə ekvivalentdir, yəni hər iki faza nöqtəsi sistemin eyni bir fiziki mikrohalına uyğundur. Aydındır ki, belə ekvivalent faza nöqtəsinin sayı $N!$ qəddir. Ona görə də Z_M -in ifadəsində ştrix işarəsini götürmək, yeni inteqrallamanı bütün faza nöqtələri üzrə aparmaq üçün (4.14)-ün sağ tərəfini $N!$ bölmək lazımdır.

Beləliklə, statistik inteqralın korrekte olunmuş ifadəsi

$$Z_M = \frac{1}{N!} \int e^{\frac{-E(q,p)}{k_0T}} \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (4.15)$$

şəklində olmalıdır. Qeyd edək ki, yalnız $N!$ vuruğunun nəzərə

alınması sistemin entropiyasının və digər termodinamik kəmiyyətlərinin additivliyini təmin edir. Xüsusi halda, statistik inteqralın düzgün yazılmış (4.15) ifadəsi məlum *Gibbs paradoksunu* aradan qaldırır (bax. §5.1).

Sonda Gibbs paylanması daha bir əsaslandırılması məsələsinə baxaq və göstərək ki, *Gibbs paylanmasından sərbəst enerjinin diferensialı üçün termodinamik münasibəti almaq olar.*

Əvvəlcə onu deyək ki, termostatda olan sistemlər üçün paylanma funksiyasının ümumi şəkli Liuvill teoremindən və paylanma funksiyasının loqarifminin additivlik xassəsindən alınır (bax §1.5) və (1.5)-(1.6)-da yenidən gətirilmişdir. Paylanma funksiyasının bu ifadələrində $A_0 = F/k_0T$, $\beta = -1/k_0T$ kimi götürsək, (1.6) ifadəsi (4.5) paylanma funksiyası ilə üst-üstə düşür. Onu da qeyd edək ki, (1.6) ifadəsində $\beta < 0$, uyğun olaraq, (4.5)-də $T > 0$ olmalıdır, əks halda statistik cəm (4.7) dağılar, ona görə ki, E_n istənilən qədər böyük ola bilər. Temperaturun bu ($T > 0$) xassəsi T -nin §1.8 göstərilən termodinamik xassəsi ilə eynidir.

İndi isə göstərək ki, doğrudan da Gibbs paylanması (4.5)-dən dF üçün termodinamik münasibət alınır. Bundan ötrü normallaşma

$$\sum_n W_n = \sum_n e^{\frac{F-E_n}{k_0T}} = 1 \quad (4.16)$$

şertindən istifadə edək. Sistemin enerjisi E_n xarici parametrdən asılı olmalıdır. Fərz edək ki, yalnız bir xarici parametrimiz var və bu parametr həcm V -dir: $E_n = E_n(V)$. Onda (4.16) bərabərliyinin sol tərəfi T və V -nin funksiyası olar. Bunu bilərək (4.16)-ın hər tərəfini diferensiallayaq. Nəticədə

$$\sum_n \frac{W_n}{k_0 T} \left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial V} dV - \frac{F - E_n}{T} dT \right] = 0 \quad (4.17)$$

alarıq. Buradan

$$dF \sum_n W_n = dV \sum_n W_n \frac{\partial E_n}{\partial V} + \frac{dT}{T} \left(F - \sum_n W_n E_n \right). \quad (4.18)$$

Bu bərabərsizliyin sol tərəfində $\sum_n W_n = 1$, sağ tərəfində isə

$$\sum_n W_n E_n = E, \quad \sum_n W_n \frac{\partial E_n}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad F - E = -TS \quad (4.19)$$

olduğunu nəzərə alsaq, (4.18)

$$dF = -PdV - SdT \quad (4.20)$$

məlum termodinamik münasibət şəklinə düşür. Bu çıxarış onu göstərir ki, Gibbsin kanonik paylanması termodinamika və statistik fizikanın əsas prinsip və qanunlarına uyğundur.

§ 4.5. Gibbs metodu və onun tətbiqləri

Əvvəllər (§2.4) biz belə nəticəyə gəlmişdik ki, əgər F sərbəst enerjinin açıq şəkli məlum olarsa, sistemin hal tənliklərini, entropiyasını və bütün termodinamik əmsalları hesablamaq olar:

termik hal tənliyi

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (5.1)$$

kalorik hal tənliyi

$$E = E - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (5.2)$$

entropiya və istilik tutumları

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \quad (5.3)$$

istidən genişlənmə, təzyiğin termik və sıxılma əmsalları

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad \gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T. \quad (5.4)$$

Sərbəst enerjinin açıq şəklini tapmaqdan ötrü isə, (4.6) və (4.13) ifadələrindən görüldüyü kimi, kvant sistemləri üçün enerji spektri E_n -i, klassik sistemlər üçün $E(q, p)$ funksiyasının açıq şəklini bilmək, bununla da statistik cəm (4.7)-ni və statistik inteqral (4.15)-i hesablamaq lazımdır. Beləliklə, məsələnin həlli E_n və $E(q, p)$ -nin tapılmasına gətirilir. Bu məsələ isə, uyğun olaraq, kvant mexanikasında və klassik mexanikada həll olunmalıdır.

Bu göstərilən hesablama zənciri statistik fizikada *Gibbs metodunun* mahiyyətini təşkil edir: təzyiq P -ni və orta enerji E -ni tapmaq üçün sərbəst enerji F - i bilmək, bunun üçün isə statistik cəm Z -i və ya statistik inteqral Z_{kl} -i hesablamaq lazımdır, bu isə E_n və $E(q, p)$ funksiyalarının açıq şəklini bilməyi tələb edir, yəni konkret sistem üçün məsələnin tam həlli $E_n = ?$ və $E(q, p) = ?$ suallarına cavab verməyi tələb edir.

Statistik fizikanın zirvəsi adlanan *Gibbs metodunun mahiyyətini* sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\left(\begin{array}{c} E_n \\ E(q, p) \end{array} \right) \Rightarrow \left(\begin{array}{c} Z \\ Z_{kl} \end{array} \right) \Rightarrow F \Rightarrow (P, E, S, C_V, C_P, \dots) \quad (5.5)$$

Beləliklə, statistik fizikada E_n və ya $E(q, p)$ -dən başlayan hesablama zənciri bitmiş olur. Qeyd edək ki, bu metodun əsasında statistik fizikanın postulatı, yəni mikrokanonik

paylanma durur. Gördüyümüz kimi, Gibbs metodunun əsasını təşkil edən kanonik paylanma da mikrokanonik paylanmadan alınır. Deməli, *mikrokanonik paylanma bütün statistik fizikanın təməlidir.*

Hesablamaların (5.5) sxemindən görünür ki, hər şeydən əvvəl enerji spektrini E_n -i və ya Hamilton funksiyası $E(q, p)$ -ni bilmək lazımdır. Əfsuslar olsun ki, bu funksiyaların ümumi halda açıq şəkli məlum deyil. Ona görə də yalnız xüsusi hallara baxmaq və Gibbs metodunu tətbiq etmək olar.

Makroskopik sistemi təşkil edən zərrəciklərin ixtiyari ikisi arasında olan qarşılıqlı təsir enerjisini U_{ik} , bir zərrəciyin orta kinetik (hərəkət) enerjisini $\bar{\epsilon}$ ilə işarə edək.

Ölçüsüz

$$\eta = \frac{U_{ik}}{\bar{\epsilon}} \quad (5.6)$$

parametr daxil edək.

Bu η parametrinə görə bütün sistemləri (cisimləri) dörd sinfə bölə bilərik:

1. $\eta = 0$, yəni $U_{ik} = 0$; ideal qazlar,
2. $\eta \ll 1$, yəni $U_{ik} \ll \bar{\epsilon}$; real qazlar,
3. $\eta \approx 1$, yəni $U_{ik} \approx \bar{\epsilon}$; mayelər,
4. $\eta \gg 1$, yəni $U_{ik} \gg \bar{\epsilon}$; kristallik bərk cisimlər.

Sonrakı fəsillərdə biz bu hallardan üçünə: ideal qazlara, real qazlara və kristallik bərk cisimlərə baxacağıq. Ona görə ki, ideal qaz halında zərrəciklər arasında heç bir qarşılıqlı təsir yoxdur ($U_{ik} = 0$) və enerji üçün dəqiq ifadə yazmaq olur, beləliklə də, (5.5) hesablama zəncirini analitik şəkildə axıra qədər aparmaq mümkündür. Real qaz və kristallik bərk cisim hallarında isə, uyğun olaraq, $\eta \ll 1$ və $\eta^{-1} \ll 1$ kiçik para-

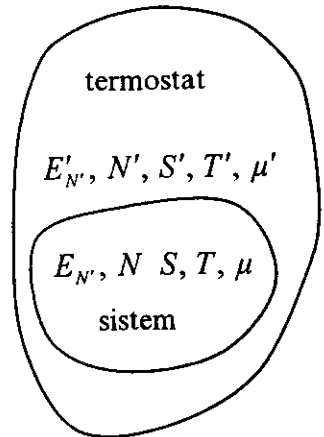
metrləri olduğundan enerjini həmin parametrlərin üstlərinə görə müəyyən dəqiqliklə sıra yazmaq olar və hesablamaları da həmin dəqiqliklə axıra çatdırmaq olar.

Maye halında $\eta \approx 1$ olduğundan heç bir kiçik parametr yoxdur, odur ki, təqribi metodlar tətbiq oluna bilmir. Ümumiyyətlə, maye halın analitik statistik nəzəriyyəsi çox mürəkkəbdir. Bu halda yalnız yarıempirik və ya fenomenoloji nəzəriyyələr mümkündür.

§4.6. Açıq sistemlər üçün böyük kanonik paylanma

Cibbs metodunun konkret sistemlərə tətbiqinə keçməzdən əvvəl kanonik paylanmanın daha ümumi halına baxaq, yəni onu zərrəciklərin sayı dəyişən – açıq sistemlər üçün ümumiləşdirək. Belə sistemlərin termodinamikası §3.1-də şərh olunmuş və onlara aid misallar gətirilmişdir.

Tutaq ki, baxdığımız sistem çox böyük sistemin (termostatın) kiçik bir hissəsidir (şəkil 4.5). Sistemin parametrləri enerjisi E_N , zərrəciyin sayı N , entropiyası S , temperaturu T , kimyəvi potensialı μ olsun. Termostatın parametrləri, uyğun olaraq, E'_N, N', S', T', μ' olsun. Onu da fərz edək ki, sistemin həcmi dəyişmir ($V = \text{const}$), lakin sistemi termostattan ayıran sərhəd istiliyi və zərrəcikləri buraxır: $\Delta Q \neq 0$ və $\Delta N \neq 0$. Ona görə də termodinamik tarazlıq halında $T = T'$ və $\mu' = \mu$ olmalıdır. Beləliklə, bax-



Şəkil 4.5.

dığımız sistem termostatla termodinamik tarazlıqda olan açıq, yeni zərrəciklərinin sayı dəyişən nisbətən kiçik, lakin makroskopik sistemdir:

$$E_N \ll E'_{N'} , N \ll N' , S(E_N, N) \ll S'(E'_{N'}, N'). \quad (6.1)$$

Bütövlükdə, sistem termostatla birlikdə tam izolə olunmuş mürəkkəb sistem olduğu fərz edildiyindən

$$N + N' = N_0 = const , E_N + E'_{N'} = E_0 = const \quad (6.2)$$

olar.

Əvvəlcə kvant sistemlərinə baxaq. Zərrəciklərinin sayı N dəyişən olduğundan sistemin mikrohalının enerjisi kvant ədədlərinin toplusu n -dən başqa N -dən də asılı olmalıdır. Zərrəciklərin sayı N olduqda n kvant ədədləri toplusu ilə təyin olunan mikrohalın enerjisi E_{nN} olsun.

Belə bir suala cavab tapmaq tələb olunur: *Hansı ehtimal-la sistem enerjisi E_{nN} , zərrəciklərinin sayı N olan konkret mikrohalda olar, belə ki, bu zaman termostat özünün istənilən mikrohalında ola bilər.*

Soruşulan ehtimalı W_{nN} ilə işarə edək və bu ehtimal funksiyasını tapmaq üçün *sistem + termostat* mürəkkəb sistemin tam izolə olduğunu nəzərə alaraq, ona (1.8) mikrokanonik paylanmanı tətbiq edə bilərik.

Baxdığımız hal üçün (1.8) mikrokanonik paylanmanı ümumiləşdirsək,

$$dW = const \delta(E'_{N'} + E_N - E_0) \delta_{N'+N, N_0} dG'_{N'} dG_N \quad (6.3)$$

olar, burada δ -funksiya və δ -simvol mürəkkəb sistemin izolə olunduğunu göstərir.

Yuxarıda qoyulan suala cavab vermək üçün $E_N = E_{nN}$ və $G_N = 1$ qəbul edərək termostatın mikrohallarına, yəni

dG'_{nN} -ə görə integrallamaq və N' -ə görə isə cəmləmək lazımdır. Sonra §4.1-dən mülahizələri təkrar etsək, axtarılan ehtimalı (1.13) ifadəsinə uyğun şəkildə yazıb bilərik:

$$W_{nN} = \text{const} \exp \left[\frac{1}{k_0} S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) \right]. \quad (6.4)$$

Sistemin termostata nisbətən çox kiçik olduğunu, yəni (6.1) şərtini nəzərə alsaq və S' -i E_{nN} və N -in üstlərinə görə sıraya ayırıb, yalnız xətti hədlə kifayətlənsək,

$$\begin{aligned} S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) &= \\ &= S'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial S'}{\partial E'} \right)_{V,N} E_{nN} - \left(\frac{\partial S'}{\partial N'} \right)_{V,E} N \end{aligned} \quad (6.5)$$

olar.

Zərrəciklərin sayı dəyişən sistemlər üçün olan (III.1.5) termodinamik münasibəti

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (6.6)$$

şəkində yazıb bilərik. Buradan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T}. \quad (6.7)$$

Bu münasibətləri (6.5)-də nəzərə alsaq,

$$S'(E_0 - E_{nN}, N_0 - N) = S'(E_0, N_0) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T} \quad (6.8)$$

olar. (6.4) və (6.8)-dən axtarılan ehtimal funksiyası üçün

$$W_{nN} = A e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_0 T}} \quad (6.9)$$

alarlıq. Bu *açıq sistemlər üçün böyük kanonik paylanma* adlanır. Buraya daxil olan A sabiti məlum kəmiyyətlərlə əlaqəsini tapmaq üçün entropiyanın (I.6.13)

$$S = -k_0 \overline{\ln W_{nN}} \quad (6.10)$$

ifadəsindən istifadə edək. Onda (6.9) və (6.10)-dan

$$S = -k_0 \ln A - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{\bar{E}_{nN}}{T} \quad (6.11)$$

alarlıq. Orta qiymətləri $\bar{N} = N$ və $\bar{E}_{nN} = E$ kimi işarə etsək,

$$k_0 T \ln A = E - TS - \mu N = F - \mu N = F - \Phi = \Omega \quad (6.12)$$

olar. Buradan

$$A = e^{\frac{\Omega}{k_0 T}} \quad (6.13)$$

Nəticədə böyük kanonik paylanma (6.9)

$$W_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{k_0 T}} \quad (6.14)$$

şəklinə düşür. Böyük termodinamik potensial Ω

$$\sum_N \sum_n W_{nN} = 1 \quad (6.15)$$

normallaşma şərtindən tapılır. Paylanma funksiyasının (6.14) ifadəsini (6.15)-də yerinə yazsaq

$$\Omega = -k_0 T \ln \left[\sum_N e^{\frac{\mu N}{k_0 T}} \sum_n e^{\frac{E_{nN}}{k_0 T}} \right] \quad (6.16)$$

alarlıq. Bu düsturun köməyi ilə konkret cisimlər üçün böyük termodinamik potensialın T, μ və V -dən asılılığını $\Omega = \Omega(T, \mu, V)$ tapmaq olar. $\Omega = -PV$ münasibətindən istifadə edərək sistemin təzyiqini, yeni hal tənliyini,

$$P = -\Omega/V = P(T, \mu, V), \quad (6.17)$$

temperaturun, kimyevi potensialın və həcm funksiyası kimi müəyyən etmək olar. Bu tənliklə (III.1.17)-da alınan $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T,V} = N(T, \mu, V)$ tənliyini birgə həll edərək μ -nu aradan çıxarsaq sistemin $f(T, V, P, N) = 0$ hal tənliyini tapmış olarıq.

İndi isə çoxlu sayda komponentdən ibarət sistem üçün (6.14) paylanma funksiyasının ümumiləşmiş şəklini yazaq. Bundan ötrü termodinamik potensialın $\Phi = \mu N$ ifadəsini ümumi halda

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \quad (6.18)$$

şəklində yazaq, burada N_i - nömrəsi i olan komponentdəki molekulların sayı, μ_i - həmin komponentin kimyevi potensialıdır. Onda

$$F = \Omega + \Phi = \Omega + \sum_i \mu_i N_i \quad \text{və} \quad E_{nN} \rightarrow E_{nN_1N_2\dots} \quad (6.19)$$

kimi yazılar və paylanma funksiyası ümumi halda

$$W_{nN_1N_2\dots} = \exp \left[\frac{\Omega + \sum_i \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{k_0 T} \right] \quad (6.20)$$

şəklinə düşər.

Klassik sistemlər. Zərrəciklərinin sayı N olan klassik sistemin mikrohalının faza fəzasında $(q, p) \equiv (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$ faza nöqtəsi ətrafında

$$d\Gamma_N = dq^{(N)} dp^{(N)} = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i \quad (6.21)$$

həcm elementinə düşmə ehtimalı

$$dW_N(q, p) = \rho_N(q, p) d\Gamma_N \quad (6.22)$$

olsun, burada $\rho_N(q, p)$ - sistemin mikrohalınının faza fəzasında vahid həcm elementinə düşmə ehtimalı, yeni paylanma funksiyasıdır. Bu funksiyayı, (6.9)-a uyğun olaraq,

$$\rho_N(q, p) = A_{kl} e^{\frac{\mu N - E_N(q, p)}{k_0 T}} \quad (6.23)$$

şəklində yazmaq olar. A_{kl} vuruğu entropiya ilə paylanma funksiyasının orta qiyməti arasındakı (I.6.25) münasibətindən və (6.23)-dən tapılır. Nəticədə

$$k_0 T \ln[(2\pi\hbar)^{3N} A_{kl}] = E - TS - \mu N = F - \Phi = \Omega \quad (6.24)$$

olar, burada $E = \overline{E_N(q, p)}$ və $N = \overline{N}$, enerjinin və zərrəciklərin sayının orta qiymətidir. (6.24)-dən

$$A_{kl} = (2\pi\hbar)^{-3N} e^{\Omega/k_0 T} \quad (6.25)$$

Bu ifadəni (6.23)-də yerinə yazsaq, klassik açıq sistemlərin paylanma funksiyası üçün son ifadəni alarıq:

$$\rho_N(q, p) = \frac{e^{\frac{\Omega + \mu N - E_N(q, p)}{k_0 T}}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (6.26)$$

Baxılan hal üçün yazılmış

$$\sum_N \int \rho_N(q, p) d\Gamma_N = 1 \quad (6.27)$$

normallaşma şərtindən və (6.26)-dan böyük termodinamik potensialın ümumi ifadəsini

$$\Omega = -k_0 T \ln \left[\sum_N e^{\frac{\mu N}{k_0 T}} \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E_N(q,p)}{k_0 T}} \frac{d\Gamma_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \right], \quad (6.28)$$

alarıq^{*)}.

İndi isə bizə məlum olan üç fundamental paylanma: mikrokanonik, kanonik və böyük kanonik paylanma arasında olan fərqlərə nəzər yetirək.

1. Mikrokanonik paylanma (1.5.29) və ya (6.3) tam izole olunmuş sistemlər üçündür. Burada sistemin nə enerjisinin, nə də zərrəciklərin fluktuasiyaları nəzərə alınmır (bax şəkil 1.5).

2. Gibbsin kanonik paylanması (1.16) termostatda olan qapalı sistemlər üçün doğrudur. Burada enerjinin fluktuasiyası nəzərə alınır (bax şəkil 4.2), lakin zərrəciklərin fluktuasiyası nəzərə alınmır, yəni zərrəciklərin orta sayı \bar{N} onların həqiqi sayı ilə üst-üstə düşür. Demək olar ki, bu paylanma zərrəciklərin sayına nəzərən "mikrokanonik" paylanma adlandırıla bilər.

3. Gibbsin böyük kanonik paylanması (6.9) və ya (6.14) termostatda olan açıq sistemlər üçündür. Burada sistemin həm enerjisinin, həm də zərrəciklərin sayının fluktuasiyası nəzərə alınır, yəni bu paylanma həm enerjiyə, həm də zərrəciklərin sayına nəzərən "kanonik" paylanmadır.

Xüsusi halda, əgər zərrəciklərin sayının fluktuasiyasını nəzərə almasaq, yəni orta qiymət \bar{N} ilə N -in həqiqi

qiymətinin eyni olduğunu fərz etsək, $\Omega + \mu N = F$ alırıq və beləliklə də, böyük kanonik paylanma (6.14) kanonik paylanma (4.5) ilə eyniləşər.

^{*)} Burada $N!$ -in əmələ gəlməsi statistik inteqral üçün (4.14)-dən (4.15) ifadəsinə keçid mülahizələrinə əsaslanmışdır.

V FƏSİL

İDEAL QAZLAR

Bu fəsil Gibbs metodunun ideal qazlara tətbiqinə, onun əsasında ideal qazın sərbəst enerjisinin və entropiyasının hesablanmasına, termik və kalorik hal tənliklərinin tapılmasına, istilik tutumlarının klassik və kvant nəzəriyyələrinə həsr olunmuşdur. İdeal qaz qarışığına baxılmış və Gibbs paradoksu araşdırılmışdır. Polyar molekullardan və maqnit dipol momentinə malik olan zərrəciklərdən ibarət ideal qazın xarici elektrik və maqnit sahələrindəki statistik halları öyrənilmiş, polyarizasiyanın və maqnitləşmə vektorunun qiyməti hesablanmışdır. Fəslin sonunda sadə bir misalla mənfi mütləq temperatur anlayışı müzakirə edilmişdir.

§ 5.1. İdeal qazın sərbəst enerjisi, entropiyası və hal tənliyi

Həcmi V olan və N sayda eyni zərrəcikdən (molekuldan) ibarət ideal qaza Gibbs metodunu tətbiq edək. Bu paragrafda molekulların daxili quruluşunu (mürəkkəbliyini) nəzərə almayaq və molekulu kütləsi m olan maddi nöqtə kimi qəbul edək. Heç bir xarici sahənin olmadığını fərz etsək və eyni zamanda molekullar arasında qarşılıqlı təsirin olmadığını nəzərə alsaq (ideal qaz) baxılan sistemin enerjisini

$$E(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) \quad (1.1)$$

şeklinde yaza bilərik. Qazın sərbəst enerjisini tapmaq üçün statistik inteqralı hesablamaq lazımdır. Bunun üçün enerjinin (1.1) ifadəsini (IV.4.15)-də yerinə yazaq. Onda

$$Z_{kl} = \frac{(2\pi\hbar)^{-3N}}{N!} \times \left[\int e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_0T} dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z \right]^N \quad (1.2)$$

alarıq.

$$\int dq_x dq_y dq_z = V \quad (1.3)$$

və əlavələrdəki (II.1), (II.3) düsturlarından istifadə edərək

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mk_0T} dp_x = 2 \int_0^{\infty} e^{-p_x^2/2mk_0T} dp_x = (2\pi mk_0T)^{1/2} \quad (1.4)$$

olduğunu, eyni zamanda dp_y , dp_z görə də inteqralların (1.4)-ə bərabər olduğunu nəzərə alsaq (1.2)

$$Z_{kl} = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \times [V(2\pi mk_0T)^{3/2}]^N \quad (1.5)$$

şəklinə düşər. Statistik inteqralın bu ifadəsini loqarifmalasaq və böyük N -lər üçün

§5.1] İdeal qazın sərbəst enerjisi, entropiyası və hal tənliyi

$$\begin{aligned} \ln N! &= \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{x=1}^N \ln x \approx \\ &= \int_1^N \ln x dx = N \ln(N/e) \end{aligned} \quad (1.6)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\ln Z_{kl} = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mk_0T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \quad (1.7)$$

olar. Nəticədə ideal qazın enerjisi $F = -k_0T \ln Z_{kl}$,

$$F = -k_0NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mk_0T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \quad (1.8)$$

şəklinə düşər. Sərbəst enerjinin (1.8) ifadəsinin və

$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ münasibətinin köməyi ilə ideal qazın məlum

termik hal tənliyi, yəni Mendeleyev – Klapeyron tənliyini,

$$P = \frac{k_0NT}{V} \quad (1.9)$$

tapırıq.

Sərbəst enerjinin (1.8) və entropiyanın $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$ ifadələrindən istifadə etsək ideal qazın entropiyasını T və V -nin funksiyası kimi tapa bilərik:

$$S(T, V) = \frac{3}{2}k_0N + k_0N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mk_0T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]. \quad (1.10)$$

Entropiyanın bu ifadəsini

$$S(T, V) = k_0 N \ln \left(\frac{Ve}{N} \right) + \frac{3}{2} k_0 N \ln T + BN \quad (1.11)$$

şəklində yazmaq olar, haradək B verilmiş qaz üçün sabit kəmiyyətdir:

$$B = \frac{3}{2} k_0 \left[1 + \ln \left(\frac{mk_0}{2\pi\hbar^2} \right) \right]$$

Onda (1.11)-dən ideal qazın izoxorik istilik tutumu $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ üçün məlum

$$C_V = \frac{3}{2} k_0 N \quad (1.12)$$

ifadəsini alırıq. Bu ifadəni (1.11)-də nəzərə alsaq entropiya

$$S(T, V) = k_0 N \ln \left(\frac{Ve}{N} \right) + C_V \ln T + BN \quad (1.13)$$

şəklinə düşür. Hal tənliyi (1.9)-dan istifadə edərək (1.13)-də $V = k_0 TN/P$ ifadəsini yerinə yazaq. Onda entropiya T və P -nin funksiyası kimi

$$S(T, P) = (k_0 N + C_V) \ln T - k_0 N \ln P + B_0 N \quad (1.14)$$

yazıla bilər. Burada $B_0 = B + k_0(1 + \ln k_0)$. (1.14) ifadəsindən və $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$ tərifindən qazın izobarik istilik tutumunun

$$C_P = C_V + k_0 N = C_V + R \quad (1.15)$$

olduğunu tapırıq.

§5.1] İdeal qazın sərbəst enerjisi, entropiyası və hal tənliyi

Biratomlu ideal qazın kalorik hal tənliyini, yəni enerjisinin ifadəsini də asanca tapa bilərik. Bunun üçün (1.8) və (1.10) ifadələrini $E = F + TS$ münasibətində nəzərə almaq lazımdır. Nəticədə

$$E = \frac{3}{2} k_0 NT \quad (1.16)$$

olarıq. Göründüyü kimi ideal qazın enerjisi həcmdən asılı olmayıb, yalnız temperaturla təyin olunur. Qeyd edək ki, (1.16)-dan temperatura görə törəmə alsaq istilik tutumu üçün (1.12) ifadəsini almış olarıq.

Əgər (1.9) hal tənliyindən, entropiyanın (1.13) ifadəsindən və (1.15)-dən istifadə etsək ideal qaz üçün izoterm ($T = const$) və adiabatın ($S = const$) tənliklərini tapa bilərik:

$$T = const \text{ olduqda } PV = const \quad (1.17)$$

və

$$S = const \text{ olduqda } PV^\gamma = const .$$

Burada $\gamma = C_p / C_v$ - istilik tutumlarının nisbətidir. Buradan çıxır ki, $\gamma > 1$ olduğundan adiabat əyrisinin meyilliyi izotermə nisbətən daha çoxdur. Hal tənliyi (1.9)-dan və adiabat tənliyi (1.17)-dən istifadə edərək T ilə V və T ilə P arasında aşağıdakı məlum

$$TV^{\gamma-1} = const \quad ; \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = const \quad (1.18)$$

münasibətlərini taparıq. Qeyd edək ki, axırncı münasibəti adiabatik halda ($S = const$) (1.14)-dən də almaq olar.

§ 5.2. İdeal qaz qarışığı. Gibbs paradoksu

İndi isə klassik statistikada çox vacib olan bir məsələ üzərində dayanacaq. Bu, zərrəciklərin seçilməzliyi ilə əlaqədar statistik inteqralın korrekt hesablanması məsələsidir, yəni §4.4.-də statistik inteqralın (IV.4.15) ifadəsində $1/N!$ vuruğunun vacibliyidir^{*)}.

İdeal qaz timsalında göstərəcəyik ki, həmin vuruq nəzərə alınmazsa entropiyanın və sərbəst enerjinin additivliyi ödənilmir, həm də Gibbs paradoksu deyilən anlaşılmazlıq (paradoks) meydana çıxır. Doğrudan da, əgər *statistik inteqralın* (1.2) ifadəsində $1/N!$ vuruğunu nəzərə almasaq sərbəst enerjinin (1.8) və entropiyanın (1.13) ifadələri

$$F = -k_0 NT \ln \left[V \left(\frac{mk_0 T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (2.1)$$

$$S(T, V) = k_0 N \ln V + C_V \ln T + BN \quad (2.2)$$

şəklində olar. Bu ifadələrdən görünür ki, nə sərbəst enerji, nə də entropiya additivlik şərtini ödəmir, yəni verilmiş şəraitdə (eyni temperaturda) zərrəciklərin sayı N müəyyən dəfə (məsələn, iki dəfə) artdıqda F və S eyni dəfədən çox artır, ona görə ki, N artdıqda sistemin istilik tutumu və həcmi də həmin dəfə artır.

Entropiyanın, $1/N!$ vuruğu nəzərə alınmadan tapılmış (2.2) ifadəsini qaz qarışığına tətbiqi Gibbs paradoksuna gətirir. Bunu göstərmək üçün fərz edək ki, ideal qaz olan qab *ab*

^{*)} Kvant statistikasında bu məsələ seçilməzlik prinsipi əsasında həll edilir: eyni zərrəcikdən ibarət olan ideal qazın dalğa funksiyası ya simmetrik və ya antisimmetrik olmalıdır (bax fəsil 7).

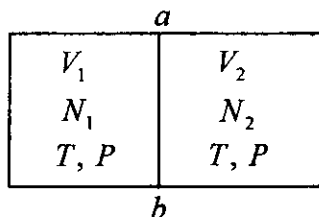
arakəsmə ilə həcmələri V_1 və V_2 olan iki hissəyə bölünmüşdür. Hər bir hissədə molekulaların sayı N_1 və N_2 olan müxtəlif növ (istilik tutumları fərqli) ideal qaz var. Bölmələrdə qazın temperaturu və təzyiği eynidir (şəkil 5.1).

İki hissədən ibarət tam sistemin entropiyasını arakəsmə olduqda (2.2) ifadəsini nəzərə almaqla

$$S_0 = S_1 + S_2 = k_0 N_1 \ln V_1 + k_0 N_2 \ln V_2 + (C_{V1} + C_{V2}) \ln T + B_1 N_1 + B_2 N_2 \quad (2.3)$$

şəkində yazıla bilər.

ab arakəsməni götürdükdə qazlar bir-birinə qarşılıqlı diffuziya edəcək, qaz qarışığı əmələ gətirəcək. Bu halda $(N_1 + N_2)$ sayda molekulalar $(V_1 + V_2)$ həcmində eyni sıxlıqla paylanaraq tarazlıq halında olacaq. Bu son halda sistemin entropiyası, yenə də (2.2) əsasında



Şəkil 5.1.

$$S = k_0 (N_1 + N_2) \ln(V_1 + V_2) + (C_{V1} + C_{V2}) \ln T + B_1 N_1 + B_2 N_2 \quad (2.4)$$

şəkində yazılır.

Arakəsmənin götürülməsi nəticəsində sistemin entropiyasının dəyişməsi

$$\Delta S = S - S_0 = k_0 N_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \quad (2.5)$$

olar. Göründüyü kimi, qazların diffuziyası nəticəsində sistem yeni hala keçir və bu keçid zamanı sistemin entropiyası artır:

$\Delta S > 0$ olur, yəni müxtəlif qazların qarşılıqlı diffuziyası dönməyən prosesdir. Bu belə də olmalıdır. Lakin (2.5)-dən görünür ki, ΔS -in ifadəsinə qazların müxtəlifliyini xarakterizə edən heç bir parametrdə daxil deyil. Onda belə çıxır ki, əgər hər iki bölmədə olan qaz eyni növ olarsa da arakəsmə qaldırıldıqda onların öz-özünə diffuziyası nəticəsində bu halda da entropiya (2.5) qədər artmalıdır. Bu isə ağılasızgəz nəticədir. Elə bu *Gibbs paradoksudur*^{*)}.

Paradoks ondadır ki, eyni növ qaz qarışdıqda da sistemin makroskopik halı dəyişmir və bu zaman entropiyada dəyişməməlidir, lakin (2.2) əmsalında hesablanan entropiya dəyişir. Xüsusi halda $V_1 = V_2$ və $N_1 = N_2 = N$ olarsa, (2.5)-dən entropiyanın dəyişməsi, qazın növünün eyni və ya müxtəlifliyindən asılı olmayaraq sabit kəmiyyət

$$\Delta S = 2R \ln 2 \quad (2.6)$$

qədər olar; $R = k_0 N$ universal qaz sabitidir.

İndi göstərək ki, statistik inteqralda $1/N!$ vuruğunu nəzərə almaqla entropiya üçün tapılmış (1.13) ifadəsini ideal qaz qarışığına tətbiq etsək Gibbs paradoksu aradan qalxar: *müxtəlif növ qazlar qarışdıqda entropiya artır, eyni növ qaz qarışığında isə entropiya dəyişmir.*

Şəkil 5.1-də arakəsmənin solunda və sağında müxtəlif növ qaz olduqda, (1.13) əsasında sistemin entropiyası

$$S_0 = S_{01} + S_{02} = k_0 N_1 \ln \left(\frac{eV_1}{N_1} \right) + k_0 N_2 \ln \left(\frac{eV_2}{N_2} \right) + (C_{v1} + C_{v2}) \ln T + B_1 N_1 + B_2 N_2, \quad (2.7)$$

^{*)} Paradosk qeyri adi, ümumi qəbul edilmiş nəticələrə zidd olan hökümlərə deyilir. Bu cür hökümlər haqqında yalnız onu demək olar ki, belə şey ola bilməz.

qarışdıqdan sonra isə entropiya

$$\begin{aligned}
 S = S_1 + S_2 = k_0 N_1 \ln \left[\left(\frac{(V_1 + V_2)e}{N_1} \right) \right] + \\
 + k_0 N_2 \ln \left[\left(\frac{(V_1 + V_2)e}{N_2} \right) \right] + (C_{v1} + C_{v2}) \ln T + \\
 + B_1 N_1 + B_2 N_2, \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

entropiyanın dəyişməsi isə

$$\begin{aligned}
 \Delta S = S - S_0 = k_0 N_1 \left[\ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1} \right) - \ln \frac{V_1}{N_1} \right] + \\
 + k_0 N_2 \left[\ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_2} \right) - \ln \frac{V_2}{N_2} \right] \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

olır. Buraya daxil olan orta mötərizələrin hər biri müsbət olduğundan

$$\Delta S > 0 \quad (2.10)$$

olur.

Tutaq ki, şəkil 5.1-dəki arakəsmənin hər tərəfində eyni növ ideal qaz var. Arakəsmə olduğu halda sistemin entropiyası, (1.13) münasibətinə əsasən,

$$\begin{aligned}
 S'_0 = k_0 N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + k_0 N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} + \\
 + (C_{v1} + C_{v2}) \ln T + B(N_1 + N_2) \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

olar. Arakəsmə götürüldükdən sonra isə $(N_1 + N_2)$ sayda eyni

növ molekullar ($V_1 + V_2$) həcmi tutur. Ona görə də, (2.13) ifadəsindən sistemin entropiyası üçün

$$S' = k_0(N_1 + N_2) \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{N_1 + N_2} + (C_{v1} + C_{v2}) \ln T + B(N_1 + N_2) \quad (2.12)$$

alırıq. Nəticədə entropiyanın dəyişməsi

$$\Delta S' = S' - S'_0 = k_0 N_1 \left[\ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - \ln \frac{V_1}{N_1} \right] + k_0 N_2 \left[\ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - \ln \frac{V_2}{N_2} \right] \quad (2.13)$$

Araşma olduqda və arakəsmə götürüldükdən sonra qazın təzyiqi və temperaturu eyni olduğundan hal tənliyi (1.9)-dan

$$\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} \quad (2.14)$$

eyniliyini alırıq.

Bu nisbətləri (2.13)-də nəzərə alsaq entropiyanın dəyişməsinin

$$\Delta S' = 0 \quad (2.15)$$

olduğunu, yeni dəyişmədiyini görürük.

Beləliklə, klassik statistikada zərrəciklərin seçilməzliyini $1/N!$ vuruğu vasitəsi ilə nəzərə alaraq statistik inteqralın korrekt hesablanması sərbəst enerjinin və entropiyanın additivlik xassəsini ödəyən (1.8) və (1.13) ifadələrini almağa və Gibbs paradoksunu aradan qaldırmağa imkan verir.

§ 5.3. Enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanması qanunu. İdeal qazların istilik tutumunun klassik nəzəriyyəsi

Bu qanunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, əgər ideal qazı təşkil edən zərrəciklərin hərəkəti klassik mexanika ilə təsvir edilirsə, yəni hərəkət klassikdirsə zərrəciyin hər sərbəstlik dərəcəsinə düşən enerjinin orta qiyməti eynidir bu qiymət temperaturla təyin olunur. Əslində bu nəticə ən sadə bir hal üçün §5.1-də alınmışdır. Orada atomar ideal qaza baxılmış və bir zərrəciyin orta enerjisi üçün, (1.16) ifadəsinə uyğun olaraq,

$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_0 T$ alınmışdır. Bu halda zərrəciyin (atomun) sərbəstlik dərəcəsinin 3 olduğunu nəzərə alsaq, hər sərbəstlik dərəcəsinə düşən enerji $\frac{E}{3N} = \frac{k_0 T}{2}$ olar.

Burada biz daha ümumi hala baxaq. Tutaq ki, V həcmi tutan N sayda molekulun hər biri $n \geq 2$ sayda atomdan ibarətdir. Fərz edək ki, molekulun bütövlükdə irəliləmə hərəkəti, onun fırlanma hərəkəti və molekul daxilində atomların bir-birinə nəzərən rəksi hərəkətləri klassik hərəkətlərdir. Belə ideal qaza Gibbs metodunu tətbiq edək, onun sərbəst enerjisini, entropiyasını, orta enerjisini və hal tənliyini tapaq.

Klassik ideal qazın tam daxili enerjisinin

$$E(q, p) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(q, p) \quad (3.1)$$

ifadəsini statistik inteqralın (IV.4.15) düsturunda yerinə yazaq:

$$Z_{KL} = \frac{(2\pi\hbar)^{-3Nn}}{N!} \left[\int e^{-\frac{\varepsilon(q,p)}{k_0 T}} dq_1 dq_2 \dots dq_{3n} dP_1 dP_2 \dots dP_{3n} \right]^N, \quad (3.2)$$

burada $\varepsilon(q, p)$ - ixtiyari bir molekulun enerjisi, n - molekulun təşkil edən atomların sayı, $3n$ - bir molekulun sərbəstlik dərəcələrinin sayı, q_1, q_2, \dots, q_{3n} - molekulun vəziyyətini təyin edən ümumiləşmiş koordinatlar, p_1, p_2, \dots, p_{3n} isə həmin koordinatlara qoşma olan impulsun komponentləridir.

Məlumdur ki, molekulun enerjisini koordinat və impulsun kvadratik forması

$$\varepsilon(q, p) = a_{ik} p_i p_k + b_{ik} q_i q_k \quad (3.3)$$

kimi yazmaq olar; burada a_{ik} və b_{ik} - sabit komponentli molekulun məxsus tenzorlardır. Onda

$$Z_{KL} = \frac{(2\pi\hbar)^{-3Nn}}{N!} \left[\int e^{-\frac{a_{ik} p_i p_k + b_{ik} q_i q_k}{k_0 T}} \times \right. \quad (3.4)$$

$$\left. \times dq_1 dq_2 \dots dq_{3n} dp_1 dp_2 \dots dp_{3n} \right]^N$$

olar. Molekulun bütövlükdə vəziyyətini təyin edən koordinatları, jye nəzərki tlyz atomların koordinatları kimi də götürmək olar. Lakin daha münasib olar ki, onları aşağıdakı kimi seçək:

$$q_1, q_2, q_3 \Rightarrow x, y, z, \varphi_3$$

molekulun kütlə mərkəzinin koordinatları,

$$q_4, q_5, q_6 \Rightarrow \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$$

molekulun kütlə mərkəzindən keçən bir-birinə perpendikulyar oxlar ətrafında fırlanma bucaqları olsun*. Yerdə qalan $(3n - 6)$

* Əgər molekulun təşkil edən atomların sayı $n = 2$ -dirsə və $n \geq 3$ zalında atomlar bir düz xətt boyunca düzülüb olsalar belə oxların, uyğun olaraq, bucaqların sayı iki olar.

sayda koordinat isə atomların bir-birinə nəzərən rəqsi hərəkətini xarakterizə edən koordinatlardır. Qeyd edək ki, bu dediklərimiz molekulada olan atomların sayı $n \geq 3$ olduqda və həmin atomlar bir düz xətt boyunca düzülmediyi hal üçün doğrudur. İkiatomlu molekullar ($n = 2$) üçün və çoxatomlu ($n \geq 3$) molekullarda atomlar bir düz xətt boyunca düzüldüyü halda fırlanma sərbəstlik dərəcələrinin sayı 3 deyil, 2 olur, ona görə də rəqsi hərəkətə düşən sərbəstlik dərəcələrinin sayı $(3n - 5)$ -dir.

Əgər heç bir xarici sahə yoxdursa, onda aydındır ki, molekulun enerjisi $\varepsilon(q, P)$ irəliləmə (x, y, z) və fırlanma $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ koordinatlarından asılı olmazlar. Ona görə də (3.4)-də olan inteqralda

$$\int dq_1 dq_2 dq_3 \Rightarrow \int dx dy dz = V \quad (3.6)$$

qazın olduğu qabın V həcmi,

$$\int q_4, q_5, q_6 \Rightarrow \int \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 = \varphi_0 \quad (3.7)$$

isə sabit φ_0 bucağını verir. Bu nəticələri (3.2)-də nəzərə alsaq,

$$Z_{KL} = \frac{(2\pi\hbar)^{-3Nn}}{N!} \left[\varphi_0 V \int e^{\frac{a_{jk} P_j P_k + b_{jk} q_j q_k}{k_0 T}} \underbrace{dq_1 dq_2 \dots dq_{3n}}_{3n-6} dp_1 dp_2 \dots dp_{3n} \right]^N$$

olar. Yeni q_i^1 və p_i^1

$$q_i = \sqrt{k_0 T} q_i^1; \quad p_i = \sqrt{k_0 T} p_i^1 \quad (3.8)$$

dəyişənlərinə keçsək, eyni zamanda temperaturdan və həcmdən asılı olmayan bütün sabitləri $A = const$ kimi işarə etsək, statistik inteqral çox sadə

$$Z_{KL} = A(VT^{\ell/2})^N \quad (3.9)$$

şəklinə düşər. Burada ikiatomlu ($n = 2$) və çoxatomlu ($n \geq 3$) xətti molekullar üçün

$$\ell = 6n - 5 \quad (3.10)$$

çoxatomlu ($n \geq 3$) qeyri-xətti (atomları bir düz xətt boyunca düzülən) molekullar üçün

$$\ell = 6n - 6 \quad (3.11)$$

Statistik inteqralın (3.9) ifadəsini $F = -k_0 T \ln Z_{KL}$ münasibətində nəzərə alsaq, sərbəst enerji üçün

$$F = -k_0 T \ln A - k_0 N T \ln V - k_0 N T \frac{\ell}{2} \ln T \quad (3.12)$$

alırıq. Buradan ideal qazın $P = -(\partial F / \partial V)_T$ hal tənliyini

$$P = \frac{k_0 N T}{V} \quad (3.13)$$

və $S = -(\partial F / \partial T)_V$ entropiyasını

$$S = k_0 \ln A + k_0 N \ln V + \frac{\ell}{2} k_0 N \ln T + \frac{\ell}{2} k_0 N \quad (3.14)$$

tapa bilərik.

Tam enerji $E = F + TS$ isə sadə

$$E = \frac{\ell}{2} k_0 N T \quad (3.15)$$

şəkilində alınır.

Buradan iki nəticə çıxarmaq olar: birincisi, (3.13)-dən görünür ki, ideal qazın təzyiqi (termik hal tənliyi) qazı təşkil edən molekulların mürekkəbliyi və onların quruluşundan (ℓ -dən asılı olmayıb, molekulların sayı ilə təyin olunur; ikincisi, (3.15)-dən çıxır ki, ideal qazın orta enerjisi (kalorik hal tənliyi) qazın həcmindən asılı deyil, yalnız temperatur və molekulların mürekkəbliyindən və onların quruluşundan (ℓ -dən) asılıdır.

Enerjinin (3.15) ifadəsini

$$\frac{E}{N\ell} = \frac{k_0 T}{2} \quad (3.16)$$

şəklində yaza bilərik. Buradan enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanması qanunu alınır: *ideal qazı təşkil edən molekulların bütün hərəkət növlərinin (irəliləmə, fırlanma və rəqsi) hamısı klassikdirsə, onda sərbəstlik dərəcəsi ilə əlaqədar olan l -ədəsinin hər qiymətinə $k_0 T / 2$ qədər enerji düşür.*

İndi isə (3.10) və (3.11)-lə təyin olunan ℓ -ədəsinin molekulun sərbəstlik dərəcələri arasındakı əlaqəni yazaq:

$$\ell = \ell_i + \ell_f + 2\ell_r \quad (3.17)$$

burada ℓ_i - irəliləmə, ℓ_f - fırlanma və ℓ_r - rəqsi sərbəstlik dərəcələrinin sayıdır.

Atomar ($n=1$) qaz üçün üçün $\ell_f = \ell_r = 0$; $\ell = \ell_i = 3$.

İkiatomlu ($n=2$) molekulu üçün (3.10)-dan $\ell = 7$. Bu ədəd sərbəstlik dərəcələri arasında belə bölünür:

$$\ell_i = 3; \quad \ell_f = 2; \quad \ell_r = 1 \quad (3.18)$$

Çoxatomlu ($n \geq 3$) xətti molekul üçün (3.10)-dan

$\ell = 6n - 5$. Bu cür molekulardan sərbəstlik dərəcələri:

$$\ell_i = 3; \quad \ell_f = 2; \quad \ell_r = 3n - 5; \quad n \geq 2 \quad (3.19)$$

Çoxatomlu ($n \geq 3$) qeyri-xətti molekul üçün (3.11)-dən $\ell = 6n - 6$. Bu halda sərbəstlik dərəcəsi

$$\ell_i = 3; \quad \ell_f = 3; \quad \ell_r = 3n - 6; \quad n \geq 3 \quad (3.20)$$

Sonda bir məsələni qeyd edək. Nə üçün irəliləmə və fırlanmadan fərqli olaraq (3.17)-də ℓ -ədəsinə rəqsi sərbəstlik dərəcəsinin iki misli daxil olur. Bu onunla əlaqədardır ki, xarici sahə olmadıqda molekulun irəliləmə və fırlanma hərəkət enerjilərinə koordinat daxil olmur, rəqsi hərəkət enerjisində isə həm impuls, həm də koordinat daxil olur. Başqa sözlə, rəqsi hərəkət enerjisi kinetik və potensial enerjilərin cəmindən ibarətdir.

İstilik tutumunun klassik nəzəriyyəsi. Klassik ideal qazın enerjisi üçün yuxarıda alınmış (3.15) ifadəsi istilik tutumunu tezəcə hesablamağa imkan verir. İzoxorik istilik tutumu, $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ (3.15)-dən istifadə etsək, çox sadə şəkil alır.

$$C_V = \frac{\ell}{2} k_0 N = \frac{\ell}{2} R \quad (3.21)$$

Buradan görünür ki, klassik nəzəriyyəyə görə, istilik tutumu temperaturdan asılı deyil, yalnız molekulun mürəkkəbliyin dərəcəsi və quruluşu (ℓ -ədədi) ilə təyin olunur.

1. Atomar ($n = 1$) qaz üçün $\ell = \ell_i = 3$ və $C_V = \frac{3}{2} R$.

2. İkiatomlu ($n = 2$) və çoxatomlu ($n > 2$) xətti molekulardan ibarət ideal qazın istilik tutumu

$$C_V = \frac{6n - 5}{2} R; \quad n \geq 2 \quad (3.22)$$

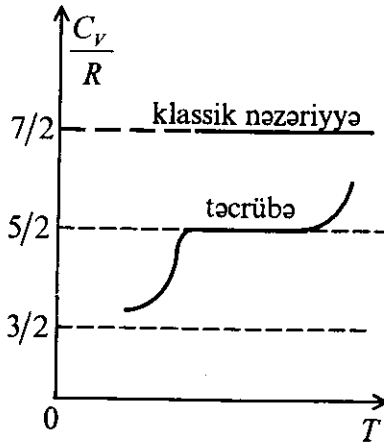
3. Çoxsaylı atomdan ($n > 2$) təşkil olunmuş *qeyri-xətti molekulardan* ibarət ideal qazın istilik tutumu isə

$$C_V = \frac{6n-6}{2} R; \quad n > 2 \quad (3.23)$$

Xüsusi halda (3.22)-dən ikiatomlu molekulardan ibarət ideal qazın istilik tutumu

$$C_V = \frac{7}{2} R$$

olar. Təcrübədən isə alınır ki, ikiatomlu qazın istilik tutumu yalnız otaq temperaturunu oblastında sabitdir, lakin sabitin qiyməti yalnız $5/2 R$ -dir, həm də temperatur artdıqca C_V artır, T azaldıqca C_V azalır (şəkil 5.2). Məsələn, otaq temperaturunda H_2 üçün $C_V/R = 2,45$, N_2 üçün $C_V/R = 2,51$, O_2 üçün $C_V/R = 2,51$, CO üçün $C_V/R = 2,52$ və NO üçün $C_V/R = 2,64$. Bu uyğunsuzluq yalnız istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsində aradan qaldırılır (bax §5.4).



şəkil 5.2

Sonda klassik nəzəriyyəyə görə, istilik tutumlarının nisbətini təyin edək. Məlumdur ki, istilik tutumlarının $C_p - C_v$ fərqi ideal qazın hal tənliyi ilə təyin olunur. Hal tənliyi isə onu təşkil edən molekulaların mürəkkəbliyindən asılı olmayıb, yalnız molekulaların konsentrasiyası ilə təyin olunduğundan ixtiyari mürəkkəbliyə malik molekulardan ibarət qaz üçün $C_p - C_v = R$ olar. Bu münasibətdən və C_v -nin (3.22) və (3.23) ifadələrindən C_p/C_v nisbəti üçün aşağıdakı qiymətləri alırıq:

$$1. n = 1 \text{ halında } \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = \frac{5}{3} \quad (3.24)$$

2. $n = 2$ və çoxatomlu ($n > 2$) xətti molekullar halında

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = 1 + \frac{2}{6n-5} = \frac{6n-3}{6n-5} \quad ; \quad n \geq 2 \quad (3.25)$$

3. Çoxatomlu ($n > 2$) qeyri - xətti molekullar halında

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = 1 + \frac{2}{6n-6} = \frac{3n-3}{3n-3} \quad ; \quad n > 2 \quad (3.26)$$

Göründüyü kimi molekulu təşkil edən atomların sayı artdıqca C_p/C_v nisbəti vahidə yaxınlaşır $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{C_p}{C_v} = 1$, baxmayaraq ki, n -dən asılı olmayaraq həmişə $C_p - C_v = R$ -dir. Bu, ona görə belədir ki, $C_p - C_v$ fərqi hal tənliyi ilə təyin olunur. Hal tənliyin (3.13) şəkli isə molekulun mürəkkəbliyindən asılı deyil.

§ 5.4. İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi. Fırlanma və rəqsi hərəkətlərin kvantlanması

Bundan əvvəlki paragrafda ikiatomlu molekuldan ibarət ideal qazın istilik tutumunun klassik nəzəriyyəsi ilə təcrübə nəticə arasında çox güclü keyfiyyət fərqi olduğunu gördük (Şəkil 5.2). Bu fərğin əsl səbəbi klassik nəzəriyyənin əsasında duran, molekulun bütün hərəkətlərinin (irəliləmə, fırlanma və rəqsi) hamısının klassik hərəkət olması haqqında olan fərziyyənin həqiqətə uyğun olmamasıdır.

Burada biz daha ümumi hala baxaq. Fərz edək ki, molekulun bütün hərəkətləri kvant təbiətlidir, yəni həmin hərəkətlərə uyğun olan enerji spektri kvantlanmışdır. Göstərəcəyik ki, bütün sonlu temperaturlarda molekulun irəliləmə hərəkətinin kvantlanması yoxdur, yəni irəliləməyə klassik hərəkət kimi baxmaq olar, lakin fırlanma və molekul daxili rəqsi hərəkətlərinin kvantlanmasının nəzərə alınması istilik tutumunun nəzəriyyəsi üçün çox vacibdir.

Tutaq ki, hər biri ixtiyari sayda atomlardan (xüsusi halda 2 atomdan) təşkil olunmuş N sayda molekuldan ibarət ideal qaz V həcminə malikdir. İdeal qazın tam enerjisi

$$E_{n'} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_k^i, \quad (4.1)$$

burada ε_k^i - nömrəsi i olan molekulun enerjisi, k - bir molekulun halını təyin edən kvant ədədləri, n' - bütövlükdə qazın mikrohalını təyin edən kvant ədədlərinin məcmusudur. Molekulun irəliləmə, fırlanma və rəqsi hərəkətləri bir-birindən asılı olmayan hərəkətlər olduğundan, ixtiyari molekulun enerjisi

$$\varepsilon_k = \varepsilon_i + \varepsilon_f + \varepsilon_r \quad (4.2)$$

şəklində yazıla bilər; burada ε_i - irəliləmə, ε_f - fırlanma və

ε_r - rəqsi hərəkətlərə uyğun enerjidir. Bu hərəkətlərin hər birinin kvantlanmış olduğu və uyğun kvant ədədləri ilə təyin olunduğu fərz edilir. Onların açıq şəklini bir qədər sonra göstəricəyik.

İdeal qazın statistik cəmi

$$Z = \sum_{n'} e^{-\frac{E_{n'}}{k_0 T}} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_0 T}} \right)^N \quad (4.3)$$

şəklində yazıla bilər. Buraya daxil olan $1/N!$ vuruğu müxtəlif kvant hallarında olan iki molekul yerlərini dəyişdikdə qazın bütövlükdə halının dəyişmədiyini, yəni molekulların identik olduğunu nəzərə alır (bax §4.4 və §5.1).

Molekulun enerjisinin (4.2) ifadəsini (4.3)-də nəzərə alsaq

$$Z = \frac{1}{N!} (z_i \cdot z_f \cdot z_r)^N \quad (4.4)$$

olar. Harada ki,

$$z_i = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_0 T}}, \quad (4.5)$$

$$z_f = \sum e^{-\frac{\varepsilon_f}{k_0 T}}, \quad (4.6)$$

$$z_r = \sum e^{-\frac{\varepsilon_r}{k_0 T}} \quad (4.7)$$

ixtiyari molekulun hərəkətlərinə uyğun statistik cəmlərdir.

Qeyd edək ki, bu ifadələrdə cəmləmə, uyğun olaraq molekulun irəliləmə, fırlanma və rəqsi hərəkətlərini təyin edən kvant ədədləri üzrə aparılır.

§5.1 - dən $\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e}$ olduğunu yada salmaq və (4.4)-

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

dən istifadə etsək ideal qazın sərbəst enerjisi $F = -k_0 T \ln Z$ üçün

$$F = -k_0 T N \left[\ln \left(\frac{e}{N} z_i \right) + \ln z_f + \ln z_r \right] \quad (4.8)$$

alarlıq. Onda qazın entropiyası, $S = -(\partial F / \partial T)_V$ ifadəsindən və (4.8)-dən

$$S = k_0 N \left[\ln \left(\frac{e}{N} z_i \right) + \ln z_f + \ln z_r \right] + k_0 N T \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln z_i + \ln z_f + \ln z_r \right] \quad (4.9)$$

olar. Qazın orta enerjisi $E = F + T S$ isə

$$E = k_0 N T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln z_i + \ln z_f + \ln z_r \right] \quad (4.10)$$

və ya

$$E = E_i + E_f + E_r \quad (4.11)$$

şəklinə düşər. Burada

$$E_i = k_0 N T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_i, \quad (4.12)$$

$$E_f = k_0 N T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_f, \quad (4.13)$$

$$E_r = k_0 N T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln z_r. \quad (4.14)$$

Enerjinin (4.10) ifadəsinə uyğun olaraq ideal qazın izoxorik istilik tutumu $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ üç həddən ibarət olar:

$$C_V = C_V^i + C_V^f + C_V^r \quad (4.11a)$$

Göründüyü kimi, bütün məsələlərin həlli bir molekula aid statistik cəmlərin z_i, z_f, z_r -in hesablanmasına gətirilir. İndi isə həmin cəmləri ayrı-ayrı hərəkət növləri üçün hesablayaq.

İrəliləmə hərəkəti. Fərz edək ki, hər tərəfinin ölçüsü L , həcmi $V = L^3$ olan kubda N sayda molekul var. Molekulun irəliləmə hərəkətini nəzərə almaqdan ötrü onun mürəkkəbliyinin (neçə atomdan ibarət olmasının) və quruluşunun əhəmiyyəti yoxdur, ona görə ki, irəliləmə hərəkəti zamanı molekula kütləsi gətirilmiş kütləyə bərabər olan və kütlə mərkəzində yerləşən maddi nöqtə kimi baxılır. Məlumdur ki, kütləsi m olan maddi nöqtənin həcmi $V = L^3$ olan qabdakı hərəkətinin, kvant mexanikasına görə enerjisi

$$\varepsilon_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad \dagger \quad (4.15)$$

ifadəsi ilə verilir, burada $n_i = 1, 2, 3, \dots$ -kvant ədədləridir.

İrəliləmə hərəkətini xarakterizə edən statistik cəmin açıq şəklini tapmaqdan ötrü (4.15)-i (4.5)-də yerinə yazaq:

$$z_i = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2 k_0 T} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} \quad \dagger \quad (4.16)$$

İrəliləmə hərəkəti üçün *xarakteristik temperaturu*

$$T_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m k_0 L^2} \quad \dagger \quad (4.17)$$

ilə işarə edək və (4.16) cəmini

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

$$z_i = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 T_i}{T}} \right)^3 \quad (4.18)$$

şəklində yazaq. Temperaturun istənilən qiymətində (4.18) cəminin analitik şəkli məlum olmadığından iki limit halına baxaq.

Aşağı temperaturlar: $T \ll T_i$. Bu halda (4.18) cəmində birinci iki hədlə kifayətlənmək olar. Onda

$$z_i = e^{-\frac{3T_i}{T}} \left(1 + 3e^{-\frac{3T_i}{T}} \right); \quad T \ll T_i \quad (4.19)$$

olar. Bu ifadəni (4.12)-də istifadə etsək irəliləmə hərəkətinə uyğun olan enerjinin orta qiyməti üçün

$$E_i = E_0 + 3E_0 e^{-\frac{3T_i}{T}}; \quad T \ll T_i \quad (4.20)$$

alırıq, burada

$$E_0 = 3k_0 N T_i = \frac{3\pi^2 \hbar^2 N}{2m L^2} \quad (4.21)$$

ideal qazın sıfırıncı enerjisidir, yəni bütün molekulların əsas kvant halındakı ($n_1 = n_2 = n_3 = 1$) enerjilərinin cəmidir.

Bu halda (4.20)-dən istifadə etsək irəliləmə istilik tutumu üçün

$$C_V^i = 27k_0 N \left(\frac{T_i}{T} \right)^2 e^{-\frac{3T_i}{T}}; \quad T \ll T_i \quad (4.22)$$

alınar.

Yüksək temperaturlar: $T \gg T_i$. Bu şərti ödəyən temperatur oblastında molekulun irəliləmə hərəkət enerji spektrində

diskretliyi nəzərə almamaq olar, yəni hərəkəti klassik hesab etmək olar. Klassiklik şərtinin açıq şəklini, (4.17)-dən istifadə edərək

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \ll k_0 T \quad \text{və ya} \quad \lambda \ll L \quad (4.23)$$

formasında yazıla bilər, burada $\lambda = h/\sqrt{2mk_0T}$ de-Broyl dalğasının uzunluğudur. Aydın ki, (4.23) şərti irəliləmə hərəkəti üçün enerji spektrində diskretliyin (iki qonşu enerji səviyyələrin arasındakı fərq) istilik hərəkət enerjisindən (k_0T -dən) çox-çox az olması şərtidir. Eyni zamanda hərəkətin klassik olması şərtini belə də ifadə etmək olar: hərəkətin klassik olması üçün hərəkət edən zərrəciyin de-Broyl dalğasının uzunluğu hərəkətin baş verdiyi fəzanın ölçülərindən az olmalıdır.

Qeyd edək ki, hərəkətin klassik olması (4.23) şərtini

$$mvL \gg h \quad \text{və ya} \quad S_i \gg h \quad (4.23a)$$

şəklində də yazmaq olar, yəni hərəkətin klassik olması üçün hərəkətin təsiri $S_i = mvL$ Plank sabiti h -dan çox böyük olmalıdır. (4.23a) şərtini almaq üçün $k_0T \approx mv^2$ qəbul edilmişdir. Aydın ki, hərəkətin, (4.23) və (4.23a)-da göstərilən klassik olması şərtlərinin hər üçü ekvivalent şərtlərdir.

Statistik cəmin (4.18) ifadəsinə daxil olan cəmi

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 T_i}{T}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n^2 T_i}{T}} - 1 \quad (4.24)$$

şəklində yazıla bilər. Yüksək temperatur oblastunda ($T \gg T_i$) bu cəmin hədləri bir-birindən az fərqləndiyindən, onun

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

hesablanması üçün Eyllerin cəmləmə

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(n) dn + \frac{1}{2} [f(0) + f(\infty)] + \frac{1}{12} [f'(\infty) - f'(0)] - \dots \quad (4.25)$$

düsturundan istifadə etmək olar (Б.Н.Смирнов. Курс высшей математики, т. III, часть 2, М. 1974, §76, с. 291). Burada fərz olunur ki, $f(n)$ funksiyası $(0, \infty)$ intervalında inteqrallandır və onun bütün törəmələri $n \rightarrow 0$ və $n \rightarrow \infty$ -da sonlu qiymət alır.

Bizim halda $f(n) = e^{-n^2 T_i / T}$. Bunu və

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{n^2 T_i}{T}} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{T_i}} \quad (4.26)$$

olduğunu (4.25)-də nəzərə alsaq, onda

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 T_i}{T}} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\pi T}{T_i} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (4.27)$$

olar. Bu ifadələri (4.18)-də yerinə yazsaq statistik cəm üçün.

$$z_i = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi T}{T_i} \right)^{3/2} \left[1 - 3 \left(\frac{T_i}{\pi T} \right)^{1/2} \right]; \quad T \gg T_i \quad (4.28)$$

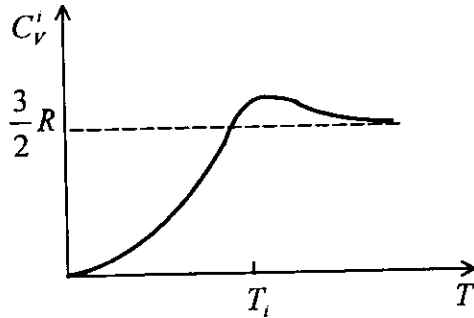
alırıq. Buradan və (4.12)-dən yüksək temperatur ($T \gg T_i$) oblastında irəliləmə hərəkətin orta enerjisi

$$E_i = \frac{3}{2} k_0 N T \left[1 + \left(\frac{T_i}{\pi T} \right)^{1/2} \right]; \quad T \gg T_i \quad (4.29)$$

və bu hərəkətə uyğun istilik tutumu isə

$$C'_v = \frac{3}{2} k_0 N \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{T_i}{\pi T} \right)^{1/2} \right]; \quad T \gg T_i \quad (4.30)$$

olar. Axırncı ifadələrdəki orta mötərizədə olan ikinci həddlər irəliləmə hərəkətin kvantlanması orta enerjiyə və istilik tutumuna verdiyi əlavədir. Göründüyü kimi, bu əlavə istilik tutumunun klassik qiymətini bir qədər artırır. Buradan və aşağı temperaturlarda ($T \ll T_i$), (4.22)-dən göründüyü kimi, C'_v -nin eksponensial olaraq sıfıra yaxınlaşdığından çıxır ki, istilik tutumunun temperatur asılılığı şəkil 5.3-də göstərilən kimi, yeni C'_v kiçik maksimuma malik olmalıdır.



Şəkil 5.3.

Çox yüksək temperaturlarda ($T \rightarrow \infty$) nəticələr aşağıdakılardır:

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

$$z_i = \frac{1}{8} \left(\frac{\pi T}{T_i} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{mk_0 T}{2\pi} \right)^{3/2}; \quad (4.31)$$

$$E_i = \frac{3}{2} k_0 N T, \quad C_V = \frac{3}{2} k_0 N$$

Burada $V = L^3$ qazın həcmidir.

Fırlanma hərəkəti. Aralarındakı məsafə sabit r olan kütlələri m_1 və m_2 olan atomlardan təşkil olunmuş N sayda ikiatomlu molekulardan ibarət ideal qaza baxaq. Molekulun hər birini fırlanma hərəkəti baxımından rotator hesab etmək olar.

Kvan mexanikasından rotatorun enerjisinin

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (4.35)$$

olduğu məlumdur; burada $l = 0, 1, 2, \dots$ fırlanma kvant ədədi, $I = mr^2$ molekulun ətalet momenti, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ molekulun gətirilmiş kütləsidir.

Fırlanma hərəkətinə uyğun olan enerjinin orta qiyməti (4.13)-lə təyin olunur. Bunun üçün (4.6)-ilə verilən statistik cəmi hesablamaq tələb olunur.

Məlumdur ki, (4.35) enerji səviyyələri $(2l+1)$ qat cırlaşmışdır. Bu faktı nəzərə almaqla, (4.35) ifadəsini (4.6)-da yerinə yazsaq, fırlanmaya uyğun olan statistik cəm

$$z_f = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2Ik_0 T} l(l+1)} \quad (4.36)$$

olar. *Fırlanma hərəkəti üçün xarakteristik*

$$T_f = \frac{\hbar^2}{2k_0 I} \quad (4.37)$$

temperaturunu daxil etsək (4.36)

$$z_f = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{T_f l(l+1)}{T}} \quad (4.38)$$

şəklinə düşər.

Temperaturun ixtiyari qiyməti üçün, yəni ümumi halda (4.38) cəmi hesablamaq və hər-hansı bir analitik funksiya almaq mümkün olmadığından xüsusi hallara baxaq.

Aşağı temperaturlar: $T \ll T_f$. Bu halda (4.38) cəminin hədləri çox sürətlə azaldığından birinci iki hədlə kifayətlənmək olar:

$$z_f \approx 1 + 3e^{-2T_f/T} \quad (4.39)$$

Bu ifadəni (4.13)-də nəzərə alsaq, orta enerji

$$E_f = 6k_0NT_f e^{-2T_f/T} \quad (4.40)$$

istilik tutumu isə

$$C_V^f = 12k_0N \left(\frac{T_f}{T} \right)^2 e^{-2T_f/T} ; T \ll T_f \quad (4.41)$$

olar. Göründüyü kimi, temperatur aşağı düşdükdə fırlanma istilik tutumu eksponensial olaraq azalaraq sıfıra yaxınlaşır.

Yüksək temperaturlar: $T \gg T_f$. Temperaturun bu oblastında rotatorun enerji spektri (4.35)-də diskretliyi nəzərə almamaq olar, yəni hərəkəti klassik hesab etmək olar. Klassiklik şərtini aşağıdakı müxtəlif formalarda yazıb bilərik:

$$T \gg T_f ; k_0T \gg \frac{\hbar^2}{2mr^2} ; \lambda \ll r ; S_f \gg \hbar \quad (4.42)$$

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

burada $\lambda = \hbar / \sqrt{2mk_0T}$ - de-Broyl dalğasının uzunluğu, $S_f = mvr$ - fırlanma hərəkətin təsiri, v - fırlanmanın xətti sürətidir.

Baxdığımız halda (4.38) cəmini hesablamaq üçün Eyler düsturu (4.25)-dən istifadə etsək və

$$\int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_f l(l+1)}{T}} dl = \int_0^{\infty} e^{-\frac{T_f x}{T}} dx = \frac{T}{T_f} \quad (4.43)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$z_f = \frac{T}{T_f} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{T_f}{T} + \frac{1}{12} \left(\frac{T_f}{T} \right)^2 \right]; \quad T \gg T_f \quad (4.44)$$

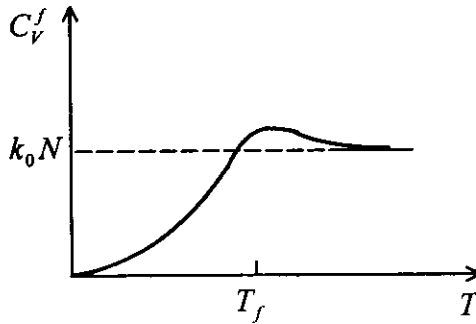
olar. Bu ifadəni (4.13)-də istifadə etsək fırlanma hərəkətin orta enerjisini

$$E_f = k_0 NT \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_f}{T} \right)^2 \right]; \quad T \gg T_f \quad (4.45)$$

və istilik tutumunu

$$C_v^f = k_0 N \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{T_f}{T} \right)^2 \right]; \quad T \gg T_f \quad (4.46)$$

alarıq. İstilik tutumunun aşağı temperaturlar ($T \ll T_f$) üçün (4.41) və yüksək temperaturlar ($T \gg T_f$) üçün (4.46) ifadələrinə əsasən $C_v^f(T)$ funksiyasının sxematik asılılığı şəkil 5.4-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, $C_v^f(T)$ funksiyası maksimuma malikdir.



Şəkil 5.4.

Temperatur sonsuz olan halda ($T \rightarrow \infty$) (4.45) və (4.46)-dan enerjinin $E_f = k_0 NT$ və istilik tutumunun $C_V^f = k_0 N$ məlum klassik ifadələri alınar. Göstərilən ifadələrdəki, orta mötərizələrdə olan ikinci hədd fırlanma hərəkətinin kvantlanması verdiyi əlavədir. İstilik tutumu üçün həmin əlavə, (4.46)-dan görüldüyü kimi, müsbətdir.

Rəqsi hərəkət. İki atomdan ibarət molekulda atomlar bir-birinə nəzərən rəqs edir. Ona görə də molekulaya xətti harmonik ossilyator kimi baxmaq olar. Kvant mexanikəsindən məlumdur ki, belə ossilyatorun enerjisi

$$\varepsilon_r = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.47)$$

kimidir, burada ω - rəqsin dairəvi tezliyi, $n = 0, 1, 2, \dots$ - ossilyator kvant ədədidir.

Beləliklə, ikeatomlu molekulardan təşkil olunmuş ideal qaza N sayda bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan, ω tezlikli harmonik ossilyatorlardan ibarət qaz kimi baxa bilərik. Bu qazın orta enerjisi və istilik tutumunu hesablayaq. Bundan ötrü

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

(4.47)-ni (4.7)-də yerinə yazaraq və n kvant ədədinə görə cəmləyək. Nəticədə rəqsi statistik cəm üçün

$$z_r = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_0T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_0T}}} = \left[2sh \frac{\hbar\omega}{2k_0T} \right]^{-1} \quad (4.47a)$$

alırıq. z_r -in ifadəsini (4.14)-də nəzərə alsaq, rəqsi hərəkətin orta enerjisini

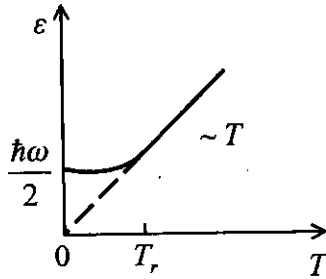
$$E_r = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1} = N\varepsilon(\omega, T) \quad (4.48)$$

şəklində tapırıq. Buradan bir ossilyatorun orta enerjisi $\varepsilon(\omega, T) = E_r/N$ üçün

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0T}} - 1} \quad (4.49)$$

ifadəsini alırıq. Burada $\varepsilon_0 = \hbar\omega/2$ ossilyatorun $T \rightarrow 0$ halındakı enerjisi, yəni sıfırıncı enerjisidir. $k_0T \gg \hbar\omega$ şərtini ödəyən yüksək temperatur oblastında (4.49)-dan məlum klassik nəticə $\varepsilon(T) \approx k_0T$ alınır (şəkil 5.5).

Qeyd edək ki, ossilyatorun sıfırıncı enerjiyə malik olması və onun enerjisinin tezlikdən asılı olması təmiz kvant effektidir. Rəqsi istilik tutumu $C'_v = (\partial E_r / \partial T)$, (4.48)-dən istifadə etsək,



Şəkil 5.5.

$$C_V^r = k_0 N \left(\frac{\hbar\omega}{k_0 T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_0 T}} - 1 \right)^2} \quad (4.50)$$

şəklinə düşür. Rəqsi hərəkət üçün xarakteristik

$$T_r = \frac{\hbar\omega}{k_0} \quad (4.51)$$

temperaturu daxil etsək istilik tutumu

$$C_V^r = k_0 N \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_r}{T}}}{\left(e^{\frac{T_r}{T}} - 1 \right)^2} \quad (4.52)$$

olar. İstilik tutumunun bu ifadəsi temperaturun istənilən qiyməti üçün doğrudur. Burada limit hallarına baxaq.

Aşağı temperaturlar: $T \ll T_r$. Bu limit halında (4.52)-nin məxrəcində $\exp(T_r/T) \gg 1$ həddinə nisbətən vahidi atsaq

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

$$C_V^r \approx k_0 N \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_r}{T}}; \quad T \ll T_r \quad (4.53)$$

olar, yəni istilik tutumu temperaturdan eksponensial asılı olur və $T \rightarrow 0$ -da sıfıra yaxınlaşır.

Yüksək temperaturlar: $T \gg T_r$. Bu şərti ödəyən temperatur və tezlik oblastında rəqsi hərəkət kvaziklassik olur. Həmin şərt, (4.51)-dən istifadə etsək

$$\hbar\omega \ll k_0 T \quad (4.54)$$

şəklində yazıla bilər: ossilyatorun enerji spektrindəki diskretlik (iki səviyyə arasındakı məsafə) istilik hərəkət enerjisindən çox-çox kiçik olmalıdır.

Əgər ossilyatorun klassik tənliyini $y = y_{\max} \cos \omega t$, xətti sürətini $v = \dot{y}$ kimi və $k_0 T \approx mv^2$ kimi qəbul etsək, kvazi-klassik şərti (4.54) aşağıdakı ekvivalent şəkillərdə yazıla bilər:

$$\frac{\hbar}{mv} \ll y \quad \text{və ya} \quad \lambda \ll y; \quad \hbar \ll mvy \quad \text{və ya} \quad S_r \gg \hbar \quad (4.55)$$

burada $S_r = mvy$ hərəkətin təsiri, $\lambda = \hbar/mv$ - de-Broyl dalğasının uzunluğudur.

Yüksək temperatur oblastına baxmaqdan əvvəl $x = T_r/T$ işarə edək və istilik tutumunun (4.52) ifadəsini

$$C_V^r = k_0 N x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.56)$$

şəklində yazmaq. Yüksək temperatur oblastında $x \ll 1$ olduğunu nəzərə alaraq e^x eksponentini sıraya ayırmaq. Sürət və məxrəcdə x^2 qədər hədləri saxlasaq

$$C_V^r = k_0 N \varphi(x) \quad (4.57)$$

kimi yazıla bilər, burada

$$\varphi(x) = \frac{1 + x + x^2/2}{(1 + x/2 + x^2/6)^2} \quad (4.58)$$

$\varphi(x)$ funksiyasını $x = 0$ nöqtəsi ətrafında x -in üstlərinə görə sıraya ayıraq:

$$\varphi(x) = \varphi(0) + \varphi'(0)x + \varphi''(0)\frac{x^2}{2} + \dots \quad (4.59)$$

Göstərmək olar ki, $\varphi'(0) = 0$; $\varphi''(0) = -1/6$. Onda

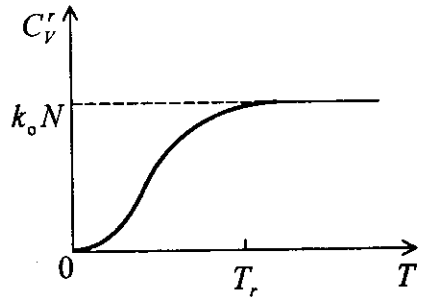
$\varphi(x) = 1 - \frac{1}{12}x^2$ olar. Nəticədə $x = T_r/T \ll 1$ limit halında

$$C_V^r = k_0 N \left[1 - \frac{1}{12} \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 \right]; \quad T \gg T_r \quad (4.60)$$

alırıq.

Burada $C_V^r = k_0 N$ - klassik nəticə, $-\frac{k_0 N}{12} \left(\frac{T_r}{T} \right)^2$ isə

kvantlanmanın istilik tutumuna verdiyi əlavədir. Göründüyü kimi, bu əlavə, fırlanma istilik tutumundan fərqli olaraq, mənfidir. C_V^r -in temperatur asılılığı sxematik olaraq şəkil 5.6-də göstərilmişdir.



Şəkil 5.6.

Sonda bir məsələni qeyd edək.

Yuxarıda biz fərz etmişdik ki, molekulun iştirak etdiyi hərəkətlər bir-birinə təsir etmirlər, yəni onların hər biri müstəqildir. Ona görə də tam istilik tutumu üçün additiv (4.15) düsturunu yazmaq olar.

Bu fərziyyə, məsələn, fırlanma və rəqsi hərəkətlərin qarşılıqlı təsiri halında yalnız o zaman düzgündür ki, rəqsi hərəkət harmonik olsun. Anharmonik rəqs halında atomlar arasındakı orta məsafə dəyişir, bu da ətalət momenti $I = mr^2$ -ni dəyişdirir, bununla da fırlanma hərəkətinin parametrləri dəyişir.

Yekun istilik tutumu. Biz indiyə qədər ikiatomlu molekulun iştirak etdiyi hərəkətlərin hər üçünə ayrılıqda baxdıq və onlarla əlaqədar istilik tutumlarının müxtəlif intervallarındakı temperatur asılılıqlarını araşdırdıq. İndi isə ikiatomlu molekulardan ibarət ideal qazın yekun istilik tutumunu geniş temperatur oblastında təhlil edək. İkiatomlu molekulardan ibarət ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsini yuxarıda şərh edərkən biz hər bir hərəkət (irəliləmə, fırlanma və rəqsi) üçün xarakteristik T_i, T_f, T_r temperaturlarını daxil etdik. Həmin temperaturları (4.17), (4.37) və (4.51) ifadələrinə uyğun olaraq qiymətləndirək.

Molekulun getirilmiş kütləsini $m = 10^{-24} q$, qazın olduğu qabın ölçüsünü $L = 0,1 sm$ qəbul etsək,

$$T_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mk_0 L^2} \sim 10^{-12} K \quad (4.61)$$

tərtibində molekul^u atomlar arasındakı məsafəni $r = 10^{-8} sm$, $m = 10^{-24} q$ götürsək,

$$T_f = \frac{\hbar^2}{2mk_0 r^2} \sim 50 K \quad (4.62)$$

tərtibində, molekul daxilində bir-birinə rəqsi hərəkətinin dairəvi tezliyini $\omega \approx 10^{14} \text{ san}^{-1}$ (infraqırmızı oblast) olduğunu fərz etsək,

$$T_r = \frac{\hbar \omega}{k_0} \sim 10^3 \text{ K} \quad (4.63)$$

tərtibində olar. Göstərilənlərdən başqa, qazın halını xarakterizə edən daha iki temperatur var: bunlardan biri kondensasiya (mayeləşmə) temperaturu T_k , digəri isə disosiasiya (molekulun atomlara parçalanması) temperaturu T_d -dur.

Qeyd edək ki, ikiatomlu ideal qazın istilik tutumunun bu paraqrafda şəhr edilmiş nəzəriyyəsi, yalnız $T_k < T < T_d$ temperatur intervalı üçün doğrudur.

Məlum üç ikiatomlu qazın xarakteristik temperaturları cədvəl 1-də göstərilmişdir. Bu cədvəldə olmayan T_i temperaturu, (4.61)-dən göründüyü kimi, sıfırdır. Buradan çıxır ki, kondensasiya temperaturlarından yüksək temperaturlarda, yəni qaz fazasında molekulaların irəliləmə hərəkəti həmişə klassik hərəkətdir və qazın həmin hərəkətə uyğun istilik tutumu

$$C_V^i = \frac{3}{2} k_0 N \text{ -dir.}$$

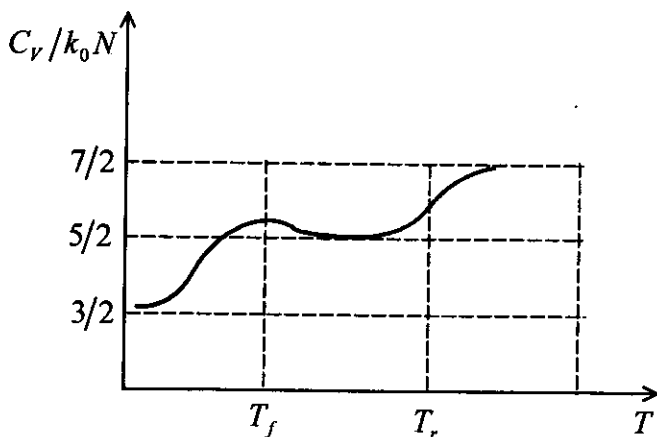
Cədvəl 1

	H_2	O_2	N_2
T_k, K	20	90,2	77,5
T_f, K	85,4	2,1	2,9
T_r, K	$6,1 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$
T_d, K	$5,2 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^4$

§5.4] İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

Qazın temperaturu artaraq T_f yaxınlaşdıqca molekulun fırlanma hərəkəti oyanır, beləliklə də istilik tutumu artır. Temperatur $T \gg T_f$ olduqda fırlanma hərəkəti klassik olur və qazın yekun istilik tutumu belə temperaturlarda $5/2 k_0 N$ olur. Temperatur $T_f < T < T_r$ olduqda rəqsi hərəkət oyanmağa başlayır, ona görə də C_v artır. Temperaturun $T_d > T \gg T_r$ oblastında rəqsi hərəkət də klassik olur və yekun tutumu $C_v = C_v^i + C_v^f + C_v^r = 7/2 k_0 N$ limit qiymətinə çatır. Yekun istilik tutumunun temperaturdan asılılığı sxematik olaraq şəkil 5.7-də göstərilmişdir. Bu şəkildən və cədvəl 1-dən görünür ki, fırlanma hərəkəti hesabına istilik tutumunun dəyişməsinə təcrübi olaraq nümayiş etdirmək üçün ən münasib qaz molekulyar hidrogen H_2 qazıdır, ona görə ki, bu halda $T_k < T_f$.

Nəzəri olaraq alınmış və 5.7-də göstərilmiş $C_v(T)$ asılılığı, şəkil 5.2-də göstərilmiş təcrübi əyri ilə uyğundur. Bu



Şəkil 5.7.

uyğunluqdan belə bir nəticə çıxır: *ikiatomlu qazın istilik tutumunun nəzəriyyəsi ümumi halda kvant nəzəriyyəsi olmalıdır; molekulun irəliləmə hərəkəti həmişə klassik hərəkətdir; fırlanma hərəkəti $T \leq T_f$ temperaturlarda kvant xarakterli, $T \gg T_f$ oblastında isə klassikdir; rəqsi hərəkət $T \leq T_r$ temperaturlarda kvant təbiətlidir, $T \gg T_r$ oblastında isə klassik hərəkətdir.*

Beləliklə, istilik tutumunu geniş temperatur oblastında öyrənməklə (nəzəri və təcrübi yolla) qazı təşkil edən molekulun iştirak etdiyi hərəkətlərin təbiəti (klassik və ya kvant olması) haqqında fikir söyləmək olar. Bu ona görə mümkündür ki, istilik tutumu sistemin (bizim halda qazın) daxili quruluşuna çox həssasdır. Başqa termodinamik əmsallara nisbətən istilik tutumunun üstünlüyü məhz bundadır.

§ 5.5. Polyar molekullardan ibarət ideal qaz xarici elektrik sahəsində

İndiyə qədər baxdığımız ideal qazı təşkil edən zərrəciklərin (molekulların) yalnız kütləyə (gətirilmiş kütləyə) malik olduğu fərz edilirdi. Hesab edirdik ki, həmin zərrəciklərin nə elektrik yükü, nə elektrik dipol momenti və nə də maqnit dipol momenti var. Ona görə də belə qazın termodinamik halına xarici elektik və maqnit sahələri təsir etmir.

Molekullar elektrik yüklərinin paylanmasına görə *polyar* və ya *qeyri-polyar* ola bilər. Polyar molekullarda mənfə və müsbət yüklərin mərkəzləri üst-üstə düşür və ona görə də xarici elektrik sahəsi olmadıqda belə molekul məxsusi p_0 elektrik dipol momentinə malik olur. Elektik sahəsinə salın-

dıqda yüklərin mərkəzləri arasındakı məsafənin dəyişməsi nəticəsində əlavə dipol momenti yarana bilər, yeni p_0 dəyişə bilər. Lakin çox böyük olmayan elektrik sahələrində bu dəyişmə p_0 momentinə nisbətən çox az olduğundan məxsusi p_0 momenti demək olar ki, sabit qalır.

Qeyri-polyar molekullarda isə mənfi və müsbət yüklərin mərkəzləri üst-üstə düşdüyündən molekul heç bir elektrik dipol momentinə malik olmur. Belə molekulda dipol momenti yalnız xarici elektrik sahəsində yarana bilər. Yeni elektrik sahəsi mənfi və müsbət yüklərin mərkəzlərini ayıra bilər.

Burada biz polyar molekullardan ibarət ideal qazın termodinamik xassələrinə baxacağıq. Qaz seyrek olduğundan molekulların dipol-dipol qarşılıqlı təsirini nəzərə almayacağıq. Əvvəlcə ideal qazın düzülüş polyarlaşma əmsalını hesablayaq.

1. *Düzülüş polyarlaşması.* Beləliklə, fərz edək ki, V həcmi tutan ideal qaz məxsusi elektrik p_0 dipol momentinə malik olan (polyar) N sayda molekullardan ibarətdir və bu qaz xarici bircins \mathcal{E} elektik sahəsindədir. Məlumdur ki, p_0 dipolun xarici elektik sahəsindəki potensial enerjisi

$$U = -(p_0 \mathcal{E}) = -p_0 \mathcal{E} \cos \theta, \quad (5.1)$$

burada θ - dipol momenti p_0 ilə elektrik sahəsi \mathcal{E} arasındakı bucaqdır.

Xarici elektrik sahəsi olmadıqda molekullar (dipollar) tutduğu həcmdə xaotik paylandığından bütövlükdə qazda polyarlaşma olmur.

Elektrik sahəsi olduqda potensial enerji U -nin minimum olması üçün sahənin təsiri altında dipollar fırlanaraq sahə istiqamətində düzülməyə çalışırlar. Bunun nəticəsində qaz bütövlükdə polyarlaşır, yeni vahid həcmə düşən dipol momenti – *polyarizasiya vektoru* sıfırdan fərqli olur.

Belə polyarlaşmış halda ideal qazın termodinamik xassələrini tədqiq edək, xüsusi halda onun polyarlaşma vektoru

$$\mathcal{P}_0 = \sum_i p_{0i} \quad (5.2)$$

- nin orta qiymətini hesablayaq, burada cəm qazın vahid həcminə düşən polyar molekullar üzrə aparılır.

Bunun üçün elektrik sahəsində qazın sərbəst enerjisini bilmək lazımdır. Əgər sərbəst enerji F -i bilsək (2.8.9) münasibəti əsasında vahid həcmə düşən dipol momentinin-polyarizasiya vektorunun ədədi qiymətini

$$\mathcal{P}_0 = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,V} \quad (5.3)$$

hesablaya bilərik. Müəyyənlik üçün ikiatomlu polyar molekula baxaq. Mühitin (qazın) polyarlaşması yalnız molekulların fırlanaraq elektrik sahəsi istiqamətində düzülməsi (oriyentasiya polyarizasiyası) hesabına olduğundan burada molekulun fırlanması ilə əlaqədar olan sərbəst enerjini tapmaqla kifayətlənə bilərik: $F = F_f$. Ona görə ki, molekulun nə irəliləmə hərəkəti nə də rəqsi hərəkəti (harmonik olduğundan) molekulun malik olduğu dipol momenti p_0 -ı dəyişdirmir.

Sərbəst enerjinin (4.8) ifadəsində molekulun yalnız fırlanma hərəkəti ilə əlaqədar hissəsini ayırısaq və fırlanma hərəkətinin klassik hərəkət olduğunu fərz etsək,

$$F_f = -k_0 TN \ln z_f \quad (5.4)$$

alırıq, burada z_f bir molekulun fırlanması hesabına olan statistik inteqralıdır. Polyar koordinat sistemindən istifadə etsək, statistik inteqral

$$z_f = \int e^{-\varepsilon_f(\theta, \varphi)/k_0 T} \frac{d\varphi d\theta dp_\varphi dp_\theta}{(2\pi\hbar)^2} \quad (5.5)$$

kimi yazıla bilər. Burada

$$\varepsilon_f(\theta, \varphi) = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) - p_0 \mathcal{E} \cos \theta \quad (5.6)$$

elektrik sahəsində olan molekulun polyar koordinat sistemində yazılmış Hamilton funksiyası - enerjisidir, $I = mr^2$ molekulun ətalət momenti, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ molekulun gətirilmiş kütləsi, m_1 və m_2 molekulu təşkil edən atomların kütləsidir.

Enerjinin (5.6) ifadəsini (5.5)-də yerinə yazsaq və inteqralda dəyişənlərin sərhədini nəzərə alsaq,

$$z_f = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \times \exp \left[-\frac{1}{2I k_0 T} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + a \cos \theta \right] \quad (5.7)$$

olar, harada ki,

$$a = \frac{p_0 \mathcal{E}}{k_0 T} \quad (5.8)$$

adsız parametrdir.

Əlavə I-dən istifadə etsək,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\theta^2/2I k_0 T} dp_\theta = (2\pi I k_0 T)^{1/2} \quad (5.9)$$

və

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_\varphi^2/(2I k_0 T \sin^2 \theta)} dp_\varphi = (2\pi I k_0 T)^{1/2} \sin \theta \quad (5.10)$$

alarıq. İnteqralların cavablarını (5.7)-də nəzərə alsaq, statistik cəm

$$z_f = \frac{I k_0 T}{\hbar^2} \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta \quad (5.11)$$

şəklinə düşər. $x = \cos \theta$ əvəzləməsi etsək, son nəticəni

$$z_f = \frac{2I k_0 T}{\hbar^2} \frac{sha}{a} \quad (5.12)$$

kimi əldə edirik.

Qeyd edək ki, elektrik sahəsi olmadığı halda ($\mathcal{E} = 0$ və ya $a = 0$) (5.12)-dən, statistik inteqralın (4.44) ifadəsində olan klassik ($T \rightarrow \infty$) hala uyğun $z_f = T/T_f = 2I k_0 T / \hbar^2$ ifadəsi alınır.

Statistik inteqralın (5.12) ifadəsini (5.4)-də yerinə yazsaq, sərbəst enerji üçün

$$F_f = -k_0 T N \left[\ln \left(\frac{sha}{a} \right) + \ln \left(\frac{2I k_0 T}{\hbar^2} \right) \right] \quad (5.13)$$

ifadəsini alırıq. Sərbəst enerjinin (5.13) ifadəsini (5.3)-də yerinə yazsaq, polyarizasiya üçün

$$\mathcal{P}_0 = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F_f}{\partial \mathcal{E}} \right)_{T,V} = k_0 T \frac{N}{V} \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} (\ln sha - \ln a) \quad (5.14)$$

alarıq. Buradan

$$\mathcal{P}_0 = k_0 T n \left(\frac{cha}{sha} - \frac{1}{a} \right) \frac{\partial a}{\partial \mathcal{E}} \quad (5.15)$$

olar. $\partial a / \partial \mathcal{E} = p_0 / k_0 T$ olduğunu nəzərə alsaq, polyarizasiya

$$\mathcal{P}_0 = k_0 n L(a) \quad (5.16)$$

şəklinə düşər, harada ki,

$$L(a) = ctha - \frac{1}{a} \quad (5.17)$$

məlum *Lanjeven funksiyası*, $n = N/V$ polyar molekulların konsentrasiyasıdır. Zəif elektrik sahəsi (yüksək temperatur) halında, yəni $a = p_0 \mathcal{E} / k_0 T \ll 1$ halında hiperbolik kotangens sıraya ayırıla bilər:

$$ctha = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (5.18)$$

Xətti yaxınlaşmada

$$L(a) = \frac{a}{3} = \frac{p_0 \mathcal{E}}{3k_0 T} \quad (5.19)$$

olduğunu (5.16)-da nəzərə alsaq, polyarizasiya

$$\mathcal{P}_0 = \frac{n p_0^2}{3k_0 T} \mathcal{E} = n a \mathcal{E} \quad (5.20)$$

olar, burada $a = p_0^2 / 3k_0 T$ molekulun polyarlaşma əmsalidir.

Elektrik induksiyası

$$D = \mathcal{E} + 4\pi \mathcal{P}_0 = \left(1 + \frac{4\pi n p_0^2}{3k_0 T} \right) \mathcal{E} = \chi \mathcal{E} \quad (5.21)$$

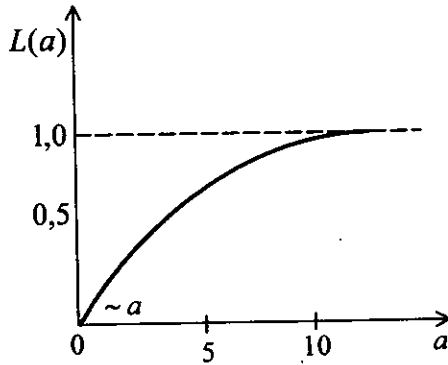
burada

$$\chi = 1 + \frac{4\pi n p_0^2}{3k_0T} \quad (5.22)$$

qazın dielektrik sabitidir.

Başqa limit halında $a = p_0 \mathcal{E} / 3k_0T \gg 1$ $\lim_{a \rightarrow \infty} ctha \rightarrow 1$, olduğundan $\lim_{a \rightarrow \infty} L(a) \rightarrow 1$. Deməli, güclü elektrik sahəsində (aşağı temperaturlarda) polyarizasiya doymuş hala yaxınlaşır: yeni $\mathcal{P} = np_0$ bütün dipollar sahə istiqamətində düzülmüş olur.

Baxılan limit halları əsasında Lanjeven funksiyasının sxematik qrafiki şəkil 5.8-də göstərilmişdir.



Şəkil 5.8.

Çox böyük olmayan elektrik sahəsində ($a \ll 1$), (5.20) ifadəsindən görüldüyü kimi, polyarizasiya temperaturla tərs mütənəsbdir: $\mathcal{P}_0 \sim 1/T$. Ona görə də polyarizasiyanın temperaturdan asılılığını ölçərək (5.20) əsasında molekulun dipol

momenti p_0 -ı tapmaq olar. Əksər molekulların dipol momenti $p_0 = \text{elementar yük} \cdot \text{molekulun ölçüsü} = 10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$ elektrostatik vahid = 1 debay tərtibində olur.

2. *Entropiya. Elektrokalorik effekt.* Məlumdur ki, molekul üç hərəkətdə iştirak edə bilər: irəliləmə, fırlanma və rəqsi. Bundan əvvəlki paraqrafda göstərdik ki, rəqsi hərəkətin oyanması üçün çox yüksək ($T \approx T_r$) temperatur tələb olunur. Burada temperaturun $T \ll T_r$ oblastına baxaq. Bu oblastda molekula yalnız irəliləmə və fırlanma hərəkətində iştirak edir. Onda sərbəst enerjinin (4.8) ifadəsində ikicə həddi saxlamaq olar:

$$F = -k_0 NT \left[\ln \left(\frac{e}{N} z_i \right) + \ln z_f \right] \quad (5.23)$$

Fərz edək ki, həm irəliləmə, həm də fırlanma klassik hərəkətdir, yəni $T_f \ll T < T_r$, temperatur oblastı ilə kifayətlənək. Bu halda, yəni kvaziklassik halda uyğun statistik inteqrallar üçün (4.31) və polyarlaşmanı nəzərə alan (5.12) ifadələrinə istifadə edə bilərik. Onda sərbəst enerji (5.23)

$$F = -k_0 NT \left[\ln \left(\frac{eV}{N\hbar^3} \right) \left(\frac{mk_0 T}{2\pi} \right)^{3/2} \right] - \\ - k_0 NT \left[\ln \left(\frac{2Ik_0 T}{\hbar^2} \right) + \ln \left(\frac{sha}{a} \right) \right] \quad (5.24)$$

şəklinə düşür. Baxılan halda qazın entropiyası $S = -(\partial F / \partial T)_{V, \varepsilon}$

$$S(\varepsilon) = S(0) - k_0 N \left[aL(a) - \ln \left(\frac{sha}{a} \right) \right], \quad (5.25)$$

burada $L(a)$ - Lanjeven funksiyası (5.17), $a = p_0 \mathcal{E} / k_0 T$, S_0 - elektrik sahəsi olmadıqda qazın entropiyasıdır:

$$S(0) = \frac{5}{2} k_0 N + k_0 N \left[\ln \left(\frac{eV}{N \hbar^3} \right) \left(\frac{mk_0 T}{2\pi} \right)^{3/2} \right] +$$

$$+ k_0 N \ln \left(\frac{2Ik_0 T}{\hbar^2} \right) \quad (5.26)$$

Göstərmək olar ki, entropiyanın (5.25) ifadəsinə daxil olan

$$\varphi(a) = aL(a) - \ln \frac{sha}{a} \quad (5.27)$$

funksiyası müsbətdir, yəni elektrik sahəsində polyarlaşma nəticəsində sistemin entropiyası azalır, yəni dipollar sahə istiqamətində düzülərək nizam yaradır, bununla da xaotiklik azalmış olur.

Sahənin kiçik qiymətlərində $a \ll 1$ olduğundan:

$$L(a) = a/3, \quad sha = a + \frac{a^3}{6}. \quad \text{Onda}$$

$$\varphi(a) = \frac{a^2}{6} = \frac{1}{6} \left(\frac{p_0 \mathcal{E}}{k_0 T} \right)^2 \quad (5.28)$$

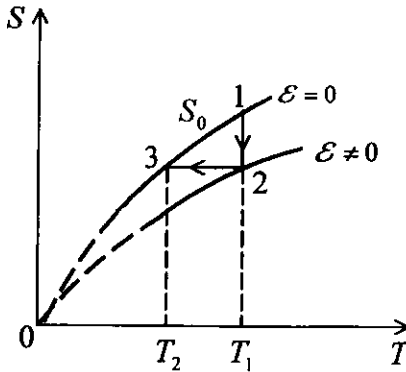
və

$$S(\mathcal{E}) = S(0) - \frac{1}{6} k_0 N \left(\frac{p_0 \mathcal{E}}{k_0 T} \right)^2 \quad (5.29)$$

olur.

Buradan çıxır ki, polyar ideal qazlarda da maqnitokalorik effektə oxşar effekt müşahidə etmək və qazın temperaturunu

aşağı salmaq olar. Bunu başa düşməkdən ötrü elektrik sahəsinin $\mathcal{E} = 0$ və $\mathcal{E} \neq 0$ qiymətləri üçün entropiyanın temperaturdan asılılıq qrafikinə nəzər salmaq (şəkil 5.9).



Şəkil 5.9.

Polyar ideal qazı izotermik olaraq 1 halından 2 halına keçirək, onda qaz polyarlaşar və entropiya azalar. Sonra adiabatik olaraq qazı 2 halından 3 halına keçirək. Bu zaman temperatur T_1 -dən T_2 -yə qədər aşağı düşər. Həmin prosesləri bir neçə dəfə təkrar etsək, qazın temperaturunu kifayət qədər aşağı salmaq olar.

3. Enerjinin orta qiyməti. Kalorik hal tənliyi.

Sərbəst enerjinin (5.24) ifadəsindən və termik hal tənliyinin $P = -(\partial F / \partial V)_T$ tərifiyindən görünür ki, polyar ideal qazın termik hal tənliyi, qazın polyarlaşmasından, yəni molekulların polyar və ya qeyri-polyar olmasından asılı olmayıb $P = k_0 N T / V$ şəklindədir.

Bundan fərqli olaraq qazın kalorik hal tənliyi, yeni enerjinin orta qiyməti qazın polyarlaşma dərəcəsindən kəskin asılıdır. Doğrudan da, sərbəst enerjinin (5.24) və entropiyanın (5.25) ifadələrini $E = F + TS$ münasibətində nəzərə alsaq, ikiatomlu molekulardan ibarət ideal polyar qazın enerjisinin orta qiyməti – kalorik hal tənliyi üçün

$$E = \frac{5}{2} k_0 N T - N p_0 \mathcal{E} L(a) \quad (5.30)$$

ifadəsini alarıq, burada $L(a)$ Lanjeven funksiyasıdır (bax. (5.17)).

Bu ifadədə birinci hədd klassik olan irəliləmə və fırlanma hərəkətlərinin orta enerjisi, ikinci hədd isə N sayda polyar molekulun xarici \mathcal{E} elektrik sahəsindəki potensial enerjinin orta qiymətidir.

Zəif elektrik sahəsində ($a \ll 1$) $L(a) = a/3 = p_0 \mathcal{E} / 3 k_0 T$ olduğundan

$$E = \frac{5}{2} k_0 N T - \frac{1}{3} k_0 N \left(\frac{p_0 \mathcal{E}}{k_0 T} \right)^2. \quad (5.31)$$

Güclü elektrik sahəsində ($a \gg 1$) isə $L(a) = 1$ olduğundan

$$E = \frac{5}{2} k_0 N T - N p_0 \mathcal{E}. \quad (5.32)$$

4. *İstilik tutumu. Molekulun elektrik dipol momentinin təyini.*

Polyar ideal qazın istilik tutumunu entropiyanın (5.25) ifadəsindən istifadə edərək $C_V = T(\partial S / \partial T)_V$ tərifiindən və ya orta enerjinin (5.30) ifadəsi vasitəsi ilə $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ tərifiindən hesablaya bilərik. Aydındır ki, hər iki halda eyni

nəticə alınır. Burada (5.30)-dan istifadə etsək, istilik tutumu

$$C_V = \frac{5}{2} k_0 N - N p_0 \mathcal{E} \frac{\partial}{\partial a} L(a) \frac{\partial a}{\partial T} \quad (5.33)$$

olar. Nəticədə

$$C_V = \frac{5}{2} k_0 N + k_0 N A(a) \quad (5.34)$$

alarıq, burada

$$A(a) = 1 + a^2 - (a \operatorname{ctha})^2 \quad (5.35)$$

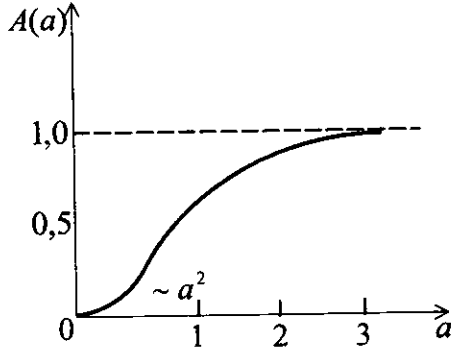
adsız funksiyadır.

Zəif elektrik sahəsində ($a \ll 1$) hiperbolik kotangensin (5.18) sırasının birinci iki həddi ilə kifayətlənsək,

$$A(a) = \frac{a^2}{3} \quad (5.36)$$

olar. Güclü elektrik sahəsində ($a \gg 1$) $\operatorname{ctha} = 1$ olduğundan $A(a) = 1$ olar. Beləliklə, $L(a)$ funksiyası kimi $A(a)$ funksiyası da ($0 \div 1$) intervalında dəyişir, fərq yalnız ondadır ki, a -nın kiçik qiymətlərində $A(a) \sim a^2$ kimi dəyişir (bax şəkil 5.10 və şəkil 5.8).

Göründüyü kimi, $A(a)$ funksiyası həmişə müsbətdir: $A(a) > 0$. Ona görə də (5.34)-dən çıxır ki, elektrik sahəsi olduqda istilik tutumu artır: $C_V(\mathcal{E}) > C_V(0)$.



Şəkil 5.10.

Bu nəticə onunla izah olunur ki, elektrik sahəsi olduqda qaz polyarlaşır, yəni molekulun dipol momentləri sahə istiqamətində düzülmüş olur. Temperatur artdıqda bu düzülüş pozulmalıdır, yəni sistemin entropiyası artmalıdır, çünki entropiya T -nin monoton artan funksiyasıdır: $(\partial S/\partial T) > 0$. Düzülüşü pozmaq üçün isə qaza əlavə enerji sərf olunur ki, bu da istilik tutumunu artırır.

Molekulun rəqsi hərəkətinin oyanmadığı, irəliləmə və fırlanma hərəkətinin isə klassik hərəkət olduğu temperatur oblastında ($T_f \ll T \ll T_r$) ideal qazın elektrik sahəsi olmadığı ($\mathcal{E} = 0$) halındakı istilik tutumunun $C_V(0) = 5/2 k_0 N$ olduğunu nəzərə alsaq, (5.34) ifadəsini

$$\frac{C_V(\mathcal{E}) - C_V(0)}{C_V(0)} = \frac{2}{5} A(a) \quad (5.37)$$

şəklində yazı bilərik.

Beləliklə, $T_f \ll T \ll T_r$ temperatur oblastında polyar ideal qazın istilik tutumunu bir dəfə elektrik sahəsi olmadıqda $C_V(0)$ -nı və bir dəfə elektrik sahəsi olduqda $C_V(\mathcal{E})$ -nı təcrübədə ölçməklə (5.37) tənliyinin sol tərəfini tapa bilərik. (5.37) tənliyinin sol tərəfi $\gamma = [C_V(\mathcal{E}) - C_V(0)]/C_V(0)$ məlum olduğdan sonra

$$1 + a^2 - (a \operatorname{ctha})^2 = \frac{5}{2} \gamma \quad (5.38)$$

transendent tənliyi $a = a_0$ kökünü tapırıq. Nəticədə molekulun elektrik dipol momentini birbaşa

$$p_0 = \frac{k_0 T}{\mathcal{E}} a_0 \quad (5.39)$$

kimi təyin etmiş olarıq.

Qeyd edək ki, yuxarıda gətirilmiş enerji üçün (5.30) və istilik tutumu üçün (5.34) ifadələri ikiatomlu polyar molekullardan ibarət ideal qazlara aiddir.

Atomların sayı $n \geq 3$ olan qeyri-xətti molekulların fırlanma sərbəstlik dərəcələrinin sayı 3 olduğundan belə molekullardan təşkil olunmuş ideal qazın istilik tutumu

$$C_V = 3k_0 N + k_0 N A(a), \quad (5.40)$$

burada $C_V(0) = 3k_0 N = 3R$ elektrik sahəsi olmadıqda ($a = 0$) qazın istilik tutumudur. Onda (3.38) tənliyi əvəzində

$$1 + a^2 - (a \operatorname{ctha})^2 = 3\gamma \quad (5.41)$$

yazmaq lazımdır. Beləliklə, çoxatomlu ($n \geq 3$) molekulun dipol momentini təyin etmək üçün (5.39) ifadəsinə daxil olan $a = a_0$ kökü (5.41) tənliyindən tapılmalıdır.

§ 5.6. Paramaqnit ideal qaz xarici maqnit sahəsində

Burada da məsələnin qoyuluşu bundan əvvəlki paragrafda olduğu kimidir. Fərz olunur ki, hər biri məxsusi μ maqnit dipol momentinə malik olan N - sayda zərrəciklərdən (molekullardan) ibarət ideal paramaqnit qaz V həcmi tutur və qaz xarici bircins H maqnit sahəsindədir. Məlumdur ki, μ dipolun xarici maqnit sahəsindəki potensial enerjisi

$$U = -(\mu H) = -\mu H \cos \theta, \quad (6.1)$$

burada θ - maqnit dipol momenti μ ilə maqnit sahəsi H arasındakı bucaqdır.

Xarici maqnit sahəsi olmadıqda maqnit dipolları xotik paylandığından bütövlükdə qaz maqnitləşməmiş olur, yeni maqnitləşmə vektoru $M = 0$.

Maqnit sahəsi olduqda (6.1) potensial enerjinin minimum olması üçün sahənin təsiri altında maqnit dipolları sahə istiqamətində düzülməyə çalışırlar. Bunun nəticəsində qaz bütövlükdə maqnitləşir, yeni vahid həcmə düşən dipol momenti - *maqnitləşmə vektoru* sıfırdan fərqli olur: $M \neq 0$.

Məqsəd, maqnitləşmə halda ideal qazın termodinamik xassələrini nəzəri olaraq tədqiq etmək, xüsusi halda maqnitləşmə vektoru

$$M = \sum_i \mu_i \quad (6.2)$$

-nin statistik orta qiymətini hesablamaqdır. (6.2)-da cəm qazın vahid həcminə düşən maqnit dipolları üzrə aparılır.

Aydın ki, maqnitləşmə vektorunun istiqaməti xarici maqnit sahəsi istiqamətindədir. Onun ədədi qiyməti isə

$$M = \overline{n\mu \cos \theta} \quad (6.3)$$

şəklində yazıla bilər, burada n qazın vahid həcmində olan mağnit dipollarının sayı-onların konsertrasiyası, $\overline{\mu \cos \theta}$ isə ixtiyari bir dipolun mağnit sahəsi istiqamətindəki proyeksiyasının orta qiymətidir.

Paramağnit ideal qazın mağnitləşmə vektorunun statistik orta qiymətini ilk dəfə 1905-ci ildə fransalı fizik Pol Lanjeven hesablamışdır. Qazı təşkil edən molekulaların hamısının dipol momentləri eyni olduğundan M - i hesablamaq üçün, (6.3)-dən görüldüyü kimi $\cos \theta$ - nın orta qiymətini hesablamaq kifayətdir. 1905-ci ildə hələ kvant mexanikası olmadığından fərz olunur ki, mağnit dipolu mağnit sahəsi ilə istənilən θ bucağı əmələ gətirə bilər, yəni $\cos \theta$ məlum $0 \div 1$ intervalında istənilən qiyməti ala bilər. Pol Lanjeven potensial enerjinin (6.1) ifadəsindən istifadə edərək Bolsman paylanması əsasında $\cos \theta$ -nı hesablamış və bununla da, (6.3)-dən mağnitləşmə vektorunun orta qiymətini tapmışdır. Biz burada əvvəlcə Lanjevenin təklif etdiyi ənənəvi metodu şərh edək.

Mağnit sahəsi olmadıqda mağnit dipolu fəzada ixtiyari istiqamətdə ola bilər. Aydındır ki, mağnit dipol momentinin istiqamətinin $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ cisim bucağı elementinə düşmə ehtimalı $d\Omega$ -ya mütənasib olmalıdır. Xarici mağnit sahəsi H olduqda isə mağnit dipolu μ -nün $d\Omega$ cisim bucağı elementinə düşmə ehtimalı

$$W(\theta)d\Omega \quad (6.4)$$

olar. Burada

$$W(\theta) = Ae^{-\frac{U(\theta)}{k_0 T}} = Ae^{-\frac{\mu H}{k_0 T} \cos \theta} \quad (6.5)$$

mağnit dipolunun mağnit sahəsi ilə θ bucağı əmələ gətirməsi ehtimalıdır. Normallaşdırıcı sabit A

$$\int W(\theta) d\Omega = A \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{b \cos \theta} \sin \theta d\theta = 1 \quad (6.6)$$

normallaşma şərtindən tapılır. Buradan, asanca

$$A = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{b}{shb} \quad (6.7)$$

alırıq, harada ki,

$$b = \frac{\mu H}{k_0 T} \quad (6.8)$$

Nəticədə maqnit dipol momentinin H maqnit sahəsinin istiqaməti üzrə proeksiyasının orta qiyməti üçün

$$\overline{\mu \cos \theta} = \int \mu \cos \theta W(\theta) d\Omega = \frac{\mu b}{2shb} \int_0^\pi \cos \theta e^{b \cos \theta} \sin \theta d\theta \quad (6.9)$$

ifadəsini yaza bilərik. $\cos \theta = x$ işarə etsək

$$\int_0^\pi \cos \theta e^{b \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{\partial}{\partial b} \int_{-1}^1 e^{bx} dx = \frac{\partial}{\partial b} \left(\frac{e^b - e^{-b}}{b} \right) \quad (6.10)$$

olar. Son iki ifadədən

$$\overline{\mu \cos \theta} = \mu L(b) \quad (6.11)$$

alırıq, harada ki

$$L(b) = cthb - \frac{1}{b} \quad (6.12)$$

Lanjeven funksiyasıdır [bax (5.17)].

(6.3) və (6.11)-dən maqnitləşmə vektorunun statistik orta qiyməti üçün

$$M = n\mu L(b) \quad (6.13)$$

alarıq. Lanjaven funksiyası $L(b)$ -nin asimptotik xassələri və b parametrindən asılılığı (şəkil.5.8) §5.5- də verilmişdir. Yüksək temperaturlar oblastında və zəif mağnit sahəsində $b = \mu H / k_0 T \ll 1$, $L(b) \approx b/3$ olduğunu nəzərə alsaq (6.13)-dən mağnitləşmə vektorunun orta qiyməti üçün

$$M = \frac{1}{3} n \mu b = \frac{n \mu^2 H}{3 K_0 T} \quad (6.14)$$

alarıq. Bu ifadə, $M \sim H/T$ - məlum eksperimental Kyuri qanunudur (1895-ci il).

Qeyd edək ki, mağnitləşmə vektorunun orta qiymətinin (6.13) ifadəsini, §5.5-ə uyğun olaraq, Gibbs metodu vasitəsi ilə sərbəst enerjini F -i hesablamaqla və

$$M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T, V} \quad (6.15)$$

münasibətindən istifadə etməklə də tapmaq olar.

Bu paraqrafta biz indiyə qədər klassik dildə danışdıq, yəni Lanjevennin vaxtında (1905-ci il) olduğu kimi fərz edirdik ki, molekulun mağnit momenti xarici mağnit sahəsi ilə istənilən bucaq əmələ gətirə bilər, başqa sözlə, mağnit dipol momentinin mağnit sahəsi istiqamətindəki proeksiyası istənilən qiymət alar. Lanin kvant mexanikası yarandıqdan sonra məlum olmuşdur ki, molekulun mağnit momenti (elektronun spini və orbital hərəkəti hesabına olan moment) mağnit sahəsi ilə istənilən bucaq əmələ gətirə bilməz, ona görə də mağnit momentinin sahə istiqamətindəki proeksiyası yalnız diskret qiymətlər ala bilər.

Sadəlik üçün fərz edək ki, ideal qazı təşkil edən molekulun mağnit momenti onun elektronlarının məxsusi momentləri (spinləri) hesabınadır: $s\hbar$, burada $\hbar = \hbar/2\pi$, h -Plank

sabiti, s - isə tam və ya yarımtam ədəddir. Maqnit sahəsi H istiqamətində $s\hbar$ momentinin proeksiyalarının mümkün ola bilən sayı $(2s+1)$ olar: yəni sahə istiqamətində proeksiyalar $j\hbar$ qiymətlərini ala bilər, burada j göstərilən $-s, (-s+1), \dots, (s-1), s$ qiymətlərindən birini ala bilər.

Yenə də kvant mexanikəsindən məlumdur ki, H maqnit sahəsinə salınmış molekulun maqnit momentinin sahə istiqamətində proyeksiyalarının hər birinə

$$\varepsilon_j = -2j\mu_B H \quad (6.16)$$

kimi enerji səviyyəsi uyğun gəlir, burada $\mu_B = e\hbar/2mc = 0,927 \cdot 10^{-20}$ *erq/Qs* -Bor maqnetonudur.

Deməli, hərəkət miqdarı momenti $s\hbar$ olan molekul maqnit sahəsində $(2s+1)$ saylı səviyyələrdən ibarət enerji spektrinə malikdir.

Maqnit enerji spektrinin (6.16) diskretliyini nəzərə almaqla paramaqnit qazın maqnitləşməsini tapmaq üçün sərbəst enerji –Gibbs metodundan istifadə edək. Bundan ötrü (6.15) ifadəsinə daxil olan sərbəst enerji F -i baxılan hal üçün hesablamaq lazımdır.

Molekulların sayı N olan ideal qazın sərbəst enerjisi

$$F = -k_0 T N \ln z, \quad (6.17)$$

burada z - bir molekula aid (kiçik) statistik inteqral və ya cəmdir, hansını ki,

$$z = z_0 \cdot z_H \quad (6.18)$$

kimi yazmaq olar: z_0 maqnit sahəsi olmadıqda molekulun statistik inteqralı, z_H maqnit sahəsi olduqda yaranan diskret

(6.16) spektrinin hesabına olan statistik cəmdir. z_0 statistik inteqralı bundan əvvəlki paraqraflarda hesablanmışdır. Ona görə burada yalnız z_H - statistik cəmi hesablanmışdır:

$$z_H = \sum_{j=-s}^s e^{\frac{2j\mu_B H}{k_0 T}} . \quad (6.19)$$

Əgər (6.18)-i (6.17)-də nəzərə alsaq

$$F = F_0 + F_H \quad (6.20)$$

olar. Burada F_0 - mağnit sahəsi olmadıqda ($H = 0$) qazın sərbəst enerjisi, F_H isə z_H statistik cəmlə təyin olunan və mağnit sahəsindən asılı olan sərbəst enerjidir:

$$F_H = -k_0 T N \ln z_H \quad (6.21)$$

Sərbəst enerjinin (6.20) ifadəsini (6.15) münasibətində yerinə yazsaq və F_0 -ın mağnit sahəsindən asılı olmadığını nəzərə alsaq, qazın maqnitləşməsi

$$M = nk_0 T \left(\frac{\partial}{\partial H} \ln z_H \right)_{T, V} \quad (6.22)$$

olar, burada $n = N/V$ qazda molekulların konsentrasiyasıdır.

Demək, z_H statistik (6.19) cəmini hesablamaq lazımdır. Bu cəmi hesablamaqdan ötrü

$$\alpha = -\frac{2\mu_B H}{k_0 T} \quad (6.23)$$

işərə edək. Onda (6.19) cəmini açıq şəkildə yazıb bilərik:

$$\begin{aligned}
 z_H &= \sum_{j=-s}^s e^{+j\alpha} = e^{-\alpha s} + e^{-\alpha(s-1)} + e^{-\alpha(s-2)} + \dots + \\
 &+ e^{-\alpha} + 1 + e^{\alpha} + e^{+2\alpha} + \dots + e^{s\alpha} = \quad (6.24) \\
 &= e^{-\alpha s} \left[1 + e^{\alpha} + e^{2\alpha} + \dots + e^{\alpha(s-1)} + e^{s\alpha} + e^{\alpha(s+1)} + \right. \\
 &\left. + e^{\alpha(s+2)} + \dots + e^{\alpha 2s} \right].
 \end{aligned}$$

Bu ifadəyə daxil olan sonlu $(2s + 1)$ həddən ibarət həndəsi silsilənin cəmini

$$\sum_{i=1}^n a_1 q^{i-1} = a_1 (1 + q + q^2 + \dots + q^{n-1}) = a_1 \frac{q^n - 1}{q - 1} \quad (6.25)$$

düsturu əsasında hesablayaq. Bizim halda, (6.24) –dən görünür ki,

$$a_1 = e^{-\alpha s}; \quad q = e^{\alpha}; \quad n = 2s + 1 \quad (6.26)$$

Onda

$$z_H = e^{-s\alpha} \frac{e^{(2s+1)\alpha} - 1}{e^{\alpha} - 1} = \frac{sh \left[(2s+1) \frac{\alpha}{2} \right]}{sh \frac{\alpha}{2}}, \quad (6.27)$$

şəklinə düşər və ya açıq şəkildə

$$z_H = \frac{sh \left[(2s+1) \frac{\mu_B H}{k_0 T} \right]}{sh \left(\frac{\mu_B H}{k_0 T} \right)} \quad (6.27)$$

olar. Statistik cəmin bu ifadəsini (6.22)-də nəzərə alsaq qazın maqnitləşməsi üçün

$$M = n(2s + 1)\mu_B B(H) \quad (6.28)$$

alarıq, burada

$$B(H) = cth \left[(2s + 1) \frac{\mu_B H}{k_0 T} \right] - \frac{1}{(2s + 1)} cth \left(\frac{\mu_B H}{k_0 T} \right) \quad (6.29)$$

Lanjeven funksiyasının analoqu olan və kvant halı üçün ümumiləşmiş *Brülliyen funksiyasıdır*.

Göstərək ki, kvaziklassika halında (6.29) funksiyası (6.12) funksiyasına, mağnitləşmə (6.28) isə, uyğun olaraq, (6.13) ifadəsinə keçir. Doğrudan da, kvaziklassik yaxınlaşmada enerji spektrinin kvazikəsilməz olması üçün $s \rightarrow \infty$, $\hbar \rightarrow 0$ və uyğun olaraq $\mu_B \rightarrow 0$ olmalıdır. Bu halda $(2s + 1)\mu_B \rightarrow \mu$ ilə işarə etsək və $cth(\mu_B H/k_0 T) = k_0 T/\mu_B H$ olduğunu nəzərə alsaq, Brülliyen funksiyası (6.12) Lanjeven funksiyasının üzərinə düşür, (6.28) isə (6.13) ifadəsi ilə eyni olur.

Başqa limit halında $s = 1/2$ olduğu halda (6.29)

$$B_{1/2}(H) = cth \left(2 \frac{\mu_B H}{k_0 T} \right) - \frac{1}{2} cth \left(\frac{\mu_B H}{k_0 T} \right) \quad (6.30)$$

kimi yazıla bilər.

Əgər $cth 2x = (1 + cth^2 x)/2cthx$ məlum triqonometrik düsturdan istifadə etsək (6.30)

$$B_{1/2}(H) = \frac{1}{2} th \left(\frac{\mu_B H}{k_0 T} \right) \quad (6.31)$$

şəklinə düşər. Mağnitləşmə isə $s = 1/2$ halında

$$M = n\mu_B th \left(\frac{\mu_B H}{k_0 T} \right) \quad (6.32)$$

olur. Yüksək temperaturlar oblastında, $\mu_B H/k_0 T \ll 1$, hiperbolik kotangensin (5.18) sıraya ayrılışından istifadə etsək, Brülliyen funksiyası (6.29)

$$B(H) = \frac{4s(s+1) \mu_B H}{3(2s+1) k_0 T}, \quad (6.33)$$

maqnitləşmə (6.28) isə

$$M = \frac{4s(s+1) n\mu_B^2 H}{3 k_0 T} \sim \frac{H}{T} \quad (6.34)$$

kimi yazıla bilər.

Təbii olaraq, $s = 1/2$ halında (6.34)-dən alınan nəticə,

$$M = \frac{n\mu_B^2 H}{k_0 T} \quad (6.35)$$

(6.32) –dən $\mu_B H/k_0 T \ll 1$ halında alınan nəticə ilə eynidir.

Maqnitləşmənin maqnit sahəsindən və temperaturdan (6.34) və ya (6.35) şəklindəki asılılığı hələ 1895-ci ildə eksperimental olaraq fransız fiziki Pyer Kyuri tərəfindən təsdiq edilmişdir- *Kyuri qanunu*.

Sonda qeyd edək ki, statistik cəmin (6.18), uyğun olaraq, sərbəst enerjinin (6.20) ifadələrindən istifadə edərək maqnit sahəsində olan paramaqnit qazının digər termodinamik parametrlərini (entropiyarı, istilik tutumunu hesablamaq olar).

§ 5.7. Mənfi mütləq temperaturlu sistemlər

Mütləq temperatur anlayışını biz birinci fəsilə § 1.8- də vermişdik [bax (I.8.6.)]. Oradaca göstərmişdik ki, sistemin halının dayanıqlı olması üçün mütləq temperatur mənfi ola bilməz (§1.8, punkt 4).

Bu nəticə "normal sistemlər" adlanan sistemlər üçün Gibbs metodunun əsasını təşkil edən statistik inteqralın və ya statistik cəmin ifadələrindən də çıxır. "Normal sistemlər" o sistemlərə deyilir ki, onları təşkil edən zərrəciklərin enerjisi aşağıdan məhdud, yuxarıdan isə məhdud deyil, yəni enerjinin sonsuz böyük qiyməti mümkündür:

$$\mathcal{E}_{\min} \leq \mathcal{E} < \infty. \quad (7.1)$$

Klassik halda sistemi təşkil edən zərrəciklərin (molekulların) hər üç hərəkət növü: irəliləmə, fırlanma və rəqsi hərəkətləri üçün $\mathcal{E}_{\min} = 0$. Kvant halında isə (4.15), (4.35) və (4.47) ifadələrinə uyğun olaraq,

$$\mathcal{E}_{\min}^{\text{ir}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}; \quad \mathcal{E}_{\min}^{\text{fir}} = \frac{\hbar^2}{2I} \quad \mathcal{E}_{\min}^{\text{req}} = \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (7.2)$$

Hər iki halda enerji yuxarıdan məhdud deyil ($\mathcal{E} \rightarrow \infty$).

Doğrudan da, (7.1) şərtini ödəyən "normal sistemlər" üçün statistik inteqralın

$$Z_{kl} = \int e^{-\frac{\mathcal{E}(q,p)}{k_0 T}} dq dp \quad (7.3)$$

və statistik cəmin

$$Z = \sum_n e^{-\frac{\mathcal{E}_n}{k_0 T}} \quad (7.4)$$

enerjinin böyük qiymətlərində ($\mathcal{E} \rightarrow \infty$) dağılmaması üçün

mütləq temperatur yalnız müsbət olmalıdır ($T > 0$).

Lakin elə sistemlər var ki, onları təşkil edən zərrəciklərin enerjisi bəzi sərbəstlik dərəcəsinə nəzərən sonlu intervalda dəyişir, yəni enerji həm aşağıdan, həm də yuxarıdan məhduddur:

$$\mathcal{E}_{\min} \leq \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_{\max} \quad (7.5)$$

Belə sistemlər "anormal sistemlər" adlanır və onlar üçün statistik inteqral (7.3) və ya statistik cəm (7.4) temperaturun istənilən qiymətində ($-\infty < T < +\infty$) sonlu qalır. Deməli, sistemin mənfi mütləq temperatura ($T < 0$) uyğun halı mümkündür.

Göstərilən (7.5) şərtini ödəyən sadə bir sistemə baxaq. Tutaq ki, baxdığımız sistem, bundan əvvəlki paraqrafda olduğu kimi, maqnit dipol μ momentinə malik olan və xarici bircins H maqnit sahəsinə salınmış N sayda molekulardan ibarətdir. Fərz olunur ki, molekullar (eyni zamanda maqnit dipolları) arasındakı qarşılıqlı təsir kifayət qədər zəifdir.

Klassik halda, (6.1)-dən göründüyü kimi, μ maqnit dipolunun enerjisi onun H maqnit sahəsi ilə əmələ gətirdiyi θ bucağının qiymətindən asılı olaraq $-\mu H$ və $+\mu H$ arasında kəsilməz dəyişir:

$$-\mu H \leq \mathcal{E} \leq \mu H \quad (7.6)$$

Kvant halında, (6.16)-dan göründüyü kimi, maqnit dipolunun enerjisi s -in qiymətindən asılı olaraq:

$$-2s\mu_B H \leq \mathcal{E} \leq 2s\mu_B H \quad (7.7)$$

arında $(2s+1)$ sayda diskret səviyyələrdən ibarət olur. Deməli, baxılan sistemin maqnit enerjisi həm aşağıdan $\mathcal{E}_{\min} = -2SN\mu_B H = -N\mu H$ -la, həm də yuxarıdan

$\mathcal{E}_{\max} = +2SN\mu_B H = N\mu H$ - la məhdüddür.

Burada enerji spektri (7.7) intervalları arasında olan sistemin termodinamik xassələrini araşdıraraq. Bunun üçün, hər şeydən əvvəl, sərbəst enerjini tapaq. Maqnit sahəsi ilə əlaqədar sərbəst enerji (6.21)-lə verilir. Bu ifadəyə daxil olan statistik cəm isə (6.27) ifadəsi ilə verilir. Hər iki ifadəni birləşdirsək, sərbəst enerji

$$F_H = -k_0 T N \left\{ \ln sh \left[\frac{(2s+1)\mu H}{k_0 T} \right] - \ln sh \left(\frac{\mu H}{k_0 T} \right) \right\} \quad (7.8)$$

olar, burada $\mu \equiv \mu_B$ kimi işarə edilmişdir.

Sadəlik üçün yalnız iki səviyyəli sistemlərə, yəni $s = 1/2$ halına baxaq (şəkil 5.11). Bu halda sərbəst enerji

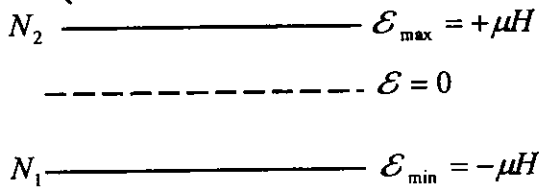
$$F_H = -k_0 T N \ln \left[2ch \left(\frac{\mu H}{k_0 T} \right) \right] \quad (7.9)$$

sadə şəkllə düşür, burada $sh2x = 2shx \cdot chx$ münasibətindən istifadə edilmişdir. Sərbəst enerjinin (7.9) ifadəsi əsasında entropiyanı $S = -(\partial F_n / \partial T)$, orta enerjini $E = F_n + TS$ və istilik tutumu $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ tapa bilərik:

$$S = k_0 N \left[\ln 2ch \left(\frac{\mu H}{k_0 T} \right) - \frac{\mu H}{k_0 T} th \frac{\mu H}{k_0 T} \right] \quad (7.10)$$

$$E = -\mu H N th \frac{\mu H}{k_0 T}, \quad (7.11)$$

$$C_V = k_0 N \left[\frac{\mu H / k_0 T}{ch(\mu H / k_0 T)} \right]^2. \quad (7.12)$$



Şəkil 5.11.

Entropiyanın və orta enerjinin bu ifadələrini təhlil etməzdən əvvəl sistemi təşkil edən N sayda zərrəciklərin şəkil 5.11- də göstərilən səviyyələr üzrə necə paylandığını araşdıraq. Səviyyələrdə olan zərrəciklərin sayını, uyğun olaraq

$$N_1 = N e^{-\frac{\mathcal{E}_{\min}}{k_0 T}} = N e^{\frac{\mu H}{k_0 T}} \quad (7.13)$$

$$N_2 = N e^{\frac{\mathcal{E}_{\max}}{k_0 T}} = N e^{-\frac{\mu H}{k_0 T}}$$

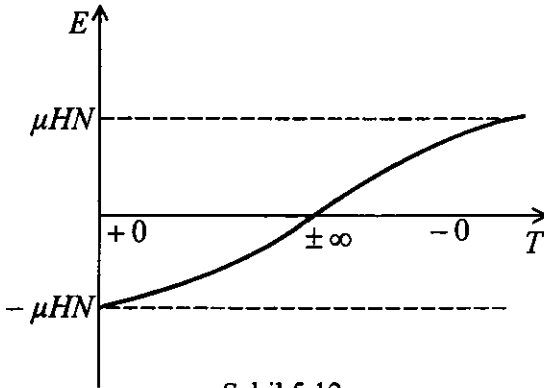
kimi yazı bilərik. (7.13)- dən alınan $N_1/N_2 = e^{\frac{2\mu H}{k_0 T}}$ tənliyini $N_1 + N_2 = N$ şərti ilə birgə həll etsək

$$N_1 = \frac{N e^{\frac{\mu H}{k_0 T}}}{2ch \mu H / k_0 T}, \quad N_2 = \frac{N e^{-\frac{\mu H}{k_0 T}}}{2ch \mu H / k_0 T} \quad (7.14)$$

alırıq.

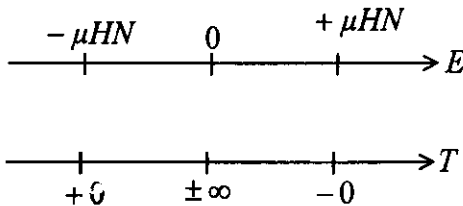
Sistemin enerji spektri aşağıdan və yuxarıdan (7.7) kimi məhdud olduğundan onu xarakterizə edən kəmiyyətlər E , S, C_V və N_1, N_2 temperaturun bütün $-\infty < T < +\infty$ intervalında sonludurlar.

Əyanilik üçün həmin kəmiyyətlərin temperatur asılılığını grafiki olaraq nümayiş etdirək.

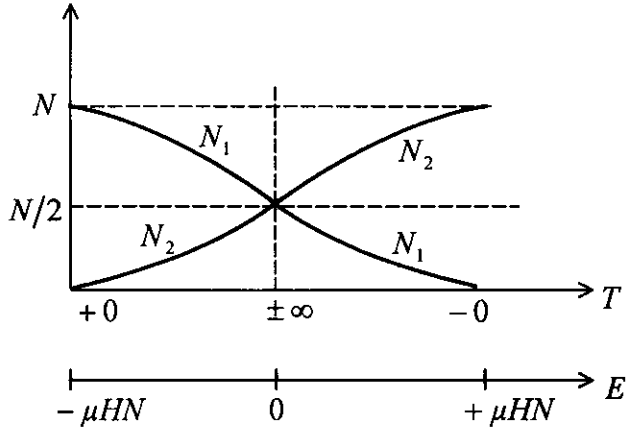


Şəkil 5.12.

Enerjinin temperaturdan (7.11) asılılığının grafiki şəkil 5.12-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, enerjinin minimumu $(-\mu HN)$, temperaturun $T \Rightarrow +0$, maksimumu $(+\mu HN)$, temperaturun $T \Rightarrow -0$ qiymətinə uyğundur. Belə çıxır ki, temperaturun mənfi oblastı enerjinin daha böyük qiymətlərinə uyğun gəlir (şəkil 5.13).



Şəkil 5.13.

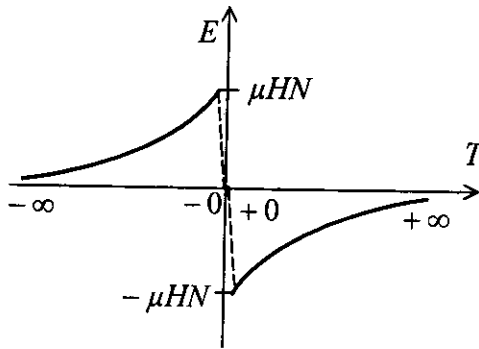


Şəkil 5.14.

Enerji nöqtəyi nəzərindən $T = +\infty$ və $T = -\infty$ limit halları ekvivalentdir, hər iki halda sistemin enerjisi $E = 0$, ona görə ki, bu halda N zərəcəyin yarı, $N/2$ qədər $-\mu H$ səviyyəsində $N/2$ qədər isə $+\mu H$ səviyyəsində yerləşir (şəkil 5.14). Bu şəkildə zərəciklərin sayının temperatura və enerjiyə görə paylanması göstərilmişdir. Göründüyü kimi, temperaturun mənfi oblastında yuxarı səviyyədə olan zərəciklərin sayı N_2 , aşağı səviyyədə olanlardan N_1 -dən çoxdur, yəni paylanmada inversiya baş verir.

Temperaturun müsbət oblastından mənfi oblastına keçmək üçün sistemin enerjisini azaltmaq yox, tərsinə enerjini artırmaq lazımdır ki, temperatur $T \rightarrow +\infty$ yaxınlaşsın. T -nin $+\infty$ və $-\infty$ limit halları ekvivalent hallardır, $T \rightarrow +0$ və $T \rightarrow -0$ halları isə energetik nöqtəyi nəzərdən kənar limit hallardır. Başqa sözlə, mütləq sıfır ($T \rightarrow +0$) nöqtəsini almaq mümkün olmadığından (Nernst teoremi) $T \rightarrow -0$ halına da

keçmək mümkün deyil. Deməli, $T \rightarrow -0$ halını almaq üçün $T \rightarrow \pm\infty$ halından keçmək lazımdır (şəkil 5.15).



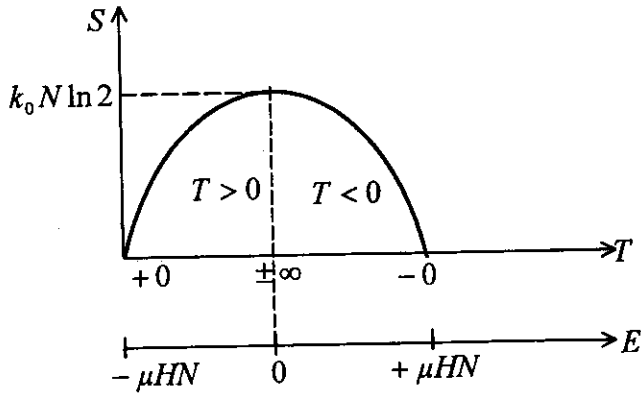
Şəkil 5.15.

Şəkildən görünür ki, $T = 0$ nöqtəsinə nə sağdan, nə də soldan tam yaxınlaşmaq olmaz ($T = 0$ nöqtəsi məxsusi nöqtəsidir), enerji artarkən $+\infty$ halına ekvivalent olan $-\infty$ haldan başlayaraq $T \rightarrow -0$ halına keçir.

İndi isə baxılan sistemin entropiyasının temperaturdan və enerjiden asılılığını araşdıraq. Entropiyanın (7.10) ifadəsi əsasında qurulmuş asılılıq qrafiki şəkil 5.16- da göstərilmişdir. Enerji $-\mu HN$ -dən sıfıra qədər artdıqda S -də artdığından $(\partial S/\partial E) = 1/T > 0$, enerji 0-dan $+\mu HN$ -ə qədər artdıqca S azaldığından $(\partial S/\partial E) = 1/T < 0$ olur.

Qeyd edək ki, $T \rightarrow \pm 0$ hallarında entropiya sıfırdır, ona görə ki, sistemdə tən nizam var: $T \rightarrow +0$ -da bütün maqnit dipolları sahə istiqamətində $T \rightarrow -0$ halında isə onların hamısı sahənin əksi istiqamətində düzülmüş olurlar (bax. şəkil 5.14) $T \rightarrow \pm\infty$ halında dipolların yarısı sahə istiqamətində, yarısı isə sahənin əksi istiqamətində düzülmüş (şəkil 5.14) olurlar,

yeni sistemdə tam nizamsızlıq – "xaotiklik" olduğundan entropiya $S = S_{\max} = k_0 N \ln 2$ olur (şəkil 5.16).



Şəkil 5.16.

İstilik tutumunun (7.12) ifadəsinin təhlili göstərir ki, $\mu H/k_0 T = \pm 0$ qiymətində ($T \Rightarrow \pm \infty$) C_V sıfırdır. Bu nöqtədən kənarlarda C_V eksponensial olaraq artır, sonralar maksimumdan keçərkən azalır. C_V -nin maksimum olması

$$ch\left(\frac{\mu H}{k_0 T}\right) - \left(\frac{\mu H}{k_0 T}\right) sh\left(\frac{\mu H}{k_0 T}\right) = 0 \quad (7.15)$$

şərtindən tapmaq olar ki,

$$\frac{\mu H}{k_0 T} = \pm 1,2 \quad \text{və ya} \quad T_0 = \pm \frac{\mu H}{1,2 k_0} \quad (7.16)$$

Hesablama nəticəsində istilik tutumunun maksimum nöqtədəki qiyməti

$$C_V(T_0) = 0,44 k_0 N . \quad (7.17)$$

Sonda qeyd edək ki, sistemin mənfi mütləq temperatura uyğun olan halları dayanıqsızdır. Belə halda olan altsistem digər altsistemlərlə qarşılıqlı təsirdə olarsa, sistem bu haldan tez bir zamanda dayanıqlı hala ($T > 0$) keçir. Ani də olsa, mənfi mütləq temperaturu halı almaq üçün belə etmək olar. Tutaq ki, sistemdə olan maqnit momentlərinin hamısı xarici maqnit sahəsi istiqamətindədir - bu $T = +0$ halıdır. Əgər maqnit sahəsinin istiqamətini ani olaraq (çox tez bir zaman ərzində) dəyişdirsək, belə ki, maqnit momentləri istiqamətini dəyişdirə bilməsin. Maqnit dipol momentləri sistemi relaksasiya edib dayanıqlı ($T > 0$) hala keçənə qədər çox az vaxt sistem mənfi mütləq temperatur halında olacaq.

Bu cür proses, yəni paylanmanın "inversiyası" hadisəsi lazerlərin yaradılmasında istifadə olunur. "İnversiya" halını çox vaxt optik yolla əldə edirlər.

VI FƏSİL

REAL QAZLAR

Bu fəsil Gibbs metodunun klassik real molekulyar qazlara tətbiqinə həsr olunmuşdur. Əvvəlcə molekullar arasında zəif qarşılıqlı təsir olan seyrek qazın ümumi şəkildə hal tənliyi tapılmış, sonralar isə Van-der-Vaals qazının termodinamikası qurulmuşdur. Fəslin sonunda zərrəciklər arasındakı Kulon qarşılıqlı təsiri olan neytral qaza– plazmaya baxılmışdır. Bunun üçün Debayın ekranlaşma metodundan istifadə edilmişdir.

§ 6.1. Seyrəkləşmiş real qazların ümumi şəkildə hal tənliyi

Həcmi V olan qabda N sayda molekullardan ibarət qaza baxaq. Fərz edək ki, molekulların hərəkəti klassik mexanikanın qanunlarına tabedir – (klassik real qaz) və onların konsentrasiyası N/V kifayət qədər azdır- (seyrəkləşmiş qaz), belə ki, istənilən iki molekul arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi u_{ik} , molekulun orta kinetik enerjisinə $\bar{\epsilon}$ -ya nisbətən çox kiçikdir:

$$\eta = u_{ik} / \bar{\epsilon} \ll 1. \quad (1.1)$$

Bu cür qaza Gibbs metodunu tətbiq edərək onun ümumi şəkildə hal tənliyini tapaq. Mahiyyəti 4-cü fəsildə şərh olunmuş Gibbs metoduna görə klassik sistemin hal tənliyinin

açıq şəklini tapmaq üçün sərbəst enerjini bilmək lazımdır:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (1.2)$$

Sərbəst enerjini bilməkdən ötrü isə statistik inteqralı hesablamaq tələb olunur:

$$F = -k_0 T \ln Z \quad (1.3)$$

statistik inteqral

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E(q,p)}{k_0 T}} \frac{(dq dp)}{(2\pi\hbar)^{3N}}, \quad (1.4)$$

burada $E(q, p)$ -sistemin tam daxili enerjisi, $(dqdp)$ -faza fəzasında həcm elementidir. Klassik halda tam enerjini kinetik və potensial enerjilərin cəmi kimi göstərmək mümkün olduğundan

$$E(p, r) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1.5)$$

kimi yazıla bilər, burada m -molekulun kütləsi, U -qazın bütövlükdə potensial enerjisi, p_i -nömrəsi i -olan molekulun impulsu, r_i -onun kütlə mərkəzinin radius vektorudur (molekulun ümumiləşmiş koordinat r -lə işarə edilmişdir).

Enerjinin (1.5) ifadəsini (1.4)-də yerinə yazsaq

$$Z = \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{1}{2mk_0 T} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)} (dp) \times \\ \times \int e^{-\frac{1}{k_0 T} U(r_1, r_2, \dots, r_N)} (dr) \quad (1.6)$$

olar, burada $(dp) = dp_1 dp_2 \dots dp_N$ və $(dr) = dr_1 dr_2 \dots dr_N$ işarə edir.

Statistik inteqralın *konfiqurasiya inteqralı* adlanan hissəsini

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int \exp \left[-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{k_0 T} \right] dr_1 dr_2, \dots, dr_N \quad (1.7)$$

kimi işarə edək. Konfiqurasiya inteqralı Z_N doğrudan da molekulların arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ - funksiyası ilə təyin olunur, U -isə molekulların həcmdə paylanma konfiqurasiyasından, yəni hər bir molekulun radius vektorundan, r_i -dən asılıdır.

Onda statistik inteqralı

$$Z = Z_{id} \cdot Z_N \quad (1.8)$$

şəklində yazıla bilər. Burada Z_{id} - ideal qazın statistik inteqralı (bax §5.1), Z_N -konfiqurasiya inteqralıdır. Doğrudan da, molekullar arasında qarşılıqlı təsir olmazsa, yəni $U = 0$ halında $Z_N = 1$ və $Z = Z_{id}$ olar.

Statistik inteqralın (1.8) ifadəsini (1.3)-də nəzərə alsaq, sərbəst enerji üçün

$$F = F_{id} - k_0 T \ln Z_N \quad (1.9)$$

olar, burada $F_{id} = -k_0 T \ln Z_{id}$ - ideal qazın ($U = 0$) sərbəst enerjidir. Real qazın hal tənliyi üçün (1.2) və (1.9)-dan

$$P = P_{id} + k_0 T \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N \right)_T \quad (1.10)$$

alırıq. Burada

$$P_{id} = - \left(\frac{\partial F_{id}}{\partial V} \right)_T = \frac{N k_0 T}{V} \quad (1.11)$$

ideal qazın məlum hal tənliyidir.

Deməli, real qazın hal tənliyini tapmaq məsələsi konfigurasiya inteqralı Z_N -i hesablamağa gətirilir. (1.7)-dən görün-
düyü kimi konfigurasiya inteqralını hesablamaq üçün isə qarşı-
lıqlı təsir enerjisi U -nun açıq şəklini bilmək lazımdır. Məlum-
dur ki, U funksiyasının bütün sistemlərə tətbiq oluna bilən
şəkli məlum deyil. Onun açıq şəkli sistemlərdəki zərrəciklərin
aralarında olan qarşılıqlı təsirin təbiətindən asılıdır. Ona görə
də Z_N -i hesablamaqdan ötrü $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$ funksiyası
haqqında, yeni qarşılıqlı təsir haqqında, əlavə fərziyyələr
qəbul etmək lazımdır.

Fərz edək ki, qazın tam qarşılıqlı təsir enerjisi U mole-
kulların cüt-cüt qarşılıqlı təsir enerjiləri u_{ik} -nin cəmi kimi
göstərilə bilər.

$$U = \sum_{i < k}^{1, N} u_{ik} \quad (1.12)$$

Bu fərziyyə əsasında (1.7)-dən Z_N -i aşağıdakı kimi yazı-
bilərik:

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int e^{\frac{\sum_{i < k}^{1, N} u_{ik}}{k_0 T}} dr_1, dr_2, \dots, dr_N \quad (1.13)$$

Açıq şəkildə

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \int dr_1 \int dr_2 e^{\frac{u_{12}}{k_0 T}} \int dr_3 e^{\frac{u_{13} + u_{23}}{k_0 T}} \dots \int dr_N e^{\frac{u_{1N} + u_{2N} + \dots + u_{N-1, N}}{k_0 T}} \quad (1.14)$$

Nömrəsi ixtiyari k olan molekulaya aid inteqralı

$$J_k = \int dr_k \exp \left[- \frac{u_{1k} + u_{2k} + \dots + u_{k-1,k}}{k_0 T} \right] \quad (1.15)$$

kimi işarə etsək

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \prod_{k=1}^N J_k \quad (1.16)$$

olar.

Deməli, Z_N -i hesablamaqdan ötrü J_k inteqralını hesablamaq lazımdır. Bunun üçün əlavə

$$\gamma_{ik} = e^{\frac{u_{ik}}{k_0 T}} - 1 \quad (1.17)$$

funksiyasını qəbul edək. Bu funksiya da qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir. Doğrudan da, $\gamma_{ik} = 0$ olur $u_{ik} = 0$ olduqda, $\gamma_{ik} \neq 0$ olur $u_{ik} \neq 0$ olduqda. J_k inteqralı γ_{ik} vasitəsi ilə

$$J_k = \int dr_k (1 + \gamma_{1k})(1 + \gamma_{2k}) \dots (1 + \gamma_{k-1,k}) \quad (1.18)$$

şəklində ifadə olunur. Mötərizələri vursaq

$$J_k = \int dr_k \left(1 + \sum_{i=1}^{k-1} \gamma_{ik} + \sum_{i \neq l}^{1, k-1} \gamma_{ik} \gamma_{lk} + \dots \right) \quad (1.19)$$

alarıq. Buraya daxil olan birinci hədd molekulalar arasında heç bir qarşılıqlı təsirin olmadığı hala ($\gamma_{ik} = 0$), yəni ideal qaza uyğun gəlir və k -dan asılı olmayaraq qazın həcminə bərabərdir:

$$J_k^{(1)} = \int dr_k = V \Rightarrow \textcircled{k} \quad (1.20)$$

§6.1] Seyrəkləşmiş real qazların ümumi şəkildə hal tənliyi

Əyani olaraq bu halı təsəvvür etmək olar ki, hər bir molekulun təsir sferasında heç bir molekul yoxdur. Bu nəticəni (1.16)-da nəzərə alsaq $Z_N = 1$ olduğunu görürük.

J_k inteqralının (1.19) ifadəsinə daxil olan ikinci hədd

$$J_k^{(2)} = \int \left(\sum_{i=1}^{k-1} \gamma_{ik} \right) dr_k \Rightarrow \begin{array}{c} \circ \\ \bullet k \\ \bullet l \\ \circ \end{array} \quad (1.21)$$

belə hala uyğun gəlir ki, ixtiyari k nömrəli molekul, eyni zamanda yalnız bir molekula ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər, yəni k -molekulun təsir sferasında yalnız bir molekul ola bilər. (1.19)- ifadəsinə daxil olan üçüncü hədd isə hər molekulun təsir sferasında iki molekulun olması halına uyğun gəlir:

$$J_k^{(3)} = \int \left(\sum_{i,j}^{1,k-1} \gamma_{ik} \gamma_{jk} \right) dr_k \Rightarrow \begin{array}{c} \bullet l \\ \bullet k \\ \bullet i \\ \circ \end{array} \quad (1.22)$$

Sonrakı hədlər isə hər molekulun təsir sferasına, eyni zamanda üç, dörd və s. sayda molekulun düşməsi hallarına uyğun olmalıdır.

Burada biz seyreləşmiş real qazlara baxacağıq, belə ki fərz edəcəyik ki, qazın konsentrasiyası kifayət qədər kiçikdir, ona görə də hər molekulun təsir dairəsində yalnız bir molekul ola bilər. Onda (1.19)- da birinci iki həddə kifayətlənmək olar;

$$J_k = \int \left(1 + \sum_{i=1}^{k-1} \gamma_{ik} \right) dr_k, \quad (1.23)$$

ona görəki, fərziyyəmiz əsasında, əgər $\gamma_{ik} \neq 0$ olarsa $\gamma_{ik} = 0$ olmalıdır.

Hesablamanı davam etdirmək, yəni (1.23) inteqralını hesablamaqdan ötrü γ_{ik} funksiyası haqqında-qarşılıqlı təsir potensialı u_{ik} haqqında əlavə fərziyə qəbul etməliyik. Fərz edək ki, u_{ik} potensialı molekulların fəzadakı r_i və r_k vəziyyətlərindən deyil, yalnız molekullar arasındakı məsafədən asılıdır, yəni sferik-simmetrik qarşılıqlı təsir var:

$$u_{ik} = u_{ik}(|r_k - r_i|) = u_{ik}(r), \quad (1.24)$$

uyğun olaraq, $\gamma_{ik} = \gamma_{ik}(r)$.

Onda, (1.23)-də sferik koordinat sisteminə keçmək və bucaqlara görə inteqralı götürmək olar. Nəticədə yalnız ixtiyari iki (i və k indekslərini atmaq olar) molekul arasındakı məsafəyə görə inteqral qalar və (1.23)

$$J_k = V - 2(k-1)B(T) \quad (1.25)$$

şəklinə düşər, burada

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int \gamma(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.26)$$

yalnız temperaturdan asılı funksiyadır; $(-1/2)$ vuruğu sonrakı münasiblik üçündür. Bu funksiyanın qiyməti iki molekul arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən $\gamma(r)$ -in, uyğun olaraq, $u(r)$ potensialın onlar arasındakı məsafədən necə asılı olması ilə, yəni

$$\gamma(r) = e^{-\frac{u(r)}{k_0 T}} - 1 \quad (1.27)$$

funksiyasının açıq şəkli ilə təyin olunur.

Hələlik $u(r)$ funksiyanının açıq şəklini konkretləşdirmədən (1.25) ifadəsini (1.16)-də yerinə yazaq:

§6.1] Seyrəkləşmiş real qazların ümumi şəkildə hal tenliyi

$$Z_N = \frac{1}{V^N} \prod_{k=1}^N [V - 2(k-1)B(T)] = \prod_{k=1}^N \left[1 - 2(k-1) \frac{B(T)}{V} \right], \quad (1.28)$$

onda

$$\ln Z_N = \sum_{i=1}^N \ln \left[1 - 2(k-1) \frac{B(T)}{V} \right] \quad (1.29)$$

olar. İdeal qaz halında $\gamma(r) = 0$ olduğundan $B(T) = 0$ və $\ln Z_N = 0$. Qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən $B(T)$ funksiyası, təbiəti etibarlı ilə, kiçik kəmiyyət olduğundan

$$\frac{NB(T)}{V} \ll 1 \quad (1.30)$$

kimi qəbul etmək olar. Onda (1.29)-dan

$$\ln \left[1 - 2(k-1) \frac{B(T)}{V} \right] \approx -2(k-1) \frac{B(T)}{V} \quad (1.31)$$

şəklinə düşər. Nəticədə

$$\ln Z_N = -\frac{2B(T)}{V} \sum_{i=1}^N (k-1) = -\frac{2B(T)}{V} \left[\frac{N(N+1)}{2} - N \right] \quad (1.32)$$

və ya N çox böyük ədəd olduğundan

$$\ln Z_N = -N(N-1) \frac{B(T)}{V} \approx -N^2 \frac{B(T)}{V} \quad (1.33)$$

olar. (1.33) ifadəsini (1.9)-da nəzərə alsaq seyrək real qazın sərbəst enerjisi üçün sadə

$$F = F_{id} + k_0 T N^2 \frac{B(T)}{V} \quad (1.34)$$

ifadəsini alırıq. Bu ifadəni (1.2)-də və ya (1.33) ifadəsini (1.10) -da yerinə yazsaq real qazın təzyiqini – *termik hal tənliyini*

$$P = k_0 T \frac{N}{V} + k_0 T \left(\frac{N}{V} \right)^2 B(T) \quad (1.35)$$

şəklində alırıq. Bu ifadəni

$$P = k_0 T \left[\frac{N}{V} + B(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] \quad (1.36)$$

formasında yazsaq görürük ki, qazın N/V konsentrasiyasının üstlərinə görə iki həddən ibarətdir.

Bunlardan birincisi ideal qaza, ikincisi isə təsir sferasında yalnız bir molekul olduğu hala uyğundur. Əgər biz (1.19) çoxhədlisində hər bir molekulun təsir sferasında iki, üç və daha çox molekulun olduğu hallara uyğun hədləri saxlasaq təzyiq aşağıdakı şəkə düşər:

$$P = k_0 T \left[\frac{N}{V} + B(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + C(T) \left(\frac{N}{V} \right)^3 + \dots \right] \quad (1.37)$$

Burada birinci hədd hər bir molekulun təsir sferasında heç bir başqa molekulun olmadığına (ideal qaz), ikinci və üçüncü hədlər isə hər molekulun təsir sferasında bir və iki molekulun olması hallarına uyğundur. Hal tənliyinə daxil olan və molekulların qarşılıqlı təsiri ilə təyin olunan $B(T)$ və

$C(T)$ əmsalları, uyğun olaraq, *ikinci və üçüncü virial əmsalları* adlanır.

Beləliklə, əgər biz bütün virial əmsallarını hesablaya bilsək seyrek real qazın hal tənliyini konsentrasiyasının ($n = N/V$) üstlərinə görə sıra şəklində tapa bilərik.

Biz burada və bundan sonrakı paraqrafda yalnız ikinci virial əmsalın dəqiqliyi, yəni (1.34) və (1.36) dəqiqliyi ilə kifayətlənəcəyik.

Həmin yaxınlaşmada real qazın entropiyasını

$S = -(\partial F/\partial T)_V$, kalorik hal tənliyini $E = F + TS$ və istilik tutumunu $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ ikinci virial əmsalı $B(T)$ vasitəsi ilə ifadə edək:

$$S = S_{id} - k_0 N^2 \frac{B(T)}{V} - k_0 T \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right), \quad (1.38)$$

$$E = E_{id} - k_0 T^2 \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right), \quad (1.39)$$

$$C_V = C_V^{id} - 2k_0 T \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) - k_0 T^2 \frac{N^2}{V} \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} \right), \quad (1.40)$$

burada S_{id} -ideal qazın entropiyası, $E_{id} = 3k_0 NT/2$ onun enerjisi, $C_V^{id} = 3k_0 N/2$ -istilik tutumudur. Göründüyü kimi, bu yaxınlaşmada real qazın termodinamikasını qurmaq üçün $B(T)$ funksiyasını bilmək lazımdır.

Bu paraqrafın sonunda burada alınmış nəticələrin, yəni (1.34), (1.36), (1.38), (1.39) və (1.40) ifadələrinin hansı fərziyələr çərçivəsində doğru olduğunu bir daha yada salaq. Göstərilən nəticələr aşağıdakı şərtlər daxilində düzgündür:

1. Qazı təşkil edən molekulların hərəkəti klassik hərəkət olmalıdır – *klassik real qaz*.

2. Molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi, onların hərəkət enerjilərinə nisbətən kifayət qədər az olmalıdır.

3. Tam sistemin qarşılıqlı təsir enerjisi molekulların cut-cüt qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəmi kimi göstərilə bilər (1.12).

4. İki molekul arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi, yalnız onlar arasındakı məsafədən asılıdır (1.21).

5. Qaz kifayət qədər seyrek olmalıdır, belə ki, hər bir molekul eyni zamanda yalnız ikinci bir molekul ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər, yəni hər molekulun təsir sferasında yalnız bir molekul ola bilər.

Qeyd edək ki, hətta göstərilən beş sadələşdirici fərziyyələr məsələni axıra çatdırmağa, yəni hal tənliyinin, entropiyanın və istilik tutumunun temperaturdan və həcmdən asılılıqlarının açıq şəklini tapmağa imkan vermir. Məsələni axıra çatdırmaq üçün $B(T)$ -ni təyin etmək lazımdır. Bu məsələ növbəti paragrafda həll edilmişdir.

Müəyyən temperaturda $B(T_B) = 0$ olarsa real qazın termodinamik xassələri (xüsusi halda onun izotermi) ideal qazın termodinamik xassələri ilə üst-üstə düşür.

$$B(T_B) = 0 \quad (1.41)$$

tənliyini ödəyən T_B temperaturu *Boyl temperaturu adlanır*.

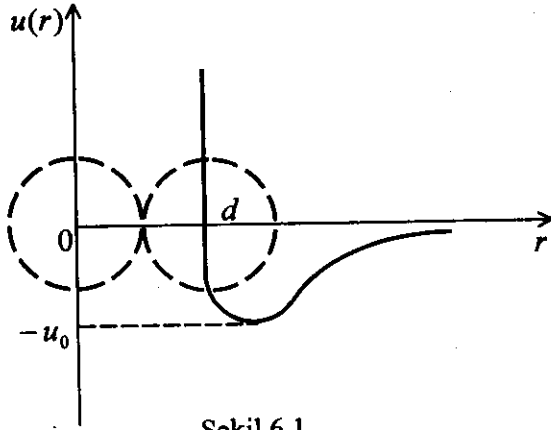
§ 6.2. İkinci virial əmsalı və Van-der-Vaals qazının termodinamikası

Bundan əvvəlki paragrafda beş sadələşdirici fərziyyə nəticəsində real qazların termodinamikasını qurmaq məsələsi ikinci virial əmsalı $B(T)$ -nin tapılmasına gətirilmişdir. Bu əmsalın hesablanması isə (1.26) və (1.27)-dən görüldüyü kimi, iki molekul arasındakı qarşılıqlı təsir potensialı $u(r)$ funksiyasının açıq şəklini bilməyi tələb edir:

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{u(r)}{k_0 T}} \right) 4\pi r^2 dr. \quad (2.1)$$

İki molekulun qarşılıqlı təsir potensialı $u(r)$ üçün müxtəlif modellər mövcuddur. Bu modellərin ən çox işlənəni aşağıdakılardır: Real qazı təşkil edən hər bir molekul sferik simmetriyaya malik neytral zərrəcik kimi təsəvvür edilir. Çox yaxın məsafələrdə, molekulun mərkəzləri arasındakı məsafə onların diametrinə bərabər olduqda onların elektron təbəqələri bir-birinə toxunduqda elastiki deformasiya nəticəsində molekulun arasında güclü itələmə qüvvələri yaranır. Molekulun mərkəzləri arasındakı məsafə onların diametrindən çox olduqda isə onlar arasında cazibə qüvvəsi – Van-der-Vaals qüvvələri meydana çıxır (şəkil 6.1).

Van-der-Vaals qüvvələrinin yaranmasını aşağıdakı kimi təsəvvür etmək olar: heç bir elektrik dipol momentinə malik olmayan molekulda, fluktasiya nəticəsində elektrik yüklərinin simmetrik paylanması ani olaraq pozula bilər və molekulda ani dipol momenti yaranır. Yaranmış dipol momenti qonşu molekulda induksiya dipol momenti yarada bilər. Nəticədə qonşu molekulun dipol-dipol qarşılıqlı təsirdə ola bilər.



Şəkil 6.1.

Molekullar arasında Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir olan haldakı, yeni şəkil 6.1-də göstərilən potensialı

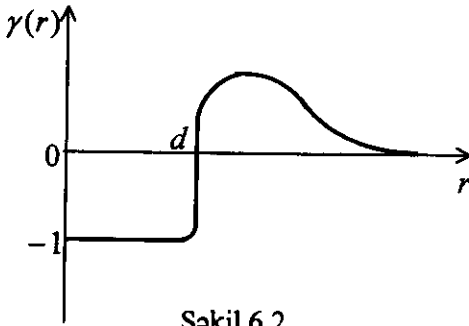
$$u(r) = \begin{cases} +\infty, & 0 \leq r < d \\ -u \left(\frac{d}{r} \right)^m, & d \leq r < \infty \end{cases} \quad (2.2)$$

kimi yazmaq olar, burada r -qonşu molekulların mərkəzləri arasındakı məsafədir, d -molekulun diametri, u_0 -maksimum cazibə potensialı, $m > 3$ olan tam ədəddir.

Potensialın bu modelinə, yeni şəkil 6.1-dəki qrafika uyğun olan $\gamma(r)$ funksiyasının [bax (1.27)] molekullar arasındakı məsafədən asılılığı şəkil 6.2-də göstərilmişdir.

Biz burada ikinci virial əmsalı $B(T)$ -ni hesablamaq üçün bu modeldən istifadə edəcəyik. Həmin modelə uyğun olan real qaz Van-der-Vaals qazı adlanır.

Şəkil 6.1-də göstərilən və (2.2) ilə təsvir olunan modelə,



Şəkil 6.2.

uyğun olaraq, $B(T)$ -nin (2.1) ifadəsində inteqrallama sərhədini iki oblasta ayırmaq olar:

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^d 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \int_d^\infty \left(1 - e^{-\frac{|u(r)|}{k_0 T}} \right) 4\pi r^2 dr. \quad (2.3)$$

Burada birinci inteqral itələməyə, ikinci inteqral isə cazibəyə uyğundur. Birinci inteqral molekulun həcmnin dörd mislinə bərabərdir. İkinci inteqrala daxil olan eksponenti sıraya ayırmaq olar, ona görə ki, $d \leq r < \infty$ intervalında $u \ll k_0 T$ şərti ödənməlidir. Nəticədə

$$B(T) = 4v_0 - \frac{2\pi}{k_0 T} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr \quad (2.4)$$

alırıq, burada $v_0 = \frac{\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3$ -sferik molekulun məxsusi həcmidir. Real qazlar üçün məlum Van-der-Vaals hal tənliyini almaqdan ötrü (2.4) ifadəsini (1.35)-də yerinə yazaq. Onda

$$P = k_0 T \frac{N}{V} + k_0 T \left(\frac{N}{V} \right)^2 4v_0 - 2\pi \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr \quad (2.5)$$

olar. Münasiblik xatirinə molekullar arasındakı itələməni xarakterizə edən

$$b = 4Nv_0 \quad (2.6)$$

və cazibəni xarakterizə edən

$$a = \frac{N^2}{2} \int_d^\infty |u(r)| 4\pi r^2 dr \approx \frac{N(N-1)}{2} \int_d^\infty |u(r)| 4\pi r^2 dr \quad (2.7)$$

sabitləri daxil etsək, real qazların (2.5) termik hal tənliyi

$$P = k_0 T \frac{N}{V} + k_0 T \frac{N}{V^2} b - \frac{a}{V^2} \quad (2.8)$$

və ya

$$P = k_0 T \frac{N}{V} + k_0 T \left(\frac{N}{V} \right)^2 \left(\frac{b}{N} - \frac{a}{k_0 T N^2} \right) \quad (2.9)$$

şəklinə düşər. Bu tənliyi (1.35)-lə müqaisə etsək. İkinci virial əmsalını a və b sabitləri vasitəsi ilə

$$B(T) = \frac{b}{N} - \frac{a}{k_0 T N^2} \quad (2.10)$$

kimi ifadə edə bilərik.

Seyrəkləşmiş real qazın (2.8) hal tənliyi Van-der-Vaals tənliyinə gətirməkdən ötrü onu

$$P = k_0 T \frac{N}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V^2} \quad (2.11)$$

şəklində yazaq. Molekulların məxsusi həcm b qazın tutduğu həcm V -dən çox kiçik, yəni $b \ll V$ olduğundan $(1 + b/V) = (1 - b/V)^{-1}$ kimi yazıla bilər. Nəticədə hal tənliyi

$$P = \frac{k_0 T N}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.12)$$

və ya məlum Van-der-Vaals tənliyi

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = k_0 T N \quad (2.13)$$

şəklinə düşər.

Hər bir real qaz üçün elə bir T_B temperaturu var ki, həmin temperaturda ikinci virial əmsalı $B(T_B) = 0$ olur. Bizim halda, (2.10) ifadəsinə əsasən, bu tənliyin kökü

$$T_B = \frac{a}{k_0 N b} \quad (2.14)$$

Boyl temperaturu adlanan bu temperaturda, (2.9)-dan görüldüyü kimi, real qazın hal tənliyi (izotermi) ideal qazın hal tənliyi (izotermi) ilə üst-üstə düşür. Real qazın (2.9) hal tənliyini

$$P = k_0 T \frac{N}{V} + k_0 T \frac{N b}{V^2} \left(1 - \frac{T_B}{T} \right) \quad (2.15)$$

şəklində də yaza bilərik. Buradan çıxır ki, $T = T_B$ olduqda $P_{real} = P_{id}$; $T < T_B$ olarsa $P_{real} < P_{id}$ və $T > T_B$ olarsa $P_{real} > P_{id}$.

Bu nəticələri birbaşa (2.9)-dan alsaq fiziki olaraq daha aydın olar. Doğrudan da (2.9)-dan görünür ki,

$$\frac{a}{k_0 NT} > b \quad (2.16)$$

olarsa, real qazın həmin temperaturdakı təzyiqi ideal qazın təzyiqindən az olmalıdır $P_{real} < P_{id}$. Bu faktı belə izah etmək olar: əgər qazda cazibə (parametr a) itələmədən (parametr b) üstündürsə, (2.16)-da olduğu kimi, onda qabın divarlarına ən yaxın molekullar onların arxasındakı təbəqədəki molekullar tərəfindən cəzb edilərək divara olan impulsu zəiflədir və bununla da qazın təzyiqi ideal qaza nisbətən az olur. Əgər (2.16) şərtinin tərsi ödənersə, itələmə cazibəyə nisbətən üstün olar və ona görə də $P_{real} > P_{id}$ olar.

İndi isə Van-der-Vaals qazının digər termodinamik funksiyalarını və xassələrini araşdıraraq. Bunun üçün $B(T)$ -nin (2.10) ifadəsini (1.34), (1.38) və (1.40)-da yerinə yazaraq. Nəticədə alarıq:

sərbəst enerji

$$F = F_{id} + k_0 T \frac{N}{V} \left(b - \frac{a}{k_0 NT} \right), \quad (2.17)$$

entropiya

$$S = S_{id} - \frac{k_0 N}{V} b, \quad (2.18)$$

orta enerji

$$E = E_{id} - \frac{a}{V}, \quad (2.19)$$

istilik tutumu

$$C_V = C_V^{id}. \quad (2.20)$$

Qeyd edək ki, molekulların qarşılıqlı təsir sabitləri a və b yuxarıdakı funksiyalara müxtəlif cür daxil olur, belə ki, sərbəst enerjiyə və hal tənliyinə hər iki sabit (a və b , cazibə və itələmə) daxil olur, entropiyaya yalnız itələmə sabiti b , enerjiyə isə yalnız cazibə a sabiti daxildir. İzoxorik istilik tutumu C_V qarşılıqlı təsirdən heç asılı deyil: $C_V = C_V^{id}$.

Göstərək ki, ümumiyyətlə, izobarik istilik tutumu C_P , əksinə həm a , həm də b sabitindən asılıdır. Doğrudan da, məlum

$$C_P = C_V - T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} \quad (2.21)$$

münasibətindən və hal tənliyi (2.12)-dən istifadə edərək

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{k_0 N}{V - b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{k_0 N T}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (2.22)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$C_P = C_V + \frac{R}{1 - \frac{2a(V - b)^2}{RTV^3}} \quad (2.23)$$

olar, burada $R = k_0 N$ - universal qaz sabitidir.

İdeal qazlar üçün $(C_P - C_V)_{id} = R$ olduğu halda, (2.23)-dən göründüyü kimi, real qazlarda $(C_P - C_V)_{real} > R$ -dir. $C_V^{real} = C_V^{id}$ olduğundan belə çıxır ki, real qazlarda izobarik istilik tutumu ideal qazlardakından çoxdur: $C_P^{real} > C_P^{id}$. İstilik tutumunun (2.23) ifadəsindən o da görünür ki, itələmə qarşı-

lıqlı təsiri (b parametri) $C_p^{real} > C_p^{id}$ bərabərsizliyi cüzi də olsa zəiflədir, cazibə (a parametri) isə həmin bərabərsizliyi kifayət qədər gücləndirir.

İtələmənin zəif qarşılıqlı təsirini nəzərə almasaq ($b \ll V$), (2.23)

$$C_p = C_v + \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV}} \quad (2.24)$$

şəklinə düşər.

Real qazlarda $C_v^{real} = C_v^{id}$ və $C_p^{real} > C_p^{id}$ olması faktını aşağıdakı kimi izah etmək olar:

1. İzoxorik istilik tutumunun molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirdən asılı olmaması ($C_v^{real} = C_v^{id}$) onunla izah edilir ki, bu halda istilik tutumu həcmnin sabitliyi ($V = const$) şəraitində ölçülür, ona görə də molekullar arasındakı orta məsafə dəyişmir, beləliklə də qarşılıqlı təsir enerjisinin orta qiyməti sabit qalır və bu enerjinin dəyişməsi hesabına olan istilik tutumu sıfır olur.

2. İzobarik istilik tutumunun real qazlarda ideal qazlara nisbətən çox olması ($C_p^{real} > C_p^{id}$) onunla izah olunur ki, $P = const$ şəraitindəki ölçmə zamanı qazın həcmi artmalıdır (yalnız belə olduqda P sabit qalır). Ona görə də molekullar arasındakı orta məsafə artır. Bu məsafəni artırmaq, yeni bir-birini cəzb edən molekulları aralamaq üçün enerji sərf etmək tələb olunur. Qazın temperaturunun artması ilə yanaşı sərf olunan həmin enerji izobarik istilik tutumunun artmasına səbəb olur.

§ 6.3. Yüklü zərrəciklərdən ibarət neytral qaz – plazma

Burada real qazın xüsusi bir növünə – plazmaya baxaq. Van-der-Vaals qazından fərqli olaraq plazmanı təşkil edən bütün zərrəciklər elektrik yükünə malikdirlər. Fərz edək ki, V həcmi tutan və ümumi sayı $N = \sum_i N_i$ olan zərrəciklərdən ibarət qaz müxtəlif növ müsbət və ya mənfi yüklü ionlardan təşkil olunmuşdur. N_i - i -ci növdən olan ionların sayı, $Z_i e$ -həmin növdən olan ionun elektrik yükü, e -elektronun yükünün mütləq qiymətidir. $Z_i = \pm 1, \pm 2, \dots$ qiymətini ala bilər.

Xüsusi, halda yüksək temperaturalarda tam ionlaşmış atomar qaz üçün Z_i -ini $Z_1 = Z_{ion} = +1$, $Z_2 = Z_{el} = -1$, yəni bu halda plazma müsbət yüklü atom ionlarından və elektronlardan ibarətdir (indidən sonra elektronu da mənfi yüklü ion adlandıracağıq).

Bütövlükdə qaz neytral olmalıdır. Neytrallıq şərti

$$\sum_i Z_i e N_i = 0 \quad \text{və ya} \quad \sum_i Z_i e n_{oi} = 0 \quad (3.1)$$

şəkillərdə yazıla bilər, burada $n_{oi} = N_i/V$ - i -ci növ ionların orta konsentrasiyası, yəni zərrəciklərin qarşılıqlı təsirini nəzərə alınmadıqda və ionların bütün həcmdə bircins paylanması fərz etdikdə i -ci növdən olan ionların vahid həcmə düşənlərinin sayıdır.

Neytrallıqdan əlavə fərz edək ki, qaz-plazma kifayət qədər seyrekdir, yəni ionlar arasındakı orta məsafə r elədir ki, onların Kulon qarşılıqlı təsir enerjisi istilik hərəkət enerjisi $k_0 T$ -dən çox kiçikdir:

$$\frac{Z_i^2 e^2}{r} \ll k_0 T \quad (3.2)$$

Plazmada ionların konsentrasiyasını $n_0 = \sum_i n_{0i}$ ilə işarə etsək $r \approx n_0^{-1/3}$ olar. Onda (3.2)-dən seyrəklik kriteriyası üçün

$$n_0 \ll \left(\frac{k_0 T}{Z_i^2 e^2} \right)^3 \quad (3.3)$$

alarıq.

Biz burada (3.2) və ya (3.3) şərtini ödəyən seyrək plazmanın hal tənliyini və bəzi başqa termodinamik parametrlərini tapacağıq. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, bu işləri görmək üçün bundan əvvəlki paragraflarda Van-der-Vaals qazına tətbiq olunmuş metod plazmaya tətbiq oluna bilməz. Bunun səbəbi ondadır ki, plazmada ionlar arasında uzağa təsir edən Kulon qarşılıqlı təsiri mövcuddur:

$$u_{ik} = \frac{Z_i Z_k e^2}{r} \sim \frac{1}{r}. \quad (3.4)$$

Bu faktdan iki nəticə çıxır: birincisi, hər bir ionun təsir radiusu böyük olduğundan plazma nə qədər seyrək olsa belə onun təsir sferasında həmişə bir yox, çoxlu sayda ionlar olur; ikincisi, belə qarşılıqlı təsir halında birinci virial əmsalı (2.4)-də daxil olan integral

$$\int u_{ik} |r^2 dr = Z_i Z_k e^2 \int r dr \rightarrow \infty \quad (3.5)$$

yuxarı sərhəddə dağılır.

Ona görə də plazmanın sərbəst enerjisini və hal tənliyini tapmaqdan ötrü Helmholtz tənliyindən

§ 6.3] Yüklü zərrəciklərdən ibarət neytral qaz – plazma

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \quad (3.6)$$

istifadə etmək olar. Buradan plazmanın tam enerjisini bilsək, sərbəst enerjini

$$F = -T \int \frac{E}{T^2} dT \quad (3.7)$$

kimi tapa bilərik.

Plazmanın tam enerjisini iki enerjinin cəmi

$$E = E_{id} + E_{kul} \quad (3.8)$$

şəklində yaza bilərik. Burada E_{id} ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir nəzərə alınmadıqda (ideal qaz) enerji, E_{kul} isə ionların

$$E_{kul} = \frac{1}{2} \sum_i Z_i e N_i \varphi_i(r) \quad (3.9)$$

Kulon qarşılıqlı təsir enerjisidir, harada ki $\varphi_i(r)$ $-i$ -ci növdən olan ionlardan hər-hansı birinin (ixtiyarisinin) olduğu r nöqtəsində özündən başqa yerdə qalan bütün ionların yaratdığı Kulon sahəsinin potensialıdır.

Enerjinin (3.8) ifadəsini (3.7) – də yerinə yazsaq,

$$F = F_{id} + F_{kul} \quad (3.10)$$

alarıq, burada

$$F_{kul} = -T \int \frac{E_{kul}}{T^2} dT \quad (3.11)$$

Kulon qarşılıqlı təsirin hesabına olan sərbəst enerjidir.

Beləliklə, sərbəst enerjinin tapılması E_{kul} və ya $\varphi_i(r)$ potensialının tapılması məsələsinə gətirilmiş olur. $\varphi_i(r)$

potensialının açıq şəklini təyin etməkdən ötrü Debay və Xyukkelin hələ 1923-cü ildə elektrolitlərin xassələrini nəzəri olaraq öyrənərkən təklif etdikləri ekranlaşma metoddan istifadə edək.

Bu metodun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, yüklü zərrəciklər sistemində (bizim halda plazmada) ixtiyari bir yükün (ionun) olduğu nöqtədə yaranan potensialı

$$\varphi_i(r) = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\varphi(r) - \frac{Z_i e}{r} \right] \quad (3.12)$$

şəklində yazmaq olar, burada sistemdə olan bütün yüklərin r nöqtəsində yaratdığı potensial, $Z_i e/r$ isə baxılan ionun yaratdığı potensialdır. $\varphi(r)$ potensialı məlum Puasson tənliyini

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi\rho(r) \quad (3.13)$$

ödəyir, harada ki,

$$\rho(r) = \sum_i Z_i e n_i(r) \quad (3.14)$$

yüklərin r nöqtəsi ətrafındakı sıxlığı, $n_i(r)$ isə həmin nöqtə ətrafındakı i -ci növdən olan ionların konsentrasiyasıdır. Son iki ifadədən

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi \sum_i Z_i e n_i(r). \quad (3.15)$$

Bu tənliyin sağ tərəfinə daxil olan $n_i(r)$ konsentrasiyası n_{0i} -dən fərqlidir, ona görə ki, $n_i(r)$ ionlar arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alındıqda olan konsentrasiyadır. Qarşılıqlı təsiri nəzərə aldıqda ionlar həcmdə bircins paylanmış, hər bir ion əks işarəli ionla əhatə olunur və paylanma mozaika şəklində olur. Deməli, $n_i(r)$ -in n_{0i} -dən fərqləndirən səbəb hər bir

ionun $Z_i e \varphi(r)$ potensial enerjisinə malik olmasıdır. Onda, demək olar ki, yüklərin $\varphi(r)$ potensialı sahədə paylanması Bolsman statistikasına ilə təsvir oluna bilər:

$$n_i(r) = n_{0i} \exp\left[-\frac{Z_i e \varphi(r)}{k_0 T}\right] \quad (3.16)$$

Puasson tənliyi (3.15)-dən və (3.16)-dan çıxırıq ki, $\varphi(r)$ potensialını tapmaqdan ötrü $n_i(r)$ konsentrasiyasını bilmək, $n_i(r)$ -i bilmək üçün $\varphi(r)$ potensialını bilmək lazımdır və tərsinə, yəni bir növ qarşılıqlı uzlaşma məsələsi alınır. Ona görə də, (3.15) və (3.16)-nı birgə, bir tənliklər sistemi kimi həll etmək lazımdır.

Plazmanın seyreklik (3.2) şərtinə ekvivalent olan

$$Z_i e \varphi(r) \ll k_0 T$$

bərabərsizliyini nəzərə alsaq, (3.16)-nı

$$n_i(r) = n_{0i} \exp\left[-\frac{Z_i e n_{0i} \varphi(r)}{k_0 T}\right] \quad (3.17)$$

şəklinə sala bilərik. Bu ifadəni (3.15)-də yerinə yazsaq, Puasson tənliyi

$$\nabla^2 \varphi(r) = -4\pi \sum_i Z_i e n_{0i} + \frac{4\pi e^2}{k_0 T} \left(\sum_i Z_i^2 n_{0i} \right) \varphi(r) \quad (3.18)$$

olar. Plazmanın (3.1) neytrallıq şərtini nəzərə alsaq və

$$r_0^{-2} = \frac{4\pi e^2}{k_0 T} \left(\sum_i Z_i^2 n_{0i} \right) \quad (3.19)$$

kimi işarə qəbul etsək, Puasson tənliyi (3.18) sadələşər:

$$\nabla^2 \varphi(r) - r_0^{-2} \varphi(r) = 0. \quad (3.20)$$

Plazmada hər bir ionun yaxınlığında olan elektrostatik potensial sferik simmetriyaya malik olduğundan (3.20) tənliyini sferik koordinatlar sisteminə yazmaq daha münasibdir. Potensial yalnız radius vektorun qiymətindən asılıdır. Ona görə də ∇^2 operatorunun radial hissəsini yazmaq kifayətdir:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = r_0^{-2} \varphi(r). \quad (3.21)$$

Asanca (yerinə yazmaqla) göstərmək olar ki, bu tənliyin həlli

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (3.22)$$

şəklindedir. Buraya daxil olan A sabiti limit şərtindən, yəni

$$\lim_{r \rightarrow 0} \varphi(r) = \frac{Z_i e}{r} \quad (3.23)$$

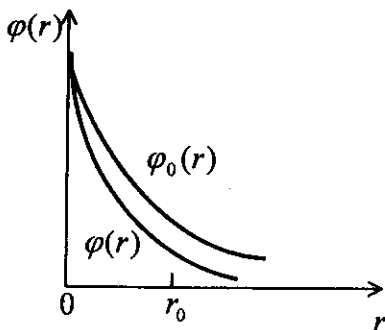
şərtindən tapılır. Bu şərtin ödənməsi üçün $A = Z_i e$ olmalıdır. Onda plazmada olan bütün ionların ixtiyari nöqtəvi $Z_i e$ yükündən r məsafəsində yaratdıqları potensial

$$\varphi(r) = \frac{Z_i e}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad (3.24)$$

şəklinə düşür. Bu nöqtəvi yükün *ekranlaşmış Kulon potensialı*, r_0 isə *Debayın ekranlaşma radiusu* adlanır. Əgər həcmdə izole olunmuş yalnız bir ion olarsa, onun r məsafəsində yaratdığı potensial

$$\varphi_0(r) = \frac{Z_i e}{r} \quad (3.25)$$

olar. Baxılan nöqtəvi yükü əks işarəli yüklər əhatə edərsə, onda nöqtəvi yükün sahəsi zəifləyər (ekranlaşar) və $r = r_0$ nöqtəsində potensial $e = 2,74$ dəfə azalmış olar (şəkil 6.3).



Şəkil 6.3.

Beləliklə, potensialın (3.24) ifadəsini (3.12)-də yerinə yazsaq, ixtiyari $Z_i e$ ionun olduğu nöqtədə, həmin iondan başqa, bütün ionların yaratdığı

$$\varphi_i(r) = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{Z_i e}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) - \frac{Z_i e}{r} \right] \quad (3.26)$$

potensialı alırıq. Bu limit halında eksponenti $r/r_0 \ll 1$ nisbəti üstlərinə görə sıraya ayıraraq və yalnız birinci iki həddə kifayətlənsək, axtarılan potensial

$$\varphi_i(r) = \frac{Z_i e}{r_0} \quad (3.26 a)$$

olar. Potensialın bu ifadəsini və (3.19)-u (3.9)-da nəzərə alsaq, plazmanın Kulon qarşılıqlı təsir hesabına olan enerjisi üçün

$$E_{kul} = -e^3 \left(\frac{\pi}{k_0 T} \right)^{1/2} \frac{1}{V^{1/2}} \left(\sum_i Z_i^2 N_i \right)^{3/2} \quad (3.27)$$

alarıq.

Elektrik yükü ölçüsünə malik olan sabiti

$$q_0 = \left(\sum_i Z_i^2 e^2 N_i \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

ilə işarə etsək, plazmanın Kulon qarşılıqlı təsir enerjisi

$$E_{kul} = - \left(\frac{\pi}{k_0 T V} \right)^{1/2} q_0^3 \quad (3.29)$$

kimi sadə şəkllə düşər.

Plazmanın tam enerjisi üçün isə (3.8) və (3.29)-dan

$$E = E_{id} - \left(\frac{\pi}{k_0 T V} \right)^{1/2} q_0^3 \quad (3.30)$$

alarıq, burada $E_{id} = 3k_0 T N / 2$, $N = \sum_i N_i$ plazmanı təşkil edən bütün ionların tam sayıdır.

Kulon qarşılıqlı təsir enerjisini (3.29)- dan (3.11)- də yerinə yazaraq T - yə görə inteqrallasaq və alınan ifadəni (3.10)- da nəzərə alsaq, plazmanın sərbəst enerjisi

$$F = F_{id} - \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{k_0 T V} \right)^{1/2} q_0^3 \quad (3.31)$$

olar. Sərbəst enerjinin bu ifadəsi plazmanın bütün termodinamik funksiyalarını və əmsallarını təyin etməyə imkan verir:

Təzyiq, $P = -(\partial F / \partial V)_T$ münasibətindən və (3.31)- dən

$$P = P_{id} - \frac{q_0^3}{3V^{3/2}} \left(\frac{\pi}{k_0 T} \right)^{1/2}, \quad (3.32)$$

burada $P_{id} = k_0 TN/V$, qarşılıqlı təsir nəzərə alınmadığı haldakı təzyiqdır;

Entropiya, $S = -(\partial F/\partial T)_V$ ifadəsindən və (3.31)-dən

$$S = S_{id} - \frac{q_0^3}{3T^{3/2}} \left(\frac{\pi}{k_0 V} \right)^{1/2}. \quad (3.33)$$

İzoxorik istilik tutumu, $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ münasibətdən və (3.30)-dan

$$C_V = C_V^{id} + \frac{q_0^3}{2T^{3/2}} \left(\frac{\pi}{k_0 V} \right)^{1/2}, \quad (3.34)$$

burada $C_V^{id} = 3k_0 N/2$. İstilik tutumunun (3.34) ifadəsi $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ münasibətindən və (3.33)-dən də alınır.

Burada alınmış ifadələrdən iki nəticəni qeyd etmək lazımdır: birincisi, (3.30)-(3.34) düsturlarından görünür ki, plazmada Kulon qarşılıqlı təsirin nəzərə alınması ilə bağlı bütün əlavələr həcm və temperatur artdıqca azalır; ikincisi, Kulon qarşılıqlı təsir nəzərə alındıqda enerji, sərbəst enerji, təzyiq və entropiya ədədi qiymətcə azalır, lakin istilik tutumu artır. Bu onu göstərir ki, Kulon qarşılıqlı təsirində bütövlükdə cazibə üstünlük təşkil edir. Bu nəticə onunla izah olunur ki, plazmada hər bir ion əks işarəli ionu cəzb edərək ətrafına toplayır, bununla da öz sahəsini ekranlaşdırır və zəiflədir. Nəticədə plazmada ionların paylanması mozaikaya bənzər bir mənşərə yaraşır. Belə nizamlı halda entropiya az olur, istilik tutumu isə çox olur, çünki yaranmış nizamı pozmaq üçün əlavə enerji sərf edilir.

VII FƏSİL

BƏRK CİSİMLƏR

Bu fəsil elektrik keçiriciliyi olmayan (dielektrik) kristallik bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin klassik və kvant nəzəriyyəsinə həsr olunmuşdur. Fəslin əvvəlində düz qəfəs, tərs qəfəs və bərk cisimlərdə rabitə növləri haqqında məlumat verilmişdir. Sonra rəqs edən qəfəsin Hamilton funksiyası (normal koordinatlarda) tapılmışdır. Daha sonra Gibbs metodunu tətbiq edərək klassik və kvant hallarında bərk cismin sərbəst enerjisi, tam enerjisi, hal tənliyi, istilik tutumu və istidən genişlənmə əmsalı hesablanmışdır.

Bu zaman klassik halda kristalın Hamilton funksiyası, kvant halında isə Hamilton operatoruna uyğun olan kvantlanmış enerji spektri əsas götürülmüşdür.

§ 7.1. Kristallik qəfəslər. Düz və tərs qəfəs

Kristal qəfəsin rəqslərinin öyrənilməsinə keçməzdən əvvəl kristal qəfəslərin növləri və tərs qəfəs anlayışı ilə tanış olaq.

Kristallik qəfəs və ya düz qəfəs. Brave qəfəsləri. Bərk cisimləri təşkil edən nüvələr fəzada müəyyən bir nizamla düzülərək kristal qəfəs əmələ gətirirlər. Bu qəfəslərin əsasını paralelepiped şəklində həndəsi fiqur təşkil edir. Paralelepi-

pedin bir tƏpƏsində kƏsiŐen uŐ tƏrƏfin uzunluqlarını a, b, c ile iŐare edək. a, b, c tƏrƏfləri arasındakı bucaqlar $\hat{ac} = \alpha$, $\hat{bc} = \beta$ vƏ $\hat{ab} = \gamma$ olsun (Őekil 7.1).

a, b, c tƏrƏflərin uzunluqlarının bir-birinə nisbətleri vƏ α , β , γ bucaqlarının qiymətlerinden asılı olaraq yeddi mŐxtƏlif kristallik sistem mœvcuddur.

1. *Kubik sistem.* Bu ən sadƏ sistemdir: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. NŐvələrin yerlŐməsinə gœrƏ uŐ nœv kubik qəfəs vardır.

Primitiv kubik qəfəs (P). Bu qəfəsdə nŐvələr yalnız kubun tƏpələrində yerlŐir vƏ bir kuba bir atom dŐŐür (Őekil 7.2).

HəcməmərkəzləŐmiŐ kubik qəfəs (I). Bu qəfəsdə tƏpələrdən baŐqa kubun mərkəzində dƏ bir nœvə vardır vƏ bir kuba iki atom dŐŐür (Őekil 7.2).

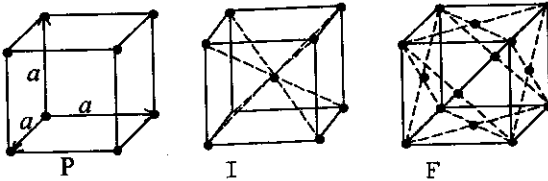
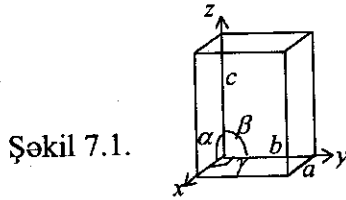
ŐzəmərkəzləŐmiŐ kubik qəfəs (F). Bu qəfəsdə tƏpələrdən baŐqa kubun altı űzünün hər birinin mərkəzində bir nœvə vardır vƏ bir kuba dœrd atom dŐŐür (Őekil 7.2).

2. *Tetraqonal sistem.* $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Bu sistemin iki modifikasiyası vardır. Bunlar primitiv (P) vƏ həcməmərkəzləŐmiŐ (I) tetraqonal qəfəslərdir (Őekil 7.3).

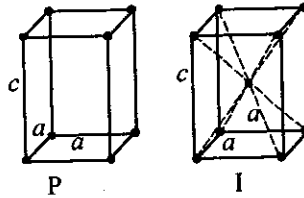
3. *Ortorombik sistem.* $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Bu sistemin dœrd modifikasiyası mœvcuddur. Bunlar primitiv (P), bazayamərkəzləŐmiŐ (C), həcməmərkəzləŐmiŐ (I) vƏ űzəmərkəzləŐmiŐ (F) ortorombik qəfəslərdir (Őekil 7.4).

4. *Monoklinik sistem.* $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$. Bu sistemin iki modifikasiyası mœvcuddur. Bunlar primitiv (P) vƏ bazayamərkəzləŐmiŐ (C) qəfəslərdir (Őekil 7.5)

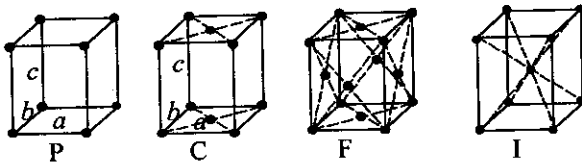
5. *Triqonal sistem.* $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$.



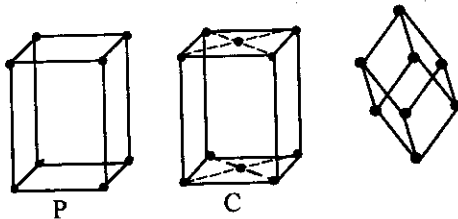
Şəkil 7.2.



Şəkil 7.3.



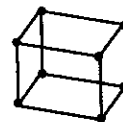
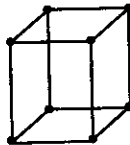
Şəkil 7.4.



Şəkil 7.6.

Şəkil 7.5.

Şəkil 7.7.



Şəkil 7.8.

Bu sistemin yeganə bir rombohedral primitiv qəfəsi vardır (şəkil 7.6).

6. *Heksaqonal sistem.* $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$. Bu sistemin primitiv özəyi altıüzlü prizma şəklində kristal qəfəsidir (şəkil 7.7).

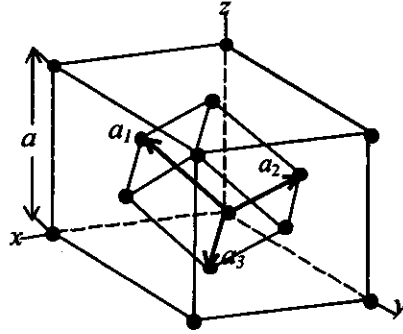
7. *Triklinik sistem.* Bu ən ümumi primitiv kristal qəfəsidir $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (şəkil 7.8).

Yuxarıda sadalanan yeddi kristal sistemə daxil olan on dörd kristal qəfəs *Brave qəfəsləri* adlanır.

Kristal qəfəsdə bir səth üzərində olmayan və eyni qəfəs düyünündə kəşişən a_1, a_2, a_3 vektorlarını elə seçək ki, bu vektorlar üzərində qurulmuş paralelepipedə ən az sayda atom düşsün. Bu şəkildə qurulmuş paralelepiped kristal qəfəsin elementar özəyi, a_1, a_2, a_3 vektorları isə *bazis vektorları* adlanır. Bazis özəyə yalnız bir atom düşərsə, buna sadə özək və bu cür özəklərdən təşkil olunmuş kristallik qəfəsə isə sadə qəfəs deyilir. Diqqət etsək, görürük ki, 14 Brave qəfəsindən yalnız yeddisi sadə özəkdir. Ancaq digər yeddi Brave qəfəsi üçün də sadə özəklər qurmaq mümkündür. Məsələn, kubik sistemlərdə P-tipli özəklərdən təşkil olunmuş kristalın bazis özəyi sadə kubdur (şəkil 7.2). Bu sadə halda elementar özəyin həcmi

$$\Omega_0 = a^3. \quad (1.1)$$

F və I-tipli özəklərdən təşkil olunmuş kristal qəfəslər üçün də belə bazis özək seçilə bilər ki, bu özək sadə olsun, yeni ona yalnız bir atom düşsün. Misal olaraq, F-tipli kubik qəfəslər üçün bazis özək şəkil 7.9-da göstərilmişdir. Üzəmərkəzləşmiş kubun bir təpəsini başlanğıc qəbul etsək, bazis vektorları olaraq bu təpədən başlanan və üzlərin mərkəzlərindəki atomlara qədər olan a_1, a_2, a_3 vektorları seçilir. Bu vəziyyətdə bazis vektorları arasında qalan bucaqlar 60° olur. Onda F-tipli



Şəkil 7.9.

kubik qəfəsin bazis vektorları şəkil 7.9-dan görüldüyü kimi

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{x}_0 + \mathbf{y}_0), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{y}_0 + \mathbf{z}_0), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{z}_0 + \mathbf{x}_0) \quad (1.2)$$

olar, burada $\mathbf{x}_0, \mathbf{y}_0, \mathbf{z}_0$ - koordinat oxları boyunca vahid vektorlardır. Asanlıqla göstərmək olar ki, bu qəfəs üçün bazis özəyinin həcmi

$$\Omega = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{4}. \quad (1.3)$$

Yerdə qalan Bravais qəfəsləri üçün də bazis vektorları seçilə bilər. Burada biz onlar üzərində dayanmayacağıq.

Bazis vektorları $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ üzərində qurulmuş bu qəfəse kristallik qəfəs və ya düz qəfəs deyilir.

Tərs qəfəs. Bərk cisimlər nəzəriyyəsində tərs qəfəs anlayışı əsas yerlərdən birini tutur. Bu anlayışı nəzəriyyəyə daxil etmək üçün kristallik qəfəslərdə translyasiya simmetriyasından istifadə olunur. Bu simmetriyaya görə bütün kristallik düz qəfəslərdə \mathbf{r} və $(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)$ nöqtələrində qəfəs potensialı $V(\mathbf{r})$ eynidir, yəni bu nöqtələr ekvivalentdir:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n). \quad (1.4)$$

Burada $\mathbf{a}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ - ixtiyari düz qəfəs vektorudur, n_1, n_2, n_3 - tam ədədlərdir. (1.4) şərti qəfəsin ideal olmasının riyazi ifadəsidir. $V(\mathbf{r})$ - potensialı üçölçümlü periodik funksiya olduğundan onu Furiye sırasına ayıra bilərik:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_b V_b e^{i(\mathbf{b}\mathbf{r})}. \quad (1.5)$$

Burada V_b -qəfəs potensialının Furiye əmsalı, \mathbf{b} - (uzunluq)⁻¹ ölçüsünə malik olan vektordur. Bu vekturu tapmaq üçün (1.4) şərtindən istifadə edək:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = \sum_b V_b e^{i\mathbf{b}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n)} = \sum_b V_b e^{i(\mathbf{b}\mathbf{r})} \cdot e^{i(\mathbf{b}\mathbf{a}_n)} = V(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Buradan görünür ki, (1.4) şərtinin ödənilməsi üçün $e^{i(\mathbf{b}\mathbf{a}_n)} = 1$ olmalıdır, yəni

$$(\mathbf{b}\mathbf{a}_n) = n_1(\mathbf{b}\mathbf{a}_1) + n_2(\mathbf{b}\mathbf{a}_2) + n_3(\mathbf{b}\mathbf{a}_3) = 2\pi g. \quad (1.7)$$

şərti ödənməlidir, burada $g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ - tam ədədlərdir. (1.7) şərtinin ödənməsi üçün isə

$$(\mathbf{b}\mathbf{a}_1) = 2\pi g_1; \quad (\mathbf{b}\mathbf{a}_2) = 2\pi g_2; \quad (\mathbf{b}\mathbf{a}_3) = 2\pi g_3 \quad (1.8)$$

olmalıdır; burada $g_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ - tam ədədlərdir.

Məlum olduğu kimi, hər hansı bir ixtiyari vektor məlum üç vektorun cəmi kimi göstərilə bilər. Ona görə də \mathbf{b} vektoru üç məlum $(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$, $(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, $(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)$ vektorları boyunca komponentlərə ayıra bilərik:

$$\mathbf{b} = A(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) + B(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) + C(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1). \quad (1.9)$$

Burada A, B, C əmsalları tapılmalı olan skalyar kəmiyyətlərdir. Bu üç kəmiyyəti (1.8) şərtlərindən istifadə edərək tapa bilərik. Bunun üçün (1.9) bərabərliyinin hər iki tərəfini növbə ilə $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ və \mathbf{a}_3 vektorlarına skalyar olaraq vursaq,

$$\begin{aligned}(\mathbf{b}\mathbf{a}_1) &= B\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = 2\pi g_1, \\(\mathbf{b}\mathbf{a}_2) &= C\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = 2\pi g_2, \\(\mathbf{b}\mathbf{a}_3) &= A\mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = 2\pi g_3\end{aligned}\tag{1.10}$$

alırıq. Nəticədə

$$A = \frac{2\pi}{\Omega_0} g_3; \quad B = \frac{2\pi}{\Omega_0} g_1; \quad C = \frac{2\pi}{\Omega_0} g_2\tag{1.11}$$

olar, harada ki $\Omega_0 = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ - elementar özəyin həcmidir. A, B, C üçün alınmış ifadələri (1.9)- da yerinə yazsaq,

$$\mathbf{b}_g \equiv \mathbf{b} = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 + g_3 \mathbf{b}_3\tag{1.12}$$

alınar. Burada

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\Omega_0}, & \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\Omega_0}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\Omega_0}.\end{aligned}\tag{1.13}$$

$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ vektorları üzərində qurulan paralelepipedin "həcmi" (*uzunluq*)³ ölçüsündədir. Bu paralelepipedi $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ vektorları boyunca translyasiya etsək, bir qəfəs əldə edirik. Bu qəfəs *tərs qəfəs* adlanır. Burada $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ tərs qəfəsin bazis

vektorları; bu vektorlar üzərində qurulan paralelepiped isə tərs qəfəsin bazis özəyidir. \mathbf{b}_g vektoru tərs qəfəsdə ixtiyari bir düyününün koordinatlarını təyin edən tərs qəfəs vektorudur.

Aydındır ki, (1.13) bərabərliyi ilə təyin olunan tərs qəfəs bazis vektorları

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_k = 2\pi \delta_{ik} = \begin{cases} 0, & i \neq k \\ 2\pi, & i = k \end{cases} \quad (1.14)$$

xassələrinə malikdir. Digər tərəfdən

$$\mathbf{b}_g \mathbf{a}_n = 2\pi(n_1 \mathbf{g}_1 + n_2 \mathbf{g}_2 + n_3 \mathbf{g}_3) = 2\pi \times \text{там ядяд} \quad (1.15)$$

olduğu aydındır.

(1.13) bərabərliyindən görüldüyü kimi \mathbf{b}_1 vektoru \mathbf{a}_2 və \mathbf{a}_3 vektorlarına, \mathbf{b}_2 vektoru \mathbf{a}_1 və \mathbf{a}_3 isə \mathbf{a}_1 və \mathbf{a}_2 vektorlarına perpendikulyardır. Əgər düz qəfəsin elementar özəyi düzgün paralelepipeddirsə, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ tərs qəfəs bazis vektorları uyğun olaraq $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ düz qəfəs bazis vektorlarına paraleldir və tərs qəfəs vektorlarının ölçüsü $|\mathbf{b}_i| = 2\pi/a_i$ olur.

P- tipli sadə kubik qəfəsə qarşı qoyulan tərs qəfəsin elementar özəyi sadə kubdur. Bu halda tərs qəfəsin bazis vektorları aşağıdakı kimidir:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{x}_0, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{y}_0, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \mathbf{z}_0. \quad (1.16)$$

Tərs qəfəsin bazis özəyinin həcmi:

$$\mathbf{b}_1(\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}. \quad (1.17)$$

Qeyd edək ki, tərs qəfəs anlayışı və bu qəfəsin qurulduğu fəza nəzəri fizikada xüsusi halda bərk cisimlərin nəzəriyyəsində çox istifadə olunur. Bu fəzanın (tərs qəfəs fəzasının) ölçüsü (uzunluq)⁻¹ olduğundan dalğa vektoru həmin fəzada təyin olunur (bax § 7.3).

§ 7.2. Bərk cisimlərdə rabitə növləri

Mütləq sıfır temperaturunda kristal qəfəsin düyünlərində olan zərrəciklər sıfırıncı rəqsləri nəzərə almasaq sükunət vəziyyətində olurlar. Onları bu vəziyyətdə birgə saxlayan, yeni kristalın dayanıqlığını təmin edən qüvvə, kristalı təşkil edən zərrəciklər (atomlar, ionlar, molekullar) arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsidir.

Müxtəlif kristallarda qarşılıqlı təsir qüvvəsinin – rabitənin təbiəti müxtəlifdir. Əsasən kristallarda dörd rabitə növünün olduğu müəyyənləşdirilmişdir: *ion*, *kovalent*, *van-der-vaals* və *metallik* rabitələr.

1. İon rabitəsi. Bu rabitə növü ion kristallarında olur. Belə kristalların tipik nümayəndəsi xörək duzudur. Burada kristal müsbət yüklü Na^+ və mənfi yüklü Cl^- ionlarından təşkil olunmuşdur. Na atomunun 11 elektronu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ və Cl atomunun 17 elektronu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ səviyyələr üzrə paylandığından $NaCl$ əmələ gələrkən Na atomunda $3s$ səviyyəsində olan elektron Cl -un dolmamış $3p$ səviyyəsinə keçərək Na^+ və Cl^- ionlarını əmələ gətirir.

Əgər ionları nöqtəvi yük kimi qəbul etsək, uzaq məsafələrdə əsas qarşılıqlı təsir müxtəlif işarəli qonşu ionlar arasında olan kulon cazibə qarşılıqlı təsir olar, ona görə ki, eyni adlı ionlar arasında olan məsafə daha böyükdür. Bu halda

qarşılıqlı təsir potensialı $U_{\text{кулон}} = -e^2 / R$, R - ionlar arasındakı məsafədir, e - elektronun yüküdür. Cazibə nəticəsində ionlar yaxınlaşdıqda onların elektron örtükləri bir-birinə toxunur və güclü itələmə qüvvəsi meydana çıxır. Bu itələmə qüvvəsinin təbiətini yalnız kvant mexanikası əsasında, yeni Pauli prinsipini nəzərə almaqla izah etmək olar.

2. Kovalent rabitə. Bu rabitə növü neytral atomlar arasında olan rabitədir. İon rabitəsi halında valent elektronu tamamilə bir atomdan digər atoma keçirsə, kovalent rabitədə valent elektronları hər iki atoma aid olur, beləliklə də, onları (atomları) bir-birinə bağlayır. Kovalent rabitənin təbiətini yalnız kvant mexanikası əsasında izah etmək olar. Hidrogen H_2 molekulunun yaranması kovalent rabitənin nəticəsidir. Kristallar içərisində kovalent rabitənin parlaq nümunəsi almaz quruluşunda kristallaşan germanium Ge və silisiumdur Si . Mendeleyev cədvəlinin dördüncü qrupunda yerləşən bu elementlərin dörd xarici elektronları özünün qonşuları arasında kovalent rabitə yaradırlar, lakin atomlar neytrallıqlarını saxlayırlar.

Bəzi hallarda kristal təşkil edən zərrəciklər arasında qarışıq rabitə mövcud olur. Məsələn, III və V qrup elementlərindən ibarət kristallarda V qrup elementin xarici elektron təbəqəsində olan beşinci elektronu III qrup elementdən olan atoma keçərək müxtəlif işarəli ionlar yaradırlar. $A^{III}B^V$ tipli kristallarda almaz quruluşuna malikdirlər, yəni hər bir A^{III} elementi dörd B^V elementi ilə və tərsinə əhatə olunmuşdur. Yaranmış ionların xarici elektron təbəqəsində olan dörd elektron qonşular arasında kovalent rabitə əmələ gətirir. Aydın ki, bu kristallarda eyni zamanda ion rabitəsi də mövcuddur, yəni rabitə qarışıq rabitədir. Belə kristalların tipik nümayəndələri $InSb$, $InAs$, $GaSb$ və $GaAs$ kristallarıdır.

3. Metallik rabitə. Elektrik cərəyanını yaxşı keçirən kristalların dayanaqlığı bu rabitə növü ilə təmin olunur. İon rabitə halında xarici elektron bir atomdan tamamilə digərinə keçir. Kovalent rabitə zamanı xarici elektronlar öz doğma atomlarını tam tərk etmir və qonşu atomlar arasında ümumiləşirlər. Metallik rabitə halında isə xarici təbəqədə olan valent elektronu öz atomunu tam tərk edir və kristal daxilində sərbəst hərəkət edir, bununla da metalların yüksək elektrik və istilikkeçiriciliyini təmin edir.

Metalların tipik nümayəndəsi kimi natriumu göstərmək olar. İzolə olunmuş Na atomunun elektron quruluşu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ kimidir. Kristallaşarkən $3s$ halında olan zəif əlaqəli elektron öz atomundan qoparaq sərbəstləşir. Bərk fazada metallar kristallik qəfəs əmələ gətirən müsbət yüklü ionlardan və sərbəst hərəkət edən elektron qazından ibarətdir. Sərbəst elektronlar metalı tərk edə bilmir, ona görə ki, bunun üçün $5 \div 10 eV$ tərtibdə çıxış işi görmək lazımdır. Beləliklə, metallik rabitəni müsbət yüklü ionlar və sərbəst elektronlarla ionlar arasında mövcud olan Kulon qarşılıqlı təsirləri təmin edir.

4. Van-der-Vaals rabitəsi. Bu rabitə növü neytral atomlardan və ya qeyri polyar (məxsusi dipol momentinə malik olmayan) molekulardan ibarət kristallarda zərrəciklər arasındakı cazibə qarşılıqlı təsiri ilə təyin olunur. Neytral və qeyri-polyar zərrəciklər arasında nə Kulon, nə də dipol-dipol qarşılıqlı təsir yoxdur. Ona görə ki, onlarda yüklər simmetrik paylanır: mənfi və müsbət elektrik yüklərinin mərkəzləri üst-üstə düşür. Lakin elektronlar nüvələr ətrafında daim hərəkətdə olduğundan *fluktuasiya nəticəsində* simmetriya istənilən vaxt pozula bilər və p_1 elektrik dipol momenti yarana bilər. Bu dipol yaxınlığında olan molekulda ani olaraq induksiya p_2 dipol momenti yaranır. Qonşu molekular arasında cazibə

yaradan da p_1 və p_2 dipolları arasında olan qarşılıqlı təsirdir.

Məlumdur ki, aralarındakı məsafə R olarsa, dipolların qarşılıqlı təsir enerjisi

$$U(R) = \frac{p_1 \cdot p_2}{R^3} - \frac{3(p_1 \cdot R)(p_2 \cdot R)}{R^5} \quad (2.1)$$

düsturu ilə verilir.

İnduksiya nəticəsində yaranan dipol p_2 onu yaradan p_1 dipoluna paralel olduğundan (2.1)

$$U(R) = -\frac{2p_1 p_2}{R^3} \quad (2.2)$$

olar.

Fluktuasiya nəticəsində yaranmış p_1 dipol ikinci molekulun olduğu nöqtədə yaratdığı elektrik sahəsinin intensivliyinin qiyməti $E = 2p_1/R^3$ olduğundan yaranan induksiya dipol momenti $p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1/R^3$ olar, burada α - molekulun elektron polyarlaşmasıdır. Bunları nəzərə alsaq, (2.2)

$$U_{\text{вазгбл}} = -\frac{4\alpha p_1^2}{R^6} = -\frac{C}{R^6} \quad (2.3)$$

olar, burada $C = 4\alpha p_1^2$ - verilmiş molekul üçün sabit kəmiyyətdir.

Göstərilən (2.3) cazibə qarşılıqlı təsir *Van-der-Vaals* və ya *dispersiya* qarşılıqlı təsir adlanır.

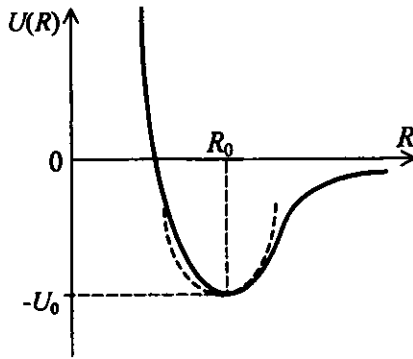
Molekullar çox yaxınlaşdıqca elektron təbəqələrin örtülməsi nəticəsində güclü itələmə qarşılıqlı təsir yaranır. Bu qarşılıqlı təsir eksponensial və ya üstlü funksiya $U_{\text{итл}} \approx B/R^{12}$ kimi yazıla bilər, burada B -sabit kəmiyyətdir. Hər iki halı birləşdirsək, ümumi qarşılıqlı təsir potensialı üçün

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} \quad (2.4)$$

ifadəsini alırıq. Aydınır ki, uzaq məsafələrdə ikinci hədd (cazibə), yaxın məsafələrdə birinci hədd (itələmə) əsas rol oynayır. Bu ifadə *Lenard-Cons potensialı* adlanır.

Yuxarıda tanış olduğumuz rabitə növlərinin hamısının ümumi bir cəhəti var: *uzaq məsafələrdə zərrəciklər (atomlar, molekullar, ionlar) arasındakı qarşılıqlı təsir cazibə, yaxın məsafələrdə isə itələmə xarakteri daşıyır.*

5. Qarşılıqlı təsir potensialı. İki atom (molekul) arasındakı qarşılıqlı təsir potensialı atomlar arasındakı məsafənin funksiyası kimi, şəkil 7.10-da sxematik olaraq göstərilmişdir (atomlardan biri koordinat başlanğıcında yerləşdirilmişdir).



Şəkil 7.10.

Şəkildən göründüyü kimi, $\lim_{R \rightarrow \infty} U(R) = 0$, $U(R_0) = -U_0$ minimumdur, burada R_0 - tarazlıq halında iki qonşu molekul arasındakı məsafədir. $R > R_0$ olduqda $F = -grad U(R) =$

$= -(\partial U / \partial R)n$ cəzibmə qüvvəsi, $R < R_0$ olduqda isə itələmə xarakteri daşıyır, harada ki $n = R/R$ - vahid vektordur.

Tarazlıq vəziyyətində $R = R_0$ olduqda qarşılıqlı təsirin potensial enerjisi $(-U_0)$ sabitdir və atomlara heç bir qüvvə təsir etmir. İstilik hərəkəti nəticəsində atomlar öz tarazlıq vəziyyətindən çıxır və onların arasındakı məsafə $R \neq R_0$ olur. Bu zaman atomlar arasındakı potensial enerji dəyişir. Kiçik yerdəyişmə $x = (R - R_0) \ll R_0$ üçün $U(R)$ potensialını $(R - R_0)$ -in üstlərinə görə sıraya ayıra bilərik.

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} (R - R_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial R^3} \right)_{R_0} (R - R_0)^3 + \dots \quad (2.5)$$

Burada potensial enerjinin yalnız atomlar arasındakı məsafədən asılı olduğu fərz olunur (izotrop bərk cisim yaxınlaşması). Potensial enerji $R = R_0$ nöqtəsində minimum olduğundan $(\partial U / \partial R)_{R_0} = 0$ -dir. (2.5) bərabərliyindəki sabitləri $(\partial^2 U / \partial R^2)_{R_0} = \beta > 0$ və $(\partial^3 U / \partial R^3)_{R_0} = -2\gamma < 0$ kimi işarə edib, sağ tərəfdə sıfır olmayan ilk üç hədlə kifayətlənsək, potensial enerji üçün

$$U(x) = -U_0 + \frac{1}{2} \beta x^2 - \frac{1}{3} \gamma x^3 \quad (2.6)$$

alanıq. Atomlar arasındakı məsafə R_0 -dan kiçik ($x < 0$)

olduqda itələmə qüvvəsinin cazibə qüvvəsindən böyük olması üçün $(\partial^3 U / \partial R^3)_{R_0} < 0$, yəni $\gamma > 0$ olmalıdır. Onda atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi üçün belə ifadə alınır.

$$F = -\frac{\partial U}{\partial R} = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\beta x + \gamma x^2 \quad (2.7)$$

Bu ifadədə β -elastiklik sabiti, γ isə anharmonik qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən kəmiyyətdir. Hər iki əmsal atomlar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiəti ilə təyin olunur. Bu ifadədən $\beta \sim R_0 \gamma$ olduğu görünür. Doğrudan da, (2.7) ifadəsində

anharmonik həddin harmonik həddə nisbəti $\frac{\gamma x}{\beta} \sim \frac{x}{R_0} \ll 1$

olmalıdır.

§ 7.3. Sadə kristallik qəfəsdə rəqslər və dalğalar

Sonlu temperaturlarda kristal qəfəsin düyünlərində olan atomlar və ya ionlar müəyyən tezliklə rəqs edirlər (irəliləmə və fırlanma hərəkətləri mümkün deyil) və rəqslər kristal boyunca dalğa şəklində yayılır. Temperatur artdıqca kristalda daha yüksək tezlikli rəqslər oyanır, eyni zamanda artıq oyanmış rəqslərin intensivliyi (amplitudu) artır.

Temperaturun elə bir $T = \theta$ qiyməti var ki, həmin temperaturda verilmiş kristalda mümkün olan tezliklərin hamısı oyanmış olur. Mümkün olan tezliklərin ən yüksəyini ω_0 - la işarə etsək, θ temperaturu $\theta = \hbar \omega / k_0$ kimi təyin edilir, burada $\hbar = h / 2\pi$, h - Plank sabiti, k_0 - Bolsman sabitidir, θ isə *Debay temperaturu* adlanır. Debay temperaturundan yüksək,

$T > \theta$ oblastda kristalda artıq yeni tezlik oyanmış, yalnız oyanmış rəqslərin amplitudu böyüyür.

Bizi belə bir sual maraqlandırır. Kristalın düyünlərindəki atomların (ionların) rəqsi hərəkətinin təbiəti necədir, yəni bu hərəkət klassik, yoxsa kvant hərəkəfidir. Başqa sözlə, bu hərəkəti Nyuton mexanikası ilə, yoxsa Şredinger (kvant) mexanikası ilə təsvir etmək (öyrənmək) lazımdır.

Bu suala cavab vermək üçün hərəkətin klassik və ya kvant hərəkəti olmasını təyin edən kriteriyanı yada salaq. Hərəkətin klasik olması üçün onun təsiri s , ən kiçik təsir olan Plank sabiti \hbar - dan çox böyük olmalıdır:

$$s \gg \hbar \quad (3.1)$$

burada $s = Mvx$ - rəqsi hərəkətin təsiri, M - rəqs edən atomun kütləsi, v - onun xətti sürəti, x - onun yerdəyişməsi. $x = A \cos \omega t$ kimi götürsək, $v \sim \dot{x} \sim ax$, burada $x \sim v/\omega$ olduğundan

$$s \sim \frac{Mv^2}{\omega} \quad (3.2)$$

olar. $Mv^2 \approx k_0 T$ olduğunu nəzərə alsaq,

$$s \sim \frac{k_0 T}{\omega} \quad (3.3)$$

kimi yazıla bilər. (3.1) şərtini mümkün olan ən yüksək ω_{\max} tezlik üçün yazsaq, rəqsi hərəkətin klassiklik şərti

$$\frac{k_0 T}{\omega_{\max}} \gg \hbar \quad \text{və ya} \quad k_0 T \gg \hbar \omega_{\max} \quad (3.4)$$

şəklinə düşər.

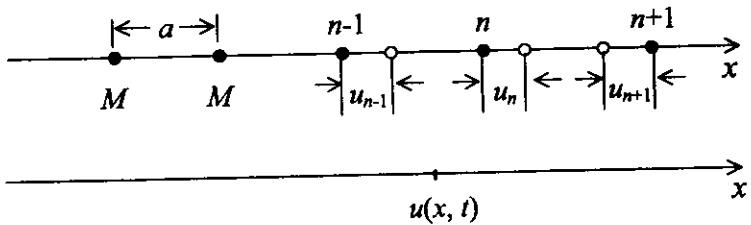
Deməli, qəfəsin rəqsi hərəkəti yalnız $T \gg \hbar \omega_{\max} / k_0$ və

ya $T \gg \theta$ şərtini ödəyən temperaturlarda, yeni Debay temperaturundan çox yüksək oblastda klassik hesab edilə bilər. Aşağı $T \leq \theta$ temperaturlarda klassiklik şərti (3.4) ödənmədiyindən rəqsi hərəkət kvant təbiətlidir.

Məlumdur ki, sistemin termodinamik xassələrinin statistik nəzəriyyəsinə qurmaqdan ötrü klassik halda onun Hamilton funksiyasını, kvant halında isə enerji spektrini bilmək lazımdır. Burada biz əvvəlcə yüksək temperaturlarda ($T \gg \theta$) kristal qəfəsə rəqslərə və dalğalara baxıb onun Hamilton funksiyasını tapacağıq. Daha sonra, uyğunluq prinsipindən istifadə edərək, Hamilton funksiyasından Hamilton operatoruna, yeni kvant mexanikasına keçərək enerji spektrini təyin edəcək və beləliklə, bütün temperatur oblastını əhatə edə biləcəyik.

Əvvəlcə birölçülü qəfəslərə baxaq və sonra nəticələri üçölçülü qəfəs halı üçün ümumiləşdirək.

1. Birölçülü sadə qəfəs. Birölçülü qəfəs hər birinin kütləsi M olan neytral atomlardan ibarət olsun və qəfəs sabiti a olsun. Hər elementar qəfəsə bir atom düşür. Bir qəfəs düyününü başlanğıc olaraq seçək və digər qəfəs düyünlərini nömrələyək (şəkil 7.11).



Şəkil 7.11.

Atomların sağa doğru yerdəyişmələrini müsbət, sola doğru yerdəyişmələrini mənfi qəbul edək. Buna görə, şəkil 7.11-da $u_n(t) > 0$; $u_{n-1}(t) > 0$; $u_{n+1}(t) < 0$ -dir.

Qəfəsdəki hər atom qonşuları ilə əlaqədə olduğundan, bir atomun yerdəyişməsi- rəqsi ətrafa dalğa şəklində bütün qəfə boyu yayılır. Bu hərəkəti təsvir etmək üçün hər hansı n nömrəli atomun klassik hərəkət tənliyini yazaq:

$$M \frac{d^2 u_n(t)}{dt^2} = F_n. \quad (3.5)$$

Burada F_n - n nömrəli atoma qonşuları tərəfindən təsir edən qüvvədir. F_n qüvvəsinin açıq ifadəsini yazmaq üçün olduqca zəruri iki fərziyyədən istifadə edək:

1. Atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsinin potensialı yerdəyişməyə görə parabolik olsun, $U(x) = -U_0 + \frac{1}{2} \beta x^2$ (şəkil 7.10-da punktirli əyri), yəni atomlar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi elastikdir: $F = -\beta x$

2. Atomlar ən yaxın qonşuları ilə qarşılıqlı təsirdə olur, yəni n nömrəli atom yalnız $(n-1)$ və $(n+1)$ nömrəli atomların yerdəyişmələrinin təsiri altında ola bilər. $(n \pm 2)$, $(n \pm 3)$ və s. nömrəli atomların yerləşməsindəki dəyişmələri n -ci atomun vəziyyətinə təsir etmir.

Bu iki fərziyyəyə əsasən:

$$F_n = F_{n, n-1} + F_{n, n+1} = -\beta(u_n - u_{n-1}) - \beta(u_n - u_{n+1})$$

və ya

$$F_n = -\beta(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (3.6)$$

yaza bilərik. Beləliklə, n -ci atomun $u_n(t)$ yerdəyişməsi üçün aşağıdakı hərəkət tənliyi alınır:

$$M \frac{d^2 u_n(t)}{dt^2} = -\beta (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (3.7)$$

Bu tənlikdən göründüyü kimi, $u_n(t)$ funksiyasını təyin etmək üçün qonşu atomların yerdəyişmələrini (u_{n-1} və u_{n+1} funksiyalarını) də bilmək lazımdır və bunlar üçün hərəkət tənliklərini yazmalıyıq. Bu təqdirdə u_{n-2} və u_{n+2} yerdəyişmələri də məlum olmalıdır. Beləliklə, (3.7) tənliyi çox sayda tənliklərdən ibarət olub, tənliklər sistemini yaradır. Bu tənliklər sisteminin həlli isə praktik olaraq mümkün deyil.

Qarşımıza çıxan bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün maddi nöqtələrdən təşkil olunmuş birölçülü qəfəs (zəncir) yerinə kəsilməz nazik telə baxaq (şəkil 7.11). Bu fiziki yaxınlaşma uzun dalğalar üçün mümkündür. Telin x nöqtəsinin t anındakı yerdəyişməsi $u(x, t)$ üçün dalğa tənliyi belədir:

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = v_0^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}. \quad (3.8)$$

Burada v_0 - telde yayılan elastik dalğaların (və ya səs dalğalarının) yayılma sürətidir. Məlum olduğu kimi, (3.8) tənliyinin həlli

$$u(x, t) = A e^{i(qx - \omega t)} \quad (3.9)$$

şəklindədir. Burada A - yayılan dalğanın amplitudu, q - dalğa ədədi, ω - tezliyidir. (3.9) ifadəsini (3.8) tənliyində yerinə qoysaq, tezlik ilə dalğa ədədi arasında çox sadə bir ifadə əldə edilir:

$$\omega(q) = v_0 q. \quad (3.10)$$

Bu ifadədə kontinium yaxınlaşmasında ω ilə q - nu əlaqələndirir. Qeyd edək ki, burada q və ω sıfırla sonsuzluq arasında dəyişir (bax şəkil 7.12):

$$0 \leq q \leq \infty; \quad 0 \leq \omega < \infty.$$

İndi (3.7) tənliyinə qayıdaq. Bu tənliyin həlli də (3.9) ifadəsi şəklində olsun, ancaq birölçülü qəfəs halında x dəyişəni yalnız müəyyən qiymətlər ala bilər, yəni $x = na$ olur. Beləliklə, (3.7) tənliyinin həllini

$$u_n(t) = Ae^{i(qan - \omega t)} \quad (3.11)$$

şəklində yazıla bilər. (3.11) ifadəsini (3.7) -də yerinə yazsaq, tezlik üçün tənlik alırıq

$$-M\omega^2 = -\beta(2 - e^{-iaq} - e^{iaq}). \quad (3.12)$$

Buradan:

$$\omega^2 = 2\frac{\beta}{M}(1 - \cos aq) = 4\frac{\beta}{M}\sin^2 \frac{aq}{2} \quad (3.13)$$

və ya

$$\omega(q) = \omega_0 \left| \sin \frac{aq}{2} \right| \quad (3.14)$$

dispersiya ifadəsi alınır. Burada

$$\omega_0 = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} \quad (3.15)$$

birölçülü sadə qəfəsin maksimum rəqs tezliyidir. Dalğa ədədinin kiçik qiymətləri, yəni $aq \ll 1$ və ya uzun dalğalar $\lambda \gg 2\pi a$ üçün (3.14) ifadəsini sıraya ayırırsaq,

$$\omega(q) \approx \omega_0 \frac{aq}{2} = \sqrt{\frac{\beta}{M}} aq \quad (3.16)$$

alırıq.

Məlumdur ki, elastik teldə səsin sürəti $v_0 = \sqrt{E/\rho}$ - dir, burada E - telin Yunq modulu və ρ - telin xətti sıxlığıdır. Birölçülü qəfəs halında isə $\rho = M/a$ -dir və Yunq modulu üçün

$$E = \frac{\text{qüvvə}}{\text{nisbi yerdəyişmə}} = \frac{|f_{n,n-1}|}{|u_n - u_{n-1}|} a = \beta a \quad (3.17)$$

əldə edirik. Beləliklə, səsin sürəti:

$$v_0 = \sqrt{\frac{\beta}{M}} a \quad (3.18)$$

olur. (3.16) və (3.18) bərabərliklərini birləşdirsək, elastik telin $\omega(q) = v_0 q$ ifadəsini əldə edirik. Beləliklə, uzun dalğa yaxınlaşmasında birölçülü qəfəsin elastik tel ilə əvəzlənməsini əsaslandırılmış olduq.

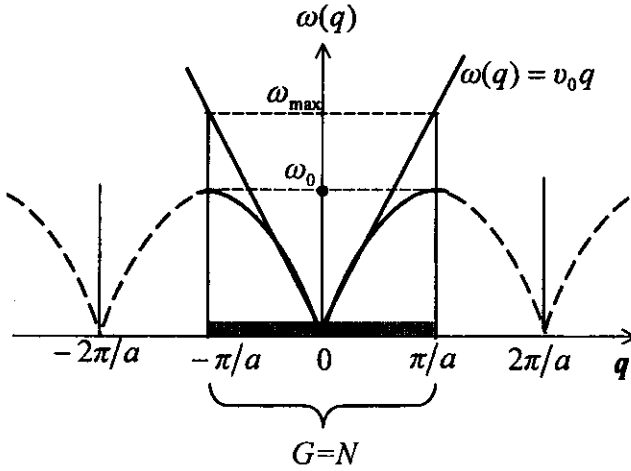
Elastik tel və birölçülü qəfəs üçün alınan (3.10), (3.14) dispersiya ifadələrinə uyğun qrafiklər şəkil 7.12-də göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, tel üçün tezlik $0 \leq \omega \leq \infty$ aralığında istənilən qiymət aldığı halda birölçülü qəfəs üçün tezlik məhdud $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ aralıqda dəyişir və tezlik dalğa ədədinin periodik funksiyasıdır [bax (3.14)].

Əgər (3.11) dalğa funksiyasında q yerinə $q' = q + b_g$ yazsaq, (burada $b_g = \frac{2\pi}{a} g$ - tərs qəfəs vektoru və $g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ - tam ədədlərdir),

$$u'_n(t) = Ae^{i(q'an - \omega t)} = Ae^{i(qan - \omega t)} \cdot e^{i2\pi g n} = u_n(t)$$

alınır, çünki $\exp(i2\pi g n) = \exp(2\pi i \cdot \text{tam ədəd}) = 1$ -dir.



Şəkil 7.12.

Buradan belə nəticə çıxır: q və $q + \left(\frac{2\pi}{a}\right)g$ dalğa ədədləri ekvivalentdir və bunlara uyğun gələn yerdəyişmələr eynidir. Başqa sözlə desək, q dalğa ədədinin bir-birindən fərqli qiymətlərini təyin etmək üçün $2\pi/a$ intervalına baxmaq kifayətdir. Bu intervalı

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq +\frac{\pi}{a} \quad (3.19)$$

olaraq seçmək münasibdir. Dalğa ədədinin asılı olmayaraq dəyişdiyi bu intervala *birinci Brillüen zonası* deyilir. (3.14) bərabərliyi və şəkil 7.12.-dən görüldüyü kimi, $\omega(q)$ periodik

funksiyadır, yəni $\omega(q) = \omega\left(q + \frac{2\pi}{a}\right)$.

İndi q dalğa ədədinin (3.19) intervalında (birinci Brillüen

lün zonasında) neçə qiymət aldığına baxaq. Bunun üçün sərhəd şərti olaraq Born-Karman sərhəd şərtindən istifadə edək. Fərz edək ki, baxdığımız birölçülü makroskopik qəfəs çox böyük G sayda atomdan ibarətdir. Born-Karman sərhəd şərtinə görə

$$u_{n+G}(t) = u_n(t) \quad (3.20)$$

olmalıdır. Əgər (3.11) dalğa funksiyasında (3.20) sərhəd şərtini nəzərə alsaq, bu şərtin ödənməsi üçün $\exp(\pm i q a G) = 1$, yəni $q a G = 2\pi g$ olmalıdır, g - tam ədədlərdir. Buradan

$$q = \frac{2\pi}{aG} g; \quad g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.21)$$

əldə edilir, burada G - çox böyük tam ədədlərdir (qəfəsdəki atomların sayı). Dalğa ədədinin (3.21)-dəki qiymətini (3.19)-da yerinə qoysaq,

$$-\frac{G}{2} \leq g \leq +\frac{G}{2} \quad (3.22)$$

alınır. Buna görə $g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm G/2$ qiymətlərini alır. g -nin hər qiymətinə bir q uyğun olduğuna və hər q qiymətinə bir $\omega(q)$ tezliyi uyğun gəldiyinə görə [(3.14) bərabərliyinə bax], dalğa ədədi $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ intervalında və tezlik $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$ intervalında G ədədi sayda, yəni birölçülü qəfəsi təşkil edən atomların - sərbəstlik dərəcələrinin sayı qədər diskret qiymətlər alır.

Nəticə: G ədədi eyni zamanda birölçülü qəfəsin sərbəstlik dərəcələrinin (atomların) sayı olduğundan birölçülü sadə qəfəsdə mümkün olan tezliklərin sayı sonludur və onun sərbəstlik dərəcələrinin sayına bərabərdir.

Birölçülü kristalda, (3.21)–dən göründüyü kimi, atomların sayı ($N = G$) artdıqca, q -nün iki qonşu qiyməti arasındakı fərq $\Delta q = 2\pi/aG$ azalır, yəni dalğa ədədi kvazikəsilməz olur. Deyinlərlərlə əlaqədar olaraq, birölçülü qəfəs ilə kəsilməz teldə yayılan dalğalar arasındakı iki fərqi göstərək:

1. Teldə dalğa ədədi $0 \leq q \leq \infty$ intervalında kəsilməz olaraq dəyişdiyindən, teldə yayılan dalğanın dalğa uzunluğu $\infty > \lambda \geq 0$ intervalında dəyişir və istənilən qiyməti ala bilər. Digər tərəfdən, kristal qəfəsdə $q_{\max} = \pi/a$ olduğundan $\lambda_{\min} = 2\pi/q_{\max} = 2a$ olur, yəni qəfəsdə uzunluğu $2a$ -dan kiçik olan dalğa yayıla bilməz.

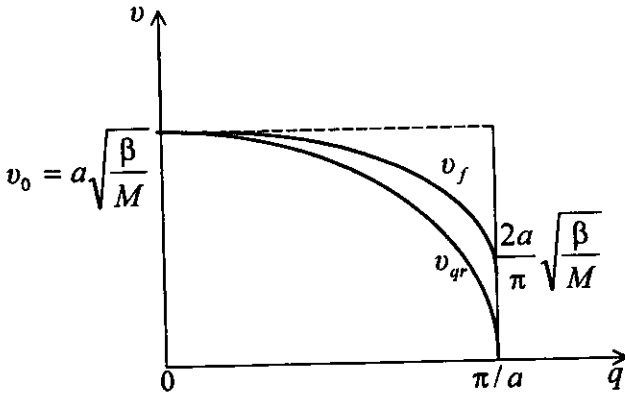
2. (3.10) bərabərliyindən göründüyü kimi, teldə yaranan dalğaların faza sürəti $v_f = \omega/q = v_0$ və qrup sürəti $v_{gr} = d\omega/dq = v_0$ bütün q -lar üçün eynidir. Birölçülü qəfəslərdə yayılan dalğalarda isə v_ϕ ilə v_{gr} yalnız $q \rightarrow 0$ limit halında eyni olur.

Birölçülü qəfəsdə yayılan dalğaların faza və qrup sürətləri üçün (3.14) və (3.18) bərabərliklərindən

$$v_f = \frac{\omega(q)}{q} = a \sqrt{\frac{\beta}{M}} \left| \frac{\sin \frac{aq}{2}}{\frac{aq}{2}} \right| = v_0 \left| \frac{\sin \frac{aq}{2}}{\frac{aq}{2}} \right| \quad (3.23)$$

$$v_{gr} = \frac{d\omega(q)}{dq} = v_0 \left| \cos \frac{aq}{2} \right| \quad (3.24)$$

ifadələri alınır. Faza və qrup sürətlərinin q -dən asılılığı şəkil 7.13-də göstərilmişdir. $q \rightarrow 0$ limitində, $v_f = v_{gr} = v_0$ olduğu aydındır.



Şəkil 7.13.

2. Üçölçülü sadə qəfəs. İndi isə birölçülü qəfəsdə alınmış nəticələri üçölçülü sadə qəfəs üçün ümumiləşdirək. Sadəlik xatirinə primitiv P- kubik qəfəs halına baxaq, yəni fərz edək ki, baxdığımız qəfəsin kristallik özəyi yalnız bir atom olan primitiv kubdur (bax şəkil 7.2).

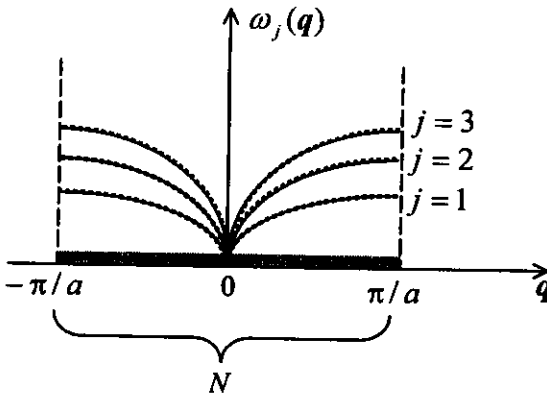
Kristalın koordinat oxları boyunca ölçüləri $L_x = aG_1$, $L_y = aG_2$, $L_z = aG_3$ olsun, burada a - qəfəs sabiti, G_i - çox böyük tam ədədlərdir. Atomun yerdəyişməsi u - nun koordinat oxları boyunca komponentləri u_x, u_y, u_z üçün hərəkət tənliyi yazsaq və xarakteristik tənliyi alsaq görürük ki, həmin tənlik ω^2 - na görə kubik tənlikdir. Prinsipcə xarakteristik tənliyi həll edərək $\omega(\mathbf{q})$ üçün $\omega_1(\mathbf{q})$, $\omega_2(\mathbf{q})$ və $\omega_3(\mathbf{q})$ köklərini tapırıq.

Göstərmək olar ki, $\omega_i(\mathbf{q})$ tezliklərin hər biri \mathbf{q} - fəzasında \mathbf{q} - nun periodik funksiyalarıdır. $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_j\left(\mathbf{q} + \frac{2\pi}{a}\mathbf{q}_0\right)$, burada \mathbf{q}_0 - dalğa vektoru fəzasında ort vektorudur. Ona görə

də tezliyi dalğa vektorunun $-\pi/a \leq q \leq +\pi/a$ intervalında araşdırmaq kifayətdir. Beləliklə, birölçülü kristallarda q -nün bir qiymətinə tezliyin yalnız bir qiyməti $\omega(q)$ uyğun gəlirdi halda, üçölçülü halda dalğa vektorun (q -nün) bir qiymətinə tezliyin üç qiyməti $\omega_j(q)$ uyğun gəlir, burada $j=1,2,3$ qiymətləri alır, yəni $\omega_j(q)$ asılılığında üç budaq mövcuddur. Tezliyin q -dən asılılığı $-\pi/a \leq q \leq +\pi/a$ intervalında sxematik olaraq şəkil 7.14- də göstərilmişdir.

Tezlik $\omega_j(q)$ - funksiyasının açıq şəklini bilməsək də, q -nün və tezliklərin mümkün olan qiymətlərinin sayını araşdıraraq.

Birölçülü kristal halında bu məsələyə yuxarıda baxılıb. Bu halda tərs qəfəs də birölçülüdür və qəfəs sabiti $b = 2\pi/a$. Tərs qəfəs fəzasında – yəni q fəzasında dalğa ədədi [bax



Şəkil 7.14.

(3.19)] $-\pi/a \leq q \leq +\pi/a$ intervalında dəyişir və $q = \frac{2\pi}{aG} g$ qiymətlərini alır, burada $g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Baxılan $-\pi/a \leq q \leq +\pi/a$ intervalında dalğa ədədi və tezlik $G = N$ sayda qiymət alır.

Üçölçülü kubik kristal halında tezliyin periodikliyi şərtini, (3.19)- a uyğun olaraq

$$\begin{aligned} -\pi/a &\leq q_x \leq +\pi/a \\ -\pi/a &\leq q_y \leq +\pi/a \\ -\pi/a &\leq q_z \leq +\pi/a \end{aligned} \quad (3.25)$$

şəklində yazmaq olar. Bu şərtlər q fəzasında sərhədləri $q_x = \pm\pi/a$, $q_y = \pm\pi/a$, $q_z = \pm\pi/a$ müstəviləri ilə təyin olunan bir oblastı ayırır. Bu oblast q fəzasında (tərs qəfəsdə) üçölçülü qəfəs üçün birinci *Brillüen zonası* adlanır.

Göründüyü kimi, sadə P- tipli kubik qəfəs üçün birinci Brillüen zonası q - fəzasında həcmi $(2\pi)^3/a^3 = (2\pi)^3/\Omega_0$ olan oblastdır. Bu oblast sadə kubdur, onun həcmi isə sadə kubik kristala uyğun olan tərs qəfəsin elementar özəyinin həcminə bərabərdir [bax (1.17)].

Birinci Brillüen zonasında q - nun neçə sayda qiymət aldığı təyin etmək üçün (3.20) şərtinə uyğun olaraq, üçölçülü halda yerdəyişmənin hər üç u_x, u_y, u_z komponentlərinin Born-Karman sərhəd şərtlərinin ödədiyini fərz etsək q - nun komponentlərinin mümkün olan qiymətləri

$$q_x = \frac{2\pi}{aG_1} g_1, \quad q_y = \frac{2\pi}{aG_2} g_2, \quad q_z = \frac{2\pi}{aG_3} g_3 \quad (3.26)$$

olar, burada $g_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ tam ədədlərdir. (3.26)- ya daxil olan g_i ədədlərinin hansı intervalda dəyişdiyini bilmək üçün (3.26)-nı (3.25)- də yerinə yazaq. Onda

$$-\frac{G_i}{2} \leq g_i \leq +\frac{G_i}{2} \quad (3.27)$$

alarıq. Buradan və (3.26)- dan çıxır ki, birinci Brillüen zonasında q_x, q_y, q_z , uyğun olaraq, G_1, G_2, G_3 sayda qiymət alır.

Deməli, q - fəzasında birinci Brillüen zonası deyilən oblastda q - nun aldığı qiymətlərin sayı sonludur və bu say $G_1 \cdot G_2 \cdot G_3 = N$ - dir. Burada N - kristalın əsas oblastunda olan özəklərin, yəni atomların sayıdır. Birinci Brillüen zonasında qiymət alan q - nun hər qiymətinə 3 tezlik uyğun gəldiyindən mümkün olan $\omega_j(q)$ tezliklərin sayı $3N$ - ə, yəni kristalın əsas oblastının sərbəstlik dərəcələrinin sayına bərabərdir.

Burada bir kəmiyyəti də bilmək çox vacibdir. O da Brillüen zonasında hər bir dalğa vektoru hansı həcmi tutmasıdır. Gördüyünüz kimi kristal səlt mühitdən fərqli olduğundan burada q - nun hər bir qiyməti həndəsi nöqtə deyil, sonlu kiçik Δq həcminə malikdir. Dalğa vektorunun birinci Brillüen zonasında tutduğu həcm Δq isə zonanın həcmi $(2\pi)^3 / a^3$ - nun q - nun mümkün olan qiymətlərinin sayı N -ə nisbətində bərabərdir:

$$\Delta q = \frac{(2\pi)^3}{a^3 \cdot N} = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (3.28)$$

burada $V = Na^3 = N\Omega_0$ -kubik kristalın əsas oblastının həcmidir.

Qeyd edək ki, (3.28) ifadəsini (3.26) -dan da ala bilərik. Doğrudan da q_x, q_y, q_z - in iki qonşu qiymətləri arasındakı interval $\Delta g, = 1$ olduğundan

$$\Delta q = \Delta q_x \cdot \Delta q_y \cdot \Delta q_z = \frac{(2\pi)^3}{a^3 \cdot G_1 G_2 G_3} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (3.29)$$

olar.

Beləliklə, dalğa vektoru q müstəqil olaraq həcmi $(2\pi)^3 / a^3$ olan birinci Brillüen zonasında həcmi $(2\pi)^3 / V$ olan kiçik özləklərdən birini tutur. Ona görə də dq həcm elementinə q -nun

$$\frac{dq}{(2\pi)^3 / V} = \frac{V}{(2\pi)^3} dq \quad (3.30)$$

sayda qiyməti düşür.

Kristal təşkil edən atomların (özləklərin) N sayı, yəni kristalın əsas oblastının həcmi $V = Na^3$ çox böyük olduğundan q - nun hər qiymətinin tutduğu həcm $(2\pi)^3 / V$ istənilən qədər kiçik olur. Ona görə də q kvazikəsilməz kəmiyyətdir və hesablamalarda q - ya görə cəmdən inteqrala keçmək olar. Məsələn, sonlu həcmdə q - nun mümkün olan qiymətlərinin sayı üçün

$$\sum_q 1 \Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int dq \quad (3.31)$$

kimi yazmaq olar.

Dalğa vektoru q - dan asılı olan istənilən $\varphi(q)$ funksiyasının cəmi üçün isə

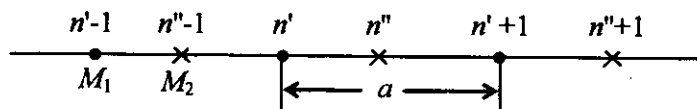
$$\sum_q \varphi(q) \Rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int \varphi(q) dq \quad (3.32)$$

şəklində keçid etmək olar.

§ 7. 4. Müəkkəb kristallik qəfəsdə rəqslər və dalğalar

Bundan əvvəlki paraqrafda biz sadə qəfəslərə baxdıq. Burada daha real qəfəslərə, yeni kristal özəyində birdən çox atom və ya ion olan kristallik qəfəs halına baxaq. Əvvəlcə birölçülü qəfəsləri araşdıraq.

1. Birölçülü müəkkəb qəfəs. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, bir çox maddələr Bravə qəfəslərində kristallaşmırlar: misal olaraq $NaCl$, $CsCl$, Ge , Si və s. kimi kristal qəfəslərin bazis özəyində iki atom və ya ion vardır. Burada bu kimi kristalların birölçülü halına baxaq. Fərz edək ki, birölçülü qəfəs kütlələri M_1 və M_2 olan atomlar və ya ionlardan ibarətdir (şəkil 7.15).



Şəkil 7.15

Bu halda bazis özəklərinin "həcmi" $\Omega = a$ olur və bu "həcmdə" iki atom vardır. Birölçülü sadə qəfəs halında olduğu kimi, atomlar arasındakı qüvvələrin kvazielastik olduğu fərziyyəsini qəbul edək və yalnız ən yaxın qonşular arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə alaq. Əgər n' atomu ilə n'' atomu arasındakı elastiklik sabiti β_1 , n' ilə $n''-1$ və n'' ilə $n'+1$ atomları arasındakı elastiklik sabiti β_2 ilə işarə edilərsə, hərəkət tənlikləri aşağıdakı kimi olar:

$$M_1 \frac{d^2 u'_n}{dt^2} = -\beta_1 (u'_n - u''_n) - \beta_2 (u'_n - u''_{n-1}), \quad (4.1)$$

$$M_2 \frac{d^2 u''_n}{dt^2} = -\beta_1 (u''_n - u'_n) - \beta_2 (u''_n - u'_{n+1}).$$

Burada $u'_n(t)$ və $u''_n(t)$ funksiyaları n -ci elementar özəkdəki n' və n'' atomlarının yerdəyişmələridir. Bu funksiyaları (3.11) bərabərliyinə uyğun olaraq:

$$u'_n(t) = A_1 e^{i(qan - \omega t)}, \quad u''_n(t) = A_2 e^{i(qan - \omega t)} \quad (4.2)$$

şəklində yazıla bilər. Burada A_1 və A_2 - rəqs amplitudlarıdır və $A_1 \neq A_2$.

(4.2) funksiyalarını (4.1) tənliklər sistemində yerinə yazıb bu tənliklərin hər iki tərəfini $\exp[iqan - \omega t]$ -ə bölsək, A_1 və A_2 amplitudları üçün

$$[M_1 \omega^2 - (\beta_1 + \beta_2)] A_1 + (\beta_1 + \beta_2 e^{-iaq}) A_2 = 0 \quad (4.3)$$

$$(\beta_1 + \beta_2 e^{-iaq}) A_1 + [M_2 \omega^2 - (\beta_1 + \beta_2)] A_2 = 0$$

tənlikləri əldə edilir. Bu bircins tənlik sisteminin sıfırdan fərqli ($A_1 \neq 0$ və $A_2 \neq 0$) həlli olması üçün

$$\begin{vmatrix} M_1 \omega^2 - (\beta_1 + \beta_2) & \beta_1 + \beta_2 \exp(-iaq) \\ \beta_1 + \beta_2 \exp(iaq) & M_2 \omega^2 - (\beta_1 + \beta_2) \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4)$$

xarakteristik tənlik ödənməlidir, yəni əmsallardan düzələn determinant sıfır olmalıdır. (4.4) bərabərliyi ω^2 -na görə kvadratikdir və mümkün olan bütün tezlikləri təyin edir.

$e^{iaq} + e^{-iaq} = 2 \cos(aq)$ və $1 - \cos(aq) = 2 \sin^2(aq/2)$ olduğunu nəzərə alsaq, (4.4) tənliyi

$$\omega^4 - \omega_0^2 \omega^2 + 4 \left(\frac{\beta_1 \beta_2}{M_1 M_2} \right) \sin^2 \frac{aq}{2} = 0 \quad (4.5)$$

şəklinə düşür, burada

$$\omega_0^2 = \frac{(M_1 + M_2)(\beta_1 + \beta_2)}{M_1 M_2}. \quad (4.6)$$

(4.5) tənliyindən tezlik üçün iki müxtəlif kök alınır:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{1}{2} \omega_0^2 \left[1 - \sqrt{1 - \gamma_0^2 \sin^2 \frac{aq}{2}} \right], \\ \omega_2^2 &= \frac{1}{2} \omega_0^2 \left[1 + \sqrt{1 - \gamma_0^2 \sin^2 \frac{aq}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Burada γ_0 - qəfəsdəki atomların kütlələrindən və elastik sabitlərdən asılı bir parametrdir və onun ən böyük qiyməti vahiddir:

$$\gamma_0^2 = 16 \frac{\beta_1 \beta_2}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \cdot \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (4.8)$$

$\beta_1 = \beta_2$ və $M_1 = M_2$ üçün $\gamma_0^2 = 1$ və ω^2 ən böyük qiymətini alır: bütün əks hallarda $\gamma_0^2 < 1$ və yaxud $\gamma_0^2 \sin^2 \frac{aq}{2} < 1$ olur.

Beləliklə, (4.7) bərabərlikləri ilə ifadə olunan ω_1 və ω_2 tezlikləri həqiqidir.

İndi (4.7) tezliklərini araşdıraraq. Əgər (4.2) yerdəyişmə ifadələrində q yerinə $q' = q + (2\pi/a)g$ yazsaq, ($g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) u_n və u_n'' funksiyaları dəyişməz, yəni q və $q' = q + (2\pi/a)g$ dalğa ədədləri ekvivalentdir. Bundan başqa, (4.7) sistemindən görüldüyü kimi $\omega_1(q)$ və $\omega_2(q)$, periodu $2\pi/a$ olan periodik funksiyalardır:

$$\omega_j(q) = \omega_j(q + b_g), \quad j = 1, 2. \quad (4.9)$$

Burada $b_g = (2\pi/a)g$ - tərs qəfəs vektorudur. Beləliklə, q üçün asılı olmayan qiymətlər aralığı olaraq

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq +\frac{\pi}{a} \quad (4.10)$$

seçilə bilər və $\omega_j(q)$ asılılıqlarını (4.10) birinci Brillüen zonası daxilində təhlil etmək kifayətdir. Bir qədər sonra göstərəcəyik ki, ω_1 tezliyi *akustik*, ω_2 tezliyi isə *optik tezlik* adlanır: $\omega_1(q) \equiv \omega_{ak}(q)$, $\omega_2 \equiv \omega_{on}(q)$ kimi işarə edilir.

Tezliklərin birinci Brillüen zonasının mərkəzində və sərhədlərində aldığı qiymətləri (4.7)-dən tapa bilərik:

$$\begin{aligned} \omega_{ak}(0) = 0; \quad \omega_{ak}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) &= \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \left(1 - \sqrt{1 - \gamma_0^2}\right)^{1/2}, \\ \omega_{on}(0) = \omega_0; \quad \omega_{on}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) &= \frac{\omega_0}{\sqrt{2}} \left(1 + \sqrt{1 - \gamma_0^2}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Buradan görüldüyü kimi, tezliklərin limit qiymətləri arasında

$$\omega_{\text{ak}}(0) < \omega_{\text{ak}}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) < \omega_{\text{on}}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) < \omega_{\text{on}}(0) \quad (4.12)$$

bərabərsizlikləri vardır. Xüsusi halda $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ olarsa,

$$\omega_0 = \left[2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2}, \quad \gamma_0 = \frac{2}{M_1 + M_2} (M_1 M_2)^{1/2} \quad (4.13)$$

olur. Əgər $M_1 \gg M_2$ olarsa, akustik və optik tezliklərinin Brillüen zonası sərhədlərində qiymətləri

$$\omega_{\text{ak}}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \left(\frac{2\beta}{M_1} \right)^{1/2}; \quad \omega_{\text{on}}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \left(\frac{2\beta}{M_2} \right)^{1/2} \quad (4.14)$$

olar.

Uzun dalğalar ($\lambda \gg a$), yəni kiçik dalğa ədədləri ($aq \ll 1$) üçün $\sin(aq/2) \approx aq/2$ olar və (4.7) bərabərliyindən:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{ak}}(q \rightarrow 0) &= \frac{1}{4} \omega_0 \gamma_0 aq \sim q; \\ \omega_{\text{on}}(q \rightarrow 0) &= \omega_0 \left(1 - \frac{\gamma_0^2 a^2}{32} q^2 \right) \end{aligned} \quad (4.15)$$

alınar. Bundan başqa, (4.7) bərabərliyindən görüldüyü kimi $\omega_{\text{ak}}(q)$ və $\omega_{\text{on}}(q)$ asılılıqları $q=0$ nöqtəsinə görə simmetrikdir, yəni

$$\omega_{\text{ak}}(q) = \omega_{\text{ak}}(-q); \quad \omega_{\text{on}}(q) = \omega_{\text{on}}(-q) \quad (4.16)$$

və onların $q = \pm \pi/a$ nöqtələrindəki törəmələri ($\gamma_0 < 1$ üçün) sıfırdır:

$$\left(\frac{d\omega_{\text{ak}}}{dq} \right)_{q=\pm\pi/a} = 0; \quad \left(\frac{d\omega_{\text{on}}}{dq} \right)_{q=\pm\pi/a} = 0 \quad (4.17)$$

Beləliklə, rəqs tezliklərinin (4.10)-(4.15) xassələrini nəzərə alaraq $\omega_{\text{ak}}(q)$ və $\omega_{\text{on}}(q)$ asılılıqlarını sxematik olaraq göstərə bilərik (şəkil 7.16).

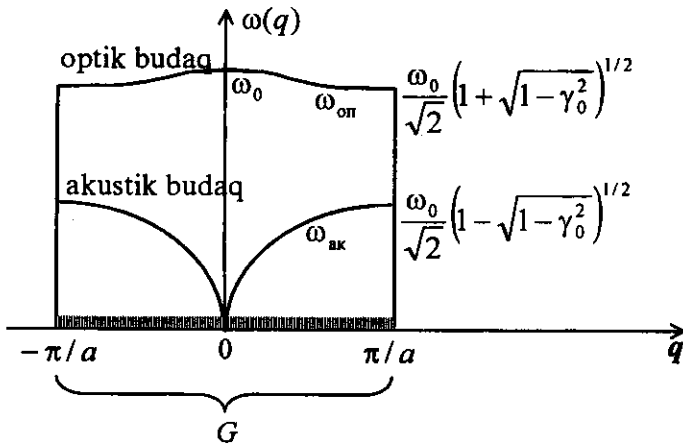
Bu şəkildəki $\omega_{\text{ak}}(q)$ və $\omega_{\text{on}}(q)$ əyriləri uyğun olaraq *akustik budaq* və *optik budaq* adlanır (şəkil 7.17-dən sonrakı izaha bax).

Birinci Brillüen zonasında, $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ aralığında, q dalğa ədədi neçə qiymət alır? Bu suala cavab vermək üçün Born-Karmanın (3.20) dövrü şərtindən istifadə edək. Bu şərti (4.2) yerdəyişmə ifadələrində istifadə etsək, q dalğa ədədinin (3.21) ilə verilən qiymətləri aldığı görünür: $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ aralığında dalğa ədədinin aldığı qiymətlərin sayı kristalların bazis özlərinin sayına (G) bərabərdir (şəkil 7.16). Dalğa ədədinin hər bir qiymətinə iki tezlik uyğun gəldiyindən, mümkün olan tezliklərin ümumi sayı qəfəsin sərbəstlik dərəcələrinin sayı ($N = 2G$) ilə eynidir.

Nəticə: Birölcülü mürəkkəb qəfəsdə mümkün olan tezliklərin ümumi sayı kristalın sərbəstlik dərəcələrinin sayına bərabərdir.

İndi akustik və optik tezlikli rəqslər zamanı bazis özləkdəki M_1 və M_2 atomlarının necə hərəkət etdiklərini araşdıraraq (4.2) və (4.3) bərabərliklərindən atomların yerdəyişdirmələrinin nisbətləri:

$$\frac{u'_n}{u''_n} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{\beta_1 + \beta_2 \exp(-iaq)}{(\beta_1 + \beta_2) - M_1 \omega^2} \quad (4.18)$$



Şəkil 7.16.

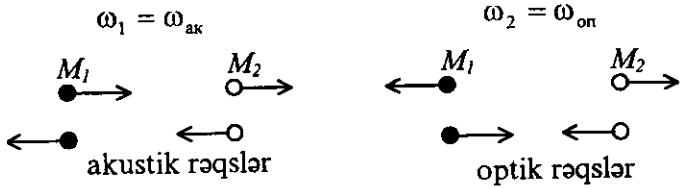
kimidir. Bu nisbətə uzun dalğalar $\lambda \gg a$, ($aq \ll 1$) limit halında baxaq. Bu halda $\exp(-iaq) = 1$ olduğunu və tezliklərin (4.6) və (4.11) limit qiymətlərini nəzərə alsaq,

$$\left(\frac{u'_n}{u''_n} \right)_{q \rightarrow 0}^{\text{ak}} = +1; \quad \left(\frac{u'_n}{u''_n} \right)_{q \rightarrow 0}^{\text{on}} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (4.19)$$

olar.

(4.19) nisbətlərindən görünür ki, akustik rəqslər zamanı bazis özəkdəki atomlar eyni fazada, optik rəqslərdə isə bu atomlar əks fazada hərəkət edirlər (şəkil 7.17).

Qeyd edək ki, optik rəqslərdə $u'_n M_1 + u''_n M_2 = 0$ bərabərliyi ödənilir, yəni rəqs zamanı özəyin kütlə mərkəzi sabit qalır və atomlar bir-birinə nəzərən hərəkət edirlər. Akustik rəqslərdə isə elementar özəyin kütlə mərkəzi rəqs edir (şəkil 7.17).



Şəkil 7.17.

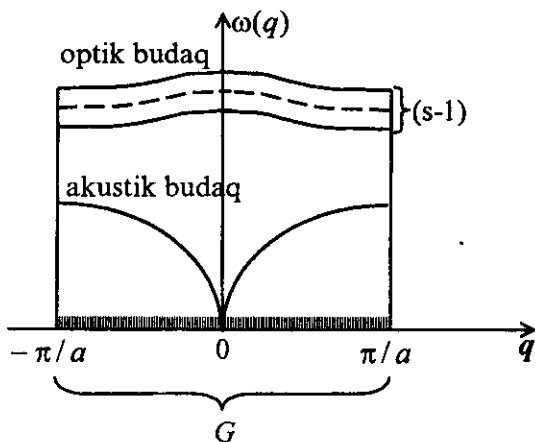
Əgər qəfəsi təşkil edən zərrəciklər ionlardırsa (NaCl-da olduğu kimi), ω_2 tezlikli optik rəqslər zamanı ionlar arasındakı məsafə (R) periodik olaraq dəyişir və beləliklə, özəyin elektrik dipol momenti ($p = eR$) də bu tezliklə dəyişir. Bunun nəticəsində kristalda elektromaqnit dalğaları yayılır. Buna görə də, ω_2 tezliyi və ona uyğun dispersiya münasibəti olan $\omega_2(q) = \omega_{on}(q)$ optik budaq adlanır (şəkil 7.16).

İndi tutaq ki, birölçülü qəfəsin "həcmi" $\Omega = a$ olan bazis özəyində s sayda atom var. Belə qəfəs üçün hərəkət tənliklərinin sayı ((4.1)-dən fərqli olaraq) s olacaq və buna uyğun olaraq tezliklər üçün (4.5) xarakteristik tənliyin əvəzinə ω^2 -na görə s -inci dərəcədən bir tənlik alarıq. Prinsipcə bu tənlikdən s sayda

$$\omega_1(q), \omega_2(q), \omega_3(q), \dots, \omega_s(q) \quad (4.20)$$

tezlik tapmaq olar. Dalğa ədədinin verilmiş qiymətinə uyğun olan bu tezliklərdən biri bazis özəyinin kütlə mərkəzinin rəqsinə (akustik budaq), yerdə qalan $(s-1)$ sayda tezlik isə atomların bir-birinə nəzərən nisbi hərəkətlərinə (optik budaq) qarşı qoyulur (şəkil 7.18).

Qeyd edək ki, bu halda da $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ intervalında dalğa ədədinin aldığı qiymətlərin sayı qəfəsdəki bazis



Şəkil 7.18.

özəklərin sayı G - yə bərabər olduğundan və q -nün hər bir qiymətinə s sayda tezlik qoyulduğundan *tezliklərin ümumi sayı qəfəsin sərbəstlik dərəcəsinin sG sayına bərabərdir.*

2. Üçölçülü mürəkkəb qəfəslər. Tutaq ki, bazis qəfəsin həcmi $\Omega_0 = a_1(a_2 \times a_3)$ olan üçölçülü qəfəsin hər özəyində s sayda atom (ion) var. Kristal daxilində tərəfləri Ga_1 , Ga_2 , Ga_3 vektorları ilə təyin edilən paralelepiped şəklində bir oblast seçək. Burada G - çox böyük tam ədəddir. Bu makroskopik oblastın həcmi $V = G^3 \Omega_0 = N \Omega_0$ və $N = G^3$ götürülmüş oblastın bazis özəklərin sayıdır. Beləliklə, kristalın baxdığımız oblastdakı atomlarının sayı, $sN = sG^3$ qəfəsin sərbəstlik dərəcələrinin sayı isə $3sN$ -dir.

Kristal qəfəsdə hər bir atomun koordinatı

$$r_n^k = a_n + r^k \quad (4.21)$$

radius vektoru ilə təyin edilir. Burada $a_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$ - n -ci bazis özəyinin koordinatını təyin edən qəfəs vektoru, r^k bazis özək daxilindəki k nömrəli atomun koordinatını göstərir. Buna görə r_n^k vektoru n - ci özəkdəki k nömrəli atomun koordinatını təyin edən vektordur.

Rəqs zamanı atomların sükunət koordinatları dəyişir. n -ci qəfəsdəki k nömrəli atomun yerdəyişmə vektorunu

$$u_{n\alpha}^k(t); \quad n = 1, 2, 3, \dots, N; \quad k = 1, 2, 3, \dots, s; \quad \alpha = x, y, z. \quad (4.22)$$

ilə işarə edək. Rəqs edən qəfəsin U potensial enerjisi $3sN$ sayda $u_{n\alpha}^k$ yerdəyişmələrin funksiyasıdır:

$$U(u_{n\alpha}^k) = U(u_{1x}^1, u_{1y}^1, u_{1z}^1, \dots, u_{Nx}^s, u_{Ny}^s, u_{Nz}^s). \quad (4.23)$$

Sükunətdə ($u_{n\alpha}^k = 0$), $U = -U_0$ minimumdur. Buna görə

$$\left(\frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}^k} \right)_0 = 0 \quad (4.24)$$

olmalıdır.

Kiçik yerdəyişmələr üçün $U(u_{n\alpha}^k)$ potensial enerji funksiyasının yerdəyişmələrin üstlərinə görə sıraya ayırıb, kvadratik hədlə kifayətlənsək (harmonik yaxınlaşma)

$$U = -U_0 + \frac{1}{2} \sum_{nn'kk'\alpha\beta} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} u_{n\alpha}^k u_{n'\beta}^{k'} \quad (4.25)$$

alarıq. Burada

$$U_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} kk' \\ nn' \end{matrix} \right) \equiv \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{n\alpha}^k \partial u_{n'\beta}^{k'}} \right)_0 \quad (4.26)$$

sabit kəmiyyətdir. Potensial enerjinin (4.25) ifadəsindən r_n^k atomuna təsir edən qüvvənin α proyeksiyası üçün

$$F_{n\alpha}^k = - \frac{\partial U}{\partial u_{n\alpha}^k} = - \sum_{n'k\beta} U_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} kk' \\ nn' \end{matrix} \right) u_{n'\beta}^{k'} \quad (4.27)$$

alınır. Beləliklə, harmonik yaxınlaşmada (4.27) asılılığından istifadə edərək, kütləsi M_k olan və n -ci özəkdə yerləşmiş k nömrəli atomun yerdəyişməsinin α proyeksiyası üçün klassik hərəkət tənliyini yazıb bilərik:

$$M_k \frac{\partial^2 u_{n\alpha}^k}{\partial t^2} = - \sum_{n'k\beta} U_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} kk' \\ nn' \end{matrix} \right) u_{n'\beta}^{k'}. \quad (4.28)$$

Bu tənliklər sistemi $3sN$ sayda $u_{n\alpha}^k(t)$ yerdəyişmələri üçün yazılmış diferensial tənliklərdən ibarətdir. Bu sistemin həlli, (4.2) ifadəsinə oxşar olaraq

$$u_{n\alpha}^k(t) = A_{\alpha}^k(q) e^{i(qa_n - \omega t)} \quad (4.29)$$

şəklində axtarılır. Burada A_{α}^k əmsalı- $k = 1, 2, 3, \dots, s$ atomlarının hər biri üçün fərqli olan amplitudlarıdır, q - dalğa vektoru, a_n - qəfəs vektoru, ω - tezlikdir. (4.29) ifadəsini (4.28) tənliklər sistemində yazıb bərabərliklərin hər iki tərəfini $e^{i(qa_n - \omega t)}$ vurduğuna bəlsək, A_{α}^k amplitudları üçün aşağıdakı bircins tənliklər sistemi

$$M_k \omega^2(\mathbf{q}) A_\alpha^k(\mathbf{q}) = \sum_{k\beta} D_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q}) A_\beta^{k'}(\mathbf{q}) \quad (4.30)$$

alarıq. Burada

$$D_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q}) = \sum_{n'} U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} e^{iq(a_{n'} - a_n)} \quad (4.31)$$

kristalın dinamik matrisidir. (4.30) tənliklər sistemi

$$\sum_{k\beta} \left[D_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q}) - M_k \omega^2(\mathbf{q}) \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta} \right] A_\beta^{k'}(\mathbf{q}) = 0 \quad (4.32)$$

şəklində də yazıla bilər. Burada $\delta_{kk'}$ və $\delta_{\alpha\beta}$ - Kroneker simvollarıdır və indeksləri eyni olduqda 1, indeksləri fərqli olduqda 0 (sıfır) qiymətini alır. Amplitudalar üçün yazılan (4.32) bircins tənlik sisteminin sıfırdan fərqli həllinin olması üçün əmsallardan təşkil olunmuş xarakteristik tənlik ödənməlidir. Bu xarakteristik tənlik determinant şəklində yazıla bilər:

$$\begin{vmatrix} D_{xx}^{11} - M_1 \omega^2 & D_{xy}^{11} & D_{xz}^{11} & D_{xx}^{12} & \dots & D_{xz}^{1s} \\ D_{yx}^{11} & D_{yy}^{11} - M_1 \omega^2 & D_{yz}^{11} & D_{xx}^{12} & \dots & D_{yz}^{1s} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{xx}^{s1} & D_{zy}^{s1} & D_{zz}^{s1} & D_{xx}^{s2} & \dots & D_{zz}^{ss} - M_s \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (4.33)$$

Bu isə ω^2 -na görə $3s$ dərəcəli bir tənlikdir. Prinsipcə, (4.33) tənliyinin $3s$ sayda həlli olmalıdır:

$$\omega_1(\mathbf{q}), \omega_2(\mathbf{q}), \omega_3(\mathbf{q}), \dots, \omega_{3s}(\mathbf{q}). \quad (4.34)$$

$\omega_j(\mathbf{q})$, $j = 1, 2, \dots, 3s$ funksiyalarının hər biri \mathbf{q} istiqamətində bir rəqs budağını təsvir edir. Bu budaqlar üst-üstə düşə bilər və ya kəsişə bilərlər. $\omega_j(\mathbf{q})$ tezliklərin, yeni dispersiya münasibətlərinin açıq şəklini təyin etmək üçün $D_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q})$ dinamik matrisinin açıq şəklini bilmək və (4.33) tənliyini həll etmək lazımdır. Ümumi şəkildə bu məsələni həll etmək çətindir. Burada biz $\omega_j(\mathbf{q})$ dispersiya münasibətlərinin yalnız ümumi xassələrini araşdıraraq (4.26)-dan

$$U_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} k & k' \\ n & n' \end{pmatrix} = U_{\beta\alpha} \begin{pmatrix} k' & k \\ n' & n \end{pmatrix} \quad (4.35)$$

olduğu aydın görünür. Bunu nəzərə alsaq, (4.31) bərabərliyindən dinamik matrisin ermit matris olduğu aydın olur:

$$\left(D_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q}) \right) = \left(D_{\beta\alpha}^{k'k}(\mathbf{q}) \right)^* \quad (4.36)$$

(4.31) bərabərliyindən eyni zamanda çıxır ki,

$$\left(D_{\alpha\beta}^{kk'}(-\mathbf{q}) \right) = \left(D_{\alpha\beta}^{kk'}(\mathbf{q}) \right)^* \quad (4.37)$$

Yəni dinamik matris simmetrikdir. Dinamik matrisin ermit olduğunu və (4.37) xassəsini nəzərə alsaq, (4.33) tənliyinin köklərinin

$$\omega_j(-\mathbf{q}) = \omega_j(\mathbf{q}); \quad j = 1, 2, 3, \dots, 3s \quad (4.38)$$

xassəsinə malik olduğu görünür. Buna görə, \mathbf{q} fəzasında izotezlik səthi $\omega_j(\mathbf{q}) = \text{const}$ inversiya mərkəzinə malikdir.

Rəqs tezliyinin dispersiya asılılıqlarının ikinci əsas xassəsini aydınlaşdırmaq üçün (4.29) yerdəyişməsindəki \mathbf{q}

dalğa vektorunu

$$q \Rightarrow q' = q + b_g \quad (4.39)$$

şəklində təyin edilən q' vektoru ilə əvəz edək. Burada $b_g = g_1 b_1 + g_2 b_2 + g_3 b_3$ - ixtiyari tərs qəfəs vektorudur. Bu halda

$$q' a_n = (q + b_g) a_n = q a_n + 2\pi(n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3) = q a_n + 2\pi k$$

(k -hər hansı bir tam ədəddir) və $\exp(i2\pi k) = 1$ olduğunu nəzərə alsaq, (4.29) yerdəyişmənin eyni qaldığı görünür:

$$u_{n\alpha}^k(q) = u_{n\alpha}^k(q + b_g). \quad (4.40)$$

Yeni q fəzasında q və $q + b_g$ nöqtələri ekvivalentdirlər. Buna görə də q dalğa vektorundan asılı olan bütün fiziki kəmiyyətlər, xüsusi halda tezliklər q və $q + b_g$ nöqtələrində eyni olmalıdır:

$$\omega_j(q) = \omega_j(q + b_g). \quad (4.41)$$

Başqa sözlə, $\omega_j(q)$ tezlikləri q fəzasında periodik funksiyalardır. q və $q + b_g = q'$ nöqtələrinin ekvivalent olması ilə əlaqədar q dalğa vektorunu sonlu bir aralıqda təyin etmək kifayətdir. $a_n = a_i$ və $b_g = b_i$ seçsək, $(q' a_i) = (q + b_g) a_i = q a_i + 2\pi$ alırıq. Yeni $q a_i$ skalyar hasilini 2π aralığında qiymətlər alır. Biz bu aralığı

$$-\pi \leq q a_i \leq +\pi \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.42)$$

şəklində seçək. Verilmiş kristal qəfəs üçün qa_i hasilinin 2π aralığında dəyişdiyi tərs qəfəs oblastı *birinci Brüllüen zonası* adlanır.

Beləliklə, ω_j tezliklərini $-\pi \leq qa_i \leq +\pi$ aralığında araşdırmaq kifayətdir, çünki bu aralıq xaricində olan hər bir q vektorunu b_g vektoru əlavə etməklə bu interval daxilinə gətirmək olar.

Kubik kristallar üçün Dekart koordinat sistemində (4.42) zonası (birinci Brüllüen zonası)

$$-\frac{\pi}{a} \leq q_\alpha \leq +\frac{\pi}{a}; \quad \alpha = x, y, z \quad (4.43)$$

kimi təyin edilir, burada a - kubik kristalın qəfəs sabitidir.

Göstərmək olar ki, dalğa vektorunun kiçik qiymətləri üçün (4.34) dispersiya asılılıqları aşağıdakı xassələrə malikdirlər: $q \rightarrow 0$ limitində $3s$ sayda tezlikdən yalnız üçü sıfıra yaxınlaşır:

$$\omega_j(q \rightarrow 0) = 0 \quad (j = 1, 2, 3) \quad (4.44)$$

və bu tezlikli rəqslər zamanı bazis özəyindəki atomların hamısının yerdəyişməsi eyni olur, yəni özək bütün olaraq rəqs edir (*akustik rəqslər*). Yerdə qalan $(3s - 3)$ sayda tezliklərin hər biri isə $q \rightarrow 0$ limitində sonlu bir qiymətə yaxınlaşırlar:

$$\omega_j(q \rightarrow 0) = \omega_{oj}; \quad (j = 4, 5, \dots, 3s). \quad (4.45)$$

Bu tezliklər özəkdəki atomların bir-birinə nisbətən rəqslərinə uyğundur və bu cür rəqs zamanı özəyin kütlə mərkəzi hərəkətsiz qalır (*optik rəqslər*). Birölçülü qəfəslər üçün bu şərt (4.19) bərabərliyində göstərilmişdir.

Yuxarıda q dalğa vektorunun asılı olmayan qiymətlərinin birinci Brillüen zonası daxilində olduğunu göstərmişdik. İndi birinci Brillüen zonasında, q -nın neçə və hansı qiymətləri aldığını araşdıraq. Bunun üçün, (4.29) yerdəyişmənin ifadəsində Born-Karmanın periodiklik şərtindən istifadə edək. Üçölçülü qəfəsdə bu şərt

$$u(\mathbf{a}_n) = u(\mathbf{a}_n + G \mathbf{a}_i); \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.46)$$

şəklindədir. Burada G - çox böyük tam ədəddir. Yerdəyişmə ifadəsinin (4.46) şərtini ödəməsi üçün $\exp[iqG\mathbf{a}_i] = 1$ olmalıdır, yəni $Gq\mathbf{a}_i = 2\pi g_i$ və ya

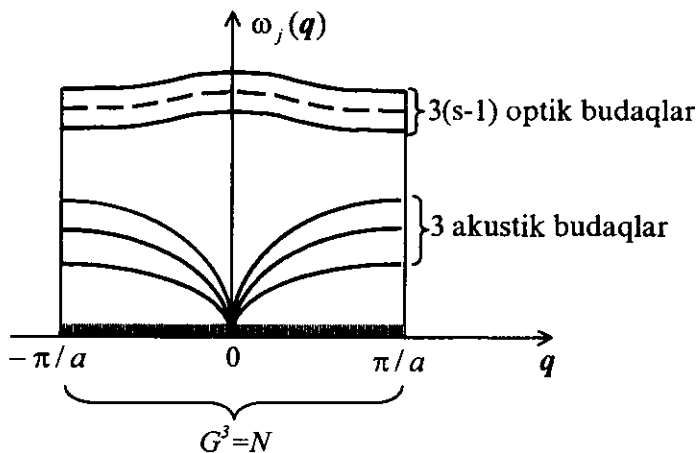
$$q\mathbf{a}_i = \frac{2\pi}{G} g_i, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (4.47)$$

olmalıdır, burada g_i -tam ədədlərdir. (4.47) ifadəsini (4.42)-də yerinə yazsaq, g_i kəmiyyətinin dəyişmə intervalı

$$-\frac{G}{2} \leq g_i \leq +\frac{G}{2} \quad (4.48)$$

kimi təyin edilir. Beləliklə, q vektorunun \mathbf{a}_i vektoru üzərindəki proyeksiyası (4.47) G sayda bir-birinə çox yaxın kəsilməz qiymətlər alır. Buna görə $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ oxlarını da nəzərə alsaq, (4.42) aralığında, q vektoru $G^3 = N$ sayda qiymət alır. Burada N - kristaldakı bazis özlərin sayıdır.

q dalğa vektorunun bir qiymətinə $3s$ sayda tezlik uyğun gəldiyindən, tezlik spektrini təşkil edən tezliklərin sayı sonludur və $3sN$ -dir. Bu say eyni zamanda kristalın əsas oblastının sərbəstlik dərəcələrinin sayına ($3sN$) bərabərdir.



Şəkil 7.19.

Beləliklə, əldə edilən ən ümumi və vacib nəticə budur:

Kristalda mümkün olan tezliklərin sayı, kristalın sərbəstlik dərəcələrinin sayına bərabərdir.

Şəkil 7.19-da sxematik olaraq göstərilən tezlik spektri kristalın istilik rəqsləri ilə təyin olunan bütün xassələrinin əsasını təşkil edir. Üçölçülü qəfəsin tezlik spektri sonlu sayda ($3sN$) tezlikdən ibarətdir və bunlar da $3s$ sayda budaq təşkil edirlər (şəkil 7.19). Bu budaqların yalnız üçü akustik, yerdə qalan ($3s - 3$) dənəsi isə optik budaqdır. Akustik budaqların sayı bazis özəkdə olan atomların sayından (s -dən) asılı deyildir, çünki özək nə qədər müəkkəb olursa olsun, onun bir kütlə mərkəzi vardır. Bazis özəkdə yalnız bir atom varsa ($s = 1$), yəni Bravais qəfəsləri halında kristalda optik rəqslər mümkün deyil.

§ 7.5. Kristal qəfəsin Hamilton funksiyası. Normal koordinatlar

Məlumdur ki, klassik halda Gibbs metodunu bərk cisimlərə tətbiq etməkdən ötrü onun Hamilton funksiyasının açıq şəklini bilmək lazımdır. Ona görə burada rəqsi hərəkətdə olan qəfəsin tam enerjisini, yəni Hamilton funksiyasını tapaq. Kristalın tam enerjisi E kinetik K və potensial U enerjilərinin cəminə bərabərdir:

$$E = K + U . \quad (5.1)$$

Bu məsələni əvvəlcə birölçülü sadə qəfəs (şəkil 7.11) üçün həll edək, sonra isə üçölçülü qəfəs halına ümumiləşdirək. Şəkil 7.11-də göstərilən birölçülü sadə qəfəs üçün K və U -nün şəkli aşağıdakı kimi olar:

$$K = \frac{M}{2} \sum_{n=1}^G \dot{u}_n^2 , \quad (5.2)$$

$$U = \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^G (u_n - u_{n-1})^2 . \quad (5.3)$$

Burada G - qəfəsin fundamental oblastunda olan elementar bazis özəklərin (bizim halda, həm də atomların) sayı, \dot{u}_n - yerdeyişmənin zamana görə törəməsidir. Potensial enerji U -nün ifadəsinin düzgün olması oradan görünür ki, onun u_n -ə görə törəməsinin əks işarəsi

$$F_n = - \frac{\partial U}{\partial u_n} = - \beta (2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad (5.4)$$

n -ci atoma təsir edən (3.6) qüvvəni verir.

§7.5] Kristal qəfəsin Hamilton funksiyası. Normal koordinatlar

Qeyd edək ki, potensial enerjini $U = \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^G (u_n - u_{n+1})^2$ kimi

də yazmaq olar, çünki bu halda da (5.4) alınır. $u_n(t)$ yerdəyişmələri periodik funksiya olduğuna görə onları harmonikalарına ayırmaq olar. Onda (həqiqi) real yerdəyişmə üçün yaza bilərik:

$$\begin{aligned} u_n &= \sum_q \left[A_q e^{i(qan - \omega_q t)} + A_q^* e^{-i(qan - \omega_q t)} \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_q \left\{ a_q e^{iqan} + a_q^* e^{-iqan} \right\}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Burada

$$a_q = \sqrt{G} A_q e^{-i\omega_q t} \quad (5.6)$$

işarə edilmişdir.

$\dot{a}_q = -i\omega_q a_q$ və $\dot{a}_q^* = i\omega_q a_q^*$ olduğunu nəzərə alaraq (5.5)-i (5.2)-də yerinə yazsaq, kinetik enerjinin ifadəsi aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\begin{aligned} K &= \frac{M}{2} \sum_{n=1}^G \dot{u}_n \dot{u}_n = \frac{M}{2} \sum_{n=1}^G \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_q \left\{ \dot{a}_q e^{iqan} + \dot{a}_q^* e^{-iqan} \right\} \times \\ &\times \frac{1}{\sqrt{G}} \sum_{q'} \left\{ \dot{a}_{q'} e^{iq'an} + \dot{a}_{q'}^* e^{-iq'an} \right\} = -\frac{M}{2G} \sum_{qq'} \sum_{n=1}^G \omega_q \omega_{q'} \times \\ &\times \left\{ a_q a_{q'} e^{i(q+q')an} - a_q \dot{a}_{q'}^* e^{i(q-q')an} - a_q^* \dot{a}_{q'} e^{-i(q-q')an} + a_q^* a_{q'}^* e^{-i(q+q')an} \right\} \end{aligned} \quad (5.7)$$

Buradan görünür ki, K -ni tapmaq üçün $L = \sum_{n=1}^G e^{iqan}$ tipli cəmi hesablamaq lazımdır. Dalğa ədədinin (3.21) qiymətlərini $q = 2\pi/aG$, $g = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm G/2$ yada salsaq,

$$\sum_{n=1}^G e^{iqan} = \sum_{n=1}^G e^{i \frac{2\pi}{G} gn} = \sum_{n=1}^G l^n, \quad (5.8)$$

harada ki,

$$l = e^{i \frac{2\pi}{G} g}. \quad (5.9)$$

Burada iki hala baxaq:

1) $q \neq 0$, yəni $g \neq 0$. Bu halda $l \neq 1$ -dir və

$$L = \sum_{n=1}^G l^n = l + l^2 + \dots + l^G = \frac{l(1-l^G)}{1-l} = 0,$$

çünki $l^G = e^{i2\pi g} = 1$. Yəni:

$$L = \sum_{n=1}^G e^{iqan} = 0, \quad q \neq 0 \text{ olduqda} \quad (5.10)$$

2) $q = 0$, yəni bütün $g = 0$. Bu halda (5.9)-dan $l = 1$ və:

$$L = \sum_{n=1}^G l^n = \sum_{n=1}^G 1 = G, \quad (5.11)$$

alınır. Beləliklə:

$$\sum_{n=1}^G e^{iqan} = \begin{cases} 0, & \text{яэяр } q \neq 0 \\ G, & \text{яэяр } q = 0. \end{cases} \quad (5.12)$$

Eyni ilə:

§7.5] Kristal qəfəsin Hamilton funksiyası. Normal koordinatlar

$$\sum_{n=1}^G e^{i(q \pm q')an} = \begin{cases} 0, & \text{яяр } q \pm q' \neq 0 \\ G, & \text{яяр } q \pm q' = 0 \end{cases} \quad (5.13)$$

yaza bilərik.

Bu cəmləmə qaydasını (5.7) ifadəsinə tətbiq etsək və $\omega_q = \omega_{-q}$ olduğunu nəzərə alsaq, kinetik enerji üçün

$$K = \frac{M}{2} \sum_q \omega_q^2 (2a_q a_q^* - a_q a_{-q} - a_q^* a_{-q}^*). \quad (5.14)$$

alırıq.

İndi də potensial enerjinin şəklini dəyişdirək. (5.3) və (5.5)-dən alırıq:

$$U = \frac{\beta}{2} \sum_{n=1}^G (u_n - u_{n-1})(u_n - u_{n-1}) = \frac{\beta}{2G} \sum_{qq'} \sum_{n=1}^G [a_q e^{iqan} + a_q^* e^{-iqan} - a_q e^{-iqa} e^{iqan} - a_q^* e^{iqa} e^{-iqan}] \times [a_{q'} e^{iq'an} + a_{q'}^* e^{-iq'an} - a_{q'} e^{-iq'a} e^{iq'an} - a_{q'}^* e^{iq'a} e^{-iq'an}]. \quad (5.15)$$

Buradakı mötərizələri vurduqdan sonra (5.13)-nün köməyi ilə n və q' -ə görə cəmləməni aparsaq və $e^{iqa} + e^{-iqa} = 2 \cos aq$; $1 - \cos aq = 2 \sin^2 aq / 2$ və (3.13)-dan $\sin^2 aq / 2 = M\omega_q^2 / 4\beta$ olduğunu nəzərə alsaq, potensial enerji

$$U = \frac{M}{2} \sum_q \omega_q^2 (2a_q a_q^* + a_q a_{-q} + a_q^* a_{-q}^*) \quad (5.16)$$

olar. K və U -nün (5.14) və (5.16) ifadələrini toplasaq, rəqs edən birölçülü qəfəsin tam enerjisi üçün

$$E = K + U = 2M \sum_q \omega_q^2 a_q a_q^* \quad (5.17)$$

alarıq.

Göründüyü kimi, tam enerji a_q koordinatları vasitəsilə çox sadə şəkildə ifadə edilir. Lakin, kompleks a_q koordinatlardan real X_q və P_q *normal koordinatlarına* keçmək daha məqsəduyğundur. Real koordinatlar:

$$\begin{aligned} X_q &= a_q + a_q^* = 2 \operatorname{Re}(a_q) \\ P_q &= M\dot{X}_q = \frac{M\omega_q}{i} (a_q - a_q^*) = \frac{M\omega_q}{i} 2 \operatorname{Im}(a_q) \end{aligned} \quad (5.18)$$

şəklində seçilə bilər. Onda:

$$\begin{aligned} a_q &= \frac{1}{2} \left(X_q + i \frac{P_q}{M\omega_q} \right), \\ a_q^* &= \frac{1}{2} \left(X_q - i \frac{P_q}{M\omega_q} \right) \end{aligned} \quad (5.19)$$

olar.

Bu münasibəti (5.17) - də yerinə yazsaq, tam enerji və ya Hamilton funksiyası üçün son ifadə alırıq:

$$E = \sum_q \left\{ \frac{1}{2M} P_q^2 + \frac{1}{2} M\omega_q^2 X_q^2 \right\} = \mathcal{H}(X_q, P_q). \quad (5.20)$$

Burada cəm işarəsi altında olan mötərizə, tezliyi ω_q olan harmonik ossilyatorun enerjisidir. X_q və P_q *normal koordinatlar*, bunlarla ifadə olunan harmonik rəqslər isə *normal rəqslər - modlar* adlanırlar.

§7.5] Kristal qəfəsin Hamilton funksiyası. Normal koordinatlar

Birölçülü qəfəsin dalğa ədədi (3.21) G sayda qiymət aldığından, (5.20) ifadəsinə qəfəsdə mümkün olan tezliklərin sayı qədər ossilyatorun enerjisi daxildir.

Beləliklə, birölçülü qəfəsin Hamilton funksiyasını X_q və P_q normal koordinatları ilə ifadə etməklə aşağıdakı çox mühüm nəticəyə gəlirik:

Rəqsi hərəkətdə olan birölçülü sadə qəfəsin tam enerjisi qəfəsdə mümkün olan G sayda tezliklərin sayı (sərbəstlik dərəcələrinin sayı) qədər harmonik ossilyatorların enerjilərinin cəminə bərabərdir.

Bu nəticə normal koordinatların adi u_n yerdəyişmələrə nisbətən daha üstün- münasib koordinatlar olduğunu göstərir.

Ossilyatorun hər biri mümkün olan ω_q tezliklərindən biri ilə rəqs edir və bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmurlar.

Tam enerjinin (5.20) ifadəsini üçölçülü qəfəs halı üçün də ümumiləşdirmək olar. Bu halda $\omega_j(\mathbf{q})$ tezliklərinin sayı $3sN$ -ə bərabərdir (bax şəkil 7.19).

Üçölçülü qəfəslər üçün tam enerji:

$$E = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \left\{ \frac{1}{2M} P_{qj}^2 + \frac{M}{2} \omega_{qj}^2 X_{qj}^2 \right\} = \mathcal{H}(X_{qj}, P_{qj}). \quad (5.21)$$

Burada $X_j(\mathbf{q})$ və $P_j(\mathbf{q})$ - üçölçülü qəfəsin normal koordinatları, $\mathcal{H}(X_{qj}, P_{qj})$ isə Hamilton funksiyasıdır.

Enerjinin (5.21) ifadəsindən görünür ki, üçölçülü qəfəsin tam enerjisi $3sN$ sayda xətti harmonik ossilyatorun enerjisinin cəminə bərabərdir. Bu nəticə kristallik bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin nəzəriyyəsini qurmaq üçün çox vacibdir.

§ 7.6. Bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin klassik nəzəriyyəsi

Paraqraf 7.3.- də göstərdik ki, Debay temperaturundan yüksək temperaturalarda ($T \gg \theta$) kristal qəfəsin rəqsi hərəkəti klassik hərəkətdir. Burada biz temperaturun $T \gg \theta$ oblastında üçölçülü sadə qəfəsi ($s = 1$) bərk cismin termodinamik xassələrinin nəzəriyyəsi, yəni klassik nəzəriyyə ilə tanış olaq.

1. Sərbəst enerji. Əvvəlcə Gibbs metodunu baxılan hala tətbiq edək və sərbəst enerjini

$$F = -k_0 T \ln Z_{KL} \quad (6.1)$$

hesablayaq, burada Z_{KL} - statistik interqraldır.

Baxılan hal üçün statistik inteqralı

$$Z_{KL} = \int e^{\frac{-E(X_{jq}, P_{jq})}{k_0 T}} \frac{dX_{jq} dP_{jq}}{(2\pi \hbar)^{3N}} \quad (6.2)$$

şəklində yazmaq olar, burada

$$(dX_{jq} dP_{jq}) = \prod_{q,j} dX_{jq} dP_{jq} \quad (6.3)$$

simvolik olaraq $3N$ sayda diferensialın hasilini göstərir.

Məlumdur ki, N sayda özəkdən ibarət sadə qəfəsin enerjisi (Hamilton fnuksiyası) $3N$ sayda xətti harmonik ossilyatordan ibarət sistemin enerjisinə bərabərdir [bax (5.21) ifadəsi].

Kristalın enerjisinin $s = 1$ halı üçün (5.21) ifadəsini (6.2) də yerinə yazsaq, statistik inteqral

$$Z_{\kappa L} = \prod_{q=1}^N \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{P_q^2}{2Mk_0T}} dP_q \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{M\omega_q^2 X_q^2}{2k_0T}} \frac{dX_q}{2\pi\hbar} \right]^3 \quad (6.4)$$

şəklində yazıla bilər.

dP_q və dX_q -ya görə inteqrallamaq üçün əlavə I-də olan məlum düsturlardan istifadə edərək, asanca göstərmək olar ki,

$$Z_{\kappa L} = \prod_q \left(\frac{k_0 T}{\hbar \omega_q} \right)^3. \quad (6.5)$$

Bu ifadəni (6.1)-də nəzərə alsaq,

$$F = -3k_0 T \sum_q \ln \left(\frac{k_0 T}{\hbar \omega_q} \right) \quad (6.6)$$

alanıq. Dalğa vektoru q -ya görə cəmləmədən inteqralla keçmək üçün (3.32) keçid düsturundan istifadə edək. Onda

$$F = \frac{3k_0 TV}{(2\pi)^3} \int \ln \left(\frac{\hbar \omega_q}{k_0 T} \right) dq \quad (6.7)$$

olar. Buradakı inteqralı hesablamaqdan ötrü ω ilə q arasındakı kontinium yaxınlaşması üçün (3.10)-də olan $\omega_q = v_0 q$ ifadəsindən və sferik koordinat sistemindən istifadə edək. Bu sistemdə həcm elementinin $dq = 4\pi q^2 dq$ olduğunu nəzərə alsaq,

$$F = \frac{3k_0 TV}{2\pi^2} \int_0^{q_{\max}} \ln \left(\frac{\hbar \omega_q}{k_0 T} \right) q^2 dq \quad (6.8)$$

olar, burada q_{\max} - kristalda mümkün olan ən böyük dalğa ədədidir (bir qədər sonra onu təyin edəcəyik).

Adsız inteqrallama dəyişəninə

$$x = \frac{h\omega_q}{k_0T} = \frac{\hbar v_0 q}{k_0T} \quad (6.9)$$

keçək. Onda sərbəst enerji (6.8)

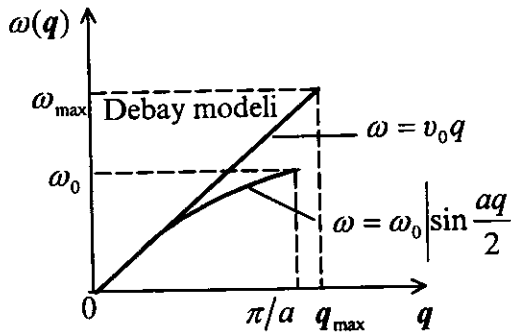
$$F = \frac{3k_0TV}{2\pi^2} \left(\frac{k_0T}{\hbar v_0} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} x^2 \ln x dx \quad (6.10)$$

şəklinə düşər, burada

$$x_{\max} = \frac{\hbar v_0}{k_0T} q_{\max} = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_0T}, \quad (6.11)$$

$\omega_{\max} = v_0 q_{\max}$ isə kontinium $\omega = v_0 q$ yaxınlaşmasında sadə qəfəsli kristalda mümkün ola bilən maksimal tezlikdir (şəkil 7.20). Özü də $0 \div \omega_{\max}$ intervalına düşən tezliklərin sayı isə $3N$ - ə bərabərdir (bax şəkil 7.14).

Sərbəst enerjinin (6.10) ifadəsindən inteqralı hissə-hissə götürsək və (6.11) -dən istifadə etsək



Şəkil 7.20.

$$F = \frac{k_0 TV}{6\pi^2} \left(\frac{\omega_{\max}}{v_0} \right)^3 \left[3 \ln \left(\frac{\hbar \omega_{\max}}{k_0 T} \right) - 1 \right] \quad (6.12)$$

alarıq.

2. Debay temperaturu. Hər bir bərk cisim üçün xarakterik olan Debay temperaturu anlayışını

$$\theta = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k_0} \quad (6.13)$$

kimi daxil etməklə (6.12)- də ω_{\max} - dan θ - ya keçək. Onda sərbəst enerji

$$F = \frac{k_0 TV}{6\pi^2} \left(\frac{k_0 \theta}{\hbar v_0} \right)^3 \left[3 \ln \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1 \right] \quad (6.14)$$

olar.

Debay temperaturu anlayışını elmə 1912-ci ildə hollandiyalı nəzəriyyəçi fizik Debay, bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsini verərkən daxil etmişdir. Debay temperaturu, tərif (6.13)-dən göründüyü kimi, aşağıdakı fiziki mənanaya malikdir: *θ elə bir temperaturdur ki, həmin temperaturda verilmiş kristalda mümkün olan bütün tezliklər ($\omega \leq \omega_{\max}$)*

oyanmış olur. Hər bir bərk cismin özünə məxsus ω_{\max} tezliyi olduğu kimi Debay temperaturu da var. Onun qiyməti kristalın elastiki xassələrindən, konkret olaraq, kristalda səsin yayılma sürətindən və qəfəs sabitindən asılıdır [bax (6.22) ifadəsi].

İndi isə sərbəst enerjinin (6.14) ifadəsinə daxil olan Debay temperaturunu tapan. Bundan ötrü aşağıdakı məlum şərtəndən istifadə edək: *Dalğa vektoru q - nun birinci Brillüen zonasındaki mümkün olan qiymətlərinin sayı kristalın əsas oblastındaki elementar özləkləri, bizim halda atomların sayı N - ə bərabərdir.* Tezlik budaqlarının sayı üç (bax şəkil 7.18)

olduğundan tezliklərin sayı

$$\sum_q \sum_{j=1}^3 1 = 3N \quad (6.15)$$

şertindən tapılar, burada q -ya görə cəm birinci Brillüen zonası daxilində aparılır. Fərz etsək ki, tezlik budaqları üçqat cırlaşib və (3.31) keçidindən istifadə edərək (6.15) cəmini inteqralla əvəz etsək

$$\frac{3V}{(2\pi)^3} \int dq = 3N \quad (6.16)$$

və ya

$$\frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^{q_{\max}} 4\pi q^2 dq = 3N \quad (6.17)$$

alarıq.

Debay modelindən (şəkil 7.20) və $\omega = v_0 q$ münasibətindən istifadə edərək dq -ya görə inteqraldan $d\omega$ -ya görə inteqrala keçək. Onda (6.17) şərti

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = 3N \quad (6.18)$$

şəklinə düşər, burada $\omega_{\max} = v_0 q_{\max}$.

Mümkün olan, $0 \div \omega_{\max}$ intervalına düşən tezliklərin sayını

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 3N \quad (6.19)$$

kimi yazsaq, vahid tezlik intervalına düşən tezliklərin sayı, yəni tezliklərin sıxlıq funksiyası $g(\omega)$ üçün

$$g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \omega^2 \sim \omega^2 \quad (6.20)$$

ifadəsini alırıq (şəkil 7.21). Göründüyü kimi, həmin funksiya $\omega = v_0 q$ yaxınlaşmasında $g(\omega) \sim \omega^2$.

(6.18) tənliyindən maksimal tezlik ω_{\max} üçün

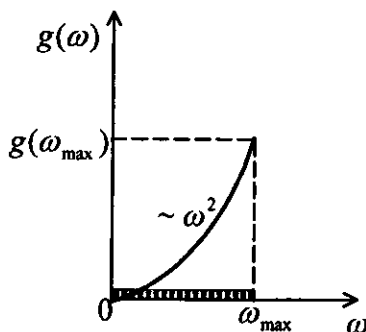
$$\omega_{\max} = v_0 \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.21)$$

və uyğun olaraq Debay temperaturu θ üçün isə

$$\theta = \frac{\hbar v_0}{\kappa_0} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.22)$$

ifadələrini alırıq.

Debay temperaturunun (6.22) ifadəsini (6.14)-də qismən nəzərə alsaq, sərbəst enerjinin yüksək temperatur ($T \gg \theta$) oblastı üçün



Şəkil 7.21

$$F = 3k_0TN \ln \theta/T - k_0TN ; T \gg \theta \quad (6.23)$$

ifadəsini əldə edirik.

Sərbəst enerjinin (6.23) ifadəsini bilərək bərk cismin əsas termodinamik parametrlərini təyin etmək olar.

3. Entropiya. $S = -(\partial F/\partial T)_V$ tərifindən və (6.23)-dən

$$S = -3k_0N \ln \theta/T + 4k_0N; T \gg \theta \quad (6.24)$$

alırıq.

4. Orta enerji. $E = F + TS$ münasibətindən

$$E = 3k_0TN; T \gg \theta \quad (6.25)$$

olar.

Göründüyü kimi, yüksək temperatur oblastında verilmiş bərk cismin orta enerjisi yalnız temperaturla təyin olunur. Qeyd edək ki, bu nəticə Bolsman statistikasına əsasında alınmış enerjinin sərbəstlik dərəcəsinə görə bərabər paylanması teoremindən də çıxır.

5. Termik hal tənliyi. Qryuneyzen parametri. Sərbəst enerjinin həcmdən asılılığı (6.23)-dən görünür. F -in V -dən asılı olması yalnız Debay temperaturunun həcmdən asılı olması $\theta(V)$ ilə təyin olunur [bax (6.23)]. Ona görə də bərk cismin termik hal tənliyini $P = -(\partial F/\partial V)_T$

$$P = -3k_0TN \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dV} \quad (6.26)$$

kimi yazmaq olar. Ölçüsüz

$$\gamma_G = -\frac{V}{\theta} \frac{d\theta}{dV} \quad (6.27)$$

parametrini daxil etsək hal tənliyi

$$P = \frac{3k_0TN}{V} \gamma_G = \frac{E(T)}{V} \gamma_G; \quad T \gg \theta \quad (6.28)$$

şəklinə düşər. γ_G - *Qryuneyzen parametri* adlanır. Qryuneyzen parametrini Debay temperaturunun $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_0$ tərəfindən istifadə edərək, müxtəlif formalarda

$$\gamma_G = -\frac{V}{\theta} \frac{d\theta}{dV} = -\frac{d \ln \theta}{d \ln V} = -\frac{d \ln \omega_{\max}}{d \ln V} = -\frac{\Delta \omega_{\max}/\omega_{\max}}{\Delta V/V} \quad (6.29)$$

kimi yazı bilərik. Onda γ_G parametrinə aşağıdakı fiziki mənanı vermək olar: *Qryuneyzen parametri bərk cismin həcmimin nisbi dəyişməsinin hər vahidinə düşən Debay temperaturunun və ya maksimal ω_{\max} tezliyin nisbi dəyişməsini xarakterizə edir.*

Göstərmək olar ki, bu dəyişmə, yəni γ_G parametri kristalda atomların rəqslərinin anharmonikliyi ilə əlaqədardır. Bunu, sadəlik üçün birölçülü kristal təmsalində göstərək.

Uzunluğu L , atomların sayı N olan xətti (birölçülü) kristalda q_{\max}

$$\frac{L}{2\pi} \int_0^{q_{\max}} dq = N \quad (6.30)$$

şərtindən tapılır. Onda $\omega_{\max} = v_0 q_{\max}$ münasibətindən və (6.30)- dan

$$\omega_{\max} = 2\pi v_0 \frac{N}{L} = \frac{2\pi v_0}{R_0} \quad (6.31)$$

olar. Burada $R \equiv a$ tarazlıq halında iki qonşu atom arasındakı məsafədir (bax şəkil 7.10). Səsin yayılma sürətinin (3.18) ifadəsini (6.31) də nəzərə alsaq $\omega_{\max} = 2\pi\sqrt{\beta/M}$ olar və

$$\omega_{\max}^2 = (2\pi)^2 \frac{\beta}{M} \quad (6.32)$$

şəklində yazıla bilər. Xətti kristalın elastiklik sabitinin, (2.6)-ya əsasən $\beta = U''(R_0)$ olduğunu bildiyimizdən

$$\omega_{\max}^2 = \frac{(2\pi)^2}{M} U''(R_0) \quad (6.33)$$

olar. Rəqs nəticəsində atomlar arasındakı məsafə ΔR_0 qədər dəyişdikdə ω_{\max} tezliyi də $\Delta\omega_{\max}$ qədər dəyişdiyindən (6.33) münasibətini

$$(\omega_{\max} + \Delta\omega_{\max})^2 = \frac{(2\pi)^2}{M} U''(R_0 + \Delta R_0) \quad (6.34)$$

şəklində yazıla bilər. $\Delta R_0 \ll R_0$ və $\Delta\omega_{\max} \ll \omega_{\max}$ hesab edərək (6.34)-ün sol tərəfində $(\Delta\omega_{\max})^2$ həddini nəzərə almasaq və sağ tərəfi isə ΔR_0 -in üstlərinə görə sıraya ayıraraq, ΔR_0 mütənasib hədlə kifayətlənsək, eyni zamanda $U'''(R_0) = -2\gamma$ [bax (2.6)] olduğunu nəzərə alsaq,

$$\frac{\Delta\omega_{\max}}{\omega_{\max}} = -\gamma \frac{\Delta R_0}{\beta} \quad (6.35)$$

olar. Biröçlü qəfəs üçün Qryuneyzen parametrinin tərifini yada salsaq

$$\gamma_G = -\frac{\Delta\omega_{\max}/\omega_{\max}}{\Delta R_0/R_0} = \gamma \frac{R_0}{\beta} \quad (6.36)$$

alırıq, burada γ rəqsin anharmoniklik əmsalıdır [bax (2.7)].

Deməli, verilmiş xətti kristal üçün $\gamma_G \sim \gamma$. Qeyd edək ki, (2.7) ifadəsində, təbii olaraq, anharmonik həddin harmonik həddə olan nisbəti yerdəyişmənin R_0 - a olan nisbəti kimi olmalıdır:

$$\frac{\gamma x}{\beta} \approx \frac{x}{R_0}. \quad (6.37)$$

Buradan $\beta \approx R_0 \gamma$ alınır və (6.36)- dan görünür ki, Qryuneyzen parametri $\gamma_G \approx 1$ tərtibli bir sabitdir və temperaturdan, demək olar ki, asılı deyil.

Hal tənliyinin (6.28) ifadəsindən və (6.36)- dan çıxır ki, harmonik yaxınlaşmada ($\gamma = 0$) kristal onu əhatə edən cisimlərə heç bir təzyiq göstərmir $P = 0$.

6. İstilik tutumu. $C_V = (\partial E / \partial T)$ və ya $C_V = T(\partial S / \partial T)$ təriflərindən (6.25) və ya (6.24)- dən

$$C_V = 3k_0 N; \quad T \gg \theta \quad (6.38)$$

alınır, yəni $T \gg \theta$ oblastında izoxorik istilik tutumu sabit kəmiyyətdir, nə kristalın növündən, nə də temperaturdan asılı deyil. Bu nəzəri nəticə, eksperimental *Dyulonq-Pti* qanununa uyğundur (bax §7.7, şəkil 7.22)

İzobarik və izoxorik istilik tutumlarının fərqi (II.4.45) münasibəti

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T^{-1} \quad (6.39)$$

ilə verilir. Buradan və hal tənliyinin (6.28) ifadəsindən

$$C_P - C_V = 3k_0 N \gamma_G; \quad T \gg \theta \quad (6.40)$$

alarıq. Göründüyü ki, harmonik yaxınlaşmada $C_p = C_v$ və bu iki cür təyin olunan istilik tutumlarının fərqlənməsi yalnız anharmonikliklə əlaqədardır.

Maraq üçün burada bir faktı da qeyd edək. Üçölçülü kristal halında Debay temperaturun (6.22) ifadəsindən və Qryuneyzen parametrisinin (6.27) tərifindən çıxır ki, $\gamma_G = 1/3$. Bunu (6.28) və (6.40)- da nəzərə alsaq, kristalın hal tənliyi və $(C_p - C_v)$ fərqi üçün məlum nəticələr alınır.

7. İstidən genişlənmə. Bərk cisimlərin əsas termodinamik xassələrindən biri də onun istidən genişlənməsidir. İstidən genişlənmə adiabatik ($S = const$) və izobarik ($P = const$) şəraitdə baş verə bilər. Ona görə də bərk cismin istidən genişlənməsi xassəsi, uyğun olaraq, iki əmsalla xarakterizə olunur (bax §2.4).

Həcmnin istidən izobarik və adiabatik genişlənmə əmsalları:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \alpha_s = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s. \quad (6.41)$$

Əsas termodinamik münasibətdən (II.4.32)- dən və (6.41) tərifdən istifadə etsək

$$\alpha_p = \gamma_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (6.42)$$

alarıq, burada $\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ izotermik sıxılma əmsalıdır.

Hal tənliyi (6.28)- dən və (6.42) -dən tapırıq:

$$\alpha_p = \gamma_T \frac{3k_0 N}{V} \gamma_G = \gamma_T \frac{3C_v}{V} \gamma_G \quad (6.43)$$

Buradan

$$V \alpha_p = \gamma_T C_V \gamma_G \quad (6.44)$$

şəklində Qryuneyzen münasibətini alırıq. Termodinamik əmsallar və γ_G parametri arasında olan (6.44) münasibətinin doğru olduğunu 1908-ci ildə Qryuneyzen təcrübi olaraq göstərilməmişdir.

İstidən genişlənmə əmsalının (6.43) ifadəsindən görünür ki, hal tənliyi, $(C_p - C_v)$ fərqi kimi α_p -də γ_G parametrinə mütənəsbidir. Deməli, qeyd olunan hər üç kəmiyyət rəqsin anharmonikliyi ilə əlaqədardır.

Bu paragrafın sonunda sadə birölçülü qəfəs üçün istidən xətti genişlənmə əmsalını hesablayaq və göstərek ki, həqiqətən də bu əmsal (α_p) anharmonikliklə təyin edilir.

Birölçülü qəfəs zəncirinin uzunluğu $L_0 = Na$ olsun, burada a -qəfəs sabiti, N -birölçülü özəklərin sayıdır. İstidən genişlənərkən zəncirin orta uzunluğu

$$\bar{L} = \overline{N(a+x)} = L_0 + N\bar{x} \quad (6.45)$$

olar, burada \bar{x} -qəfəs sabitinin dəyişməsinin orta qiymətidir. İstidən xətti genişlənmə əmsalı

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial T} \right) = \frac{N}{L_0} \left(\frac{\partial \bar{x}}{\partial T} \right) \quad (6.46)$$

ilə təyin olunur.

Qəfəsdə özek sabitinin dəyişməsinin orta qiyməti \bar{x} -ni tapmaq üçün Bolsman paylanması istifadə edək

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x W(x) dx, \quad (6.47)$$

burada

$$W(x) = Ae^{-\frac{U(x)}{k_0 T}} \quad (6.48)$$

genişlənmənin x olma ehtimalıdır, $U(x)$ - potensial enerjidir, A sabiti normallaşdırma şərtindən

$$A^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{k_0 T}} dx \quad (6.49)$$

kimi tapılır.

Əgər potensial enerji üçün harmonik yaxınlaşma ilə kifayətlənib $U(x) = \frac{1}{2}\beta x^2$ yazsaq, (6.47)-dən görürük ki, bu yaxınlaşmada $\bar{x} = 0$ olur. Bu fiziki cəhətdən də aydındır, ona görə ki, harmonik yaxınlaşmada $U(x)$ potensialı $x = 0$ nöqtəsinə nəzərən simmetrikdir. \bar{x} üçün sıfırdan fərqli qiymət almaq üçün $U(x)$ -in anharmonik həddini saxlamalıyıq (bax 2.6):

$$U(x) = \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3. \quad (6.50)$$

Anharmonik həddin kiçik olduğunu nəzərə alsaq,

$$e^{-\frac{U(x)}{k_0 T}} \approx e^{-\frac{\beta x^2}{2k_0 T}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T} \right) \quad (6.51)$$

yaza bilərik. Bu ifadəni (6.48)-də yerinə yazsaq, (6.47)-dən

$$\bar{x} = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2k_0 T}} \left(x + \frac{\gamma x^4}{3k_0 T} \right) dx \quad (6.52)$$

alarıq. Buradakı birinci inteqral sıfırdır. İkinci inteqralın (bax əlavə I)

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-kx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^4 e^{-kx^2} dx = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{k^{5/2}} \quad (6.53)$$

tipli inteqral olduğunu nəzərə alsaq,

$$\bar{x} = \frac{\gamma \sqrt{2\pi}}{\beta^{5/2}} (k_0 T)^{3/2} \cdot A \quad (6.54)$$

əldə edirik. A sabitini (6.49) və (6.51)-dən

$$A^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta x^2}{2k_0 T}} \left(1 + \frac{\gamma x^3}{3k_0 T} \right) dx = \left(\frac{2\pi k_0 T}{\beta} \right)^{1/2} \quad (6.55)$$

tapa bilərik. Burada

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-kx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-kx^2} dx = \left(\frac{\pi}{k} \right)^{1/2} \quad (6.56)$$

inteqralından istifadə edilmişdir. Beləliklə, (6.54) və (6.55)-dən

$$\bar{x} = \frac{\gamma k_0 T}{\beta^2} \quad (6.57)$$

alarıq.

Nəticədə (6.46) və (6.57)-dən istidən xətti genişlənmə üçün

$$\alpha = \frac{N k_0}{L_0 \beta^2} \gamma \quad (6.58)$$

ifadəsini alırıq. Göründüyü kimi, istidən xətti genişlənmə anharmoniklik əmsalı γ ilə təyin olunur: $\gamma = 0$ olduqda, genişlənmə sıfırdır ($\alpha = 0$)

Əgər birölçülü kristallar üçün $C_v = Nk_0$ olduğunu nəzərə alsaq, (6.58) bərabərliyini

$$\alpha = \frac{\gamma}{L_0 \beta^2} C_v \quad (6.59)$$

kimi yaza bilərik ki, bu da (6.44) bərabərliyinə oxşayır.

$L_0 = Na$ və $\beta \approx a\gamma$ [bax (6.37)] olduğunu bilərək (6.58) xətti genişlənmə əmsalını qiymətləndirmək olar: $\alpha = k_0 / \beta a^2$. Elastiklik əmsalı β ilə səsin kristaldakı sürəti v_0 arasında olan əlaqə isə $v_0 = a \cdot (\beta / M)^{1/2}$ olduğundan $\alpha = k_0 / M v_0^2$ olur, burada $M \approx 10^{-22} \text{ z}p$ - qəfəsdə olan atomun kütləsidir. $k_0 = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ epz} / K$, $v_0 \approx 5 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ qəbul etsək, $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ kimi tərtibcə düzgün qiymət alırıq.

Anharmonik yaxınlaşmada istidən genişlənmənin sıfırdan fərqli olması onunla bağlıdır ki, yalnız bu yaxınlaşmada potensial enerji (6.50) $x = 0$ nöqtəsinə nəzərən asimmetrikdir: $U(-x) > U(x)$. Harmonik yaxınlaşmada isə $U(x)$ simmetrikdir.

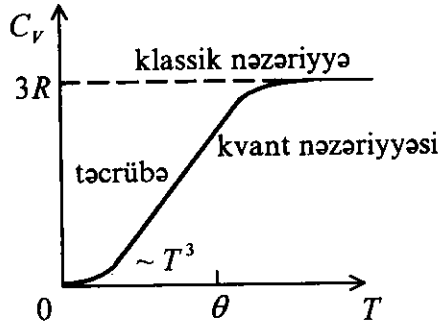
§7.7. Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi. Eynşteyn və Debay modelləri

Bərk cisimlərin termodinamik (istilik) xassələri içərişində istilik tutumunun qiyməti və onun temperaturdan asılılığı xüsusi yer tutur, ona görə ki, bu asılılıq maddənin daxili quruluşuna, onu təşkil edən hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsirin növünə, onların hərəkətinin təbiətinə (klassik və ya kvant olmasına) qarşı çox həssasdır. Bu səbəbdən də bütün dövrlərdə bərk cisimlərin istilik tutumunun təcrübi və nəzəri tədqiqinə maraq yüksək olmuşdur. Təsədüfi deyil ki, Eynşteyn (1907) bərk cismin istilik tutumu ilə maraqlanmış və onun ilk kvant nəzəriyyəsini vermişdir.

Hələ XIX əsrin əvvəllərində (1819) bərk cisimlərin istilik tutum haqqında olan bütün təcrübi faktları ümumiləşdirərək fransız fizikləri P.Dyulonq və A.Pti aşağıdakı qanunauyğunluğu müəyyən etmişlər: *Otaq temperaturu və ondan yüksək temperaturlarda bərk cismin istilik tutumu nə maddənin növündən nə də temperaturdan asılı deyil və bir qram-molekulunun istilik tutumu $C_v \approx 3R \approx 6 \text{ kal/mol} \cdot K$.*

Qeyd edək ki, *Dyulonq-Pti* qanunu adlanan bu eksperimental nəticə klassik nəzəriyyə əsasında çox yaxşı izah edilir. Doğrudan da kristal qəfəsin düyünlərində olan atomların rəqsi hərəkətini klassik hesab etsək və Bolsman statistikasını əsasında alınan enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanması teoremindən və eyni zamanda Gibbs metodunun bərk cisimlərə tətbiqindən çıxan (6.38) nəticəsini ($C_v = 3R$) nəzərə alsaq, $T > \theta$ oblastındakı təcrübə ilə klassik nəzəriyyənin tam uyğun olduğunu görürük (şəkil 7.22).

Nəzəriyyə ilə təcrübənin bu uyğunluğu o zamana qədər davam etdi ki, istilik tutumu yalnız yüksək temperatur oblastında ($T > \theta$) ölçülürdü. XIX əsrin sonlarında kriogen (aşağı



Şəkil 7.22.

temperaturların alınması) texnikası inkişaf etdikcə bərk cisimlərin istilik tutumunu otaq temperaturlarından çox aşağı oblastda ölçməyə başladılar. Bu zaman müəyyən olundu ki, Dyulong-Pti qanunu ödənmir, belə ki, temperatur aşağı düşdükcə istilik tutumu azalır, hətta temperatur mütəlak sıfıra getdikcə istilik tutumu da Nernst prinsipinə uyğun olaraq, sıfıra yaxınlaşır. Beləliklə, aşağı temperaturlarda ($T < \theta$) təcrübə ilə, o vaxt məlum olan yeganə nəzəriyyə- klassik nəzəriyyə arasında ciddi uyğunsuzluq yarandı (bax şəkil 7.22). Bu vəziyyət keyfiyyətcə yeni nəzəriyyənin yaradılmasını tələb edirdi.

Eynşteyn modeli. Göstərilən uyğunsuzluq XX əsrin əvvəllərinə qədər qaldı və onu ilk dəfə 1907-ci ildə aradan qaldıran Eynşteyn oldu. Həmin dövrdə hələ kvant mexanikası yaranmamışdı. Yalnız 1900-cü ildə Plank ilk dəfə enerji porsiyaları - *kvant anlayışını* nəzəriyyəyə daxil etmişdir. Plankın postulatına görə ω tezliyi ilə rəqs edən ossilyator enerjini $h\omega$ -nin tam misilləri qədər şüalandırır, yəni şüalanma kvantlarla baş verir. Bu postulat əsasında Plank qara cismin şüalanması üçün enerjinin spektral sıxlıq funksiyasını (məlum Plank düsturunu) tapmış, beləliklə də, geniş temperatur və tezlik oblastla-

§7.7.] Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

rında şüalanmaya aid bütün təcrübi faktları izah edə bilmişdir. Qeyd edək ki, xüsusi hallarda Plank düsturundan Vin və Reley-Cins qanunları alınır. Nəticədə Plank ilk dəfə xətti harmonik ossilyatorun orta enerjisi üçün aşağıdakı kvant ifadəsini

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (7.1)$$

almışdır^{*)}. Göründüyü kimi, yüksək temperaturalarda, $k_0T \gg \hbar\omega$ olduqda, (7.1)-dən xətti harmonik ossilyatorun enerjisi üçün məlum klassik $\varepsilon = k_0T$ ifadəsi alınır.

Plank (7.1) ifadəsini işığın udulmasını və buraxılmasını təmin edən atomdaxili rəqslərə uyğun gələn xətti ossilyatorun enerjisi üçün almışdır. 1907-ci ildə Eynşteyn dahiyana fərz etmişdir ki, (7.1) ifadəsini kristalın düyünlərindəki atomların özlərinin istilik rəqslərinə də tətbiq etmək olar. Bu fərziyə rəqs edən kristalın istilik enerjisini hesablamağa imkan verdi. Bundan ötrü Eynşteyn kristal üçün sadə bir model təklif etmişdir: *Bərk cisim kristallik qəfəsin düyünlərində bir-birindən asılı olmayan və eyni $\omega = \omega_0$ tezliyi ilə rəqs edən atomlardan ibarətdir.* Eynşteyn modelinə görə kristallik bərk cisim hər biri eyni ω_0 tezliyə malik, sayı N qədər olan bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan üçölçülü ossilyatordan ibarət sistemlə əvəz edilə bilər. Eynşteyn modeli sxematik olaraq şəkil 7.23-də göstərilmişdir.

Bu model əsasında, (7.1)-dən istifadə etsək, bərk cismin tam enerjisini $3N$ sayda xətti (N sayda üçölçülü) ossilyatordan ibarət ideal qazın enerjisi,

^{*)} Qeyd edək ki, o zaman hələ sıfırıncı rəqs anlayışı yox idi.

$$E = 3N\varepsilon(\omega_0) = \frac{3N\hbar\omega_0}{(e^{\hbar\omega_0/k_0T} - 1)^2} \quad (7.2)$$

kimi ifadə etmək olar. Buradan bərk cismin istilik tutumu $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ üçün

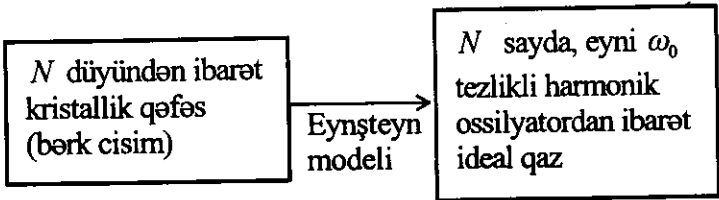
$$C_V = 3N \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_0T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_0T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_0T} - 1)^2} \quad (7.3)$$

alarıq. Xarakteristik Eynşteyn temperaturu $\theta = \frac{\hbar\omega_0}{k_0}$ anlayışı daxil etsək, (7.3) ifadəsini

$$C_V = 3N \left(\frac{\theta_0}{T} \right)^2 \frac{\exp(\theta_0/T)}{[\exp(\theta_0/T) - 1]^2} \quad (7.4)$$

şəklində yazı bilərik.

Eynşteyn tezliyi üçün ağıla batan $\omega_0 \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ qiymətini qəbul etsək, Eynşteyn temperaturunun $\theta_0 \approx 3 \cdot 10^2 \text{ K}$, yəni otaq temperaturu tərtibində olduğunu görürük.



Şəkil 7.23.

Yüksək $T \gg \theta_0$ temperaturda (7.4) ifadəsinin surətində olan eksponenti vahidlə əvəz edib, məxrəcdə isə $\exp\left(\frac{\theta_0}{T}\right) \approx 1 + \frac{\theta_0}{T} + \dots$ sırasının birinci həddi ilə kifayətlənsək, istilik tutumu üçün məlum klassik $C_V = 3k_0TN = 3R$ nəticəni alırıq.

Aşağı ($T \ll \theta_0$) temperaturlar halında (7.4)- də məxrəcdəki vahidi nəzərə almasaq, istilik tutumu

$$C_V \approx 3\left(\frac{\theta_0}{T}\right)^2 e^{-\theta_0/T}; \quad T \ll \theta_0 \quad (7.5)$$

şəklinə düşər.

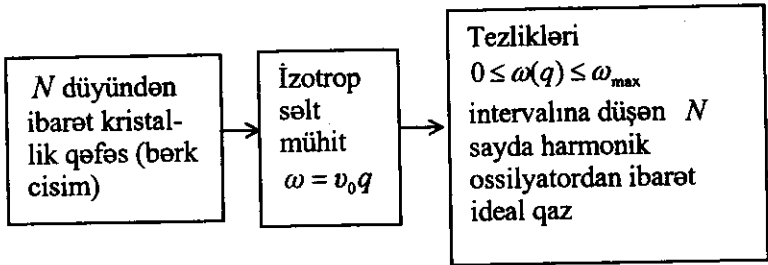
Göründüyü kimi, aşağı temperaturlarda ($T \ll \theta_0$) istilik tutumu temperaturdan çox kəskin asılı olur və $T \rightarrow 0K$ limit halında C_V eksponensial olaraq sıfıra yaxınlaşır. Bu cür asılılıq Nernst prinsipini ödəyir, lakin təcrübi faktlarla yalnız keyfiyyətcə uyğun gəlir, belə ki, çox saylı eksperimentlər göstərdi ki, mütləq sıfıra yaxın oblastda $C_V(T)$ funksiyası, (7.5)-də göstərdiyi kimi eksponensial deyil, $C_V(T) \sim T^3$ kimidir.

Təcrübə ilə nəzəriyyənin bu uyğunsuzluğu onu göstərir ki, Eynşteynin ossilyatorun orta enerjisi haqqında olan (7.1) ideyası düzgün olsa da, onun qəbul etdiyi model (bax şəkil 7.23) aşağı temperatur oblastında reallığa uyğun deyil. Yaranmış vəziyyət istilik tutumunun nəzəriyyəsinə təkmilləşdirməyi tələb edirdi. Bu işi Debay gördü.

Debay modeli. 1912-ci ildə hollandiyalı fizik Debay Eynşteynin ideyasını əsas kimi qəbul etdi, lakin kristalın enerjisini hesablamaq üçün reallığı daha düzgün əks etdirən

yeni model təklif etdi və beləliklə də bərk cismin istilik tutumunun təcrübə ilə uyğunlaşan nəzəriyyəsini verdi.

Debay modelinin Eynşteyn modelindən fərqi nədədir? Eynşteyne görə kristallik qəfəsin düyünlərində olan atomlar və ya ionlar *bir-birindən asılı olmadan eyni bir ω_0 tezliklə harmonik rəqs edirlər*. Ona görə də kristalın tam enerjisi (7.2) şəklində yazıla bilər. Debay modelində isə nəzərə alınır ki, kristalın düyünlərində olan atomlar (ionlar) bir-biri ilə kimyəvi rəbitədədirlər, ona görə də hər bir düyündə yaranan ω tezlikli rəqs müəyyən λ uzunluqlu elastiki dalğa şəklində kristal boyunca yayılır. Hər bir kristal üçün tezliklə dalğa uzunluğu və ya dalğa ədədi $q = 2\pi/\lambda$ arasında özünə məxsus $\omega = \omega(q)$ münasibət var. Debay fərz etdi ki, müəyyən yaxınlaşmada diskret quruluşa malik olan kristal izotrop səlt mühitlə (kontinium yaxınlaşması) əvəz etmək olar. Onda ω ilə q arasındakı münasibəti $\omega(q) = v_0(q)$ şəklində qəbul etmək olar (bax §7.3 və şəkil 7.20). Qeyd edək ki, səlt mühit üçün dalğa ədədi $0 \leq q < \infty$, eyni zamanda tezlik $0 \leq \omega < \infty$ intervalında dəyişir və sonsuz sayda qiymət alır.



Debay modeli

şəkil 7.24

§7.7.] Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

Kristalın diskret, lakin periodik quruluşa malik olmasından çıxan nəticəni, yəni dalğa ədədinin $0 \leq q < q_{\max}$ və uyğun olaraq tezliyi $0 \leq \omega < \omega_{\max}$ məhdud intervalda dəyişdiyini və bu intervalda ω və q -nün sonlu N sayda (bax §7.3) qiymət aldığını nəzərə alaraq Debay bərk cisim üçün şəkil 7.24-də göstərilən modeli təklif etmişdir.

Beləliklə, Debay modeli və Eynşteyn ideyası (7.1) əsasında sadə qəfəyə malik olan kristalın enerjisi üçün

$$E = 3 \sum_q \varepsilon(\omega(q)) = 3 \sum_q \frac{\hbar \omega(q)}{e^{\hbar \omega(q)/k_0 T} - 1} \quad (7.6)$$

ifadəsini yazı bilərik. Burada 3 vuruğu onunla əlaqədardır ki, fərz edilir ki, dalğa vektoru q -nün hər bir qiymətinə tezliyin eyni üç qiyməti uyğundur.

Qeyd edək ki, (7.6) ifadəsinə daxil olan cəm N sayda həddən ibarətdir. Bu hədlərin hər biri q -nün bir qiymətinə uyğundur. Kristalda düynələrin sayı N çox böyük olduğundan q , demək olar ki, kəsilməz (kvazidiskret) dəyişir. Ona görə də (3.32) qaydasından istifadə edərək (7.6)-da q -ya görə cəmdən inteqrala keçə bilərik:

$$E = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int \frac{\hbar \omega(q)}{e^{\hbar \omega(q)/k_0 T} - 1} dq \quad (7.7)$$

Kubik kristallar üçün q fəzasının sferik simmetrik olduğunu və tezliyin yalnız dalğa vektorunun ədədi qiymətindən $\omega(q) = \omega(q)$ asılı olduğunu nəzərə alsaq, E enerjinin ifadəsi

$$E = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_{\max}} \frac{\hbar\omega(q)}{e^{\hbar\omega(q)/k_0T} - 1} q^2 dq \quad (7.8)$$

şəklinə düşər. Burada q fəzasında sferik koordinat sistemine keçilmiş və bu fəzada həcm elementinə $dq = \sin\theta d\theta d\varphi q^2 dq$ daxil olan bucaqlara görə inteqralın cavabının 4π olduğu nəzərə alınmışdır. Kontinuum yaxınlaşası $\omega(q) = v_0 q$ ilə kifayətlənsək (7.8)- də dq - ya görə inteqraldan $d\omega$ görə inteqrala keçək. Onda

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (7.9)$$

olar. Burada $\omega_{\max} = v_0 q_{\max}$ mümkün olan maksimal tezlikdir. Maksimal tezlik ω_{\max} Debay modeli əsasında (6.18) şərtindən tapılır və (6.21) ifadəsi ilə təyin olunur.

Adsız inteqrallama dəyişəni $x = \hbar\omega/k_0T$ qəbul etsək enerji üçün

$$E = \frac{3Vk_0T}{2\pi^2} \left(\frac{k_0T}{\hbar v_0} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (7.10)$$

alırıq. Burada $x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_0T}$.

Xarakteristik Debay temperaturu $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_0$ anlayışını daxil etsək və θ üçün (6.22) ifadəsini nəzərə alsaq,

$$E = 3k_0TND\left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (7.11)$$

§7.7.] Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

olar. Burada

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (7.12)$$

Debay funksiyası adlanır. Göründüyü kimi, kristalın ixtiyari temperaturdakı enerjisi (7.11) klassik ($T \gg \theta$) haldakı (6.25) enerjiden Debay funksiyası vuruğu ilə fərqlənir.

İndi isə xüsusi hallara baxaq. Bunun üçün Debay funksiyasının asimptotikalarını araşdıraraq.

Yüksək temperaturlar $T \gg \theta$. Bu halda (7.12)-də inteqrallama dəyişəni $x \ll 1$ olduğundan $(e^x - 1)^{-1}$ vuruğunu sıraya ayıra bilərik

$$\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{x + x^2/2 + x^3/6 + \dots} \approx \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12}\right); \quad x \ll 1 \quad (7.13)$$

Bu ayrılışı (7.12)-də yerinə yazaraq inteqrallasaq, Debay funksiyasının yüksək temperaturlar oblastındaki asimptotikası

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = 1 - \frac{3}{8}\left(\frac{\theta}{T}\right) + \frac{1}{20}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2; \quad T \gg \theta \quad (7.14)$$

alırıq. Enerjinin ifadəsi

$$E = 3k_0NT - \frac{9}{8}k_0N\theta + \frac{3}{20}k_0NT\left(\frac{\theta}{T}\right)^2; \quad T \gg \theta \quad (7.15)$$

olar. İstilik tutumu $C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$ isə

$$C_V = 3k_0 N \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \right]; \quad T \gg \theta \quad (7.16)$$

şəklinə düşər. Buradan görünür ki, limit halında $\lim_{T \rightarrow \infty} D(\theta/T) = 1$ olur, enerji və istilik tutumu üçün isə klassik nəticələr alınır.

Qeyd edək ki, kristalın rəqslərinin kvantlanması istilik tutumunu azaldır və (7.16)-dan görüldüyü kimi istilik tutumuna kvantlanmanın verdiyi əlavə

$$\Delta C_V = C_V^{kv} - C_V^{kl} = -\frac{3}{20} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 k_0 N \quad (7.17)$$

Aşağı temperaturlar $T \ll \theta$. Bu halda (7.12) Debay funksiyasına daxil olan integralin yuxarı sərhədini $\theta/T \rightarrow \infty$ qəbul etmək olar. Onda

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}; \quad T \ll \theta \quad (7.18)$$

olar. Buraya daxil olan integralin cavabının (bax əlavə I)

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4) \zeta(4) = 6 \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15} \quad (7.19)$$

olduğunu nəzərə alsaq, nəticədə aşağı temperaturlarda Debay funksiyası (7.18) üçün

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3; \quad T \ll \theta \quad (7.20)$$

assimptotikasını alırıq.

Debay funksiyası $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ - nin, (7.14) və (7.20)

asimptotikaları əsasında qurulmuş qrafiki şəkil 7.25- də verilmişdir.

$T \ll \theta$ limit halında enerjinin ifadəsi (7.11) və (7.19)- dan

$$E = \frac{3\pi^4}{5} k_0 N \theta \left(\frac{T}{\theta}\right)^4 ; \quad T \ll \theta \quad (7.21)$$

kimi alınır. Buradan istilik tutumu üçün

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} k_0 N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 ; \quad T \ll \theta \quad (7.22)$$

alırıq. Bu asılılıq $C_V \sim T^3$ Debayın T^3 qanunu adlanır.

Göründüyü kimi, Debay nəzəriyyəsinə görə, Eynşteynin aldığı (7.5) eksponensial asılılıqdan fərqli olaraq, istilik tutumu çox aşağı ($T \ll \theta$) temperaturlarda təcrübi nəticələrə, uyğun olaraq, $C_V \sim T^3$ kimi sıfıra yaxınlaşır.

İxtiyari temperaturlar. Yuxarıda biz C_V üçün limit hallarına, yüksək ($T \gg \theta$) və aşağı ($T \ll \theta$) temperaturlar oblastlarına baxdıq. İndi isə istilik tutumunun ixtiyari temperaturda düzgün olan ifadəsini tapaq. Bunun üçün enerjinin ümumi (7.11) ifadəsindən T - yə görə törəmə almaq lazımdır:

$$C_V = 3k_0 N \left[D(\theta/T) + T \frac{\partial}{\partial T} D(\theta/T) \right]. \quad (7.23)$$

Debay funksiyası (7.12)- nin T - yə görə törəməsinin

$$\frac{\partial}{\partial T} D\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{3}{T} D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta}{T^2} (e^{\theta/T} - 1)^{-1} \quad (7.24)$$

olduğunu nəzərə alsaq, ixtiyari temperaturda istilik tutumu

$$C_v = 3k_0 N L_v \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (7.25)$$

olar, burada

$$L_v(\theta/T) = 4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \left(\frac{\theta}{T} \right) (e^{\theta/T} - 1)^{-1} \quad (7.26)$$

istilik tutumunun $\frac{\theta}{T}$ -dən, yəni $C_v(T)$ -nin ümumi şəkildə temperaturdan asılılığını təyin edən funksiyadır.

Debay funksiyasının (7.12) ifadəsinə daxil olan inteqralı bir dəfə hissə-hissə inteqrallayaraq nəticəni (7.26)-da yerinə yazsaq, $L_v(\theta/T)$ funksiyasını

$$L_v(\theta/T) = 3 \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7.27)$$

şəklinə sala bilərik.

İstilik tutumunun ümumi (7.25) ifadəsindən xüsusi hallarda məlum (7.16) və (7.22) nəticələrini almaq olar. Bunun üçün L_v funksiyasının (7.27) şəklindəki inteqralın asimptotikalarını bilmək lazımdır.

Yüksək temperaturlar. ($T \gg \theta$) halında (7.27)-də olan inteqrallama dəyişəni $x \ll 1$ olduğundan inteqralaltı funksiyanı sadələşdirmək olar. Bunun üçün (7.13) ayrılışı əsasında yazılmış

$$\frac{1}{(e^x - 1)^2} \approx \frac{1}{x^2} \left(1 - x + \frac{5x^2}{12} \right); \quad x \ll 1 \quad (7.28)$$

§7.7.] Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

ayrılışından istifadə etsək və

$$\begin{aligned} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} &\approx \frac{1}{x^2} \left(1 - x + \frac{5x^2}{12} \right) \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{x^2} \left(1 - \frac{x^2}{12} \right); \quad x \ll 1 \end{aligned} \quad (7.29)$$

olduğunu nəzərə alsaq, (7.27) inteqralını $\left(\frac{\theta}{T}\right)^2$ dəqiqliyi ilə asanca hesablaya bilərik. Nəticədə

$$L_\nu(\theta/T) = 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta}{T}\right)^2; \quad T \gg \theta \quad (7.30)$$

olar. Bu ifadəni (7.25)-də yerinə yazsaq, məlum (7.16) nəticəsini alırıq.

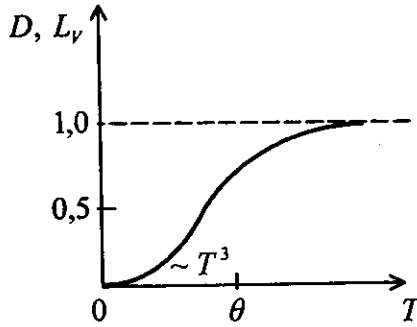
Aşağı temperaturlar. ($T \ll \theta$) halında (7.27) inteqralının yuxarı sərhəddini sonsuzluqla əvəz edə bilərik. Bu zaman yaranan inteqralın məlum cədvəl inteqralı

$$\int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (7.31)$$

olduğunu nəzərə alsaq (bax əlavə I)

$$L_\nu(\theta/T) = \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3; \quad T \ll \theta \quad (7.32)$$

olar. Bu asimptotika (7.25) ifadəsi ilə birlikdə məlum (7.22) nəticəsini, yəni Debayın T^3 qanununu verir.



Şəkil 7.25.

Qeyd edək ki, Debayın kvant nəzəriyyəsində kristalın istilik hərəkət enerjisinin və istilik tutumunun temperaturdan asılılığını, uyğun olaraq, (7.12) Debay funksiyası $D(\theta/T)$ və (7.27) $L_v(\theta/T)$ funksiyası təyin edir. Bu funksiyaların (7.14), (7.19), (7.30) və (7.32) asimptotikalarından görünür ki, onların ümumi xassələri var: temperatur $0 < T \leq \infty$ intervalında dəyişdikdə $D(\theta/T)$ və $L_v(\theta/T)$ funksiyalarının hər biri $0 \div 1$ aralığında dəyişir; $T \rightarrow 0$ limit halında isə hər iki funksiya $\sim T^3$ kimi sıfıra yaxınlaşır (şəkil 7.25).

İstilik tutumunun (7.25) ifadəsindən görünür ki, $C_v(T)$ funksiyasına yalnız bir parametr, yəni Debay temperaturu θ daxildir. Bu o deməkdir ki, bərk cismin təbiətini yalnız θ təmsil edir, yəni onu xarakterizə edir. Debay temperaturunun (6.22) ifadəsindən çıxır ki, θ kristalda səs (elastiki akustik dalğaların) yayılma sürəti v_0 -dan və qəfəs sabiti $V/N = a$ -dan asılıdır. v_0 isə kristalın elastiklik əmsalı β ilə təyin olunur [bax (3.18)].

§7.7.] Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi

Debay temperaturunun mikroskopik mənası onun $\theta = \hbar\omega_{\max}/x_0$ tərəfindən çıxır: θ hər kristal üçün elə bir xarakteristik temperaturdur ki, $T \geq \theta$ olduqda kristalda mümkün olan bütün $\omega \leq \omega_{\max}$ tezlikli rəqslərin hamısı oyanmış olur. $T > \theta$ oblastında temperatur yüksəldikcə artıq oyanmış tezlikli rəqslərin amplitudu böyüyür.

Eyni zamanda, θ makroskopik parametr olaraq klassik və kvant nəzəriyyələrinin sərhəddini təyin edir. Belə ki, $T \gg \theta$ temperaturlarda qəfəsin düyün nöqtələrinin rəqi hərəkəti klassik, $T \leq \theta$ temperaturlarda isə kvant təbiətlidir.

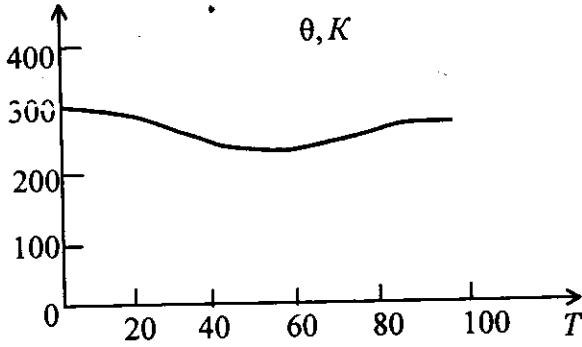
Bərk cisimlərin istilik tutumunu ölçərək və $C_V(\theta/T)$ üçün (7.25) ifadəsindən istifadə edərək Debay temperaturunu eksperimental olaraq təyin etmək olar. Bu üsullarla θ -nın tapılmış qiymətləri bir neçə maddələr üçün cədvəl 7.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 7.1

Maddə	Al	Cu	Ag	Au	Pb	NaCl
θ, K təcrübədən	410	310	220	185	88	275
θ, K hesablamadan	394	342	212	158	73	302

Göründüyü kimi, θ -nın eksperimental tapılmış və hesablanmış qiymətləri bir-birinə kifayət qədər yaxındır, həm də $(0,7 \div 4,1)10^2 K$ tərtibindədir. Lakin almaz kristalı istisnalıq təşkil edir, C_{almaz} üçün $\theta = 1850 K$.

İndi isə Debay nəzəriyyəsinin təcrübə ilə müqayisəsi üzərində qısaca dayanacağıq. Əgər Debay temperaturunun bütün



Şəkil 7.26.

temperatur oblastında sabit kəmiyyət $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_0 = \text{const}$ kimi qəbul edərək istilik tutumunun Debay nəzəriyyəsindən, yeni (7.25)-dən alınan $C_V(T)$ asılılığını təcrübənin verdiyi nəticələrlə müqayisə etsək, görərik ki, nəzəriyyə ilə təcrübə heç də bütün temperaturlarda uyğunlaşmır. Xüsusi halda $C_V(T) \sim T^3$ qanunu yalnız 5 K temperaturlarından aşağıda təcrübə ilə düz gəlir. $T > 10 K$ - dan yuxarı temperaturlarda Debay nəzəriyyəsi, yeni (7.25)-dən çıxan $C_V(T)$ asılılıqla təcrübə arasında fərq alınır. Bu fərqi aradan qaldırmaq üçün fərz edilir ki, Debay parametri θ sabit olmayıb temperaturdan asılıdır: $\theta = \theta(T)$. Deməli, (7.25) düsturuna daxil olan $L_V(\theta/T)$ funksiyasında $\theta(T)$ üçün eə bir asılılıq götürmək lazımdır ki, Debay nəzəriyyəsi ilə təcrübə üst-üstə düşsün. Sxematik olaraq zəif $\theta(T)$ asılılığı şəkil 7.26-da göstərilmişdir.

Debay nəzəriyyəsi ilə təcrübədən alınan nəticələrin tam uyğun gəlməməsinin əsil səbəbi ondadır ki, Debay nəzəriyyə-

si çox sadə $\omega(q) = v_0 q$ dispersiya münasibətinə (şəkil 7.20) və bundan çıxan $g(\omega) \sim \omega^2$ tezliklərin sıxlıq funksiyasına (şəkil 7.21) əsaslanmışdır. Əslində $\omega(q)$ və $g(\omega)$ funksiyaları real kristallar üçün daha mürəkkəbdirlər.

Qeyd edək ki, verilmiş bərk cisim üçün təcrübədən Debay temperaturunu taparaq (6.22) düsturundan səsin kristaldakı v_0 sürətini və nəticədə (3.18)-dən elastiklik əmsalı β -ni təyin etmək olar.

§ 7.8. Bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin kvant nəzəriyyəsi

Bundan əvvəlki paragrafda bərk cisimlərin əsas termodinamik xassələrindən biri olan istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsinə şərh etdik. Lakin həmin nəzəriyyə hələ kvant mexanikası yaranmamışdan əvvəl Eynşteynin fərziyyəsi əsasında qurulmuşdu və yalnız bərk cismin enerjisini, beləliklə, onun izoxorik istilik tutumu C_V -ni ixtiyari temperatur oblastında hesablamağa imkan verirdi. Bərk cismin digər termodinamik xassələrini, xüsusi halda onun termik hal tənliyi, istilik tutumlarının $(C_p - C_V)$ fərqini, istidən genişlənmə əmsalını, entropiyasını və s. tapmağa Eynşteynin ideyası kifayət deyil. Bu cür məsələləri həll etmək üçün kvant mexanikasıdan və Gibbs metodundan istifadə etmək lazımdır. Bu metod bərk cismin sərbəst enerjisini bir başa hesablamağa hal tənliyini və digər termodinamik kəmiyyətləri tapmağa imkan verir.

Yüksək temperatur ($T \gg \theta$) oblastında, haradakı kristal qəfəsin istilik rəqsi hərəkəti klassikdir, Gibbs metodu əsasında bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin klassik nəzəriyyəsi § 7.6- da verilmişdir.

İndi isə ixtiyari temperaturlarda bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin Gibbs metoduna əsaslanmış kvant nəzəriyyəsi üzərində dayanacaq.

Kvant nəzəriyyəsinin əsasında kristallik qəfəsin istilik hərəkətinin enerji spektri durur. Ümumi halda fərz edək ki, kristal qəfəs N sayda elementar özəkdən ibarətdir və hər özəkdə olan düyünlərin (atomların və ya ionların) sayı s olsun. § 7.5- də göstərdik ki, belə qəfəsin rəqsi hərəkət enerjisi (Hamilton funksiyası) $3Ns$ sayda harmonik ossilyatorun enerjilərinin (Hamilton funksiyalarının) cəminə bərabərdir [bax (5.21) ifadəsi].

Kvant mexanikasında olan uyğunluq prinsipinə görə sistemin Hamilton funksiyasını bilsək, onun Hamilton operatorunu tapa bilərik. Bunun üçün Hamilton funksiyasına daxil olan impulsu məlum qaydada uyğun operatorla əvəz etmək lazımdır. Kristal qəfəs üçün (5.21) Hamilton funksiyasında ümumiləşmiş impulsu

$$P_{q_j} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X_{q_j}} \quad (8.1)$$

operatoru ilə əvəz etsək, qəfəsin Hamilton operatoru

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_{q_j}^2} + \frac{M}{2} \omega_{q_j}^2 X_{q_j}^2 \right) \quad (8.2)$$

olar, burada $\hbar = h/2\pi$, h - Plank sabitidir.

Göründüyü kimi, (8.2) Hamilton operatorunu

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \hat{\mathcal{H}}_{q_j} \quad (8.3)$$

şəklində yazıla bilər, harada ki

$$\hat{\mathcal{H}}_{qj} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X_{qj}^2} + \frac{M}{2} \omega_{qj}^2 X_{qj}^2 \quad (8.4)$$

(q, j) tipli, yəni ω_{qj} tezlikli harmonik ossilyatorun Hamilton operatorudur. Məlumdur ki, (8.3) operatorunun məxsusi qiymətləri, yəni kristalın enerji spektri

$$E_{(n_{qj})} = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \mathcal{E}_{n_{qj}} \quad (8.5)$$

şəklindədir, burada

$$\mathcal{E}_{n_{qj}} = (n_{qj} + 1/2) \hbar \omega_{qj} \quad (8.6)$$

tezliyi ω_{qj} olan harmonik ossilyatorun enerji spektri, yəni (8.4) Hamilton operatorunun məxsusi qiymətləridir.

(n_{qj}) simvolik olaraq $3Ns$ sayda ossilyator kvant ədədlərinin toplusunu

$$(n_{qj}) \equiv (n_{11}, n_{12}, \dots, n_{13s}; n_{21}, n_{22}, \dots, n_{23s}, \dots; n_{N1}, n_{N21}, \dots, n_{N3s}) \quad (8.7)$$

göstərir, haradakı $n_{qj} = 0, 1, 2, \dots$ verilmiş (q, j) tipli harmonik ossilyatorun ossilyator kvant ədədidir.

Kristalın enerji spektri (8.5) və (8.7)-dən görünür ki, bərk cismin hər bir kvant halı $3Ns$ sayda ossilyator kvant ədədlərinin verilməsi ilə təyin olunur.

1. **Sərbəst enerji.** Enerji spektri (8.5)-i bilərək kristalın sərbəst enerjisini tapa bilərik:

$$F = -k_0 T \ln Z \quad (8.8)$$

burada

$$Z = \sum_{(n_{qj})} \exp\left(-\frac{1}{k_0 T} \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \mathcal{E}_{n_{qj}}\right) \quad (8.9)$$

statistik cəmdir. Əgər (8.6) -ni (8.9) -da yerinə yazsaq,

$$Z = \sum_{(n_{qj})} \exp\left(-\frac{1}{k_0 T} \sum_q \sum_{j=1}^{3s} (n_{qj} + 1/2) \hbar \omega_{qj}\right) \quad (8.10)$$

şəklinə düşər. Ossilyator $n_{qj} = 0, 1, 2, \dots$ kvant ədədlərinə görə cəmləşək və nəticənin

$$\sum_{n_{qj}=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{k_0 T} (n_{qj} + 1/2) \hbar \omega_{qj}\right) = \frac{e^{-\hbar \omega_{qj}/2k_0 T}}{1 - e^{-\hbar \omega_{qj}/k_0 T}} \quad (8.11)$$

olduğunu nəzərə alsaq statistik cəm üçün

$$Z = \prod_q \prod_{j=1}^{3s} \frac{e^{-\hbar \omega_{qj}/2k_0 T}}{1 - e^{-\hbar \omega_{qj}/k_0 T}} \quad (8.12)$$

alarlıq. Beləliklə, nəticədə (8.12) və (8.8)- den sərbəst enerjinin ümumi ifadəsini

$$F = E_0 + k_0 T \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{qj}/k_0 T}) \quad (8.13)$$

əldə edərək ki, burada

$$E_0 = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \frac{\hbar \omega_{qj}}{2} \quad (8.14)$$

qəfəsin sıfırıncı rəqslərinin enerjisidir.

Sərbəst enerjinin ümumi (8.13) ifadəsini xüsusi hala - sadə qəfəli kristallara tətbiq edək. Bu halda elementar özəkdə bir atom (ion) olur ($s = 1$) və kristallıq qəfəsdə yalnız akustik rəqslər (dalğalar) yaranır (bax §7.3, şəkil 7.14), Ona görə də $j = 1, 2, 3$ qiymətləri alır. Bundan əlavə fərz edək ki, kristal izotropdur və şəkil 7.14- də göstərilən budaqlar üst-üstə düşür:

$\omega_1(\mathbf{q}) = \omega_2(\mathbf{q}) = \omega_3(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})$. Onda sərbəst enerjinin (8.13) ifadəsi

$$F = E_0 + 3k_0T \sum_{\mathbf{q}} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_0T}) \quad (8.15)$$

şəklinə düşər, harada ki

$$E_0 = \frac{3}{2} \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega(\mathbf{q}). \quad (8.16)$$

Kvazidiskret dəyişən \mathbf{q} - ya görə cəmdən (3.32) qaydasına əsasən inteqralla keçsək,

$$F = E_0 + \frac{3k_0TV}{(2\pi)^3} \int \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_0T}) d\mathbf{q} \quad (8.17)$$

olar.

Hesablamaları axıra çatdırmaq üçün kontinium yaxınlaşmasından $\omega(\mathbf{q}) = \omega(q) = v_0q$ və Debay modelindən (bax şəkil 7.20; $0 \leq q \leq q_{\max}$; $0 \leq \omega(q) \leq \omega_{\max}$) istifadə edək. Nəticədə

$$F = E_0 + \frac{3k_0TV}{2\pi^2v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_0T}) \omega^2 d\omega \quad (8.18)$$

və

$$E_0 = \frac{3V\hbar}{4\pi^2v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^3 d\omega \quad (8.19)$$

alırıq. Adsız $x = \hbar\omega/k_0T$ inteqrallama dəyişəni və $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_0$ Debay temperaturu daxil etsək, sərbəst enerji

$$F = E_0 + 9Nk_0T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx \quad (8.20)$$

sıfırıncı enerji isə

$$E_0 = \frac{9}{8} Nk_0\theta \quad (8.21)$$

şəklinə düşər. Burada biz ω_{\max} və Debay temperaturu θ üçün (6.21) və (6.22) ifadələrindən istifadə etmişik.

Sərbəst enerjinin (8.20) ifadəsindəki inteqralı bir dəfə hissə-hissə inteqrallasaq,

$$F = E_0 + 3Nk_0T \ln(1 - e^{-\theta/T}) - 3Nk_0T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (8.22)$$

olar. Əgər (7.12)-yə uyğun olaraq Debay funksiyası daxil etsək,

$$F = E_0 + 3Nk_0T \ln(1 - e^{-\theta/T}) - Nk_0TD \left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (8.23)$$

alarıq.

Xüsusi halda, yüksək temperaturlar $T \gg \theta$ halında Debay funksiyasının (7.14) asimptotikasını nəzərə alsaq, sərbəst enerji üçün klassik (6.23) nəticəni alarıq.

Sərbəst enerjinin (8.23) ifadəsini bilərək kvant oblastında bərk cismin əsas termodinamik parametrlərini təyin etmək olar.

2. Entropiya. $S = -(\partial F / \partial T)_V$ tərifindən və (8.23)-dən

$$S = -3Nk_0 \ln(1 - e^{\theta/T}) + 4Nk_0D \left(\frac{\theta}{T}\right) \quad (8.24)$$

alarıq, hansı ki, yüksək ($T \gg \theta$) temperaturlarda klassik (6.24) nəticəni verir. Aşağı ($T \ll \theta$) temperaturlarda $D(\theta/T)$ üçün (7.26) asimptotikasını nəzərə alsaq, entropiya

$$S = \frac{4\pi^4}{5} k_0N \left(\frac{T}{\theta}\right)^3; \quad T \ll \theta. \quad (8.25)$$

3. Orta enerji. $E = F + TS$ münasibətindən, (8.21), (8.23) və (8.24) ifadələrindən Debay yaxınlaşmasında enerji üçün

$$E = \frac{9}{8} Nk_0 \theta + 3k_0 NTD \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (8.26)$$

alarıq.

4. İzoxorik istilik tutumu. $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ ifadəsindən və (8.26) -dan

$$C_V = 3k_0 N \left[D \left(\frac{\theta}{T} \right) + T \frac{\partial}{\partial T} D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] = 3k_0 N L_V \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (8.27)$$

harada ki $L_V(\theta/T)$ - funksiyası (7.32) və ya (7.33) ifadələri ilə verilir.

5. Termik hal tənliyi. Debay temperaturunun həcmdən asılı $\theta = \theta(V)$ olduğunu nəzərə alaraq sərbəst enerjinin (8.23) ifadəsindən istifadə etsək, təzyiq $P = -(\partial F / \partial V)$ üçün

$$P = P_0 + \frac{3k_0 NT}{V} D \left(\frac{\theta}{T} \right) \gamma_G \quad (8.28)$$

alarıq, burada

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \theta} \right)_T = -\frac{3}{\theta} D \left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{3}{T} (e^{\theta/T} - 1)^{-1} \quad (8.29)$$

münasibəti və

$$P_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{9}{8} \frac{Nk_0 \theta}{V} \gamma_G \quad (8.30)$$

olduğu nəzərə alınmışdır, haradaki P_0 sıfırıncı rəqslərlə bağlı və temperaturdan asılı olmayan sıfırıncı təzyiqdır. Bu təmiz kvant effektidir. Klassik halda belə anlayış yoxdur.

Son olaraq (8.28)-dən hal tənliyinin ixtiyari temperaturlar oblastında doğru olan

$$P(V, T) = \frac{9 N k_0 \theta}{8 V} \gamma_G \left[1 + \frac{8 T}{3 \theta} D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (8.31)$$

ifadəsini alırıq. Debay funksiyasının asimptotikallarından istifadə etsək, həl tənliyi üçün

Yüksək temperaturlarda ($T \gg \theta$)

$$P(V, T) = \frac{3 k_0 N T}{V} \gamma_G ; \quad T \gg \theta \quad (8.32)$$

və aşağı temperaturlarda ($T \ll \theta$)

$$P(V, T) = \frac{9 k_0 N \theta}{8 V} \gamma_G \left[1 + \frac{8 \pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta} \right)^4 \right]; \quad T \ll \theta \quad (8.33)$$

ifadələrini alırıq.

6. İzobarik istilik tutumu. Bərk cismin (8.28) termik hal tənliyini bilərək onun izobarik istilik tutumunu (6.39) münasibətindən

$$C_P = C_V - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)^{-1} \quad (8.34)$$

tapa bilərik, haradakı, C_V izoxorik istilik tutumu (8.27) ilə verilir. Debay funksiyasının temperatura görə $(\partial/\partial T)D(\theta/T)$ törəməsi üçün (7.30)- dan və $\partial D/\partial \theta$ üçün (8.29)- dan istifadə etsək,

$$C_P = 3 k_0 N L_P \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad (8.35)$$

alırıq, burada

$$L_P\left(\frac{\theta}{T}\right) = L_V\left(\frac{\theta}{T}\right) + \gamma_G M_1\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) \quad (8.36)$$

və

$$M_1 = \left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = \frac{L_V^2\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\frac{3\theta}{8T} + D\left(\frac{\theta}{T}\right)(1 + \gamma_G) - \gamma_G L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)\right]}. \quad (8.37)$$

İstilik tutumlarının fərqi

$$C_P - C_V = 3k_0 N \gamma_G M_1\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) \quad (8.38)$$

və nisbəti

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \gamma_G M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) \quad (8.39)$$

burada

$$M_2 = \left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = \frac{L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\frac{3\theta}{8T} + D\left(\frac{\theta}{T}\right)(1 + \gamma_G) - \gamma_G L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)\right]} \quad (8.40)$$

İstilik tutumunun ifadələrinə daxil olan funksiyaların asimptotikalarını yazaq.

Yüksək temperaturlar $T \gg \theta$. İzoxorik istilik tutumu C_V -ni təyin edən $L_V(\theta/T)$ funksiyasının asimptotikaları (7.36) və (7.38)-də verilmişdir. Digər funksiyalar üçün

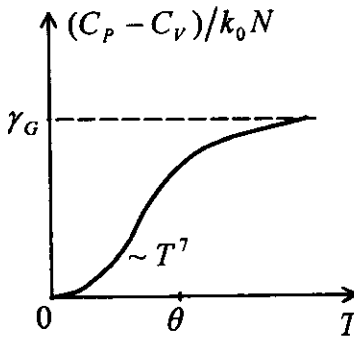
$$M_1 = \left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = 1 - \frac{1}{20}(3 + 2\gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2; \quad T \gg \theta \quad (8.41)$$

$$M_2 = \left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G \right) = 1 - \frac{1}{10} (1 + \gamma_G) \left(\frac{\theta}{T} \right)^2; \quad T \gg \theta \quad (8.42)$$

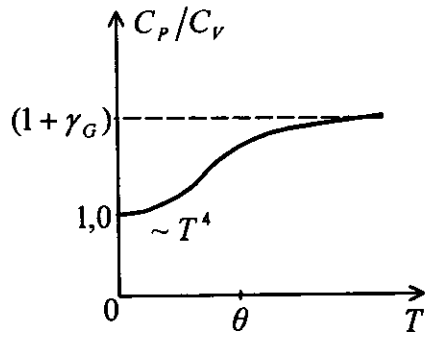
Aşağı temperaturlar ($T \ll \theta$).

$$M_1 = \left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G \right) = \frac{8}{3(1 + \gamma_G)} \left(\frac{4\pi^4}{5} \right)^2 \left(\frac{T}{\theta} \right)^7; \quad T \ll \theta \quad (8.43)$$

$$M_1 = \left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G \right) = \frac{32\pi^4}{15(1 + \gamma_G)} \left(\frac{T}{\theta} \right)^4; \quad T \ll \theta \quad (8.44)$$



Şəkil 7.27.



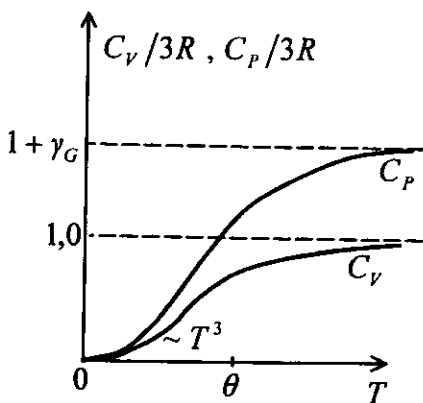
Şəkil 7.28.

Aşağı temperatur oblastında, (8.38) və (8.39)- dan görünür ki, $T \rightarrow 0$ limit halında $M_1 \sim T^7$ və $M_2 \sim T^4$ kimi sıfıra getdiyindən $T = 0$ nöqtəsi ətrafında C_p ilə C_v - nin fərqi itir: $C_p \approx C_v$ olur.

Göründüyü kimi, $T \rightarrow 0$ halında C_V və $C_P \sim T^3$ kimi sıfıra gedir, lakin $(C_P - C_V) \sim T^7$. Yeni Nernst prinsipinə uyğun olaraq istilik tutumlarının fərqi, istilik tutumlarının özələrinə nisbətən daha "sürətlə" sıfıra gedir.

Gətirilmiş asimptotikalar əsasında istilik tutumlarının fərqi $(C_P - C_V)$ - nin və nisbəti C_P/C_V - nin temperaturdan asılılığını sxematik olaraq şəkil 7.27 və şəkil 7.28- də göstərilmişdir.

İzobarik C_P və izoxorik C_V istilik tutumlarının temperatur asılılıqları isə şəkil 7.29- da verilmişdir.



Şəkil 7.29.

7. İzobarik istidən genişlənmə. Bu effekti xarakterizə edən

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_p \quad (8.45)$$

emsalını məlum termodinamik

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V = -1 \quad (8.46)$$

münasibətindən təyin edə bilərik

$$\alpha_p = \gamma_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (8.47)$$

burada $\gamma_T = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial P)_T$ izotermik sıxılma əmsəlidir. Bərk cismin (8.30) hal tənliyini bilərək α_p -ni hesablaya bilərik. Nəticədə

$$\alpha_p = \frac{3k_0 N \gamma_T}{V} \gamma_G L_V \left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{\gamma_T}{V} \gamma_G C_V \quad (8.48)$$

alırıq. Buradan

$$\frac{\alpha_p}{C_V} = \frac{\gamma_T \gamma_G}{V} \quad (8.49)$$

Buradan görünür ki, əgər V , γ_T və γ_G -nin temperaturdan asılı olmadığını nəzərə alsaq, α_p/C_V nisbəti sabit kəmiyyətdir.

Termodinamik əmsallar arasında olan (8.49) münasibəti ixtiyari temperaturda doğrudur və Qryuneyzen münasibəti adlanır. Onun doğruluğunu 1908-ci ildə Qryuneyzen eksperimental olaraq müəyyən etmişdir.

Yuxarıda gətirilən ifadələrdən görünür ki, təzyiq (hal tənliyi), izobarik istilik tutumu və istilik genişlənmə əmsalı yalnız qəfəs rəqslərinin anharmonizmi ilə təyin olunur, yəni P , C_p , α_p -nin hər üçü γ_G -yə mütənasibdir.

Axırda qeyd edək ki, Debay modeli çərçivəsində bərk cismin termodinamik xassələrini dörd funksiya təyin edir.

Bunlar aşağıdakılardır:

$D(\theta/T)$ - Debay funksiyası, bərk cismin entropiyası (8.24), enerjisi (8.26) və hal tənliyi (8.28);

$L_V(\theta/T)$ - funksiyası, izoxorik istilik tutumu (8.27) və izobarik istidən genişlənmə (8.48);

$M_1(\theta/T, \gamma_G)$ - funksiyası, izobarik və izoxorik istilik tutumlarının ($C_p - C_v$) fərqi (8.38);

$M_2(\theta/T, \gamma_G)$ - funksiyası, istilik tutumlarının C_p/C_v nisbəti (8.39).

Bu dörd funksiyanın bir ümumi xassəsi var. Temperatur $0 < T < \infty$ intervalında dəyişdikdə onların hər biri sıfırla vahid arasında dəyişir:

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = L_V\left(\frac{\theta}{T}\right) = M_1\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = \begin{cases} 0; & T \rightarrow 0 \\ 1; & T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8.50)$$

İzobarik istilik tutumu C_p -ni [bax (8.35)] təyin edən $L_P(\theta/T, \gamma_G)$ funksiyası isə 0- la $(1 + \gamma_G)$ arasında dəyişir:

$$L_P\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = \begin{cases} 0; & T \rightarrow 0 \\ 1 + \gamma_G; & T \rightarrow \infty \end{cases} \quad (8.51)$$

limit qiymətlərinə malikdir.

VIII FƏSİL

FLUKTUASIYA. BROUN HƏRƏKƏTİ

Bundan əvvəlki fəsillərdə biz makroskopik sistemin halını təyin edən termodinamik parametrlərin orta statistik qiymətlərini hesablamaq və onlar arasında funksional əlaqələri tapmaqla məşğul idik. Nəzərə alsaq ki, makroskopik sistem (cisim) çoxlu sayda zərrəciklərdən (atomlardan, molekullardan, ionlardan və s.) ibarətdir və onlar xotik istilik hərəkətində iştirak edirlər, onda başa düşərik ki, həmin parametrlərin ani qiymətləri orta (ölçülən) qiymətlər üzərinə düşməyə bilər. İstənilən L parametrinin ani $L(t)$ qiymətinin orta \bar{L} -dan kənara çıxmasına (fərqlənməsinə) *fluktuasiya* deyilir (lat. fluktuatio – kənara çıxma). Makroskopik sistemlər üçün kənara çıxmalar çox kiçik olduğundan əksər hallarda onları nəzərə almamaq olar: $L \approx \bar{L}$ olduğunu fərz etmək olar. Lakin elə hallar var ki, fluktuasiyanı nəinki nəzərə almamaq olmaz, hətta o həlledici rol oynayır. Belə hallara işığın atmosfer sıxlığının lokal fluktuasiyasından səpilməsini, mayelərdə və ya qazlarda istilik hərəkətinin fluktuasiyası nəticəsində Broun hərəkətinin meydana çıxmasını və elektrik dövrələrində küyün mövcudluğunu aid etmək olar. Fluktuasiyalar həmçinin bezi ölçü cihazlarının dəqiqliyini məhdudlaşdırır.

Bu fəsil müxtəlif termodinamik parametrlərin fluktuasiyasının orta qiymətinin hesablanmasına, kiçik fluktuasiyalar

üçün Gauss paylanmasına və Broun hərəkətinin elementar nə-zəriyyəsinin şərhinə həsr olunmuşdur. Burada biz yalnız termodinamik fluktuasiyalar haqqında danışacağıq, kvant fluktuasiyalarla maraqlanmayacağıq. Kvant fluktuasiyaları çox aşağı temperaturlarda mümkündür, onları temperaturun $T \gg \hbar/k_0\tau$ oblastında nəzərə almaq olar, burada τ - fluktuasiyaya uğrayan $L(t)$ kəmiyyətinin dəyişmə sürətini $\dot{L} \sim L/\tau$ xarakterizə edən zamandır.

§8.1. Orta kvadratik fluktuasiya. Additiv kəmiyyətlərin fluktuasiyası

Aydındır ki, tam izolə olunmuş sistemlərdə enerji $E = const$ və zərrəciklərin sayı $N = const$ olduğundan E və N -in fluktuasiyası mümkün deyil, lakin belə sistemlərdə entropiyanın fluktuasiyası ola bilər. Əgər baxdığımız sistem böyük bir sistemin (termostatın) bir hissəsidirsə, onda bütün parametrlərlə yanaşı E və N -in də fluktuasiyası mümkündür. İxtiyari termodinamik $L = L(t)$ parametrinin orta qiymətini \bar{L} ilə işarə etsək, onda kənarçıxma $\Delta L = L - \bar{L}$ olar. Kənarçıxmanın orta qiyməti

$$\overline{\Delta L} = \overline{L - \bar{L}} = \bar{L} - \bar{L} = 0 \quad (1.1)$$

olduğundan $\overline{\Delta L}$ fluktuasiyanın ölçüsü ola bilməz. $\overline{\Delta L} = 0$ olması onunla əlaqədardır ki, $L(t)$ -nin ani qiyməti eyni ehtimalla \bar{L} -dan çox və ya az ola bilər. Bu səbəbdən L -in fluktuasiyasını xarakterizə etmək üçün orta kvadratik fluktuasiya $(\Delta L)^2$ anlayışından istifadə edilir. *Dispersiya* adlanan orta kvadratik fluktuasiyanı

$$\overline{(\Delta L)^2} = \overline{(L - \bar{L})^2} = \bar{L}^2 - \bar{L}^2 \quad (1.2)$$

şəklində yazmaq olar. Göründüyü kimi, \bar{L} -in orta kvadratik fluktuasiyasını hesablamaq üçün L^2 -nin orta qiymətini və L -in orta qiymətinin kvadratlarını bilmək lazımdır. *Nisbi fluktuasiya* isə

$$\delta_L = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta L)^2}}}{\bar{L}} \quad (1.3)$$

ilə təyin olunur.

Fərz edək ki, termostatda olan sistem N zərrəciklərdən ibarətdir və L onu xarakterizə edən additiv kəmiyyətlərdən biridir. Qeyd edək ki, zərrəciklərin sayı N , sistemin enerjisi E və entropiyası belə kəmiyyətlərdəndir. Həmin sistemi n sayda eyni olan altsistemlərə bölək. Onda

$$L = \sum_{i=1}^n L_i ; \quad \Delta L = \sum_{i=1}^n \Delta L_i \quad (1.4)$$

kimi yaza bilərik. Orta kvadratik fluktuasiya isə

$$\overline{(\Delta L)^2} = \overline{\left(\sum_{i=1}^n \Delta L_i \right)^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \overline{(\Delta L_i)(\Delta L_k)} \quad (1.5)$$

altsistemlər bir-birindən asılı olmadıqlarına görə

$$\overline{(\Delta L_i) \cdot (\Delta L_k)} = \begin{cases} \overline{(\Delta L_i)^2} ; & k = i \text{ olduqda} \\ 0 ; & k \neq i \text{ olduqda} \end{cases} \quad (1.6)$$

olar, çünki $\overline{\Delta L_i} = \overline{\Delta L_k} = 0$. Onda (1.5)

$$\overline{(\Delta L)^2} = \sum_{i=1}^n \overline{(\Delta L_i)^2} \sim n \sim N \quad (1.7)$$



şəklinə düşər, ona görə ki, zərrəciklərin sayı N nə qədər çox olarsa, onu daha çox altsistemə bölmək olar, yəni $n \sim N$. Eyni mülahizəyə görə

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^n \bar{L}_i \sim n \sim N \quad (1.8)$$

kimi qəbul edə bilərik. Onda additiv L kəmiyyətinin (1.3) nisbi fluktuasiyası

$$\delta_L = \frac{\sqrt{(\Delta L)^2}}{L} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (1.9)$$

yəni δ_L sistemdə olan zərrəciklərin kvadrat kökü ilə tərs mütənasibdir. Əgər $N \sim 10^{22} \text{ sm}^{-3}$ olarsa $\delta_L \sim 10^{-11}$ olar, bu isə çox kiçik kəmiyyətdir. Ona görə də adətən L kəmiyyətinin ani qiymətini onun orta qiyməti \bar{L} ilə əvəz etmək olar.

§8.2. Enerjinin və zərrəciklərin sayının fluktuasiyası

Orta kvadratik fluktuasiyanın (1.3) ifadəsindən görünür ki, əgər L kəmiyyətinin özünün və onun kvadratının orta qiymətini bilavasitə hesablaya bilsək, orta kvadratik fluktuasiyanı $(\Delta L)^2$ -ni tapa bilərik. Belə kəmiyyətlərdən ikisini, termostatda olan qapalı sistemin enerjisini və açıq sistemin zərrəciklərinin sayını göstərmək olar. Bu kəmiyyətlərin orta qiymətlərini, uyğun olaraq, Gibbsin kanonik paylanma və açıq sistemlər üçün böyük kanonik paylanma vasitəsi ilə hesablamaq olar.

Enerjinin fluktuasiyası. Termostatda olan qapalı sistemin enerjisinin fluktuasiyasını tapmaq üçün \bar{E}_n və \bar{E}_n^2 -ni hesab-

layağ. Gibbsin kanonik (IV.1.12) paylanmasını

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (2.1)$$

şəklində yazaq, burada $\beta = 1/k_0T$ və

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (2.2)$$

işarələri qəbul edilmişdir, n - sistemin halını təyin edən kvant ədədlərinin məcmuu, E_n - onun enerjisidir. Enerjinin orta qiyməti

$$\bar{E} = \bar{E}_n = \sum_n E_n W_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \quad (2.3)$$

Bu ifadəni

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V \quad (2.4)$$

şəklində yazıla bilər. Eyni qayda ilə

$$\overline{E^2} = \bar{E}_n^2 = \sum_n E_n^2 W_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} \quad (2.5)$$

və

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_V \quad (2.6)$$

alırıq. Enerjinin orta kvadratik fluktuasiyası $\overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2$ isə

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_V - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_V^2 \quad (2.7)$$

olar. Digər tərəfdən, əgər enerjinin orta qiymətindən β -ya görə törəmə alsaq

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right) = -\frac{1}{Z} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}\right)_V + \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V^2 \quad (2.8)$$

və (2.7) ilə müqayisə etsək enerjinin orta kvadratik fluktuasiyanın

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_V \quad (2.9)$$

olduğunu görürük. Enerjinin orta qiymətindən T -yə görə törəmə alsaq

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_V \frac{1}{k_0 T^2} \quad (2.10)$$

olar. Buradan $\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_V$ -ni tapıb (2.9)-da yerinə yazmaqla enerjinin orta kvadratik fluktuasiyasını

$$\overline{(\Delta E)^2} = C_V k_0 T^2 \quad (2.11)$$

tapa bilirik, burada $C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$ sistemin izoxorik istilik tutumudur. Qeyd edək ki, (2.9) və ya (2.11) ifadələri həm klassik sistemlər, həm də kvant sistemləri üçün doğrudur. Nisbi fluktuasiya

$$\delta_E = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{C_V k_0 T^2}}{\bar{E}} \quad (2.12)$$

kimi təyin olunur. Bu ifadəni iki klassik və bir kvant halına tətbiq edək.

Klassik halda ideal Boltzman qazı üçün $\bar{E} = \frac{3}{2}k_0TN$ və

$C_V = \frac{3}{2}k_0N$ olduğundan

$$\delta_E = \sqrt{\frac{2}{3}}N^{-1/2} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.13)$$

və Debay temperaturundan yüksək temperaturlarda ($T \gg \theta$) bərk cismin orta enerjisi və istilik tutumu üçün $\bar{E} = 3k_0TN$ və $C_V = 3k_0N$ olduğundan

$$\delta_E = \frac{1}{\sqrt{3}}N^{-1/2} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.14)$$

olar.

Kvant halına misal olaraq Debay temperaturundan aşağı oblastda ($T \ll \theta$) bərk cismin enerjisinin nisbi fluktuasiyasını hesablamaq olar. Bu oblastda bərk cismin orta enerjisi (VII.7.27) ifadəsi ilə

$$\bar{E} = \frac{3\pi^4}{5}k_0N\frac{T^4}{\theta^3}; \quad T \ll \theta \quad (2.15)$$

şəklində verilir; istilik tutumu isə (VII.7.28)-dən

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5}Nk_0\left(\frac{T}{\theta}\right)^3; \quad T \ll \theta \quad (2.16)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Son iki ifadəni (2.12)-də nəzərə alsaq enerjinin nisbi fluktuasiyası üçün

$$\delta_E = \left(\frac{20}{3\pi^4} \right) \left(\frac{\theta}{T} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{N}}; \quad T \ll \theta \quad (2.17)$$

alarlıq. Göründüyü kimi, hər üç halda $\delta_E \sim N^{-1/2}$, yəni nisbi fluktuasiya (1.9)-a uyğun olaraq sistemdə zərrəciklərin sayının kvadratik kökünə tərs mütənəsibdir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, klassik halda δ_E temperaturdan asılı deyil, kvant halında isə $\delta_E \sim T^{-3/2}$. Bu onu göstərir ki, çox aşağı temperaturlarda ($T \rightarrow 0$) nisbi fluktuasiya kifayət qədər böyük ola bilər. Termodinamikanın qanunları fluktuasiyalar dəqiqliyi ilə doğru olduğundan belə çıxır ki, çox aşağı temperaturlarda (nisbi fluktuasiya $\delta_E \approx 1$ olduqda) adi termodinamika tətbiq oluna bilməz.

Zərrəciklərin sayının fluktuasiyası. Termostatda olan açıq sistemdə zərrəciklərin sayı N dəyişən kəmiyyətdir, ona görə də N -in ani qiyməti onun orta qiyməti \bar{N} -dən fərqlənir, yəni zərrəciklərin sayı fluktuasiyaya uğrayır. N üçün orta kvadratik fluktuasiya, (1.2) -yə uyğun olaraq,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 \quad (2.18)$$

kimi təyin olunur. Açıq sistemlər üçün Gibbsin böyük kanonik (IV.6.9) paylanması istifadə edərək \bar{N} və $\overline{N^2}$ -ni tapa bilərik. Böyük kanonik paylanmanın (IV.6.9) ifadəsinə daxil olan A sabitini (IV.6.15) normallaşma şərtindən təyin etsək açıq (zərrəciklərin sayı dəyişən) sistemlər üçün Gibbs paylanması

$$W_{nN} = \frac{1}{Z_0} e^{(\mu N - E_{nN})/k_0 T} \quad (2.19)$$

şəklinə düşər, burada

$$Z_0 = \sum_N e^{\mu N/k_0 T} \sum_n e^{-E_{nN}/k_0 T} \quad (2.20)$$

böyük statistik cəmdir, n - kvant ədədlərinin toplusudur.

Yada salaq ki, W_{nN} termostatda olan sistemin enerjisi E_{nN} halında olma ehtimalıdır. Bu paylanma funksiyasının köməyi ilə \bar{N} və $\overline{N^2}$ -ni tapmaq olar:

$$\bar{N} = \frac{1}{Z_0} \sum_{N,n} N e^{(\mu N - E_{nN})/k_0 T} = \frac{k_0 T}{Z_0} \left(\frac{\partial Z_0}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (2.21)$$

və

$$\overline{N^2} = \frac{1}{Z_0} \sum_{N,n} N^2 e^{(\mu N - E_{nN})/k_0 T} = \frac{(k_0 T)^2}{Z_0} \left(\frac{\partial^2 Z_0}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} \quad (2.22)$$

Orta kvadratik fluktuasiya

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{(k_0 T)^2}{Z_0} \left[\left(\frac{\partial^2 Z_0}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} - \frac{1}{Z_0} \left(\frac{\partial Z_0}{\partial \mu} \right)_{T,V}^2 \right] \quad (2.23)$$

şəklinə düşər. Digər tərəfdən \bar{N} -nin (2.21) ifadəsindən μ -yə görə törəmə alsaq

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{N,V} = \frac{k_0 T}{Z_0} \left[\left(\frac{\partial^2 Z_0}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} - \frac{1}{Z_0} \left(\frac{\partial Z_0}{\partial \mu} \right)_{N,V}^2 \right] \quad (2.24)$$

olar. Axırncı iki ifadənin müqayisəsindən

$$\overline{(\Delta N)^2} = k_0 T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (2.25)$$

alarıq.

Qeyd edək ki, (2.25) düsturunu bilavasitə Gibbsin böyük kanonik paylanmasıdan da almaq olar. Gibbsin (IV.6.14) paylanması vasitəsi ilə zərrəciklərin orta sayı üçün alınmış

$$\bar{N} = \sum_{N,n} NW_{n,N} = e^{\Omega/k_0T} \sum_N N e^{\mu/k_0T} \sum_n e^{-E_{n,N}/k_0T} \quad (2.26)$$

ifadəsini μ -ya görə (V və T sabit olmaqla) diferensiasiallasaq

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{k_0T} e^{\Omega/k_0T} \sum_N \left[N^2 + N \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right] \times e^{\mu N/k_0T} \sum_n e^{-E_{n,N}/k_0T} \quad (2.27)$$

alarıq. Buradan

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{k_0T} \left[\bar{N}^2 + \bar{N} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \right] \quad (2.28)$$

olar. Əgər $(\partial \Omega / \partial \mu)_{T,V} = -\bar{N}$ olduğunu nəzərə aldıqda (2.28)-dən bilavasitə (2.25) münasibəti çıxır.

Deməli, zərrəciklərin orta kvadratik fluktuasiyanı hesablamaqdan ötrü \bar{N} -nin kimyəvi potensialdan asılılığını bilmək lazımdır, yəni (2.21) ifadəsinin sağ tərəfinin açıq şəklini tapmaq tələb olunur. Bunun üçün isə Z_0 məlum olmalıdır. Ümumi halda, ixtiyari sistem üçün aydındır ki, bu məsələni həll etmək mümkün deyil.

Burada termostatda olan N sayda molekuldan ibarət ideal qaz üçün həmin məsələni həll edək. Orta kvadratik fluktuasiyanın (2.25) ifadəsi həm kvant, həm də klassik sistemlər üçün doğru olduğundan (2.25) ifadəsindən baxdığımız halda da istifadə etmək olar. Lakin ideal klassik qaz halında

(2.20) böyük statistik cəmi (IV.6.28) ifadəsi ilə təyin olunan böyük statistik inteqralla əvəz etmək lazımdır. Belə ki, (IV.6.28) münasibətini

$$\Omega = -k_0 T \ln Z_0 \quad (2.29)$$

şəklində yazıla bilər, burada k_0 Ω böyük termodinamik potensial,

$$Z_0 = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N / k_0 T} \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{E_N(q,p)}{k_0 T}} \frac{d\Gamma_N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (2.30)$$

baxılan hal üçün böyük statistik inteqraldır. \bar{N} -nin (2.21) ifadəsini

$$\bar{N} = k_0 T \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (2.31)$$

olduğu aydın görünür. Deməli, \bar{N} -ni tapmaqdan ötrü $Z_0 = Z_0(\mu, T, V)$ -in, bununla da böyük termodinamik potensial $\Omega = \Omega(\mu, T, V)$ funksiyasının açıq şəklini bilməliyik.

İdeal qazın enerjisi q -dan asılı deyil və tam enerji ayrı-ayrı molekulların enerjilərinin cəminə bərabərdir:

$$E_N(q, p) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2). \quad (2.32)$$

Enerjinin bu ifadəsini (2.30)-da yerinə yazsaq və dq -lara görə inteqralların V^N verdiyini nəzərə alsaq. $dp_x dp_y dp_z$ -ə görə inteqralın cavabının

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2mk_0 T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = (2\pi mk_0 T)^{3/2} \quad (2.33)$$

olduğunu (bax əlavə I) nəzərə alsaq və N -ə görə cəmin yuxarı sərhəddini sonsuzluqla əvəz etsək

$$Z_0 = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{X^N}{N!} = \exp X \quad (2.34)$$

kimi yazmaq olar, burada

$$X = \frac{V(2\pi mk_0 T)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} e^{\mu/k_0 T} \quad (2.35)$$

Statistik inteqralın (2.34) qiymətini (2.29) – da nəzərə alsaq

$$\Omega(\mu, T, V) = -k_0 T \frac{V(2\pi mk_0 T)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} e^{\mu/k_0 T} \quad (2.36)$$

olar. Nəticədə, (2.31) və (2.36) –dən zərrəciklərin sayının orta qiyməti üçün

$$\bar{N} = \frac{V(2\pi mk_0 T)^{3/2}}{(2\pi \hbar)^3} e^{\mu/k_0 T} \quad (2.37)$$

ifadəsini alarıq. Zərrəciklərin sayının orta kvadratik fluktuasiyası isə (2.25) və (2.37) –dən

$$\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N} \quad (2.38)$$

olar. Nisbi fluktuasiya

$$\delta_N = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta N)^2}}}{\bar{N}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \quad (2.39)$$

Beləliklə, enerji üçün olduğu kimi bu halda da nisbi fluktuasiya $\delta_N \sim 1/\sqrt{\bar{N}}$.

§8.3. Kiçik fluktuasiyalar. Qauss paylanması

Bundan əvvəlki paragrafda iki kəmiyyətin, enerjinin və açıq sistemdə zərrəciklərin sayının orta kvadratik və nisbi fluktuasiyalarını birbaşa hesabladıq. Bu ona görə mümkün oldu ki, enerjiyə və zərrəciklərin sayına görə Gibbs paylanmaları mövcuddur. Həmin paylanma funksiyalarından istifadə edərək həmin kəmiyyətlərin özlərinin (\bar{E} və \bar{N}), həm də onların kvadratlarının ($\overline{E^2}$ və $\overline{N^2}$) orta qiymətlərini bilavasitə hesablaya bildik.

Lakin elə kəmiyyətlər var ki, onların özlərinin və kvadratlarının orta qiymətini bilavasitə hesablamaq mümkün deyil. Məsələn, sistemin həcmi V , təzyiqi P və temperaturu T belə kəmiyyətlərdəndir. Bu cür parametrlərin özləri üçün paylanma funksiyası olmasa da onların kiçik fluktuasiyaları üçün paylanma funksiyasını tapmaq olar.

Kiçik fluktuasiya $|L - L_0| \ll L_0$ şərtini ödəyən fluktuasiyalara deyilir, burada L_0 termodinamik tarazlıq halındakı qiymətdir. Bu cür fluktuasiyaların paylanma funksiyasını tapmaqdan ötrü izolə olunmuş sistem üçün yazılmış (I.7.4.) mikrokənonik paylanmanı yada salaq. Enerji üçün yazılmış həmin paylanmanı ixtiyari L parametri üçün yazaq. Fərz edək ki, izolə olunmuş sistem termostatdan və altsistemdən (cisimdən) ibarətdir. Altsistemin entropiyası $S_1(L_1)$, termostatın entropiyası isə $S_2(L_2)$ olsun, burada L_1 və L_2 , uyğun olaraq, L -in altsistemə və termostata aid qiymətləridir. Onda (I.7.4) paylanmanı

$$dW = \text{const } e^{S/k_0} dL_1 dL_2 \quad (3.1)$$

şəklində yaza bilərik, burada $S = S_1(L_1) + S_2(L_2)$ izolə olun-

muş sistemin entropiyasıdır. Əgər S -in qiymətini (3.1) -də yerinə yazsaq və dL_2 -yə görə integrallasaq

$$W(L)dL = \text{const} e^{S_1(L)/k_0} dL_1 \quad (3.2)$$

alarıq. İndeksi atsaq, termostatda olan sistemi xarakterizə edən L kəmiyyətinin L ilə $L + dL$ intervalında qiymət alma ehtimalı

$$W(L)dL = A e^{S(L)/k_0} dL \quad (3.3)$$

şəklinə düşər, A sabiti normallaşma şərtindən tapılır. Burada yazılmış (3.3) paylanma *Boltsman prinsipi* adlanır. Aydındır ki, (3.3) paylanmanı L -in dəyişməsi üçün də yazıb bilərik:

$$W(\Delta L) = A e^{\Delta S(L)/k_0} \quad (3.4)$$

burada ΔS altsistemdə fluktuasiya nəticəsində entropiyanın dəyişməsidir. L -in funksiyası olan entropiyanı $L = L_0$ qiyməti ətrafında $(L - L_0)$ -in üstlərinə görə sıraya ayırıraq:

$$\begin{aligned} S(L) = S_0(L_0) + \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{L=L_0} (L - L_0) + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial L^2} \right)_{L=L_0} (L - L_0)^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

termodinamik tarazlıq halında ($L = L_0$ olanda) $S(L_0)$ maksimum olması şərtindən çıxır ki,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{L=L_0} = 0 ; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial L^2} \right)_{L=L_0} < 0. \quad (3.6)$$

Onda kiçik fluktuasiyalar üçün:

$$\Delta S(L) = S(L) - S_0(L_0) = -\frac{1}{2}\beta x^2 \quad (3.7)$$

alarıq, burada $x = L - L_0$; $\beta = -\left(\partial^2 S / \partial L^2\right)_{L=L_0} > 0$.

Fluktuasiya nəticəsində entropiyanın (3.7) dəyişməsinə (3.4)-də yerinə yazsaq, L kəmiyyətinin tarazlıq halındakı qiyməti L_0 -dan $x = L - L_0$ qədər kənara çıxma ehtimalını, yeni *Qauss paylanması*

$$W(x) = A e^{-\beta x^2 / 2k_0} \quad (3.8)$$

alarıq; A sabiti normallaşma

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(x) dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta x^2 / 2k_0} dx = 1 \quad (3.9)$$

şərtindən tapılır. İntegral altında güclü dəyişən eksponential funksiya olduğundan inteqrallama sərhədini $-\infty$ -dan $+\infty$ kimi götürmək olar. Əlavə I -dən istifadə etsək (3.9) inteqralının cavabı $(2\pi k_0 / \beta)^{1/2}$ olar. Onda normallaşdırıcı vuruq üçün $A = (\beta / 2\pi k_0)^{1/2}$ alırıq və *Qauss paylanması*

$$W(x) = \left(\frac{\beta}{2\pi k_0}\right)^{1/2} e^{-\beta x^2 / 2k_0} \quad (3.10)$$

şəklinə düşər. Göründüyü kimi, bu paylanma $x = 0$ nöqtəsinə görə simmetrikdir. Ona görə də x -in orta qiyməti

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x W(x) dx = 0. \quad (3.11)$$

Orta kvadratik fluktuasiya isə

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x) dx = \left(\frac{\beta}{2\pi k_0} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta x^2 / 2k_0} dx. \quad (3.12)$$

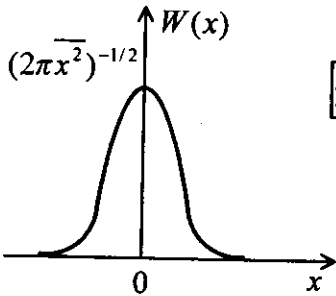
Yenə də əlavə I-dən istifadə etsək

$$\overline{x^2} = \frac{k_0}{\beta}, \quad \text{yeni} \quad \beta = \frac{k_0}{x^2} \quad (3.13)$$

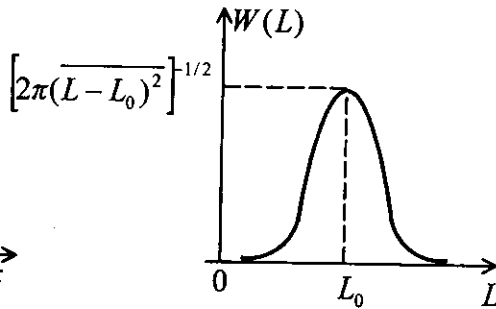
olar, yeni β əmsalı orta kvadratik fluktuasiya $\overline{x^2}$ ilə ifadə olunur. Nəticədə, (3.10) və (3.13)-də Gauss paylanmasının son ifadəsini

$$W(x) = \frac{1}{\left(2\pi \overline{x^2} \right)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{2\overline{x^2}}} \quad (3.14).$$

alarıq. İstənilən L kəmiyyətinin termodinamik tarazlıq L_0 qiymətindən $x = L - L_0 = \Delta L$ qədər kənara çıxma (fluktuasiya etmə) ehtimalı (paylama funksiyası) üçün (3.14)-dən alarıq:



Şəkil 8.1.



Şəkil 8.2.

$$W(\Delta L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta L)^2}} e^{-\frac{(\Delta L)^2}{2(\Delta L)^2}} \quad (3.15)$$

Qauss paylama funksiyasının (3.14) və (3.15) formalarının qrafikləri şəkil 8.1 və 8.2- də göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, funksiyanın ən böyük qiyməti $x = 0$ və ya $L = L_0$ ətrafında olur. Bu paylanma funksiyasının köməyi ilə termodinamik parametrlərin kiçik fluktasiyalarının kvadratının orta qiymətini tapmaq olar (bax. § 5).

§8.4. Açıq sistemlərdə zərrəciklərin sayı üçün Puasson paylanması

Termostatda olan açıq sistemdə molekulların N sayının fluktasiyası üçün (3.14) Gauss paylanması

$$W(\Delta N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2N}} \quad (4.1)$$

şəklində yazıla bilər, burada (2.38) münasibəti, yeni $(\Delta N)^2 = \bar{N}$ olduğu nəzərə alınmışdır. Bu paylanma funksiyası yalnız kiçik, yeni $\Delta N \ll \bar{N}$ şərtini ödəyən fluktasiyalar üçün doğrudur. Lakin əgər altsistemin həcmi çox kiçik olarsa, orada olan molekulların N sayı da az olar və fluktasiya nəticəsində N -in dəyişməsi $\Delta N \approx \bar{N}$ olar. Belə fluktasiyalar böyük fluktasiyalar adlanır və bu halda (4.1) paylanması tətbiq oluna bilməz. Açıq sistemdə zərrəciklərin sayının (ixtiyari, o cümlədən, böyük) fluktasiyası Puasson paylanması (düsturu) ilə təyin olunur. Burada həmin paylanmanın açıq şəklini tapmaq.

İzolə olunmuş sistemin həcmi V_0 , zərrəciklərin sayı N_0 olsun. Bu sistemin daxilində həcmi kiçik $V < V_0$ olan altsistem götürək. Altsistem açıq olduğundan oradakı zərrəciklərin sayı dəyişir, yeni fluktuasiyaya uğrayır. Soruşulur ki, hansı ehtimalla V həcmində zərrəciklərin sayı N olar.

Molekulların bütün V_0 həcmində bircins paylandığından aydındır ki, müəyyən bir molekulun V həcmində olma ehtimalı V/V_0 olar. Eyni zamanda, N sayda molekulun V həcmində olma ehtimalı isə $(V/V_0)^N$ olar. Müəyyən bir molekulun V həcmindən kənarında, yeni $(V_0 - V)$ həcmində olma ehtimalı $(V_0 - V)/V_0$ olar. $(N_0 - N)$ sayda müəyyən molekulların $(V_0 - V)$ həcmində olma ehtimalı isə $\left(\frac{V_0 - V}{V_0}\right)^{N_0 - N}$ ilə verilir. Onda V həcmində N sayda hər hansı bir molekulun olma ehtimalı

$$W_N = C_{N_0}^N \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N} \quad (4.2)$$

olar, burada

$$C_{N_0}^N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \quad (4.3)$$

N_0 -dan N sayda molekulların seçilmə kombinasiyalarının sayıdır. Onda axtarılan ehtimal üçün

$$W_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N} \quad (4.4)$$

yaza bilərik. Götürülən altsistemin həcmi $V \ll V_0$ olduğundan orada olan molekulların sayı da $N \ll N_0$ olar. Ona görə də $N_0! \approx (N_0 - N)! N_0^N$ götürmək və mötərizənin üstündə N -i N_0 -a nisbətən nəzərə almamaq olar. Onda (4.4)

$$W_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{N_0}{V_0} V \right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0} \quad (4.5)$$

şəklinə düşər. Aydındır ki, $\frac{N_0}{V_0} V$ həcmi V olan altsistemdəki

molekulların orta sayıdır: $\frac{N_0}{V_0} V = \bar{N}$. Bunu nəzərə alsaq

$$W_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0} \right)^{N_0} \quad (4.6)$$

olar. Məlum

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n} \right)^n = e^{-x} \quad (4.7)$$

düsturunu nəzərə alsaq və çox böyük N_0 sayını ∞ kimi qəbul etsək, V həcmli açıq altsistemdə N sayda hər-hansı bir molekulun olma ehtimalı üçün

$$W_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}, \quad (4.8)$$

Puasson paylanması və ya düsturunu alarıq.

Qeyd edək ki, (4.8) paylanma funksiyasını ideal qazdan ibarət açıq sistemlər üçün Gibbsin böyük kanonik paylanmasından da almaq olar. Açıq sistemin n kvant ədədlərinin

toplusu ilə təyin olunan mikrohalda olması və N sayda zərrəcikdən ibarət olma ehtimalı (IV.6.9) ifadəsi ilə verilir:

$$W_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{k_0 T}} \quad (4.9)$$

Açıq sistemdə molekulların sayının N olma ehtimalını tapmaq üçün bütün kvant hallarına görə cəmləmək lazımdır.

$$W_N = \sum_n W_{nN} = e^{\frac{\Omega + \mu N}{k_0 T}} \sum_n e^{\frac{E_{nN}}{k_0 T}} \quad (4.10)$$

İdeal qaz halında

$$E_{nN} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ik} \quad (4.11)$$

haradakı ε_{ik} - i nömrəli zərrəciyin enerjisi, k onun halını xarakterizə edən kvant ədədləri, n - bütün zərrəciklərin kvant ədədlərinin toplamıdır. Onda ideal qaz üçün (4.11) ifadəsini (4.10) -da nəzərə alsaq və bir zərrəciyin kvant ədədlərinə görə cəmləyərək $N!$ -a bölsək

$$W_N = \frac{\Omega}{N!} \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \right)^N \quad (4.12)$$

alarıq. Fəsil 9- da göstərəcəyik ki, k halında olan zərrəciklərin

orta sayı $\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}}$. Bunu və $\sum_k \bar{n}_k = \bar{N}$ olduğunu

nəzərə alsaq (\bar{N} altsistemdəki zərrəciklərin orta sayıdır) (4.12)

$$W_N = \frac{e^{\frac{\Omega}{k_0 T}}}{N!} \bar{N}^N \quad (4.13)$$

şəklinə düşər.

Buraya daxil olan $\exp(\Omega/k_0 T)$ sabiti

$$\sum_{N=0}^{\infty} W_N = e^{\frac{\Omega}{k_0 T}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \bar{N}^N = e^{\frac{\Omega}{k_0 T}} e^{\bar{N}} = 1 \quad (4.14)$$

normallaşma şərtindən tapılır. (4.14)-dəki cəmin

$$\sum_0^{\infty} \frac{1}{N!} \bar{N}^N = 1 + \bar{N} + \frac{\bar{N}^2}{2} + \dots = e^{\bar{N}} \text{ olduğu nəzərə alınmışdır.}$$

Onda (4.14)-dən

$$e^{\frac{\Omega}{k_0 T}} = e^{-\bar{N}} \quad (4.15)$$

alırıq.

Puasson paylanmasının aşağıdakı xüsusiyyətlərini qeyd etmək lazımdır:

1. Puasson paylanması, (4.15) nəzərə alınsa,

$$\sum_{N=0}^{\infty} W_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}} = e^{-\bar{N}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{N!} = 1 \quad (4.16)$$

normallaşma şərtini ödəyir.

2. Göstərmək olar ki, kiçik fluktuasiyalar ($N - \bar{N} \ll \bar{N}$) halında Puasson paylanması (4.1) Qauss paylanmasına keçir (bax əlavə III).

3. Puasson paylanması zərrəciklərin orta kvadratik fluktuasiyasını tapmağa imkan verir. Bunu göstərməkdən ötrü (4.8)-dən istifadə edərək N^2 -nin orta qiymətini hesablayaq.

$$\begin{aligned}
 \overline{N^2} &= \sum_{N=0}^{\infty} N^2 W_N = e^{-\bar{N}} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{\bar{N}^N}{N!} = \\
 &= e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N \bar{N}^N}{(N-1)!} = e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N (N-1+1)}{(N-1)!} = \\
 &= e^{-\bar{N}} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!} .
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

Hesablamayı davam etdirsək və (4.15) -i nəzərə alsaq,

$$\overline{N^2} = e^{-\bar{N}} \bar{N}^2 \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^{N-2}}{(N-2)!} + e^{-\bar{N}} \bar{N} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^{N-1}}{(N-1)!} = \bar{N}^2 + \bar{N} \tag{4.18}$$

olar. Buradan isə (2.38)-lə üst - üstə düşən

$$\overline{N^2} - \bar{N}^2 = \bar{N} ; \quad \overline{(\Delta N)^2} = \bar{N} \tag{4.19}$$

nəticəsini alarıq. Qeyd edək ki, bu nəticəni (4.1) Qauss paylanmasından da almaq olar. Doğrudan da (4.1)-dən istifadə etsək

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{N}}} \int_{-\infty}^{\infty} (\Delta N)^2 e^{-\frac{(\Delta N)^2}{2\bar{N}}} d(\Delta N) = \bar{N}$$

alarıq.

§ 8.5. Əsas termodinamik kəmiyyətlərin fluktuasiyası

Burada Bolsman prinsipindən və Qauss paylanmasından istifadə edərək termostatda olan sistemin halını təyin edən termodinamik kəmiyyətlərin kiçik fluktuasiyalarını tapaq. Bolsman prinsipinə görə, fluktuasiyanın başvermə ehtimalı

$$W = \text{conste}^{\Delta S/k_0} \tag{5.1}$$

burada $\Delta S'$ fluktuasiya nəticəsində baxılan sistem və termo-

statdan ibarət izolə olunmuş tam sistemin entropiyasının dəyişməsidir.

Göstərmək olar ki, bu dəyişmə baxılan altsistemin termodinamik parametrlərinin fluktuasiyaları ilə təyin olunur (bax. Л.Д. Ландау и Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, М.1976, §112):

$$\Delta S' = -\frac{1}{k_0 T} (\Delta E - T \Delta S + P \Delta V), \quad (5.2)$$

burada ΔE , ΔS və ΔV termostatda olan sistemin enerjisinin, entropiyasının və həcmnin fluktuasiya nəticəsində dəyişməsidir. Onda fluktuasiyanın başvermə ehtimalını

$$W = A e^{-\frac{1}{k_0 T} (\Delta E - T \Delta S + P \Delta V)} \quad (5.3)$$

şəklində yazıla bilər, burada A sabit kəmiyyətdir. Bu şəkildə yazılmış Boltsman prinsipi əsasında əsas termodinamik kəmiyyətlərin kiçik fluktuasiyalarını tapaq. Bunun üçün enerjinin $E = E(S, V)$ funksiyasını ΔS və ΔV -nin üstlərinə görə sıraya ayıraq:

$$\begin{aligned} \Delta E = & \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + \right. \\ & \left. + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.4)$$

Bu ifadənin kvadrat mötərizədə olan hissəsini

$$\left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right] = \Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V \quad (5.5)$$

kimi yazmaq olar, burada $(\partial E / \partial S)_V = T$ və $(\partial E / \partial V)_S = -P$ olduğu nəzərə alınmışdır. Temperaturun və təzyiğin bu təriflərini (5.4)–də nəzərə alsaq və ΔE üçün alınan nəticəni

(5.3) –də yerinə qoysaq fluktuasiyanın ehtimal funksiyası üçün

$$W = A e^{\frac{1}{2k_0T}(\Delta P \Delta V - \Delta S \Delta T)} \quad (5.6)$$

ifadəsini alırıq. Bu ümumi düstur vasitəsi ilə müxtəlif termodinamik kəmiyyətlərin fluktuasiyalarını tapa bilərik:

1. *Temperatur və həcmnin fluktuasiyası.* Asılı olmayan sərbəst dəyişən olaraq T və V -ni seçək. Onda

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \quad (5.7)$$

və

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V \quad (5.8)$$

olar, (5.7)-də $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ termodinamik münasibət (II.3.30) nəzərə alınmışdır. Son ifadələri (5.6)-da yerinə yazsaq görərik ki, $\Delta V \Delta T$ olan hədlər ixtisar olur. Nəticədə

$$W(\Delta T, \Delta V) = A \exp \left[-\frac{C_V}{2k_0T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2k_0T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right] \quad (5.9)$$

alırıq. Göründüyü kimi, (5.9) ifadəsi yalnız ΔT və ΔV -dən asılı olan iki vuruğa parçalanır:

$$W(\Delta T, \Delta V) = W(\Delta T) \cdot W(\Delta V) \quad (5.10)$$

burada

$$W(\Delta T) = A_T e^{-\frac{C_V}{2k_0T^2} (\Delta T)^2} \quad (5.11)$$

və

$$W(\Delta V) = A_V e^{\frac{1}{2k_0T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2}, \quad (5.12)$$

harada ki, $A_T A_V = A$ sabitlərdir. Buradan belə çıxır ki, temperatur və həcm fluktuasiyası statistik asılı olmayan kəmiyyətlərdir. Ona görə də

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \quad (5.13)$$

Yuxarıda gətirilmiş (5.11) və (5.12) paylanmalarının (3.14) Qauss paylanması ilə müqayisəsindən temperaturun və həcmnin orta kvadratik fluktuasiyaları üçün

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{k_0 T^2}{C_V} \quad (5.14)$$

və

$$\overline{(\Delta V)^2} = -k_0 T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = k_0 T V \gamma_T \quad (5.15)$$

alırıq, burada $\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ izotermik sıxılma əmsəlidir.

Orta kvadratik fluktuasiyaların müsbət olması termodinamik bərabərsizliklərin $C_V > 0$ və $(\partial P / \partial V)_T < 0$ olması ilə təmin olunur. Temperaturun fluktuasiyasının istilik tutumu ilə tərs mütənasib olması və həcmnin fluktuasiyasının isə izotermik sıxılma əmsəli ilə düz mütənasib olması fiziki olaraq aydın nəticədir.

2. *Təzyiqin və entropiyanın fluktuasiyası.* Asılı olmayan sərbəst dəyişən olaraq P və S -i seçək. Onda

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta S \quad (5.16)$$

və

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P = \frac{T}{C_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P \quad (5.17)$$

burada $(\partial V/\partial S)_p = (\partial T/\partial P)_s$ termodinamik (II.3.20) münasibətindən istifadə edilmişdir. Son ifadələri (5.6)-da yerinə yazsaq görürük ki, $\Delta S \Delta P$ olan hədlər ixtisar olar. Nəticədə

$$W(\Delta P, \Delta S) = A \exp \left[\frac{1}{2k_0 T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s (\Delta P)^2 - \frac{1}{2k_0 C_p} (\Delta S)^2 \right] \quad (5.18)$$

alırıq. Göründüyü kimi, (5.18) yalnız ΔP və ΔS -dən asılı olan iki vuruğa parçalanır:

$$W(\Delta P, \Delta S) = W_p(\Delta P) \cdot W_s(\Delta S) \quad (5.19)$$

burada

$$W(\Delta P) = A_p e^{\frac{1}{2k_0 T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s (\Delta P)^2} \quad (5.20)$$

və

$$W(\Delta S) = A_s e^{-\frac{1}{2k_0 C_p} (\Delta S)^2}, \quad (5.21)$$

haradakı $A_p A_s = A$ sabitlərdir. Buradan belə çıxır ki, təzyiq və entropiyanın fluktuasiyaları statistik asılı olmayan kəmiyyətlərdir. Ona görə də

$$\overline{\Delta P \Delta S} = 0. \quad (5.22)$$

Yuxarıda gətirilmiş (5.20) və (5.21) paylanmalarının (3.14) Qauss paylanması ilə müqayisəsi təzyiğin və entropiyanın orta kvadratik fluktuasiyası üçün

$$\overline{(\Delta P)^2} = -k_0 T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_s = \frac{k_0 T}{V \gamma_s} \quad (5.23)$$

və

$$\overline{(\Delta S)^2} = k_0 C_p \quad (5.24)$$

nəticələri verir, burada $\gamma_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s$ adiabatik sıxılma

əmsalıdır.

3. *Çarpaz hasillərin fluktuasiyası.* Fiziki olaraq aydındır ki, həcm və təzyiqin fluktuasiyaları bir-birindən asılı olan kəmiyyətlərdir: sistemdə təzyiqin ΔP fluktuasiyası həcm ΔV fluktuasiyasını törədir və tərsinə. $\overline{\Delta V \Delta P}$ çarpaz fluktuasiyanın orta qiymətini tapmaq üçün ΔP -ni və ΔV və ΔT ilə ifadə edək:

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T. \quad (5.25)$$

Hər tərəfi ΔV -yə vuraraq və orta qiymət götürək, onda

$$\overline{\Delta V \Delta P} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \overline{(\Delta V)^2} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \overline{\Delta T \Delta V} \quad (5.26)$$

Son olaraq (5.13) və (5.15)-i (5.26)-da nəzərə alsaq

$$\overline{\Delta V \Delta P} = -k_0 T \quad (5.27)$$

olar.

Sistemin temperaturunun ΔT dəyişməsi təzyiqin ΔP dəyişməsinə gətirdiyindən $\overline{\Delta T \Delta P}$ çarpaz fluktuasiyası sıfırdan fərqli olmalıdır. (5.25) ifadəsinin hər tərəfini ΔT -yə vurub orta qiymət götürsək və (5.13), (5.14) nəticələrini nəzərə alsaq

$$\overline{\Delta T \Delta P} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{k_0 T^2}{C_V}. \quad (5.28)$$

Aydındır ki, sistemin temperaturunun dəyişməsi onun entropiyasını dəyişdirdiyindən $\overline{\Delta S \Delta T} \neq 0$ olmalıdır. (5.7) ifadəsinin hər tərəfini ΔT -yə vurub orta qiymət götürsək və yenə də (5.13) və (5.14) nəticələrini nəzərə alsaq

$$\overline{\Delta S \Delta T} = k_0 T \quad (5.29)$$

alınar.

Həcmın ΔV dəyişməsi sistemin entropiyasını ΔS qədər dəyişdirə bilər. (5.7) -nin hər tərəfini ΔV -yə vurub orta qiymət götürsək (5.13) və (5.15)-dən istifadə etsək

$$\overline{\Delta S \Delta V} = k_0 T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.30)$$

alırıq.

Sistemin enerjisinin ΔE fluktuasiyası və temperaturun ΔT kənara çıxması statistik asılı olduğundan $\overline{\Delta E \Delta T} \neq 0$ olmalıdır. Əvvəlcə $E = E(V, T)$ funksiyasının artımını

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \Delta T = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V + C_V \Delta T \quad (5.31)$$

şəklində yazaq.

Əgər (II.1.20) münasibətini (5.31)-də yerinə yazsaq, hər tərəfi kvadrata yüksəldərək ortalsaq (5.13)-ü, yəni $\overline{\Delta T \Delta V} = 0$ olduğunu nəzərə alsaq

$$\overline{(\Delta E)^2} = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 \overline{(\Delta V)^2} + C_V^2 \overline{(\Delta T)^2} \quad (5.32)$$

olar. (5.14) və (5.15)-dən istifadə edib enerjinin orta kvadratik fluktuasiyasının ümumi şəklini

$$\overline{(\Delta E)^2} = -k_0 T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]^2 + C_V k_0 T^2 \quad (5.33)$$

əldə edirik. $\overline{(\Delta E)^2}$ üçün bu ifadə (2.11)-dən onunla fərqlənir ki, burada birinci əlavə hədd meydana çıxır. Bu onunla əlaqədardır ki, (2.11) Gibbsin kanonik paylanması vasitəsi ilə alınmışdır və orada fərz olunur ki, sistemdə V və N sabitdir. Əgər burada da $V = const$, yəni $(\partial V / \partial P) = 0$ qəbul etsək (5.33) və (2.11) üst-üstə düşər. Onu da qeyd edək ki, ideal qaz

üçün (5.33) və (2.11) eyni olur, ona görə ki, $PV = k_0NT$ halında kvadrat mötərizənin içi sıfıra bərabər olur.

Enerjinin artımı üçün (5.31) bərabərliyinin hər tərəfini ΔT -yə vuraq və orta qiymət götürək. Alınan nəticədə (5.13) və (5.14) bərabərliklərini nəzərə alsaq

$$\overline{\Delta E \Delta T} = k_0 T^2 \quad (5.34)$$

olar.

§8.6. Fluktuasiya və ölçü cihazlarının həssashlığı

Məlumdur ki, hər bir ölçü cihazı ölçülən kəmiyyəti həmin kəmiyyətin fluktuasiyası dəqiqliyi ilə təyin edir. Ona görə ki, fluktuasiya ölçü cihazının dəqiqliyini müəyyənləşdirir və bu dəqiqliyi aşağıdan məhdudlaşdırır. Burada biz iki çox sadə cihazın dəqiqliyini araşdıraq.

1. *Qaz termometri.* İçi qazla doldurulmuş silindrik borudan ibarət olan bu cihaz temperaturu ölçülən mühitlə kontakta gətirilir və həcmnin dəyişməsi əsasında temperaturu təyin edir. Cihaz elə temperatur fərqi hiss edir ki, həmin fərq temperaturun orta kvadratik fluktuasiyasından böyük olsun:

$$\Delta T > \sqrt{(\Delta T)^2}. \quad (6.1)$$

Temperaturun orta kvadratik fluktuasiyası üçün (5.14) ifadəsindən istifadə etsək (6.1) şərti

$$\Delta T > \sqrt{\frac{k_0}{C_V}} T \quad (6.2)$$

şəklinə düşər. Termometrin işçi cismi olan qazı ideal qaz hesab etsək $C_V = \frac{3}{2} k_0 N$ kimi götürə bilərik. Onda termometrin dəqiqliyi

$$\Delta T > \sqrt{\frac{2}{3N}} T. \quad (6.3)$$

olar. Qazdakı molekulların sayını $N = 6 \cdot 10^{23}$ götürsək və ölçülən temperaturun otaq temperaturu $T = 300K$ olduğunu fərz etsək

$$\Delta T > 3 \cdot 10^{-10} K \quad (6.4)$$

alar. Deməli, temperaturun fluktuasiyasının cihazın dəqiqliyinə təsiri demək olar çox azdır və termometrin həssaslığını fluktuasiya deyil, başqa səbəblər təyin edir.

2. *Yaylı tərəzi*. Fərz edək ki, yaylı tərəzidə kütləsi m olan cisim çəkirik. Həmin kütlənin yaydan asılı olduğu vəziyyəti tarazlıq halı kimi qəbul edək və yayın bu haldakı potensial enerjisi $U(0) = 0$ olsun. Yayın fluktuasiyası nəticəsində onun vəziyyətinin dəyişməsinə x -la işarə edək və yayın tarazlıq olmayan halındakı potensial enerjisini x -in üstlərinə görə sıraya ayıraq:

$$U(x) = U(0) + \left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right)_0 x^2 + \dots \approx \frac{1}{2} \beta x^2, \quad (6.5)$$

burada $U(0) = 0$, $(\partial U / \partial x)_0 = 0$ olduğu nəzərə alınmış və yayın elastiklik əmsalı $\beta = (\partial^2 U / \partial x^2)_0$ ilə işarə edilmişdir. Tərəzinin temperaturu T olan mühitlə termodinamik tarazlıqda olduğunu fərz etsək, enerjinin sərbəstlik dərəcəsinə görə bərabər paylanması teoreminə əsasən

$$\frac{1}{2} \overline{\beta x^2} = \frac{1}{2} k_0 T \quad (6.6)$$

olduğunu qəbul edə bilərik. Buradan, yayın uzunluğunun orta

kvadratik fluktuasiyası üçün

$$\overline{x^2} = \frac{k_0 T}{\beta} \quad (6.7)$$

alarlıq. Tərəzi o zaman Δm kütləli cismin çəkisini hiss edəcək ki, onun hesabına yayın uzanması

$$|x_1| > \sqrt{\overline{x^2}} \quad (6.8)$$

olsun. x_1 isə ağırlıq qüvvəsi Δmg ilə yayın elastiki $F = -(\partial U / \partial x) = -\beta x_1$ qüvvəsinin tarazlaşması $\beta |x_1| = \Delta mg$ şərtindən tapılır. Buradan

$$|x_1| = \frac{\Delta mg}{\beta} \quad (6.9)$$

Buradan tərəzinin hiss edəcəyi kütlə (tərəzinin həssaslığı)

$$\Delta m = \frac{\beta}{g} |x_1| > \frac{\beta}{g} \sqrt{\overline{x^2}} \quad (6.10)$$

və ya

$$\Delta m > \frac{\sqrt{\beta k_0 T}}{g} \quad (6.11)$$

olmalıdır. Nisbi həssaslıq isə

$$\frac{\Delta m}{m} > \frac{\sqrt{\beta k_0 T}}{mg} \quad (6.12)$$

olar. Yayın elastiklik əmsalı β -nı kütləsi m olan cismin $F = -\beta x$ elastiki qüvvənin təsiri altında baş verən rəqsinin dairəvi ω tezliyi ilə ifadə etmək olar:

$$\omega = \left(\frac{\beta}{m} \right)^{1/2}. \quad (6.13)$$

Buradan alınan $\beta = m\omega^2$ ifadəsinin (6.12)- də yerinə yazsaq tərəzinin nisbi həssaslığı

$$\frac{\Delta m}{m} > \omega \left(\frac{k_0 T}{mg^2} \right)^{1/2} \quad (6.14)$$

şəklinə düşər. Bu dəqiqliyi $m = 10^{-3} q$, $\omega = 10 s^{-1}$, $T = 300 K$ ($k_0 T = 4 \cdot 10^{-14} \text{ erq}$), $mg^2 = 10^3 \text{ erq/s}^2$ halı üçün qiymətləndirsək $\Delta m/m \approx 10^{-5}$ alarıq. Deməli, yayın uzanmasının fluktuasiyası tərəzinin dəqiqliyini təyin edə bilməz. Tərəzinin həssaslığı başqa səbəblərlə müəyyən edilir.

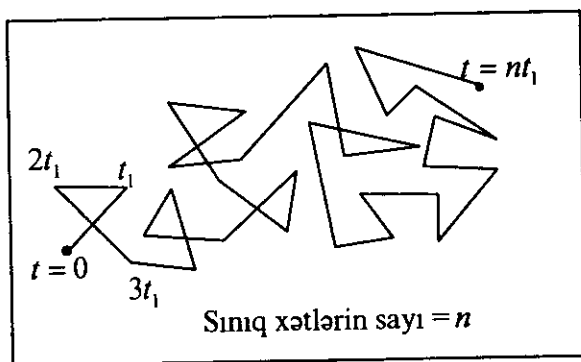
§8.7. Broun hərəkəti. Eynşteyn münasibəti

Bundan əvvəlki paraqraflarda gördük ki, termodinamik kəmiyyətlərin nisbi fluktuasiyası çox azdır. Ona görə də parametrlərin ölçülən və ya hesablanan qiymətlərini onların heqiqi (ani) qiymətləri kimi qəbul etmək olar. Lakin elə fiziki hadisələr var ki, onlar yalnız fluktuasiyaların hesabına yaranır.

Belə hadisələrdən biri Broun hərəkətinin mövcud olmasıdır. Bu hərəkət ilk dəfə ingilis botaniki Robert Broun tərəfindən 1827-ci ildə müşahidə edilmişdir. O, mikroskop altında su içərisinə tökülmüş quru bitki tozcuqlarının xaosik hərəkətini öyrənmişdir. *Broun hərəkəti* adlanan bu hərəkətdə iştirak edən Broun zərrəciklərinin xətti ölçüləri 10^{-4} sm tərtibindədir və yüz minlərlə molekuldan ibarətdir.

Broun hərəkətinin təcrübi öyrənilməsi onun aşağıdakı xarakterik xüsusiyyətlərini meydana çıxarmışdır:

1. Maye daxilində broun zərrəciklərinin hərəkət istiqaməti daim dəyişir, onun trakteriyası sınıq xətlərdən ibarətdir. Əgər istənilən bir broun zərrəciyinin hərəkətini izləyərək onun $t = 0, t = t_1, t = 2t_1, t = 3t_1, t = nt_1$ anlarındakı vəziyyətlərini fiksə etsək və sonra həmin nöqtələri birləşdirsək müstəvi üzərində sınıq xətlər alarıq (şəkil 8.3).

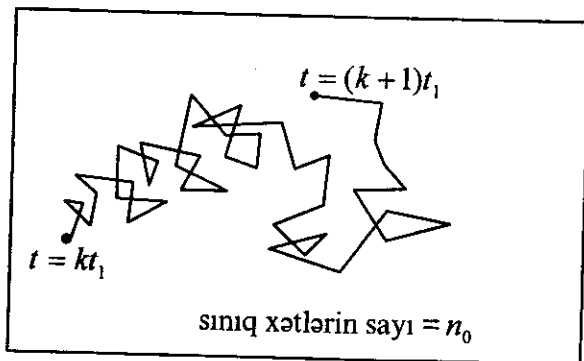


Şəkil 8.3.

Qeyd edək ki, əgər t_1 zaman intervalını t_1/n_0 bərabər intervallara bölsək və zərrəciyin t_1 müddətindəki vəziyyətini n_0 dəfə fiksə etsək və onları birləşdirsək, onda şəkil 8.3-də göstərilən hər bir düz xəttin (məsələn, ixtiyari kt_1 ilə $(k+1)t_1$ nöqtələri arasındakı düz xəttin) n_0 sayda parçadan təşkil olunduğunu görürük (şəkil 8.4). Deməli, broun hərəkəti çox mürekkəb trayektoriyaya malik hərəkətdir.

2. Broun zərrəciklərinin hərəkəti heç zaman sönmür, onlar daim hərəkətdədirlər.

3. Broun zərrəciklərinin (hətta yaxın qonşu olanlarının belə) hərəkəti heç cür bir-birindən asılı olmur, onların hər biri



Şəkil 8.4.

müstəqil olaraq hərəkət edirlər.

4. Mühitin temperaturu yüksəldikcə hərəkətin intensivliyi artır.

5. Broun zərrəciklərinin yürüklüyü, bununla da hərəkətin intensivliyi onların ölçüsündən asılıdır: zərrəciklər nə qədər kiçik olsa, yürüklük bir o qədər böyük olur.

6. Hərəkətin intensivliyi onun baş verdiyi mühitin özlülü-yündən asılıdır: özlülük böyük olduqca hərəkətin intensivliyi zəif olur.

7. Hərəkətin xarakteri və intensivliyi xarici təsirlərdən (tezyiqdən, müxtəlif sahələrdən) asılı olmur.

Broun hərəkətinin özünün və onun yuxarıda göstərilən xassələrinin fiziki izahı uzun müddət mümkün olmamışdır. Hərəkətin 1827-ci ildə müşahidə olunmasına baxmayaraq, onun keyfiyyətcə izahı yalnız 1874-1876-cı illərdə Karbonell, Ramzay və Delso tərəfindən verilmişdir. Onların izahına görə broun hərəkətinin əsas səbəbi hərəkətin baş verdiyi mühitin (maye və ya qaz) molekullarının xaotik istilik hərəkətinin, bununla da lokal sıxlığın fluktuasiyasının mövcud olmasıdır.

Broun hərəkətini fiziki olaraq keyfiyyətə aşağıdakı kimi izah etmək olar: əgər broun hissəciyinin ölçüləri kifayət qədər böyük olarsa mühitin molekullarının ona müxtəlif tərəfdən vuruğu zərbələr (aşağıdan-yuxarıdan, soldan-sağdan və qabaqdan-axıdan) bir-biri ilə orta hesabla tarazlaşır (zərbələrin sayının fluktuasiyaları çox kiçik olur) və beləliklə də broun hissəciyi mühitdə tərpənməz olaraq asılı vəziyyətdə qalır. Əgər hissəciyin ölçüləri kifayət qədər kiçik ($10^{-4} \div 10^{-5}$ sm tərtibində) olarsa müxtəlif tərəflərdən olan ani zərbələrin sayı fluktuasiya nəticəsində eyni olmadığından tarazlıq pozulur və hissəcik zərbələrin sayı az olan tərəfə hərəkət edir. Molekulların hərəkəti xaosluq və arası kəsilməz olduğundan zərbələrin gücü, sayı, həm də istiqaməti tez-tez dəyişir və nəticədə hissəcik ziqzaqlı (kəsik –kəsik) trayektoriya boyunca hərəkət edir (şəkil 8.3). Bu cür vəziyyət həmişə davam etdiyindən broun hissəciyinin hərəkəti heç zaman sönmür (dayanmır). Qeyd edək ki, bu cür izah broun hərəkətinin yuxarıda sadalanan bütün xüsusiyyətlərini keyfiyyətə başa düşməyə imkan verir.

Maraq üçün qeyd edək ki, broun hissəciyinin hərəkətini keçən əsrin 30-cu illərində ABŞ-da populyar olan puş-boll oyununa bənzətmək olar. Bu oyunda diametri insan boyundan iki dəfə çox olan rezin topu iki müxtəlif komandalar itələyərək hər biri rəqibin qapısından keçirməyə çalışırlar. Oyunçuların itələmə qüvvələri tam tarazlaşmadığından ("fluktuasiya" nəticəsində) top meydanda ziqzaqlı trayektoriya üzrə hərəkət edir. Əgər vertolyotla yuxarıdan (oyunçuların görünmədiyi hündürlükdən) baxsaq topun hərəkətinin broun hissəciyinin hərəkətinə bənzədiyini görürük. Bu bənzətmədə top broun hissəciyininə, oyunçular isə onu əhatə edən molekulara uyğun gəlir.

Broun hərəkətinin analitik nəzəriyyəsi onun kəşfindən (1827) və keyfiyyətə izahından (1874) çox sonra, yəni 1905-

1908- ci illərdə Eynşteyn, Marian Smoluxovski və Pol Lanjeven tərəfindən verilmişdir.

Hər şeydən əvvəl belə bir məsələyə baxaq: broun hissəciyinin ixtiyari istiqamətdə (məs. ox boyunca) t müddətində orta yerdəyişməsini tapaq. Zərrəciyin mühitdəki vahid zamanda yerdəyişmələrinin sayını (yerdəyişmə tezliyini) ν ilə işarə etsək t müddətdəki yerdəyişmələrin sayı $N = \nu t$ olar. Broun hissəciyinin mühitdəki yerdəyişmələri $\Delta r_1, \Delta r_2, \dots, \Delta r_N$ olsun. Bu yerdəyişmə vektorlarının ox boyunca olan proyeksiyalarını, uyğun olaraq, $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_N$ kimi işarə edək. Bu zaman ox oxu boyunca ümumi yerdəyişmə

$$x = \sum_{i=1}^N \Delta x_i. \quad (7.1)$$

Hər tərəfi kvadrata yüksəldək və orta qiymət götürək:

$$\overline{x^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta x_i)^2} + \sum_{i \neq k}^{1, N} \overline{(\Delta x_i)(\Delta x_k)}. \quad (7.2)$$

Yerdəyişmələr statistik asılı olmadıqlarından

$$\overline{(\Delta x_i)(\Delta x_k)} = \overline{(\Delta x_i)} \cdot \overline{(\Delta x_k)} = 0. \quad (7.3)$$

Bunu nəzərə alsaq və hər bir yerdəyişmənin orta qiymətini $\overline{(\Delta x_i)^2} = x_0^2 = \text{const}$ kimi işarə etsək

$$\overline{x^2} = x_0^2 N = x_0^2 \nu t \sim t \quad (7.4)$$

olar; ν - vahid zamandakı yerdəyişmələrin sayıdır. Nəticədə

$$\sqrt{\overline{x^2}} = x_0 \sqrt{N} = x_0 \sqrt{\nu t} \quad (7.5)$$

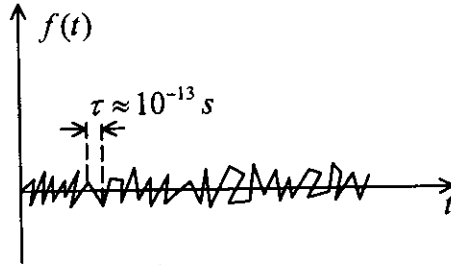
alırıq. Göründüyü kimi, $\sqrt{\overline{x^2}} \sim \sqrt{t}$, yəni t müddətində orta yerdəyişmə zamana yox, onun kvadrat kökünə, \sqrt{t} -yə mütə-

nasibdir. Bu, broun hərəkətinin xüsusiyyətidir və onu göstərir ki, bu hərəkət sadə hərəkət deyil.

Burada sərbəst (xarici təsir qüvvəsi olmadıqda) broun hərəkətinə baxaq və $\overline{x^2}$ - ni hesablamaqla (7.4)-də $x^2 \sim t$ - nin mütənasıblıq əmsalını broun hissəciyinin ölçüləri, mühitin parametri (özlülük əmsalı) və temperaturla əlaqəsini aydınlaşdırmaq. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, broun hissəciyinə onun əhatə edən mühitin molekulları tərəfindən təsadüfi (stoxastik) $f(t)$ qüvvəsi təsir edir (şəkil 8.5).

Mühitin molekulları daim xaotik istilik hərəkətində olduğundan həmin stoxastik $f(t)$ qüvvəsi xarakteristik τ müddəti ilə fluktuasiyaya uğrayır (şəkil 8.5). Bu müddət, molekullar arasındakı məsafənin onların orta istilik hərəkət sürətinə nisbəti $\tau \approx 10^{-8} : 10^5 \approx 10^{-13} s$ tərtibindədir. Bu təsadüfi zərbə nəticəsində broun hissəciyi $v_x = dx/dt$ sürəti ilə ox boyunca hərəkət edir. Lakin bu hərəkəti mühitin müqavimət qüvvəsi söndürməyə çalışır. Müqavimət qüvvəsi broun hissəciyinin hərəkət sürətinin əksinə yönəlir və $v_x = dx/dt$ ilə mütənasıbdır:

$$F = -\frac{1}{u} \frac{dx}{dt}, \quad (7.6)$$



Şəkil 8.5.

burada $u = -v_x/F$ - hissəciyin yürüklüyüdür. Digər tərəfdən məlumdur ki, mühitdə v_x sürəti ilə hərəkət edən cismə mühitin müqavimət qüvvəsi Stoks düsturu ilə verilir. Əgər hissəciyin radiusu r_0 olan kürə şəkildə olduğunu fərz etsək Stoks qüvvəsi

$$F = -6\pi\eta r_0 \frac{dx}{dt} \quad (7.7)$$

şəkildə olar, burada η - hərəkətin baş verdiyi mühitin özlülük əmsəlidir. Axırıncı ifadələrin müqayisəsindən yürüklük üçün

$$u = \frac{1}{6\pi\eta r_0} \quad (7.8)$$

alırıq.

İndi kütləsi m olan broun hissəciyinin hərəkət tənliyini yazma bilirik:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{1}{u} \frac{dx}{dt} + f(t). \quad (7.9)$$

Bu tənliyi $v_x = dx/dt$ üçün yazsaq və orta qiymət götürsək

$$m \overline{\frac{dv_x}{dt}} = -\frac{1}{u} \overline{v_x} + \overline{f(t)} \quad (7.10)$$

olar. Nəzərə alsaq ki, stoxastik qüvvənin orta qiyməti $\overline{f(t)} = 0$, onda v_x üçün tənlik

$$\overline{\frac{dv_x}{dt}} = -\frac{1}{mu} \overline{v_x} \quad (7.11)$$

şəklində yazılar. Bu tənliyi inteqrallasaq

$$v_x(t) = v_x(0)e^{-t/mu} = v_x(0)e^{-t/\tau_0} \quad (7.12)$$

alarıq, burada

$$\tau_0 = mu = \frac{m}{6\pi\eta r_0} \quad (7.13)$$

sürətin relaksasiya müddətidir. Radiusu $r_0 = 10^{-5} sm$, kütləsi $m = 10^{-14} q$ olan küre formalı broun hissəciyinin su mühitindəki ($\eta = 10^{-2} q/sm \cdot s$) hərəkəti halında τ_0 relaksasiya müddəti üçün

$$\tau_0 = \frac{m}{6\pi\eta r_0} \approx 10^{-8} s. \quad (7.14)$$

alarıq. Broun hissəciyinə mühitin molekullarının zərbə $f(t)$ qüvvəsinin xarakterik fluktuasiya zamanı ($\tau \approx 10^{-13} s$) və sürətin relaksasiya müddətinin ($\tau_0 \approx 10^{-8} s$) qiymətlərindən və onların müqayisəsindən aşağıdakı nəticələr çıxır:

1. Broun hissəciyi mühidə relaksasiya etməyə heç macal tapmır, ona görə ki, molekulların onlara vurduğu ardıcıl zərbələr arasındakı müddət τ , relaksasiya müddəti τ_0 -dan yüz min dəfələrlə azdır $\tau \ll \tau_0$.

2. Relaksasiya müddəti τ_0 -nun özü də real müşahidə müddətindən çox-çox kiçik olduğundan broun hissəciyinin hərəkətinin əsil mənzərəsini müşahidə etmək prinsipcə mümkün deyil.

İndi isə $\overline{x^2}$ -ni tapanaq. Bunun üçün (7.9) tənliyinin hər tərəfini x -a vuraq və onu

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{1}{2u} \frac{dx^2}{dt} + xf(t) \quad (7.15)$$

şəklində yazaq. Bu tənliyi ortalayaq və

$$m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = m \overline{v_x^2} = k_0 T ; \quad \overline{xf(t)} = \bar{x} \cdot \overline{f(t)} = 0 \quad (7.16)$$

olduğunu nəzərə alsaq. Onda

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right) - k_0 T = - \frac{1}{2u} \frac{dx^2}{dt} \quad (7.17)$$

alarıq. Bir dəfə inteqrallamaq

$$\frac{dx^2}{dt} = 2uk_0 T + Ce^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (7.18)$$

nəticəsini verir, burada C - inteqrallama sabitidir. Sürətin relaksasiya müddəti çox kiçik $\tau_0 \approx 10^{-8} s$, olduğundan istənilən kiçik müşahidə müddətlərində (7.18)-də ikinci həddi nəzərə almamaq olar:

$$\frac{dx^2}{dt} = 2uk_0 T \quad (7.19)$$

Buradan, $\overline{x^2(0)} = 0$ olduğunu nəzərə alsaq, broun hissəciyinin orta kvadratik yerdəyişməsi üçün son

$$\overline{x^2} = 2uk_0 T t = \frac{k_0 T}{3\pi\eta r_0} t = \frac{Rt}{3\pi\eta r_0 N_A} \quad (7.20)$$

ifadəsini əldə edərik, burada R - qaz sabiti, N_A - Avoqadro ədədidir. Bu nəticə ilk dəfə 1905-ci ildə Eynşteyn tərəfindən alınmışdır.

Bir maraqlı məsələni qeyd edək. Biz mühitin molekullarının broun hissəciyinə vurduğu zərbə (stoxastik) qüvvəsini (7.9) hərəkət tənliyində nəzərə aldıq, sonralar isə

(7.16)-ya əsasən onun orta qiymətini aldıq. İlk baxışda görünür ki, $f(t)$ qüvvəsinin heç bir rolu yoxdur. Bu qüvvənin orta qiyməti sıfır olsa da onun ani qiymətlərinin sıfırdan fərqli olması broun hərəkətinin mövcudluğunun həlledici səbəbidir. Doğrudan da, mühitin molekulları broun hissəciyinə saniyədə $1/\tau \sim 10^{13} s^{-1}$ zərbə endirməklə broun hərəkətini sönməyə qoymur, broun hissəciyinin sürəti relaksasiya etməyə macal tapmır, beləliklə də, (7.6) qüvvəsi daim sıfırdan fərqli olur və (7.9) hərəkət tənliyinin sağ tərəfini təmin edir.

İndi isə u yürüklüklə diffuziya əmsalı D arasında çox vacib münasibəti – *Eynşteyn münasibətini* tapaq. Birölçülü fəzada diffuziya tənliyini yazaq:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2}, \quad (7.21)$$

burada D - diffuziya əmsalı, $n(x,t)$ - diffuziya edən zərrəciklərin x nöqtəsində t - anındakı konsentrasiyasıdır. (7.21) tənliyinin həllinin

$$n(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (8.22)$$

şəklində olduğuna inanmaqdan ötrü sadəcə olaraq (7.22)-ni (7.21) yerinə yazmaq kifayətdir. Bu həll $t=0$ anında $x=0$ müstəvisində toplanmış N sayda zərrəciyin sağ və sol tərəfə yayılmasını təsvir edir. Bütün birölçülü fəzada yayılmış hissəcikləri toplasaq onların tam N sayını verməlidir (normallaşma şərti). Doğrudan da,

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(x,t) dx = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = N. \quad (7.23)$$

Yerdəyişməsinin kvadratının orta qiymətini hesablayaq.

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = 2Dt, \quad (7.24)$$

burada və (7.23) inteqralını hesablayarkən əlavə I-dən istifadə edilmişdir. (7.20) və (7.24) ifadələrinin müqayisəsindən

$$\frac{D}{u} = k_0 T, \quad (7.25)$$

məlum *Eynşteyn münasibətini* alarıq: diffuziya əmsalının yürüklüyə nisbəti yalnız temperaturdan asılıdır. Yürüklüyün (7.8) ifadəsini (7.25)-də nəzərə alsaq

$$D = uk_0 T = \frac{k_0 T}{6\pi\eta r_0} = \frac{RT}{6\pi\eta r_0 N_A} \quad (7.26)$$

kimi yazı bilərik, burada R -universal qaz sabiti, N_A -Avoqadro ədədidir.

Broun hərəkətinin nəzəriyyəsi çərçivəsində Eynşteyn aldığı (7.20) və ya (7.26) münasibətləri Bolsmanın molekulyar-kinetik nəzəriyyəsinin eksperimental olaraq təsdiq edilməsində çox böyük rol oynamışdır. Məsələ ondadır ki, molekulyar-kinetik nəzəriyyənin XIX əsrin ortalarında Klauzius, Maksvell və Bolsman tərəfindən intensiv olaraq inkişaf etdirilməsinə baxmayaraq, onun eksperimental təsdiqi yalnız 1908-ci ildə Perrenin apardığı təcrübələrdən sonra mümkün olmuşdur. Perren (7.20) ifadəsindən və ya (7.26) Eynşteyn münasibətindən istifadə edərək və ölçülə bilən kəmiyyətləri bilərək Bolsman k_0 sabitini, bununlada N_A Avoqadro ədədini təyin etmişdir. N_A məlum olduqda bu və ya digər qazın μ molekulyar çəkisini bilərək $m = \mu/N_A$ nisbətindən molekulun kütləsinin mütləq qiymətini tapmışdır (bu

məsələ haqqında bax §4.3). Beləliklə, Perren molekulu "çəkə" bilmişdir.

Perren eksperimentinə qədər molekulyar-kinetik nəzəriyyə ətrafında güclü mübahisələr getmişdir. Bu nəzəriyyənin doğruluğuna, hətta atomun, molekulun mövcudluğuna şübhə edirdilər. Bolsman öz nəzəriyyəsinin düzgünlüyünə inanırdı və deyirdi ki, nə zamansa eksperimental olaraq onun nəzəriyyəsi təsdiqlənəcək. Doğrudan da, Bolsmanın ölümündən cəmi iki il sonra, 1908-ci ildə Perren təcrübəsi Bolsmanın atomar-molekulyar, kinetik nəzəriyyəsinin düzgünlüyünü isbat etdi. İndi heç kəs bu nəzəriyyənin doğruluğuna şübhə etmir.

Sonda broun hərəkəti ilə bağlı bir məsələni də qeyd edək. Broun hissəciyini hərəkət etdirən onu əhatə edən mühitin molekullarının nizamsız zərbələridir, başqa sözlə hissəcik yaxınlığında maye və ya qazın sıxlığının (lokal təzyiqin) fluktuasiyasıdır. Broun hissəciyinin hərəkəti heç zaman sönmədiyindən belə çıxır ki, həmin hissəcik mühitdən enerjini alır, mühitin müqavimət qüvvəsinə qarşı iş görür. Deməli, broun hissəciyi mikroskopik "daimi mühərrikdir". Bu isə termodinamikanın ikinci qanununa ziddir. Doğrudan da, bu belədir, ona görə ki, termodinamikanın qanunları yalnız fluktuasiyalar dəqiqliyi ilə doğrudur. Broun hərəkəti lokal təzyiqin (sıxlığın) fluktuasiyası nəticəsində yarandığından burada termodinamikanın ikinci qanunu ödənməyə bilər.

IX FƏSİL

KVANT STATİSTİKASI. İDEAL KVANT QAZLARI

Statistik fizikanın öyrəndiyi makroskopik sistemlər iki cür olur: klassik və kvant sistemləri. *Klassik sistemlər* ele sistemlərə deyilir ki, onu təşkil edən zərrəciklərin hərəkəti klassik (Nyuton) hərəkət tənlikləri ilə, sistemin bütövlükdə halı isə Hamilton funksiyası ilə təsvir olunur. Hərəkətin klassik olması üçün, məlum

$$s \gg h \quad (0.1)$$

şərti ödənməlidir, burada h - Plank sabiti, $s = mvL$ - hərəkətin təsiri, m - zərrəciyin kütləsi, v - onun hərəkət sürəti, L - hərəkətin baş verdiyi fəzanın xətti ölçüsüdür. Hərəkətin klassiklik şərtini (bax § 1.2)

$$L \gg \lambda \text{ və ya } L \gg h/\sqrt{mk_0T} \quad (0.2)$$

şəklində də yazmaq olar, burada $\lambda = h/mv$ - zərrəciyin de-Broyl dalğasının uzunluğu, $mv^2 \approx k_0T$, k_0 - Bolsman sabitidir. Yuxarıda göstərilən şərtlər ödənilmədikdə zərrəciklərin hərəkəti Şredinger tənliyi ilə təsvir olunur, hərəkət kvantlanır, yəni onun enerji spektri diskret olur. Bu cür zərrəciklərdən təşkil olunmuş sistemlərə *kvant sistemləri* deyilir.

Bundan əvvəlki fəsillərdə biz Gibbsin kanonik paylanmaları əsasında bir çox sistemlərin həm klassik, həm də kvant hallarına baxdıq və uyğun olaraq sistemin termodinamik xassələrinin *klassik* və ya *kvant nəzəriyyələrini* qurduq. Məsələn, ikiatomlu ideal qazların və bərk cisimlərin istilik tutumlarının klassik və kvant nəzəriyyələri bu qəbildəndir. Vurğulayaq ki, hər iki halda statistika *klassik statistikadır*. Yalnız fərq ondan ibarətdir ki, bir halda statistik inteqralın, digər halda isə statistik cəmin hesablanması tələb olunurdu.

Bu fəsil kvant statistikasına (Fermi-Dirak və Boze-Eynşteyn paylanma funksiyaları) və kvant qazlarının termodinamik xassələrinin nəzəriyyəsinə həsr olunmuşdur. Kvant statistikasını nədir?

Bu suala cavab vermək üçün belə bir məsələyə baxaq. Fərz edək ki, V həcmli qabda kütlələri və spini eyni olan N sayda zərrəcik var. Məsələn, V həcmli metalda sərbəst elektron qazı, qapalı qabda foton qazı və s.

Belə sistemlərə kvant mexanikasında məlum olan *seçilməzlik prinsipi* (bax § 9.2) tətbiq edə bilərik. Seçilməzlik prinsipini nəzərə almaqla yaranan statistika *kvant statistikasını* adlanır. Statistikanın klassik və ya kvant olması sistemi təşkil edən eyni tip zərrəciyin m kütləsi, onların n konsentrasiyası və T temperaturu ilə təyin olunur (bax § 9.1). *Statistikanın klassik olması üçün sistemdə zərrəciklər arasındakı orta məsafə d , zərrəciyin de-Broyl dalğasının λ uzunluğundan çox-çox böyük olmalıdır* (bax § 9.1):

$$d \gg \lambda \text{ və ya } n^{-1/3} \gg h / \sqrt{2mk_0T}, \quad (0.3)$$

burada n -zərrəciklərin konsentrasiyasıdır.

Qeyd edək ki, kvant nəzəriyyəsi (kvant sistemlərinin nəzəriyyəsi) ilə kvant statistikasını qarışdırmaq olmaz. Klassikliyin (0.2) və (0.3) şərtlərinin müqayisəsindən görünür ki,

hərəketin klassiklik şərti (0.2) ödəndiyi halda, statistikanın klassiklik şərti (0.3) pozula bilər, ona görəki $L \gg d$. *Deməli, zərrəciklərin hərəketi klassik olduğu halda da statistika kvant ola bilər.*

Kvant statistikasını həm klassik, həm də kvant sistemlərinə tətbiq oluna bilər. Kvant statistikasını daha ümumdür; (0.3) şərti ödənilən xüsusi halda kvant statistikasının nəticələri klassik statistikanın nəticələrinə keçir.

Kvant statistikasının şərhinə keçməzdən əvvəl klassik statistikanın əsasını təşkil edən Bolsman paylanmasını çıxaraq və klassik statistikanın çətinliklərini araşdıraraq.

§ 9.1. Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri

İdeal qaz molekullarının sürətlərə görə paylanmasını ilk dəfə 1859-cu ildə məşhur ingilis fiziki Maksvell müəyyən etmişdir. 1871-ci ildə dahi avstraliyalı fizik Bolsman, Maksvell paylanmasını xarici sahə, məsələn, yerin qravitasiya (cazibə) sahəsi olduğu hal üçün ümumiləşdirilmişdir (bax §4.2). Nəticədə məşhur barometrik düstur alınmışdır, hansındanki 1908-ci ildə Perren istifadə edərək Bolsman sabitini və Avoqadro ədədini təyin etmiş, bununla da molekulun kütləsinin mütləq qiymətini tapmışdır, necə deyirlər molekul "çəkmişdir" (bax § 4.3)

Adı çəkilən paylanma funksiyaları klassik sistemlər üçün tapılmışdır, yəni o hal üçün ki molekulun enerjisi onun impulsu və koordinatları ilə təyin olunur, yəni molekulun tam enerjisi kinetik və potensial enerjilərinin cəmi kimi ifadə olunur. Burada biz fərz edək ki, ideal qazı təşkil edən hər bir molekulun halı, eyni zamanda enerjisi, kvant ədədlərinin verilməsi ilə təyin olunur, lakin sistemdə seçilməzlik prinsipi

ilə əlaqədar olan mübadilə qarşılıqlı təsir yoxdur, yəni statistika klassik statistikadır.

Məsələnin qoyuluşu belədir: tutaq ki, V həcmində N sayda zərrəcik (molekul) var. Hər bir zərrəciyin halını təyin edən kvant ədədlərinin toplusu k , enerjisi ε_k , həmin halda olan zərrəciklərin sayı n_k olsun. Tələb olunur ki, k -halındakı zərrəciklərin \bar{n}_k orta sayını tapan. Yada salaq ki, kvant mübadilə qarşılıqlı təsirinin olmaması üçün qaz çox seyrək, yəni

$$\bar{n}_k \ll 1 \quad (1.1)$$

olmalıdır. Qoyulan məsələni həll etməkdə ötrü açıq sistemlər üçün Qibbsin böyük kanonik paylanmasından istifadə edərək. Enerjisi ε_k olan k kvant halındakı molekulları alt (açıq) sistem kimi, yerdə qalan hissəni isə termostat kimi qəbul etsək Qibbsin böyük kanonik paylanmasını

$$W_{n_k} = e^{-\frac{\Omega_k + \mu n_k - \varepsilon_k n_k}{k_0 T}} \quad (1.2)$$

şəklində yazı bilərik, burada Ω_k -baxılan altsistem üçün böyük termodinamik potensial, W_{n_k} kvant ədədi k olan halında n_k sayda molekulun olma ehtimalıdır. Onda k halının boş olma ehtimalı $W_0 = \exp(\Omega_k / k_0 T) \approx 1$ olar, ona görə ki, (1.1) şərtinə görə qaz çox seyrəkdir və kvant hallarının sayı molekulların sayından həddindən artıq çoxdur. Aydındır ki, k halında bir molekulun olması ehtimalı

$$W_1 = e^{-\frac{\Omega_k + (\mu - \varepsilon_k)}{k_0 T}} \approx e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \ll 1 \quad (1.3)$$

olmalıdır, burada $\exp(\Omega_k / k_0 T) = 1$ olduğu nəzərə alınmışdır.

§9.1] Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri

Məlumdur ki, (1.2) paylanmasına daxil olan Ω_k , normallaşma

$\sum_{n_k} W_{n_k} = 1$ şərtindən təyin olunur. Beləliklə,

$$\Omega_k = -k_0 T \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k)n_k}{k_0 T}} \quad (1.4)$$

olar. (1.3) şərtini nəzərə alaraq (1.4) cəmində yalnız iki həddi ($n_k = 0; 1$) saxlasaq

$$\Omega_k = -k_0 T \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \right) \quad (1.5)$$

alar. İndi isə nəzərə alaq ki, loqarifm altında olan hədd vahiddən çox kiçikdir, odur ki, $\ln(1+x) \approx x$ -dən istifadə edə bilərik. Onda

$$\Omega_k = -k_0 T \cdot e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \quad (1.6)$$

olar. Nəticədə k halındakı zərrəciklərin orta sayı üçün

$$\bar{n}_k = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_T = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \quad (1.7)$$

alar. q.

Bundan sonra k halındakı zərrəciklərin orta sayını $\bar{n}_k \equiv f_k$ kimi işarə edəcəyik:

$$f_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \quad (1.8)$$

Klassik statistikadakı bu paylanma funksiyası *Bolsman paylanması* adlanır. Bu paylanmaya tabe olan qaza isə *klassik ideal qaz* və ya *Bolsman qazı* deyilir.

Tam sistemin böyük termodinamik potensialı

$$\Omega_{kl} = \sum_k \Omega_k = -k_0 T \sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \quad (1.9)$$

olar. Termodinamik potensialın açıq şeklini tapmaqdan ötrü enerjinin dalğa vektörü k -dan asılılığını bilmək lazımdır. Sadəlik üçün sərbəst zərrəciyin enerjisini

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.10)$$

şəklində götürək, burada m -zərrəciyin kütləsidir.

Kvaziklassik halda k -ya görə cəmdən, (1.2.23) və (VII.3.32)-yə uyğun olaraq, inteqrala keçmək üçün

$$\sum_k \varphi(k) \Rightarrow \frac{Vg_0}{(2\pi)^3} \int \varphi(k) dk \quad (1.11)$$

qaydasından istifadə edək; $\varphi(k)$ - ixtiyari hamar funksiya, $g_0 = 2s + 1$ spinə görə cırlaşmanı göstərir, s - spin kvant ədədidir. Onda

$$\Omega_{kl} = -\frac{k_0 T V g_0}{(2\pi)^3} \int e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} dk \quad (1.12)$$

olar. Enerjinin yalnız dalğa vektorunun ədədi qiymətindən (dalğa ədədindən) asılı olduğunu, yəni izoenergetik səthin sferik simmetrik olduğunu nəzərə alsaq (1.12)-də k fəzasında sferik koordinat sisteminə keçə bilərik: $dk = k^2 dk \sin \theta d\theta d\varphi$ və bucaqlara görə inteqralın 4π olduğunu görürük. Nəticədə

$$\Omega_{kl} = -\frac{k_0 T V g_0}{2\pi^2} \int e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} k^2 dk \quad (1.13)$$

alarıq. Burada dk -ya görə inteqraldan, (1.10)-a əsasən, $d\varepsilon$ -na görə inteqrala keçə bilərik:

§9.1] Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri

$$\Omega_{kl} = -\frac{k_0 TV (2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} g_0 e^{\frac{\mu}{k_0 T}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{k_0 T}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (1.14)$$

burada

$$k^2 dk = \frac{(2m)^{3/2}}{2\hbar^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (1.15)$$

olduğu nəzərə alınmışdır.

Adsız integrallama $x = \varepsilon/k_0 T$ dəyişəninə keçsək və əlavə I -dən istifadə etsək

$$\Omega_{kl} = -\frac{g_0 V (k_0 T)^{5/2} (2m)^{3/2}}{8\pi^{3/2} \hbar^3} e^{\frac{\mu}{k_0 T}} \quad (1.16)$$

olar. Buradan sistemdəki zərrəciklərin tam sayı N -i və təzyiqlik P -ni tapa bilərik (bax III.1.19):

$$\begin{cases} P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = \frac{g_0 (k_0 T)^{5/2} (2m)^{3/2}}{8\pi^{3/2} \hbar^3} e^{\mu/k_0 T}, \\ N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V, T} = \frac{g_0 V (2m k_0 T)^{3/2}}{8\pi^{3/2} \hbar^3} e^{\mu/k_0 T}. \end{cases} \quad (1.17)$$

Bu iki tənliyin birgə həlli (μ -nu aradan çıxarsaq) klassik ideal qazın hal tənliyini $P = k_0 NT/V$ -ni verir.

Statistikanın klassiklik $\bar{n}_k \equiv f_k \ll 1$ şərtini (1.8)-dən istifadə edərək

$$e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \ll 1 \quad (1.18)$$

şəklində yaza bilərik. Bu şərtin enerjinin bütün qiymətləri üçün, o cümlədən $\varepsilon_k = 0$ qiyməti üçün də ödənməsindən ötrü kimyəvi potensial

$$e^{\frac{\mu}{k_0 T}} \ll 1 \quad (1.19)$$

bərabərsizliyini ödəməlidir. Statistikanın (1.19) klassiklik şərtinin açıq şəklini tapmaqdan ötrü (1.17)-dən kimyəvi potensialı təyin edək. Onda (1.19) klassiklik şərti

$$A_0 \equiv e^{\frac{\mu}{k_0 T}} = \frac{N}{V g_0} \frac{(2\pi\hbar^2)^{3/2}}{(mk_0 T)^{3/2}} = \left(\frac{\lambda}{d}\right)^3 \ll 1, \quad (1.20)$$

şəklinə düşər. Burada $d = (N/V)^{-1/3} = n^{-1/3}$ molekullar arasındakı orta məsafə, $\lambda = h/(2mk_0 T)^{1/2}$ - de-Broyl dalğasının uzunluğudur. Görünür ki, bu klassiklik şərti IX fəslin giriş hissəsində gətirdiyimiz (0.3) şərtinin ($d \gg \lambda$ və ya $n^{-1/3} \gg \lambda$) eynidir.

Kimyəvi potensialı (1.20) şərtini ödəyən qaz *klassik ideal qaz*, *Bolsman qazı* və ya *cırlaşmamış qaz* adlanır. Göründüyü kimi, (1.20) şərtinin ödənməsindən ötrü $(-\mu/k_0 T) \gg 1$, yəni kimyəvi potensial mənfi böyük kəmiyyət olmalıdır. Bu şərtin ödənməsi üçün isə konsentrasiya $n = N/V$ kiçik, zərrəciyin kütləsi m böyük və temperatur T yüksək olmalıdır.

İndi isə (1.8) Bolsman paylanmasıdan istifadə edərək orta enerjini tapaq. Bundan ötrü

$$\bar{E} = \sum_k \varepsilon_k f_k = \sum_k \varepsilon_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_0 T}} \quad (1.21)$$

cəmini hesablayaq. Cəmdən inteqrala keçmək üçün (1.11) və (1.15) -dən istifadə edək və alınan nəticəni (1.17) ilə müqayisə edək. Nəticədə enerji E ilə təzyiq P arasında çox sadə münasibət olduğunu görürük:

§9.1] Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri

$$P = \frac{2 E}{3 V}. \quad (1.22)$$

Kimyəvi potensial μ üçün (1.20) ifadəsindən istifadə etsək ideal klassik qazın orta enerjisinin məlum

$$E = \frac{3}{2} k_0 T N \quad (1.23)$$

düsturunu alırıq. Buradan görünür ki, ideal qazda sərbəst zərrəciyin hər sərbəstlik dərəcəsinə

$$\frac{E}{3N} = \frac{1}{2} k_0 T \quad (1.24)$$

qədər enerji düşür.

Klassik ideal qazın entropiyasını

$$S_H(V, T, \mu) = - \left(\frac{\partial \Omega_H(V, T, \mu)}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (1.25)$$

münasibətindən və (1.16)-dan istifadə edərək tapmaq olar.

Nəticədə

$$S_H(V, T, \mu) = \frac{5}{2} k_0 g_0 V (2mk_0 T)^{3/2} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{\mu}{k_0 T} \right) e^{\mu/k_0 T} \quad (1.26)$$

alırıq. Əgər kimyəvi potensialın (1.20) ifadəsini (1.26)-da yerinə yazsaq, entropiya V, T, N dəyişənlərində

$$S_H(V, T, N) = \frac{5}{2} k_0 N - k_0 N \ln \left[\frac{N}{V g_0} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0 T} \right)^{3/2} \right] \quad (1.27)$$

şəklinə düşər (V.1.10 ifadəsi ilə müqayisə edin). Buradan izoxorik istilik tutumu $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ üçün məlum

$C_V = \frac{3}{2}k_0N$ ifadəsini əldə edirik.

Göstərmək olar ki, bütün atomar və molekulyar ideal qazlar (1.20) klassiklik şərtini ödəyir: $N/V \approx 10^{19} \text{ sm}^{-3}$, $m \approx 10^{-24} q$, $T = 300 \text{ K}$ götürsək (1.20)-dən $\exp(\mu/k_0T) \approx \approx 10^{-4} \ll 1$ alırıq. Deməli, adi atomar və molekulyar ideal qazlara Bolsman statistikasının (paylanması) tətbiq etmək olar. Bu zaman alınan nəzəri nəticələr məlum eksperimentləri çox yaxşı izah edir.

Lakin elə qazlar var ki, Bolsman paylanmasını onlara tətbiq etdikdə təcrübə ilə nəzəriyyə arasında ziddiyyətlər alınır, başqa sözlə desək klassik statistika prinsiplərlə qarşılaşır. Əsasən belə ziddiyyətlər Bolsman statistikasını metal daxilindəki keçirici sərbəst elektron qazına və foton qazına tətbiq edərkən meydana çıxır.

Həmin çətinlikləri yada salaq.

1. *Sərbəst elektron qazının istilik tutumu ilə əlaqədar olan çətinlik.*

Elektrik və istilikkeçiriciliklərini izah etmək üçün qəbul olunmuş modelə görə keçirici metal ionların əmələ gətirdiyi kristallik qəfəsdən və qəfəs daxilindəki sərbəst hərəkət edən və hər dəqiq bir qəfəslə qarşılıqlı təsirdə olan elektronlardan (elektron qazından) ibarətdir. Bu model əsasında qurulmuş Drude nəzəriyyəsi metallar üçün Videman–Frans qanununu və xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığını gözəl izah edirdi. Lakin həmin modelə Bolsman statistikasını tətbiq edərək metalların istilik tutumunu hesablayarkən təcrübə ilə uyğunlaşmayan nəticələr alınır. Doğrudan da, bu modelə görə metalın enerjisi kristal qəfəsin rəqsi hərəkət enerjisi və sərbəst elektronların irəliləmə hərəkət enerjilərinin cəminə bərabərdir:

$$E_{met} = E_{qəf} + E_{el}, \quad (1.28)$$

uyğun olaraq istilik tutumu

$$C_V^{met} = C_V^{qəf} + C_V^{el}. \quad (1.29)$$

Sadəlik üçün birvalentli metala baxaq. Qəfəsdə ionların və uyğun olaraq sərbəst elektronların sayı N olsun.

Məlumdur ki, Debay temperaturundan yüksək ($T \gg \theta$) temperaturlarda kristallik qəfəsin düyünlərindəki ionların rəqsi hərəkəti klassik hərəkətdir (bax fəsil 7) və qəfəsin orta enerjisi $E_{qəf} = 3k_0NT$. Həmin yüksək temperaturlar oblastında elektronların sərbəst irəliləmə hərəkət enerjisini hesablayarkən Bolsman paylanmasını tətbiq etsək və nəzərə alsaq ki, hər bir irəliləmə sərbəstlik dərəcəsinə $k_0T/2$ qədər enerji düşür [bax (1.24)], onda $E_{el} = \frac{3}{2}k_0NT$ olar. Beləliklə, metalın tam hərəkət enerjisi

$$E_{met} = 3k_0NT + \frac{3}{2}k_0NT = \frac{9}{2}k_0TN \quad (1.30)$$

və istilik tutumu

$$C_V^{met} = \frac{9}{2}k_0N = \frac{9}{2}R = 9 \text{ kal} / \text{mol} \cdot \text{K} \quad (1.31)$$

olar. Təcrübə isə göstərir ki, metalların yüksək temperaturlardakı istilik tutumu $C_V^{met} = 3R \approx 6 \text{ kal} / \text{mol} \cdot \text{K}$, yəni dielektrlərdə olduğu qədərdir. Belə çıxır ki, istilik tutumunun formalaşmasında metallardakı elektron qazının heç bir rolu yoxdur. Nə üçün? Bu sualın cavabını § 9.9- da tapa bilərsiniz.

2. *Klassik statistikanın ikinci çətinliyi Pauli paramaqnetizmi, yəni elektron qazının metalın maqnit xassələrinin*

formalaşmasındaki rolu ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, sərbəst elektron spini ($s = 1/2$) ilə əlaqədar, Bor maqnetonuna bərabər $\mu_B = e\hbar/2mc = 0,93 \cdot 10^{-20} \text{ erg}/Qs$ məxsusi maqnit momentinə malikdir. Ona görə də xarici H maqnit sahəsinə salındıqda sərbəst elektronların hesabına metalda paramaqnit xassəsi yaranmalıdır. Əgər elektronların məxsusi maqnit momentlərinin sahə boyunca düzülüşü nəticəsində paramaqnetizmin yaranma prosesinə klassik statistikanı tətbiq etsək və (V.6.14) ifadəsində maqnit momenti əvəzində $\mu = \mu_B = e\hbar/2mc = 0,93 \cdot 10^{-20} \text{ erg}/Qs$ yazsaq, metalın paramaqnit nüfuzluluğu

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{n\mu_B^2}{k_0T} \approx 10^{-4} \text{ erg}/Qs^2 \text{ sm}^3 \quad (1.32)$$

alırıq, burada $T = 300K$, $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ sm}^{-3}$ qiymətləri götürülmüşdür. Lakin təcrübədə χ üçün iki tərtib kiçik qiymət alınmışdır. Eyni zamanda χ -nin temperaturdan çox zəif asılı olduğu, demək olar ki, heç asılı olmadığı müəyyən edilmişdir.

Klassik statistikanın elektron qazına tətbiqinə əsaslanan nəzəriyyə ilə eksperimental nəticələr arasında olan bu ziddiyyətlərin səbəbi görəsən nədir? Metalların elektron nəzəriyyəsinin əsaslandığı model sınaqlardan keçmiş modeldir, ona görə də ondan imtina etmək olmaz. Bəlkə sərbəst elektronun enerjisinin kvantlanması nəzərə almaq lazımdır? Bu suala da cavab vermək üçün ölçüyə görə kvantlanmış spektrdə iki qonşu səviyyə arasındakı enerji fərqi $\Delta\varepsilon = \pi^2\hbar^2/2mL$ ilə istilik enerjisi k_0T -ni müqayisə edək (bax. §1.2). Aydınır ki, spektrin diskretliyi yalnız $T < \Delta\varepsilon/k_0$ temperaturlarında nəzərə alınmalıdır. Sərbəst elektronun kütləsini $m = 9,1 \cdot 10^{-28} q$, metal

§9.1] Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri

nümunənin xətti ölçüsünü $L = 10^{-1} \text{ sm}$ qəbul etsək $T < 10^{-8} \text{ K}$ alarıq. Deməli, otaq temperaturlarında enerjinin ölçüyə görə kvantlanması heç bir əhəmiyyəti yoxdur.

İndi qaldı metallardakı elektron qazının klassik qaz olub olmamasını aydınlaşdırmaq. Bunun üçün qazın (1.20) klassik qaz olması şərtini (kriteriyasını) yoxlamaq lazımdır. Elektronların konsentrasiyasını $n = 6 \cdot 10^{22} \text{ sm}^{-3}$, temperaturu $T = 300 \text{ K}$ götürsək, (1.20)-dən $\exp(\mu/k_0 T) \approx 10^2$ alarıq. Beləliklə, aydın olur ki, hətta otaq temperaturlarında belə elektron qazı molekulyar qazdan fərqli olaraq klassiklik $\exp(\mu/k_0 T) \ll 1$ şərtini ödəmir. Deməli, metallardakı sərbəst elektron qazı klassik qaz deyil, ona görə də Bolsman statistikasını ona tətbiq etmək olmaz və yuxarıda göstərilən ziddiyyətlərin səbəbi səhvən elektron qazına Bolsman paylanmasının tətbiq edilməsidir.

Elmdə yaranmış bu vəziyyət XX əsrin iyirminci illərində yeni statistikanın yaranmasına gətirdi. Həmin dövrlərdə kvant mexanikası yarandı və eyni zərəciklərdən ibarət sistem üçün kvant mexanikasında mövcud olan seçilməzlik prinsipini nəzərə alan yeni statistika – kvant statistikasını (Fermi – Dirak statistikasını) meydana çıxırdı (bax §9.3). Bu statistika əsasında 1927-ci ildə Pauli elektron paramaqnetizmi, 1928-ci ildə isə Zommerfeld elektron qazının istilik tutumu ilə əlaqədar çətinliyi aradan qaldırdılar, yəni izah etdilər. Onlar göstərdilər ki, metallardakı elektron qazı adi Bolsman qazı deyil, statistik cırlaşmış kvant qazıdır (§9.9 və §9.10).

3. Klassik statistikanın (Bolsman paylanmasının) foton qazına tətbiqi ilə əlaqədar çətinlik. Məlumdur ki, kvant fizikasının meydana çıxmasında qara cismin şüalanmasının tədqiqi mühüm rol oynamışdır. Bu barədə zəngin təcrübi faktlar toplanmış və eksperimental qanunauyğunluqlar aşkar edilmişdir: Vin, Reley-Cins və Stefan-Bolsman qanunları bu

qəbıldəndir. Həmin təcürbi qanunları ilk dəfə 1900-cü ildə izah edən məşhur alman fiziki Maks Plank olmuşdur. Əslində kvant fizikasının inkişafı Plankın şualanma haqqındakı hipotezi ilə həmin ildən başlamışdır. Maks Plank fərziyyə irəli sürmüşdür ki, qapalı qabın daxilindəki boşluğa qabın divarlarındakı atom ossilyatorları tərəfindən elektromaqnit enerjisi *kvantlarla* (porsiyalarla) şualandırılır. Ossilyatorun orta enerjisini bilərək Maks Plank mütləq qara cismin şualanma enerjisinin spektral sıxlığı üçün özünün məşhur

$$\rho(\omega, T) = \frac{dE(\omega, T)}{Vd\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (1.33)$$

düsturunu almışdır, burada $E(\omega, T)$ həcmi V olan qab daxilindəki şualanmanın tam enerjisi, ω -şualanma tezliyidir, T -qabın divarlarının temperaturudur.

Plankın yeni fərziyyəsi və (1.33) düsturu qara cismin şualanmasının bütün təcürbi qanunauyğunluqlarını müvəffəqiyyətlə izah etdi: Plank düsturundan, xüsusi hallarda, Reley-Cins və Vin qanunları alındı.

1905-ci ildə Eynşteyn belə bir hipotez irəli sürmüşdür: işıq (elektromaqnit sahəsi) hissəciklərdən – *fotonlardan* ibarətdir, belə ki, bir fotonun enerjisi ε və impulsun qiyməti p aşağıdakı kimi təyin edilir:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \hbar\omega, \\ p &= \hbar\omega/c, \end{aligned} \quad (1.34)$$

burada $\hbar = h/2\pi$; h - Plank sabiti, ω və c -ışığın tezliyi və sürətidir.

Onda belə çıxır ki, qab daxilindəki boşluğu dolduran elektromaqnit sahəsinə müxtəlif enerji və impulsa (tezliyə) malik fotonlardan ibarət ideal qaz –*foton qazı* kimi baxmaq

§9.1] Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri

olar. Belə olduqda belə bir təbii fikir ortaya çıxır: həmin qaza məlum Bolsman paylanmasını tətbiq etməklə $d\omega$ tezlik intervalına düşən fotonların enerjisini hesablamaq, bununla da (1.3) Plank düsturunu statistik olaraq çıxarmaq olar. Lakin bu ideya həyata keçirilərsə, nəticədə Plank düsturu yox, Vin qanunu alınar. Doğrudan da, Bolsmana görə, tezliyin $d\omega$ intervalına düşən fotonların sayı

$$dN(\omega) = \text{const} \cdot e^{-\epsilon/k_0T} p^2 dp = \text{const} \cdot e^{-h\omega/k_0T} \omega^2 d\omega, \quad (1.35)$$

uyğun olaraq, həmin intervala düşən fotonların enerjisi

$$dE(\omega) = \hbar\omega dN(\omega) = \text{const} \cdot e^{-h\omega/k_0T} \omega^2 d\omega \quad (1.36)$$

olar. Enerjinin spektral sıxlığı üçün isə

$$\rho(\omega) = \frac{dE(\omega)}{d\omega} = \text{const} \cdot e^{-h\omega/k_0T} \omega^2 \quad (1.37)$$

alırıq. Alınan bu ifadə Plank düsturu deyil, onun xüsusi halı olan Vin qanunudur. Buradan belə çıxır ki, foton qazına (1.8) Bolsman paylanması tətbiq edilə bilməz, yəni foton qazı adı Bolsman qazı deyil.

Foton qazı ilə bağlı bu çətinliyi 1924-cü ildə hindistanlı fizik *Şatendranat Boze fotonlar üçün yaratdığı yeni statistika* əsasında aradan qaldırdı. Bir az sonra Boze statistikasını Eynşteyn sükunət kütlələri sıfırdan fərqli zərrəciklərdən ibarət qaz üçün ümumiləşdirdi. Ona görə də, Bozenin 1924-cü ildə yaratdığı statistika *Boze – Eynşteyn (bax §9.3) statistikas*ı adlanır.

§ 9.2. Seçilməzlik prinsipi. Fermionlar və bozonlar

Bundan əvvəlki paraqrafda qeyd etdik ki, klassik statistikanın metallardakı sərbəst elektron və foton qazlarına tətbiqi ilə əlaqədar çətinlikləri yalnız kvant statistikasını yarandıqdan sonra aradan qaldırıldı. Kvant statistikasının mahiyyətini təşkil edən Fermi – Dirak və Boze – Eynşteyn paylanma funksiyalarının şərhinə keçməzdən əvvəl onların əsasında duran və kvant mexanikasıdan məlum olan *seçilməzlik prinsipini* yada salaq.

Bütün fiziki parametrləri (kütləsi, elektrik yükü, spini və s.) eyni olan N -sayda zərrəciklərdən ibarət sistemə baxaq.

Klassik mexanikaya görə sistemdə zərrəciklər eyni olsa da onları bir-birindən fərqləndirmək olur. Belə ki, zərrəcikləri başlanğıc halda nömrələsək və sonrakı anlarda onların hərəkətini trayektoriya boyunca izləsək (Hamilton tənliyini həll etsək) hansı nömrəli zərrəciyin fəzanın hansı nöqtəsində olacağını dəqiq demək olar. Yəni, klassik mexanikada sistemdəki hər bir zərrəciyin xarakteristikaları eyni olmasına baxmayaraq, onlar öz fərdiliyini itirmir və biri digərindən seçilir.

Kvant mexanikasında isə qeyri-müəyyənlik prinsipinə əsasən trayektoriya anlayışı ola bilməz, ona görə də başlanğıcda zərrəciklərin vəziyyətləri məlum olsa da sonrakı anlarda onların vəziyyətləri tamamilə qeyri – müəyyən qalır, yəni başlanğıcda onları nömrələsək, sonrakı anlarda fəzanın verilmiş nöqtəsində hansı nömrəli zərrəciyin müşahidə olunacağı haqqında heç nə deyə bilmərik. Deməli, kvant mexanikasında, klassik mexanikadan fərqli olaraq, eyni zərrəcikdən ibarət sistemdə zərrəcik, sistemin halının dəyişməsi zamanı öz fərdiliyini saxlamır və onlar bir-birindən seçilmir. Ona görə də kvant mexanikasında eyni zərrəcikdən ibarət sistemin yalnız bütövlükdə halı haqqında danışmaq olar, ayrı-ayrı zərrəciyin halı haqqında danışmaq olmaz. Bunu nümayiş etdirməkdən

ötrü baxılan sistemin Hamilton operatorunu yazaq. Fərz edək ki, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan N sayda eyni zərrəcikdən ibarət sistem zamandan asılı olmayan xarici potensial sahəsindədir. Onda belə stasionar $(\partial \hat{\mathcal{H}}/\partial t = 0)$ hal üçün Hamilton operatoru

$$\hat{\mathcal{H}}(1,2,\dots,N) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + W(i) \right] + \sum_{i \neq k \neq 1}^N U(i,k) \quad (2.1)$$

şəklində olar. Burada i və ya k sistemdə uyğun nömrəli zərrəciyin, spin də daxil olmaqla, bütün koordinatlarının məcmuunu göstərir, məsələn $(i) \Rightarrow (x_i, y_i, z_i, s_i)$; $W(i)$ -nömrəsi i olan zərrəciyin zamandan asılı olmayan xarici sahədəki potensial enerjisi, $U(i,k)$ - zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi, m - zərrəciyin kütləsidir.

Qarşılıqlı təsir enerjisi yalnız zərrəciklərin arasındakı məsafədən asılı olduğu fərz edildiyindən $U(i,k) = U(k,i)$ olar. Bunu nəzərə alsaq, (2.1)-dən görünür ki, sistemdə zərrəciklərin yerlərini qarşılıqlı dəyişdikdə ($i \leftrightarrow k$) Hamilton operatoru dəyişmir, çünki belə yerdəyişmə (2.1) cəmində hədlərin yerlərinin dəyişməsi deməkdir. Beləliklə, Hamilton operatorunun

$$\hat{\mathcal{H}}(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = \hat{\mathcal{H}}(1,2,\dots,k,\dots,i,\dots,N) \quad (2.2)$$

xassəsi sistemdəki zərrəciklərin hamısının eyni olması şərtidir. Doğrudan da, əgər N zərrəcikdən heç olmasa biri yerdə qalanlardan fərqlənsə, həmin zərrəciyin ixtiyari digəri ilə yerdəyişməsi üçün (2.2) şərti ödənməz.

İndi isə sistemdə zərrəciklərin qarşılıqlı yerdəyişmə operatoru anlayışını daxil edək və onu \hat{P}_{ik} ilə işarə edək. Bu elə bir operatorudur ki, onun təsiri nəticəsində sistemdə i və k

nömrəli zərrəciklər yerini dəyişirlər, yeni sistemin dalğa funksiyasında (i) və (k) koordinatları qarşılıqlı olaraq yerlərini dəyişirlər:

$$\hat{P}_{ik} \Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = \Psi(1,2,\dots,k,\dots,i,\dots,N) \quad (2.3)$$

və ya qısaca olaraq

$$\hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = \Psi(k, i). \quad (2.4)$$

Hamiltonianın (2.2) xassəsindən və yerdəyişmə operatorunun (2.3) tərifindən görünür ki, $\hat{\mathcal{H}}$ və \hat{P}_{ik} kommutasiya edirlər:

$$\hat{P}_{ik} \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_{ik} = 0. \quad (2.5)$$

Qeyd edək ki, bu kommutasiya, Hamilton operatorunun (2.2) xassəsi kimi, sistemdəki zərrəciklərin eyniliyinin riyazi ifadəsidir.

Sistemin dalğa funksiyası $\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) \equiv \Psi(i, k)$ stasionar Şredinger

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi(i, k) = E \Psi(i, k) \quad (2.6)$$

tənliyini ödəyir, burada E - sistemin tam enerjisidir.

Bu tənliyin hər tərəfinə \hat{P}_{ik} operatoru ilə təsir etsək

$$\hat{P}_{ik} \hat{\mathcal{H}} \Psi(i, k) = E \hat{P}_{ik} \Psi(i, k) \quad (2.7)$$

alırıq. Hamilton və yerdəyişmə operatorlarının kommutativlik (2.5) xassəsini nəzərə alsaq (2.7)

$$\hat{\mathcal{H}} (\hat{P}_{ik} \Psi(i, k)) = E (\hat{P}_{ik} \Psi(i, k)) \quad (2.8)$$

şəklinə düşür. Buradan görünür ki, $\Psi(i, k)$ kimi

$$\Psi^{(1)}(i, k) = \hat{P}_{ik} \Psi(i, k) = \Psi(1, 2, \dots, k, \dots, i, \dots, N) \quad (2.9)$$

funksiyası da Şredinger tənliyini ödəyir, başqa sözlə $\Psi^{(1)}(i, k)$ funksiyası da sistemin halını xarakterizə edən dalğa funksiyasıdır. Göründüyü kimi, $\Psi^{(1)}$ və Ψ funksiyaları bir-birindən onunla fərqlənirlər ki, $\Psi^{(1)}$ halında Ψ halına nisbətən i və k nömrəli zərrəciklər yerlərini dəyişmişlər. Yerdəyişmə (mübadilə) prosesini davam etdirsək $\Psi^{(2)}, \Psi^{(3)} \dots, N!$ sayda dalğa funksiyaları alarıq. Aydın ki, bu funksiyaların hər biri tam enerjisi E olan halın dalğa funksiyasıdır. Beləliklə, eyni zərrəciklərdən ibarət sistemin enerjisinin bir, E qiymətinə $N!$ sayda dalğa funksiyası ($N!$ sayda kvant halı) uyğun gəlir. Bu *mübadilə cırlaşması* adlanır.

Deməli, kvant mexanikasına görə eyni zərrəciklərdən ibarət sistemdə ayrı-ayrı zərrəcik öz fərdiliyini saxlamır, yəni onların fəzanın hansı nöqtəsində olmasından asılı olmayaraq sistem eyni halda olur. Başqa sözlə, eyni zərrəciklərin halları haqqında deyil, sistemin bütövlükdə halından danışmaq olar: zərrəcikləri bir-birindən seçmək olmaz. Kvant mexanikasında olan bu vəziyyət *seçilməzlik prinsipi* şəklində aşağıdakı kimi ifadə edilə bilər: *eyni zərrəciklərdən ibarət sistemin yalnız elə halları mümkündür ki, zərrəciklərin yerləri dəyişildikdə sistemin halları dəyişmir.*

Hamiltonyanın xətti operator olmasından və superpozisiya prinsipindən çıxır ki, zərrəciklərin yerdəyişməsi nəticəsində alınan və yuxarıda göstərilən $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)} \dots$ dalğa funksiyalarının

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_n C_n \Psi^{(n)}(1, 2, \dots, N) \quad (2.10)$$

kimi xətti kombinasiyaları da Şredinger tənliyini ödəyir. Lakin

buraya daxil olan C_n əmsallarını elə seçmək lazımdır ki, (2.10) funksiyası sistemin mümkün olan hallarından birini təsvir etsin. Bunun üçün nəzərə alaq ki, yerdəyişmə operatoru \hat{P}_{ik} sistemin Hamilton operatoru (2.1)-lə kommutasiya edir (2.5). Buradan çıxır ki, \hat{P}_{ik} operatorunun məxsusi funksiyası $\hat{\mathcal{H}}$ -in məxsusi funksiyası ilə eynidir və həm də \hat{P}_{ik} -nin məxsusi qiymətləri həqiqi və saxlanan kəmiyyət, yeni hərəkət inteqralı olmalıdır. Onda

$$\hat{P}_{ik}\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = \lambda\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) \quad (2.11)$$

kimi yazırıq, burada λ - həqiqi saxlanan kəmiyyət olaraq \hat{P}_{ik} operatorunun məxsusi qiymətləridir. Bu kəmiyyəti təyin etmək üçün (2.11) tənliyinin hər tərəfinə soldan \hat{P}_{ik} operatoru ilə təsir edək:

$$\hat{P}_{ik}^2\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = \lambda^2\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N). \quad (2.12)$$

Bu tənliyin sol tərəfində \hat{P}_{ik} operatoru iki dəfə təsir etdiyindən Ψ dəyişmir, sağ tərəfdə (2.11) tənliyini nəzərə alsaq (2.12) tənliyi

$$\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = \lambda^2\Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) \quad (2.13)$$

şəklinə düşər. Nəticədə

$$\lambda^2 = 1 \text{ və ya } \lambda = \pm 1 \quad (2.14)$$

alırıq. Deməli, yerdəyişmə \hat{P}_{ik} operatorunun, uyğun olaraq Hamilton operatorunun məxsusi funksiyaları eyni zərrəciklərin

$i \leftrightarrow k$ yerdəyişməsi zamanı ya heç dəyişmərlər və ya yalnız işarələrini dəyişdirirlər:

$$\hat{P}_{ik} \Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = \pm \Psi(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N). \quad (2.15)$$

Birinci halda dalğa funksiyası *simmetrik dalğa funksiyası*

$$\hat{P}_{ik} \Psi_s(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = +\Psi_s(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N). \quad (2.16)$$

ikinci halda isə *antisimmetrik dalğa funksiyası*

$$\hat{P}_{ik} \Psi_a(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) = -\Psi_a(1,2,\dots,i,\dots,k,\dots,N) \quad (2.17)$$

adlanır, burada i və k - 1-dən N -ə qədər istənilən qiymətləri alır.

Deməli, seçilməzlik prinsipinə görə eyni zərrəcikdən ibarət sistemin halı ya simmetrik və ya antisimmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir oluna bilər. Yerdəyişmə operatoru \hat{P}_{ik} -nin məxsusi qiyməti $\lambda = \pm 1$ hərəkət inteqralı (saxlanan kəmiyyət) olduğundan sistemin dalğa funksiyasının simmetriyası, yəni onun simmetrik və ya antisimmetrik olması mütləqdir. Bu o deməkdir ki, əgər sistemin dalğa funksiyası müəyyən bir simmetriyaya malikdirsə, o heç zaman başqa simmetriyaya keçə bilməz.

Bundan əlavə, eyni zərrəciklərdən ibarət sistemin dalğa funksiyası qarışıq simmetriyaya malik ola bilməz, yəni sistemdə bir yerdəyişməyə görə dalğa funksiyası simmetrik, başqa yerdəyişmələrə görə isə dalğa funksiyası antisimmetrik ola bilməz. Belə hal mümkün deyil. Bunu göstərmək üçün tərsini fərz edək: tutaq ki, $i \leftrightarrow k$ yerdəyişməsinə görə Ψ antisimmetrik, $i \leftrightarrow j$ və $j \leftrightarrow k$ yerdəyişmələrinə nisbətən Ψ simmetrikdir. Onda

$$\begin{aligned} \Psi(\dots, i, \dots, k, \dots, j, \dots) &= -\Psi(\dots, k, \dots, i, \dots, j, \dots) = \\ &= -\Psi(\dots, k, \dots, j, \dots, i, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, k, \dots, i, \dots) = \\ &= -\Psi(\dots, i, \dots, k, \dots, j, \dots) \end{aligned} \quad (2.18)$$

kimi yazıla bilər. Buradan isə

$$2\Psi(\dots, i, \dots, k, \dots, j, \dots) = 0 ; \Psi(\dots, i, \dots, k, \dots, j, \dots) = 0 \quad (2.19)$$

alırıq. Buradan çıxır ki, qarışıq simmetriyaya malik hall mümkün deyil.

Təcrübi yolla müəyyən olunmuşdur ki, həm simmetrik, həm də antisimmetrik funksiya ilə təsvir olunan eyni zərrəciklərdən ibarət sistemlər mövcüddür. Eksperimentdən aşağıdakı qayda aşkar edilmişdir:

1. Spinləri Plank sabitinin tam misillərinə

$$s = 0 ; h ; 2h \quad (2.20)$$

bərabər olan zərrəciklərdən ibarət sistem simmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunur; belə zərrəciklər *Boze zərrəcikləri*, qısaca olaraq *bozonlar* adlanır. Bozonlara misal olaraq spinləri $s = 0$ olan π və k mezonları, $s = h$ olan *fotonu* göstərmək olar;

2. Spinləri Plank sabitinin yarımtam misillərinə

$$s = \frac{1}{2}h ; \frac{3}{2}h ; \frac{5}{2}h \quad (2.21)$$

bərabər olan zərrəciklərdən ibarət sistem antisimmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunur; belə zərrəciklər *Fermi zərrəcikləri*, qısaca *fermionlar* adlanır. Fermionlara misal olaraq spinləri $s = h/2$ olan elektron, proton, neytron və onların antizərrəciklərini göstərmək olar.

Qeyd edək ki, eksperimental faktların ümumiləşdirilməsi nəticəsində müəyyən edilmiş yuxarıda göstərilən qaydalar sonralar Pauli tərəfindən nəzəri olaraq əsaslandırılmışdır.

Əgər sistemi təşkil edən zərrəciklər elementar deyil, mürəkkəbdirsə, onda onların fermion və ya bozon olmaları onların tərkibinə daxil olan fermionların sayı ilə təyin olunur: fermionların sayı cüt olarsa mürəkkəb zərrəcik bozon, fermionların sayı tək olarsa fermion sayılmalıdır. Ona görə də hidrogen atomu və α -zərrəciyi bozon, He^3 isə fermiondur.

Aydın ki, bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan zərrəciklərdən ibarət sistemin ümumi halda (2.1) Hamilton operatoruna uyğun (2.6) Şredinger tənliyinin $\Psi(1,2,\dots,N)$ həllini tapmaq mümkün deyil. Ona görə də, xüsusi hala - N sayda eyni zərrəcikdən təşkil olunmuş ideal qaza baxaq. Bu halda qarşılıqlı təsir enerjisi $U(i,k) = 0$ olduğundan sistemin (2.1) Hamilton operatoru

$$\hat{\mathcal{H}}_0(1,2,\dots,N) = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_i \quad (2.22)$$

şəklinə düşər, burada

$$\hat{\mathcal{H}}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + W(i) \quad (2.23)$$

bir zərrəciyin Hamilton operatorudur.

Məlumdur ki, (2.22) operatorunun məxsusi funksiyası (ideal qazın dalğa funksiyası)

$$\Psi_0(1,2,\dots,N) = \varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2)\dots\varphi_{\alpha_N}(N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(i) \quad (2.24)$$

və məxsusi qiymətləri (ideal qazın enerjisi) isə

$$E_0 = \varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} + \dots + \varepsilon_{\alpha_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i}. \quad (2.25)$$

Burada $\varphi_{\alpha_i}(i)$ və ε_{α_i} , uyğun olaraq, zərrəciyin dalğa funksiyası və enerjisidir, yəni

$$\hat{\mathcal{H}}_i \varphi_{\alpha_i} = \varepsilon_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}, \quad (2.26)$$

tənliyinin həllidir, α_i nömrəsi i olan zərrəciyin kvant halını təyin edən kvant ədədlərinin məcmuudur.

Aydındır ki, (2.24) dalğa funksiyası seçilməzlik prinsipindən çıxan (2.15) simmetriya şərtini ödəmir. Doğrudan da, $i \leftrightarrow k$ yerdəyişməsi zamanı i zərrəciyi α_k halında, k zərrəciyi isə α_i halında olmalıdır, bununla da Ψ_0 dalğa funksiyası dəyişmiş olur.

Ona görə də, (2.24) dalğa funksiyasından elə xətti kombinasiyalar düzəltmək lazımdır ki, (2.15) simmetriya şərti, bununla da seçilməzlik prinsipi ödənsin, yəni zərrəciklərin cüt-cüt yerlərini dəyişdikdə sistemin dalğa funksiyası ya dəyişməsin və ya işarəsi əksinə dəyişsin. Başqa sözlə desək, (2.24) həllindən simmetrik və antisimmetrik dalğa funksiyaları düzəltmək lazımdır.

Bozonlardan təşkil olunmuş ideal qazın halını təsvir edən *simmetrik* dalğa funksiyasını (2.24)-dən almaqdan ötrü zərrəciklərin cüt-cüt yerlərini dəyişməklə alınan funksiyaları (belə funksiyaların sayı $N!$ olacaq) cəmləmək kifayətdir:

$$\Psi_{0s}(1,2,\dots,N) = A \sum_{\nu} P_{ik}^{(\nu)} \varphi_{\alpha_1}(1) \varphi_{\alpha_2}(2) \dots \varphi_{\alpha_N}(N), \quad (2.27)$$

burada A - normallaşdırıcı vuruq, ν - yerdəyişmənin nömrəsini göstərir, cəmləmə $N!$ sayda yerdəyişmələr üzrə aparılır.

Fermionlardan ibarət ideal qazın halını təsvir edən *antisimmetrik* dalğa funksiyasını (2.24)-dən almaqdan ötrü ν -ün tək qiymətlərinə uyğun hədlər mənfi, cüt qiymətlərinə uyğun hədlər isə müsbət götürmək lazımdır:

$$\Psi_{0a}(1,2,\dots,N) = B \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \hat{P}_{ik}^{(\nu)} \varphi_{\alpha_1}(1) \varphi_{\alpha_2}(2) \dots \varphi_{\alpha_N}(N) \quad (2.28)$$

burada B -normallaşdırıcı vuruqdur. Antisimmetrik (2.28) dalğa funksiyasını Sleter determinantı şəklində də yazı bilərik:

$$\Psi_{0a}(1,2,\dots,N) = \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \varphi_{\alpha_1}(2) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \varphi_{\alpha_2}(2) & \dots & \varphi_{\alpha_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \varphi_{\alpha_N}(2) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} \quad (2.29)$$

Antisimmetrik dalğa funksiyasının (2.29), determinant şəklində yazılışından görünür ki, $\Psi_{0a}(1,2,\dots,N)$ funksiyası (2.17) şərtini ödəyir. Doğrudan da, (2.29) determinantında $i \leftrightarrow k$ yerdəyişməsi iki sütunun yerdəyişməsi deməkdir ki, bu da determinantın işarəsini əksinə dəyişir.

Determinant şəklində (2.29) yazılışından vacib bir nəticə çıxır: ixtiyari iki zərrəciyin kvant halları eyni ($\alpha_i = \alpha_k$) olması (2.29)-da iki sətirin eyni olması deməkdir ki, bu da determinantın, yəni $\Psi_{0a}(1,2,\dots,N)$ -in sıfır olması şərtidir. Bu fermionlar üçün *Pauli prinsipidir: eyni kvant halında heç vaxt iki və ikidən çox fermion ola bilməz*^{*)}.

^{*)} Qeyd edək ki, Pauli prinsipi yalnız ideal fermi qazı üçün deyil, həm də antisimmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunan, yəni fermionlardan təşkil olunmuş ixtiyari sistemlər üçün də doğrudur.

Simmetrik dalğa funksiyası (2.27)-dən görünür ki, bozonların kvant halları eyni ($\alpha_i = \alpha_k$) ola bilər, hətta onların hamısının eyni bir kvant halında ($\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_N$) olmaları mümkündür: $\Psi_{0, (1, 2, \dots, N)} \neq 0$.

Ümumi nəticə. Yuxarıda deyilənlərdən (seçilməzlik prinsipindən) çıxır ki, təbiətdə iki növ zərrəcik mövcuddur.

1. *Bozonlar.* Bu zərrəciklərin (foton, π və k mezonları) spini Plank sabiti h -in tam misillərinə bərabərdir: $s = 0; 2h; 3h, \dots$. Bir kvant halında olan bozonların sayı n_k ixtiyari ola bilər:

$$n_k = 0; 1; 2; 3; \dots \quad (2.30)$$

Bozonlardan ibarət sistem (Boze sistemi) simmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunur.

2. *Fermionlar.* Bu zərrəciklərin (elektron, proton, neytron və onların antizərrəcikləri) spini Plank sabiti h -in yarımtam misillərinə bərabərdir: $s = \frac{1}{2}h; \frac{3}{2}h, \dots$. Bir kvant halında olan fermionun sayı yalnız iki qiymət

$$n_k = 0; 1 \quad (2.31)$$

ala bilər.

Fermionlardan təşkil olunmuş (seçilməzlik prinsipindən) çıxan bu nəticələr əsasında fermion və boze sistemləri üçün yaradılmış Fermi və Boze statistikaları *kvant statistikas*ı adlanır. Əgər zərrəciklər arasında qarşılıqlı təsir nəzərə alınmazsa Fermi və Boze sistemləri, uyğun olaraq *ideal Fermi və Boze qazları*, başqa sözlə, *ideal kvant qazları* adlanır.

Kvant statistikasının əsasını təşkil edən, fermionların və bozonların kvant hallarına görə paylanma funksiyaları (Fermi – Dirak və Boze – Eynşteyn paylanmaları) və onlardan çıxan fiziki nəticələr bundan sonrakı paragraflarda şərh edilmişdir.

Bu paraqrafın sonunda seçilməzlik prinsipindən çıxan daha bir məsələni qeyd edək. Zərrəciklərin eyniliyindən alındı ki, sistemin enerjisinin bir qiymətinə $N!$ cüt mübadilə cırlaşması var.

Seçilməzlik prinsipi bu cırlaşmanı aradan qaldırır, belə ki, sistemin halı yeganə bir funksiya, simmetrik və ya antisimmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunduğu göstərilir.

Digər tərəfdən məlumdur ki, cırlaşma ya xarici qüvvənin və ya sistemin daxilində olan qarşılıqlı təsirin nəticəsində aradan qaldırıla bilər. Bizim halda bu qarşılıqlı təsir, klassik fizikada analoqu olmayan, «mübadilə qarşılıqlı təsiri» ola bilər. Sonralar göstərəcəyik ki, bu cür qarşılıqlı təsir o zaman meydana çıxır ki, zərrəciyin de-Broyl dalğasının uzunluğu λ , zərrəciklər arasındakı məsafə d tərtibində ($\lambda \approx d$) olsun. Yalnız bu halda eyni zərrəciklərdən ibarət sistemdə zərrəciklər öz fərdiliyini itirir, yəni onların hər birinin hansı kvant halında olduqlarını söyləmək olmaz.

Bozonlar üçün n_k -nın istənilən, fermionlar üçün isə n_k -nın yalnız iki qiymət ($n_k = 0; 1$) aldığından, hətta onu da demək olar ki, mübadilə qarşılıqlı təsir bozonlar üçün «cazibə», fermionlar üçün isə «itələmə» xarakteri daşıyır.

§ 9.3. Kvant statistikasının paylanma funksiyaları

İndi isə bundan əvvəlki paraqrafda şərh etdiyimiz seçilməzlik prinsipinə əsaslanaraq fermionlardan və ya bozonlardan ibarət ideal qaz üçün paylanma funksiyalarını tapaq. Fərz edək ki, V həcmində N sayda bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan fermion və ya bozon var. Enerjisi ε_k

və kvant ədədi k olan kvant halındakı zərrəciklərin T temperaturundakı orta sayını, yəni \bar{n}_k -ni təyin etmək tələb olunur. Bu məsələni müxtəlif yollarla həll edirlər. Biz burada Landau və Lifşitsin (bax Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, часть 1, Москва, Наука, 1976) təklif etdikləri sadə metoddan istifadə edərək hər iki növ qaz üçün \bar{n}_k -ni, yəni k halının dolma ədədini, başqa sözlə, paylanma funksiyasının açıq şəklini tapaq.

Bunun üçün N sayda zərrəciyin (fermionun və ya bozonun) enerjisi ε_k olan k kvant hallarına görə paylanmasını fərz edək. Göstərilən kvant halında olan zərrəciklərin sayını n_k ilə işarə edək. Zərrəciklər bu hala daxil ola və oranı tərk edə bilərlər, yəni n_k dəyişə bilər. Həmin halda olan zərrəciklər çoxluğunu açıq altsistem, yerdə qalan zərrəciklər sistemini isə termostat kimi qəbul etsək, onda açıq sistemlər üçün Gibbsin böyük kanonik paylanmasını (bax IV.6.14) bizim hala tətbiq edə bilərik. Bizim halda, zərrəciklər qarşılıqlı təsirdə olmadığından, altsistemin enerjisi

$$E_{nN} \Rightarrow n_k \varepsilon_k \quad , \quad (3.1)$$

zərrəciklərin sayı isə

$$N \Rightarrow n_k \quad (3.2)$$

ilə əvəz olunmalıdır. Onda (IV.6.14) paylanma funksiyası

$$W_{n_k} = e^{\frac{\Omega_k + \mu n_k - \varepsilon_k n_k}{k_0 T}} \quad (3.3)$$

şəklinə düşər, burada W_{n_k} - k kvant halında n_k sayda zərrəciyin olma ehtimalıdır, Ω_k altsistemin böyük termodinamik potensialıdır, hansı ki,

$$\sum_{n_k} W_{n_k} = 1 \quad (3.4)$$

normallaşma şərtindən tapılır. Beləliklə,

$$\Omega_k = -k_0 T \ln \sum_{n_k} e^{\frac{(\mu - \varepsilon_k)n_k}{k_0 T}} \quad (3.5)$$

alarıq. Buradan k - kvant halının dolma ədədinin \bar{n}_k orta qiymətini, yeni axtarılan paylanmanı tapa bilərik [bax (III.1.19)]:

$$\bar{n}_k = - \left(\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (3.6)$$

Deməli, zərrəciklərin kvant hallarına görə paylanma funksiyası \bar{n}_k -nin açıq şəklini tapmaqdan ötrü fermionlar və bozonlar üçün (3.5) cəmini hesablamaq tələb olunur.

Fermionlardan və bozonlardan ibarət sistemlər müxtəlif simmetriyalı dalğa funksiyaları ilə təsvir edildiyindən onlara ayrıca baxmaq lazımdır.

Fermi – Dirak paylanması. Fermionlardan ibarət sistemlərə tətbiq olunan bu paylanmanı 1926-cı ildə Fermi elektron qazı üçün təklif etmiş, həmin ildə də Dirak onun kvant mexanikası ilə əlaqəsini müəyyənləşdirmişdir. 1928-ci ildə Zommerfeld həmin paylanmanı metallardakı sərbəst elektron qazına tətbiq edərək istilik tutumu ilə bağlı ziddiyyəti aradan qaldırmışdır (bax § 9.9). Ondan hələ bir il əvvəl 1927-ci ildə Pauli Fermi – Dirak statistikasını əsasında metallarda sərbəst elektronların paramagnetizmi ilə əlaqədar çətinliyi izah etmişdir (bax § 9.10).

Bundan əvvəlki paragrafda göstərdik ki, fermionlardan ibarət sistem, xüsusi halda ideal qaz antisimmetrik dalğa

funksiyası ilə təsvir edilir və fermionlar üçün Pauli prinsipi var. Ona görə də k kvant halında olan fermionların sayı birdən artıq ola bilməz, yəni fermionlar üçün, yalnız

$$n_k = 0; 1 \quad (3.7)$$

qiymətlərini ala bilər. Bu halda (3.5) cəmi yalnız iki həddən ibarət olar:

$$\Omega_k = -k_0 T \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T}). \quad (3.8)$$

Qeyd edək ki, böyük termodinamik potensialın (3.8) ifadəsi (1.5)-dən mahiyyətə fərqlidir, belə ki, (1.5)-də loqarifmin altında olan ikinci hədd vahiddən çox kiçik olduğu halda, (3.8)-də həmin hədd ixtiyaridir. Bu o deməkdir ki, (1.5)-də, Bolsman paylanması halında kimyəvi potensial $\mu < 0$, yəni mənfi olmalıdır ki, $\exp(\mu/k_0 T) \ll 1$ olsun. Fermi paylanması halında isə kimyəvi potensial $-\infty < \mu < +\infty$ intervalında dəyişə bilər, yəni ixtiyaridir.

Böyük termodinamik potensialın (3.8) ifadəsini (3.6) –da yerinə yazsaq Fermi-Dirak paylanmasının son

$$\bar{n}_k \equiv f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_0 T} + 1}; \quad -\infty < \mu < +\infty \quad (3.9)$$

ifadəsini alarıq. Biz bundan sonra fermionlar üçün paylanma funksiyasını $\bar{n}_k \equiv f(\varepsilon_k) \equiv f(k) \equiv f(\varepsilon)$ kimi işarə edəcəyik. Bu paylanmaya iki cür fiziki mənə vermək olar: (3.9) paylanma funksiyası, T temperaturunda ε_k enerjili k kvant halındakı fermionların orta sayı və ya T temperaturunda fermionun ε_k enerjili k kvant halında olma ehtimalıdır.

İndi isə (3.9) paylanmasına parametr kimi daxil olan kimyəvi potensialın və temperaturun müxtəlif qiymətləri üçün

Fermi-Dirak paylanma funksiyasını təhlil edək. Əvvəlcə kimyəvi potensialın müsbət qiyməti $\mu = \mu_0 > 0$ halına baxaq. Burada μ_0 Fermi sərhəddi adlanır. Əgər $\varepsilon_k < \mu_0$ olarsa, $(\varepsilon_k - \mu_0) < 0$ olar və $T \rightarrow 0$ limit halında (3.9)-a daxil olan eksponent sıfıra yaxın və beləliklə, $f(\varepsilon_k) = 1$ olar, yəni $\varepsilon_k < \mu_0$ hallarının hamısı dolmuşdur. Əgər $\varepsilon_k > \mu_0$ olarsa, $(\varepsilon_k - \mu_0) > 0$ olar və $T \rightarrow 0$ limit halında eksponentin üstü sonsuz böyüyər, nəticədə $f(\varepsilon_k) = 0$ olar.

Sonlu temperaturlar $T \neq 0$ halında $f(\varepsilon) = 1$ yalnız o zaman olar ki, enerji Fermi sərhəddindən çox kiçik ($\varepsilon_k \ll \mu_0$) olsun. $\varepsilon_k = \mu_0$ olduqda $f(\varepsilon_k = \mu_0) = 1/2$ olar.

Əgər enerji ε_k Fermi sərhəddindən kiçik olmaqla μ_0 -ın yaxın ətrafında qiymət alarsa, $T \neq 0$ olduqda $f(\varepsilon_k < \mu_0) < 1$, limit halında isə

$$\lim_{\varepsilon_k \rightarrow \infty} f(\varepsilon_k) = 0 \quad (3.10)$$

olar.

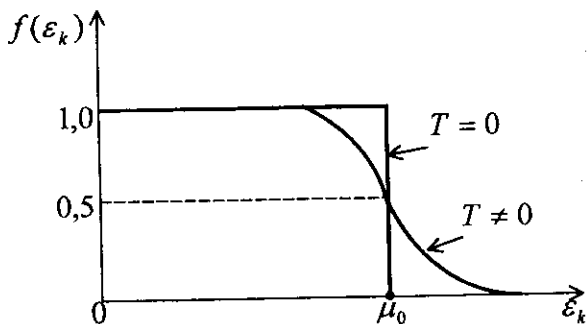
Kimyəvi potensialın $\mu = \mu_0 > 0$ müsbət qiyməti üçün Fermi-Dirak paylanması $T = 0$ və sonlu $T \neq 0$ temperaturlar halında qrafiki olaraq şəkil 9.1-də göstərilmişdir.

Beləliklə, Fermi qazında olan fermionların orta sayı

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k f(\varepsilon_k) = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_0 T} + 1}, \quad (3.11)$$

sistemin tam enerjisinin orta qiyməti

$$E = \sum_k \varepsilon_k \bar{n}_k = \sum_k \varepsilon_k f(\varepsilon_k) = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_0 T} + 1} \quad (3.12)$$



Şəkil 9.1.

və Fermi qazının böyük termodinamik potensialı

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = -k_0 T \sum_k \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T}) \quad (3.13)$$

kimi hesablanabilir.

Boze – Eynşteyn paylanması. Bozonlardan ibarət ideal qaza tətbiq olunan bu paylanmanı 1924-cü ildə Hindistan fiziki Şatendranat Boze foton qazı üçün təklif etmiş və bununla da Plank düsturunu statistik olaraq əsaslandırmışdır. Sonralar Eynşteyn həmin paylanmanı sükunət kütləsi sıfırdan fərqli bozonlar üçün ümumiləşdirmişdir. Ona görə də paylanma hər iki alimin adını daşıyır.

Paraqraf 9.2-də göstərdik ki, Boze qazı simmetrik dalğa funksiyası ilə təsvir olunur və bozonlar üçün Pauli qadağası yoxdur, yəni bir kvant halında istənilən sayda bozon ola bilər:

$$n_k = 0; 1; 2; 3; \dots \quad (3.14)$$

Bu faktı (3.5) cəminin hesablanmasında nəzərə alsaq Ω_k bozonlar halında aşağıdakı şəkə düşər:

$$\Omega_k = -k_0 T \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T} + e^{2(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T} + \dots) \quad (3.15)$$

Enerji həmişə müsbət $\varepsilon_k \geq 0$ olduğundan (3.15)-də olan sıranın $\varepsilon_k = 0$ halı üçün də yığılmasından ötrü kimyəvi potensial $\mu < 0$, yəni mənfi olmalıdır. Bu şərt daxilində loqarifmin altındakı sıranın (həndəsi silsilənin) cəmi

$$(1 + e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T} + e^{2(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T} + \dots) = (1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T})^{-1} \quad (3.16)$$

olar. Beləliklə, Boze qazı üçün böyük termodinamik potensial

$$\Omega_k = k_0 T \ln(1 - e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T}) \quad (3.17)$$

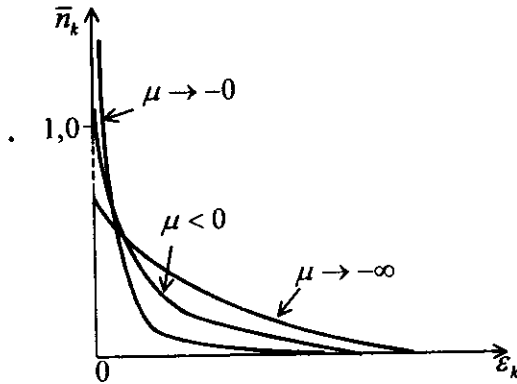
və axtarılan paylanma $\bar{n}_k = -(\partial \Omega_k / \partial \mu)_{T, V}$

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_0 T} - 1}; \quad \mu < 0 \quad (3.18)$$

şəklinə düşər. Bu paylanmaya iki cür fiziki mənə vermək olar: (3.8) paylanma funksiyası, T temperaturunda ideal Boze qazında ε_k enerjili k kvant halındakı bozonların orta sayı və ya T temperaturunda bozonun ε_k enerjili k kvant halında olma ehtimalıdır.

Temperatur T və kimyəvi potensial μ (3.18) paylanma funksiyasına parametr kimi daxil olurlar. Bu parametrlərin müxtəlif qiymətləri üçün Boze – Eynşteyn paylanmasının ε_k -dan asılılığını təhlil edək.

Kimyəvi potensialın $\mu \rightarrow -0$ limit halında və T sıfıra yaxınlaşdıqda ($T \rightarrow 0$) enerjinin kiçik qiymətlərində ($\varepsilon_k \rightarrow 0$) (3.18) paylanmasındakı eksponent vahidə yaxınlaşır, ona görə də paylanma funksiyası sonsuz böyük olur: $\bar{n}(\varepsilon_k = 0) \rightarrow \infty$.



Şəkil 9.2.

Kimyəvi potensial sonlu mənfi ($\mu < 0$) olduqda isə enerjinin sıfır ($\varepsilon_k = 0$) qiymətində belə $\bar{n}_k = n_k(0)$ sonlu olur və ε_k artdıqca azalır. Kimyəvi potensial çox böyük mənfi qiymət aldıqda ($\mu \rightarrow -\infty$) (3.18) paylanması (1.8) Bolsman paylanmasına keçir (bax şəkil 9.2).

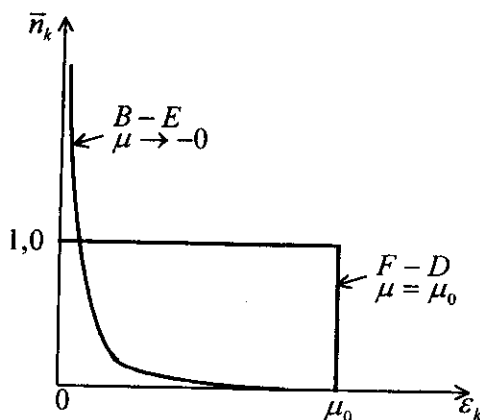
Müqayisə üçün $T = 0$ halında Boze-Eynşteyn və Fermi-Dirak paylanmaları qrafiki olaraq şəkil 9.3-də göstərilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi, $\mu \rightarrow -0$ halında $T = 0$ olarsa bozonların əksəriyyəti (demək olar ki, hamısı) $\varepsilon_k = 0$ enerji səviyyəsində toplanır: $\bar{n}_k(0) \rightarrow \infty$. Bu hadisə *Boze-Eynşteyn kondensasiyası* adlanır (bax § 9.13).

Paylanma funksiyası (3.18)-in köməyi ilə Boze qazında olan bozonların orta sayını

$$N = \sum_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_0T} - 1}, \quad (3.19)$$

tam enerjinin orta qiymətini



Şəkil 9.3.

$$E = \sum_k \epsilon_k \bar{n}_k = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} - 1} \quad (3.20)$$

və sistemin böyük termodinamik potensialını

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = +k_0 T \sum_k \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_0 T}) \quad (3.21)$$

hesablamaq olar.

Sonda qeyd edək ki, bozonlardan və fermionlardan ibarət ideal qazların simmetrik və antisimmetrik dalğa funksiyalarının birinin digərinə keçməsinin mümkün olmadığı kimi, onların paylanma funksiyaları da biri digərinə keçmir. Lakin müəyyən şərt daxilində (kimyəvi potensialın mənfi böyük olması $\mu \rightarrow -\infty$ şərti) kvant paylanmalarının hər ikisi Bolsman paylanması (1.8)-ə keçir. Doğrudan da,

$$\lim_{\mu \rightarrow -\infty} [e^{(\epsilon_k - \mu)/k_0 T} \pm 1]^{-1} = e^{(\mu - \epsilon_k)/k_0 T} \quad (3.22)$$

keçidi qazın fermion və ya bozonlardan ibarət olmasından asılı deyil.

§9.4. Fermi – və Boze qazlarının ümumi şəkildə hal tənliyi

Ümumi şəkildə Fermi- və Boze qazlarının termik hal tənliyi

$$\begin{cases} P = - \left(\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \\ N = - \left(\frac{\partial \Omega(V, T, \mu)}{\partial \mu} \right)_{V, T} \end{cases}, \quad (4.1)$$

tənliklər sistemindən tapılır [bax (1.17) və (III.1.19)].

Bu sistemi birgə həll edərək kimyəvi potensialı μ -nü aradan çıxarsaq yeni ikinci tənlikdən $\mu = \mu(T, V, N)$ -nü taparaq birinci tənlikdə yerinə yazsaq termik hal tənliyini

$$P = P(V, T, N) \quad (4.2)$$

təyin edə bilərik. Beləliklə, (4.1)-dən görünür ki, termik hal tənliyinin tapılması məsələsi böyük termodinamik potensialın $\Omega = \Omega(V, T, \mu)$ funksiyasının açıq şəklinin tapılması məsələsinə gətirilir.

Tutaq ki, V həcmində N sayda fermion və ya bozonlardan ibarət ideal kvant qazı var. Bu qazın böyük termodinamik potensialı [bax (1.13) və (1.17)]

$$\Omega = \mp k_0 T \sum_k \ln(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T}) \quad (4.3)$$

bir ifadə şəklində yazıla bilər, burada və hər yerdə qoşa işarələrin yuxarıdakı fermionlara, aşağıdakı bozonlara aiddir. Uyğun olaraq yuxarıdakı işarələr üçün kimyəvi potensial $-\infty < \mu < +\infty$ intervalında dəyişə bilər, aşağıdakı işarələr halında isə $\mu < 0$ olmalıdır.

§9.4] Fermi- və Boze qazlarının ümumi şəkildə hal tənliyi

Böyük termodinamik potensial $\Omega = \Omega(V, T, \mu)$ -nın açıq şəklini tapmaq, yeni (4.3) cəmini hesablamadan ötrü ε -nin k -dan asılılığını bilmək lazımdır. Bu asılılıq kifayət qədər mürəkkəb ola bilər. Biz burada sadə hala baxaq. Bu halda zərrəciyin enerjisi ε_k -nın dalğa vektoru k -dan asılılığı (1.10)-la verilir. Belə model kütləsi m olan sərbəst zərrəciklərdən başqa metallardakı sərbəst elektronlar, yarımkəçiricilərdəki keçirici elektronlar və dəşiklər üçün də yaxşı yararır, lakin bu zaman m kütləsini elektronların (deşiklərin) effektiv kütləsi m^* -la əvəz etmək lazımdır.

Tələb olunan (4.3) cəmini hesablamadan ötrü k -ya görə cəmdən, (1.11) qaydasına əsasən, inteqralla keçmək lazımdır:

$$\Omega = \mp \frac{k_0 TV g_0}{(2\pi)^3} \int \ln(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T}) dk, \quad (4.4)$$

burada $g_0 = (2s + 1)$ - spinə görə cırlaşma, s - zərrəciyin spin kvant ədədidir. Zərrəciyin enerjisi ε_k , dalğa vektoru k -nın yalnız ədədi qiymətindən asılı olduğundan (4.4)-də sferik koordinat sistemində $dk = \sin \theta d\theta d\varphi k^2 dk$ keçsək və bucaqlara görə inteqralların 4π olmasını nəzərə alsaq (4.4)

$$\Omega = \mp \frac{k_0 TV g_0}{2\pi^2} \int_0^\infty \ln(1 \pm e^{(\mu - \varepsilon_k)/k_0 T}) k^2 dk \quad (4.5)$$

şəklinə düşər. dk -ya görə inteqraldan (1.10) modelinə əsasən $d\varepsilon$ -na görə inteqralla keçmək daha əlverişlidir. Onda (4.5)-dən Ω üçün son olaraq (bundan sonra $\varepsilon_k \equiv \varepsilon$ işarə edəcəyik)

$$\Omega = \mp \frac{k_0 TV g_0}{(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_0 T}}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (4.6)$$

ifadəsini əldə edirik.

Böyük termodinamik potensialın (4.6) ifadəsini (4.1)-də nəzərə alsaq təzyiq üçün

$$P = \pm \frac{k_0 T g_0}{(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \ln \left(1 \pm e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_0 T}} \right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (4.7)$$

alırıq. Burada bir dəfə hissə-hissə inteqrallama aparırıq.

Daha sonra isə (4.6)-dan μ -yə görə törəmə alırıq ($d\varepsilon$ -ə görə inteqrallama ilə parametrlər μ -yə görə törəmənin yerini dəyişmək olar) və (4.1)-də yerinə yazırıq. Nəticədə (4.1) tənliklər sisteminin içiq şəklini

$$\begin{cases} P = \frac{2 g_0 (2m)^{3/2}}{3 (2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_0 T} \pm 1}, \\ N = \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_0 T} \pm 1} \end{cases} \quad (4.8)$$

kimi olar. Bu tənliklər sistemi Fermi və Boze qazlarının termik hal tənliyinin ümumi parametrik formasıdır, burada μ -parametrdir. Tənliklər sisteminin ikinci tənliyindən $\mu = \mu(N, V, T)$ -ni tapırıq, birincidə yerinə yazsaq termik hal tənliyi olan $p = p(N, V, T)$ -ni alırıq.

İndi də ideal kvant qazının kalorik hal tənliyini, yəni enerjinin V, T, N -dən asılılığını tapırıq. Bunun üçün (3.12) və (3.20)-ni birləşdirərək və k -yə görə cəmdən inteqralla [bax (1.11)] keçək, eyni zamanda (1.10)-dən istifadə edək. Nəticədə qazın tam daxili enerjisinin orta qiyməti üçün

$$E = \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_0 T} \pm 1} \quad (4.9)$$

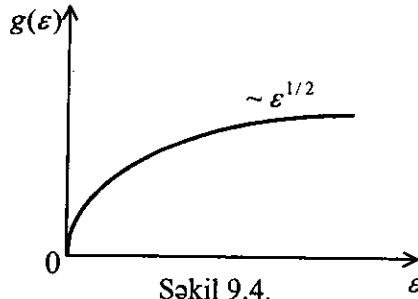
alırıq.

§9.4] Fermi- və Boze qazlarının ümumi şəkildə hal tənliyi

Enerjinin bu ifadəsi $E = E(T, V, \mu)$ funksiyasını verir. Əgər (4.8) sisteminin ikinci tənliyindən $\mu = \mu(T, V, N)$ -ni tapıb (4.9)-da yerinə yazsaq $E = E(T, V, N)$ asılılığını taparıq.

Qeyd edək ki, (4.9) ifadəsini (4.8)-lə müqayisə etsək enerji sıxlığı ilə təzyiq arasında olan ümumi, yeni nə qazın növündən (fermion və ya bozon olmasından), nə də cırlaşma dərəcəsindən asılı olmadan

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (4.10)$$



Şəkil 9.4.

sadə münasibətini taparıq. Göründüyü kimi, (1.22) və (4.10) münasibətləri eynidir, yəni enerji sıxlığı təzyiq arasındakı əlaqə həm klassik, həm də kvant statistikasına üçün düzgündür və ümumi xarakter daşıyır. Başqa sözlə, (4.10) münasibəti qazın cırlaşma dərəcəsindən asılı deyil.

Digər tərəfdən enerji sıxlığını

$$\frac{E}{V} = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \epsilon f(\epsilon) d\epsilon \quad (4.11)$$

şəklində yazıla bilər. Bu ifadənin (4.9)-lə müqayisəsindən ϵ - ətrafında götürülmüş vahid enerji integralına düşən kvant hallarının sayını – *halların sıxlıq funksiyası* $g(\epsilon)$ üçün

$$g(\epsilon) = \frac{g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2} \sim \epsilon^{1/2} \quad (4.12)$$

alırıq. Bu asılılıq şəkil 9.4-də göstərilmişdir.

§ 9.5. Zəif cırılmış Fermi və Boze qazlarının termodinamik xassələri

Kvant qazlarının termodinamik xassələrinin statistik nəzəriyyəsinə, yəni termik və kalorik hal tənliklərinin açıq şəklini, istilik tutumunun temperatur asılılığını və s. tapmaq üçün (4.9) tənliklər sistemini və (4.10) tənliyini həll etmək lazımdır. Aydındır ki, bu tənlikləri ümumi şəkildə (istənilən cırılma üçün) həll etmək mümkün deyil. Odur ki, biz xüsusi limit hallara (zəif və güclü cırılma hallarına) baxacağıq. Bu paragrafda zəif cırılmanın Fermi və Boze qazlarının termodinamik xassələrinə təsirini təhlil edəcəyik. Güclü cırılmış kvant qazlarının termodinamikası bundan sonrakı paragraflarda şərh olunur.

Cırılmamış qaz o qaza deyilir ki, onun statistik xassələri Bolsman paylanması (1.8)-lə təsvir olunur, yəni qazın kimyəvi potensialı (1.18) və ya (1.19) şərtini ödəyir. Bu şərtlər ödənmədikdə Bolsman paylanması tətbiq oluna bilməz. Belə olduqda qazın statistik xassələri Fermi – Dirak və ya Boze – Eynşteyn paylanmaları ilə təyin olunur. Bu qazlar *kvant qazları* və ya *cırılmış qazlar* adlanır.

Bəzi şəraitdə qazın özünü aparması Bolsman paylanmasına (klassik statistikaya) tabe olmur, lakin klassiklikdən azca fərqlənir, yəni cırılma özünü göstərməyə başlayır. Belə qazlara *zəif cırılmış qaz* deyilir. Belə qazlar üçün (1.18) və ya (1.19) kriteriyaları bir qədər zəif ödənilir:

$$e^{(\mu - \epsilon_k)/k_0 T} < 1 \quad \text{və ya} \quad e^{\mu/k_0 T} < 1 \quad (5.1)$$

Cırılmamış halda, yəni (1.18) və ya (1.19) şərtlərini ödədiyi halda qazın fermionlardan və ya bozonlardan ibarət olmasının fərqi yoxdur [bax (3.22)], qaz zərrəciklərdən təşkil olunmuş klassik qaz adlanır.

Biz burada (5.1) şərtlərini ödəyən Fermi və Boze qazlarına termodinamik xassələrinin statistikasına baxacağıq. Bu yaxınlaşmada Fermi və Boze qazları bir-birindən və klassik qazlardan az fərqləndiyindən onları ümumi hal tənliyi (4.8) əsasında bir yerdə təhlil edəcəyik.

Termik hal tənliyini təyin edən (4.8) tənliklər sistemini aşağıdakı şəkildə yazı bilərik:

$$\begin{cases} P = \frac{2 g_0 (2m)^{3/2}}{3 (2\pi)^2 \hbar^3} A \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} e^{-\varepsilon/k_0 T} d\varepsilon}{1 \pm A e^{-\varepsilon/k_0 T}}, \\ N = \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} A \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/k_0 T} d\varepsilon}{1 \pm A e^{-\varepsilon/k_0 T}} \end{cases} \quad (5.2)$$

burada

$$A = e^{\mu/k_0 T} < 1 \quad (5.3)$$

Tənliklər sistemi (5.2)-ni $A < 1$ parametrinə görə ardıcıl yaxınlaşma üsulu ilə həll edək.

Sıfırıncı yaxınlaşmada inteqral altında olan kəsrin məxrəcindəki ikinci həddi vahidə nisbətən atı bilərik. Bu yaxınlaşmada tapılması tələb olunan A parametri A -nı A_0 -la işarə edək. Onda (5.2) tənliklər sistemi (1.17)-yə keçir, beləliklə də, klassik ideal qazın $P = k_0 NT/V$ hal tənliyi alınır. Bu yaxınlaşmada $A = A_0$ isə (1.20) ifadəsi, yəni

$$A_0 = \frac{N}{V g_0} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk^0 T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (5.4)$$

ilə verilir. Sıfırıncı yaxınlaşma klassik hala, qazın cırılmadığı hala uyğundur.

İndi isə biz qazın termodinamik halına zəif cırılşmanın necə təsir etməsini araşdıraraq. Bunun üçün cırılşmanın zəif [bax (5.1)] olduğunu nəzərə alaraq (5.2) sistemində inteqral altında olan kəsri sıraya ayıra və bir hədlə kifayətlənək. Onda (5.2)

$$\begin{cases} P = \frac{2g_0(2m)^{3/2}(k_0T)^{5/2}}{3(2\pi)^2\hbar^3} A \int_0^\infty x^{3/2} (1 \mp A_0 e^{-x}) e^{-x} dx, \\ N = \frac{Vg_0(2m)^{3/2}(k_0T)^{3/2}}{(2\pi)^2\hbar^3} A \int_0^\infty x^{1/2} (1 \mp A_0 e^{-x}) e^{-x} dx \end{cases} \quad (5.5)$$

şəklinə düşər. Burada cırılşmanı təyin edən ikinci həddə kiçik A parametrini sıfırıncı yaxınlaşmada tapılan A_0 -la, yəni (5.4)-lə əvəz etmişik (ardıcıl yaxınlaşma) və $x = \varepsilon/k_0T$ adsız inteqrallama dəyişəni daxil etmişik.

Elementar inteqralları hesablayaraq (bax əlavə I), yuxarıdakı sistemin ikinci tənliyindən, birinci yaxınlaşmada A parametri üçün

$$A = A_0(1 \pm 2^{-3/2} A_0) \quad (5.6)$$

alırıq. Bu ifadəni (5.5) sisteminin birinci tənliyində yerinə qoysaq və (5.4)-ü nəzərə alsaq, birinci yaxınlaşmada termik hal tənliyinin açıq şəklini

$$P = \frac{k_0TN}{V} \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{2g_0(mk_0T)^{3/2}} \frac{N}{V} \right] \quad (5.7)$$

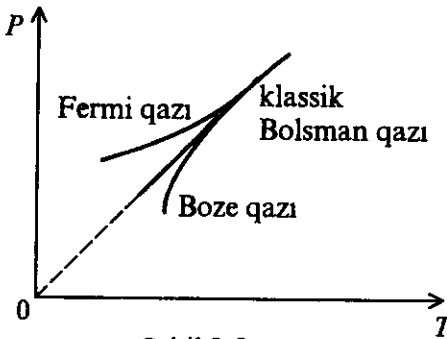
tapırıq. Göründüyü kimi, $\Delta P = (P - P_{kl}) \sim \pm T^{-1/2}$. Əgər (5.7)-də yuxarıdakı işarənin Fermi qazına, aşağıdakı işarəni isə Boze qazına aid olduğunu yada salsaq, deyə bilərik ki, zəif də olsa cırılşma klassik Bolsman qazına nisbətən Fermi qazının

təzyiqini artırır, Boze qazının təzyiqini isə azaldır (şəkil 9.5). Bu onu göstərir ki, fermionlar arasındakı mübadilə qarşılıqlı təsir «itələmə», bozonlarda isə «cazibə» xarakteri daşıyır. Bu cür qarşılıqlı təsir heç bir klassik analoqu olmayan təmiz kvant effektdir, yəni seçilməzlik prinsipi ilə əlaqədardır.

Kalorik hal tənliyini bilavasitə (4.9)-dan və ya ümumi (4.10) münasibətindən və (5.7)-dən istifadə etməklə tapa bilərik:

$$E = \frac{3}{2}PV = \frac{3k_0TN}{2} \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{2g_0(mk_0T)^{3/2}} \frac{N}{V} \right] \quad (5.8)$$

Enerjinin T -dən asılılığı P -nin T -dən asılılığı kimidir (şəkil 9.5).



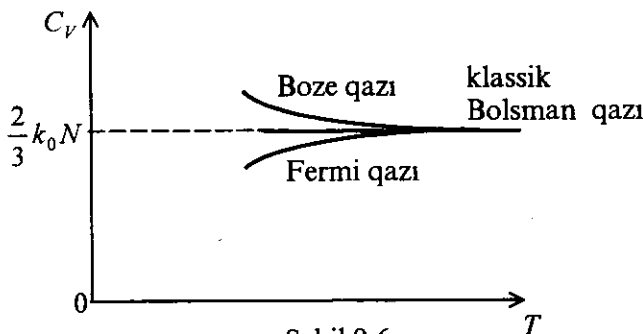
Şəkil 9.5.

Buradan T -yə görə törəmə alsaq, zəif cırılmış ideal kvant qazlarının istilik tutumunu alarıq:

$$C_V = \frac{3k_0N}{2} \left[1 \mp \frac{\pi^{3/2}\hbar^3}{4g_0(mk_0T)^{3/2}} \frac{N}{V} \right] \quad (5.9)$$

Belə çıxır ki, $\Delta C_V = (C_V - C_V^k) \sim \mp T^{-3/2}$.

İstilik tutumunun ifadəsindən də görünür ki, fermionlar arasındakı mübadilə qarşılıqlı təsir «itələmə», bozonlar arasındakı isə «cazibə» xarakteri daşıyır (bax şəkil 9.6)



Şəkil 9.6.

Qeyd edək ki, təzyiçə (5.7), enerjiyə (5.8) və istilik tutumuna (5.9) kiçik əlavələr, təbii olaraq, klassik statistikanın tətbiq olunma (5.4) şərti ilə üst-üstə düşür və $T \rightarrow \infty$ halında sıfır olur, beləliklə də bütün nəticələr klassik qaz üçün olan nəticələrin üzərinə düşür (bax şəkillər 9.9 və 9.10).

Zəif cırılşmanın Fermi və Boze qazlarının entropiyasına verdiyi əlavəni tapmaq üçün böyük termodinamik potensialın (4.6) ifadəsindən istifadə edərək və $e^{\mu/k_0T} < 1$ olduğunu nəzərə alaraq $\Omega = \Omega(V, T, \mu)$ funksiyasını təyin etmək və $S = -(\partial\Omega/\partial T)_{V, \mu}$ entropiyanı hesablamaq olar. Daha sonra (5.6) münasibətini $S = S(V, T, \mu)$ -də yerinə yazsaq $S = S(V, T, N)$ dəyişənlərində entropiyanın açıq şəklini tapmaq olar. Bunu qoy oxucular özləri etsinlər.

§ 9.6. Tam cırlaşmış Fermi qazı. Cırlaşma temperaturu

Zəif cırlaşmış Fermi və Boze qazlarının termodinamik xassələrini bir yerdə təhlil etmək (§ 9.6.) mümkün olduğu halda güclü cırlaşmış qazlara ayrı-ayrılıqda baxmaq lazımdır, çünki cırlaşmış, xüsusi ilə tam cırlaşmış, Fermi və Boze qazlarının paylanma funksiyaları və statistik xassələri bir-birindən çox kəskin fərqlənirlər (bax şəkil 9.5).

Burada biz tam cırlaşmış Fermi qazının statistik xassələrini araşdıracağıq. Tutaq ki, V həcmində N sayda fermiondan ibarət ideal qaz var. Bu qaz klassik də ola bilər kvant qazı da ola bilər. Əgər qaz (1.20) şərtini ödəyən şəraitdədirsə (konsentrasiya n/V kiçik, temperatur T isə kifayət qədər yüksəkdirsə), onda qaz özünü klassik Bolsman qazı kimi aparır (bax §9.1). Ümumi şəkildə fərz edək ki, baxılan qaz (1.20) şərtini ödəmir və (3.9) Fermi paylanma funksiyası ilə təsvir olunur. Eyni zamanda fərz edək ki, qazı təşkil edən fermionların enerjisi (1.10) sadə parabolik dispersiya qanunu ilə verilir. Burada mütləq sıfır ($T = 0$) hallarına baxaq. Temperaturun sonlu ($T \neq 0$) olan halı §9.7- də araşdırılır. Lakin əvvəlcə hal tənzimliyini təyin edən (4.8) tənliklər sisteminin şəklini bir qədər dəyişdirək. Belə ki, həmin sistemi

$$\begin{cases} P = \frac{2}{3} \frac{g_0(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon, \\ N = \frac{Vg_0(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon) d\varepsilon \end{cases} \quad (6.1)$$

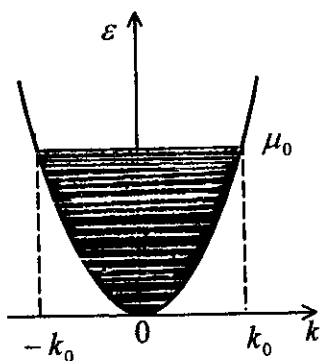
kimi yazsaq, $f(\varepsilon)$ - Fermi paylanma funksiyası (3.9)- la təyin olunur. Bu sistemdəki inteqralları bir dəfə hissə-hissə inteqrallayaq. Onda (6.1) sistemi

$$\begin{cases} P = \frac{4}{15} \frac{g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^{5/2} d\varepsilon, \\ N = \frac{2}{3} \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \end{cases} \quad (6.2)$$

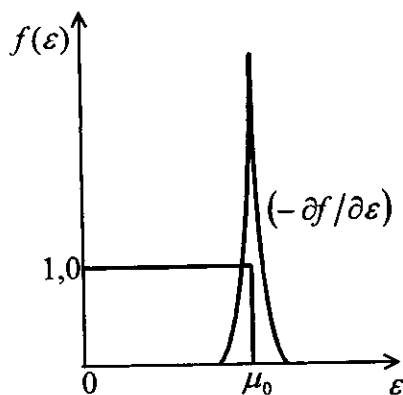
şəkilə düşər.

Mütləq sıfır ($T = 0$) *halı*. Fermionların ümumi sayı $N = const$ olduğundan onların $T = 0$ halında enerji spektrini doldurması şəkil 9.7- də, paylanma funksiyası isə şəkil 9.8- də göstərilən kimidir: yeni enerji spektri Fermi sərhəddi μ_0 - a qədər tam dolu, ondan sonrakı enerji səviyyələri isə boşdur. Bu halda paylanma funksiyası pilləli funksiya şəklində yazıla bilər (şəkil 9.8):

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon \leq \mu_0, \\ 0, & \varepsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (6.3)$$



Şəkil 9.7.



Şəkil 9.8.

§ 9.6] Tam cırlaşmış Fermi qazı. Cırlaşma temperaturu

Şəkildən görünür ki, $T = 0$ - da paylanma funksiyasının ε - na görə törəməsi özünü δ - funksiyası kimi aparır:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(- \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) = \delta(\varepsilon - \mu_0). \quad (6.3a)$$

Bu cür paylanma ilə təsvir olunan qaz *tam cırlaşmış Fermi qazı* adlanır.

Mütləq sıfır temperaturunda paylanma funksiyasının (6.3) xassəsini nəzərə alaraq (6.1) tənliklər sistemindəki inteqralları asanca hesablaya və tam cırlaşmış Fermi qazının termik hal tənliyini tapa bilərik. Lakin biz paylanma funksiyasının (6.3a) xassəsindən və (6.2) tənliklər sistemindən istifadə edəcəyik. Nəticədə $T = 0$ halında (6.2) hal tənliklər sistemi

$$\begin{cases} P_0 = \frac{4}{15} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \mu_0^{5/2} \\ N = \frac{2}{3} \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \mu_0^{3/2} \end{cases} \quad (6.4)$$

şəklinə düşər. Buradan, asanca baxılan qazın *Fermi sərhəd enerjisini*

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_0 V} \right)^{2/3}; \quad (6.5)$$

Fermi impulsunu

$$p_0 = \hbar k_0 = (2m\mu_0)^{1/2} = \hbar \left(\frac{6\pi^2 N}{g_0 V} \right)^{1/3}; \quad (6.6)$$

Fermi qazının sıfırcı təzyiqini

$$P_0 = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_0} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mu_0 \quad (6.7)$$

və sıfırcı enerjisini

$$E_0 = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_0} \frac{N}{V} \right)^{2/3} N = \frac{3}{5} N \mu_0 \quad (6.8)$$

tapırıq. Burada (4.10) münasibəti $E_0 = \frac{3}{2} V P_0$ - dan istifadə edilmişdir.

Böyük termodinamik potensialın ümumi (4.6) ifadəsini $T = 0$ halına tətbiq etsək və ya məlum $\Omega_0 = -P_0 V$ münasibətindən istifadə etsək

$$\Omega_0 = -\frac{4V}{15} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \mu_0^{5/2} \quad (6.9)$$

alarıq, burada $\Omega_0 = \Omega(0, V, \mu_0)$ kimi işarə edilmişdir.

Mütləq sıfır temperaturunda, klassik qazlardan fərqli olaraq, Fermi qazının sonlu E_0 enerjisinə, P_0 təzyiqinə və hər fermionun sonlu p_0 impulsuna malik olması sırf kvant effektidir. Bu effekt təbii olaraq Pauli prinsipindən çıxan və fermionlar arasında olan "itələmə" qarşılıqlı təsirin olması ilə əlaqədardır. Həm də qeyd edək ki, kvant effektinin nəticəsində, sıfırcı təzyiq P_0 konsentrasiya $n = N/V$ - den xətti deyil daha güclü asılıdır: $P_0 \sim (N/V)^{5/3}$.

Sıfırcı enerjinin (6.8) ifadəsindən və (6.5)- den alırıq ki, mütləq sıfır temperaturunda qazı təşkil edən hər bir

fermiona düşən enerji Fermi enerjisinin 60%- nə bərabərdir:

$$\varepsilon_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \mu_0. \quad (6.10)$$

Buradan tam enerji ilə sərhəd enerji μ_0 arasında sadə

$$E_0 = \frac{3}{5} \mu_0 N \quad (6.11)$$

münasibəti alınır.

Burada ideal Fermi qazının bir xüsusiyyətini də qeyd edək. Məlumdur ki, klassik nəzəriyyəyə görə, qazın ideal qaz olması üçün şərtlərdən biri də onun konsentrasiyasının az, yəni qazın kifayət qədər seyrək olması lazımdır. Fermi qazında tərsinə konsentrasiya artdıqca qaz ideal qaza daha da yaxınlaşır. Bunu metal daxilindəki elektron qazı timsalında göstərək. Doğrudan da, qazın ideallıq şərtinə görə zərrəciklər arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisi onların orta enerjisindən kifayət qədər az olmalıdır: $\varepsilon_{q.t.} \ll \varepsilon_0$. Metallarda sərbəst elektronlar arasındakı və elektronlarla qəfəsi təşkil edən ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir Kulon qarşılıqlı təsiridir: $\varepsilon_{q.t.} \sim e^2/d$, burada $d = (V/N)^{1/3}$ - elektronlar arasındakı orta məsafə götürülə bilər, e - elektronun elektrik yüküdür. Onda qazın ideallıq şərti

$$\frac{e^2}{d} \ll \varepsilon_0 \quad (6.12)$$

olar.

Əgər fermionun ε_0 orta enerjisini (6.10) və (6.5)- dən yerinə yazsaq ideallıq şərtinin açıq şəklini

$$\frac{3\hbar^2}{10e^2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_0} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \gg 1 \quad (6.13)$$

alarıq. Göründüyü kimi, konsentrasiyanın artması elektron qazının ideallıq şərtinin daha yaxşı ödənməsini təmin edir.

Cırlaşma temperaturu. Fermi qazı üçün vacib olan daha bir xarakteristik parametrlə tanış olaq. Bu parametrlə

$$k_0 T_0 = \mu_0 \text{ və ya } T_0 = \mu_0 / k_0 \quad (6.14)$$

kimi təyin olunan T_0 cırlaşma temperaturudur. Fermi sərhəd enerjisi μ_0 - in (6.5) ifadəsindən istifadə etsək

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{2mk_0} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_0 V} \right)^{2/3} \quad (6.15)$$

olar. Qeyd edək ki, *cırlaşma temperaturu elə temperaturdur ki, həmin temperaturda enerji spektrini dolduran* (bax şəkil 9.3 və 9.4) *bütün fermionlar* (hətta $\varepsilon = 0$ səviyyəsində yerləşən fermion da) *istilik hərəkətində iştirak edirlər*. Lakin $T = T_0$ temperaturda hələ bütün fermionların enerjisi eyni, yəni $\frac{3}{2} k_0 T$ olmur.

Cırlaşma temperaturuna nəzərən götürülmüş müxtəlif temperatur oblastlarında fermionlarının sayı $N = \text{const}$ olan Fermi qazı müxtəlif statistik hallarda ola bilər:

1. $T \rightarrow 0$ olduqda Fermi qazı *tam cırlaşmış* halda (şəkil 9.3);
2. $T \ll T_0$ oblastında qaz *güclü cırlaşmış* halda (şəkil 9.4);
3. $T \approx T_0$ oblastında qaz *ixtiyari dərəcədə cırlaşmış* halda;
4. $T \gg T_0$ oblastında qaz *zəif cırlaşmış* halda (§9.5);
5. $T \rightarrow \infty$ olduqda isə qaz *cırlaşmamış* (klassik) halda (§9.1) olur.

Tam cırlaşmış ($T \rightarrow 0$) halında Fermi qazına bu paragrafda baxdıq. Zəif cırlaşmış ($T \gg T_0$) hala §9.5- də, cırlaşmış

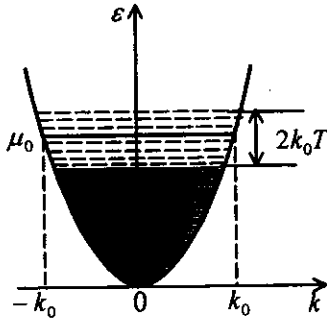
(klassik) ($T \rightarrow \infty$) qaza isə §9.1- də baxmışıq. Güclü cırlaşmış ($T \ll T_0$) Fermi qazının termodinamikasını növbəti paraqrafda (§9.7) araşdıracağıq.

Aydındır ki, ümumi halda $T \approx T_0$ olduqda Fermi qazının termodinamik xassələrinin anətlik nəzəriyyəsini vermək mümkün deyil. Bu halda təcürbi nəticələri nəzəriyyə ilə müqayisə etməkdən ötrü ümumi şəkildə olan hal tənliklər sistemini, yəni (6.1) və ya (6.2) sistemlərini ədədi olaraq həll etmək lazımdır (bax §9.8).

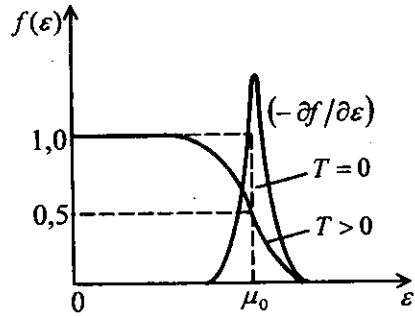
§ 9.7 Güclü cırlaşmış Fermi qazının termodinamik xassələri

Güclü cırlaşmış Fermi qazı dedikdə biz şəkil 9.9- da göstərilən statistik halda olan qazı nəzərdə tuturuq. Bu hal onunla xarakterizə olunur ki, sonlu, lakin kiçik ($T \ll T_0$) temperaturun təsiri nəticəsində Fermi sərhəddindən aşağıdakı kvant hallarında olan fermionların kiçik bir qismi sərhəddi aşaraq yuxarıdakı kvant hallarında yerləşirlər. Nəticədə Fermi sərhəddi sonlu $2k_0T$ eninə malik olur. Lakin fərz olunur ki, bu en Fermi sərhəd enerjisinə nisbətən çox kiçikdir: $2k_0T \ll \mu_0$.

Bu cür statistik halda olan Fermi qazının termodinamik xassələrini araşdıraraq. Bunun üçün ümumi şəkildə olan (6.2) hal tənliklər sistemini əsas götürək. Sıfırıncı yaxınlaşmada ($T = 0$ olduqda) bu tənliklər sistemi Fermi paylanma funksiyasının (6.3a) xassəsinə əsasən asanca (6.4) sistemine keçir. Burada biz (6.2) tənliklər sistemini kiçik adsız $k_0T/\mu_0 = T/T_0$ parametrinə görə birinci yaxınlaşmada həll edək və qazın güclü cırlaşması-
masının ($T \ll T_0$) onun termodinamik xassələrinə necə təsir



Şekil 9.9.



Şekil 9.10.

etmesini öğrenerek. Burada $T_0 = \mu_0/k_0$ - cırlaşma temperaturudur [bax (6.15)].

Ümumi şekilde hal tenliyi (6.2)- den görünür ki, tenlikler sisteminin holl ederek hal tenliyini tapmaqdan ötrü

$$I = \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7.1)$$

tipli inteqralı k_0T/μ_0 - parametrine göre birinci yaxınlaşmada hesablamak lazımdır. Bizim halda $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^{5/2}$ və $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$. Güclü cırlaşmış Fermi qazı üçün paylanma funksiyası və onun törəməsi şekil 9.10- da verilmişdir. Bu şekildən görünür ki, sonlu temperaturda $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ törəməsi $\varepsilon = \mu_0$ ətrafında maksimumdur. Ona görə də (7.1) inteqralını hesablamadan ötrü oraya daxil olan $\varphi(\varepsilon)$ funksiyasını μ - nün ətrafında $(\varepsilon - \mu)$ - nün üstlərinə görə sıraya ayıra bilərik. Onda (7.1) inteqralı

$$I = \varphi(\mu) + I_1 \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{1}{2} I_2 \left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (7.2)$$

§ 9.7] Güclü cırlaşmış Fermi qazının termodinamik xassələri

şəklinə düşər. Burada paylanma funksiyasının (6.3a) xassəsindən istifadə etmişik və aşağıdakı işarələri qəbul etmişik:

$$I_1 = \int_0^{\infty} (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon; \quad I_2 = \int_0^{\infty} (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (7.3)$$

Yeni adsız inteqrallama dəyişəni $x = (\varepsilon - \mu)/k_0T$ daxil edək. Temperatur $T \ll T_0$, yəni $\mu/k_0T \gg 1$ olduğundan (7.3) x -a görə inteqrallarının aşağı sərhəddini $-\infty$ -la əvəz etmək olar. Eyni zamanda nəzərə alsaq ki, $(-\partial f/\partial x) = e^x/(e^x + 1)^2$ cüt funksiyasıdır: $e^x/(e^x + 1)^2 = e^{-x}/(e^{-x} + 1)^2$, onda birinci inteqralın altındakı funksiya $x(-\partial f/\partial x)$ tək funksiya olduğundan

$$I_1 = k_0T \int_{-\infty}^{\infty} x \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx = 0 \quad (7.4)$$

olar. İkinci inteqral

$$I_2 = (k_0T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx = 2 (k_0T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx \quad (7.5)$$

Bir dəfə hissə-hissə inteqrallayaq:

$$I_2 = 4(k_0T)^2 \int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx \quad (7.6)$$

Son inteqralın məlum cavabı [bax əlavə I]

$$\int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{12} \quad (7.7)$$

olduğunu nəzərə alsaq, (7.1) inteqralı

$$\int_0^{\infty} \left(-\frac{df}{d\varepsilon} \right) \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = \varphi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_0 T)^2 \left(\frac{d^2 \varphi}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (7.8)$$

şəklinə düşər. Bu təxmini inteqrallama düsturunu (6.2) hal tənlikləri sisteminə tətbiq etsək, $(k_0 T/\mu)$ parametrinə görə sıfırdan fərqli birinci yaxınlaşmada

$$\left\{ \begin{aligned} P &= \frac{4}{15} \frac{g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{15\pi^2}{24} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right]; & T \ll T_0, \\ N &= \frac{2}{3} \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right]; & T \ll T_0 \end{aligned} \right. \quad (7.9)$$

alarıq, burada biz kiçik ($\sim T^2$) olan həddə $\mu = \mu_0$ - la əvəz etmişik; $T_0 = \mu_0/k_0$ - cırılma temperaturudur.

Bu sistemin ikinci tənliyindən Fermi səviyyəsinin (sərhəddinin) cırılmaya görə birinci yaxınlaşmada, temperatur asılılığını

$$\mu(T) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right]; \quad T \ll T_0 \quad (7.10)$$

taparıq. Burada μ_0 , $T = 0$ - da Fermi sərhəddinin (6.5) -də verilən qiymətidir. Göründüyü kimi, sonlu kiçik temperaturalarda Fermi sərhəddi aşağı düşür. Bunun səbəbi ondadır ki, kvant hallarının sıxlığı enerjiden asılı olaraq $g \sim \sqrt{\varepsilon}$ kimi artır (bax şəkil 9.7), yeni Fermi sərhəddi μ_0 - dan yuxarıda kvant hallarının sıxlığı, sərhəddən aşağıya nisbətən çoxdur. Ona görə də müəyyən qədər fermion sərhəddi aşağıda yuxarıda

daha kiçik enerji zolağında yerəşirlər, bununla da orta hesabla Fermi səviyyəsi aşağı düşür.

Kimyəvi potensialın (7.10) ifadəsini (7.9) sisteminin birinci tənliyində yerinə yazsaq, aşağı temperaturlarda ($T \ll T_0$) Fermi qazının hal tənliyini

$$P(T) = P_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right]; \quad T \ll T_0 \quad (7.11)$$

alırıq, burada $P_0 = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \mu_0$ - Fermi qazının sıfırıncı təzyiqidir [bax (6.4)].

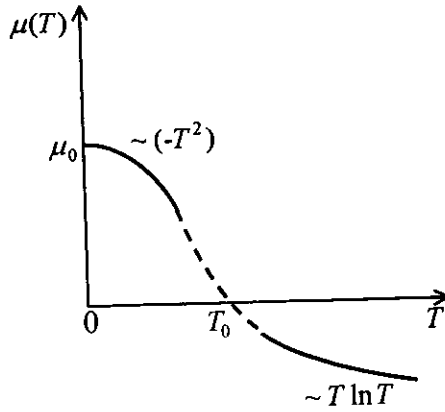
Cırlaşmamış halda olan klassik qazın kimyəvi potensialın (1.20) ifadəsini burada

$$\mu(T) = -k_0 T \ln \left[\frac{V g_0}{N} \left(\frac{m k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \right]; \quad T \gg T_0 \quad (7.12)$$

şəklində bir daha gətirək.

İndi isə (7.10) və (7.12) əsasında kimyəvi potensialın $\mu(T)$ temperatur asılılığını sxematik olaraq şəkil 9.11- də göstərək. Göründüyü kimi, kimyəvi potensial cırlaşma temperaturunda sıfırdan keçir $\mu(T_0) = 0$. Buna inanmaq üçün konsentrasiyanın ifadəsindəki [bax (8.16)] inteqralında $\eta = 0$ qəbul edərək, buradan tapılan T -nin ifadəsini cırlaşma temperaturu (6.15)-lə müqayisə etmək lazımdır. Bu zaman yaranan inteqralın cavabının 0,67 olduğunu [bax əlavə I] nəzərə almaq lazımdır.

Fermi qazının təzyiqinin temperaturdan asılılığını qrafiki olaraq göstərmək üçün (5.7) və (7.11) ifadələrinə və şəkil 9.5-ə nəzər salaq. Onda şəkil 9.12- də göstərilən sxematik asılılığı almış olarıq.



Şəkil 9.11.

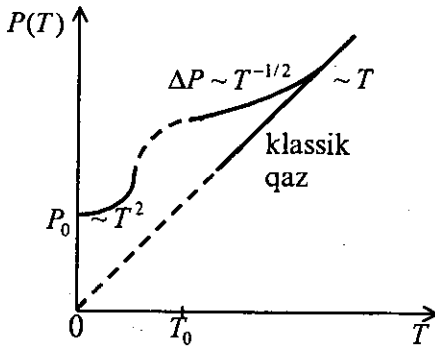
Baxılan yaxınlaşmada qismən cırlaşmış Fermi qazının orta enerjisini $E = \frac{3}{2}PV$ münasibətindən, (7.9) və (7.10) ifadələrindən tapırıq:

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{4} \mu_0 N \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2; \quad T \ll T_0. \quad (7.13)$$

Həmin yaxınlaşmada Fermi qazının istilik tutumu üçün

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\pi^2}{2} k_0 N \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right) = \\ &= \frac{\pi^2}{2} k_0^2 N \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{g_0}{6\pi^2 n} \right)^{2/3} T \sim n^{-2/3}; \quad T \ll T_0 \end{aligned} \quad (7.14)$$

ifadəsini alırıq. Fermi qazının entropiyasını baxdığımız dəqiqliklə tapmaq üçün böyük termodinamik potensialın ümumi (4.6) ifadəsindən istifadə etmək lazımdır: $S = -(\partial\Omega(V, T, \mu)/\partial T)_{V, \mu}$. Əvvəlcə (4.6) ifadəsini iki dəfə hissə-hissə inteqrallasaq



Şəkil 9.12.

$$\Omega = -\frac{4}{15} \frac{Vg_0}{(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^{5/2} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (7.15)$$

alarıq.

Qeyd edək ki, (6.2) və (7.15) ifadələrinin müqayisəsindən məlum termodinamik $\Omega = -PV$ münasibəti çıxır.

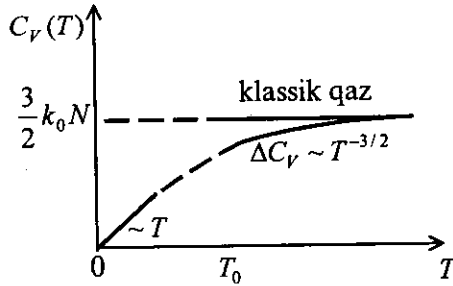
Böyük termodinamik potensial (7.15) –dəki integrala (7.8) yaxınlaşmasını tətbiq etsək, lazım olan dəqiqliklə

$$\Omega = -\frac{4}{15} \frac{Vg_0}{(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{4} \left(\frac{k_0 T}{\mu} \right)^2 \right]; T \ll T_0 \quad (7.16)$$

şəklinə düşər. Həcmi V - ni və kimyəvi potensialı μ -nü sabit ($\mu = \mu_0$) götürərək T - yə görə törəmə alsaq, Fermi qazının entropiyası üçün çox sadə ifadə

$$S = \frac{\pi^2}{2} k_0 N \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right); T \ll T_0 \quad (7.17)$$

alarıq.



Şəkil 9.13.

Qeyd edək ki, (7.17) ifadəsindən $C_V = T(\partial S/\partial T)$ istilik tutumu üçün alınan nəticə $C_V = (\partial E/\partial T)$ -dən alınan (7.14) ifadəsi isə üst-üstə düşür.

Əgər istilik tutumunun (5.9)-dan çıxan və şəkil 9.6- da göstərilən temperatur asılılığını (7.14)-lə birləşdirsək $C_V(T)$ üçün şəkil 9.13- dəki sxematik asılılığı alarıq.

§ 9.8. Ümumi hal. Fermi qazının klassiklik və cırlaşma şərtləri

İdeal qaz üçün gətirilmiş kimyəvi potensial

$$\eta = \frac{\mu}{k_0 T} \quad (8.1)$$

anlayışını daxil etsək, Fermi-Dirak paylanma funksiyası

$$f(\varepsilon) = \left(e^{\varepsilon/k_0 T - \eta} + 1 \right)^{-1} \quad (8.2)$$

şəklində yazıla bilər. Görünür ki, əgər gətirilmiş kimyəvi potensial

$$A \equiv \exp(\eta) \ll 1 \quad (8.3)$$

şertini ödəyərsə, paylanma funksiyası (8.2) Bolsman paylanmasına keçər:

$$\lim_{\eta \rightarrow -\infty} \left(e^{\varepsilon/k_0 T - \eta} + 1 \right)^{-1} = e^{\eta - \varepsilon/k_0 T} = e^{\mu - \varepsilon/k_0 T} \quad (8.4)$$

Ona görə də gətirilmiş kimyəvi potensialı (8.3) şərtini ödəyən ideal qaz cırlaşmamış qaz və ya klassik qaz, başqa sözlə, Bolsman qazı adlanır. Qeyd edək ki, klassik qaz, cırlaşmamış qaz və Bolsman qazı anlayışları ekvivalent anlayışlardır.

Deməli, ideal qazın cırlaşmamış olması üçün onun gətirilmiş kimyəvi potensial η (8.3) şərtini ödəməlidir, yeni η mənfi böyük ədəd olmalıdır:

$$(-\eta) \gg 1 \quad (8.5)$$

İdeal qazın klassik və ya cırlaşmamış qaz olmasının əsas şərti (8.3) başqa şəkildə də yazıla bilər [bax (1.20)]:

$$\frac{n}{2} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_0 T} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (8.6)$$

burada $n = N/V$ - konsentrasiya; $g_0 = 2$ götürülmüşdür.

Klassikliyin (8.6) formada yazılmış şərtindən çıxır ki, qazın klassik (cırlaşmamış) olması üçün onun konsentrasiyası az, temperaturu yüksək, qazı təşkil edən zərrəciklərin kütləsi m isə böyük olmalıdır.

Zərrəciyin de-Broyl dalğa uzunluğunun $\lambda = h/\sqrt{2mk_0 T}$ və onlar arasındakı orta məsafənin $d = n^{-1/3}$ olduğunu nəzərə alsaq, (8.6) şərtini

$$\frac{1}{2\pi^{3/2}} \left(\frac{\lambda}{d} \right)^3 \ll 1 \quad (8.7)$$

şeklinde də yazmaq olar. Buradan görünür ki, qazın cırlaşmamış qaz və ya klassik qaz olmasından ötrü qazı təşkil edən zərrəciklərin de-Broyl dalğa uzunluğu λ , zərrəciklər arasındakı orta məsafə d - dən çox kiçik olmalıdır, başqa sözlə, qaz kifayət qədər seyrək olmalıdır. Qeyd edək ki, yalnız $\lambda \ll d$ şərti ödəndikdə zərrəciklər öz fərqliyini saxlayar və bununla da seçilməzlik prinsipi heç bir rol oynamaz, yeni sistemdə mübadilə qarşılıqlı təsir də olmaz; qaz bu halda özünü klassik Bolsman qazı kimi aparar.

Qeyd edək ki, yuxarıda göstərilən (8.5), (8.6) və (8.7) şərtləri ideal qazın cırlaşmamış (klassik) olması (8.3) əsas şərtinin müxtəlif formalarda yazılışlarıdır; onların hamısı ekvivalent şərtlərdir.

Göstərilən şərtləri, ən vacibi isə (8.3) şərtini ödəməyən ideal qaz *cırlaşmış qaz*, *kvant qazı* və ya *Fermi qazı* adlanır. Deməli, cırlaşmış qaz kimyəvi potensialı

$$e^n \geq 1 \text{ və ya } \eta \geq 0 \quad (8.8)$$

şərtini ödəyən qazlara deyilir.

Cırlaşmanın müxtəlif dərəcələri var: *tam cırlaşmış*, *güclü cırlaşmış*, *orta cırlaşmış* və *zəif cırlaşmış* qazlar.

Konkret verilmiş (konsentrasiya n və zərrəciklərin kütləsi m məlum) qaz müxtəlif temperatur oblastlarında müxtəlif cırlaşma hallarında ola bilər. Bu temperatur oblastları, (6.14) və ya (6.15) ifadələri ilə verilən və hər bir qaz üçün xarakterik olan T_0 *cırlaşma temperaturuna* nəzərən təyin olunur.

Cırlaşma temperaturu T_0 Fermi qazının statistik halını xarakterizə edir. $T \ll T_0$ halında, daha doğrusu, $T \rightarrow 0$ yaxınlaşmasında Fermi qazı *tam cırlaşmış qaz* adlanır. Tam cırlaşmış Fermi qazının statistikasi § 9.6- da şərh olunmuşdur.

Sonlu temperaturları cırlaşma temperaturu T_0 - a nisbətən

§9.8] Ümumi hal. Fermi qazının klassiklik və cırılma şərtləri

üç oblasta bölmək olar:

1. Aşağı temperaturlar:

$$T \ll T_0 \quad \text{və ya} \quad T \ll \mu_0/k_0. \quad (8.9)$$

Bu şərti ödəyən temperatur oblastında Fermi qazı *güclü cırılmış* qaz adlanır. Bu halda kiçik parametr $\eta^{-1} = k_0 T / \mu_0 \ll 1$ olduğundan qazın təqribi statistikasını analitik olaraq qurmaq olar (bax § 9.7).

Cırılma temperaturunun (6.15) ifadəsindən istifadə etsək, güclü cırılma (8.9) şərtinin açıq şəkli

$$\frac{\hbar^2}{2mk_0 T} (3\pi^2 n)^{2/3} \gg 1 \quad (8.10)$$

kimi yazıla bilər. Burada $n = N/V$ konsentrasiyası; $g_0 = 2$ qəbul edilmişdir. Göründüyü kimi, qazın güclü cırılma halında olması üçün onun konsentrasiyası n böyük, fermionun kütləsi az və temperatur aşağı olmalıdır.

Aydınır ki, güclü cırılmanın (8.10) şərtini

$$\frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{\lambda}{d} \right)^2 \gg 1 \quad (8.11)$$

şəklində yazıla bilər. Burada $d = n^{-1/3}$, $\lambda = h/\sqrt{2mk_0 T}$.

Göründüyü kimi, qazın güclü cırılmış halda olması üçün de-Broyl dalğa uzunluğu λ , fermionlar arasındakı orta məsafə d - den çox böyük olmalıdır. Bu şərt ödəndikdə zərrəciklər öz fərdiliyini itirirlər, ona görə də seçilməzlik prinsipi nəzərə alınmalıdır.

2. Yüksək temperaturlar:

$$T > T_0 \quad \text{və ya} \quad T > \mu_0/k_0. \quad (8.12)$$

Bu şərti ödəyən temperaturlarda qaz zəif cırlaşmış qaz adlanır. Bu halda da kiçik parametr $\eta = \mu_0/k_0T < 1$ mövcuddur və qazın analitik statistikasını qurmaq mümkündür (bax § 9.5).

Qazın zəif cırlaşma (8.12) şərtini

$$\frac{\hbar^2}{2mk_0T} (3\pi^2 n)^{2/3} > 1 \quad (8.13)$$

və ya

$$\frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{\lambda}{d} \right)^2 < 1 \quad (8.14)$$

şəklində yazıla bilər.

Qeyd edək ki, əgər temperatur güclü $T \gg T_0$ şərtini ödəyərsə, (8.14) bərabərsizliyi

$$\frac{1}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{\lambda}{d} \right)^2 \ll 1 \quad (8.15)$$

şəklinə düşər və bu da (8.7) şərtinə uyğundur, yəni $T \gg T_0$ oblastında qaz cırlaşmamış (klassik qaza) çevrilir.

Beləliklə, cırlaşma temperaturu T_0 çox böyük olmayan ($T_0 \approx 300 \div 400 K$) qazın temperaturunu $T = 0$ - dan başlayaraq $T \gg T_0$ - a qədər dəyişdirməklə onun halını tam cırlaşmış haldan klassik qaz halına qədər dəyişdirmək olar.

3. Orta temperaturlar: $T \approx T_0$. Bu temperatur oblastı $\eta = \mu_0/k_0T \approx 1$ halına uyğundur və heç bir kiçik parametr yoxdur. Ona görə də məsələnin analitik həlli mümkün deyil. Bu ümumi halda məsələni yalnız ədədi yolla həll etmək olar.

Adsız $x = \varepsilon/k_0T$, $\eta = \mu_0/k_0T$ kəmiyyətlər və $g_0 = 2$ qəbul etsək, ümumi şəkildə fermionlardan ibarət ideal qazın

§9.8] Ümumi hal. Fermi qazının klassiklik və cırılma şərtləri

hal tənliyi (6.1) aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:

$$\begin{cases} P = \frac{(2m)^{3/2} (k_0 T)^{5/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\eta} + 1}, \\ n = \frac{(2mk_0 T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\eta} + 1}. \end{cases} \quad (8.16)$$

Əgər qazın konsentrasiyası n və onu təşkil edən fermionların kütləsi m məlum olarsa, (8.16) sistemin ikinci tənliyindən ədədi hesablama nəticəsində gətirilmiş kimyəvi potensialı η -ni verilmiş temperaturda tapmaq olar. Bu yolla təyin olunmuş η -ni (8.16) sistemin birinci tənliyində yerinə yazmaqla həmin temperaturda təzyiqi təyin etmək olar. Hesablamanı müxtəlif temperaturlarda təkrar etməklə kimyəvi potensialın $\mu(T) = k_0 T \eta(T)$ və təzyiqin $P = P(T)$ temperatur asılılığını tapmaq olar. Beləliklə, fraqmentləri şəkil 9.12 və 9.13-ə göstərilən $\mu = \mu(T)$ və $P = P(T)$ asılılıqlarının qrafikini geniş temperatur intervalında əldə etmək olar.

Qeyd edək ki, ümumi şəkildə hal tənliyini (8.16)-ni Fermi inteqralı vasitəsi ilə də ifadə etməkdə olar. Bunun üçün (8.16)-da bir dəfə hissə-hissə inteqrallama aparmaq lazımdır. Nəticədə alırıq:

$$\begin{cases} P = \frac{2(2m)^{3/2} (k_0 T)^{5/2}}{15\pi^2 \hbar^3} F_{5/2}(\eta) \\ n = \frac{(2mk_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta) \end{cases} \quad (8.17)$$

Burada

$$F_k(\eta) = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial x} \right) x^k dx \quad (8.18)$$

- Fermi inteqralı, $f(x) = [e^{x-\eta} + 1]^{-1}$ - adsız dəyişənlərdə Fermi-Dirak paylanma funksiyasıdır.

İki limit halında Fermi inteqralının asimptotikalarından istifadə edərək Fermi qazının hal tənliyini tapmaq olar.

a) Cırılmış və zəif cırılmış limit halı: $A = e^\eta \ll 1$. Bu kiçik parametərə görə sıfırıncı yaxınlaşmada (8.18) Fermi inteqralı

$$F_k(\eta) = A_0 \Gamma(k+1) \quad (8.19)$$

şəklində yazıla bilər, burada A_0 sıfırıncı yaxınlaşmada $\exp \eta$ -nin qiymətidir və (5.4) -lə verilir, burada ki,

$$\Gamma(k+1) = \int_0^\infty x^k e^{-x} dx \quad (8.20)$$

ikinci növ Eyley inteqralı və ya qamma funksiyadır (bax əlavə I).

Fermi inteqralının (8.19) asimptotikası (8.17)- də yerinə yazaraq, A_0 parametrinin qiymətini [bax (1.20)], yeni kimyəvi potensialı və cırılmamış (klassik) ideal qazın hal tənliyini tapa bilərik.

Zəif cırılmış qazın kimyəvi potensialını [bax (5.6)] və hal tənliyini [bax (5.7)] tapmaqdan ötrü Fermi inteqralı (8.18)-in birinci yaxınlaşmadakı aşağıdakı

$$F_k(\eta) = A \Gamma(k+1) \left(1 - \frac{1}{2^k} A_0 \right) \quad (8.21)$$

asimptotikasını (8.17) tənliyində istifadə etmək lazımdır.

b) Tam və güclü cırılmış limit halı: $e^\eta = e^{\mu/k_0 T} \gg 1$. Bu halda (7.8) -dən istifadə etsək, sıfırıncı yaxınlaşmada Fermi inteqralı üçün alınan

§9.8] Ümumi hal. Fermi qazının klassiklik və cırlaşma şərtləri

$$F_k(\eta) = \eta_0^k = \left(\frac{\mu_0}{k_0 T} \right)^k \quad (8.22)$$

ifadəsini (8.17)- də nəzərə alsaq § 9.6- da tam cırlaşmış qaz üçün gətirilmiş nəticələri əldə edirik.

Yenə də (7.8) –dən istifadə edərək birinci yaxınlaşmada Fermi inteqralı üçün

$$F_k(\eta) = \eta_0^k = \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{k(k-1)}{\eta_0^2} \right] \quad (8.23)$$

asimptotikasını tapırıq, burada ikinci kiçik həddə $\eta = \eta_0$ götürülmüşdür. Bu asimptotikanı (8.17) istifadə etsək güclü Fermi qazı üçün §9.7- də şərh olunmuş nəticələri alırıq.

Sonda Fermi qazının müxtəlif statistik hallarda: tam cırlaşma, cırlaşma və klassik (cırlaşmama) hallarında olma şərtlərini bir daha aşağıdakı cədvəldə göstərik.

Cədvəl

	Tam cırlaşma şərti	Cırlaşma şərti	Klassiklik şərti
Əsas şərt	$A = \exp(\eta) \gg 1$	$A = \exp(\eta) \geq 1$	$A = \exp(\eta) \ll 1$
Əsas şərtədən çıxan ekvivalent tövəmə şərtlər	$\eta = \mu/k_0 T \gg 1$ $\lambda \gg d$ $T \ll T_0$	$\eta = \mu/k_0 T \approx 0$ $\lambda \geq d$ $T \leq T_0$	$-\eta = (-\mu/k_0 T) \gg 1$ $\lambda \ll d$ $T \gg T_0$

§9.9. Metalların istilik tutumu. Klassik statistikasının birinci çətinliyi

Fəslin əvvəlində (§9.1) gördük ki, klassik Bolsman statistikasını metallarda olan sərbəst elektron qazına tətbiq etdikdə metalların istilik tutumu üçün nəzəriyyənin verdiyi nəticə təcrübə ilə uyğun gəlmir. Belə çıxır ki, elektron qazı metalların istilik tutumunun formalaşmasında, demək olar ki, heç bir rol oynamır. Burada göstərək ki, kvant statistikasının elektron qazına tətbiqi metalların istilik tutumu ilə bağlı uyğunsuzluğu aradan qaldırır. Başa düşmək olur ki, hansı səbəbdən metallarda elektron qazının mövcud olması onun istilik tutumuna təsir göstərmir. Nəticədə məlum olur ki, metallardakı elektron qazı adi klassik qaz deyil, kvant qazıdır, ona görə də ona Bolsman paylanmasını yox, Fermi-Dirak paylanmasını tətbiq etmək lazımdır. Bütün bunlar haqqında aşağıda daha ətraflı söhbət açacağıq.

Tutaq ki, həcmi V olan metal nümunənin kristallik qəfəsi N sayda düyünün hər birində yerləşən atomlardan ibarətdir. Əgər hər atom özünün sonuncu orbitində olan valent elektronunu itirsə, onda metalda N sayda sərbəst elektrondan ibarət qaz olar. Buna misal olaraq Na metalını göstərmək olar. Hər bir Na atomu özünün $3s$ səviyyəsində yerləşən yeganə elektronunu itirsə, onda Na metal nümunəsi kristal qəfəsin düyünlərdə yerləşən N sayda müsbət ionlardan və həmin sayda sərbəst elektronlardan təşkil olunmuş qazdan ibarət olacaq.

Qeyd edək ki, metallardakı sərbəst elektron qazının mövcud olması temperaturla əlaqədar olmayıb, sırf kvant effektinin nəticəsidir, yəni kristal qəfəsdə olan metalların ionlaşması (valent elektronunun itirməsi) istilik hərəkətinin hesabına deyil, valent elektronlarının dalğa funksiyala-

rının bir-birini örtməsinin nəticəsində baş verir. Dalğa funksiyalarının bir-birini örtməsi ona gətirir ki, valent elektronları ümumiləşir, onların hansı qəfəs düyününə aid olması məlum olmur, elektronlar ona görə də sərbəst olaraq qəfəs daxilində hərəkət edirlər. Bu səbəbdən metallardakı sərbəst elektron qazı bütün temperaturalarda, hətta mütləq sıfır temperaturunda belə mövcud olur.

Beləliklə, bütün temperatur oblastında metal nümunəni iki altsistemdən, kristallik qəfəsdən və sərbəst elektron qazından ibarət hesab etmək olar. Ona görə də metalın istilik tutumu iki həddin cəmi kimi yazıla bilər:

$$C_V^{met} = C_V^{qəf} + C_V^{el}. \quad (9.1)$$

Kristallik qəfəsin istilik tutumu $C_V^{qəf}$ - nin temperatur asılılığını § 7.7- də ətrafı araşdırmışıq. Orada göstərmişdik ki, qəfəsin istilik tutumu üçün analitik ifadəni xarakteristik Debay temperaturu θ - dan yüksək və aşağı temperaturalarda almaq mümkündür:

$$C_V^{qəf} = 3k_0N; \quad T \gg \theta \quad (9.2)$$

və

$$C_V^{qəf} = \frac{12\pi^4}{5}k_0N\left(\frac{T}{\theta}\right)^3; \quad T \ll \theta. \quad (9.3)$$

Burada $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_0$ - xarakteristik Debay temperaturu, ω_{\max} - kristal qəfəsdə mümkün ola bilən maksimal tezlikdir. Həmin tezlik infraqırmızı oblasta düşdüyündən $\omega_{\max} \approx 5 \cdot 10^{13} s^{-1}$ götürsək, $\theta \approx 300 K$ olar.

Elektron qazı Fermi qazı olduğundan onun istilik tutumunu tapmaqdan ötrü § 9.5 və §9.7- də alınmış nəticələri tətbiq etmək olar. Onda C_V^{el} üçün olan ifadələri iki limit

halında (yüksek və aşağı temperaturlarda) yazı bilirik [(bax (5.9) və (7.14) düsturları)]:

$$C_V^{el} = \frac{3k_0 N}{2}; \quad T \gg T_0^{el} \quad (9.4)$$

Bu ifadə cırışmamış elektron qazı üçündür.

Güclü cırışmış elektron qazı üçün istilik tutumu

$$C_V^{el} = \frac{\pi^2}{2} k_0 N \left(\frac{k_0 T}{\mu_0^{el}} \right) = \frac{\pi^2}{2} k_0 N \left(\frac{T}{T_0^{el}} \right); \quad T \ll T_0^{el} \quad (9.5)$$

Burada

$$T_0^{el} = \frac{\mu_0^{el}}{k_0} = \frac{\hbar^2}{2mk_0} \left(\frac{6\pi^2}{g_0} n \right)^{2/3} \quad (9.6)$$

metaldaki sərbəst elektron qazının cırışma temperaturu [bax (6.15)], $n = N/V$ - onun konsentrasiyası, μ_0^{el} - Fermi sərhəddi, m - metal daxilindəki elektronun effektiv kütləsidir, $g_0 = 2$ spinə görə parçalanmanı xarakterizə edən faktorudur.

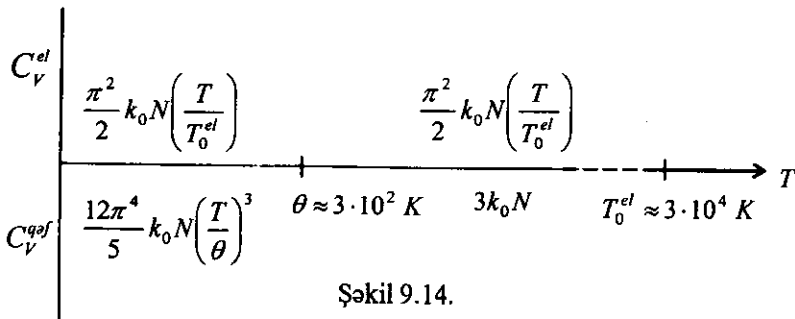
Güclü cırışmış elektron qazının istilik tutumunun temperaturdan xətti ($C_V \sim T$) asılı olmasını fiziki olaraq izah etmək olar. Güclü cırışmış elektron qazında elektronların spektri doldurması şəkil 9.10- da göstərilmişdir. Xaricdən istilik verdikdə yalnız Fermi sərhəddi yaxınlığında $k_0 T$ enində yerləşən istiliyi qəbul edərək sərhəddən yuxarı səviyyələrə keçirlər. Sərhəddən çox aşağıdakı elektronlar istiliyi qəbul edə bilmirlər (Pauli prinsipi). İstilik qəbul edə bilən elektronların sayı $k_0 T$ eni ilə mütənasib olduğundan və hər elektronun enerjisi $k_0 T$ olduğundan elektron sisteminin istilik enerjisi $E \sim (k_0 T)^2 \sim T^2$. Onda, uyğun olaraq, $C_V \sim T$ alınır.

Elektron qazı üçün cırılma T_0^{el} temperaturunu qiymətləndirək. Bunun üçün $m \approx 9,1 \cdot 10^{-28} q$, $n \approx 5 \cdot 10^{22} sm^{-3}$ götürək. Onda (9.6)- dan $T_0^{el} \approx 3 \cdot 10^4 K$ alırıq. Göründüyü kimi, metaldakı sərbəst elektron qazının cırılma temperaturu qəfəsi xarakterizə edən Debay temperaturundan çox-çox yüksəkdir: $T_0^{el} \gg \theta \approx 3 \cdot 10^2 K$.

Debay temperaturu θ və elektron qazının cırılma temperaturu, həmçinin C_V^{el} və C_V^{qaf} istilik tutumlarının yuxarıda gətirilmiş asimptotik ifadələri sxematik olaraq şəkil 9.14- də göstərilmişdir.

Şəkildən görünür ki, $\theta \ll T \ll T_0^{el}$ temperatur oblastında da C_V^{el} - nin ifadəsi, $T \ll \theta$ oblastındakı kimidir. Ona görə ki, $T_0^{el} \gg \theta$ - dir. $T > T_0^{el}$ temperatur oblastı heç vaxt reallaşa bilməz, çünki T_0^{el} metalların erimə temperaturundan çoxdur. Bu səbəbdən elektron qazı üçün istilik tutumunun (9.4), yəni $C_V^{el} = 3k_0N/2$ ifadəsi yazıla bilməz.

İndi isə müxtəlif temperatur oblastlarında metalların təcrübədə ölçülən tam istilik tutumu üçün asimptotik ifadələri yazaq.



1. Aşağı temperaturlar: $T \ll \theta$. Aydındır ki, bu oblastda $T \ll T_0^{el}$ şərti avtomatik ödənilir, ona görə ki, $\theta \ll T_0^{el}$. Bu oblastda C_V^{met} (9.3) və (9.5) ifadələrinin cəminə bərabər olmalıdır:

$$C_V^{met} = \frac{12\pi^4}{5} k_0 N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 + \frac{\pi}{2} k_0 N \left(\frac{T}{T_0^{el}} \right); \quad T \ll \theta. \quad (9.7)$$

Bu ifadəni

$$\frac{C_V^{met}}{T} = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_0 N}{T_0^{el}} + \frac{12\pi^4}{5} \frac{k_0 N}{\theta^3} T^2 = a + bT^2 \quad (9.8)$$

şəklində də yazı bilərik, burada

$$a = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_0 N}{T_0^{el}}; \quad b = \frac{12\pi^4}{5} \frac{k_0 N}{\theta^3}. \quad (9.9)$$

Əgər təcrübi olaraq aşağı temperaturalarda ($T \ll \theta$) metalın istilik tutumunu temperatur asılılığını $C_V^{met} = f(T)$ tapsaq və bu asılılığı C_V^{met}/T -nin T^2 -dan asılılıq kimi qrafikini qursaq ordinat oxunu $C_V^{met}/T = a$ nöqtəsində kəsən düz xətt alırıq (şəkil 9.15).

Təcrübi olaraq, şəkil 9.15- da göstərilən asılılığı qursaq, düz xəttin parametrləri olan a və b -ni tapırıq. Bundan sonra (9.9)-dan istifadə edərək metaldakı sərbəst elektron qazının cırılma temperaturu T_0^{el} və qəfəsin Debay temperaturu θ -ni təyin edə bilərik.

2. Yüksək temperaturlar: $\theta \ll T \ll T_0^{el}$. Şəkil 9.15- dən görünür ki, bu temperatur oblastında metalın tam istilik tutumu

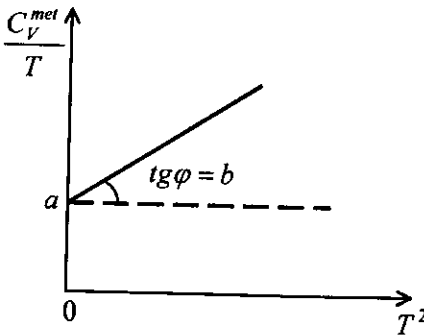
$$C_C^{met} = 3k_0N + \frac{\pi^2}{2}k_0N\left(\frac{T}{T_0^{el}}\right) \quad (9.10)$$

ifadəsi ilə təyin olunur, ona görə ki, bu oblastda $T \gg \theta$ olmasına baxmayaraq temperatur $T \ll T_0^{el}$ şərtini ödəyir, yəni elektron qazı güclü cırılmış haldadır.

İstilik tutumunun (9.10) ifadəsindəki ikinci həddin birinciyə nisbəti, yəni C_V^{el}/C_C^{qaf} nisbətini qymətləndirək. Onda

$$\frac{C_V^{el}}{C_C^{qaf}} = \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{T_0^{el}} \right) = \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0^{el}} \right) \ll 1 \quad (9.11)$$

alarıq. Cırılma temperaturu $T_0^{el} \approx 10^4 K$ tərtibində olduğundan real temperaturlarda, hətta Debay temperaturu θ - dan da yüksək temperaturlarda $T \ll T_0^{el}$ və ya $k_0 T \ll \mu_0^{el}$ şərti ödəyir. Bu səbəbdən də yüksək $T \gg \theta$ temperaturlarında elektron qazının metalın istilik tutumuna verdiyi nisbi pay olduqca azdır.



Şəkil 9.15.

Bu pay $T = 500 K$ temperaturunda, (9.11)-dən görüldüyü kimi, $C_V^{el} / C_V^{qaf} \approx 0,07$, yəni C_V^{el} cəmi 7% təşkil edir.

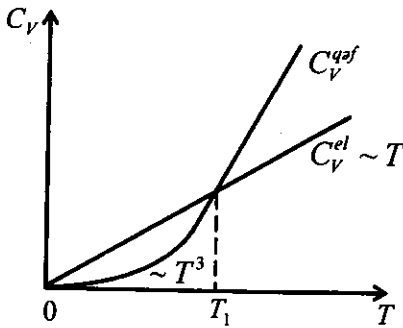
Qeyd edək ki, metalın istilik tutumuna elektron qazının və qəfəsin verdikləri pay yalnız o halda eyni ($C_V^{el} = const$) ola bilər ki, $T \gg T_0^{el}$ olsun. Bu isə real temperatur deyil; belə temperaturlarda metal artıq bərk fazada ola bilməz və kristallik qəfəs anlayışı da mənasını itirmiş olur.

Beləliklə, fəslin əvvəlində § 9.1- də qeyd etdiyimiz klassik statistikanın birinci çətinliyini, yəni klassik Bolsman statistikasının metaldakı sərbəst elektron qazının istilik tutumunun hesablanmasına tətbiqi ilə bağlı çətinliyi izah etdik. Aydın oldu ki, təcrübə ilə nəzəriyyə arasında yaranan ziddiyyətin əsl səbəbi ondan ibarət imiş ki, biz metaldakı sərbəst elektron qazını adi klassik qaz hesab edərək ona Bolsman statistikasını tətbiq edirdik.

Əslində metallardakı sərbəst elektron qazı bütün real temperaturlarda ($T \ll T_0^{el} \approx 10^4 K$) güclü cırlaşmış kvant qazıdır. Ona görə də onun istilik tutumu klassik statistikanın verdiyi (9.4) düsturu ilə deyil, bütün real temperaturlarda ($T \ll T_0^{el} \approx 10^4 K$) kvant statistikasından alınan (9.5) ifadəsi ilə təyin olunmalıdır.

Sonda bir məsələni qeyd edək. Göstərdik ki, real yüksək ($T \gg \theta$) temperaturda elektron qazı metalın istilik tutumunun formalaşmasında çox az rol oynayır: $C_V^{el} \ll C_V^{qaf}$. Lakin ifrat-aşağı temperaturlarda C_V^{el} , hətta C_V^{qaf} -dən çox ola bilər (bax şəkil 9.16). Bu onunla əlaqədardır ki, temperaturun $T \ll \theta$ oblastında $C_V^{qaf} \sim T^3$ [bax (9.3)], halbuki $C_V^{el} \sim T$ [bax (9.5)]. Ona görə də C_V^{qaf} elektronların hesabına olan C_V^{el} istilik

tutumuna nisbətən daha sürətlə sıfıra yaxınlaşır (bax şəkil 9.16).



Şəkil 9.16.

Göründüyü kimi, $T < T_1$ temperatur oblastında $C_V^{el} > C_V^{qaf}$, harada ki T_1 - temperaturu $C_V^{el} = C_V^{qaf}$ bərabərliyindən tapılır. (9.3) və (9.5)-dən istifadə etsək

$$T_1 \approx \frac{\theta}{2\pi} \left(\frac{\theta}{T_0^{el}} \right)^{1/2} \quad (9.12)$$

olar. Əgər $\theta = 3 \cdot 10^2 \text{ K}$ və $T_0^{el} = 3 \cdot 10^4 \text{ K}$ götürsək, $T_1 \approx 5 \text{ K}$ alarıq. Təxminən bu temperaturdan aşağıda elektron qazının hesabına olan istilik tutumu qəfəsin hərəkəti ilə əlaqədar istilik tutumdan çox olur, yəni $T < T_1$ olduqda $C_V^{el} > C_V^{qaf}$.

§9.10. Pauli paramaqnetizmi. Klassik statistikanın ikinci çətinliyi

Klassik Bolsman statistikasının ikinci çətinliyi onun metallarda olan sərbəst elektron qazının χ paramaqnit nüfuzluğunun hesablanmasına tətbiqi ilə əlaqədardır (bax § 9.1). Məsələ burasındadır ki, bu hesablamaların metalların paramaqnit nüfuzluğunun qiyməti və temperatur asılılığı üçün verdiyi nəticələr heç cür təcrübə ilə uyğun gəlmir. Belə ki, paramaqnit nüfuzluğu üçün təcrübədə qiymətcə iki tərtib az və demək olar ki, temperaturdan asılı olmayan nəticələr alınır. Klassik statistikaya görə isə $\chi \sim 1/T$.

Bu çətinliyi 1927-ci ildə ilk dəfə Pauli aradan qaldırmışdır. O, elektron qazın paramaqnit nüfuzluğunu hesablamaq üçün o zaman yenicə yaranmış Fermi statistikasını tətbiq edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, elektron qazı klassik qaz olmayıb güclü cırılmış kvant qazıdır.

Həmişə olduğu kimi, fərz edək ki, həcmi V olan metal nümunədə N sayda sərbəst elektrondan ibarət qaz var. Hər bir elektron spinlə əlaqədar Bor maqnitonuna, $\mu_B = e\hbar/2mc$, bərabər olan məxsusi maqnit momentinə malikdir. Xarici maqnit sahəsi olmadıqda hər bir kvant halında spinləri (maqnit momentləri) bir-birinin əksinə yönəlmiş iki elektron (Pauli Prinsipi) olduğundan maqnit momentləri kompensasiya olunurlar və ona görə də bütövlükdə metalın maqnit momenti sıfır olur.

Metal xarici bircins H maqnit sahəsinə salındıqda elektronların sahə istiqamətində düzülmələrin sayı əks istiqamətdə olanlarınkından çox olduğuna görə elektron qazı paramaqnit momentinə malik olur.

Xarici maqnit sahəsində elektronun enerjisi

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \sigma g_0 \mu_B H \quad (10.1)$$

olar, burada m - elektronun kütləsi; $\mu_B = e\hbar/2mc = 0,93 \cdot 10^{-20}$ *erq/Qs* - Bor maqnitonu; $\sigma = \pm 1/2$; müsbət işarəsi məxsusi maqnit momentləri (spinləri) sahə istiqamətində düzülən, mənfi işarəsi isə əks istiqamətdə olan elektronlara aiddir; $g_0 = (2s + 1)$ - spin parçalanmanın cırlaşma dərəcəsi, sərbəst elektron üçün $s = 1/2$ və $g_0 = 2$.

Maqnit sahəsi olmadıqda və H maqnit sahəsində tam cırlaşmış elektron qazının enerji spektrini doldurması sxematik olaraq şəkil 9.17 - də göstərilmişdir.

Elektronların tam sayı

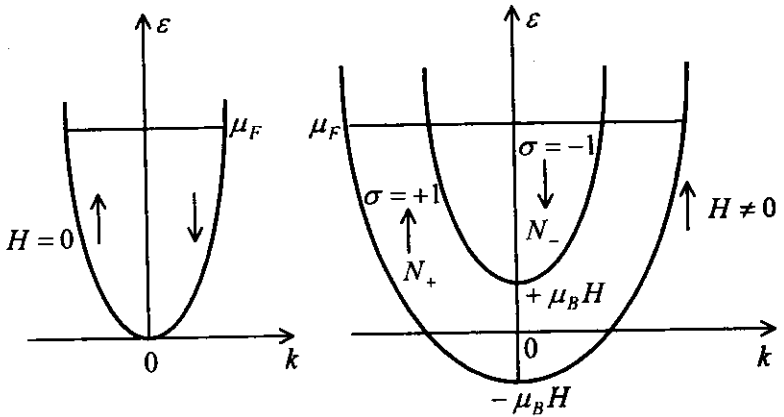
$$N = \sum_{k, \sigma} f(k, \sigma) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\sigma} \int f(k, \sigma) dk \quad (10.2)$$

kimi yazıla bilər. Burada $f(k, \sigma)$ - paylanma funksiyasıdır və (1.10) qaydasından istifadə edərək k - ya görə cəmdən inteqrala keçilmişdir. k - fəzasında sferik koordinat sistemine keçərək, bucaqlara görə inteqralın 4π olduğunu nəzərə alsaq və (10.1) -ə əsasən dk - ya görə inteqralı $d\varepsilon$ - a görə inteqralla əvəz etsək

$$N = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sum_{\sigma} \int_{-\sigma\mu_B H}^{\infty} f(\varepsilon) (\varepsilon + \sigma g_0 \mu_B H)^{1/2} d\varepsilon \quad (10.3)$$

alırıq. Bir dəfə hissə-hissə inteqrallasaq

$$N = \frac{2V}{3(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \sum_{\sigma} \int_{-\sigma\mu_B H}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon + \sigma g_0 \mu_B H)^{3/2} d\varepsilon \quad (10.4)$$



Şekil 9.17.

olar. Eğer $\sigma = \pm 1/2$ -ə görə cəmləsək və $g_0 = 2$ götürsək, (10.4)

$$N = N_+ + N_- \quad (10.5)$$

şəklində yazıla bilər. Burada

$$N_+ = \frac{2V}{3(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_{-\mu_B H}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon + \mu_B H)^{3/2} d\varepsilon \quad (10.6)$$

spinləri H maqnit sahəsinə paralel olan elektronların sayı

$$N_- = \frac{2V}{3(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \int_{+\mu_B H}^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu_B H)^{3/2} d\varepsilon \quad (10.7)$$

spinləri H maqnit sahəsinin əksinə yönələn elektronların sayıdır.

Aydınır ki, bütövlükdə metalın paramaqnit momenti

$$M = \mu_B (M_+ - M_-) \quad (10.8)$$

kimi yazılmalıdır.

Əvvəlcə klassik (cırlaşmamış elektron qazı) halına baxaq.

Bu halda $f(\varepsilon) = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_0 T}\right)$. Onda (10.8)

$$M = \frac{V\mu_B}{4\pi^{3/2}} \frac{(2mk_0 T)^{3/2}}{\hbar^3} e^{\mu/k_0 T} \operatorname{sh}(\mu_B H/k_0 T) \quad (10.9)$$

şəklinə düşər. Buraya daxil olan kimyəvi potensial μ (10.5)-(10.7)-dən tapılır:

$$e^{\mu/k_0 T} = \frac{N}{V} \frac{4\pi^{3/2} \hbar^3}{(2mk_0 T)^{3/2}} ch^{-1}(\mu_B H/k_0 T). \quad (10.10)$$

Bu ifadəni (10.9)-də nəzərə alsaq, vahid həcmə düşən paramaagnet momenti üçün məlum nəticəni

$$M = N\mu_B \operatorname{th}(\mu_B H/k_0 T) \quad (10.11)$$

alırıq. Çox da güclü olmayan maqnit sahəsi $\mu_B H \ll k_0 T$ halında vahid həcmə düşən paramaagnet nüfuzluğu

$$\chi = \frac{M}{VH} = \frac{n\mu_B^2}{k_0 T} \quad (10.12)$$

olur, burada $n = N/V$ - elektronların konsentrasiyasıdır.

Qeyd edək ki, təcrübədə məhz klassik (10.12) nəticəsi özünü doğrultmur.

Ona görə də kvant statistikasına baxmaq lazımdır. Tam cırlaşmış elektron qazı üçün $(-\partial f/\partial \varepsilon) = \delta(\varepsilon - \mu_F)$ olduğunu nəzərə alsaq, (10.6)-(10.8)-dən

$$M = \frac{\mu_B 2V}{3(2\pi)^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \mu_F^{3/2} \left[\left(1 + \frac{\mu_B H}{\mu_F} \right)^{3/2} - \left(1 - \frac{\mu_B H}{\mu_F} \right)^{3/2} \right] \quad (10.13)$$

alarıq. Çox da güclü olmayan maqnit sahəsi halında $\mu_B H \ll \mu_F$ şərti ödəndiyindən (10.13) – den

$$M = \frac{V \mu_B^2}{2\pi^2} \frac{(2m)^{3/2}}{\hbar^3} \mu_F^{1/2} H \quad (10.14)$$

olar. Buraya daxil olan Fermi sərhəddi μ_F (10.5)-(10.7)- den tapılır. Göstərmək olar ki, $\mu_B H / \mu_F \ll 1$ parametrinə görə birinci yaxınlaşmada μ_F maqnit sahəsindən asılı olmayıb məlum

$$\mu_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (10.15)$$

ifadəsi ilə təyin olunur [bax (6.5)].

Tam cırlaşmış elektron qazının paramaqnit nüfuzluluğu $\chi_0 = M/VH$ üçün (10.14)- den sadə ifadə alırıq.

$$\chi_0 = \mu_B^2 g(\mu_F) \quad (10.16)$$

burada

$$g(\mu_F) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \mu_F^{1/2} \quad (10.17)$$

Fermi sərhəddində kvant hallarının sıxlıq funksiyasıdır.

Göründüyü kimi, cırlaşmış elektron qazı halında χ_0 paramaqnit nüfuzluluğu (10.16) temperaturdan asılı deyil və χ - ya yeni (10.12)- yə nisbəti

$$\frac{\chi_0}{\chi} = \frac{k_0 T}{n} g(\mu_F) \quad (10.18)$$

kimidir. Konsentrasiyanı $\mu_B H \ll \mu_F$ yaxınlaşmasında (10.15)-dən təyin etsək $n = \frac{2}{3} \mu_F g(\mu_F)$ alarıq. Onda (10.18) nisbətini

$$\frac{\chi_0}{\chi} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_0 T}{\mu_F} \right) = \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_0} \right) \ll 1 \quad (10.19)$$

şəklində yazmaq olar, burada $T_0 = \mu_F / k_0$ - elektron qazının cırılma temperaturudur: $T_0^{el} \approx 3 \cdot 10^4 K$. Otaq temperaturunda $T \approx 3 \cdot 10^2 K$, $\chi_0 / \chi = 10^{-2}$.

Qeyd edək ki, χ üçün kvant statistikanın verdiyi nəticənin klassik statistikadan alınan nəticəyə (10.19) nisbəti elektron qazının uyğun istilik tutumlarının nisbəti kimidir. Doğrudan da, (9.5) ifadəsinin $C_V^{kl} = \frac{3}{2} k_0 N$ - ə nisbəti

$$C_V^{el} / C_V^{kl} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_0 T}{\mu_F^{el}} \right) = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{T}{T_0^{el}} \right) \ll 1. \quad (10.20)$$

Beləliklə, təcrübə ilə tam uyğun gələn nəticələr alınır. Deməli, metallardakı sərbəst elektron qazı adi klassik qaz deyil, güclü cırılmiş kvant qazıdır.

Əgər temperaturun sonlu qiymətləri üçün (10.6) və (10.7) inteqrallarını (7.8)-in köməyi ilə hesablasaq,

$$\chi_0 = \mu_B^2 g(\mu_F) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_F} \right) \right] \quad (10.21)$$

alarıq. Görünür ki, $k_0 T \ll \mu_F$ olduğundan χ_0 - in T - dən asılı olaraq dəyişməsi çox kiçikdir.

§ 9.11. Ultrarelyativistik kvant qazları

Bu halda zərrəcəyin enerjisi dalğa ədədindən xətti asılıdır:

$$\varepsilon = vp = v\hbar k \quad (11.1)$$

Enerji spektrinin bu cür modeli foton, fonon və bəzi müəkkəb yarımkeçiricilərdə ($Cd_xHg_{1-x}Te$; $x = 0,16$) keçirici elektronlar üçün yaxşı ödənilir. Lakin (11.1)-dəki sürət fotonlar halında işıq sürəti $v = c$, fononlar üçün v səsin v_0 sürəti ($v = v_0$) ilə əvəz olunmalıdır. Göstərilən yarımkeçiricidəki elektronlar halında isə $v = (\varepsilon_g / 2m^*)^{1/2}$ kimi götürülməlidir, burada ε_g - qadağan olunmuş zonanın eni, m^* - elektronun effektiv kütləsidir. Burada biz "ultrarelyativistik" (11.1) spektrli elektron qazına baxacağıq.

Qeyd edək ki, böyük termodinamik potensial üçün (4.5) ifadəsi bu halda da doğrudur. Ona görə də (11.1) spektri əsasında (4.5)-də k -ya görə inteqraldan ε -na görə inteqralla keçmək olar. Onda böyük termodinamik potensial

$$\Omega = -\frac{Vg_0}{2\pi^2} \frac{k_0 T}{(v\hbar)^3} \int_0^\infty \ln\left(1 + e^{(\mu - \varepsilon)/k_0 T}\right) \varepsilon^2 d\varepsilon \quad (11.2)$$

kimi yazıla bilər. Bu ifadəni (4.1) tənliklər sisteminə nəzərə alsaq və enerjiyə görə hissə-hissə inteqrallasaq ultrarelyativistik fermionlardan təşkil olunmuş qazın termik hal tənliyinin ümumi şəklini tapa bilərik:

$$\begin{cases} P = \frac{g_0}{6\pi^2} \frac{1}{(v\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_0T} + 1}, \\ N = \frac{Vg_0}{2\pi^2 (v\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_0T} + 1}. \end{cases} \quad (11.3)$$

Asanlıqla (3.12)-dən ultrarelyativistik elektron qazın enerjisinin orta qiyməti üçün

$$E = \frac{Vg_0}{2\pi^2 (v\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_0T} + 1} \quad (11.4)$$

alarıq. Bu ifadəni (11.3)-lə müqayisə etsək, ultrarelyativistik enerji sıxlığı ilə təzyiq arasındakı ümumi, yeni qazın cırılma dərəcəsindən asılı olmayan

$$P = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (11.5)$$

münasibətini tapa bilərik. (adi halla, yeni (4.10) ilə ultrarelyativistik (11.5) halını müqayisə edin).

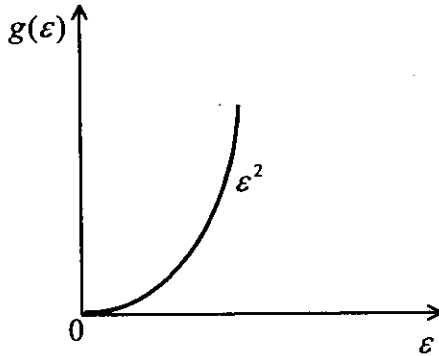
Enerjinin (4.11) və (11.4) ifadələrinin müqayisəsindən kvant hallarının sıxlıq funksiyası g üçün

$$g(\varepsilon) = \frac{g_0 \varepsilon^2}{2\pi^2 (v\hbar)^3} \sim \varepsilon^2 \quad (11.6)$$

kvadratik asılılıq alırıq (şəkil 9.18).

Göründüyü kimi, ultrarelyativistik halda $g(\varepsilon)$ -nin enerjiden asılılığı adi hala nisbətən (bax şəkil 9.4) daha kəskindir.

İndi isə cırılmış ultrarelyativistik Fermi qazına misal olaraq elektron qazına baxaq. Ultrarelyativistik Boze qazına misal olaraq foton qazının xassələri § 9.14-də araşdırılacaq.



Şəkil 9.18.

Enerjinin (11.4) və elektronların sayının (11.3) ifadələrində $f(\varepsilon) = [1 + \exp((\varepsilon - \mu)/k_0T)]^{-1}$ olduğunu nəzərə alsaq və bir dəfə hissə-hissə inteqrallamanı aparsaq, ultrarelyativistik elektron qazının kalorik hal tənliyini

$$\begin{cases} E = \frac{Vg_0}{8\pi^2(v\hbar)^3} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \varepsilon^4 d\varepsilon, \\ N = \frac{Vg_0}{6\pi^2(v\hbar)^3} \int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \varepsilon^3 d\varepsilon \end{cases} \quad (11.7)$$

şəklində yaza bilərik.

Əvvəlcə *tam cırlaşmış* elektron qazına, yəni $T = 0$ halına baxaq. Bu halda $(-\partial f/\partial \varepsilon) = \delta(\varepsilon - \mu_0)$ olduğunu nəzərə alsaq, (11.7)-dən Fermi sərhəddi μ_0 Fermi impulsu p_0 , sıfırıncı enerji E_0 və sıfırıncı təzyiqli P_0 üçün aşağıdakı ifadələri alarıq:

$$\mu_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g_0} n\right)^{1/3} v\hbar = vp_0 \quad (11.8)$$

$$P_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g_0} n \right)^{1/3} \hbar, \quad (11.9)$$

$$E_0 = \frac{Vg_0}{8\pi^2(v\hbar)^3} \mu_0^4 = \frac{3}{4} \mu_0 N, \quad (11.10)$$

$$P_0 = \frac{g_0}{24\pi^2(v\hbar)^3} \mu_0^4 = \frac{1}{4} n \mu_0, \quad (11.11)$$

burada (11.5) münasibətindən istifadə edilmişdir; $n = N/V$ - elektronların konsentrasiyasıdır. Fermi sərhəddi $\mu_0 \sim n^{1/3}$ olduğundan (11.8) və (11.11)-dən görünür ki, cırılmış ultrarelyativistik elektron qazının sıfırıncı təzyiqi $P_0 \sim n^{1/3}$. Baxdığımız halda qazın cırılma temperaturu $T_0 = \mu_0/k_0$ - la təyin olunur.

Sonlu, lakin $k_0 T \ll \mu_0$ şərtini ödəyən temperatur oblasına, yəni *güclü cırılmış* elektron qazına baxaq. Bunun üçün (11.7)-yə daxil olan inteqralları (7.8)-in köməyi ilə hesablayaq. Nəticədə alırıq:

$$E = \frac{Vg_0}{8\pi^2(v\hbar)^3} \mu^4 \left[1 + 2\pi^2 \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (11.12)$$

$$N = \frac{Vg_0}{6\pi^2(v\hbar)^3} \mu^3 \left[1 + \pi^2 \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (11.13)$$

Burada temperaturun verdiyi əlavə həddə $\mu = \mu_0$ götürülmüşdür. Elektronların sayı N - in ifadəsindən $\mu(T)$ üçün alınan

$$\mu(T) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (11.14)$$

ifadəsini (11.12) -də yerinə yazsaq və birinci yaxınlaşma ilə kifayətlənsək

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{2} \mu_0 N \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \quad (11.15)$$

alarıq. Buradan istilik tutumu

$$C_V = \pi^2 k_0 N \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right) = \frac{\pi^2 k_0^2 N}{v \hbar} \left(\frac{g_0}{6\pi^2 n} \right)^{1/3} T \sim n^{-1/3}$$

olar. Qazın təzyiqi, (11.5)- və (11.15)-dən

$$P(T) = P_0 + \frac{\pi^2}{6} \mu_0 n \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \quad (11.16)$$

kimi yazıla bilər; burada P_0 - qazın sıfırıncı təzyiq (11.11) ilə verilir.

Burada alınmış nəticələri §9.6- da olan nəticələrlə müqayisə etsək, adi parabolik spektrli cırlaşmış elektron qazı ilə ultrarelyativistik qaz arasındakı fərqləri görürük. Xüsusi halda (11.14) və (7.10) ifadələrinin müqayisəsi göstərir ki, ultrarelyativistik halda temperaturdan asılı olaraq Fermi sərhəddi daha aşağı düşür. Bu onunla əlaqədardır ki, ultrarelyativistik spektr üçün kvant hallarının sıxlıq funksiyası enerjiden daha güclü asılıdır (bax şəkil 9.18).

§ 9.12. Yarımkəçiricilərdə yükdaşıyıcıların statistikas

Kvant mexanikasına görə izolə olunmuş atom daxilində elektronlar sistemi diskret eneji spektrinə malikdir: $1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s \dots$. Bu diskret enerji səviyyələrinin hər birinin müəyyən elektron tutumu var, belə ki s səviyyələrində maksimum 2, p səviyyələrində 6, d səviyyələrində isə 10 elektron yerləşə bilər: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 \dots$.

Fərz edək ki, N sayda belə atomlardan kristallik qəfəs (bərk cisim) əmələ gəlmişdir. Onda hər bir diskret enerji səviyyəsi sistemdə (kristal qəfəsdə) N qat cırlaşmış olur. Bu cırlaşma elektronu əhatə edən digər elektronların və nüvələrin yaratdığı periodik kulon sahəsinin təsiri altında tam və ya qismən aradan qalxır. Nəticədə hər bir diskret enerji səviyyəsi müəyyən enə malik enerji zolağına çevrilir. Ona görə də kristallik qəfəsin daxilindəki elektronun enerji spektri mümkün olan enerji zolaqlarından ibarət olur. Mümkün olan enerji zolaqları mümkün olmayan – qadağan olmuş enerji intervalı ilə bir-birindən ayrılırlar.

Qeyd edək ki, bərk cisimlərin zolaq nəzəriyyəsi elektronun kristallik qəfəsin periodik potensialı sahəsindəki hərəkəti üçün Şredinger tənliyinin həllindən analitik olaraq alınır.

Bütün kristallik bərk cisimlər elektrik keçiriciliyinə görə zolaq nəzəriyyəsi əsasında iki qrupa: *keçiricilərə və izolyatorlara* bölünürlər.

Bu təsnifatı izah edək. Yük ədədi Z olan N sayda atomdan ibarət kristallik qəfəsdəki ZN sayda elektronlar əsas halda ən aşağı enerji zolaqlarını doldururlar. Aydındır ki, hər enerji zolağında Pauli prinsipinə görə sonlu sayda elektron ola bilər. Məsələn, s diskret səviyyəsinə uyğun enerji zolağında $2N$, p səviyyəsinə uyğun zolaqda maksimum $6N$ və s.

elektron yerləşə bilər.

Elektronların enerji zolaqları üzrə paylanması ilə əlaqədar iki hal mümkündür.

1. Əgər ZN sayda elektron müəyyən sayda ən aşağı enerji zolağını tam doldurur, bundan sonrakı enerji zolağını isə yalnız qismən (yarımçıq) doldурсa belə kristal *keçirici* adlanır. Məsələn, yük ədədi $Z = 11$ olan Na atomundan təşkil olunmuş Na kristalında olan $11N$ sayda elektronun $2N$ -i $1s$, $2N$ -i $2s$, $6N$ -i $2p$, $3N$ -i $3s$ enerji zolaqlarında yerləşir. Beləliklə, $3s$ enerji zolağı yarıya qədər dolmuş olur. Al atomu üçün $Z = 13$ olduğundan $1s2s2p3s$ zolaqları tam dolmuş, bundan sonra gələn enerji zolaqları isə $1/6$ hissəsi dolmuş olur. Qeyd edək ki, tam dolmuş enerji zolaqları elektrik keçiriciliyində iştirak edə bilməz, ona görə ki, xarici elektrik sahəsi dolu enerji zolağında yerləşən elektronların paylanmasına heç cür təsir edə bilmir. Keçiricilikdə yalnız yarımçıq dolmuş zolaqdakı elektronlar iştirak edirlər, ona görə ki, zolaq daxilində enerji səviyyələri bir-birinə sonsuz yaxın olduğundan xarici elektrik sahəsi yarımçıq dolmuş zolaqlardakı elektronların k -fəzasındakı paylanma simmetriyasını dəyişdirir və bununla da kristalda elektrik keçiriciliyi hadisəsi baş verir. Deməli, Na və Al metalları elektriki yaxşı keçirməlidir. Yada salaq ki, *keçirici* və *metal* burada sinonim kimi işlədilir, çünki metalların əksəriyyəti keçiricilik qabiliyyətinə malikdir.

2. Əgər ZN sayda elektron müəyyən sayda ən aşağı enerji zolağını tam doldurmuş, bundan yüksək olan enerji zolaqları boşdursa belə kristallar aydındır ki, yuxarıda gətirdiyimiz mülahizələrə əsasən *izolyator* olacaqlar. Tam dolmuş enerji zolağı ilə tamamilə boş olan enerji zolağı arasındakı enerji intervalı *qadağan olmuş enerji zonası* adlanır. Tam dolu

zolaq *valent zonası*, ondan yuxarıda olan boş zolaq isə *keçirici zona* adlanır.

Beləliklə, $T = 0$ temperaturunda (mütləq sıfırda) bütün kristallik bərk cisimlər iki əsas (həyacanlaşmamış) halda: *keçirici* və ya *izolyator* hallarından birində ola bilər.

Əgər qadağan olmuş zonanın eni kifayət qədər kiçik ($\varepsilon_g < 2eV$) olarsa, sonlu temperaturlarda ($T \neq 0$) tam dolu zolaqdakı (valent zonasındakı) elektronların bir hissəsi boş zolağa (keçirici zonaya) keçir. Keçirici zonaya keçən elektronlar elektrik keçiriciliyində iştirak edə bilərlər, ona görə də *keçirici elektronlar* adlanırlar. Valent zonasından keçirici zonaya keçən elektronların boş qalmış kvant halları özlərini kvazizərrəcik kimi aparır və *deşiklər* adlanır. *Deşiklər* – elektrik yükü ədədi qiymətçə elektronun yükünə bərabər, lakin müsbət yükə malik olan *kvazizərrəciklərdir*. Aydın ki, deşiklər də elektronlar kimi fermionlardır. Onların effektiv kütləsi müsbətdir və keçirici elektronların effektiv kütlələrindən fərqlidir. Valent zonasında yaranmış deşiklər də elektrik keçiriciliyində iştirak edirlər.

Bu cür həyacanlanmış halda olan izolyatorlar *yarım-keçiricilər* adlanır. Deməli, *yarımkeçiricilər kiçik qadağan olunmuş zonaya malik olan və asanlıqla həyacanlaşmış hala keçə bilən izolyatorlardır*.

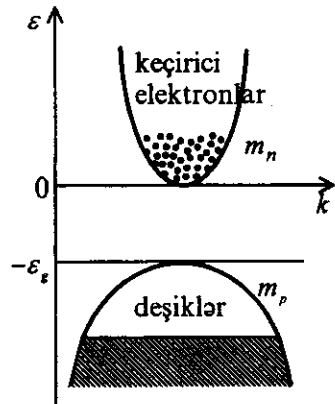
Beləliklə, metallarda yükdaşıyıcılar sərbəst elektronlar, yarımkəçiricilərdə isə elektrik yükünün daşıyıcıları keçirici elektronlar və valent zonasındakı sərbəst deşiklərdir.

Metallarda olan sərbəst elektron qazının statistik xassələri bundan əvvəlki paraqraflarda öyrənilmişdir. Metalların yarımkəçiricilərdən əsas fərqi ondan ibarətdir ki, metallarda keçirici elektronların konsentrasiyası sabitdir, yarımkəçiricilərdə isə konsentrasiya temperaturdan və kristalın aşqarlı və ya aşqarsız olmasından asılıdır. Burada biz yarımkəçiricilərdə

yükdaşıyıcıların, yeni elektron-deşik sisteminin statistikasına baxacağıq; onların kimyəvi potensiallarının və konsentrasiyalarının temperaturdan asılılığını aydınlaşdıracağıq.

Bunun üçün keçirici və valent zonalarının quruluşunu, yeni onların enerjilərinin kvaziimpulsdan və ya dalğa vektorundan asılılığını – dispersiya qanununu bilmək lazımdır. Bu məsələ kvant mexanikasının məsələsidir. Qeyd edək ki, keçirici və valent zonalarının quruluşu olduqca mürəkkəb ola bilər. Bu həm kristalı təşkil edən atomların elektron təbəqələrinin quruluşundan, həm də kristallik qəfəsin simmetriyası ilə təyin olunur. Burada biz zona quruluşu üçün ən sadə modeli əsas götürəcəyik. Fərz edəcəyik ki, keçirici elektronların və deşiklərin enerjisi dalğa vektorundan parabolik asılıdır (şəkil 9.19). *Standart* və ya *parabolik model* adlanan bu model əsasında üç hala baxaq: məxsusi (aşqarsız) yarımkəçiricilər, yarımmetallar və aşqarlı yarımkəçiricilər.

Məxsusi yarımkəçiricilər. İdeal (mükəmməl) aşqarsız yarımkəçirici kristala baxaq. Bu o deməkdir ki, kristal yalnız özünə məxsus atomlardan ibarətdir. Valent elektronları qonşu atomlar arasında kovalent rabitə yaradır. Məsələn, dörd valentli *Ge* və ya *Si* atomları kristalında hər bir atom dörd ən yaxın qonşu ilə əhatə olunur. Mütləq sıfır temperaturunda valent elektronların dördü də rabitədə iştirak edirlər, yeni $T = 0$ -da valent zonası tam doludur, keçirici



Şəkil 9.19.

zona isə tamamilə boşdur^{*)}. Temperatur sıfırdan fərqli olanda kovalent rabitədə iştirak edən elektronların bir qismi istilik hərəkətinin təsiri nəticəsində kimyəvi rabitədən qoparaq kristal daxilində sərbəst hərəkət edirlər, doymamış rabitədə çatışmayan elektronların yerində *deşik* yaranır və onlar kristal qəfəsdə sərbəst hərəkət edirlər. İmpuls və ya k fəzasında bu proses ona uyğun gəlir ki, valent zonasından müəyyən miqdarda elektron keçirici zonaya keçir, nəticədə valent zonasında həmin sayda sərbəst *deşik* yaranır. Beləliklə, yarımkəçiricilərdə yükdaşıyıcılar keçirici elektronlar və sərbəst *deşik*lərdir.

Məxsusi yarımkəçiricilərdə elektron-*deşik* sisteminin statistikasına baxmaqdan ötrü şəkil 9.19-da göstərilən zona quruluşunu əsas götürək. Bu model üç parametrlə xarakterizə olunur: keçirici elektronların effektiv kütləsi m_n , *deşik*lərin effektiv kütləsi m_p və qadağan olunmuş zonanın eni ε_g .

Enerjini keçirici zonanın dibindən hesablasaq keçirici elektronların enerjisi

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}, \quad (12.1)$$

^{*)} Qeyd edək ki, elektron quruluşuna əsasən *Ge* və *Si* atomlarından düzəlmiş germanium və silisium kristalları formal olaraq keçirici olmalıdır. Doğrudan da, $z = 14$ elektronu olan *Si* də $3p^2$ səviyyəsinin yalnız 1/3 hissəsi doludur, $z = 32$ elektronu olan *Ge*-də isə $4p^2$ səviyyəsinin 1/3 hissəsi doludur. Beləliklə, həmin kristallar mütləq sıfırda belə keçiriciliyə malik olmalıdır. Lakin nəzəri və çoxlu sayda eksperimental tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, *Ge* və *Si* müəkkəb zona quruluşuna malikdirlər: tam dolmuş valent zonası ilə keçirici zona arasında qadağan olmuş zonanın eni *Ge* üçün $\varepsilon_g = 0,7 \text{ ev}$, *Si* üçün isə $\varepsilon_g = 1,1 \text{ ev}$. Deməli, real zona quruluşuna görə *Ge* və *Si* kristalları keçirici yox yarımkəçiricidirlər.

deşiklərin enerjisi isə

$$\varepsilon = -\varepsilon_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p} = -\varepsilon_g - \varepsilon'. \quad (12.2)$$

Keçirici elektronların konsentrasiyası üçün, ümumi halda (8.17)-yə, uyğun olaraq,

$$n = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta) \quad (12.3)$$

kimi yaza bilərik, burada $F_{3/2}(\eta)$ - (8.18)-lə təyin olunan Fermi inteqralı, $\eta = \mu/k_0 T$ gətirilmiş kimyəvi potensial, m_n - keçirici elektronların effektiv kütləsidir.

Fermi inteqralının (8.19) asimptotikasından istifadə etsək keçirici zonadakı cırlaşmamış elektron qazının konsentrasiyası üçün

$$n = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp(\eta) \quad (12.3a)$$

alırıq.

Deşiklərin konsentrasiyasını tapmaq üçün əvvəlcə onların paylanma funksiyasını təyin edək. Məlumdur ki, enerjisi ε olan səviyyədə elektronun olma ehtimalı $f = [1 + \exp(\varepsilon - \mu)/k_0 T]^{-1}$ Fermi-Dirak paylanma funksiyası ilə verilir. Onda ε səviyyəsinin boş olması, yəni həmin səviyyədə deşiyin olma ehtimalı – paylanma funksiyası

$$f_p(\varepsilon) = 1 - f(\varepsilon) = [1 + \exp(\mu - \varepsilon)/k_0 T]^{-1} \quad (12.4)$$

olar. Enerji üçün (12.2) ifadəsini (12.4)-də nəzərə alsaq və deşiklər üçün kimyəvi potensial olaraq

$$\mu_p = -\varepsilon_g - \mu \quad (12.5)$$

işarəsini daxil etsək, deşiklərin paylanma funksiyası üçün

$$f_p(\varepsilon') = [1 + \exp(\varepsilon' - \mu)/k_0T]^{-1} \quad (12.6)$$

alarıq, burada ε' valent zonasının ən yuxarı nöqtəsindən – tavanından hesablanan enerjidir. Göründüyü kimi, deşiklərin paylanma funksiyasını almaq üçün elektronların paylanma funksiyasında ε -nu ε' -lə, μ -nü isə μ_p ilə əvəz etmək kifayətdir. Onda belə çıxır ki, parabolik valent zonasında deşiklərin konsentrasiyasını almaq üçün (12.3)-də $m_n \rightarrow m_p$ və $\eta \rightarrow \eta_p = \mu_p/k_0T$ əvəzləmələrini etmək lazımdır.

Beləliklə, istənilən cırılma dərəcəsinə malik olan deşik qazının konsentrasiyası

$$p = \frac{(2m_p k_0T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta_p), \quad \eta_p = \mu_p/k_0T \quad (12.7)$$

olar. Aydındır ki, deşik qazının cırılması şərti

$$\exp(\eta_p) \ll 1 \quad \text{və ya} \quad (\varepsilon_g + \mu)/k_0T \gg 1 \quad (12.8)$$

kimidir. Fermi integralının (8.19) asimptotikasından istifadə edərək $F_{3/2}(\eta) = 3\sqrt{\pi}/4$ olduğunu nəzərə alsaq cırılmamış deşik qazının konsentrasiyası üçün

$$p = \frac{(2m_p k_0T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp(\eta_p) \quad (12.9)$$

alarıq. Elektron-deşik qazının kimyəvi potensialı kristalın neytrallıq

$$n(\mu, T) = p(\mu, T) \quad (12.10)$$

şertindən tapılır. Bu tənlikdə (12.3) və (12.7)-ni nəzərə alsaq

$$m_n^{3/2} F_{3/2}(\eta) = m_p^{3/2} F_{3/2}(-\eta - \varepsilon_g^*) \quad (12.11)$$

olar, burada $\varepsilon_g^* = \varepsilon_g / k_0 T$ qadağan olunmuş zonanın götürülmüş enidir. (12.11) tənliyinin həlli, prinsipcə, elektron-deşik qazının götürülmüş kimyevi potensialını zonanın parametrləri vasitəsi ilə təyin etməyə, yəni

$$\eta = \eta(m_n, m_p, \varepsilon_g^*) \quad (12.12)$$

asılılığını tapmağa imkan verir. Lakin ümumi halda (12.11) tənliyini yalnız ədədi olaraq həll etmək olar. Nəzərə alsaq ki, məxsusi yarımkəçiricilərdə keçirici elektron qazı və deşik qazı cırlaşmamış halda olur, onda (8.19) asimptotikasına əsasən (12.11) sadə

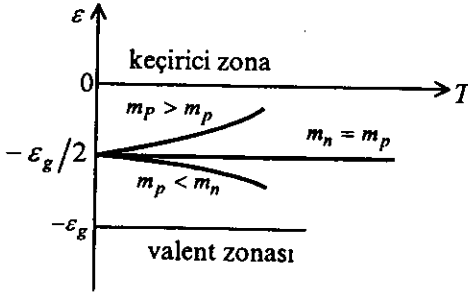
$$m_n^{3/2} \exp(\eta) = m_p^{3/2} \exp(-\eta - \varepsilon_g^*) \quad (12.13)$$

şəklinə düşər. Buradan kimyevi potensial üçün asanca

$$\mu = -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4} k_0 T \ln \frac{m_p}{m_n} \quad (12.14)$$

alarıq. Göründüyü kimi $T=0$ halında və $m_n = m_p$ olduqda bütün temperaturlarda kimyevi potensial qadağan olunmuş zonanın tən ortasından keçir. Əgər effektiv kütlələr fərqlidirsə ($m_n \neq m_p$), onda temperatur sıfırdan artdıqca m_p/m_n nisbətindən asılı olaraq kimyevi potensial ya keçirici zonaya və ya valent zonasına tərəf meyli edir (şəkil 9.20).

Adətən yarımkəçiricilərdə $m_p > m_n$ olduğundan kimyevi potensial keçirici zonanın dibinə tərəf yaxınlaşır. $T=0$ -da kimyevi potensialın ε_g -nin yarısına bərabər olmasının dərin



Şəkil 9.20.

fiziki mənası var. Məlumdur ki, kimyəvi potensial sistmə bir zərrəciyin gətirilməsi üçün tələb olunan sərbəst enerjidir (görülən işdir). Bizim halda sistemimiz keçirici elektronlardan və deşiklərdən ibarət olduğundan bir elektronun valent zonasından keçirici zonaya keçməsi aktı zamanı ε_g qədər enerji sərf olunur və bu zaman iki kvazizərrəcik, bir keçirici və bir deşik sistmə daxil olur. Ona görə də $T = 0$ halında hər bir zərrəciyə düşən enerji $\mu = -\varepsilon_g/2$.

Kimyəvi potensialın (12.13-dən alınan $\exp(\eta)$ qiymətini n və p -nin uyğun (12.3a) və (12.9) ifadələrində yerinə yazsaq məxsusi yarımkəçiricilərdəki sərbəst elektronların və deşiklərin konsentrasiyası üçün eyni

$$n_i = p_i = \frac{(2\sqrt{m_p m_n} k_0 T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_0 T}\right) \quad (12.15)$$

asılılıqlarını alarıq. Əgər eksperimentdən n_i və ya p_i -ni tapsaq (12.15) eksperimental asılılıqdan qadağan olunmuş zonanın eni ε_g -ni təyin etmək olar. Bu metod ε_g -ni təyin etmək üçün ən çox yayılmış klassik metoddur.

Əgər keçirici zona ilə valent zonaları bir-birinə toxunarsa, yəni $\varepsilon_g = 0$ olarsa (12.11) tənliyi

$$m_n^{3/2} F_{3/2}(\eta) = m_p^{3/2} F_{3/2}(-\eta) \quad (12.16)$$

şəklinə düşər. Bu tənliyə temperatur daxil olmadığından onun həlli $\eta = \eta_0 = const$, yəni T -dən asılı olmaz. Onda keçirici elektronların konsentrasiyası (12.3)

$$n_i = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta_0) \sim T^{3/2} \quad (12.17)$$

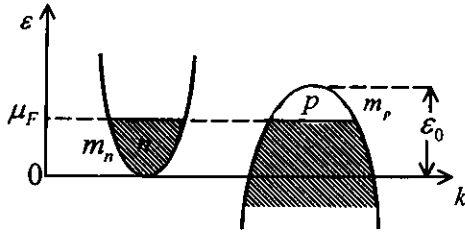
kimi yazıla bilər. Deməli, $\varepsilon_g = 0$ olduqda konsentrasiya, (12.15)-dən göründüyü kimi, temperaturdan güclü eksponensial deyil, üstlü $n \sim T^{3/2}$ şəklində asılı olur. Aydındır ki, dəşiklərin konsentrasiyası isə

$$p_i = \frac{(2m_p k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(-\eta_0) \sim T^{3/2} \quad (12.18)$$

olar. $\eta = \eta_0 = const$ üçün (12.16) tənliyindən çıxır ki, $n_i = p_i$ olmalıdır.

Qeyd edək ki, $n_i = p_i \sim T^{3/2}$ asılılığı yalnız o zaman düzgündür ki, həm keçirici, həm də valent zonası parabolik olsun.

Yarımmetallar. Bundan əvvəlki bənddə qadağan olmuş zonası sonlu ($\varepsilon_g \neq 0$) olan yarımkeçiricilərə baxdıq. Bu cür kristallarda sərbəst yükdaşıyıcıları yalnız $T \neq 0$ olduqda yaranır, yəni $T = 0$ da onlar heç bir keçiriciyə malik deyillər. Lakin elə kristallar var ki onların valent və keçirici zonaları bir-birini ε_0 qədər örtür (şəkil 9.21). Belə kristallar *yarım-*



Şəkil 9.21.

metallar adlanır. Buna misal olaraq bismut kristalını göstərmək olar. Bu cür kristallarda valent zonasının tavanı keçirici zonanın dibindən yuxarı olduğundan, hətta $T = 0$ temperaturunda valent zonasından elektronların bir qismi keçirici zonaya keçir və nəticədə kristalda eyni sayda sərbəst elektron və deşik əmələ gəlir. Valent zonasından keçirici zonaya elektronların keçməsi o vaxta qədər davam edir ki, hər iki zonada kimyəvi potensial (Fermi səviyyəsi) eyni olsun.

Beləliklə, mütləq sıfırda ($T = 0$) belə yarımmetallarda elektrik keçiriciliyi mümkündür. Şəkil 9.21-dən görüldüyü kimi, bu halda valent zonasının tavanı ilə keçirici zonanın dibi arasındakı məsafə, zonaların bir-birini örtməsi, ε_0 -a bərabərdir. Ona görə də T temperaturunda Fermi səviyyəsini təyin etmək üçün neytrallıq $n = p$ şərtini (12.11) tənliyindən ala bilərik. Bundan ötrü (12.11)-də $-\varepsilon_g \rightarrow \varepsilon_0$ əvəzləməsini etmək lazımdır. Nəticədə bizim halda neytrallıq $n = p$ şərti

$$m_n^{3/2} F_{3/2}(\eta) = m_p^{3/2} F_{3/2}(\varepsilon_0^* - \eta) \quad (12.19)$$

şəklinə düşər, burada $\varepsilon^* = \varepsilon_0 / k_0 T$, ε_0 -zonaların bir-birini örtməsi, m_n - və m_p - uyğun olaraq keçirici elektronların və deşiklərin effektiv kütlələridir.

Aydındır ki, aşağı temperaturlarda $k_0T \ll \varepsilon_0$ olduqda elektron və deşik qazları cırlaşmış halda olmalıdır. Bu halda Fermi inteqralı üçün (8.22) asimptotikasından istifadə etmək olar: $F_k(\eta_F) = \eta_F^k$. Onda (12.19) şərti

$$m_n \eta_F = m_p (\varepsilon_0^* - \eta_F) \quad (12.20)$$

kimi yazıla bilər. Buradan

$$\eta_F = \frac{m_p}{m_n + m_p} \varepsilon_0^* \quad \text{va ya} \quad \mu_F = \frac{m_p}{m_n + m_p} \varepsilon_0 \quad (12.21)$$

alırıq. Elektronların konsentrasiyası üçün, (8.17)-yə uyğun olaraq,

$$n = \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \eta_F^{3/2} \quad (12.22)$$

yaza bilərik. Deşiklərin konsentrasiyası üçün isə

$$p = \frac{(2m_p k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} (\varepsilon_0^* - \eta_F)^{3/2} \quad (12.23)$$

olar. Bu ifadələrdə (12.20) və (12.21) bərabərliklərini istifadə etsək

$$n = p = (3\pi^2 \hbar^3)^{-1} (2m_n m_p \varepsilon_0 / (m_n + m_p))^{3/2} \quad (12.24)$$

alırıq. Deməli, $T=0$ -da yarımmetallarda olan sərbəst elektronların və deşiklərin sonlu konsentrasiyası mövcud olur və n və p -nin qiyməti m_n , m_p zonaların örtməsi ε_0 -la təyin olunur.

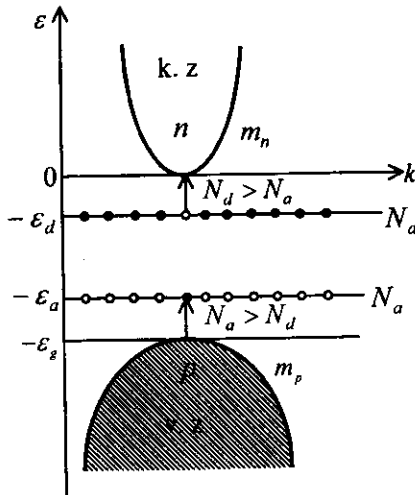
Aşqarlı yarımkeçiricilər. Real kristallarda həmişə müxtəlif defektlər: kənar atomlar (aşqarlar), boş düyünlər, düyünlər arasında yerləşən atomlar və s. mövcuddur. Burada

biz yalnız aşqar atomların yaratdığı defektlərdən danışacağıq. Bu cür defektləri süni şəkildə yaratmaq olur, ona görə də onların konsentrasiyasını və növünü idarə etmək olur. Tutaq ki, dördüncü qrup elementlərinin yaratdığı kristallik qəfəsdə, məsələn, germanium və ya silisium kristalında, düyünlərdə olan *Ge* və ya *Si* atomlarının cüzi bir hissəsi üçüncü qrup (*In*, *Ga*) və ya beşinci qrup (*Sb*, *As*) elementləri ilə əvəz edilmişdir. Bu o deməkdir ki, *Ge*, *Si* kristalları kənar *In*, *Ga*, *Sb* və *As* atomları ilə aşqarlanmışdır. Aşqar atomlarının konsentrasiyası N_i çox böyük deyilsə, yəni onlar arasındakı məsafə $d_i \approx N_i^{-1/3}$ birinci Bor orbitinin radiusu $a_0 = \chi \hbar^2 / e^2 m$ - dan çox böyükdürsə, onda aşqar atomlarının dalğa funksiyaları bir-birini örtmür, beləliklə də energetik aşqar zonaları yaranmır və onlar qadağan olunmuş zonada diskret enerji səviyyələri yaradırlar; burada m -elektronun kütləsidir. Aşqar atomlarının növündən asılı olaraq qadağan olunmuş zolaqda diskret aşqar səviyyələri ya keçirici zonanın dibinə və ya valent zonasının tavanına yaxın yerləşirlər.

Əgər *Ge* və *Si* kristalları beşvalentli *Sb* və ya *As* atomları ilə aşqarlanmışsa, onda *Sb* və ya *As* xarici elektron təbəqəsində olan beş elektronun dördü ilə qonşu *Ge* və ya *Si* atomları ilə rabitə yaradır. Yerdə qalan beşinci elektron isə aşqar atomu ilə çox zəyif əlaqə olduğuna görə temperaturun təsiri nəticəsində asanlıqla sərbəstləşə bilər. Bu o deməkdir ki, beşinci qrup elementləri *Ge* və *Si* kristalında keçirici zonanın dibinə yaxınlıqda diskret səviyyələr yaradır və bu səviyyələrdə olan beşinci valent elektronları asanca keçirici zonaya keçə bilərlər, yəni aşqar atomu sərbəst elektron verə bilər. Bu tip aşqarlar *donorlar* adlanırlar və belə kristallara *elektronlu yarımkəçiricilər* deyilir.

Əgər *Ge* və *Si* kristalları üçvalentli *In* və ya *Ga* atomları ilə aşqarlanarsa, onda *In* və ya *Ga* atomlarının üç valent elektronu qonşu *Ge* və ya *Si* atomları ilə kovalent rabitə yaratması üçün kifayət olmadığından qonşu atomdan bir elektronu cəlb edir, beləliklə də, kristalın əsas atomları arasında bir doymamış rabitə əmələ gəlir. Energetik zona dilində bu o deməkdir ki, valent zonasından bir elektron aşqar enerji səviyyəsinə keçərək valent zonasında bir sərbəst dəşik yaradır. Bu cür aşqarlar *akseptor* adlanır, belə kristallara isə *dəşikli yarımkəçiricilər* deyilir.

Sxematik olaraq həm donor, həm də akseptor səviyyələri olan yarımkəçiricilərin zona quruluşu şəkil 9.22-də göstərilmişdir. Şəkildə enerji keçirici zonanın dibindən hesablandıqından, donor səviyyəsinin enerjisi – ε_d , akseptor səviyyəsinin – ε_a , qadağan olunmuş zonanın eni isə – ε_g kimi göstə-



Şəkil 9.22.

rilmişdir; m_n keçirici elektronların, m_p isə deşiklərin effektiv kütləsidir, n keçirici elektronların, p isə valent zonasındakı sərbəst deşiklərin konsentrasiyasıdır.

Ümumi halda, fərz edək ki, kristalda konsentrasiyaları, uyğun olaraq, N_d və N_a olan həm donör, həm də akseptor atomları var (şəkil 9.21).

Aydındır ki, mütləq sıfır $T=0$ temperaturunda donör səviyyələrindən zəyif əlaqəli elektronlar akseptor səviyyələrinə keçəcək və nəticədə N_d/N_a nisbətindən asılı olaraq donör və ya akseptor səviyyələri *kompensasiya* olunacaqlar. Əgər $N_d > N_a$ olarsa akseptorlar tam kompensasiya olunacaq və $N'_d = N_d - N_a$ sayda donör atomu neytral qalacaq. Tərsinə, əgər $N_a > N_d$ olarsa, onda donör atomları tam ionlaşır (kompensasiya olunur), $N'_d = N_a - N_d$ sayda akseptor atomları isə neytral halda qalır.

Temperatur sonlu ($T \neq 0$) olduqda $N_d > N_a$ halında neytral qalmış donör səviyyələrindən elektronlar keçirici zonaya keçir, $N_a > N_d$ halında isə valent zonasından elektronlar kompensasiya olunmamış akseptor səviyyəsinə keçirlər. Birinci halda kristal *kompensasiya olunmuş elektronlu yarımkəçirici*, ikinci halda isə *kompensasiya olunmuş deşikli yarımkəçirici* adlanır.

Verilmiş temperatura uyğun termodinamik tarazlıq halında keçirici zonada müəyyən miqdar sərbəst elektron, valent zonasında sərbəst deşik, müsbət yüklü donör ionları («bağlı deşiklər») və mənfi yüklü akseptor ionları mövcud olacaq. Aydındır ki, belə yüklər sisteminin tarazlıq halında yeganə bir kimyəvi potensialı olmalıdır, hansı ki, sistemin neytrallıq şərtindən tapılmalıdır.

Neytrallıq şərti: keçirici zonada elektronların konsentrasiyası n və mənfə ionlaşmış akseptorların $n_a = N_a^-$ konsentrasiyalarının cəmi, valent zonasındaki sərbəst deşiklərin p konsentrasiyası ilə donör səviyyələrində olan «bağlı deşiklərin» $p_d = N_d^+ = N_d - n_d$ konsentrasiyalarının cəminə bərabər olmalıdır; burada n_d - donör səviyyələrindəki elektronların konsentrasiyasıdır. Beləliklə, kristalın neytrallıq şərti

$$n + n_a = p + p_d \quad (12.25)$$

şəklində yazıla bilər. Keçirici elektronların konsentrasiyası n və sərbəst deşiklərin konsentrasiyası p , uyğun olaraq, (12.3) və (12.7) ifadələri ilə verilir. n_a və p_d -ni tapmaqdan ötrü, enerjisi ε_i olan aşqar səviyyəsində olan elektronların orta sayı üçün olan

$$n(\varepsilon_i) = [1 + \beta \exp(\varepsilon_i - \mu)/k_0 T]^{-1} \quad (12.26)$$

ifadəsindən istifadə edək. Buraya daxil olan β vuruğu aşqar səviyyələrinin cırlaşmasını nəzərə alan vuruğudur. Aşqar səviyyəsində yalnız spinə görə cırlaşma olarsa $\beta = 1/2$. Bu halda orta enerji $\varepsilon_i = -\varepsilon_d$ olan donör səviyyələrində olan elektronların orta konsentrasiyası

$$n_d = N_d \left[1 + \frac{1}{2} \exp(-(\varepsilon_d + \mu)/k_0 T) \right]^{-1} \quad (12.27)$$

olar. Onda (12.25) tənliyinə daxil olan

$$p_d = N_d - n_d = N_d [1 + 2 \exp(\varepsilon_d + \mu)/k_0 T]^{-1} \quad (12.28)$$

kimi yazıla bilər.

Akseptor tipli aşqarlar üçün $\beta = 2$ götürülür (bax. Блейкмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. –М.: Мир, 1964). Onda, enerjisi $\varepsilon_i = -\varepsilon_a$ olan akseptor səviyyəsindəki elektronların orta konsentrasiyası

$$n_a = N_a \left[1 + 2 \exp \left(-\frac{\varepsilon_a + \mu}{k_0 T} \right) \right]^{-1} \quad (12.29)$$

kimi ifadə oluna bilər.

Əgər (12.3), (12.7), (12.28) və (12.29) ifadələrini (12.25) yerinə yazsaq, ümumi halda neytrallıq şərti üçün

$$\begin{aligned} & \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta) + N_a \left[1 + 2 \exp(-\varepsilon_a^* - \eta) \right]^{-1} = \\ & = \frac{(2m_p k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(-\varepsilon_g^* - \eta) + N_d \left[1 + 2 \exp(\varepsilon_d^* + \eta) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (12.30)$$

tənliyini alırıq, burada $\varepsilon_d^* = \varepsilon_d / k_0 T$, $\varepsilon_a^* = \varepsilon_a / k_0 T$ və $\eta = \mu / k_0 T$.

Əgər enerji zonasının (şəkil 9.22) m_n , m_p , ε_g və ε_d , ε_a , N_d , N_a parametrləri məlum olsa (12.30) tənliyindən prinsipcə götürülmüş kimyəvi potensialın həmin parametrlərdən və temperaturdan asılılığını $\eta(T)$ tampaq olar, beləliklə də, sərbəst yükdaşıyıcıların $n(T)$ və $p(T)$ konsentrasiyalarını təyin edə bilərik. Lakin (12.30) transendent tənliyini η -ya nəzərən ümumi şəkildə həll etmək mümkün deyil. Hətta, əgər keçirici elektron və deşik qazları cırılşmamış olarsa belə (12.30) tənliyini ümumi halda yalnız qrafiki yolla həll etmək olar.

Qeyd edək ki, (12.30) tənliyini analitik olaraq yalnız xüsusi hallarda həll etmək olar. Hallardan biri odur ki, kristalda heç bir aşqar olmasın ($N_d = N_a = 0$), yəni ideal məxsusi yarımkeçirici halı. Bu hala biz paraqrafın əvvəlində baxmışıq. Burada isə praktiki vacib olan elektronlu yarımkeçiricilərə baxaq.

Elektronlu yarımkeçirici halında $N_a = 0, N_d \neq 0$ olduğundan (12.30) tənliyi

$$\frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} F_{3/2}(\eta) = N_d [1 + 2 \exp(\varepsilon_d^* + \eta)]^{-1} \quad (12.31)$$

şəklinə düşür.

Keçirici elektron qazı cırlaşmış halda olduqda (12.31) tənliyində analitik həll etmək olmur, onu yalnız ədədi olaraq həll edib η -nın qrafiki tapmaq olar. Əgər keçirici elektronlar cırlaşmamış olarsa, (8.19)-a əsasən, $F_{3/2}(\eta) = 3\sqrt{\pi}/4 \exp(\eta)$ olduğunu nəzərə alsaq (12.31) tənliyi

$$\frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{4\pi^{3/2} \hbar^3} \exp(\eta) = N_d [1 + 2 \exp(\varepsilon_d^* + \eta)]^{-1} \quad (12.32)$$

kimi yazıla bilər. Bu tənlik $\exp(\eta)$ -ya görə kvadrat tənlikdir. Onu həll etsək kimyəvi potensial μ üçün

$$\mu = -\varepsilon_d + k_0 T \ln \left[\frac{1}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{32\pi^{3/2} \hbar^3 N_d}{(2m_n k_0 T)^{3/2}} \exp(\varepsilon_d^*)} - 1 \right) \right] \quad (12.33)$$

ifadəsini alırıq. Burada kvadrat tənliyin o həlli saxlanıb ki, $\exp(\eta) > 0$ şərti ödənsin.

Kimyəvi potensialın ən sadə hal üçün alınmış (12.33) ifadəsi belə çox mürəkkəbdir. Aydın fiziki mənə verən nəticələr çıxarmaqdan ötrü (12.33) ifadəsinə xüsusi hallarda baxaq.

1) *Aşağı temperaturlar oblasti*. Fərz edək ki, donor aşqarının verilmiş ε_d və N_d parametrləri üçün temperatur T

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_d}{k_0 T}\right) \gg \frac{(2m_n k_0 T)^{3/2}}{32\pi^{3/2} \hbar^3 N_d} \quad (12.34)$$

şərtini ödəyir. Onda kimyəvi potensial üçün (12.33)-dən sadə

$$\mu = -\frac{\varepsilon_d}{2} + \frac{k_0 T}{2} \ln \left[\frac{2\pi^{3/2} \hbar^3 N_d}{(2m_n k_0 T)^{3/2}} \right] \quad (12.35)$$

ifadəsini alırıq. Buradan aşağıdakı nəticələr çıxır:

a) Mütləq sıfır temperaturunda ($T = 0$) kimyəvi potensial ε_d -nin yarısına bərabərdir. Bu nəticə kimyəvi potensialın fiziki mənasına tam uyğundur, belə ki, bir elektron donor səviyyəsindən keçirici zonaya keçərkən sistemdə iki zərrəcik, bir sərbəst elektron və bir dənə də «bağlı deşik» yaranır, bu akt nəticəsində isə ε_d qədər enerji sərf olunur.

b) Kimyəvi potensialın (12.35) ifadəsindəki ikinci həddin işarəsi loqarifmin altındakı vuruğun qiymətindən, yeni temperaturdan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, nə qədər ki, temperatur

$$2\pi^{3/2} \hbar^3 N_d > (2m_n k_0 T)^{3/2} \quad (12.36)$$

şərtini ödəyir (12.35)-dəki ikinci həddin işarəsi müsbət olur, ona görə də μ keçirici zonanın dibinə yaxınlaşır. Donor aşqarlarının konsentrasiyası kifayət qədər böyük ($N_d > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) olarsa μ , hətta keçirici zonaya da keçə bilər (bax şəkil 9.23). Lakin yüksək temperaturlarda, nə zaman ki, (12.36) bərabərsizliyinin tərsi ödənilir, onda μ azalaraq $-\varepsilon_d/2$ səviyyəsindən də aşağı düşə bilər. Əgər kimyəvi potensial keçirici zonanın daxilinə keçərsə, şəkil 9.23-dən

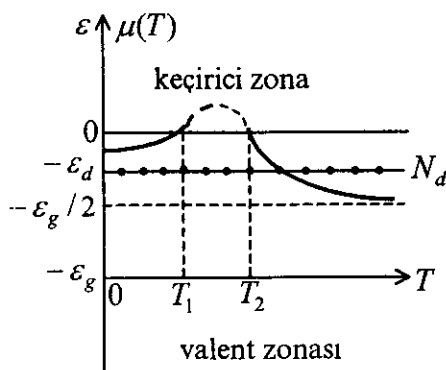
görünür ki, keçirici zonadaki elektron qazı $\Delta T = T_2 - T_1$ temperatur intervalında cırlaşmış halda ola bilər.

Aydındır ki, bu intervaldan kənarında ($T < T_1$ və $T > T_2$) kimyəvi potensial $\mu < 0$ olur, ona görə də keçirici elektronların konsentrasiyası temperaturdan eksponensial asılı olmalıdır.

2) Nisbətən «yüksək» temperaturalarda, harada ki (12.34) bərabərsizliyinin tərsi ödənilir, (12.13)-də kökaltı ifadənin ikinci həddi vahiddən kiçik olduğundan onu üstlərinə görə sıraya ayıra bilərik. Nəticədə bu oblastda kimyəvi potensial üçün sadə

$$\mu = k_0 T \ln \left[\frac{4\pi^{3/2} \hbar^3 N_d}{(2m_n k_0 T)^{3/2}} \right] \quad (12.37)$$

ifadəsini alırıq. (12.37) və (12.34) bərabərsizliyinin tərsi olan bərabərsizlikdən çıxır ki, baxılan temperatur oblastında kimyəvi potensial donor səviyyələri $-\varepsilon_d$ -dən də aşağı düşür (şəkil 9.23).



Şəkil 9.23.

Temperaturun daha yüksək qiymətlərində valent zonasından elektronlar keçirici zonaya keçməyə başlayır, məxsusi keçiricilik elekttronlu keçiriciliyi üstələyir və kimyəvi potensial asimptotik olaraq $-\varepsilon_g/2$ səviyyəsinə yaxınlaşır (şəkil 12.23).

Kimyəvi potensialın (12.37) ifadəsini (12.3a)-da yerinə yazsaq

$$n = N_d \quad (12.38)$$

alarıq. Bu o deməkdir ki, baxdığımız temperatur oblastında bütün donor səviyyələri birqat ionlaşmışdır, yəni donor səviyyələrindəki valent elekttronları keçirici zonaya keçmişlər. Bu temperatur oblastında keçirici elekttronların konsentrasiyası sabit $n = N_d$ olaraq qalır, o vaxta qədər ki, məxsusi keçiricilik başlamayıb.

Həmin qayda ilə dəşikli yarımkəçiricilər ($N_d = 0$, $N_a \neq 0$) halında təhlil etmək olar.

Sonda maraqlı bir faktı qeyd etmək lazımdır. Cırılşmamış yarımkəçiricilərdə keçirici elektronların konsentrasiyası üçün (12.3a) və sərbəst deşiklərin konsentrasiyası üçün (12.9) ifadələrindən görünür ki, np hasilı kimyəvi potensial μ -dən asılı deyil. Bu hasilin (12.15)-lə müqayisəsindən sadə

$$np = n_i^2 = p_i^2 \quad (12.39)$$

bərabərliyi alınır. Bu münasibət göstərir ki, əgər keçirici zonadakı elektron qazı və valent zonasındaki sərbəst deşik qazı cırılşmaybsa np hasilı yarımkəçiricidə olan aşqarların miqdarından və onların necə paylanmasından asılı deyil. Həmin nəticə oradan da çıxır ki, kimyəvi potensial μ aşqarların miqdarı və onların paylanması ilə təyin olunur, lakin np hasilı μ -dən asılı deyil.

§9.13. Cırılmış Boze qazı. Boze-Eynşteyn kondensasiyası

Tutaq ki, kütləsi m olan və V həcmi tutan N sayda bozondan ibarət ideal Boze qazımız var. Həmin qazın termodinamik xassələrini nəzəri olaraq öyrənmək tələb olunur. Bunun üçün (4.8)-ə əsasən Boze qazının hal tənliyini yazaq:

$$\begin{cases} P = \frac{2 g_0 (2m)^{3/2}}{3 (2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_0 T} - 1} \\ N = \frac{V g_0 (2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_0 T} - 1} \end{cases} \quad (13.1)$$

Aydındır ki, (13.1) tənliklər sistemini ümumi halda, yəni ixtiyari temperatur üçün analitik olaraq həll etmək mümkün deyil. Ona görə də xüsusi hallara, yüksək və aşağı temperaturlar oblastlarına baxmaq lazımdır. Əgər qazda konsentrasiya temperaturdan asılı deyilsə $n(T) = \text{const}$ - dırsa, onda yüksək temperaturalarda kimyəvi potensial (1.20) şərtini, yəni klassiklik $A = \exp(\eta) \ll 1$ şərtini ödəyir. Onda (13.1) tənliklər sistemini $A \ll 1$ parametrinin üstlərinə görə sıraya ayırmaqla həll etmək olar. Sıfırıncı yaxınlaşmada klassik nəticələr (bax §9.1) alınır. Birinci yaxınlaşmada (zəif cırılma yaxınlaşmasında) isə Boze qazı üçün də Fermi qazında olduğu kimi klassik Bolsman qazından az fərqlənən nəticələr alınır (zəif cırılma halına biz §9.5-də baxmışıq). Ona görə də, burada aşağı temperaturlar oblastına, yəni cırılma halına baxacağıq. Əvvəlcə zərrəciklərinin sayı sabit $N = \text{const}$ olan Boze qazının kimyəvi potensialın $\mu(T)$ -nin temperaturdan necə asılı olması məsələsini aydınlaşdıracağıq. Yada salaq ki, bütün temperaturalarda Boze qazının kimyəvi potensialı heç vaxt müsbət ola bilməz, yəni

$$\mu(T) \leq 0 . \quad (13.2)$$

Məlumdur ki, yüksək temperaturlarda $\mu(T) < 0$ mənfi böyük kəmiyyətdir. Temperatur aşağı düşdükcə $\mu(T)$ funksiyasının özünü necə apardığını müəyyən etməkdən ötrü $N(T) = \text{const}$ olduğunu nəzərə almaqla (13.1) sisteminin ikinci tənliyinin hər tərəfindən T -yə görə törəmə alaq. Nəticədə

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N = -\frac{1}{T} \frac{\int_0^{\infty} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}\right) - 1 \right]^{-2} (\varepsilon - \mu) \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}\right) - 1 \right]^{-2} \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon} \quad (13.3)$$

olar. Əgər (13.2)-ni nəzərə alsaq, (13.3)-dən görürük ki,

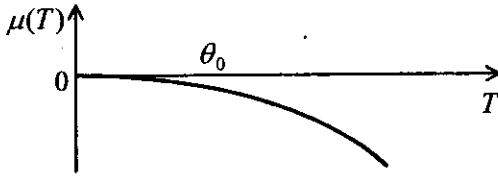
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N < 0 \quad (13.4)$$

Buradan çıxır ki, T azaldıqca kimyəvi potensial mənfi olaraq, qiymətcə azalır və nəticədə temperaturun müəyyən sonlu θ_0 qiymətində sıfır ola bilər. Temperaturun sonrakı azalması zamanı (13.2) və (13.4) şərtlərinə görə $\mu(T)$ yalnız sıfır olaraq qalmalıdır:

$$\mu(T \leq \theta_0) = 0 \quad (13.5)$$

Boze qazı üçün kimyəvi potensialın T -dən asılılığı şəkil 9.24-də göstərilmişdir.

Aydın ki, θ_0 temperaturu (13.5) şərtindən və (13.1) sistemindən alınan



Şəkil 9.24.

$$N = \frac{Vg_0(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_0\theta_0} - 1} \quad (13.6)$$

tənliyindən tapılmalıdır. Burada $\varepsilon/k_0\theta_0 = x$ adsız inteqrallama dəyişəninə keçsək (13.6)

$$N = \frac{Vg_0(2mk_0\theta)^{3/2}}{(2\pi)^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (13.7)$$

şəklinə düşər. Buraya daxil olan müəyyən inteqralın cavabının $\Gamma(3/2)\zeta(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2,61 = 2,3$ (bax əlavə (I) olduğunu nəzərə alsaq, (13.7)-dən

$$\theta_0 = \frac{(2\pi)^{4/3}}{(2,3g_0)^{2/3}} \frac{\hbar^2}{2mk_0} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad (13.8)$$

alırıq. Boze qazı üçün θ_0 cırılma temperaturu adlanır. Qeyd edək ki, əgər fermionun və bozonun kütləsi eyni olarsa, (13.8)-lə (6.15)-in müqayisəsindən görünür ki, Boze qazının və Fermi qazının cırılma temperaturu θ_0 və T_0 eyni tərtibli kəmiyyətlərdir.

İndi isə cırılma oblastında ($T < \theta_0$) Boze qazının termodinamik xassələrini araşdıraraq. Bozonların sayı N üçün

(13.1) ifadəsini $T \leq \theta_0$ oblastında, yəni $\mu(T \leq \theta_0) = 0$ olduğunu nəzərə almaqla, yazaq:

$$N = \frac{Vg_0(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_0 T} - 1}; \quad T \leq \theta_0 \quad (13.9)$$

Qeyd edək ki, bu ifadədə, yəni temperaturun $T \leq \theta_0$ oblastında bir ziddiyət (paradoks) var. Doğrudan da, (13.9) bərabərliyinin sol tərəfi $N = \text{const}$ temperaturdan asılı olmayan sabit kəmiyyət olduğu halda sağ tərəf T -dən $\sim T^{3/2}$ kimi asılıdır.

Bu paradoksu 1925-ci ildə Eynşteyn izah etmişdir. Eynşteyn diqqəti ona yönəlmişdir ki, hal sıxlığı funksiyası $g(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$ olduğundan (13.9) inteqralına $\varepsilon = 0$ nöqtəsi heç bir əlavə vermir. Bu o deməkdir ki, (13.9) ifadəsinin sağ tərəfi qazda olan bütün bozonların tam sayını deyil, yalnız enerjisi sıfırdan fərqli olan ($\varepsilon > 0$) bozonların sayını təyin edir. Temperatur $T \leq \theta_0$ oblastında bozonların bir qismi $\varepsilon = 0$ səviyyəsinə keçir, yəni "kondensasiya" olur. Bu hadisə *Boze-Eynşteyn kondensasiyası* adlanır. Beləliklə, Eynşteynə görə (13.9) bərabərliyinin sağ tərəfi bozonların tam sayına deyil, yalnız kondensasiya uğramayan, yəni $\varepsilon > 0$ səviyyələrində olan bozonların sayını verir. Həmin bozonların sayını N_1 -lə işarə etsək, onda $\varepsilon = 0$ səviyyəsinə toplanan (kondensasiya etmiş) bozonların sayı

$$N_0 = N - N_1 \quad (13.10)$$

olar, burada N_1 (13.9) ifadəsinə uyğun

$$N_1 = \frac{Vg_0(2m)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_0 T} - 1}; \quad T \leq \theta_0 \quad (13.11)$$

şeklinde təyin olunur. Burada adsız $\varepsilon/k_0\theta_0 = x$ inteqrallama dəyişəni daxil etsək və (13.7)-ni nəzərə alsaq,

$$N_1 = N \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^{3/2}; T \leq \theta_0 \quad (13.12)$$

olduğunu görürük. Onda kondensə olmuş, yəni $\varepsilon = 0$ səviyyəsinə toplanmış bozonların sayı

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_0} \right)^{3/2} \right]; T \leq \theta_0 \quad (13.13)$$

olar. Görünür ki, $T = \theta_0$ nöqtəsində $N_0 = 0$ olur, temperatur θ_0 - dan aşağı düşdükcə ($T < \theta_0$ olduqca) N_0 artır və mütləq sıfırda ($T = 0$) $N_0 = N$ olar, yəni bozonların hamısı $\varepsilon = 0$ səviyyəsinə toplaşır və bütövlükdə Boze qazı kondensasiyaya uğramış olur. Deməli, $T = \theta_0$ kondensasiyanın başlanması, başqa sözlə, Boze qazının cırlaşma temperaturudur. θ_0 temperaturunun qiyməti çox kiçikdir. Məsələn, $m = 10^{-24} q$, $N/V \approx 10^{18} sm^{-3}$ götürsək, (13.8) ifadəsinə əsasən $\theta_0 \approx 10^{-2} K$ alarıq, bu istənilən qazın mayələşmə temperaturundan çox aşağıdır. Ona görə də Boze-Eynşteyn kondensasiyası hadisəsini təcrübədə müşahidə etmək, demək olar ki, mümkün deyil.

Lakin qeyd edək ki, amerikan alimləri Erik Kornel, Karl Viman və Voltqanq Ketteli 1995-ci ildə rubidiy və natrium atomlarından ibarət çox seyrək qazı lazer texnikasının köməyi ilə $10^{-8} K$ qədər soyudaraq Boze-Eynşteyn kondensasiyasını almışlar. Bu işlərə görə onlar 2001-ci ildə Nobel mükafatı almışdır.

Yada salmaq lazımdır ki, Boze-Eynşteyn kondensasiyasını adi üçölçülü koordinat fəzasında olan kondensasiya ilə qarışdırmaq olmaz. Boze-Eynşteyn kondensasiyası zamanı bozonlar impulslarını itirərək impuls p fəzasında $p = 0$ və ya $\varepsilon = 0$ səviyyəsində toplaşmış olurlar.

İndi isə kondensasiya (cırılma) oblastında ($T \leq \theta_0$) Boze qazının termodinamik xassələrini öyrənək. Bunun üçün $T \leq \theta_0$ oblastında $\mu(T \leq \theta_0) = 0$ olduğunu (13.1)- də nəzərə alsaq və $x = \varepsilon/k_0T$ işarə etsək, Boze qazının təzyiqi

$$P = \frac{2}{3} \frac{g_0(2m)^{3/2}(k_0T)^{5/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}; \quad T \leq \theta_0 \quad (13.14)$$

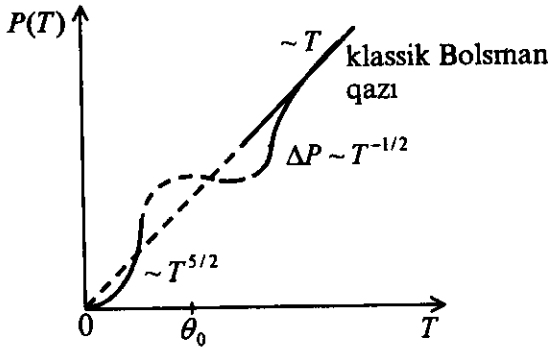
şəklinə düşər. Buraya daxil olan inteqralın cavabının $\Gamma(5/2)\zeta(5/2) \approx 1,8$ olduğunu (bax əlavə (I) nəzərə alsaq,

$$P = \frac{1,2g_0(2m)^{3/2}(k_0T)^{5/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3}; \quad T \leq \theta_0 \quad (13.15)$$

olar. Bu ifadədən görünür ki, cırılmış Boze qazının təzyiqi temperaturdan güclü $P \sim T^{5/2}$ asılıdır və qazın həcmindən asılı deyil. Axırncı fakt maye üzərindəki doymuş buxarın təzyiqinin V -dən asılı olmadığına bənzəyir və onunla izah olunur ki, V azaldıqca kondensasiya temperaturu θ_0 [bax (13.8)] yüksəlir, bununla da daha çox bozon $\varepsilon = 0$ səviyyəsinə keçir, [bax (13.13)], yeni kondensə edir və nəticədə kondensasiya etməmiş bozonların sıxlığı dəyişmir. $\varepsilon = 0$ səviyyəsinə keçən bozonların impulsu $p = 0$ olduğundan onlar təzyiq yaratmırlar.

Zəif cırılmış Boze qazının təzyiqi üçün (5.7) (bax şəkil 9.5) və kondensə oblastına aid (13.15) ifadələrini birləşdirsək

bütün temperatur oblastında Boze qazının təzyiqinin $P(T)$ asılılığını sxematik olaraq şəkil 9.25- dəki kimi göstərə bilərik.



Şəkil 9.25.

Kondensasiya ($T \leq \theta_0$) oblastında Boze qazının enerjisini

$E = \frac{3}{2} PV$ münasibətindən və (13.15) ifadəsindən tapa bilərik:

$$E = \frac{1,8 g_0 V (2m)^{3/2} (k_0 T)^{5/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3}; \quad T \leq \theta_0 \quad (13.16)$$

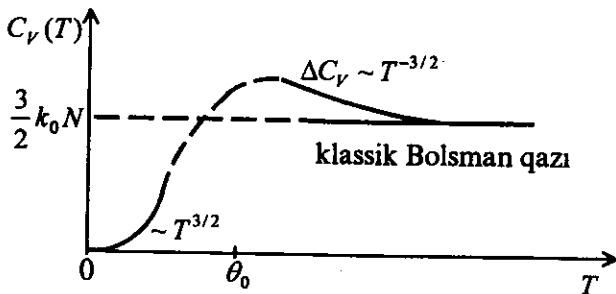
Buradan istilik tutumu $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ üçün

$$C_V = \frac{4,5 g_0 V k_0 (2m k_0 T)^{3/2}}{(2\pi)^2 \hbar^3}; \quad T \leq \theta_0 \quad (13.17)$$

alarlıq. Göründüyü kimi, Nernst teoreminə uyğun olaraq, $C_V(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ limit şərti ödənilir.

Bütün temperatur oblastında $C_V(T)$ -ni təsəvvür etməkdən ötrü (5.9) və (13.17) ifadələrini nəzərə alsaq, Boze qazının istilik tutumunun temperaturdan asılılığını sxematik olaraq

şəkil 9.26- dəki kimi göstərə bilərik. Bu şəklin yüksək temperaturlar oblastına aid fraqmenti şəkil 9.6- dan götürülmüşdür.



Şəkil 9.26.

Sonda qeyd edək ki, ədəbiyyatda Boze-Eynşteyn kondensasiyasının faza keçidi olması və onun hansı növ faza keçidinə aid olması haqqında fikirlər müxtəlifdir. Bəzi müəlliflərin [1, 3] fikrincə, keçid $T = \theta_0$ nöqtəsində bütün termodinamik funksiyalar və onların törəmələri kəsilməz dəyişir, yalnız istilik tutumunun temperatura görə törəməsi ($\partial C_V / \partial T$) kəsilən olur. Beləliklə, belə nəticəyə gəlirlər ki, Boze-Eynşteyn kondensasiyası *üçüncü növ* faza keçididir. Başqa ədəbiyyatda [2, 9] göstərilir ki, bu keçid *birinci növ* faza keçididir və tarazlıq əyrisi üçün Klapeyron-Klauzius tənliyi ödənilir. Ədəbiyyatda (bax [3]) belə fikir də var ki, Boze-Eynşteyn kondensasiyasını, ümumiyyətlə, faza keçidi adlandırmaq olarmı, yəni $\varepsilon = 0$ səviyyəsində toplanmış bozonlar çoxluğunu bir faza, $\varepsilon > 0$ enerjili bozonlara isə digər faza kimi baxmaq olarmı? Adətən faza dedikdə sistemin bir-birindən kəsgin sərhədlə ayrılan bircins hissəsi (məsələn, maye-buxar) nəzərdə tutulur. Boze-Eynşteyn kondensasiyası halında isə belə sərhəddən danışmaq olmaz.

§9.14. Foton qazı. Klassik statistikanın üçüncü çətinliyi

Klassik Bolsman statistikasının foton qazına tətbiqi ilə əlaqədar çətinlik § 9.1- də qeyd edilmişdir. Burada biz həmin çətinliyin necə aradan qaldırıldığını göstərək. Tutaq ki, iç divarlarının temperaturu T olan qabın həcmi V - dir. Qabın divarları həmin həcmə müxtəlif $\omega(k)$ tezlikli elektromaqnit dalğaları şüalandırır, burada $k = 2\pi/\lambda$ həmin dalğaların dalğa ədədi, λ isə dalğa uzunluğudur.

Termodinamik tarazlıq halında qabda olan elektromaqnit sahəsinin enerjisi ilə qabın divarları arasında enerji balansı yaranır, yəni qabın divarları vahid zamanda şüalandırdığı enerji qədər də enerji udur. 1900-cu ildə Plank bu udma və şüalanma prosesinin arasıkəsilməz deyil, porsiyalarla, yəni *kvantlarla* getməsi ideyasını irəli sürmüşdür və bununla da qara cismin şüalanmasına aid bütün eksperimental qanunauyğunluqları izah etmişdir. Ona görə də 1900-cu il kvant fizikasının yaranması tarixinin başlanğıcı hesab olunur. Planka görə qabın divarı $\omega(k)$ tezlikli elektromaqnit dalğalarını şüalandırarkən və ya udarkən, ən kiçik enerji kvantları olan $\hbar\omega$ - nin tam misilləri: $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, $3\hbar\omega$, ... , $n\hbar\omega$ qədər enerji udur və ya buraxır. Burada $\hbar = h/2\pi$, h - Plank sabitidir.

1905-ci ildə Eynşteyn udulan və ya buraxılan hər bir enerji kvantına enerjisi $\varepsilon = \hbar\omega$ və impulsu $p = \hbar\omega/c$ olan bir zərrəcik qarşı qoymağı təklif etdi. Bu zərrəcik *foton* adlandırıldı. Eynşteynə görə şüalanma və udma prosesi qabın divarları tərəfindən bir və ya bir neçə fotonun buraxılması və ya udulması kimi təsəvvür edilir.

Maksvell tənliklərindən elektromaqnit dalğasının tezliyi ω ilə dalğa ədədi $k = 2\pi/\lambda$ arasında sadə $\omega = ck$ münasibəti

(c -ışığın sürətidir) olduğundan fotonun enerjisi ε və impulsu p

$$\begin{cases} \varepsilon = \hbar\omega, \\ p = \hbar k \end{cases} \quad (14.1)$$

kimi yazıla bilər. Sonralar, kvant (dalğa) mexanikası yarananda (1925-ci il) *dualizm prinsipi* meydana çıxdı. Bu prinsipə görə (14.1) münasibəti sükunət kütləsi sıfırdan fərqli olan bütün elementar zərrəciklər üçün də doğrudur və onu iki cür oxumaq olar: soldan sağa və sağdan sola.

Soldan sağa: enerjisi ε və impulsu p olan istənilən elementar zərrəciyə (məsələn, elektrona), tezliyi $\omega = \varepsilon/\hbar$ və dalğa ədədi $k = p/\hbar = 2\pi/\lambda$ olan dalğa qarşı qoymaq olar.

Sağdan sola: tezliyi ω və dalğa ədədi $k = 2\pi/\lambda$ olan dalğaya, enerjisi $\varepsilon = \hbar\omega$ və impulsu $p = \hbar k$ olan elementar zərrəciyə qarşı qoymaq olar. Zərrəciyə qarşı qoyulan dalğa *de-Broyl dalğası* adlanır və onun uzunluğu $\lambda = h/p = h/mv$ ilə, yəni elementar zərrəciyin impulsu (onun kütləsi m və hərəkət sürəti) ilə təyin olunur. Qeyd edək ki, (14.1)-ə daxil olan bərabərliyin birincisi Eynşteyn münasibəti, ikincisi isə de-Broyl münasibəti adlanır. Onu da yada salaq ki, zərrəciyi xarakterizə edən ε və p kəmiyyətlərini, uyğun dalğanın ω və k parametrləri ilə eyni bir universal \hbar sabiti əlaqələndirir.

Beləliklə, qab daxilində olan elektromaqnit sahəsinə, həmin V həcmi tutan ideal foton qazı kimi baxmaq olar. Foton qazı ideal qaz hesab edilir, çünki Maksvell tənlikləri xətti olduğundan elektromaqnit sahəsi üçün superpozisiya prinsipi ödənilir, ona görə də fotonlar qarşılıqlı təsirdə olmurlar.

Foton qazında müxtəlif növ fotonlar mövcuddur. Onların növü ω tezliyi və k dalğa vektoru ilə təyin olunur. Qaz

daxilindəki (ω, k) növlü fotonun orta sayı isə ω tezlikli dalğanın intensivliyinə (amplitudunun kvadratına) uyğun gəlir.

Deməli, elektromaqnit sahəsinin öyrənilməsi ideal foton qazının statistik xassələrinin araşdırılmasına gətirilir. Foton qazına klassik Bolsman paylanmasının tətbiqi hansı ziddiyətə gətirdiyini §9.1- də gördük. Ona görə də burada foton qazına kvant statistikasını tətbiq edək.

Əvvəla onu qeyd edək ki, eyni tezliyə malik olan istənilən sayda foton olduğundan foton-bozondur və onun spini vahiddir. Buradan çıxır ki, foton qazına Boze-Eynşteyn paylanmasını tətbiq etmək lazımdır [baz (3.18)].

Onda, foton qazının tərkibində olan (ω, k) tipli, yəni $\varepsilon = \hbar\omega$ enerjili fotonların T temperaturundakı orta sayı \bar{n}_k üçün

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k - \mu/k_B T} - 1} \quad (14.2)$$

yaza bilərik, burada T foton qazı ilə tarazlıqda olan qabın iç divarının temperaturu, μ - foton qazının kimyəvi potensialıdır.

Aydındır ki, qabda olan fotonların tam sayı $N(T)$ sabit olmayıb, qabın iç divarlarının temperaturu T -dən asılıdır. Verilmiş temperaturda foton qazı ilə divarlar arasında termodinamik tarazlığın olması üçün qazın sərbəst enerjisi F minimum olmalıdır, yəni

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\nu, T} = 0 \quad (14.3)$$

şerti ödənməlidir. Bu o deməkdir ki, fotonların sayı dəyişdikdə belə qazın sərbəst enerjisi sabit qalır. Bu nəticə oradan da görünür ki, böyük enerjili bir foton iki fotonu parçalanması və ya iki foton toqquşaraq bir fotonu çevrilməsi prosesləri zamanı

fotonların sayı dəyişir, lakin heç bir iş görülmür, yəni qazın sərbəst enerjisi sabit qalır. Aydınır ki, göstərilən fotonların parçalanma və birləşmə aktları zamanı enerjinin və impulsun saxlanması qanunları ödənilir.

Digər tərəfdən məlumdur ki, sistemdə zərrəciklərin sayının vahid qədər dəyişməsi zamanı sərbəst enerjinin dəyişməsi $(\partial F/\partial N)_{V,T} = \mu(T)$ sistemin kimyəvi potensialıdır.

Ona görə də (4.3) tarazlıq şərtini

$$\mu(T) = 0 \quad (14.4)$$

şəklində yazıla bilər, yəni termodinamik tarazlıqda olan foton qazının kimyəvi potensialı bütün temperaturalarda sıfır olmalıdır.

Beləliklə, foton qazına aşağıdakı kimi tərif vermək olar: *foton qazı – bütün temperaturlarda kimyəvi potensialı ($\mu(T) = 0$) sıfır olan ultrarelyativistik ($\varepsilon = \hbar c k$) kvant qazıdır.*

Nəticədə foton qazı üçün (14.2) və (14.4)-dən Boze paylanması

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar\omega(k)/k_0T} - 1} \quad (14.5)$$

şəklində yazıla bilər. Bu paylanma funksiyasından istifadə edərək, foton qazının bütün termodinamik xassələrinin statistik nəzəriyyəsini vermək olar.

Divarların temperaturu T , həcmi V olan qabda olan bütün fotonların orta sayı

$$N(T) = \sum_k \bar{n}_k = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \bar{n}_k dk \quad (14.6)$$

ifadəsindən tapılır, burada (1.11) keçid düsturundan istifadə edilmişdir; (14.16) bərabərliyinin sağ tərəfindəki 2 vuruğu

enine elektromagnet rəqslərinin iki müstəvi polarizasiyanı nəzərə alır. Sferik koordinat sisteminə $dk = 4\pi k^2 dk$ olduğunu nəzərə alsaq və $\omega = ck$ - dan istifadə edərək (14.6)- da dk - ya görə inteqraldan $d\omega$ - ya görə inteqralla keçsək,

$$N(T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0 T} - 1} = \int_0^{\infty} g(\omega)n(\omega)d\omega \quad (14.7)$$

alarıq, burada

$$g(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 \quad (14.8)$$

ω ətrafında götürülmüş vahid inteqralla düşən tezliklərin sayı, yeni tezliklərin sıxlıq funksiyasıdır.

Adsız $x = \hbar\omega/k_0 T$ inteqrallama dəyişənindən istifadə etsək,

$$N(T) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (14.9)$$

olar. Buraya daxil olan inteqralın cavabı $\Gamma(3)\xi(3) = 2,4$ olduğundan (bax əlavə I) $N(T)$ üçün son

$$N(T) = \frac{2,4V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^3 \sim T^3 \quad (14.10)$$

ifadəsini alırıq.

Foton qazının tam enerjisi isə

$$E(T) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k})\bar{n}_{\mathbf{k}} = \frac{2V\hbar}{(2\pi)^3} \int \omega(\mathbf{k})\bar{n}_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \quad (14.11)$$

Yuxarıdakı qaydada hesablamayı davam etdirsək, enerjinin ifadəsi

$$E(T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (14.12)$$

şəklinə düşər.

Foton qazının tam enerjisini

$$E(T) = \int_0^{\infty} \rho(\omega, T) d\omega \quad (14.13)$$

kimi də yaza bilərik, burada $\rho(\omega, T)$ şüalanmanın *spektral sıxlığı* adlanır və tezlikləri ω ətrafında götürülmüş vahid tezlik intervalına düşən fotonların enerjisini göstərir. Axırncı münasibəti (14.12) ifadəsi ilə müqayisəsindən şüalanmanın spektral sıxlığı üçün məşhur

$$\rho(\omega, T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (14.14)$$

ifadəsini alırıq. Bu ifadə *Plank düsturu* adlanır. 1900-cu ildə Plank tərəfindən alınmış bu düstur, faktiki olaraq temperaturun verilmiş qiymətində foton qazının enerjisinin tezliyə görə paylanmasıdır.

Beləliklə, gördük ki, Plank düsturu foton qazına (14.5) Boze paylanması tətbiqi nəticəsində alınır. Bununla da klassik statistikanın üçüncü çətinliyi aradan qaldırılmış oldu. Belə nəticəyə gəlirik ki, *foton qazı, ümumiyyətlə adi klassik qaz deyil, Boze paylanmasına tabe olan kvant qazıdır.*

Bütün tezliklər üçün düzgün olan (14.14) düsturundan qara cismin şüalanmasına aid bütün qanunlar alınır.

Temperaturun verilmiş qiymətində müxtəlif tezliklərə baxaq:

1. *Aşağı (infraqırmızı) tezliklər* $\hbar\omega \ll k_0T$. Bu oblastda (14.14)-ə daxil olan eksponenti sıraya ayıra bilərik. Nəticədə,

məlum Reley-Cins qanununu

$$\rho(\omega, T) = \frac{V k_0 T}{\pi^2 c^3} \omega^2; \quad \hbar \omega \ll k_0 T \quad (14.15)$$

alırıq. Bu ifadəyə Plank sabiti daxil deyil, ona görə də, ona klassik izah vermək olar. Doğrudan da, V həcmində olan normal elektromaqnit rəqslərinə klassik ossilyator kimi baxsaq və nəzərə alsaq ki, onların hər birinin orta enerjisi $k_0 T$ - dir. Onda vahid enerji intervalına düşən tezliklərin (14.8) sayını $k_0 T$ - yə vursaq, (14.15) ifadəsini alırıq. Burada bir məsələni də qeyd edək. Yada salaq ki, (14.15) ifadəsi yalnız aşağı-infracırmızı tezliklər üçün doğrudur. Əgər (14.15) funksiyasını formal olaraq $0 \div \infty$ intervalında inteqrallasaq, sonsuzluq alırıq. Bu hadisə "ultrabənövşəyi fəlakət" adlanır və onu göstərir ki, doğrudan da, (14.15) yüksək tezliklərə tətbiq oluna bilməz.

2. *Yüksək (ultrabənövşəyi) tezliklər $\hbar \omega \gg k_0 T$ oblastı* üçün düzgün ifadə (14.14)- dən alınır. Bu halda (14.14) -də eksponentə nisbətən vahidi atsaq, nəticədə

$$\rho(\omega, T) = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar \omega / k_0 T}; \quad \hbar \omega \gg k_0 T \quad (14.16)$$

alırıq. Bu məlum *Vin qanunudur*. Təbiidir ki, (14.16) ifadəsinə Plank sabiti \hbar daxildir, ona görə ki, $\hbar \omega \gg k_0 T$ oblastında normal elektromaqnit rəqslərinin hərəkəti kvant təbiətlidir və onların enerjisi $k_0 T$ deyil, $\hbar \omega$ -dir. Qeyd edək ki, (14.16) ifadəsilə təyin olunan spektral sıxlığı foton dilində əyani şəkildə izah etmək olar. Doğrudan da, (14.16) düsturunu almaqdan ötrü üç funksyanın: tezliklərin sıxlıq funksiyası (14.8)- in, fotonların $\varepsilon = \hbar \omega$ enerjisinin və yüksək tezlikli

fotonların paylanması üçün $n(\omega) = \exp(-\hbar\omega/k_0T)$ funksiya-sının hasilini götürmək kifayətdir. Bu izahda əsas məsələ paylanma funksiyasının Bolsman paylanması şəklində seçilməsidir. Məsələ burasındadır ki, bütün temperaturlarda kimyəvi potensialı $\mu(T) = 0$ olan foton qazında, yüksək tezlikli fotonların ($\hbar\omega \gg k_0T$) paylanması Boze paylanması (14.2)-dən xüsusi hal kimi $n(\omega) = \exp(-\hbar\omega/k_0T)$ şəklində alınır. Deməli, verilmiş temperaturlar üçün yüksək tezlikli ($\hbar\omega \gg k_0T$) fotonlar sistemi statistik olaraq özünü kimyəvi potensialı $\mu(T) = 0$ olan Bolsman qazı kimi aparır.

3. *İxtiyari tezliklər.* Temperaturun verilmiş qiymətində enerjinin tezliyə görə paylanmasını araşdırmaq. Adsız $x = \hbar\omega/k_0T$ dəyişəni qəbul etsək, spektral sıxlığın (14.14) ifadəsi

$$\rho(\omega, T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right) \varphi(x), \quad (14.17)$$

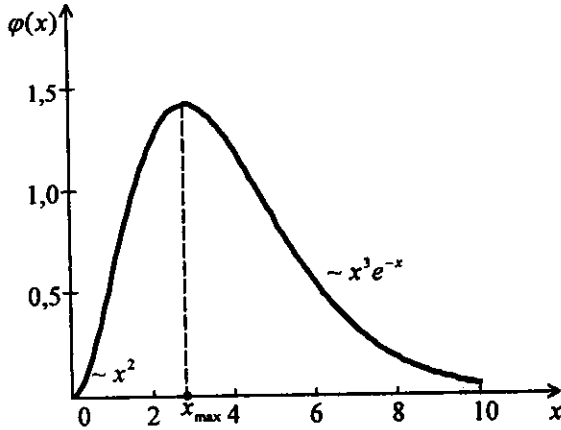
burada

$$\varphi(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}. \quad (14.18)$$

Temperaturun fiksə olunmuş hər hansı qiyməti üçün spektral sıxlığın tezlikdən asılılığını xarakterizə edən (14.18) funksiyasının qrafiki şəkil 9.27-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, $\varphi(x)$ funksiyası müəyyən $x = x_{\max}$ qiymətində maksimumaldır, hansı ki $\varphi'(x_{\max}) = 0$ tənliyindən tapılır:

$$(3 - x_{\max}) e^{x_{\max}} = 3. \quad (14.19)$$

Bu transcendent tənliyin həlli $x_{\max} = 2,822$. Onda $\varphi(x_{\max}) = 1,421$ olar.



Şəkil 9.27.

Deməli, foton qazında enerjinin tezliyə görə paylanması bircins deyil. Ən çox enerji sıxlığı tezliyin

$$\omega_{\max} = 2,822 \frac{k_0}{\hbar} T \quad (14.20)$$

qiymətinə uyğun gəlir və enerjinin spektral sıxlığının maksimumunu temperaturdan asılı olaraq yerini dəyişir: $\omega_{\max} \sim T$, şüalanmanın maksimumunu temperatur artdıqca yüksək tezliklərə tərəf sürüşür.

Vinin sürüşmə qanunu adlanan bu qanunauyğunluq təcrübədə çox yaxşı ödənilir. Qeyd edək ki, (14.20)-dən istifadə edərək verilmiş T halında ω_{\max} - in təcrübədə tapmaqla Plank sabiti \hbar - i təyin etmək olar.

Şüalanmanın, yəni foton qazının tam enerjisini (14.12)-dən tapa bilərik:

$$E(T) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (14.21)$$

Buraya daxil olan inteqralın cavabının $\Gamma(4)\zeta(4) = \pi^4/15$ olduğunu (bax əlavə I) nəzərə alsaq, tam enerjinin temperatur asılılığı

$$E = \frac{\pi^2 V \hbar}{15 c^3} \left(\frac{k_0 T}{\hbar} \right)^4 \sim T^4 \quad (14.22)$$

şəklində olar. Bu məşhur *Stefan-Bolsman qanunudur*.

Foton qazının istilik tutumu $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ - ni (14.22)-dən ala bilərik:

$$C_V = \frac{4\pi^2 V k_0^4}{15 c^3 \hbar^3} T^3 \sim T^3. \quad (14.23)$$

Foton qazının entropiyasını $S = \int \frac{C_V}{T} dT$ münasibətindən və (14.23)-dən tapa bilərik:

$$S = \frac{4\pi^2 V k_0}{45 c^3 \hbar^3} (k_0 T)^3 \sim T^3. \quad (14.24)$$

Görünür ki, foton qazı üçün də Nernst prinsipi $S(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ ödəyir.

Foton qazının təzyiqini, istənilən ultrarelyativistik qaz üçün doğru olan (11.5) münasibəti və (14.22) ifadəsi vasitəsi ilə hesablasaq

$$P = \frac{\pi^2}{45 c^3 \hbar^3} (k_0 T)^4 \sim T^4 \quad (14.25)$$

alarıq. Foton qazının təzyiqinin onun olduğu qabın V həcmindən asılı olmaması maye üzərindəki doymuş buxarda olan vəziyyətə bənzəyir. Burada da bu faktı belə izah etmək olar: foton olan qabın həcmi izotermik olaraq azaldıqda və ya artırıqda müəyyən miqdar foton, birinci halda, divar tərəfindən udulur, ikinci halda isə buraxılır və nəticədə foton qazının enerji sıxlığı E/V , beləliklə də təzyiqi dəyişmir. Burada söhbət foton qazının termodinamik tarazlıq halından gedir.

Deməli, izotermik sıxılma və genişlənmə prosesi zamanı foton qazının təzyiqi dəyişmir.

Təzyiqin (14.25) ifadəsindən görünür ki,

$$\frac{T^4}{P} = const. \quad (14.26)$$

Digər tərəfdən, adiabatik ($S = const$) proses zamanı, (14.24)-dən görüldüyü kimi, foton qazının həcmi ilə temperaturu

$$VT^3 = const \quad (14.27)$$

münasibətini ödəyir. Axırncı iki münasibəti birləşdirsək, həcm və təzyiq arasında

$$PV^{4/3} = PV^\gamma = const \quad (14.28)$$

münasibətini alırıq. Qeyd edək ki, foton qazı üçün alınmış $\gamma = 4/3$ üstünə uyğun adiabatik, yalnız formal olaraq adi qazlar üçün olan Puasson adiabatına oxşayır, ona görə ki, buradakı γ üstü heç də izobarik və izoxorik istilik tutumlarının nisbəti deyil.

İzotermik prosesdən fərqli olaraq, (14.28)-dən görüldüyü kimi, həcmi adiabatik dəyişməsi zamanı foton qazının təzyiqi dəyişir. Bunu belə izah etmək olar. (14.27)-dən çıxır

ki, adiabatik genişlənmə və ya sıxılma zamanı temperatur dəyişir, bununla da foton qazının təzyiği dəyişir.

Şüalanmanın $I(T)$ intensivliyini, vahid səthdən 1 saniyədə çıxan enerji kimi təyin etsək,

$$I(T) = \left(\frac{E}{V} \right) c \quad (14.29)$$

alarlıq. Enerjinin (14.22) ifadəsini (14.29)- da yerinə yazsaq. Onda intensivlik

$$I(T) = \frac{\pi^2 (k_0 T)^4}{15 c^2 \hbar^3} \sim \sigma T^4 \quad (14.30)$$

olar, burada $\sigma = \pi^2 k^4 / 15 c^2 \hbar^3$ Stefan-Bolsman sabiti adlanır.

Qeyd edək ki, qara cismin şüalanması eksperimental olaraq ətraflı öyrənilmişdir. Özü də alınan təcrübi nəticələr nəzəriyyə ilə çox yaxşı izah edildi və bu sahədəki tədqiqatlar kvant fizikasının inkişafında mühüm rol oynamışdır.

Sonda göstərək ki, foton qazının termodinamikasını (enerjinin, entropiyanın və təzyiğin hesablanması) bir başa böyük termodinamik potensial vasitəsi ilə də qurmaq olar. Ultrarelyativistik qaz üçün böyük termodinamik potensialın (11.2) ifadəsini foton qazı (Boze qazı) halında yazmaqdan ötrü (14.1) və (14.4) münasibətlərini ($\varepsilon = \hbar\omega$, $\mu = 0$) nəzərə almaq və $v = c$ götürmək kifayətdir. Nəticədə foton qazının böyük termodinamik potensialı

$$\Omega = \frac{V k_0 T}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_0 T}) d\omega \quad (14.31)$$

olar, burada fotonun iki polyarizasiyasına uyğun olaraq, $g_0 = 2$ götürülmüşdür.

Bir dəfə hissə-hissə inteqrallasaq və adsız $x = \hbar\omega/k_0T$ inteqrallama dəyişəni daxil etsək,

$$\Omega = -V \frac{(k_0T)^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = -V \frac{\pi^2 (k_0T)^4}{45 (c\hbar)^3} \quad (14.32)$$

alarıq. Böyük termodinamik potensialın bu ifadəsini $P = -\Omega/V$, $S = -(\partial\Omega/\partial T)_V$, $E = F + TS = \Omega + TS$ və $C_V = (\partial E/\partial T)_V$ münasibətlərində istifadə etsək, foton qazı üçün yuxarıdakı nəticələri alarıq. Burada istifadə olunan $E = \Omega + TS$ bərabərliyinə təcüblənmək lazım deyil, ona görə ki, $\mu(T) = 0$ halında Ω və sərbəst enerji F eyni olur: $F = \Phi - PV = \mu N + \Omega = \Omega$.

§ 9.15. Fonon qazı

Kvant statistikasının tətbiq edildiyi sistemlərdən biri də fonon qazıdır. *Fonon* – kristal qəfəsdə yayılan elastiki (səs və ya istilik) dalğalara uyğun gələn (qarşı qoyulan) *kvazizərrəcikdir*. Başqa sözlə, *fonon* kristallik bərk cisimlərdə istilik və ya mexaniki rəqslərin yayılmasından əmələ gələn *dalğa sahəsinin kvantıdır*. Fonon, kristal qəfəsin elementar heyacatlanması kimi də başa düşülə bilər. Fonon bozondur, ona görə də, onlardan ibarət qaz Boze-Eynşteyn statistikasına tabedir. Fonon anlayışı da foton kimi kvant mexanikasında olan və (14.1) şəklində ifadə olunan *dualizm prinsipindən* alınır^{*)}.

Fonon anlayışının necə yaranmasını başa düşməkdən ötrü kristal qəfəsin hərəkətinə kvant mexanikası nöqtəyi-

^{*)} Fononu fotondan fərqləndirən cəhətləri və fonon qazı ilə foton qazının asseləri arasındakı fərqləri bu paragrafın sonunda xüsusi qeyd edəcəyik.

nəzərdən baxmaq lazımdır. Lakin əvvəlcə rəqs edən kristal qəfəsə mümkün olan tezliklər haqqında olan və 7-ci fəsildə ətraflı şərh olunmuş məlumatları bir daha yada salaq.

Ümumi halda, fərz edək ki, baxdığımız kristallik qəfəs N sayda elementar özəkdən ibarətdir. Hər özəkdə s sayda atom olsun. Onda kristalın sərbəstlik dərəcələrinin sayı $3Ns$ olar. §7.4- də göstərdik ki, belə kristalda mümkün olan tezliklərin sayı, sərbəstlik dərəcələrinin sayı, yeni $3Ns$ qədərdir. Tezlik spektrində bu tezliklər 3 akustik budaq və $(3s-3)$ sayda optik budaq əmələ gətirirlər. Dalğa vektoru q - nün $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ intervalında mümkün olan qiymətlərinin sayı N olduğundan bütün tezlik spektri $3Ns$ sayda tezlikdən təşkil olunur (bax şəkil 7.19). Bu spektrdə hər bir tezlik iki ədədin dalğa vektoru q - nün və budağın nömrəsini göstərən $j=1,2,\dots,3s$ ədədinin verilməsi ilə təyin olunur və $\omega_{qj} \equiv \omega_j(q)$ kimi işarə edilir.

Digər tərəfdən, 7-ci fəsildə göstərdik ki, üçölçülü qəfəsin tam enerjisi E mümkün olan tezliklərin sayı $3Ns$ qədər xətti harmonik ossilyatorların enerjilərinin cəminə bərabərdir (bax §7.5). Kvant mexanikası əsasında bu nəticə

$$E = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \left(n_{qj} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j(q) \quad (15.1)$$

kimi yazılır (bax §7.8)., burada $n_{qj} = 0, 1, 2, \dots$ tezliyi $\omega_j(q)$ olan ossilyatorun kvant ədədidir. Bu ifadəni

$$E = E_0 + \sum_q \sum_{j=1}^{3s} n_{qj} \hbar \omega_j(q) \quad (15.2)$$

şəklində yazıla bilər, burada

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{j=1}^{3s} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \quad (15.3)$$

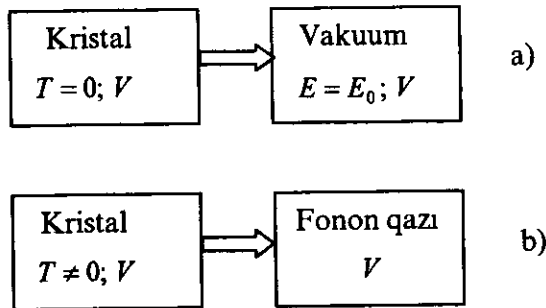
sıfırncı rəqslərin enerjisidir.

İndi enerjinin (15.2) ifadəsini təhlil edək. Əgər bütün ossilyatorlar əsas haldadırsa, yəni istənilən (qj) üçün $n_{qj} = 0$ -dirsə, onda

$$E = E_0 \quad (15.4)$$

olur. Bu, kristal qəfəsin əsas haldır və temperaturun mütləq sıfır ($T = 0$) qiymətinə uyğundur. Kristalın bu halına eyni həcmli içi boş qab (vakuüm) qarşı qoyaq (şəkil 9.28, a).

Temperatur sıfırdan fərqli olanda ossilyatorların bəzisi həyacanlanmış hala keçir, yəni $n_{qj} = 1$ olur. Bu zaman kristalın enerjisi $\hbar \omega_j(\mathbf{q})$ qədər artır. Hər dəfə ossilyatorlar yeni həyacanlanmış hala keçdikdə kristalın enerjisi $\hbar \omega_j(\mathbf{q})$ -nün misilləri qədər artır. Enerjinin $\hbar \omega_j(\mathbf{q})$ qədər artmasını kristala qarşı qoyulmuş (şəkil 9.28) V həcmli qabda enerjisi



Şəkil 9.28.

$\varepsilon_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_j(\mathbf{q})$ və impulsu $p = \hbar\mathbf{q}$ olan bir kvazizərrəciyin yaranması kimi təsəvvür etmək olar.

Həmin kvazizərrəcik fonon adlanır:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_j(\mathbf{q}) = \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \\ p = \hbar\mathbf{q} \end{array} \right\} \text{fonon} . \quad (15.5)$$

Göründüyü kimi, fononlar kristal qəfəsdə yayılan istilik (elastiki) dalğalarının enerji kvantıdır və ya kristalın elementar istilik həyacanlanmasıdır.

Kristal qəfəsdə mümkün olan və şəkil 7.19- da sxematik olaraq göstərilən tezlik spektrini əmələ gətirən hər bir tezliyə bir tip fonon uyğundur. Fononun tipi (\mathbf{q}, j) ilə, yəni dalğa vektoru və rəqs budağının nömrəsi ilə təyin olunur. Deməli, N sayda özəkdən ibarət olan və hər özəkdə s sayda atom olan qəfəsin maksimum $3Ns$ tip fonon mümkündür. Tezlik spektrinə (şəkil 7.19) uyğun olaraq $3N$ sayda akustik fonon, $(3s - 3)N$ sayda optik fonon ola bilər.

Kristalın temperaturu dəyişdikcə ona qarşı qoyulmuş qabda (şəkil 9.28, b) fonon qazının yaranma dinamikasını aşağıdakı kimi təsvir etmək olar. Kristalın $T = 0$ halında enerjisi $E = E_0$ və ona qarşı qoyulan V həcmli qab boşdur. $T \neq 0$ olduqda əvvəlcə kiçik enerjili fononlar yaranır. Bu tezlik spektrinin (şəkil 7.19) aşağı hissəsinə uyğundur. Deməli, əvvəlcə akustik fononlar yaranır. Temperatur yüksəldikcə yeni-yeni fonon tipləri yaranır, eyni zamanda əvvəlcədən yaranmış fononların sayı artır. Akustik fononlardan sonra optik tipli fononlar yaranır və temperaturun kifayət qədər yüksək qiymətlərində bütün $3Ns$ tip fononların hamısı oyanmış olur. Bundan sonra temperaturun artması artıq yeni tip fonon yaratmır, yalnız oyanmış fononların sayını artırır.

Klassik dildə, fononların tipi qəfəsdə yayılan harmonik rəqslərin tezliyinə, onların sayı isə bu rəqslərin intensivliyinə (amplitudun kvadratına) uyğundur.

Kristalın tam enerjisi (15.2)-dən

$$E = E_0 + E_f \quad (15.5)$$

şəklində yazıla bilər, burada

$$E_f = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} n_{qj} \hbar \omega_j(q) \quad (15.6)$$

fonon qazının enerjisidir. Bu ifadədən görünür ki, ossilyator kvant ədədi n_{qj} -nin aydın fiziki mənası var: n_{qj} - tezliyi $\omega_j(q)$ olan, yəni (q, j) tipli fononların sayıdır.

Eyni tipli fononların sayı istənilən qədər (n_{qj} ixtiyari qiymət aldığından) olduğundan çıxır ki, *fonon - bozondur*. Ona görə də (q, j) tipli fononların orta sayını \bar{n}_{qj} -ni tapmaqdan ötrü Boze-Eynşteyn paylanmasından istifadə etmək lazımdır. Bu paylanmanı tətbiq etməkdən əvvəl fonon qazının bir xüsusiyyətini qeyd edək. Məlumdur ki, fononların orta sayı qəfəsin temperaturundan asılıdır: $T = 0$ olduqda fononların orta sayı $\bar{n}_{qj} = 0$ olur. Beləliklə də, kristala qarşı qoyulmuş hipotetik fononların tam sayı $N(T)$ - də temperaturdan asılı olaraq dəyişməlidir. Kristalın T temperaturuna uyğun termodinamik tarazlıq halında sərbəst enerjinin minimum olması $(\partial F / \partial N)_{V, T} = \mu(T) = 0$ şərtindən çıxır ki, istənilən temperaturda fonon qazının kimyəvi potensialı, fonon qazında olduğu kimi sıfıra bərabərdir: $\mu(T) = 0$. Bunu nəzərə alsaq, Boze-Eynşteyn paylanmasından enerjisi $\varepsilon_j(q) = \hbar \omega_j(q)$ olan fononların T temperaturundakı orta sayı üçün

$$\bar{n}_{qj} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_0T} - 1} \quad (15.7)$$

alarıq. Deməli, fonon qazı *bütün temperaturlarda kimyəvi potensialı sıfır* ($\mu(T) = 0$) olan *Boze qazıdır*. Plank funksiyası adlanan (15.7) paylanması köməyi ilə verilmiş T temperaturunda fononların tam orta sayını

$$N(T) = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} n_{qj} = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_0T}} \quad (15.8)$$

və fonon qazının orta enerjisini

$$E(T) = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \hbar\omega_j(q) n_{qj} = \sum_q \sum_{j=1}^{3s} \frac{\hbar\omega_j(q)}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_0T} - 1} \quad (15.9)$$

hesablamaq bilərik. Tapılan bu ifadə eyni zamanda kristalın T temperaturundakı istilik hərəkət enerjisinin orta qiymətidir.

Fononların $N(T)$ orta sayını və fonon qazının $E(T)$ orta enerjisini hesablamaqdan ötrü sadə modeli – Debay modelini əsas götürək. Tutaq ki, kristal sadə qəfəsə, yəni hər elementar özəkdə birçə atom (ion) olan qəfəsə malikdir ($s = 1$). Bu halda kristalda yalnız akustik rəqslər (bax şəkil 7.14) mümkündür: $j = 1, 2, 3$. Bundan əlavə fərz edək ki, kristal izotropdur və şəkil 7.14- də göstərilən budaqlar üst-üstə düşür: $\omega_1(q) = \omega_2(q) = \omega_3(q) = \omega(q)$. Debay modelinə əsasən kristal səlt mühitlə əvəz olunduğundan rəqs tezliyi ω dalğa ədədi ilə mütənasib

$$\omega(q) = v_0 q \quad (15.10)$$

şəklində götürülür, burada v_0 - səs kristalda yayılma sürətidir (bax şəkil 7.20). Bu modelə görə dalğa ədədi q və

tezlik ω məhdud intervalda dəyişə bilər:

$$0 \leq q \leq q_{\max}; \quad 0 \leq \omega \leq \omega_{\max}. \quad (15.11)$$

Kristalda mümkün ola bilən maksimal tezlik ω_{\max} (VII. 6.21) düsturu ilə verilir.

Bu modelə əsasən $0 \div \omega_{\max}$ intervalında kristalın elementar özlərlərinin sayının üç misli $3N$ qədər tezlik mümkündür. Ona görə ki, q - nun hər qiymətinə üst-üstə düşən 3 tezlik uyğundur. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alsaq, (15.8) ifadəsi

$$N_{ak}(T) = 3 \sum_q \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_0T} - 1} \quad (15.12)$$

şəklinə düşər, burada 3 üst-üstə düşən budaqların sayıdır.

Kvazidiskret dəyişən q - ya görə cəmdən (VII. 3.32) qaydasına əsasən inteqralla keçsək

$$N_{ak}(T) = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int \frac{dq}{e^{\hbar\omega_j(q)/k_0T} - 1} \quad (15.13)$$

olar. Sferik koordinat sistemdə $dq = 4\pi q^2 dq$ olduğunu və (15.10) münasibətini nəzərə alsaq (15.13)

$$N_{ak}(T) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_0T} - 1} \quad (15.14)$$

kimi yazıla bilər. Adsız $x = \hbar\omega/k_0T$ dəyişəni daxil edək. Onda

$$N_{ak}(T) = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \left(\frac{k_0T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (15.15)$$

olar. Burada $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_0$ - Debay temperaturudur (bax VII. 6.22):

$$\theta = \frac{\hbar v_0}{k_0} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (15.16)$$

θ -nın (15.16) ifadəsini (15.15)-də istifadə etsək akustik fononların orta sayı üçün

$$N_{ak}(T) = 9N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (15.17)$$

ifadəsini alırıq.

Aşağı temperaturlarda, $T \ll \theta$ halında inteqralın yuxarı sərhəddini $\theta/T \rightarrow \infty$ - la əvəz etmək olar. Onda

$$N_{ak}(T) = 9N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}; \quad T \ll \theta \quad (15.18)$$

olar. Buraya daxil olan inteqralın cavabının $\Gamma(3)\xi(3) = 2,4$ (bax əlavələr I) olduğunu nəzərə alsaq,

$$N_{ak}(T) = 21,6N \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \sim T^3; \quad T \ll \theta \quad (15.19)$$

alırıq.

Yüksək temperaturlarda, $T \gg \theta$ halında $e^x = 1 + x + \dots$ ayrılışından istifadə etmək olar. Onda (15.17)-dən

$$N_{ak}(T) = 4,5N \left(\frac{T}{\theta} \right) \sim T; \quad T \gg \theta \quad (15.20)$$

alınar. Göründüyü kimi, akustik fononların orta sayı aşağı temperaturlarda T -nin kubu kimi, yüksək temperaturlarda isə T -yə mütənəsib olaraq artır.

Foton qazında olduğu kimi, fonon qazında da kimyevi potensial $\mu(T) = 0$ olduğundan qazın böyük termodinamik potensialı: və sərbəst enerjisi eyni olur: $F = \Phi - PV = \mu N + \Omega = \Omega$.

Debay modeli çərçivəsində ($\varepsilon_q = \hbar\omega(q) = \hbar v_0 q$) fonon qazı ultrarelyativistik qazdır. Ona görə də fonon qazının böyük termodinamik potensialını (11.2)-dən almaq olar. Bunun üçün (11.2)-də $\varepsilon_q = \hbar\omega(q)$, $g_0 = 3$, $\mu(T) = 0$, $v \Rightarrow v_0$ və inteqralın yuxarı sərhəddini ω_{\max} götürmək lazımdır.

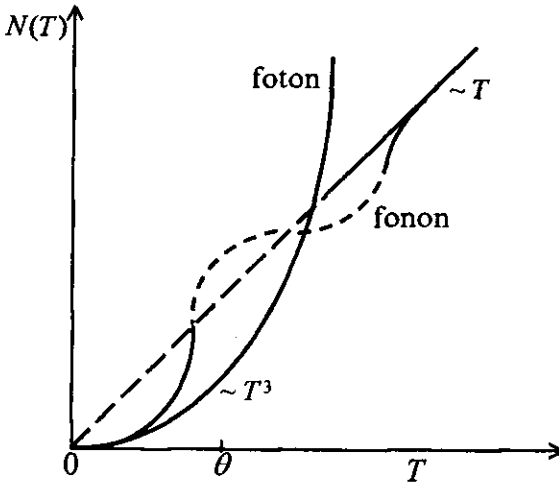
Nəticədə fonon qazının sərbəst enerjisi F və ya böyük termodinamik potensialı Ω üçün (11.2)-dən

$$F = \Omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{k_0 T}{v_0^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_0 T}) d\omega \quad (15.21)$$

alırıq.

Enerjinin (15.9) və Ω -nin (15.21) ifadələri əsasında fonon qazının tam orta enerjisini, bununla da kristalın istilik tutumunu və təzyiği $P = -(\partial F / \partial V)_V$ və ya $P = -\Omega/V$ kimi hesablamaq olar. Bu yolla alınan nəticələr § 7.7 və § 7.8-də alınmış nəticələrlə üst-üstə düşür.

Bu onu göstərir ki, fonon və onlardan təşkil olunmuş fonon qazı anlayışı kristalların istilik xassələrinin nəzəriyyəsinə qurmaqda çox əlverişlidir. Bu yolla rəqsi hərəkət edən kristallik qəfəs ideal fonon qazı ilə əvəz olunur. Fonon qazı üçün alınan nəzəri nəticələr kristalın istilik xassələrinə şamil edilir. Fonon anlayışı kristalın termodinamik xassələrindən başqa istilikkeçirmənin nəzəriyyəsinə qurmaqda və metallarda keçirici elektronların kristal qəfəslə qarşılıqlı təsirini araşdırmaqda da çox əlverişlidir. Bu hallarda rəqs edən kristal əvəzinə, ideal fonon qazına baxmaq, yəni elektron qazının



Şəkil 9.29.

fonon qazı ilə qarşılıqlı təsirini (fononun elektron tərəfindən udulması və ya buraxılması) araşdırmaq kifayətdir.

Sonda, *fononun fotondan fərqli cəhətlərini qeyd edək:*

- foton real zərrəcikdir, fonon kvazizərrəcikdir;
- istənilən tezlikli foton mümkündür: $0 \leq \omega \leq \infty$, fononun tezliyi məhdud intervalda dəyişir: $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$;
- fotonun impulsu $p = \hbar k$ birqiymətlidir və sonsuz $0 \leq p \leq \infty$ intervalında dəyişir; fononun dalğa vektoru q , eyni zamanda impulsu $p = \hbar q$ birqiymətli deyil, q ixtiyari tərs qəfəs vektoru b_g dəqiqliyi ilə təyin olunur: $\omega(q) = \omega(q + b_g)$;
- foton vakuumba mövcud ola bilər; fonon isə yalnız

kristal daxilində mövcuddur, kristaldan kənarında fonon ola bilməz;

- foton qazında fotonların orta sayı bütün temperaturlarda eyni cür, $N(T) \sim T^3$ kimi dəyişir. Debay yaxınlaşmasında fonon qazında fononların orta sayı isə müxtəlif oblastlarda temperaturdan müxtəlif cür asılıdır (bax şəkil 9.29).

$$N_{ak}(T) \sim T^3; T \ll \theta, \quad (15.21)$$

$$N_{ak}(T) \sim T; T \gg \theta;$$

- - foton qazının tam enerjisi bütün temperaturlarda eyni cür, $E(T) \sim T^4$ kimi dəyişdiyi halda, Debay yaxınlaşmasında fonon qazının enerjisi müxtəlif temperatur oblastlarında

$$E_{ak}(T) \sim T^4; T \ll \theta, \quad (15.22)$$

$$E_{ak}(T) \sim T; T \gg \theta,$$

kimi dəyişir.

ƏLAVƏLƏR

Əlavə I. Statistik fizikada çox rast gəlinən müəyyən inteqrallar

1. Qamma funksiya və ya ikinci növ Eylər inteqralı

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx; \quad n > 0 \quad (1.1)$$

Bu inteqralı $\Gamma(n+1)$ üçün yazmaq və bir dəfə hissə-hissə inteqrallayaq. Nəticədə aşağıdakı rekurent düsturu alırıq:

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) \quad (1.2)$$

Vahiddən böyük ($n \geq 1$) ixtiyari tam ədəd üçün (1.2)-dən

$$\Gamma(n+1) = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \dots 1\Gamma(1) \quad (1.3)$$

Buraya daxil olan inteqral

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1 \quad (1.4)$$

olduğundan (1.3)

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (1.5)$$

şəklinə düşər.

Yarımtam $n = \frac{2k+1}{2}$ üçün (I.2)-dən

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) &= \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right); \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right); \\ \Gamma\left(\frac{7}{2}\right) &= \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.6)$$

və s.

Ümumiləşdirsək

$$\Gamma\left(\frac{2k+1}{2}\right) = \frac{(2k-1)!!}{2^k}\Gamma(1/2); \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (1.7)$$

alırıq. Burada ikiqat faktorial $(2k-1)!!$ 1-dən $(2k-1)$ -ə qədər olan ardıcıl tək ədədlərin hasilidir, yəni $(2k-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2k-1)$. Tərifə görə

$$\Gamma(1/2) = \int_0^{\infty} x^{-1/2} e^{-x} dx \quad (1.8)$$

olan inteqralı hesablamaqdan ötrü $x^{1/2} = t$ əvəzləməsi edək. Onda

$$\Gamma(1/2) = 2 \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (1.9)$$

olar.

Axırncı inteqralın cavabı $\sqrt{\pi}/2$ -yə bərabər olduğundan (bax əlavə 2)

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (1.10)$$

Nəticədə ixtiyari yarımtam arqumentlər üçün (1.7) ifadəsi

I. Statistik fizikada çox rast gəlinən müəyyən inteqrallar

$$\Gamma\left(\frac{2k+1}{2}\right) = \frac{(2k-1)!!}{2^k} \sqrt{\pi} ; \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

şəklinə düşər.

2. İnteqral

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx ; \quad a > 0 , \quad n \geq 0 \quad \text{tam ədəd,} \quad (2.1)$$

Burada $ax^2 = y$ əvəzləməsi etsək

$$I_n = \frac{1}{2} a^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2} a^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \quad (2.2)$$

Buradan $n = 0$ üçün

$$I_0 = \frac{1}{2} a^{-1/2} \Gamma(1/2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} , \quad (2.3)$$

n -in cüt $n = 2k$ qiymətləri üçün

$$I_{2k} = \frac{1}{2} a^{-\frac{2k+1}{2}} \Gamma\left(\frac{2k+1}{2}\right) \quad (2.4)$$

və ya (bax 1.11)

$$I_{2k} = \frac{(2k-1)!!}{2^{k+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2k+1}}} , \quad k \geq 1 \quad (2.5)$$

n -in tək $n = (2k+1)$ qiymətləri üçün isə

$$I_{2k+1} = \frac{1}{2} \frac{1}{a^{k+1}} \Gamma(k+1) = \frac{k!}{2a^{k+1}} , \quad k \geq 0 \quad (2.6)$$

alırıq. Burada I_n inteqralının xüsusi hallarındakı qiymətlərini gətirək:

$$I_1 = \frac{1}{2a}; \quad I_2 = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{a^{3/2}}; \quad I_3 = \frac{1}{2a^2}; \quad I_4 = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{a^{5/2}} \quad (2.7)$$

Əgər (2.1) inteqralında sərhədlər $-\infty$ la $+\infty$ arasında dəyişərsə, n tək ədəd olduqda

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 0 \quad (2.8)$$

n cüt ədəd olduqda isə

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx \quad (2.9)$$

3. İnteqral

$$K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x - 1}, \quad (3.1)$$

burada n - tam və ya yarımtam müsbət ədəddir. İnteqralaltı funksiyanın bir hissəsinin şəklini dəyişdirsək:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-kx} \quad (3.2)$$

bu sıranı (3.1)-də yerinə yazsaq

$$K_n = \int_0^{\infty} x^n \sum_{k=0}^{\infty} e^{-(k+1)x} dx \quad (3.3)$$

Əgər $(k+1)x = t$ əvəzləməsi etsək

$$K_n = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1)^{-(n+1)} \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt \quad (3.4)$$

olar. Buradan

$$K_n = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) \quad (3.5)$$

alarıq.

Burada $\Gamma(n)$ -Qamma funksiya (bax 1.1),

$$\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} \quad (3.6)$$

isə Riman funksiyasıdır.

$\Gamma(n)$ -funksiyası haqqında bütün məlumatlar əlavə 1-də göstərilmişdir. Burada $\zeta(n)$ -funksiyasının bezi qiymətlərini gətirək:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} ; \zeta(3) = 1,202 ; \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} ; \quad (3.7)$$

$$\zeta(5) = 1,037 ; \zeta(3/2) = 2,612 ; \zeta(5/2) = 1,341$$

Bu qiymətləri nəzərə alsaq K_n tipli inteqralın lazım olan qiymətlərini tapa bilərik.

$$K_1 = \int_0^{\infty} \frac{x dx}{e^x - 1} = \Gamma(2)\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6} , \quad (3.8)$$

$$K_2 = \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \Gamma(3)\zeta(3) = 2,4 , \quad (3.9)$$

$$K_3 = \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{\pi^4}{15} , \quad (3.10)$$

$$K_{1/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma(3/2)\zeta(3/2) = 2,33 , \quad (3.11)$$

$$K_{3/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1} = \Gamma(5/2)\zeta(5/2) = 1,78 . \quad (3.12)$$

4. İnteqral

$$M_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n e^x dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (4.1)$$

Bu tip inteqralı hesablamaqdan ötrü inteqralaltı funksiyanın bir hissəsini sonsuz sıraya ayıraq:

$$(e^x - 1)^{-2} = e^{-2x} (1 - e^{-x})^{-2} = e^{-2x} (1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + \dots)$$

və ya

$$(e^x - 1)^{-2} = e^{-2x} \sum_{m=0}^{\infty} (m+1) e^{-mx}. \quad (4.2)$$

Sıranı (4.1)-də yerinə yazsaq alarıq:

$$M_n = \sum_{m=0}^{\infty} (m+1) \int_0^{\infty} x^n e^{-(m+1)x} dx. \quad (4.3)$$

Burada $(m+1)x = t$ əvəzləməsi aparaq. Onda

$$M_n = \sum_{m=0}^{\infty} (m+1)^{-n} \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt$$

olar. $\Gamma(n)$ və $\zeta(n)$ - funksiyaalarının (1.1) və (3.6) tərifini nəzərə alsaq

$$M_n = \Gamma(n+1)\zeta(n) \quad (4.4)$$

şəklinə düşər.

Xüsusi hallarda:

$$M_2 = \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \Gamma(3)\zeta(2) = \frac{\pi^2}{3}, \quad (4.5)$$

$$M_4 = \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \Gamma(5)\zeta(4) = \frac{4\pi^4}{15}, \quad (4.6)$$

$$M_{3/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} e^{-x} dx}{(e^x - 1)^2} = \Gamma(5/2) \zeta(3/2) = 3,48, \quad (4.7)$$

$$M_{5/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{5/2} e^{-x} dx}{(e^x - 1)^2} = \Gamma(7/2) \zeta(5/2) = 4,45. \quad (4.8)$$

5. İnteqral

$$L_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{e^x + 1}. \quad (5.1)$$

İnteqralı hesablamadan ötrü $(e^x + 1)^{-1}$ ifadəsini e^{-x} -in üstlərinə görə sıraya ayıraq:

$$(e^x + 1)^{-1} = e^{-x} (1 + e^{-x})^{-1} = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k e^{-kx} \quad (5.2)$$

sonuncu ifadəni (5.1)-də yerinə yazsaq

$$L_n = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \int_0^{\infty} x^n e^{-(k+1)x} dx \quad (5.3)$$

olar. $(k+1)x = t$ əvəzləməsindən istifadə etsək

$$L_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k+1)^{n+1}} \int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = \Gamma(n+1) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k+1)^{n+1}} \quad (5.4)$$

alar. Buraya daxil olan sıranın şəklini dəyişdirək. Bunun üçün (5.4)-də daxil olan sıraya k -nın tək qiymətlərinə uyğun hədlərdən ibarət sıranı əlavə edək və ondan çıxaraq. Nəticədə alaraq:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k+1)^{n+1}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{n+1}} - 2 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+2)^{n+1}} \quad (5.5)$$

və ya

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k+1)^{n+1}} = (1-2^{-n}) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k+1)^{n+1}} = (1-2^{-n}) \zeta(n+1) \quad (5.6)$$

Sıranın (5.6) ifadəsini (5.4)-də yerinə yazsaq, son olaraq

$$L_n = (1-2^{-n}) \Gamma(n+1) \zeta(n+1) \quad (5.7)$$

alırıq.

Qeyd edək ki, $n=0$ halında L_n inteqralının (5.7) ifadəsi qeyrimüəyyənlik verir, ona görə ki, $\zeta(1) = \infty$.

Lakin $n=0$ -da (5.1) inteqralını bilavasitə hesablamaq mümkündür. Doğrudanda $n=0$ halında

$$L_0 = \int_0^{\infty} \frac{dx}{e^x + 1} = \int_1^{\infty} \frac{dy}{y(y+1)} = -\ln \left(\frac{1+y}{y} \right) \Big|_1^{\infty} = \ln 2 \quad (5.8)$$

Xüsusi hallarda (5.7)-dən tapırıq:

$$L_1 = \frac{1}{2} \Gamma(2) \zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \quad (5.9)$$

$$L_{1/2} = (1-2^{-1/2}) \Gamma(3/2) \zeta(3/2) = 0,673, \quad (5.10)$$

$$L_3 = (1-2^{-3}) \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}, \quad (5.11)$$

Əlavə II. Stirling düsturu

Bu düstur N ədədinin böyük qiymətləri üçün $N!$ -i hesablamağa imkan verir.

$$N! = \Gamma(N+1) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^N dx \quad (\text{II.1})$$

kimi yazıla bilər (bax 1.5)

$$x = (1+y)N \quad (\text{II.2})$$

əvəzləməsi etsək,

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \int_{-1}^{\infty} e^{-yN} (1+y)^N dy. \quad (\text{II.3})$$

Yeni, elə bir z inteqrallama dəyişəninə keçək ki, $y = -1$ olanda $z = -\infty$, $y = +\infty$ olduqda isə $z = +\infty$ olsun. Bu şərti ödəyən münasibət

$$(1+y)e^{-y} = e^{-z/2} \quad (\text{II.4})$$

kimi ola bilər. Doğrudan da, (II.4)-ü loqarifmalayaraq z -i tapmaq və

$$z = \pm \sqrt{2[y - \ln(1+y)]} \quad (\text{II.5})$$

şəklində yazmaq. İnteqralın aşağı sərhədi $y = -1$ olduqda $z = -\infty$, yuxarı sərhədi $y = +\infty$ olduqda $z = +\infty$ götürülməlidir. Onda (II.3)-dən

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nz^{2/2}} \frac{dy}{dz} dz \quad (\text{II.6})$$

alırıq.

N -in böyük qiymətləri halında $e^{-Nz^2/2}$ funksiyası $z = 0$ ətrafında çox kəskin dəyişdiyindən z -in və y -in 0 ətrafındakı qiymətləri ilə kifayətlənmək olar. (II.4) əvəzləməsindən görünür ki, $y = 0$ olduqda z -də $z = 0$ olur, yəni $y = z = 0$ qiymətləri (II.4) münasibətini ödəyir. Aydınır ki, $y = z$ bərabərliyi y və z -in kiçik qiymətləri üçün də ödənməlidir. Doğrudan da, z -in kiçik qiymətlərində (II.4)-ün hər tərəfini sıraya ayırısaq $y = z$ alırıq.

Beləliklə, $(dy/dz)_{z=0} = 1$ qəbul etmək olar. Onda (II.6)

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nz^2/2} dy \quad (\text{II.7})$$

şəklinə düşər.

Əlavə (2.3) -ü nəzərə alsaq

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{N}{2}z^2} dz = \left(\frac{2\pi}{N} \right)^{1/2}. \quad (\text{II.8})$$

Onda (II.7)-dən Stirlinq düsturunu alırıq:

$$N! = N^{N+1} e^{-N} \left(\frac{2\pi}{N} \right)^{1/2} = (2\pi N)^{1/2} \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (\text{II.9})$$

və ya

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N). \quad (\text{II.10})$$

N -in çox böyük qiymətləri halında (II.10)-da axırıncı həddi atmaq olar. Onda Stirlinq düsturu (II.10)

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (\text{II.11})$$

və ya

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (\text{II.12})$$

kimi sadə şəklə düşür.

Qeyd edək ki, Stirling düsturunun (II.11) şəklini başqa, çox sadə yolla da almaq olar. Doğrudan da, N ədədinin çox böyük qiymətləri üçün

$$\ln N! = \sum_{x=1}^N \ln x \quad (\text{II.13})$$

cəmini təqribi olaraq inteqralla əvəz etsək

$$\ln N! = \int_1^N \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_1^N = N \ln N - N, \quad (\text{II.14})$$

yəni (II.11) nəticəsini alarıq.

Əlavə III. Puasson paylanmasından Qauss paylanmasının alınması

Göstərək ki, zərrəciklərin sayının kiçik fluktuasiyası ($|N - \bar{N}| \ll \bar{N}$) halında Puasson paylanmasından Qauss paylanması alınır. Bunun üçün (VIII.4.8) Puasson paylanmasını laqarifmalayaq.

$$\ln W_N = \ln \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!} = N \ln \bar{N} - \bar{N} - \ln N! \quad (\text{III.1})$$

Böyük N -lər halında Stirling düsturundan (bax II.9)

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} \quad (\text{III.2})$$

istifadə etsək

$$\ln W_N = N \ln \bar{N} - \bar{N} - \ln \sqrt{2\pi N} - N \ln N + N \quad (\text{III.3})$$

olar. Buradan

$$\begin{aligned} \ln W_N &= (N - \bar{N}) - N \ln \frac{N}{\bar{N}} - \ln \sqrt{2\pi \bar{N}} - \frac{1}{2} \ln \frac{N}{\bar{N}} = \\ &= (N - \bar{N}) - \left(N + \frac{1}{2} \right) \ln \frac{N}{\bar{N}} - \ln \sqrt{2\pi \bar{N}} \end{aligned} \quad (\text{III.4})$$

alırıq. $N \gg 1$ olduğundan $N + \frac{1}{2} = N$ və

$$\ln \frac{N}{\bar{N}} = \ln \left(\frac{N}{\bar{N}} - 1 + 1 \right) = \ln \left(\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} + 1 \right) \quad (\text{III.5})$$

kimi yazıla bildiyini nəzərə alsaq, eyni zamanda $\ln \left(\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} + 1 \right)$ funksiyasını $\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}}$ -nin üstlərinə görə sıraya

$$\ln \left(\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} + 1 \right) = \frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} + \frac{1}{2} \left(\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} \right)^2 \quad (\text{III.6})$$

ayırısaq

$$\ln W_N = (N - \bar{N}) - N \left[\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} + \frac{1}{2} \left(\frac{N - \bar{N}}{\bar{N}} \right)^2 \right] - \ln \sqrt{2\pi \bar{N}} \quad (\text{III.7})$$

olar. Əgər ikinci həddə orta mötərizə qarşısında $N \approx \bar{N}$ ilə əvəz etsək

$$\ln W_N = \ln \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi \bar{N}}} e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\bar{N}}} \right] \quad (\text{III.8})$$

şəklinə düşər.

Buradan isə birbaşa kiçik fluktuasiyalar üçün məlum Gauss paylanması (VIII.4.1) alınır.

Əlavə IV. TERMODİNAMİKA VƏ STATİSTİK FİZİKANIN ƏSASINI QOYANLAR

Avoqadro Amedeo (1776-1856) – Turin (İtaliya) şəhərində anadan olmuşdur. İxtisasca – hüquqşünasdır. Fizika və riyaziyyatı sərbəst öyrənmişdir. 1806-cı ildən orta məktəbdə müəllim, 1820-ci ildən isə Turin Universitetində professor vəzifəsində çalışmışdır. Onun elmi işləri fizika və kimyanın müxtəlif sahələrini əhatə edir, lakin atomistika sahəsindəki işləri bütün dünyada tanınmışdır.

Molekulyar-kinetik nəzəriyyənin inkişafında böyük rol oynamış məşhur "Avoqadro qanunu"nun müəllifidir.

Boqolyubov Nikolay Nikolayeviç (1909-1992) - Nijni Novqorodda (Qorki) anadan olmuşdur. Görkəmli sovet riyaziyyatçısı və nəzəriyyəçi-fizikidir. Fizika-riyaziyyat elmləri doktoru olmuşdur.

1936-1950-ci illərdə T.Q.Şevçenko adına Kiyev Dövlət Universitetinin riyazi fizika kafedrasının müdiri olmuşdur. 1943-cü ildən 1948-ci ilə qədər Moskva Dövlət Universitetində professor vəzifəsində çalışmışdır. 1953-cü ildə SSRİ Elmlər Akademiyasının həqiqi üzvü seçilmişdir. Bir çox xarici akademiyaların və elmi təşkilatların üzvü olmuşdur. 1947-ci ildə dövlət və 1958-ci ildə Lenin mükafatları laureatları olmuşdur. Ömrünün axırına kimi, 20 ildən çox Dubna şəhərində Birləşmiş Nüvə tədqiqatları İnstitutunun direktoru və Moskva Dövlət Universitetinin nəzəri fizika kafedrasının müdiri olmuşdur.

Əsas elmi işləri riyaziyyat, qeyri-xətti mexanika, kvant sahə nəzəriyyəsi və statistik fizika sahələrindədir

Bolsman Lüdviq (1844-1906) – görkəmli avstriya fiziki. 1867-ci ildə Vyan Universitetini bitirmişdir. Bir neçə illər ərzində Avstriya və Almaniyada (1869-dan 1889-ə qədər Qrastda, 1894-dən 1990-ə qədər Münxendə, 1900-dən 1902-ə qədər Vyanada) professor vəzifəsində çalışmışdır.

Bolsman klassik statistik fizikanın banisi olmuşdur. Onun əsas işləri qazların kinetik nəzəriyyəsi, termodinamika və şüalanma nəzəriyyəsi sahəsindədir. O, molekulyar-kinetik nəzəriyyənin əsasını qoymuşdur. Vyana Elmlər Akademiyasının və digər akademiyaların üzvü olmuşdur.

Molekulyar-kinetik nəzəriyyənin qəbul etməyənləri onu çox əsəbləşdirmişlər. Ona görə də, 1906-cı ildə Triest şəhəri yaxınlığında Duino kurortda ailə ilə birlikdə istirahət zamanı intihar etmişdir. Bu hadisədən

cəmi ikicə il sonra molekulyar-kinetik nəzəriyyənin düzgünlüyü və atomların mövcudluğu eksperimental olaraq Jan Perren tərəfindən isbat edilmişdir.

Born Maks (1882-1970) -görkəmli alman nəzəriyyəçi-fiziki. 1900-1907-ci illərdə Almaniya və İsveçrənin bir sıra Universitetlərində (Qettingen, Syurix, Qeydelberq) oxumuşdur. 1915-ci ildə Berlin, 1921-ci ildən isə Qettingen Universitetlərində professor vəzifəsində işləmişdir.

Bornun əsas işləri kristal qəfəs nəzəriyyəsi, kvant mexanikası və nisbilik nəzəriyyəsinə aiddir. Born SSRİ Eləmlər Akademiyasının və digər akademiyların üzvü olmuşdur. 1954-cü ildə fizika sahəsində Nobel mükafatı laureatı olmuşdur.

Boyl Robert (1627-1691) - görkəmli ingilis fizik və kimyaçısı. Lismor şəhərində (İrlandiya) anadan olmuşdur. Təhsilini İton kollecində, sonralar isə Fransa və İtaliyada davam etdirmişdir. Atasının ölümündən sonra böyük mirasa sahib olmuş Boyl Robert 1654-cü ildə Oksford şəhərinə köçmüş və özünü bütövlükdə fizika və kimya sahəsinə həsr etmişdir. 1668-ci ildən Londonda yaşamışdır. 1680-cı ildən 1691-ci ilə qədər Kral Cəmiyyətinin prezidenti olmuşdur.

Robert Boyl müasir kimya və fizikanın bir çox bölmələrinin banisi olmuşdur. O, termodinamikanın tarixinə Boyl-Mariott qaz qanununun, həmçinin qazlarda istilik hadisələri sahəsində çoxsaylı araşdırmaların müəllifi kimi daxil olmuşdur.

Boze Şatendranat (1894-1974) – Hindistan fiziki. Kəlküttədə anadan olmuşdur. 1915-ci ildə Kəlküttə universitetini bitirmişdir. 1924-1925-ci illərdə Parisdə M.Skladovskaya-Kürinin yanında işləmişdir. 1926-1945-ci illərdə Dakka universitetinin, 1945-1956- ci illərdə isə Kəlküttə universitetinin professoru işləmişdir. 1958-ci ildən Hindistanın milli professoru olmuşdur.

Tam spinli zərrəciklərin – bozonların kvant statistikasının yaradıcılarından (1924) biri olmuşdur (Boze-Eynşteyn statistikasısı). Yaratdığı statistikanı fotonlara tətbiq edərək, mütləq qara cisim istilik şüalanması üçün Plank qanununu çıxarmışdır. 1958- ci ildən London Kral cəmiyyətinin üzvü olmuşdur.

Cins Cems Hopvud (1877-1946) - ingilis fiziki və astrofiziki. 1906-cı ildə London Kral Cəmiyyətinin üzvü, 1919-cu ildən isə həmin cəmiyyətin prezidenti olmuşdur. 1925-1927-ci illərdə Kral astronomik

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

cəmiyyətinin prezidenti vəzifəsində işləmişdir.

Termodinamika və statistik fizikanın tarixinə qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsi və istilik şüalanması nəzəriyyəsinin öyrənmiş müəllif kimi daxil olmuşdur. Rele-Cins qanunu kvant nəzəriyyəsi tarixində böyük rol oynamışdır.

Coul Cems Preskott (1818-1889) – görkəmli ingilis alimi Salford şəhərində Mançester yaxınlığında anadan olmuşdur. Elmlə lap gənc yaşlarından məşğul olmağa başlamış, sərbəst olaraq fizikanın müxtəlif bölmələri üzrə xüsusən də istilik və elektromaqnetizm sahəsində təcrübələr aparmışdır. İstiliyin mexaniki ekvivalentinin təyin olunması üçün apardığı klassik eksperimentlər Coulu Avropa alimləri arasında çox məşhur etmişdir. Bu kəşfi onu termodinamikanın banisi hesab etməyə əsas vermişdir. Elmdəki nailiyyətlərinə görə 1850-ci ildə London Kral Cəmiyyətinin üzvü seçilmişdir.

Dalton Con (1766-1844) – görkəmli ingilis kimyaçısı və fiziki, elmin klassiklərindən biri olmuş Dalton İngiltərənin Kemberlend qraflığında kasıb ailədə anadan olmuşdur. Öz sayəsində biliyə nail olmuşdur. 1791-ci ildə Kendale şəhərində orta məktəbdə riyaziyyat müəllimi, 1793-cü ildən isə Mançesterdə fizika və riyaziyyat müəllimi işləmişdir.

Dalton kimyəvi atomistikanın banisi olmuşdur. O, qaz hallarının əsas qanunlarından olan - Dalton qanununun müəllifidir. Daltonun işləri qazların istilik xassələrinin öyrənilməsində böyük rol oynamışdır.

Debay Peter İozef Vilhelm (1884-1959) – holland nəzəriyyəçi fiziki. 1905-ci ildə Aaxendə Ali texniki məktəbi, sonra Münxen Universitetini bitirmişdir. İsveçrə və Almaniyanın bir sıra Universitetlərində (Sürix, Leypsiq, Berlin və s.) professor vəzifəsində işləmişdir. 1904-cü ildə Kornel Universitetində (ABŞ) professor vəzifəsində işləmişdir. Fizika sahəsində (1936) Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Bir çox dünya akademiyalarının üzvü olmuşdur.

Debayın bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi və dielektrik kristalların istilik keçiriciliyi nəzəriyyəsi sahəsindəki işləri termodinamika və statistik fizikanın tarixində böyük rol oynamışdır.

Dülönq Pyer Lui (1785-1838) - fransız fizik və kimyaçısı. 1823-cü ildə Paris Elmlər Akademiyasının üzvü seçilmişdir. İxtisasca həkimdir. 1820-ci ildə Paris texniki məktəbində professor işləmişdir. Əsas işləri istilik hadisələri sahəsindədir. Dülönqun A.Pti ilə birlikdə hazırladıqları Dülönq-Pti qanunu atom-molekulyar nəzəriyyənin inkişafında böyük rol oynayıb. Müxtəlif şəraitlərdə qızmış cisimlərin soyumasını tədqiq etmiş və soyuma sürətinin hesablanması üçün düstur vermişdir.

Erenfest Paul (1880-1933) - dahi holland nəzəriyyəçi-fizik. Vyanaada anadan olmuşdur. 1899-cu ildə Vyana universitetinin tələbəsi olmuş və orada nəzəri fizikanın müxtəlif bölmələri üzrə Boltzmanın mühazirələrini dinləmişdir. 1901-ci ildən Qettingen universitetinin tələbəsidir. Orada onun müəllimləri F.Kleyn, D.Hilbert və Q.Minkovskiy kimi məşhur alimlər olur. 1903-cü ildə bir müddət Leydendə yaşayır və burada Lorensin nəzəri fizikasına qulaq asır. 1904-cü ildə Vyana universitetini bitirir və həmin ildə dissertasiya müdafiə edir. Tatyana Alekseyevna Afanasyeva ilə ailə qurması ilə əlaqədar Russiyaya köçür və 1912-ci ilə qədər Peterburqda yaşayır. İşə düzəltmə məsələsində böyük çətinliklərlə üzləşdiyindən Leydendən gələn dəvəti qəbul edir, yerli universitetdə Lorensin (istirahətə) getməyi ilə əlaqədar başlamış nəzəri fizika kafedrasının müdiri vəzifəsində işləməyə başlayır. Erenfest gözəl lektor və elmin təşkilatçısı idi. Onun SSRİ-də nəzəri fizikanın yaranması və inkişafında böyük təsiri olmuş, bir çox qurultay və konfranslarda iştirak edərək sovet alimləri ilə bilavasitə əlaqədə olmuşdur.

Termodinamika və statistik fizika tarixində Erenfest böyük iz qoymuşdur. Onun bu sahədəki işləri statistik mexanikanın əsaslandırılması, termoelektrik hadisələrin termodinamikası və II növ faza keçidlərinə aid idi.

Eynşteyn Albert (1879-1955) - dahi fizik. Ulmedə (Almaniya) mühəndis ailəsində anadan olmuşdur. 1900-cü ildə Sürix politexnikumunu bitirmiş və bir müddət müəllim işləmişdir. 1902-1909-cu illərdə Berndə patent bürosunda ekspert işləyir. 1909-cü ildən 1911-ci ilə kimi Eynşteyn Sürix universitetinin professoru olmuş, bir müddət Praqada, sonra isə yenidən Sürixdə yaşamışdır. Prussiya Elmlər Akademiyasının üzvü seçildikdən sonra Berlinə köçmüş və burada uzun müddət fizika institutunun direktoru və Berlin universitetinin professoru vəzifəsində işləmişdir. 1921-ci ildən fizika sahəsində Nobel mükafatı laureatı olur. Faşistlər Almaniya hakimiyyətə gəldikdən sonra, Eynşteyn 1933-cü ildə ABŞ-ə müraciət etməyə məcbur olur və orada Priston şəhərində məskunlaşır və ölümlünə qədər orada yaşayır.

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

Termodinamika və statistik fizika tarixinə Eynşteyn broun hərəkəti nəzəriyyəsi sahəsindəki fundamental işlərin, termodinamikanın statistik izahının və kvant statistikasının müəllifi kimi daxil olmuşdur.

Fermi Enriko (1901-1954) - dahi italyan fiziki. Romada dəmiryol işçisinin ailəsində anadan olmuşdur. 1918-ci ildə orta təhsilini bitirdikdən sonra Fermi Piza universitetinə daxil olmuş və 1922-ci ildə oranı bitirmişdir. Bir neçə il Almaniya və Hollandiya universitetlərində oxuyur. 1926-1938-ci illərdə Roma universitetində professor olmuş, 1945-ci ildən isə Çikaqo universitetinin professoru seçilmişdir. İkinci dünya müharibəsi illərində nüvə fizikasının hərbi məqsədlər üçün istifadə işlərinə rəhbərlik edənlərdən biri olmuşdur. Nobel mükafatı laureatıdır (1938). Fermi bir çox xarici akademiyaların və elmi cəmiyyətlərin üzvü olmuşdur.

Statistik fizika tarixində Fermi müasir nəzəri fizikanın bir çox bölmələrində böyük rol oynayan Fermi-Dirak kvant statistikasının yaradıcılarından biri kimi qalmışdır.

Frenkel Yakov İlyiç (1894-1952) - dahi sovet fiziki. Rostov-Don şəhərində anadan olmuşdur. 1912-ci ildə qimnazıyanı bitirdikdən sonra Petroqrاد universitetinə daxil olmuş və 1916-cı ildə oranı bitirmişdir. Sonralar fizika-texniki institutda (1921) işləyir və eyni zamanda Leninqrad Politexnik institutunda nəzəri fizika kafedrasına rəhbərlik edir. 1929-cu ildən SSRİ EA-nın müxbir üzvü olmuşdur.

Statistik fizika tarixində Frenkel maddənin maye halının müasir kinetik nəzəriyyəsinin yaradıcılarından biri kimi qalıb.

Gey-Lüssak Cozef Lui (1778-1850) – görkəmli fransız fizik və kimyaçısıdır, Leonar kəndində anadan olmuşdur. 1795-ci ildən 1800-ci ilə qədər Politexnik məktəbində oxumuşdur. 1800-ci ildə K.Bertollenin assistenti işləmişdir. 1809-cu ildə texniki məktəbdə kimya üzrə professor və eyni vaxtda Sorbonnada fizika üzrə professor işləmişdir. 1832-ci ildə Paris Botanika bağında kimya ixtisası üzrə professor işləmişdir. Bir çox xarici akademiyaların və elmi təşkilatların, o cümlədən Peterburq Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü olmuşdur.

Termodinamikanın tarixində O, ideal qazların genişlənməsinin və istilik tutumlarının klassik tədqiqatlarının müəllifi kimi qalmışdır.

Gibbs Cozayya Villard (1839-1908) – görkəmli amerikan fiziki. 1839-cu ildə Nyu-Xeyvendə (Konnektikut ştatı) qədim dillər müəllimi ailəsində anadan olmuşdur. Orta təhsilini bitirdikdən sonra 1854-cü ildə İel Universitetinə daxil olmuşdur. 1863-cü ildə fəlsəfə elmləri doktoru dərəcəsinə almışdır. 1866-cı ildən 1869-cu ilə qədər Avropada yaşamışdır. Sorbonna və de Frans Kolleclərində məşhur riyaziyyatçı – Liuvillin, Berlin Universitetində Veyerştrassin mühazirələrini dinləmişdir. Bir neçə müddət Qeydelberqdə Kirxhoffun yanında işləmişdir. Gibbs 1871-ci ildən həyatının sonuna qədər Nyu-Xeyvendə İel Universitetində riyazi fizika üzrə professor vəzifəsində işləmişdir. Gibbs - bir çox akademiya və dünya elmi təşkilatların üzvü olmuş, elmdəki nailiyyətlərinə görə Nobel mükafatı təsis olunmamışdan qabaq daha da fəxri beynəlxalq mükafat sayılan Kopley medalı ilə təltif olunmuşdur.

Gibbs termodinamika və statistik mexanika sahəsindəki işlərinə görə dünya şöhrəti qazanmışdır. Məşhur kanonik paylanmanın müəllifidir. Bu paylanma əsasında O, sərbəst enerjinin və termodinamik əmsalların hesablanması üçün metod təklif etmişdir.

Helmholts German Lüdvig Ferdinand (1821-1894) – görkəmli alman alimi, elmin klassiklərindən biri Potsdamda anadan olmuşdur. 1838-ci ildə Berlin Hərbi-Tibbi institutun tələbəsi olmuşdur. 1843-cü ildə hərbi həkim, sonra bir sıra alman Universitetlərində (Keniqsberq, Bonn) fiziologiya ixtisası üzrə professor vəzifəsində işləmişdir. 1871-ci ildə Berlin universitetində professor, 1888-ci ildən isə Berlin Fizika-Texniki institutunda direktor vəzifəsində çalışmışdır.

Helmholts – tibbin, fiziologiyanın və fizikanın müxtəlif bölmələrində, həmçinin fizikada və tibbdə geniş tətbiq olunan orijinal cihazların kəşfində çoxlu sayda tədqiqatlarının müəllifidir. Bir çox akademiya və dünya elmi təşkilatların üzvü olmuşdur.

Helmholts R.Mayer və Coulla birlikdə termodinamikada enerjinin saxlanması və çevrilməsi qanununun banisi olmuşdur. O, sərbəst enerji anlayışını daxil etmiş, kimyəvi proseslərin termodinamik nəzəriyyəsinə işləyib hazırlamış, termodinamikada mexaniki analogiyaya baxmışdır.

Karno Nikola Leonar Sadi (1796-1832) - Parisdə məşhur riyaziyyatçı Lazar Karnonun ailəsində anadan olmuşdur. Fransız mühəndis və alimi, termodinamikanın əsasını qoyanlardan biri olmuşdur.

Sadi Karno ilk təhsilini atasının rəhbərliyi altında almışdır. 1812-ci ildə texniki məktəbdə tələbə olmuş, oranı bitirdikdən sonra isə mühəndis hərbiçiyə təyin olunmuşdur. Lakin tezliklə hərbi xidməti bitirərək atası ilə birlikdə Maqdeburqda yaşamışdır.

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

Atasının ölümündən (1823) sonra Sadi Karno Parisə qayıdır və orada istilik mühərriklərinin nəzəriyyəsi ilə məşğul olmağa başlayır. 1826-cı ildə Karno yenidən hərbi işə qayıdır, lakin 1827-ci ildə bu işi birdəfəlik tərk edib, özünü elmi fəaliyyətə həsr edir. Ömrünün qalan hissəsini elmə həsr etsə də, gördüyü işlərin heç birini axıra kimi dərc etdirməmişdir. 1832-ci ilin iyulunda Sadi Karno yatalaq xəstəliyinə tutulur və çox çətinliklə sağalsa da, avqustda yenidən xolera xəstəliyinə tutulur və 1832-ci ildə Parisdə vəfat edir. Onun bütün əşyaları, o cümlədən əlyazmaları hamısı yandırılır. Lakin bir neçə elmi-tədqiqat planı və bir neçə yarımçıq fikirləri olan qeyd dəftərləri saxlanılmışdır. Sonralar onun qardaşı tərəfindən dərc etdirilmiş məqalələrdən məlum olmuşdur ki, istiliyin kinetik nəzəriyyəsi sahəsində Karno bir çox ideyalırın sahibi olmuşdur.

Kirxhoff Qustav Robert (1824-1887) - görkəmli alman fiziki. Kenninqsberqdə vəkil ailəsində anadan olmuşdur. 1842-ci ildə gimnaziyamı qurtardıqdan sonra o, Keniqsberq Universitetinin fizika-riyaziyyat fakültəsinə daxil olmuşdur. Burada O, görkəmli riyaziyyatçı-fiziklər – F.Bessel, K.Yakobi və F.Neymanın mühazirələrini dinləmişdir. 1848-ci ildə dissertasiya müdafiə etdikdən sonra Berlin Universitetinə dosent təyin olunmuşdur. 1854-cü ildən Qeydelsberq Universitetinin professoru olmuş və burada 1874-cü ilə qədər işləmişdir. Burada Kirxhoff özünün məşhur elmi işlərini aparmış, bu tədqiqatlar spektral analizin əsasını təşkil etmişdir. 1875-ci ildə Kirxhoff Berlin Universitetində riyazi fizika kafedrasına rəhbərlik etmiş və 1881-ci ildə bu Universitetin rektoru seçilmişdir. Lakin səhhəti ilə əlaqədar olaraq bu vəzifədən imtina etmişdir. O, Berlin Emlər Akademiyasının və həmçinin bir neçə xarici akademiya və elmi cəmiyyətlərinin üzvü olmuşdur.

Termodinamikanın tarixinə Kirxhoff istilik şüalanmasının və şüalanmanın əsas qanunlarını kəşf edən alim kimi daxil olmuşdur. Onun "Kirxhoff qanunu" kvant enerji kvantının kəşvinə gətirən ilkin tədqiqat rolunu oynamışdır.

Klapeyron Benua Pol Emil (1799-1864) – görkəmli fransız mühəndis və fiziki Parisdə anadan olmuşdur. 1818-ci ildə Qorn texniki məktəbini bitirmişdir. 1820-1830-cu illərdə Peterburq yollar İnstitutunda təbii riyaziyyatdan dərslər demiş, bu müddət ərzində təbii riyaziyyat kafedrasına rəhbərlik etmişdir. Fransaya qayıtdıqdan sonra o Parisdə körpü və yol məktəbinin professoru olmuşdur. 1858-ci ildən Paris Elmlər Akademiyasının üzvüdür.

Klapeyronun termodinamikanın tarixində böyük xidmətləri var. O, birinci olaraq Sadi Karnonun işlərinə diqqət yetirmiş, Karnonun ideyalarını analiz etmiş və bu ideyaların araşdırılması üçün qrafiki metod təklif etmişdir. İdeal qazın hal tənliyini vermiş, ərimə nöqtəsinin təzyiqdən asılılığını öyrənmişdir.

Klauzius Rudolf Yulius Emmanuil (1822-1888) - görkəmli alman fiziki, elmin klassiklərindən biri Kəslin şəhərində anadan olmuşdur. Gimnaziyanı bitirdikdən sonra Berlin Universitetinə daxil olmuşdur. Onun fiziki dünyagörüşü Frans Neyman və Qustav Maqnus kimi görkəmli alimlərin təsiri altında formalaşmışdır. 1850-ci ildə Artilleriya məktəbində dərs demişdir. 1855-ci ildə Sürix texniki məktəbində və sonra isə Universitetdə özünə kafedra yaratmışdır. 1867-cı ildən Vürsburq, 1869-cu ildən isə Berlin Universitetlərinin professoru olmuşdur. 1869-cu ildən ömrünün sonuna kimi Bonn Universitetinin professoru olmuşdur.

Klauzius termodinamikanın bir elm kimi əsasını qoyanlardan biridir. Termodinamikanın ikinci qanunu statistik əsaslandırmışdır.

Krılov Serqey Nikolayeviç (1917-1947) - görkəmli sovet nəzəriyyəçi-fiziki Volqoqrad vilayətinin Ustyujna şəhərində anadan olmuşdur. 1934-cü ildə Leninqrad Universitetinin fizika fakültəsinə daxil olmuş, 1939-cu ildə oranı bitirmişdir. Həmin ildə o, aspiranturaya daxil olmuş, məşhur sovet nəzəriyyəçi-fiziki, akademik V.A.Fokun rəhbərliyi altında elmi işə başlamışdır. 1941-ci ildə dissertasiya müdafiə etdikdən sonra Leninqrad Dövlət Universitetində elmi işçi kimi işə başlamışdır. 1942-ci ildə doktorluq dissertasiyası müdafiə etmiş və 1944-cü ildən ömrünün sonuna qədər Leninqrad Universitetinin fizika institutunda elmi işçi vəzifəsində çalışmışdır.

Əsas işləri statistik fizikanın əsaslandırılması problemlərinə həsr olunmuşdur. Bu cür çətin problemlər üçün onun xüsusi orijinal ideyaları mövcuddur və ona görə O, statistik fizikanın tarixində görkəmli alim kimi qalmışdır.

Landau Lev Davidoviç (1908-1968) - görkəmli sovet riyaziyyatçı-fiziki. Bakıda neftçi-mühəndis ailəsində anadan olmuşdur. 1921-ci ildə (13 yaşında) orta məktəbi bitirmiş və 1922-ci ildə Bakı Dövlət Universitetinə daxil olmuşdur. Eyni zamanda fizika-riyaziyyat və kimya fakültələrində təhsil almışdır. 1924-cü ildə Leninqrad Universitetinin fizika fakültəsinə daxil olmuşdur. 1927-ci ildə universiteti və eyni zamanda aspiranturayı bitirərək, 1929-cu ildə xaricə ezam olunaraq yarım il müddətində İngiltərə, İsveçrə və Danimarkada işləmişdir. Kopenhagendə nəzəri fizika institu-

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

tunda işləyərkən, Landaunun bir alim kimi formalaşmasında Nils Borun böyük rolu olmuşdur. 1937-ci ilə qədər Leningrad və Xarkovda işləmişdir. 1937-cü ildən ömrünün sonuna kimi P.L.Kapitsanın rəhbərlik etdiyi Fiziki problemlər institutunda nəzəri fizika şöbənin müdiri olmuşdur.

L.D.Landau 1946-cı ildə SSRİ Elmlər Akademiyasının üzvü, eləcə də Amerika və Avropanın bir çox akademiyalarının üzvü seçilmişdir. Üç dəfə Dövlət mükafatı laureatına və Nobel (1962) mükafatlarına layiq görülmüşdür.

L.D.Landau – nəzəri fizikanın müxtəlif sahələrində fundamental işlərin müəllifidir. Termodinamika sahəsində – II-ci növ faza keçidləri nəzəriyyəsinin müəllifi, kvant statistikasına sahəsində isə – kvant maye-lərinin nəzəriyyəsinin yaradıcısıdır. Onun bir çox işləri termodinamika və statistik fizika ilə birbaşa əlaqədardır.

Lanjeven Pol (1872-1946) – görkəmli fransız alimi Parsdə fəhlə ailəsində anadan olmuşdur. İlk təhsilini Paris fizika və kimya məktəbində almış və 1891-ci ildə oranı bitirmişdir. 1903-cü ildə həmin məktəbdə müəllim işləmişdir. 1893-cü ildə Normal məktəbə daxil olmuş, 1897-ci ildə oranı bitirərək Kembridge getmiş və C.C.Tomsonun yanında işləmişdir. Lanjevenin müəllimləri arasında P.Küri və L.Brillüen də olmuşdur. 1909-cu ildən de Frans Kolləcinin professorudur.

Fransa fizika elminin inkişafında Lanjevenin böyük rolu olmuşdur. Fransız fiziklərinin çox böyük əksəriyyətini Lanjevenin tələbələri hesab etmək olar. Paris Elmlər Akademiyasının və bir çox xarici akademiyaların üzvü olmuşdur.

Termodinamika və statistik fizikanın tarixində maqnitizmin elektron nəzəriyyəsinin inkişafında böyük rol oynamış diamaqnetizm və paramaq-netizm nəzəriyyəsinin müəllifi kimi qalmışdır.

Laplas Pyer Simon (1749-1827) - görkəmli fransız riyaziyyatçı və fiziki, elmin klassiki Normandiyada Bomon kəndində anadan olmuşdur. 1776-cı ildə Parisə gəlmiş, orada O, Dalamberlə tanış olmuşdur və onun köməkliliyi ilə Paris hərbi məktəbində professor yeri almışdır. Fransa ali təhsil sisteminin yenidən qurulmasında fəaliyyət göstərmişdir. 1790-cı ildə ölçü və çəki Palatasının direktoru təyin olunmuşdur. 1785-ci ildən Paris Elmlər Akademiyasının üzvüdür.

Termodinamikanın tarixində Lavuazye ilə birlikdə kalorimetrik tədqiqatlar və istilik genişlənməsi tədqiqatlarını aparən tədqiqatçı alim kimi qalmışdır. Laplas həmçinin kapillyarlıq nəzəriyyəsi sahəsində işləmiş, səsin sürətinə adiabatik düzəliş vermiş, barometrik düsturu çıxarmışdır.

Lavuaşye Antuan Loran (1748-1794) – görkəmli fransız kimyaçısı Parisdə prokuror ailəsində anadan olmuşdur. 1764-cü ildə Paris Universitetinin hüquq fakültəsini bitirmişdir. Orada O, eyni zamanda dəqiq elmləri – fizika və kimyanı xüsusi olaraq öyrənmişdir. 1772-ci ildən Paris Elmlər Akademiyasının üzvüdür. Orada O, Akademiya tərəfindən aparılan texniki problemlərlə məşğul olmuşdur.

Termodinamikanın tarixində Laplasla birlikdə aparıldığı kalorimetrik tədqiqatlar və bu tədqiqatlar üçün lazım olan orijinal cihazları hazırlayan şəxs kimi qalmışdır.

Liuvill Cozef (1809-1882) - fransız riyaziyyatçı və mühəndisi, 1939 -ci ildən Paris Elmlər Akademiyasının üzvüdür. 1833-cü ildən Politeknik məktəbində, 1839-cu ildən isə de Frans Kollecinə professordur.

Elmin tarixində riyaziyyatın bir çox sahələrindəki işlərinə görə tanınmışdır (diferensial bərabərsizliklər nəzəriyyəsi, elliptik funksiyalar nəzəriyyəsi və s.). Statistik fizikanın tarixində faza həcmnin saxlanması haqqında fundamental "Liuvill teoremi"nin müəllifi kimi qalmışdır.

Lomonosov Mixail Vasilyeviç (1711-1765) – görkəmli rus alim-ensiklopediyaçısı Arxangelsk quberniyasında balıqçı ailəsində anadan olmuşdur. Elmin klassiklərindəndir. 14 yaşında sərbəst olaraq L.Maqnitkonun "Həndəsə"sini və M.Smotritskinin "Slavyan qrammatikası"nı öyrənmişdir. 1731-ci ildə Moskva slavyan-yunan-latın akademiyasının tələbəsi olmuş və orada qədim dillər haqqında elmlərin əsasını öyrənmişdir. 1736-cı ildə Lomonosov Akademiyasının ən yaxşı tələbəsi kimi Peterburq Elmlər Akademiyasının nəzdində olan Universitete göndərilir. Həmin ildə xaricə məzuniyyətə getmiş və Marburqda üç il alman filosofu və fiziki X.Volfdan dərslər almışdır. 1741-ci ildə Ruyaya qayıtdıqdan sonra fizika sinfinin adyunktü təyin olunmuş, 1745-ci ildən isə kimya üzrə professor və akademik olmuşdur. 1757-ci ildə öz şəxsi evində təşkil etdiyi laboratoriyasında kimyəvi tədqiqatlarını aparmışdır. 1755-ci ildə Moskva Universitetinin təşkilatçısı olmuşdur. Lomonosov molekulyar-kinetik nəzəriyyənin yaranmasının ilk vaxtlarında əsas rol oynamışdır.

Lorens Hendrik Anton (1853-1928) – görkəmli holland fiziki Arnemdə (Hollandiya) əkinçi ailəsində anadan olmuşdur. 1870-ci ildə orta təhsilini aldıqdan sonra Leyden Universitetinə daxil olmuş və 1875-ci ildə oranı bitirmişdir. Elə həmin il 22 yaşında doktorluq dissertasiyası müdafiə etmişdir. 1878-1928-ci illərdə Leyden Universitetində nəzəri fizika üzrə professor işləmişdir. 1912-ci ildə dincəlməyə gedərək kafedraya rəhbərliyi Erenfestə vermişdir. 1923-cü ildə Leyden yaxınlığındakı Qarlemdə

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

yerləşən Elmi-tədqiqat İnstitutunda direktor vəzifəsində çalışmışdır. 1902-ci ildə fizika üzrə Nobel mükafatı laureatı olmuşdur. Çoxlu sayda xarici akademiya üzvüdür.

Lorensin elektron nəzəriyyəsi və nisbilik nəzəriyyəsi sahəsindəki işləri müasir fizikada fundamental əhəmiyyətə malik olmuşdur. Termodinamika və statistik fizikanın tarixində Lorens şüalanmanın termodinamikası sahəsində mühüm işlərin müəllifi kimi qalmışdır.

Loşmidt İozef (1821-1895) - avstriya fiziki Vyanaada anadan olmuşdur. Vyana Universitetini bitirdikdən sonra bir müddət orta məktəbdə fizika müəllimi, daha sonra isə Vyana Universitetində professor işləmişdir. 1870-ci ildən Vyana Elmlər Akademiyasının üzvü olmuşdur.

Molekulyar-kinetik nəzəriyyənin tarixində normal şəraitdə vahid həcmdə olan molekulların sayını təyin edən "Loşmidt ədədi"-nin kəşfi ilə məşhurlaşmışdır.

Mariott Edm (1620-1684) – fransa fiziki. Paris EA-nın üzvü və onun yaradıcılarından biri olmuşdur. Dijondə anadan olmuşdur. İşləri mexanika, istilik və optikaya həsr olunmuşdur. 1676-cı ildə sabit temperaturda verilmiş kütləli qazın təzyiqinin temperaturundan asılılığını (Boyl-Mariott qanunu) təyin etmişdir. Bu qanunun təbiqləri haqqında müxtəlif fikirlər söyləmiş və xüsusi halda coğrafi məntəqənin hündürlüyünün barometre görə hesablanma qaydasını təyin etmişdir. Mayenin axma sürəti üçün Toričelli düsturunu təcrübi isbat etmiş, fəvvarələrin qalxma hündürlüyünü tədqiq etmiş, mayenin qalxma hündürlüyünün yarığın diametrindən asılılıq cədvəlini öyrənmişdir. Suyun donması zamanı həcmnin böyüməsini sübut etmişdir. 1666-cı ildə gözün kor ləkəsini təyin etmiş, işıq rənglərini tədqiq etmiş, işığın difraksiyasını öyrənmişdir. Müxtəlif fiziki cihazları hazırlamışdır.

Mayer Yulis Robert (1814-1878) - əczaçı ailəsində anadan olmuşdur. 1838-ci ildə Tyubinqen Universitetini bitirib həkim peşəsini almışdır. Münxendə və Vyanaada oxumuşdur. Atasının məsləhəti ilə gəmi həkimi kimi 1840-1841-ci illərdə Hollandiyada xidmətə daxil olmuş və Yava adasına səyahət etmişdir. Burada əldə edilmiş fizioloji tədqiqatlar nəticəsində O, istiliyin mexaniki ekvivalentliyini ixtirası 1842-1845-ci illərdə əsas işlərini dərc etmişdir. Bu işlərdə istiliyin mexaniki ekvivalentliyi ideyası irəli sürülmüş və onun hesablanması üçün tənlik təklif etmişdir. Bu tənlik izobarik və izoxorik istilik tutumları əlaqələndirir və elmi ədəbiyyatda "Mayer tənliyi" adı ilə məlumdur.

Maksvell Ceyms Klark (1831-1879) - məşhur işğilis fizikdir. Edinburq yaxınlığında hüquqşünas ailədə anadan olub. Məktəbi bitirdikdən sonra 1847- ci ildə Edinburq Universitetinə daxil oldu, 1850-ci ildə Kembricə köçüb. 1854-cü ildə Kembric universitetini bitirdikdən sonra məşhur Triniti-Kollecın müəllimidir. 1856-cı ildən İsveçrəyə Aberdin Universitetin müəllimidir. 1860-cı ildən London Universitetin fizika kafedrasının müdiri. 1871-ci ildən Kembric Universitetin fiziki laboratoriyanın təsisçilərdən biri və birinci müdiri. Maksvell - London Kral və bir neçə elmi cəmiyyətlərinin üzvü.

Termodinamikanın və statistik fizika tarixinlə qazların molekulyar-kinetik nəzəriyyəsi klassik tədqiqatların müəllif kimi qalmışdır. Molekulların sürətlərə görə paylanmasını vermişdir.

Mendeleev Dmitri İvanoviç (1834-1907) – dahi rus alimi. Tobolsk şəhərində gimnaziya müəlliminin ailəsində anadan olmuşdur. 1855-ci ildə Peterburqda Baş Pedaqoji İnstitutun Fizika-Riyyaziyyat fakültəsinin təbiət elmləri şöbəsinə bitirib. 1857-ci ildən Peterburq Universitetinin dosenti. 1864-cü ildən Peterburq Texnologiya İnstitutunun Kimya professoru, 1865-cı ildən Peterburq Universitetinin texniki kimya professoru olmuşdur. Ona dünya şöhrətini müasir kimya və fizikanın inkişafında böyük rol oynamış, kimyəvi elementlərin dövrü qanununun kəşfi (1869) gətirmişdir. Bir çox xarici akademiyaların və elmi cəmiyyətlərin üzvü olmuşdur.

Molekulyar kinetik nəzəriyyə sahəsində onun mühüm işləri mayələrin özlüklüyü, kapilyarlıq və istidən genişlənməsi, həmçinin böhran hadisələrinin, məhlulların xassələrinin və ideal qazın hal tənliyinin tədqiqi olmuşdur.

Nernst Valter Qerman (1864-1941) - məşhur alman fiziki və fiziki-kimyəçisidir. Sürix, Berlin, qrats və Byurtsburq universitetlərində oxuyub (1883-1887). 1890-cı ildən Qettingen universitetinin privat-dosenti, 1905-ci ildən Berlin Universitetinin profesoru olmuşdur. Berlin Akademiyası və bir neçə xarici akademiya və elmi cəmiyyətlərin üzvü olmuşdur. Nobel mükafatı laureatıdır (1920). 1905-ci ilə qədər öz işlərində Arrhenius, Ostvald və Van-Hovvun fikirlərini inkişaf etdirmiş, elektrokimya və məhlullar nəzəriyyəsi ilə məşğul olmuşdur.

Termodinamikanın tarixinə "Nerstin istilik qanunu", yəni üçüncü qanunun müəllifi kimi daxil olmuşdur.

Pauli Volfnanq (1900-1960) – məşhur İsveçrə fiziki. Vyanada anadan olub və orada da orta təhsilini alıb. 1921-ci ildə Münxen universitetini bitirib. Bu universitetdə A.Zommerfeldin rəhbərliyi altında

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

riyazi və nəzəri fizika sahələrində bir sıra işləri olmuşdur. 1921-1922 illərdə Qettingen univərsitetində müəllim vəzifəsində çalışmış, 1922-ci ildən Koppenhaqen univərsitetində və Nils Bor adına Fizika İnstitutunda işləmişdir. 1927-ci ildən Sürix Politekniki Unvərsitetinin professorudur. Nobel mükafatı laureatıdır (1945).

Pauli kvant statistikasının əsasına qoyanlardan biridir.

Perren Jan Batist (1870-1942) - Lill şəhərində (Fransa) anadan olmuşdur. 1894-cü ildə Paris Normal məktəbini bitirmişdir. 1910-cu ildən Paris univərsitetinin (Sarbonna) professoru olmuşdur. 1923-cü ildən Paris Elmlər Akademiyasının üzvüdür. Perren həmçinin bir çox xarici akademiya və elmi cəmiyyətlərin üzvü, o cümlədən keçmiş SSRİ Elmlər Akademiyasının fəxri üzvü (1929) olmuşdur. Onun broun hərəkətinin tədqiqi və barometrik düsturundan istifadə edərək Bolsman sabitini təyin etməsi ilə əlaqədar təcrübi işləri atom və molekulların real olmasını, bununla da molekulyar-kinetik nəzəriyyəsinin düzgünlüyünü isbat etdi. Bu klassik təcrübələr Perrenin adı həmişəlik statistik fizika tarixinə həkk olmuşdu. O, Nobel mükafatı laureatı olmuşdur.

Plank Maks Karl Ernst Lyudviq (1858-1947) - dahi alman fiziki. Kil şəhərində, hüquqşünas ailəsində anadan olmuşdur. O, 1874-cü ildə Münxen univərsitetinə daxil olmuş və 1877-ci ilə qədər orada oxunmuşdur. 1877-ci ildən 1878-ci ilə qədər Berlin univərsitetinin tələbəsi olmuş və orada Helmholtz və Kirhoffun mühazirələrini dinləmişdir. Bu vaxtlar O, Rudolf Klauziusun işlərini dərinlən öyrənir. 1878-ci ildə Plank Münxene qayıdır və bir ildən sonra termodinamikanın II qanununa həsr olunmuş doktorluq dissertasiyası müdafiə edir. 1885-ci ildən Kil Unvərsitetinin, 1889-cu ildən isə Berlin Unvərsitetinin professoru seçilmişdir. 1894-cü ildə Plank Berlin akademiyasının üzvü seçilir və 1902-ci ildən onun katibi olur. 1918-ci ildə Plank Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Plank termodinamika sahəsində bir çox işləri görmüşdür. Müxtəlif ölkələrdən bir çox fiziklər nəslə onun termodinamika dərslindən öyrənmişlər. Lakin Planka dünya şöhrəti gətirən ən mühüm işlər şüalanmanın termodinamikasına aid idi. Bu işlər müasir kvant fizikasının başlandığını qoymuş böyük bir kəşf ilə - enerji kvantlarının kəşfi ilə bitmişdir. Termodinamika və statistik fizika tarixində Plank həmişəlik elmin dahi korifeylərindən biri olaraq qalacaq.

Puasson Simeon Deni (1781-1840) - dahi fransız alimi-fiziki, riyaziyyatçısı və mexaniki. 1800-cü ildə Paris Politexnik məktəbini bitirmiş və 1802-ci ildən bu məktəbin professoru olmuşdur. 1809-cu ildə Paris universitetinin professoru seçilmişdir. 1812-ci ildən isə Paris Elmlər Akademiyasının üzvü. Puasson bir sıra xarici akademiyalarının üzvü və fəxri üzvü, o cümlədən Peterburq Elmlər Akademiyasının (1826) fəxri üzvü olmuşdur.

Termodinamika tarixində adiabatik proseslərin ilk nəzəri tədqiqatlarının müəllifi kimi qalmışdır.

Reley Con Uilyam (1842-1919) - məşhur ingilis fiziki. Lenqrford-Qrofta (Esseks) dövlətli zadəkən ailəsində anadan olmuşdur. 1861-ci ildə Kembriç universitetinə qəbul olmuş və orada Q.Stoksun mühazirələrini dinləmişdir. 1865-ci ildə universiteti bitirən kimi elmi dərəcə alıb. Triniti-kollecədə işləməyə başlamışdır. Orada O, V.Tomson və C.Maksvell ilə əməkdaşlıq edirdi. Bu dövrdə Releydə rəqslər fizikasına böyük maraq oyanır. Onun bütün mühüm tədqiqatları məhz bu sahəyə aid idi. 1887-ci ildən Kral İnstitutunun professoru olmuşdur. Elmi nailiyyətlərinə görə O, lord Reley titilunu almışdır (1873). Həmin ildən London Kral cəmiyyətin üzvü, 1905-1908-ci illərdə isə sədri olmuşdur. Fizika sahəsində Nobel mükafatı laureatı olmuşdur (1904).

Termodinamika və statistik fizika tarixinə statistik fizika sahəsində mühüm tədqiqatların o cümlədən istilik şüalanmasının nəzəriyyəsinin müəllifi kimi qalmışdır. Onun tapdığı şüalanma qanunu (Reley-Cons qanunu) şüalanmanın kvant nəzəriyyəsinin yaranmasında mühüm rol oynamışdır.

Smoluxovski Marian (1872-1917) - məşhur polyak fiziki. Forderböldə (Avstriya) yüksək vəzifəli məmurun ailəsində anadan olmuşdur. 1894-cü ildə Vyana universitetini bitirmişdir. Sonrakı illərdə Parisdə Lippmanın (1895-1896), Qlazqoda V.Tomsonun (1896-1897) və Berlində Varburqun (1897) yanında işləyir. 1898 Lvova köçür və 1900-cü ildən yerli universitetdə nəzəri fizika professoru vəzifəsində işləyir. Bu dövrdə Smoluxovski (1913) broun hərəkəti nəzəriyyəsi sahəsində olan əsas işlərini yerinə yetirir. 1913-ci ildən Krakov universitetində eksperimental fizika professoru və sonra rektoru olmuşdur.

Statistik fizika tarixində Smoluxovski broun hərəkəti nəzəriyyəsinin klassik tədqiqatlarının müəllifi kimi qalmışdır.

IV. Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar

Stefan Yozef (1835-1893) - avstriya fiziki. 1859-cu ildə Vyana universitetini bitirmiş; 1863-cü ildən bu universitetin professoru olmuşdur. 1865-ci ildən Vyana elmlər akademiyasının üzvü olmuşdur. Termodinamika tarixində istilik şüalanma nəzəriyyəsinin müəllifi kimi qalmışdır. O, bu sahədə sonralar Stefan-Bolsman qanunu adlandırılmış çox mühüm qanunu kəşf etmişdir.

Tomson (Kelvin) Uilyam (1824-1907) - dahi ingilis fiziki. Elmin klassiki. Belfastda (İrlandiyada) riyaziyyatçı professorun ailəsində anadan olmuşdur. 10 yaşından Qlazqo universitetinin riyaziyyat şöbəsinə getmiş və orada atası Cems Tomsonun riyaziyyat mühazirələrini dinləmişdir. 1845-ci ildə Kembriç universitetini bitirmişdir. Bir müddət Renonun yanında Parisdə işləmişdir. 1846-cı ildən Qlazqo universitetinin fizika kafedrasının müdiri olmuş və 1899-cu ilə kimi oraya rəhbərlik etmişdir. 1890-1895-ci illərdə London Kral cəmiyyətinin sədri olmuşdur. Elmi nailiyyətlərinə görə lord Kelvin titulu 1892-ci ildə almışdır. Tomson bir çox xarici cəmiyyət və universitetlərin üzvü və fəxri üzvü olmuşdur. Tomsonun elmi fəaliyyəti hərtərəfli olmuş və həm nəzəri, həm də eksperimental fizikanın müxtəlif bölmələrini əhatə edir. O, çox böyük uğurla həm sırf elmi, həm də mühəndis problemlərini həll edə bilirdi.

Termodinamika tarixində Tomson termodinamikanın yaradıcılarından biri sayılır və o, termodinamikanın II qanununun və onun tətbiqi ilə bağlı çox mühüm işlərin müəllifi olmuşdur.

Vin Vilhelm (1864-1928) - şərqi Prussiyada mülkədar ailəsində dünyaya gəlmişdir. Alman fizikidir. Fizika və riyaziyyatı Qettingen, Berlin və Qeydelberqdə öyrənmişdir. 1886-cı ildə Berlin Universitetini bitirmiş və 1889-cu ildə Berlində yerləşən fizika-texnika institutunda H.Helmholtsun assistenti olmuşdur. Dissertasiya müdafiəsindən sonra 1892-ci ildə Aaxendə Ali texniki məktəbdə, sonra 1900-cü ildə Vyutberqdə və 1920-ci ildə Münxendə professor vəzifəsində işləmişdir. 1911-ci ildə fizika sahəsində Nobel mükafatı laureatına layiq görülmüşdür.

Termodinamika tarixinə istilik şüalanması nəzəriyyəsinin klassik tədqiqatlarının müəllifi kimi daxil olmuşdur.

Vant-Hoff Yakob Hendrik (1852-1911) - görkəmli holland fizik-kimyəçi. 1871-ci ildə Delftdə politexnik məktəbi bitirmişdir. Doktorluq dissertasiyasının müdafiəsindən sonra 1874-cü ildə Utrext şəhərində Veterinar məktəbində dosent vəzifəsində işləmişdir. 1878-ci ildə Amsterdam Universitetində, 1896-cı ildə isə Berlin Universitetində professor vəzifə-

sində işləmişdir. Bir çox xarici akademiya və elmi təşkilatların, o cümlədən Peterburq Elmlər Akademiyasının müxbir üzvü olmuşdur.

Termodinamikanın tarixinə kimyəvi termodinamika, xüsusi halda kimyəvi reaksiyaların termodinamikasının banisi kimi daxil olmuşdur.

Van-derVaals Yan Diderik (1837-1923) - görkəmli holland fiziki, 1877-1908-ci illərdə Amsterdam Universitetinin professoru olmuşdur. 1910-cu ildə fizika sahəsində Nobel mükafatı laureatına layiq görülmüşdür. Əsas elmi işləri termodinamik oxşarlıq metodunun əsasını qoyan uyğun hallar və real qazlar nəzəriyyəsi sahəsinə aiddir. Eləcə də binar qarışıqların ümumi nəzəriyyəsini və kapilyarlığın termodinamik nəzəriyyəsini inkişaf etdirmişdir.

O. F.Konstamla birlikdə 1908-ci ildə ilk dəfə nəşr olunmuş ikicildli "Termostatika kursu"nun müəllifi olmuşdur.

Zommerfeld Arnold İohann Vilhelm (1868-1951) - görkəmli alman nəzəriyyəçi-fiziki Keniqsberqdə həkim ailəsində anadan olmuşdur. Yerli gimnaziyanı bitirdikdən sonra 1886-cı ildə Keniqsberq Universitetinin riyaziyyat şöbəsinə daxil olmuşdur. F.Lindemen, A.Qurviç və D.Qilbert kimi görkəmli riyaziyyatçılardan dərs almışdır. 1891-ci ildə dissertasiya müdafiə edərək elmlər doktoru adına layiq görülmüşdür. 1893-cü ildə Qettintegenə köçərək Mineraloji instituta assistent vəzifəsinə düzələrək kristalloqrafiya ilə məşğul olmağa başlamışdır.

1894-cü ildə F.Kleynin assistenti olmuşdur, hansı ki, Zommerfeldin bir alim kimi formalaşmasında böyük rol oynamışdır. 1990-cü ildə Aaxendə Ali texniki məktəbdə professor, 1906-cı ildə isə Münxen Universitetində professor vəzifəsində işləmişdir. Bir sıra alman və xarici elmi cəmiyyətlərin üzvü olmuşdur.

Zommerfeldin işləri atom fizikası və spektroskopiya, metalların elektron nəzəriyyəsinin inkişafında böyük rol oynamışdır.

ӘДӘБИҮҮАТ

1. *Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшиц.* Статистическая физика, часть I, Москва, Наука, 1976.
2. *А.И.Ансельм.* Основы статистической физики и термодинамики. Москва, Наука, 1973.
3. *Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. Москва, Наука, 1977.
4. *И.П.Базаров.* Термодинамика, Москва, Высш.шк. 1983.
5. *Р.Кубо.* Термодинамика, Москва, Мир, 1970.
6. *Р.Кубо.* Статистическая механика, Москва, Мир, 1967.
7. *А.І.Мухтаров.* Statistik fizika, Вакі, 1961.
8. *Э.Ферми.* Термодинамика, Харьков, 1969.
9. *К.Хуанг.* Статистическая механика, Москва, Мир, 1966.
10. *Ф.Рейф.* Статистическая физика, Москва, Наука, 1972.
11. *Дж. Блейкмор.* Статистика электронов в полупроводниках, Москва, Мир, 1964.
12. *Д.И.Блохинцев.* Основы квантовой механики, Москва, Высш.шк. 1961.
13. *А.І.Мухтаров.* Kvant mexanikası, Вакі, Maarif, 1999.
14. *Б.М.Аскеров.* Электронные явления переноса в полупроводниках, Москва, Наука, 1985.

15. *B.M.Askerov*. Electron Transport Phenomena in Semiconductors, World Scientific, 1994.
16. *B.M.Əsgərov*. Bərk cisimlər nəzəriyyəsi, Bakı, 2001.
17. *Я.М.Гельфер*. История и методология термодинамики и статистической физики, Москва, Высш.кл., 1981.

1. Əhm. I cəm.

2. Coul Tom. eff.

3. Dağcı, sərti.

MÜNDARİCAT

Ön söz	3
I Fəsil. Termodinamika və statistik fizikanın əsas anlayışları	9
§ 1.1. Sistemin makroskopik halı. Termodinamikanın postulatları	9
§ 1.2. Sistemlərin mexaniki təsviri. Mikroskopik hal. Faza fəzası. Kvant halları	17
§ 1.3. Klassik sistemlərin statistik təsviri. Paylanma funksiyası. Liuvill teoremi	29
§ 1.4. Mikrokanonik paylanma. Statistik fizikanın əsas postulatı	39
§ 1.5. Kvant sistemlərinin statistik təsviri. Statistik matrisə. Liuvill tənliyi	42
§ 1.6. Entropiya və statistik çəki	50
§ 1.7. Entropiyanın artması qanunu. Dönen və dönməyən proseslər	56
§ 1.8. Mütəlx temperatur və təzyiq. Əsas termodinamik münasibət	63
II Fəsil. Termodinamikanın qanunları. Termodinamik funksiyalar	72
§ 2.1. Termodinamikanın birinci qanunu. İş və istilik miqdarı	72
§ 2.2. Termodinamikanın ikinci qanunu. Karno tsikli	81
§ 2.3. Qapalı sistemlərin termodinamik funksiyaları. Termodinamik potensiallar metodu	89
§ 2.4. Termodinamik əmsəlar və onlar arasında ümumi əlaqələr	98
§ 2.5. Bircinsli sistemlərin tarazlıq halının dayanıqlığı. Termodinamik bərabərsizliklər. Le-Şatelye prinsipi	109

§ 2.6.	Termodinamikanın üçüncü qanunu. Nernst prinsipi.	117
§ 2.7.	Coul-Tomson prosesi. Aşağı temperaturların alınması	123
§ 2.8.	Dielektrik və maqnetiklər üçün termodinamik münasibətlər.	130
§ 2.9.	Maqnitokalorik effekt. İfrataşağı temperaturların alınması	135
III Fəsil . Fazaların tarazlığı. Faza keçidləri		141
§ 3.1.	Zərrəciklərin sayı dəyişən – açıq sistemlərin termodinamikası. Kimyəvi potensial	141
§ 3.2.	Açıq sistemlərin tarazlığı	147
§ 3.3.	Fazalar. Fazaların tarazlıq əyrisi. Üçqat nöqtə	150
§ 3.4.	Kritik hal. Uyğun hallar qanunu	153
§ 3.5.	Çoxkomponentli sistemlərdə fazaların tarazlığı. Gibbsin fazalar qaydası	158
§ 3.6.	Faza keçidləri. Faza keçidlərinin növləri.	164
§ 3.7.	Birinci növ faza keçidləri. Klapeyron-Klauzius tənliyi	168
§ 3.8.	İkinci növ faza keçidləri. Erenfest tənlikləri	173
§ 3.9.	Normal metal ↔ ifratkeçirici faza keçidi. Rutqers düsturu	177
IV Fəsil. Kanonik paylanma. Gibbs metodu		183
§ 4.1.	Qapalı sistemlər üçün Gibbsin kanonik paylanması	184
§ 4.2.	Maksvell-Bolsman paylanması	193
§ 4.3.	Barometrik düstur və Bolsman sabitinin təyini (Perren təcrübəsi)	208
§ 4.4.	Sərbəst enerji. Statistik cəm və statistik inteqral	211

§ 4.5.	Gibbs metodu və onun tətbiqləri	215
§ 4.6.	Açıq sistemlər üçün böyük kanonik paylanma	218
V Fəsil. İdeal qazlar		225
§ 5.1.	İdeal qazın sərbəst enerjisi, entropiya və hal tənliyi	225
§ 5.2.	İdeal qaz qarışığı. Gibbs paradoksu	230
§ 5.3.	Enerjinin sərbəstlik dərəcələrinə görə bərabər paylanması qanunu. İdeal qazların istilik tutumunun klassik nəzəriyyəsi	235
§ 5.4.	İkiatomlu ideal qazın istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi. Fırlanma və rəqsi hərəkətlərin kvantlanması	243
§ 5.5.	Polyar molekullardan ibarət qaz xarici elektrik sahəsində	262
§ 5.6.	Paramaqnit ideal qaz xarici maqnit sahəsində	276
§ 5.7.	Mənfi mütləq temperaturu sistemlər	285
VI Fəsil. Real qazlar		294
§ 6.1.	Seyrəkləşmiş real qazların ümumi şəklində hal tənliyi	294
§ 6.2.	İkinci virial əmsalı və Van-der-Vaals qazının termodinamikası	305
§ 6.3.	Yüklü zərrəciklərdən ibarət neytral qaz -plazma	313
VII Fəsil. Bərk cisimlər.....		322
§ 7.1.	Kristallik qəfəslər. Düz və tərs qəfəs	322
§ 7.2.	Bərk cisimlərdə rabitə növləri	330
§ 7.3.	Sadə kristallik qəfədə rəqslər və dalğalar	336

§ 7.4.	Mürəkəb kristallik qəfəsdə rəqslər və dalğalar.....	351
§ 7.5.	Kristal qəfəsin Hamilton funksiyası. Normal koordinatlar	368
§ 7.6.	Bərk cisimlərin termodinamik xassələrinin klassik nəzəriyyəsi	374
§ 7.7.	Bərk cisimlərin istilik tutumunun kvant nəzəriyyəsi Eynşteyn və Debay modelləri	389
§ 7.8.	Bərk cisimlərin termodinamik xassələrin kvant nəzəriyyəsi	405
VIII Fəsil. Fluktuasiya nəzəriyyəsi. Broun hərəkəti.....		419
§ 8.1.	Orta kvadratik fluktuasiya. Additiv kəmiyyətlərin fluktuasiyası	418
§ 8.2.	Enerjinin və zərrəciklərin sayının fluktuasiyası.....	421
§ 8.3.	Kiçik fluktuasiyalar. Qauss paylanması.....	430
§ 8.4.	Açıq sistemlərdə zərrəciklərin sayı üçün Puasson paylanması	434
§ 8.5.	Əsas termodinamik kəmiyyətlərin fluktuasiyası	439
§ 8.6.	Fluktuasiya və ölçü cihazlarının həssashığı	446
§ 8.7.	Broun hərəkəti. Eynşteyn münasibəti	449
IX Fəsil. Kvant statistikasını. İdeal kvant qazları.....		461
§ 9.1.	Bolsman paylanması. Klassik statistikanın çətinlikləri	463
§ 9.2.	Seçilməzlik prinsipi. Fermionlar və bozonlar.....	476
§ 9.3.	Kvant statistikasının paylanma funksiyaları	487
§ 9.4.	Fermi və Boze qazlarının ümumi şəkildə hal tənliyi	496
§ 9.5.	Zəif cırlaşmış Fermi və Boze qazlarının termodinamik xassələri	500

§ 9.6.	Tam cırlaşmış Fermi qazı. Cırlaşma temperaturu	505
§ 9.7.	Güclü cırlaşmış Fermi qazının termodinamik xassələri.....	511
§ 9.8.	Ümumi hal. Fermi qazının klassiklik və cırlaşma şərtləri.....	518
§ 9.9.	Metallarn istilik tutumu. Klassik statistikanın birinci çətinliyi.....	526
§ 9.10.	Pauli paramagnetizmi. Klassik statistikanın ikinci çətinliyi.....	534
§ 9.11.	Ultrarelyativistik kvant qazları.....	540
§ 9.12.	Yarımkəçiricilərdə yukdaşıyıcıların statistikasını.....	545
§ 9.13.	Cırlaşmış Boze qazı. Boze-Eynşteyn kondensasiyası.....	566
§ 9.14.	Foton qazı. Klassik statistikanın üçüncü çətinliyi.....	574
§ 9.15.	Fonon qazı.....	586

Əlavələr 597

<i>Əlavə I.</i>	Statistik fizikada çox rast gəlinən müəyyən inteqrallar.....	597
<i>Əlavə II.</i>	Stirlinq düsturu.....	605
<i>Əlavə III</i>	Puasson paylanmasından Gauss paylanmasının alınması.....	607
<i>Əlavə IV.</i>	Termodinamika və statistik fizikanın əsasını qoyanlar.....	609

Nəşriyyat redaktoru: Məryəm Qədimova
Kompüter dizaynı: Samirə İmaməliyeva
Kompüter tərtibatı: Ruhiyyə Qasımova

Əsgərov Bəhram Mehrəli oğlu

TERMODİNAMİKA VƏ STATİSTİK FİZİKA

Ali məktəblər üçün dərslik

Çapa verilmişdir 15.08.2005
Format 60x84; 1/16. Həcmi 39,5
Sifariş 30. Tiraj 1000

«Zərdabi LTD» MMC Nəşriyyat Poliqrafiya müəssisəsi
Keşlə qəs. Yuxarı bağ 12. Tel.: 466-93-93