BAKI UNİVERSİTETİNİN XƏBƏRLƏRİ

№2 *Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası* 2007

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ПРИБЛИЖЕНИИ ДЕБАЯ

Б.М.АСКЕРОВ, М.М.МАХМУДОВ, С.Р.ФИГАРОВА
Бакинский Государственный Университет
Баку, AZ 1148, ул. З.Халилова 23
e-mail: askerov@bsu.az

В настоящей работе в общем виде теоретически определены термодинамические коэффициенты твердых тел в рамках модели Дебая. Получены аналитические выражения для температурной зависимости всех термических коэффициентов. Показано, что температурная зависимость этих коэффициентов в основном определяется двумя параметрами: температурой Дебая и параметром Грюнейзена. Полученные температурные зависимости в предельных случаях низких и высоких температур совпадает с известными результатами в литературе.

Как известно, термодинамическими коэффициентами являются величины, характеризующие изменения одного макроскопического параметра (S - энтропия, V - объем, P - давление, T - температура) при изменении другого параметра при постоянстве третьего и измеряющиеся на опыте. Эти коэффициенты определяются следующим образом:

Изохорическая и изобарическая теплоемкость

$$C_V = T(\partial S/\partial T)_V; \quad C_P = T(\partial S/\partial T)_P. \tag{1}$$

Изобарический коэффициент теплового расширения

$$\alpha_P = 1/V\,(\partial V/\partial T)_P. \tag{2}$$

Изохорический термический коэффициент давления

$$\beta_V = 1/P\,(\partial P/\partial T)_V. \tag{3}$$

Изотермический и адиабатический коэффициент сжатия

$$\gamma_T = -1/V\,(\partial V/\partial P)_T, \qquad \gamma_S = -1/V\,(\partial V/\partial P)_S. \tag{4}$$

$$\alpha_S = -1/T\,(\partial T/\partial V)_S, \qquad \beta_S = 1/T\,(\partial T/\partial P)_S, \tag{5}$$

есть коэффициенты, характеризующие относительные изменения температуры при изменении объема или давления в адиабатических условиях [1].

В работе [1] получены общие термодинамические соотношения между вышеперечисленными коэффициентами

$$\frac{\alpha_P}{\beta_V\gamma_T} = P\,, \quad \frac{C_P\beta_S}{\alpha_P} = V\,, \quad \frac{C_V\alpha_S}{\beta_V} = P\,, \quad \frac{\beta_S}{\alpha_S\gamma_S} = V \tag{6}$$

Как видно из (6) четыре коэффициента ($\alpha_S, \beta_S, \gamma_S, \alpha_P$), можно выразить через остальные коэффициенты ($\beta_V, \gamma_T, C_V, C_P$) и в результате получить:

$$\alpha_P = P\beta_V\gamma_T\,, \quad \beta_S = V\frac{\alpha_P}{C_P}\,, \quad \alpha_S = P\frac{\beta_V}{C_V}\,, \quad \gamma_S = \frac{C_V}{C_P}\gamma_T\,. \tag{7}$$

Последнее соотношение в (7) и разность теплоемкостей приведены также в [2]

$$C_P - C_V = TVP\alpha_P\beta_V\,. \tag{8}$$

Из определения термодинамических коэффициентов (3), (4) и из выражения (8) следует, что для вычисления β_V, γ_T и разности $C_P - C_V$ достаточно знать только термическое уравнение состояния $P = P(V,T)$. Для определения же изохорной теплоемкости $C_V = \left(\partial E/\partial T\right)_V$ необходимо, знать явный вид калорического уравнения состояния, т.е. $E = E(V,T)$.

Используя вышеприведенный метод и зная явный вид уравнения состояния, вычислим термодинамические коэффициенты для твердого тела в приближении Дебая. Из теории твердого тела известно, что для кристалла с простой элементарной ячейкой выражения термического и калорического уравнения состояния, которые справедливы при любой температуре, имеют следующий вид [3]:

$$P(V,T) = \frac{9}{8}\frac{Nk_0\theta}{V}\gamma_G\left[1 + \frac{8}{3}\frac{T}{\theta}D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right], \tag{9}$$

$$E = \frac{9}{8}Nk_0\theta + 3k_0NTD\left(\frac{\theta}{T}\right), \tag{10}$$

где N - число элементарных ячеек, V - объем, $\theta = \hbar\omega_{max}/k_0$ - температура Дебая, $\omega_{\max} = \upsilon_0\left(6\pi^2 N/V\right)^{1/3}$,

$$\gamma_G = -\frac{V}{\theta}\frac{d\theta}{dV}\,, \tag{11}$$

- параметр Грюнейзена [3],

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}\,, \tag{12}$$

- функция Дебая [4].

Используя уравнения состояний (9), (10), а также соотношения (7), (8) для термодинамических коэффициентов твердого тела получим следующие выражения:

$$C_V = 3k_0 N L_V\left(\frac{\theta}{T}\right), \tag{13}$$

$$C_P = 3k_0 N L_P\left(\frac{\theta}{T}\right), \tag{14}$$

$$C_P - C_V = 3k_0 N \gamma_G M_1\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right), \tag{15}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \gamma_G M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right), \tag{16}$$

$$\beta_V = \frac{1}{T}\frac{L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\frac{3}{8}\frac{\theta}{T} + D\left(\frac{\theta}{T}\right)}, \tag{17}$$

$$\gamma_T = \frac{1}{P}\left[\frac{3}{8}\frac{\theta}{T} + D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right]\frac{M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right)}{L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}, \tag{18}$$

$$\alpha_P = \frac{1}{T} M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right), \tag{19}$$

$$\gamma_S = \frac{1}{P}\left[\frac{3}{8}\frac{\theta}{T} + D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right]\frac{M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right)}{L_P\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right)}, \tag{20}$$

$$\beta_S = \frac{\gamma_G}{P}\left[\frac{3}{8}\frac{\theta}{T} + D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right]\frac{M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right)}{L_P\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right)} = \gamma_G \gamma_S, \tag{21}$$

$$\alpha_S = \frac{\gamma_G}{V}. \tag{22}$$

Здесь введены следующие обозначении [5]

$$L_V\left(\frac{\theta}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left[T\, D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right] = 3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx, \tag{23}$$

$$L_P\left(\frac{\theta}{T}\right)=L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)+\gamma_G M_1\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right), \tag{24}$$

$$M_1\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right)=\frac{L_V^2\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\frac{3}{8}\frac{\theta}{T}+D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right](1+\gamma_G)-\gamma_G L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}=\frac{L_V^2\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\frac{3}{8}\frac{\theta}{T}(1+\gamma_G)+\left[D+\gamma_G\theta\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)\right]}, \tag{25}$$

$$M_2\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right)=\frac{L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\frac{3}{8}\frac{\theta}{T}+D\left(\frac{\theta}{T}\right)\right](1+\gamma_G)-\gamma_G L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}=\frac{M_1\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right)}{L_V\left(\frac{\theta}{T}\right)}, \tag{26}$$

где учтено, что производная функции Дебая (12) по T и θ имеет вид

$$\begin{gathered}\frac{\partial}{\partial T}D\left(\frac{\theta}{T}\right)=\frac{3}{T}D\left(\frac{\theta}{T}\right)-\frac{3\theta}{T^2}\left(e^{\theta/T}-1\right)^{-1},\\ \frac{\partial}{\partial\theta}D\left(\frac{\theta}{T}\right)=-\frac{3}{\theta}D\left(\frac{\theta}{T}\right)+\frac{3}{T}\left(e^{\theta/T}-1\right)^{-1}.\end{gathered} \tag{27}$$

Полученные выражения термодинамических коэффициентов справедливы при любых температурах, поэтому для получения аналитического выражения для температурной зависимости проанализируем их в частных случаях – при высоких и низких температурах. Для этого необходима знать асимптотики функции Дебая (12) и функций приведенных выше (23)-(26) в предельных случаях.

Высокие температуры ($T >> \theta$). Так как в данном случае переменное интегрирование $x << 1$, то можно воспользоваться следующими разложениями в ряд:

$$\frac{1}{e^x-1}\approx\frac{1}{x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}+\ldots}\approx\frac{1}{x}\left(1-\frac{x}{2}+\frac{x^2}{12}\right),$$

$$\frac{1}{(e^x-1)^2}\approx\frac{1}{x^2}\left(1-x+\frac{5x^2}{12}\right),$$

$$\frac{e^x}{(e^x-1)^2}\approx\frac{1}{x^2}\left(1-x+\frac{5x^2}{12}\right)\left(1+x+\frac{x^2}{2}\right)\approx\frac{1}{x^2}\left(1-\frac{x^2}{12}\right).$$

Тогда для (12) и (23)-(26) в данном приближении получим

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right)=1-\frac{3}{8}\left(\frac{\theta}{T}\right)+\frac{1}{20}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2, \tag{28}$$

$$L_V(\theta/T) = 1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2, \tag{29}$$

$$L_P\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = 1 + \gamma_G - \frac{1}{20}\left[1 + \gamma_G(3 + \gamma_G)\right]\left(\frac{\theta}{T}\right)^2, \tag{30}$$

$$M_1\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = 1 - \frac{1}{20}(3 + 2\gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2, \tag{31}$$

$$M_2\left(\frac{\theta}{T}, \gamma_G\right) = 1 - \frac{1}{10}(1 + \gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2. \tag{32}$$

Для термодинамических коэффициентов (13)-(22) в данном пределе с учетом (28)-(32) найдем:

$$C_V = 3k_0N\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{33}$$

$$C_P = 3k_0N\left[1 + \gamma_G - \frac{1}{20}\left[1 + \gamma_G(3 + \gamma_G)\right]\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{34}$$

$$C_P - C_V = 3k_0N\gamma_G\left[1 - \frac{1}{20}(3 + 2\gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{35}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = 1 + \gamma_G\left[1 - \frac{1}{10}(1 + \gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{36}$$

$$\beta_V = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{1}{10}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{37}$$

$$\gamma_T = \frac{V}{3Nk_0T\gamma_G}\left[1 - \frac{1}{20}(1 + 2\gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{38}$$

$$\alpha_P = \frac{1}{T}\left[1 - \frac{1}{10}(1 + \gamma_G)\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{39}$$

$$\gamma_S = \frac{V}{3Nk_0T}\frac{1}{\gamma_G(1 + \gamma_G)}\left[1 - \frac{1}{20}\frac{1 + \gamma_G(1 + \gamma_G)}{1 + \gamma_G}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right]. \tag{40}$$

$$\beta_S = \frac{V}{3Nk_0T}\frac{1}{1 + \gamma_G}\left[1 - \frac{1}{20}\frac{1 + \gamma_G(1 + \gamma_G)}{1 + \gamma_G}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{41}$$

Коэффициент α_S в этом пределе имеет такой же вид как (22).

Низкие температуры ($T << \theta$). В этом пределе верхняя граница интеграла $\theta/T \to \infty$. Тогда имеем

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right)=\frac{\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \tag{42}$$

$$L_V(\theta/T)=\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 , \tag{43}$$

$$L_P\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right)=\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\left[1+\frac{32\pi^4}{15}\frac{\gamma_G}{1+\gamma_G}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4\right], \tag{44}$$

$$M_1\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right)=\frac{8}{3(1+\gamma_G)}\left(\frac{4\pi^4}{5}\right)^2\left(\frac{T}{\theta}\right)^7, \tag{45}$$

$$M_2\left(\frac{\theta}{T},\gamma_G\right)=\frac{32\pi^4}{15(1+\gamma_G)}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4, \tag{46}$$

а термодинамические коэффициенты в данном пределе будут иметь вид:

$$C_V=3k_0N\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \tag{47}$$

$$C_P=3k_0N\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\left[1+\frac{32\pi^4}{15}\frac{\gamma_G}{1+\gamma_G}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4\right], \tag{48}$$

$$C_P-C_V=8k_0N\frac{\gamma_G}{1+\gamma_G}\left(\frac{4\pi^4}{5}\right)^2\left(\frac{T}{\theta}\right)^7, \tag{49}$$

$$\frac{C_P}{C_V}=1+\frac{32\pi^4}{15}\frac{\gamma_G}{1+\gamma_G}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4, \tag{50}$$

$$\beta_V=\frac{32\pi^4}{15}\frac{1}{\theta}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \tag{51}$$

$$\gamma_T=\frac{8}{9}\frac{V}{Nk_0\theta}\frac{1}{\gamma_G(1+\gamma_G)}, \tag{52}$$

$$\alpha_P=\frac{32\pi^4}{15(1+\gamma_G)}\frac{1}{\theta}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3, \tag{53}$$

$$\gamma_S=\frac{8}{9}\frac{V}{Nk_0\theta}\frac{1}{\gamma_G(1+\gamma_G)}\left[1-\frac{32\pi^4}{15}\frac{\gamma_G}{1+\gamma_G}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4\right]. \tag{54}$$

$$\beta_S=\frac{8}{9}\frac{V}{Nk_0\theta}\frac{1}{1+\gamma_G}\left[1-\frac{32\pi^4}{15}\frac{\gamma_G}{1+\gamma_G}\left(\frac{T}{\theta}\right)^4\right], \tag{55}$$

В пределе низких температур α_S определяется формулой (22).

Следует отметить, что полученные температурные зависимости для C_v, C_p, C_p-C_v и α_p полностью совпадают с известными результатами работы [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскеров Б.М., Фигарова С.Р., Махмудов М.М. "Вестник БГУ", серия физико-математических наук, №1, с.104-109, 2006.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2002.
3. Əsgərov B.M. Bərk cisimlər nəzəriyyəsi. Bakı Universiteti nəşriyyatı, Bakı, 2001.
4. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973.
5. Askerov B.M., Cankurtaran N.D., Phys.Stat.Sol. (b) **185**, pp.341-348, 1994.

BƏRK CİSİMLƏRİN DEBAY YAXINLAŞMASINDA TERMODİNAMİK ƏMSALLARININ HESABLANMASI

B.M.ƏSGƏROV, M.M.MAHMUDOV, S.R.FİQAROVA

XÜLASƏ

İşdə nəzəri olaraq ümumi şəkildə bərk cisimlərin Debay modeli yaxınlaşmasında termodinamik əmsalları hesablanmışdır. Bütün termik əmsalların temperatur asılılığı üçün analitik ifadələr tapılmışdır. Göstərilmişdir ki, bu ifadələr əsasən iki kəmiyyət – Debay temperaturu və Qryuneyzen parametri ilə təyin olunur. Tapılmış temperatur asılılıqları aşağı və yuxarı temperatur halları üçün araşdırılmışdır.

DETERMINATIONS OF THERMODYNAMICS COEFFICIENTS OF SOLIDS IN APPROACHING OF DEBYE

B.M.ASKEROV, M.M.MAHMUDOV, S.R.FIGAROVA

SUMMARY

In this work in a general view in theory will define the thermodynamics coefficients of solids within the framework of model of Debye. Got analytical expressions for temperature dependence of all of thermal coefficients. It is shown that temperature dependence of these coefficients is mainly determined two parameters: by the temperature of Debye and parameter of Gruneizen. Got temperature dependences in the limit a case of low and high temperatures coincides with the known results in literature.