

УДК: 629.127.005

**МЕНДЕЛЕЕВ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИДА АТОМЛАР
НОЛИНЧИ ТЕБРАНИШЛАРИ ЎРТАЧА КВАДРАТИК АМПЛИТУДАЛАРИНИНГ
ТАРТИБ РАҚАМИГА БОҒЛИҚЛИГИ**

Хидиров Ирисали

физ.-мат. ф.д., профессор

Раҳманов Сайфиддин Жўрабоевич

таянч докторант

Махмудов Шерзод Ахмадович

физ.-мат. ф.н.

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Ядро физикаси институти

Аннотация. Кристалларда атомларнинг иссиқлик тебранишлари назарияси ҳамда кристалларда рентген ва иссиқ нейтронларнинг тарқалиш назариясига асосан, кристалл атоми нолинчи тебранишларининг ($T = 0\text{K}$) ўртача квадратик амплитудаси атом массаси ва улар орасидаги боғланиш кучлари билан аниқланиши кўрсатилди ва кристаллнинг Дебай температураси ва массасининг кўпайтмасига тескари пропорционал эканлиги аниқланди. Ўртача ҳароратларда элементларнинг бошқа физик хусусиятлар каби атомларнинг иссиқлик ($T = 300\text{K}$ да) ва нолинчи ($T = 0\text{K}$ да) тебранишларининг амплитудалари ҳам элементларнинг тартиб сони бўйича бир хил даврий боғлиқликка эга эканлиги аниқланди. Бунга сабаб, атомларнинг ташқи электрон қатламлари тузилиши ҳароратга заиф боғланишида бўлишидир. Натижалар материалшунослик ва технологияда, криоген ҳароратдаги материалларнинг механик ва термофизик хусусиятларини тўғеридан-тўғери ўлчамасдан Дебай температураси орқали баҳолашда ишлатилиши мумкин.

Таянч тушунчалар: мутлақ ноль ҳарорат, ўртача квадрат амплитудаси, нолинчи тебраниш, Дебай ҳарорати, Дебай функцияси, элементларнинг даврий тизими, элементларнинг тартиб сони.

**ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЙ АМПЛИТУДЫ НУЛЕВОГО
КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ В ЭЛЕМЕНТАХ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
МЕНДЕЛЕЕВА ОТ ПОРЯДКОВОГО НОМЕРА**

Хидиров Ирисали

д.физ.-мат.н., профессор

Раҳманов Сайфиддин Джурабоевич

базовый докторант

Махмудов Шерзод Ахмадович

к.физ.-мат.н.

Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан

Аннотация. На основе положений теории тепловых колебаний атомов в кристаллах и теории рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами показано, что среднеквадратичная амплитуда нулевого колебания атома в решетке при $T=0\text{K}$ определяется массой атома и силой межатомной взаимосвязи. Она обратно пропорциональна произведению массы и температуры Дебая кристалла. Установлено, что амплитуды тепловых (при $T=300\text{K}$) и нулевых (при $T=0\text{K}$) колебаний атома в элементах, как и другие физические свойства, при умеренных температурах имеют одинаковую периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Это обусловлено весьма слабой зависимостью конфигурации внешних электронных оболочек атомов от температуры. Результаты могут быть использованы в материаловедении и технологии для оценки прочностных и теплофизических характери-

стик материалов при криогенных температурах через температуру Дебая, не прибегая к измерению их непосредственно при температуре абсолютного нуля.

Ключевые слова: температура абсолютного нуля, среднеквадратичная амплитуда, нулевое колебание, температура Дебая, функция Дебая, периодическая система элементов, порядковый номер элемента.

DEPENDENCE OF THE MEAN SQUARE AMPLITUDE OF ZERO VIBRATION OF ATOMS IN THE ELEMENTS OF THE PERIODIC SYSTEM OF MENDELEEV ON THE ORDER NUMBER

Khidirov Irisali

Doctor in Physical and Mathematical Sciences, Professor

Rakhmanov Sayfiddin Dzhuraboevich

PhD student

Makhmudov Sherzod Akhmadovich

PhD in Physical and Mathematical Sciences

Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Annotation. According to the theory of thermal vibrations of atoms in crystals and the theory of scattering of X-rays and thermal neutrons by real crystals, the root-mean-square amplitude of the zero vibration of an atom in a lattice at $T = 0$ K is determined by the mass of the atom and the strength of the interatomic relationship. It is inversely proportional to the product of the mass and temperature of the Debye crystal. It was found that the amplitudes of thermal (at $T = 300$ K) and zero (at $T = 0$ K) atomic vibrations in elements, like other physical properties, at moderate temperatures have the same periodic dependence on the number of elements. This is due to the weak dependence of the configuration of the external electronic shells of atoms on the temperature. The results can be used in materials science and technology to assess the strength and thermo physical characteristics of materials at cryogenic temperatures through the Debye temperature, without measuring them directly at an absolute zero temperature.

Key words: absolute zero temperature, root-mean-square amplitude, zero oscillation, Debye temperature, Debye function, periodic system of elements, element serial number.

Введение

Известно, что атомы в кристалле совершают непрерывное тепловое колебание около идеального равновесного положения в узлах кристаллической решетки. При комнатной температуре амплитуда этих колебаний в среднем составляет 5-7% от периода кристаллической решетки. С увеличением температуры кристалла увеличиваются и эти величины, и при определенных температурах доходят до таких величин, что наблюдается процесс плавления. При понижении температуры амплитуда тепловых колебаний атомов уменьшается. Кажется, что при температуре абсолютного нуля ($T=0$ К) тепловые колебания атомов около точки равновесия должны прекратиться, и амплитуда тепловых колебаний должна равняться нулю. Однако многочисленные фак-

ты указывают на то, что колебания атомов в кристалле при $T=0$ К не прекращаются [1]. Выходит так, что эти колебания не имеют отношения к температуре. Поэтому эти колебания называются нулевыми колебаниями.

Относительно новое сообщение [1] дает повод для более конкретного обсуждения вопроса о нулевом колебании. Нулевое колебание не несет и не передает энергию. Оно является неупругим колебанием и определяется квантовой природой атомов, объясняемой принципом неопределенности квантовой физики, согласно которой $\Delta x \times \Delta p_x \geq \hbar$. Из этого соотношения вытекает, что точное определение координаты колеблющегося атома в пространстве как $x=0$ вызывает большую неопределенность в его импульсе и, соответственно,

в его кинетической энергии. Также покоящийся атом с $\Delta p_x=0$ приводит к бесконечному росту его координаты. Следовательно, энергия нулевых колебаний представляет собой минимальное значение энергии и координаты, которые может иметь атом. Таким образом, атомы в кристалле при температуре $T=0$ К колеблются с нулевой частотой, соответствующей нулевой энергии [2]. Тем не менее, поскольку нулевые колебания совершаются в определенной среде с определенными силовыми характеристиками, то энергия и, соответственно, амплитуда нулевого колебания должны быть различны для различных твердых тел и должны зависеть от энергетических характеристик и массы атомов в решетке.

Цель настоящей работы – найти связь между среднеквадратичной амплитудой нулевого колебания атома и силовыми характеристиками кристаллической решетки элементов Периодической системы Менделеева, определяемыми их порядковыми номерами (массой и внешней электронной конфигурацией).

В настоящее время теория и техника дифракции рентгеновских и тепловых нейтронов в кристалле настолько развита, что теоретически показана и экспериментально подтверждена следующая связь между амплитудой теплового колебания атома, приводящей к ослаблению интенсивностей рентгенодифракционных и нейтронодифракционных максимумов и температурой Дебая [3, 4]:

$$\theta = \frac{9\hbar^2}{k \cdot m \cdot \overline{u^2}} \cdot \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right), \quad (1)$$

где: $\overline{u^2}$ – среднеквадратичная амплитуда теплового колебания атомов в кристалле, θ – температура Дебая, $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, m – масса атома в кристалле, $x = \theta/T$ – отношение температуры Дебая к температуре измерения T (в К), слагаемое $1/4$ обусловлено за счет колебаний атомов при абсолютном нуле температуры, $\Phi(x)$ – протабулированная функция Дебая, которая определяется следующим образом:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}, \quad (2)$$

где $\xi = \frac{h\omega}{kT}$, ω – частота колебаний.

Вычислим $\Phi(x)$ функцию при температуре абсолютного нуля: $T=0$ К. При $T=0$ К интеграл в выражении (2) имеет следующий вид:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1}, \quad (3)$$

Если учесть, что, согласно работе [5], интеграл $\int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{\pi^2}{6}$, то из выражения (3) при условии $T=0$ получим следующее равенство:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^\infty \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{T}{\theta} \times \frac{\pi}{6} = 0 \quad (4)$$

Согласно равенству (4) и выражению (1), при условии $T=0$ К и при отсутствии фазовых превращений в кристалле при температурах $T < \theta$, для температуры Дебая получим следующее выражение:

$$\theta(T=0K) = \theta_0 = \frac{9\hbar^2}{k \cdot m \cdot \overline{u^2}} \cdot \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right)_{T=0} = \frac{9\hbar^2}{k \cdot m \cdot \overline{u_0^2}} \cdot \frac{1}{4} = \frac{9\hbar^2}{4k \cdot m \cdot \overline{u_0^2}}, \quad (5)$$

где θ_0 и $\overline{u_0^2}$ – температура Дебая и среднеквадратичная амплитуда (среднеквадратичное смещение) нулевого колебания атома в кристалле при температуре $T=0$ К, соответственно.

Из выражения (5) видно, что при температуре $T=0$ К температура Дебая будет определяться среднеквадратичным смещением $\overline{u_0^2}$ (квадратом среднеквадратичной амплитуды нулевых колебаний) атома и массой атома.

Это означает, что при температуре $T=0$ К температура Дебая θ от функции Дебая $\Phi(x)$, то есть от фононного спектра кристалла, не зависит, а зависит только от массы атома и от среднеквадратичной амплитуды нулевого колебания атома (от энергии нулевых колебаний), что является вполне логичным.

Из формулы (5) вытекает, что:

$$\overline{u_0^2} = \frac{9\hbar^2}{4k \cdot m \cdot \theta_0}. \quad (6)$$

Для вычисления по формуле (6) удобно выразить массу m через атомный вес A : $m = A \times 1,6737 \times 10^{-27}$ кг, где $1,6737 \times 10^{-27}$ кг – средняя масса протона и нейтрона.

В работе [6] на основе анализа последних литературных данных [1, 2, 7-10] и основных положений теорий рассеяния рентгеновских лучей [3] и тепловых нейтронов [4] показано, что температура Дебая при низких температурах непостоянна, и между температурами Дебая при умеренных θ и криогенных температурах θ_0 имеется следующая связь:

$$\theta_0 = \frac{2}{3} \times \theta. \quad (7)$$

Отметим, что такое приближение верно только в том случае, если нет фазовых переходов ниже температуры Дебая $T < \theta$.

Учитывая выражение (7), формулу (6) можно написать в следующем виде:

$$\overline{u_0^2} = \frac{27\hbar^2}{8k \cdot m \cdot \theta}. \quad (8)$$

Таким образом, среднеквадратичную амплитуду нулевого колебания атома в кристалле можно оценить через температуру Дебая θ_D , которую можно определить легко на обычных экспериментальных условиях.

Как известно, все свойства элементов Периодической системы Менделеева имеют периодическую зависимость от атомного номера, то есть от внешней электронной конфигурации [11-14]. Представляет интерес установить зависимость $\overline{u_0^2}$ от атомного номера элементов Периодической системы Менделеева. Прежде чем приступить к этой процедуре, имеет смысл установить зависимость среднеквадратичной амплитуды атомов в элементах Периодической системы Менделеева при комнатной температуре для сравнения со среднеквадратичной амплитудой атомов в элементах при $T=0$ К. Для расчета амплитуды тепловых колебаний при комнатной температуре и при температуре $T=0$ К в основном использовали данные [11], которые являются весьма близкими данным, приведенным в [13, 14]. Отсутствующие в [11] данные брали из [13, 14] (табл.). Различие в значениях температуры Дебая для каждого элемента в этих работах в большинстве случаев лежит в пределах от 0,6 до 6 %, для некоторых элементов не превышают 11 %. При выборе данных по температуре Дебая θ использовали правило нелинейного плавного уменьшения температуры Дебая элементов в группах с увеличением атомного номера Z [13]. Интересно, что это правило выполняется без исключения для всех элементов в каждой группе независимо от различия в их кристаллической структуре. Например, элементы III b группы таблицы Менделеева – В, Al, Ga, Tl – имеют кубическую, ромбическую, тетрагональную и гексагональную кристаллическую структуру, соответственно [14].

Температура Дебая элементов таблицы Менделеева (в К)

Группы																		
№	I a	II a	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a			I b	II b	III b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII b
I	H																	He
II	Li 366											Be 106 0	B 115 0	C 187 3	N	O	F	Ne 75
III	Na 164											Mg 386	Al 428	Si 645	P	S 180	Cl	Ar 82
IV	K 96	Ca 230	Sc 231	Ti 410	V 339	Cr 357	Mn 450	Fe 478	Co 454	Ni 450	Cu 345	Zn 313	Ga 333	Ge 406	As 285	Se 89	Br	Kr 72
V	Rb 55	Sr 129	Y 235	Zr 300	Nb 276	Mo 380	Tc	Ru 580	Rh 450	Pd 264	Ag 225	Cd 190	In 109	Sn 170	Sb 193	Te 129	I	Xe
VI	Cs 39	Ba 96	La 135	Hf 178	Ta 240	W 380	Re 415	Os 500	Ir 425	Pt 210	Au 162	Hg 357	Tl 79.6	Pb 92	Bi 117	Po	At	Rn
VII	Fr	Ra	Ac															

Источник: [11, 13, 14].

Тем не менее, для этой группы тоже наблюдается нелинейное плавное уменьшение температуры Дебая [13]. Это свидетельствует о том, что в энергиях связи в элементах доминирующую роль играет внешняя электронная конфигурация, которая определяется порядковым номером элементов. Среднеквадратичную амплитуду колебания атомов рассчитывали при комнатной температуре ($T=300$ К) по формуле (1), а при температуре $T=80$ К по формуле (8), построили соответствующие графики, которые представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, среднеквадратичная амплитуда тепловых и нулевых колебаний атомов в элементах имеет периодическую зависимость от порядкового номера элементов в Периодической системе Менделеева. Следовательно, среднеквадратичная амплитуда нулевых колебаний также как и амплитуда тепловых колебаний определяется внешней электронной конфигурацией элементов. Обращает внимание, что среднеквадратичная амплитуда нулевого колебания сильно занижена по сравнению со среднеквадратичной амплитудой тепловых колебаний при комнат-

ной температуре для тех элементов, у которых наибольшая амплитуда тепловых колебаний, соответственно, наименьшая температура Дебая (например, у Ne, Ar, K, Cs и др. подобных элементов). Наоборот, у тех элементов, у которых низкое значение среднеквадратичного смещения теплового колебания, соответственно, высокое значение температуры Дебая (например, у C, Si, Ru и др. подобных элементов) наблюдается небольшое снижение при температуре $T=0$.

Такая тенденция обусловлена тем, что первые из них имеют низкое значение температуры Дебая, а вторые имеют высокое значение температуры Дебая (табл.). В элементах с высокой температурой Дебая мало возбужденных колебаний при комнатной температуре, в отличие от элементов с низкой температурой Дебая. Как известно [2], только при температуре Дебая возбуждается весь спектр тепловых колебаний атомов в кристалле. Чем ближе температура кристалла к температуре Дебая, тем больше число возбужденных колебаний, соответственно, тем больше внутренняя энергия кристалла, определяющая значения амплитуды тепловых колебаний.

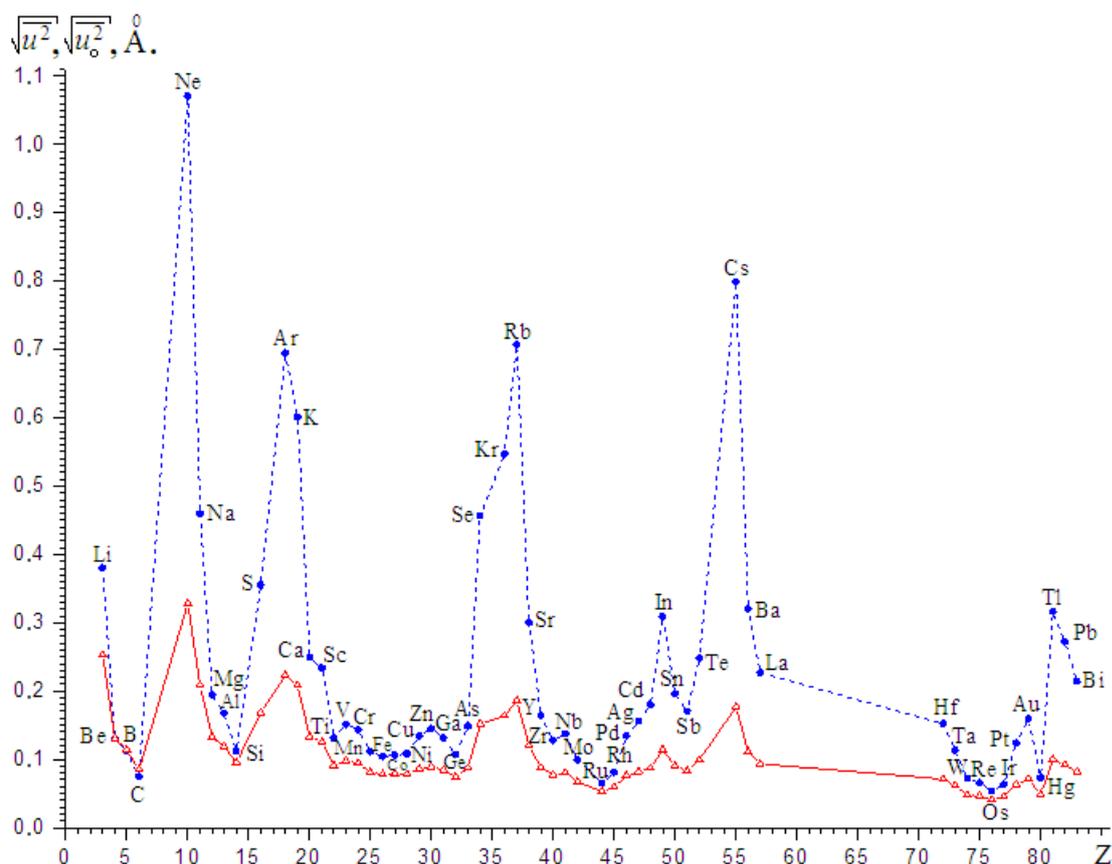


Рис. Зависимость среднеквадратичной амплитуды тепловых ($T=300$ К, синяя линия) и нулевых колебаний ($T=0$ К, красная линия) атомов в элементах Периодической системы Менделеева от порядкового номера

Выводы

Найдена связь между среднеквадратичной амплитудой нулевого колебания атомов (при $T=0$ К) в кристалле и температурой Дебая при умеренной температуре. Эта связь позволяет оценить и прогнозировать свойства материалов при криогенной температуре через температуру Дебая, не прибегая к трудоёмкому непосредственному измерению их при температуре абсолютного нуля. Среднеквадратичная амплитуда нулевого колебания атомов обратно пропорционально произведению массы атома и температуры Дебая.

Установлено, что среднеквадратичная амплитуда тепловых (при $T=300$ К) и нулевых (при $T=0$ К) колебаний атомов в элементах имеет периодическую зависимость от порядкового номера элементов в Периодической системе Менделеева, как и другие физические свойства при умеренных температурах. Это свидетельствует о том, что нулевое колебание, обусловленное принципом неопределённости квантовой механики, вызываемое нетепловы-

ми колебаниями, имеет значение, зависящее от силовых характеристик кристалла, а именно, от конфигурации внешних электронов и массы.

Обнаружено, что амплитуды тепловых ($T=300$ К) и нулевых ($T=0$ К) колебаний атомов в элементах имеют одинаковую периодическую зависимость от порядкового номера элементов. Идентичная периодичность изменения динамической характеристики кристаллической решетки элементов в зависимости от атомного номера при высокой ($T=300$ К) и низкой температуре ($T=0$ К) обусловлена независимостью конфигурации внешних электронных оболочек от температуры до температуры плавления. Они отличаются только в величинах из-за зависимости амплитуды тепловых колебаний атомов от температуры.

Показано, что в элементах с высоким значением температуры Дебая значение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов при комнатной температуре несильно

отличается от значения амплитуды нулевых колебаний атомов (при $T=0$ К). Это объясняется малым числом возбужденных колебаний в этих кристаллах при комнатной температуре и соответствующим низким

значением внутренней энергии кристалла, так как комнатная температура гораздо ниже, чем температура Дебая, при которой возбуждается весь спектр тепловых колебаний атомов в кристалле.

Работа выполнена по гранту Агентства по координации и развитию науки и технологий Республики Узбекистан № ОТ-Ф2-22.

Источники и литература

1. Ципенюк Ю.М. Нулевая энергия и нулевые колебания: как они обнаруживаются экспериментально // УФН. – Москва, Россия, 2012. – Т. 182. – № 8. – С. 855 – 867.
2. Гуртов В.А., Осауленко Р.Н. Физика твердого тела для инженеров. – М.: Техносфера, 2012. – 260 с.
3. Иверенова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. – М.: МГУ, 1978. – 279 с.
4. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. – М.: Наука. – 1967. – 336 с.
5. Градштейн И.С., Рыжык И.М. Таблица интегралов. 7-изд. – Санкт-Петербург: БНВ, 2011. – 1230 с.
6. Khidirov I., Rakhmanov S., Fazilov M. Debye temperature in crystals at temperature $T=0$ K // *Journal Ceramic Sciences and Engineering*. USA. – 2018. – v.-1.- № 2.- pp. 1-3, DOI: <http://dx.doi.org/10.24294/cse.v1i2>.
7. Хидиров И., Паршиев А.С. Раздельное определение амплитуды тепловых колебаний и статического смещения атомов в карбиде титана методом дифракции нейтронов // Кристаллография. – Москва, Россия, 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 504-508.
8. Гусев А.И. Упругие и тепловые свойства твердых растворов $Zr_2Nb_{1-z}Cu_Ny$ // Физика твердого тела. – Санкт-Петербург, Россия, 2013. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1451-1454.
9. Моисеев Н.И., Попов П.А., Рейтеров В.М. и др. Теплоемкость и термодинамические функции гетервалентного твердого раствора $Ba_{0.70}La_{0.30}Fe_{2.30}$ // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, Россия. – 2010. – Т. 2. – № 3. – С. 243-246.
10. Алджанов М.А., Султанов Г.Д., Керимов Э.М. и др. Теплоемкость монокристаллов галлия // Тр. Меж. конф. "Fizika-2005". – Баку, Азербайджан. – 2005. – № 101. – С. 388-390.
11. Свойства элементов. Справочник. Под. ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
12. Цапков В.И., Анушин В.О. Среднеквадратичная амплитуда атомных колебаний в металлах // Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т. 25. – № 1. – С. 200-200.
13. Быстрова Т.Г., Федоров Ф.И. Зависимость температуры Дебая от атомного номера // ДАН СССР. – Москва, Россия. – 1974. – Т. 215. – № 6. – С. 1333-1336.
14. Kittel Ch. *Introduction to solid state physics*. – 8-th edition. – New York: Publ. Jhon Wiley, 2005. – 704 p.

Рецензент:

Джуманов С., д.физ.-мат.н., профессор Института ядерной физики АН РУз