

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

სადოქტორო საგანმანათლებლო პროგრამა:
ფიზიკა

რომანი აბრამიშვილი

**მაგნიტური მოვლენები ნანოსითხეებში. სამატომიანი მოლეკულის ბრუნვითი
იზომერიზაცია.**

**ფიზიკის დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი
დისერტაცია**

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: არჩილ უგულავა
თსუ ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა
ფაკულტეტის სრული პროფესორი

თბილისი
2021 წელი

Ivane Javakhishvili Tbilisi state University
Faculty of Exact and Natural Sciences

Doctoral Program:
Physics

Romani Abramishvili

**Magnetic Phenomena in Nanofluids. Rotational Isomerization of a Three-atom
Molecule.**

The thesis work is performed to obtain a PhD academic degree in Physics

Scientific Supervisor: Archil Ugulava
Full Professor of TSU Faculty of
Exact and Natural Sciences

Tbilisi
2021 Year

აბსტრაქტი

ზოგიერთი ნანონაწილაკის მაგნიტური ანიზოტროპიის შინაგანი ენერგია იმდენად დიდია, რომ ოთახის ტემპერატურაზეც კი ჭარბობს სითბურ ენერგიას. ცნობილია, რომ მაგნიტური ნანოსითხის ნაწილაკების მაგნიტური ანიზოტროპიის ღერძები, მაგნიტური ველის არარსებობის შემთხვევაში ორიენტირებულნი არიან შემთხვევითი მიმართულებით. საკმარისად ძლიერი მაგნიტური ველის პირობებში ეს ღერძები პოლარიზდებიან მაგნიტური ველის გასწვრივ და წარმოიქმნება ე.წ. მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობა. ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ იმ შემთხვევაში, როდესაც ანიზოტროპიის ენერგია აღემატება სითბურ ენერგიას, პოლარიზებული ნაწილაკების ქვესისტემის დამაგნიტების მრუდს აქვს სპეციფიური ფორმა, რომელიც ჰიპერბოლური ტანგენსის ფორმის მსგავსია. მაგნიტური ნანოსითხების არსებული მოდელის მიხედვით, იგი შედგება ორი კომპონენტისაგან (ქვესისტემისგან) ნაწილაკების ცვლადი რაოდენობით: ქვესისტემისაგან, რომელშიც ნაწილაკებს აქვთ შემთხვევით ორიენტირებული ღერძები და ნაწილაკების ქვესისტემისაგან პოლარიზებული ღერძებით. მაგნიტური ველის მნიშვნელობის ცვლილება იწვევს ქვესისტემებში ნაწილაკების რაოდენობის ცვლილებას, რასაც მოჰყვება სრული დამაგნიტების ცვლილება მთელს მაგნიტურ ნანოსითხეში. მაგნიტური ველის მოცემული მნიშვნელობისათვის, მაგნიტური სითხეების დამაგნიტების ინტერპოლაციური ფორმულა განისაზღვრება იმ პირობიდან, რომ ქვესისტემებს აქვთ ტოლი ქიმიური პოტენციალი. ნაჩვენებია, რომ მაგნიტური ნანოსითხის ორკომპონენტიანი მოდელის საფუძველზე მიღებული დამაგნიტების მრუდი მდებარეობს ლანუევენისა და ჰიპერბოლური ტანგენსის მრუდებს შორის და ანიზოტროპიის ზრდასთან ერთად თანდათანობით იღებს ჰიპერბოლური ტანგენსის ფორმას. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ ძლიერი მაგნიტური ანიზოტროპიის პირობებში ნანონაწილაკების დამაგნიტების ნაჯერი მდგომარეობა ყალიბდება გაცილებით

ადრე, ვიდრე ლანუევენის თეორიის მიხედვით. ეს მნიშვნელოვნად ზრდის კიურის მუდმივას.

ნანონანილაკთა მაგნიტური ანიზოტროპიის ენერგია შეიძლება წარმოვიდგინოთ ორი პოტენციური ორმოს სახით, რომლებიც ერთმანეთის მიმართ სიმეტრიულად არიან განლაგებული. მაგნიტური ველის არარსებობის პირობებში ნანილაკები თანაბრადაა განაწილებული ამ ორმოებში და აქვთ ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულება. ფხვნილოვანი ნიმუშების შემთხვევაში, ბლოკირების ტემპერატურის ზემოთ, სხვადასხვა ორმოს ნანილაკებს შორის შეიძლება მოხდეს ბარიერსზედა გადასვლები და შეიძლება წარმოიქმნას სუპერპარამაგნეტიკური მდგომარეობა, ხოლო ამ ტემპერატურაზე დაბლა ნანილაკები „ბლოკირებული არიან“ ორმოებში და შენარჩუნებულია ნანილაკების თანაბარი განაწილება მათში. მაგნიტურ ველში პოტენციური ორმოების კონტურები კარგავენ სიმეტრიულობას - იცვლება როგორც ბარიერის მდებარეობა, ისე ორმოების ძირის ურთიერთმდებარეობა. ბარიერის მარჯვნივ წანაცვლებისას, მარცხენა ორმოში, სადაც ველის არარსებობის დროს ჩვეულებრივ ხვდებიან ველის გასწვრივ ორიენტირებული ნანილაკები, ჩნდება რაღაც არე საწინააღმდეგოდ ორიენტირებული ნანილაკებისთვისაც, რომელიც ივსება ამავე ორმოში მყოფი ნანილაკებით. შედეგად მაგნიტური ველის ჩართვა იწვევს მარცხენა ორმოს წვლილის შემცირებას საერთო დამაგნიტებულობაში და არა მის გაზრდას, როგორც ეს ჩვეულებრივ ხდება. მარჯვენა ორმო (რომელშიც ველის არარსებობის პირობებში ხვდებიან ველის საწინააღმდეგოდ ორიენტირებული ნანილაკები) შევიწროვდება (შეიკუმშება) და, ამიტომ ნანილაკები პერიფერიული უბნებიდან გადაადგილდებიან მარჯვენა ორმოს ცენტრისაკენ. ეს პროცესი იწვევს მარჯვენა ორმოს ნანილაკების უარყოფითი დამაგნიტების გაზრდას. როგორც ჩანს, ნანილაკების „ბლოკირებას“ პოტენციურ ორმოებში შეუძლია არსებითად შეცვალოს დამაგნიტების პროცესი. სისტემის საშუალო დამაგნიტება არის ორივე ორმოში მყოფი ნანილაკების დამაგნიტებათა ჯამი. ფხვნილოვანი ნიმუშების დამაგნიტების პროცესის შესწავლამ აჩვენა, რომ ბლოკირების ტემპერატურის ქვევით ხდება კიურის კოეფიციენტის

0.66-ჯერ შემცირება იმ ჩვეულებრივ მნიშვნელობასთან შედარებით, რომელიც მიიღება ლანჟევენის თეორიით, ხოლო სუპერპარამაგნიტურ მდგომარეობაში გადასვლისას ბლოკირების ტემპერატურის ზევით, ხდება მისი გაზრდა თითქმის სამჯერ.

წრფივი სამატომიანი მოლეკულის ბრუნვითი იზომერიზაციის პროცესი აღინერება პოტენციალით, რომელსაც გააჩნია ბარიერით გაყოფილი სხვადასხვა სიღრმის ორი მინიმუმი. შესაბამისი კვანტურ-მექანიკური განტოლება მოცემულია სახით, რომელიც წარმოადგენს ჰილის განტოლების კერძო შემთხვევას. ჰილ-შრედინგერის განტოლების ანალიზი ტარდება ჯგუფთა თეორიის ზოგადი მეთოდების გამოყენებით. ნაჩვენებია, რომ ჰილ-შრედინგერის განტოლებას აქვს კლენის ოთხთა ჯგუფის სიმეტრია, რომელიც თავის მხრივ შედგება სამი ინვარიანტული ქვეჯგუფისაგან. ამ ქვეჯგუფების არსებობა იძლევა ენერგეტიკული სპექტრის სურათის შეიქმნის საშუალებას, რომელიც დამოკიდებულია პარამეტრებზე და გააჩნია მრავალი შერწყმისა და განშტოების წერტილები. ნაჩვენებია, რომ ჰილ-შრედინგერის განტოლების პარამეტრებზე დამოკიდებული ენერგეტიკული სპექტრი, ისევე როგორც მათიე-მახასიათებლები, შეიცავს განშტოებების წერტილებს გამყოფი ხაზის ორივე მხარეს - მისგან მარჯვნივ და მარცხნივ, მაგრამ მათგან განსხვავებით ჰილ-შრედინგერის განტოლების სპექტრში ეს წერტილები უფრო მეტად არიან წინაცვლებული და ეს წინაცვლება მით უფრო დიდია, რაც უფრო ნაკლებია ორმოს სიღრმე. ჰილ-შრედინგერის განტოლების ასიმპტოტური ტალღური ფუნქციები პოტენციალის მინიმუმთან ახლოს მყოფ ენერჯის მნიშვნელობებისათვის შეიცავს ორ იზოლირებულ მკვეთარ პიკს, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ შესაძლებელია ორი მდგრადი იზომერის არსებობა. ენერჯის უფრო დიდი მნიშვნელობებისათვის პოტენციალის მაქსიმუმის მახლობლად ამ ტალღური ფუნქციების პიკების სიმაღლე მცირდება, ხოლო მათ შორის ჩნდება ქაოსური რხევები. სწორედ ასეთი ტალღური ფუნქციების ფორმა შეესაბამება იზომერიზაციის პროცესს.

ABSTRACT

The internal energy of the magnetic anisotropy of some nanoparticles is so great that even at room temperature it exceeds heat energy. It is known that the magnetic anisotropy axes of magnetic nanoparticles are oriented in a random direction in the absence of a magnetic field. Under the conditions of a sufficiently strong magnetic field, these axes are polarized along the magnetic field and are formed by the so-called condition of mechanical anisotropy.

The paper shows that when the anisotropic energy exceeds the thermal energy, the magnetization curve of the polarized particle subsystem has a specific shape that is similar to the shape of a hyperbolic tangent. According to the existing model of magnetic nanofluids, it consists of two components (subsystems) with a variable number of particles: from a subsystem in which particles have randomly oriented axes and from a subsystem of particles with polarized axes. A change in the magnitude of the magnetic field causes a change in the number of particles in the subsystems, followed by a change in the total magnetization throughout the magnetic nanofluid. For a given value of a magnetic field, the interpolation formula for the magnetization of magnetic fluids is determined by the condition that the subsystems have equal chemical potential. It is shown that the magnetization curve based on the two-component model of magnetic nanofluid is located between the Langeven and hyperbolic tangent curves and gradually takes the form of hyperbolic tangent with increasing anisotropy. It is also shown that under the conditions of strong magnetic anisotropy, the saturated state of nanoparticle magnetization is formed much earlier than according to Langeven theory. This significantly increases the Curie constant. The magnetic anisotropy energy of nanoparticles can be represented as two potential pits that are symmetrically positioned relative to each other. In the absence of a magnetic field, the particles are evenly distributed in these holes and have opposite directions. In the case of powder samples, above the blocking temperature, cross-barrier

transitions may occur between the particles in the various pits, resulting in a superparamagnetic state, whereas below this temperature the particles are "blocked" in the pits and the particles are evenly distributed. The contours of potential holes in the magnetic field lose symmetry - both the location of the barrier and the position of the bottom of the holes change. When shifting the threshold to the right, in the left pit, where in the absence of the field are usually found particles oriented along the field, there appears some area for the opposite-oriented particles, which is filled with particles in the same pit. As a result, the inclusion of a magnetic field leads to a decrease in the contribution of the left pit to the total magnetization and not to an increase, as is usually the case. The right pit (in which, in the absence of a field, anti-field-oriented particles meet) is narrowed (compressed) and, therefore, the particles move from the peripheral areas to the center of the right pit. This process leads to an increase in the negative magnetization of the right pit particles. It seems that the "blocking" of particles in potential pits can substantially alter the magnetization process. The average magnetization of a system is the sum of the magnetizations of the particles in both holes.

The study of the magnetization process of the powder samples showed that below the blocking temperature the Curie coefficient decreases 0.66 times compared to the normal value obtained by Langeven theory, and when switching to the superparamagnetic state above the blocking temperature it increases almost three times.

The process of rotational isomerization of a linear triatomic molecule is described by a potential having two minimums of different depths divided by a threshold. The corresponding quantum-mechanical equation is given as a private case of the Hill equation. The analysis of the Hill-Schredinger equation is carried out using general methods of group theory. It is shown that the Hill-Schredinger equation has the symmetry of Klein's group of four, which in turn consists of three invariant subgroups. The existence of these subgroups allows to create an image of the energy spectrum, which depends on the parameters and has multiple merging and branching

points. It is shown that the energy spectrum depending on the parameters of the Hill-Schredinger equation, as well as their characteristics, contains points of branching on both sides of the dividing line - to the right and left of it, but unlike them in the spectrum of the Hill-Schredinger equation these points are more shifted. The greater the displacement, the smaller the depth of the pit. The asymptotic wave functions of the Hill-Schredinger equation contains two isolated sharp peaks for energy values close to the potential minimum, indicating the existence of two stable isomers. For larger energy values near the potential maximum, the peak heights of these wave functions decrease, and chaotic oscillations occur between them. It is the form of such wave functions that corresponds to the isomerization process.

სარჩევი

შესავალი.....	1
თავი I. სამ ატომიანი მოლეკულის ბრუნვითი იზომერიზაცია	
1.1 შესავალი	11
1.2. ბრუნვითი იზომერების პოტენციალი ორი მინიმუმით	13
1.3. კლასიკური განხილვა. ფაზური პორტრეტი	16
1.4. კვანტური თეორია. შრედინგერ-ჰილის განტოლება	20
1.5. ჰილი – შრედინგერის განტოლების სიმეტრიის თვისება.....	24
1.6. ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრალური თერმების სურათის აგება.....	26
1.7.ჰილი-შრედინგერის საკუთარი ფუნქციების და საკუთარი მნიშვნელობების ასიმეტრიული ხასიათი ($q_1, q_2 \rightarrow \infty$) და იზომერიზაციის პროცესი.....	38
1.8. დასკვნა.....	48
თავი II. სამატომიანი მოლეკულის ენერჯის ქაოსური დონეები	
2.1. ანოტაცია	50
2.2. შესავალი.....	50
2.3. კვანტური განხილვა. მათიე-ჰილი - შრედინგერის განტოლება.....	52
2.4. ენერგეტიკული სპექტრის რაოდენობრივი შეფასება.....	55
2.5. დასკვნა.....	57
თავი III. ნანონანლაკის დამაგნიტების პროცესის მახასიათებლები ბლოკირების ტემპერატურაზე დაბალ ტემპერატურებზე	

3.1. შესავალი.....	58
3.2. მექანიკური ანიზოტროპია.....	61
3.3. ნანონაწილაკის ენერჯის მახასიათებლები მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში.....	64
3.4. სისტემის მაგნიტო თერმოდინამიკური მახასიათებლები ბლოკირების ტემპერატურაზე დაბალ მდგომარეობაში.....	67
3.5. დასკვნა.....	71
თავი IV. მაგნიტური ნანოსითხეების დამაგნიტების ინტერპოლაციური ფორმულა.	
4.1. შესავალი	72
4.2. მაკროსკოპული სისტემის საშუალო დამაგნიტების გამოთვლა შემთხვევით ორიენტირებული ანიზოტროპიის ღერძების შემთხვევაში.....	74
4.3. ნანონაწილაკთა სისტემის დამაგნიტება მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში.....	77
4.4. მაგნიტური ნანოსითხეების ორკომპონენტიანი მოდელი.....	79
4.5. კურის კანონი მაგნიტური ნანოსითხეებისათვის.....	83
4.6. დასკვნა.....	84
ბიბლიოგრაფია.....	85
სადისერტაციო ნაშრომის ფარგლებში გამოქვეყნებული ნაშრომების სია	88

შესავალი

მაგნიტური თვისებების მიხედვით ნებისმიერ ერთფაზიან სითხეს გააჩნია ღია ან პარამაგნეტიკი, შესაბამისად, მისი მაგნიტური მგრძნობელობა არის ძალიან პატარა. მაგალითად, თხევადი უანგბადის მოცულობითი მგრძნობელობა, ანომალურად ძლიერი პარამაგნეტიკისა, $90^{\circ}K$ ტემპერატურაზე არის სულ რაღაც $3 \cdot 10^{-4}$. მაგნიტური მგრძნობელობა ასევე სულ მცირე ერთი რიგით კიდევ უფრო დაბალია პარამაგნეტიკური მარილების კონცენტრირებულ ხსნარებში და არაერთ თავისუფალ რადიკალში. რაც შეეხება ფერომაგნეტიკებს, როგორც ვიცით, თხევად ფაზაში ისინი არ არსებობენ, უფრო სწორად, მათი ამ მდგომარეობაში არსებობის პრინციპული საკითხი ჯერ არ არის მოგვარებული. ამავე დროს ძლიერი მაგნიტური თვისებების მქონე სითხის მიღება ესაძლებელია ჩვეულებრივ სითხეში ფერომაგნიტური ნაწილაკების კოლოიდური დისპერსიით. ასეთი ორფაზიანი სისტემა ძალიან მგრძნობიარეა მაგნიტური ველის მიმართ და მრავალი თვალსაზრისით „იქცევა“, როგორც ჰომოგენური, ერთგვაროვანი სითხე.

მაგნიტური სითხეების სისტემური შესწავლა დაიწყო გასული საუკუნის 70-იან წლებში როზენცვიგის კლევითი ჯგუფის მიერ. არც თუ ისე წარმატებული ტერმინი „ფეროსითხეები“, რომელიც შემდგომ უკვე დამკვიდრდა სამეცნიერო ლიტერატურაში, შემოთავაზებულ იქნა მათ მიერ ერთ-ერთ პირველ შრომაში მაგნიტური სუსპენზიების ჰიდროდინამიკის შესახებ - „ფეროჰიდროდინამიკა“ (პ. როზენცვიგი 10974 წ.) ფეროფლუიდები განსხვავდებიან დაუმუშავებელი, ჩვეულებრივი სუსპენზიებისგან სულ მცირე სამი რიგით. შენონილი ნაწილაკების ზომა გამოყენებულ ფერომაგნეტიკება დამოკიდებული და მერყეობს 30-დან 150-მდე ფარგლებში. ნაწილაკების მცირე ზომა აღებულია კოაგულაციის თავიდან არიდების მიზნით და მაგნიტური კოლოიდების მაღალი

სტაბილურობის უზრუნველსაყოფად. ისინი პრაქტიკულად არ „ბერდება“ და არ იშლება, მაგნიტურ ველში რჩება თხევად მდგომარეობაში და ველის მოხსნის შემდეგ მთლიანად აღიდგენს თვისებებს.

დღესდღეობით ექსპერიმენტულად და თეორიულად მიღებული მონაცემები საშუალებას გვაძლევს შევიქმნათ მეტ-ნაკლებად სრულყოფილი წარმოდგენა მაგნიტური სითხეების ფიზიკური თვისებების შესახებ.

მაგნიტური სუსპენზიების სტატისტიკური თვისებები

კოლოიდური სისტემები. თავად კოლოიდური სუსპენზიების არსებობა მიუთითებს იმაზე, რომ სითხეში შენონილი მყარი ნაწილაკები არ იშლება სიმძიმის ძალის გამო. ამისათვის კი საჭიროა, რომ ნაწილაკის ბროუნის (სითხური) მოძრაობის სიჩქარე არ იყოს ნაკლები ნაწილაკების ფსკერზე ვარდნის (ჩაძირვის) სიჩქარეზე, რომელიც განისაზღვრება სტოქსის ფორმულით. აქედან გამომდინარეობს შენონილი ნაწილაკის ზომის ზედა ზღვარი:

$$d \lesssim \left(\frac{\eta^2 kT}{\rho_s (\Delta\rho)^2 g^2} \right)^{1/7} \quad (1)$$

სადაც: $\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$ - მყარი და თხევადი ფაზების სიმკვრივეების სხვაობაა. სითხის η $d_m \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ სმ ოთახის ტემპერატურებზე. პრაქტიკულად სტაბილურ კოლოიდურებში ნაწილაკის ზომა მერყეობს 10^{-7} -დან 10^{-4} სმ-ს ფარგლებში.

თერმოდინამიკური წონასწორობის მდგომარეობაში ნაწილაკების განაწილება სიმაღლის მიხედვით ემორჩილება ბარომეტრულ კანონს:

$$n(z) = \exp\left[-\frac{(\Delta\rho)Vgz}{kT}\right] \quad (2)$$

(V - ნანილაკის მოცულობა). შესაბამისად, თავი რომ ავარიდოთ გრავიტაციული წარმოშობის კონცენტრაციის გრადიენტს, კონცენტრანტის სიმაღლე h - უნდა იყოს საკმარისად მცირე:

$$h < \frac{kT}{(\Delta\rho)Vg}. \quad (3)$$

$\Delta\rho = 10 \frac{\text{გ}}{\text{სმ}^3}$, $T = 300 \text{ K}^0$ და $d = 200 \text{ \AA}$ ამ მნიშვნელობებისათვის $h < 1 \text{ სმ} - \text{მე}$.

ამასთან, აღსანიშნავია, რომ კოლოიდური ნანილაკების წონასწორული განაწილების დამყარებისთვის საჭირო დრო t' , ძალიან დიდია და თავდაპირველი ერთგვაროვანი სისტემა რჩება ერთგვაროვან მდგომარეობაში დიდი დროის $t < t'$ განმავლობაში. რაც შეეხება ამ სიდიდეს: $t' = \frac{h^2}{D}$, სადაც $D \sim \frac{kT}{\eta d}$ შენონილი ნანილაკების დიფუზიის კოეფიციენტი. $h \sim 1 \text{ სმ}$, $d \sim 10^{-6} \text{ სმ}$ და $\eta \sim \frac{10^{-2} \text{ გ}}{\text{სმ} \cdot \text{მე}}$, ერთგვაროვნება ნარჩუნდება რამოდენიმე კვირის განმავლობაში.

თუ ჩვეულებრივ სუსპენზიებში ნანილაკების კონცენტრაციის გრადიენტი განპირობებულია მხოლოდ არქიმედეს ძალებით, მაგნიტურ სუსპენზიებში, რომლებიც მოთავსებულია არაერთგვაროვან მაგნიტურ ველში, მ მიზიდულობის ველის ანალოგიური ველის როლს თამაშობს მაგნიტური ველის გრადიენტი. არაერთგვაროვან ველში m მაგნიტური მომენტის მქონე ნანილაკზე მოქმედებს ძალა: $(m\nabla)H$. ამ ძალის სიდიდის შეფასებისას უნდა გავითვალისწინოთ, რომ ნანილაკის იმ ზომებისათვის, ($d \sim 100 \text{ \AA}$) რომლებიც გამოიყენება სტაბილურ მაგნიტურ კოლოიდებში, თითოეული შენონილი ნანილაკი წარმოადგენს ცალკეულ მაგნიტურ დომეინს. კრიტიკული ზომების გამოთვლისას, რომელთა დაბლა ნანილაკი უკვე ხდება აბსოლიტურად ერთდომეინური, დ-ს მნიშვნელობა მერყეობს რამოდენიმე ასეული ანგსტრემიდან (330 და 760 \AA შესაბამისად რკინისა და ნიკელის შემთხვევაში) რამდენიმე ათასეულ

ანგსტრემამდე, ნივთიერებებისათვის, რომელთაც აქვთ ძლიერი მაგნიტური ანიზოტროპია. ერთგვაროვნად დამაგნიტებელი (ერთდომენიანი) ნაწილაკის მაგნიტური მომენტი უდრის: $m = M_s V$, სადაც M_s - არის ნივთიერებს ნაწილაკების დამაგნიტებულობა. ამრიგად, მაგნიტური ძალის შეფარდება $M_s V |\nabla H|$ აქიმედეს ძალასთან $(\Delta\rho) V g$ არ არის დამოკიდებული ნაწილაკის ზომამზე. $|\nabla H| > (\Delta\rho) g / M_s$ პირობის შესრულებისას მაგნიტური ძალა გადააჭარბებს გრავიტაციულს. ამ შემთხვევაში, (1) და (3) ფორმულებში, რომლებიც განსაზღვრავენ ნაწილაკების და კონტეინერის მაქსიმალურად დასაშვებ ზომებს, $\Delta\rho g$ უნდა შევცვალოთ $M_s |\nabla H|$ -თი.

მაგნიტური კოლოიდების დამზადება და მდგრადობა (სტაბილურობა).

კოლოიდური ფერომაგნეტიკები სტაბილიზირებული უნდა იყოს, რათა გამოირიქხოს შესაძლო კოაგულაცია. სტაბილიზაცია მიიღწევა დისპერსიული ნაწილაკების ზედაპირზე ადსორბციით, იონებით რომლებიც წარმოქმნიან ორმაგ იონურ შრეებს ან ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების დახმარებით (საპონი, სპირტი, ცხიმოვანი მჟავები). ამ ნივთიერებების მოლეკულები ქმნიან ადსორფციურ ფენებს პოლარული ჯგუფების განსაზღვრული ორიენტაციით. ეს იწვევს პოტენციური ბარიერის გაჩენას, რომელიც ხელს უშლის კოაგულაციას: შენონილ სითხეში შერწყმისათვის ნაწილაკმა აუცილებელია შეასრულოს მუშაობა მოლეკულური შეჭიდულობის ძალების დასაძლევად სითხის მოლეკულებსა და ადსორფციურ ფენებს შორის. ცხიმოვანი მჟავების პოტენციური ბარიერის სიგანე დაახლოებით 20 Å-ია.

კოლოიდურ მაგნეტიკები მზადდება Fe_3O_4 -ის ნაწილაკების ქიმიური დეჰიდრირებით რკინის ორ და სამვალენტიანი მარილის ხსნარიდან, ხსნარზე ჭარბი ტუტის მოქმედებით. მიღებული დანალექი ირეცხება და შემდეგ იხსნება კოლოიდურ მდგომარეობამდე სუსტი მარილმჟავას ხსნარში ან ოლეინის მჟავას ხსნარის არაპოლარულ სითხეში.

მახასიათებელი დროების შკალა

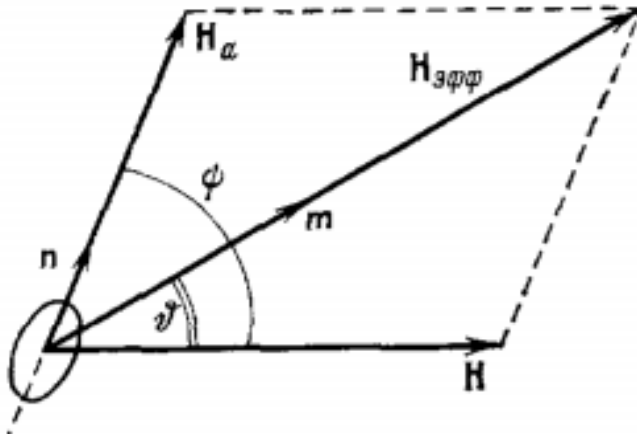
დამაგნიტების რელაქსაციის მექანიზმი. აქამდე სუსპენზიის სუპერპარამაგნიტიზმზე საუბრისას ჩვენ მხედველობაში გვქონდა მათი მხოლოდ მაგნიტოსტატიკური თვისებები - დამაგნიტება ემორჩილება ლანჟუვენის კანონს, ხოლო დამაგნიტების პროცესის კინეტიკური საკითხი გვერდზე რჩება.

რა არის დამახასიათებელი დროები, რომლებიც განსაზღვრავს ცალკეული ფერომაგნიტური ნაწილაკების ქცევას მაგნიტურ ველში? ამ კითხვაზე პასუხის გასაცემად განვიხილოთ ერთლერძიანი მაგნიტური კრისტალის სფერული ერთდომენიანი ნაწილაკების სუსპენზიის უმარტივესი მოდელი. ჩავთვალოთ, რომ პირველი ანიზოტროპიის კონსტანტა $K > 0$. ერთეულოვანი ვექტორი n მივმართოთ ერთ-ერთი ნაწილაკის იოლი დამაგნიტების ღერძის გასწვრივ. ნაწილაკის ენერგია გარე ველში H მოცემულია ფორმულით:

$$U = U_0 - mH\cos\theta - KV\cos^2(\psi - \theta) \quad (4)$$

(არჩევს კუთხე მითითებულია ნახ. 1) თუ ნაწილაკს შეზღუდული აქვს ბრუნვის შესაძლებლობა (მაგალითად სუსპენზიის გაყინვით), მაშინ ψ კუთხეს, H -ის მიმართულების გათვალისწინებით, შეუძლია მიიღოს ნებისმიერი მნიშვნელობები, ხოლო θ კუთხე, რომელიც განისაზღვრება ეფექტური ველის მიმართულებით, მიიღება $\frac{\partial U}{\partial \theta} = 0$ განტოლებიდან.

$$mH\sin\theta = KV\sin 2(\psi - \theta) \quad (5)$$



ნახ. 1.

წონასწორობის მდგომარეობაში m და H_{eff} პარალელურია. ჩვეულებრივ, ნაწილაკის მაგნიტური მომენტის წონასწორობის მდგომარეობიდან გადახრას თან ახლავს m ვექტორის პრეცესია H_{eff} ვექტორის მიმართულების გარშემო ლარმორის სიხშირით $\omega_0 = \gamma H_{eff}$. რადიოსიხშირული ველის არარსებობის შემთხვევაში პრეცესიის მიღვევის დროს არის:

$$\tau_0 = (\alpha \gamma H_{eff})^{-1} \quad (6)$$

სადაც α - მიღვევის უგანზომილებო პარამეტრია, რომლის გამოყენებთაც ლანდაუ-ლიფშიცის განტოლება მიიღებს ფორმას:

$$\dot{M} = -\gamma [M, M_{eff}] - \alpha \frac{\gamma}{M} [M, [M, M_{eff}]] \quad (7)$$

ფერომანეტურ რეზონანსზე ჩატარებულ ექსპერიმენტთა უმრავლესობაში $\alpha < 1$. რეზონანსული შთანთქმის ხაზის სიგანით განსაზღვრული α -ს მნიშვნელობა არსებული მონაცემებით შეადგენს დაახლოებით 10^{-2} -ს. α -ს სწორედ ამ მნიშვნელობას მივიღებთ მხედველობაში შემდგომი შეფასებებისას.

ეფექტური ველი H_{eff} მიიღება გარე H ველისა და ანიზოტროპიის ველის $H_a = \frac{2K}{M_s}$

შეკრებით. $H \ll H_a$ პირობის დროს (2.6) ფორმულა მიიღებს სახეს:

$$\tau_0 = \frac{M_s}{2\alpha\gamma K} \quad (8)$$

მეორე მახასიათებელი დრო, რომელიც τ_0 -თან ერთად განსაზღვრავს ნაწილაკის შიგნით რელაქსაციური პროცესების მიმდინარეობის სიჩქარეს, დაკავშირებულია მაგნიტური მომენტის m მიმართულებით სითბურ ფლუქტუაციებთან. რელაქსაციის ეს მექანიზმი დამახასიათებელია სუბლომინური ნაწილაკებისთვის: გარე ველის არ არსებობის შემთხვევაშიც კი შესაძლებელია მათი დამაგნიტების შეცვლა იოლი დამაგნიტების განსხვავებულ მიმართულებებს შორის KV ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვის ხარჯზე. $m = mn$ მდგომარეობიდან $m = -mn$ მდგომარეობაში გადასვლის ალბათობა პროპორციულია $\exp(-\frac{KV}{kT})$, ე.ი. ძლიერად არის დამოკიდებული ნაწილაკის ზომებზე. თავად რელაქსაციის დროისთვის τ_n , მიღებულია ასიმპტოტური ფორმულა:

$$\tau_N = \tau_0 \sigma^{-1/2} e^\sigma \quad (\sigma \equiv \frac{KV}{kT}) \quad (9)$$

სამართლიანია $\sigma \geq 2$ -თვის და τ_0 აღებულია (2.8)-დან. თუ დამაგნიტების გაზომვის პროცესის ხანგრძლივობა t' აკმაყოფილებს $t' > \tau_n$ პირობას, მაშინ ყოველი ნაწილაკი იქცევა, როგორც სუპერპარამაგნეტიკი, რაც თავს იჩენს ნაწილაკთა დამაგნიტებული სისტემის თვისობრივ (ლანჟუვენის) დამოკიდებულებაში ველთან და ტემპერატურასთან.

ერთდომენიანი ნაწილაკების სუსპენზიაში მაგნიტური მომენტების წონასწორული ორიენტაცია ველში ასევე შეიძლება მიღწეულ იქნას თხევადი მატრიცის მიმართ თავად ნაწილაკების ბრუნვით. დამაგნიტების რელაქსაციის ეს მექანიზმი ხასიათდება ბრუნვითი დიფუზიის ბროუნის დროებით:

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT} \quad (10)$$

ასე რომ, სუსპენზიის დამაგნიტების დინამიკა დაკავშირებულია ორ ფლუქტუაციურ მექანიზმთან. ფიზიკურად ისინი განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან: პირველი (ნეელევის) განისაზღვრება ფერომაგნეტიკის თვისებებით, მეორე (ბროუნის) -სითხის სიბლანტით.

ამავე დროს ამ ორ მექანიზმს შორის არსებობს გარკვეული მსგავსება: ნეელის პროცესი შეგვიძლია განვიხილოთ, როგორც მაგნიტური მომენტის ბრუნვითი დიფუზია ნაწილაკთა სხეულთან მიმართებაში, ანუ, როგორც სითხეში ნაწილაკთა ბრაუნის მოძრაობის (ნაწილაკების ბრუნვის) გარკვეული ანალოგი. აქედან ცხადია, საშუალო კვადრატული კუთხური გადახრა m ვექტორისა დროის მიხედვით უნდა უდრიდეს:

$$\langle (\partial\theta)^2 \rangle = 2t(\tau_B^{-1} + \tau_N^{-1}) \quad (11)$$

შესაბამისად ამისა, ყველაზე მნიშვნელოვანი რელაქსაციის მექანიზმი, რომელიც ხასიათდება ბრუნვითი დიფუზიის მცირე დროით. (8) – (10)-ის თანახმად მახასითებელი დროების ტოლობა $\tau_N = \tau_B$ გვაქვს, როდესაც:

$$\sigma^{-3/2} e^\sigma = 6\alpha\gamma\eta M_s^{-1} \quad (12)$$

ეს განტოლება განსაზღვრავს კრიტიკულ ზომას ნაწილაკთა სუპერპარამაგნეტიკური მდგომარეობისთვის, რომლებიც შენონილია η სიბლანტის სითხეში. ვიგულისხმობთ, რომ (12)-ში $\eta = 10^{-2}$, $M_s = 1500$, $\gamma = 1,7 \cdot 10^7$ და $\alpha = 10^{-2}$, მივიღებთ $\sigma_* \approx 4$. რკინის ნაწილაკის კრიტიკული დიამეტრისთვის d_* ($K = 4,8 \cdot 10^5$) და ჰეგსაგონალური კობალტისათვის ($K = 4,5 \cdot 10^6$) მივიღებთ, შესაბამისად, 85 და 40 Å-ს როდესაც $kT = 4 \cdot 10^{-14}$. ნაწილაკების სუსპენზიაში, სადაც სრულდება $d > d_*$ (და შესაბამისად $\tau_N > \tau_B$) მაგნიტური მომენტების ორიენტაციის დამყარებული წონასწორობა უბრუნველყოფილია ძირითადად ნაწილაკების ბრაუნის მოძრაობით, ანუ, დამაგნიტების რელაქსაციის დრო τ სიდიდის მიხედვით არის τ_B -ს ტოლი. იმ შემთხვევაში თუ სრულდება პირობა:

$$\tau_0 \ll \tau_B \ll \tau_N \quad (13)$$

სუსპენზიის დამაგნიტების რელაქსაციურ პროცესში თითოეული მყარი ნაწილაკის შინაგანი მდგომარეობა შეიძლება ჩავთვალოთ წონასწორულად: τ_B დროში მაგნიტური მომენტის პრეცესია ასწრებს მიღევას და ნეელის ფლუქტუაციური მექანიზმი „გაყინულია“.

(2.13) პირობა კარგად სრულდება, როცა $\sigma \gtrsim 2\sigma_*$.

$\sigma < \sigma_*$ პირობის შესრულების დროს წამყვან როლს თამაშობს ნეელევის რელასაციის მექანიზმი, შესაბამისად ამისა $\tau \sim \tau_N$. და ბოლოს, ძლიერ მაგნიტურ ველში, როცა $H \gg H_a$, τ მინიმალურია და უდრის: $\tau_0 = (\alpha\gamma H)^{-1}$.

ნაწილაკის ბრუნვითი მოძრაობა და ანიზოტროპიის რელაქსაცია. მაგნიტურ ველში ნაწილაკზე მოქმედებს ძალის მომენტი $\partial U/\partial \psi$, სადაც U - ალებულია ზემოთ მოცემული ენერჯიის გამოსახულებიდან, ხოლო ხახუნის ძალის მომენტი - $6V\eta\dot{\psi}$. შედეგად მიღებულ მოძრაობის განტოლებას:

$$I_0\ddot{\psi} + 6V\eta\dot{\psi} + KV\sin 2(\psi - \theta) = 0 \quad (14)$$

(I_0 - სფერული ნაწილაკის ინერჯიის მომენტია) უნდა დაემატოს თანაფარდობა, რომელიც დაკავშირებული იქნება ψ და θ კუთხეებთან. ამ უკანასკნელის როლში შეგვიძლია ავიღოთ 2.5 გამოსახულება. თუ უგულებელვყოფთ მაგნიტური მომენტის ვექტორის პრეცესიით გამოწვეულ ნაწილაკის მოძრაობას. ეს უგულებელყოფა გამართლებულია იმით, რომ ლარმორის პრეცესიის პერიოდი ყოველთვის რამდენიმე რიგით უფრო ნაკლებია ნაწილაკის მობრუნების დამახასიათებელ დროზე τ_π .

ანალოგიური მიზეზით მოძრაობის განტოლებაში შეგვიძლია უგულებელვყოთ ინერჯიული წევრი სიბლანტესთან შედარებით, თუ $\tau_\pi \gg \tau_s = I_0/6\eta V$. (14) განტოლების დანარჩენი წევრები აღწერს რელაქსაციის პროცესს, რომლის შედეგადაც ნაწილაკის იოლი დამაგნიტების ღერძები განლაგდება არსებული ველის დაძაბულობის პარალელურად.

ზღვრულ შემთხვევებში ძლიერი ან სუსტი გარე ველებისთვის (ანიზოტროპიის ველთან $H_a = 2K/M_s$ შედარებით) (14) და (5) გამოსახულებებიდან გვაქვს:

$$6V\eta\dot{\psi} = \begin{cases} -KV\sin 2\psi & (H \gg H_a) \\ -mH\sin\psi & (H \ll H_a) \end{cases} \quad (15)$$

აქედან გამომდინარეობს ნაწილაკის მობრუნების მახასიათებელი დროც:

$$\tau_{\pi} = \begin{cases} \frac{6\eta}{M_s H_a} = \frac{3\eta}{K} & (H \gg H_a) \\ \frac{6\eta}{M_s H} & (H \ll H_a) \end{cases} \quad (16)$$

შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მაგნიტური ველი, როგორც მაორიენტირებელი ფაქტორი, თამაშობს ორმაგ როლს: პირველ რიგში, ის ამაგნიტებს სუსპენზიას, სადაც ნაწილაკებს გააჩნიათ ორიენტირებული მაგნიტური მომენტები, და მეორე, იოლო დამაგნიტების ღერძების აგებით მაგნიტური ველი იწვევს ფერო სითხეების მექანიკური თვისებების ანიზოტროპიას. განვმარტოთ უკანასკნელი წინადადება. ნივთიერების v სიჩქარით ჰიდროდინამიკური მოძრაობისას სითხის თითოეული ელემენტი ბრუნავს თავისი ლოკალური კუთხური სიჩქარით $\Omega = rot v/2$. ველის არარსებობის შემთხვევაში სითხეში შენონილი ნაწილაკები ბრუნავს იმავე კუთხური სიჩქარით. მაგნიტური ველის „ჩართვა“ ართულებს ნაწილაკების ბრუნვას სითხის იმ უბნებში, რომლებშიც H და Ω ვექტორები არ არის პარალელური. შენელების ეს ეფექტი, რომელიც გამომწვეულია მაგნიტური ძალების მომენტებით, იწვევს სიბლანტის ტენზორის ანიზოტროპიას. აქ შეგვიძლია პარალელი გავავლოთ პლაზმასთან, სადაც მაგნიტური ველი (დამუხტული ნაწილაკების ციკლოტრონული ბრუნვის გამო) ართულებს პროცესის გავრცელებას განივი მიმართულებით, მაშინ, როცა ველის გასწვრივ ნაწილაკები თავისუფლად მოძრაობენ.

თავი I. სამატომიანი მოლეკულის ბრუნვითი იზომერიზაცია

1.1. შესავალი.

ზოგიერთი შემადგენლობით ერთნაირი მოლეკულა შეიძლება განსხვავდებოდეს სტრუქტურით ან ატომთა განლაგებით. ნივთიერების არსებობის ასეთ ფორმებს ეწოდება იზომერები. განასხვავებენ სტრუქტურულ, ბრუნვით და ოპტიკურ იზომერებს. სტრუქტურულ იზომერებს გააჩნია ქიმიური კავშირების განსხვავებული თანმიმდევრობა. მოლეკულები, რომლებიც შეესაბამება სტრუქტურულ იზომერებს, გამოისახება განსხვავებული სტრუქტურული ფორმულებით. ბრუნვითი იზომერები იქმნება ატომების ან ატომთა ჯგუფების ბრუნვით ქიმიური კავშირების გარშემო და ხასიათდება შიდამოლეკულური ურთიერთქმედების პოტენციალის განსხვავებული მინიმუმებით. ისინი წარმოადგენს ერთი და იმავე მოლეკულის განსხვავებულ მდგომარეობებს. ბრუნვით იზომერებში გამოყოფილი ბარიერი არ აღემატება 24 კკ/მოლ-ს, ხოლო ამ იზომერების სიცოცხლის ხანგრძლივობა ჩვეულებრივ $\sim 10^{-10} - 10^{-13}$ წამია. უფრო მაღალი ენერგეტიკული ბარიერების დროს იზომერების სიცოცხლის ხანგრძლივობა იზრდება და ჩნდება მათი გაყოფის შესაძლებლობა. ოპტიკური იზომერიის მოლეკულები წარმოადგენს ერთმანეთის მიმართ სარკულად სიმეტრიულ მოლეკულებს. ასეთი იზომერი ბრუნავს სინათლის პოლარიზაციის სიბრტყის საწინააღმდეგო მხარეს.

მოცემულ შრომაში წარმოდგენილია ბრუნვითი იზომერიზაციის პროცესის კვანტურ-მექანიკური გამოკვლევა, ბრუნვითი იზომერიზაციის პროცესისთვის შრედინგერის განტოლების ანალიზის საფუძველზე, რომელიც წარიმართა ჯგუფთა თეორიის დახმარებით, შესწავლილია სპექტრული თერმები სისტემის პარამეტრების მნიშვნელობათა ფართო სპექტრში. კონკრეტული ციფრული შეფასებები ხდება ხაზოვანი ე.წ. ელასტიური ლითიუმის ციანიდის მოლეკულებისათვის LiNC.

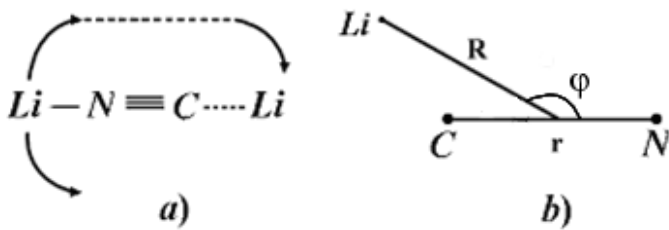
წრფივი სამატომიანი მოლეკულის ბრუნვითი იზომერიზაციის პროცესი აღინერება პოტენციალის საშუალებით, რომელსაც გააჩნია სხვადასხვა სიღრმის ორი მინიმუმი მათ შორის ერთი ბარიერით. შესაბამისი კვანტურ-მექანიკური განტოლება მოცემულია განტოლების სახით, რომელიც წარმოადგენს ჰილის განტოლების კერძო შემთხვევას. ჰილი-შრედინგერის განტოლების ანალიზი ტარდება ჯგუფთა თეორიის ზოგადი მეთოდების დახმარებით. ნაჩვენებია, რომ ჰილი-შრედინგერის განტოლება ატარებს კლეინის მეოთხე ჯგუფის სიმეტრიას, რომელიც, თავის მხრივ, შედგება სამი ინვარიანტული ქვეჯგუფისაგან. ამ ქვეჯგუფების არსებობა შესაძლებელს ხდის შეიქმნას ენერგეტიკული სპექტრის პარამეტრებზე დამოკიდებულების სურათი, რომელსაც გააჩნია შეერთების ბევრი ადგილი და განშტოებები. მიღებულია თავისი პარამეტრებით ორმოცის ასიმპტოტიკა, ჰილი-შრედინგერის განტოლების ამონახსნები. ასიმპტოტური თვისებების კვლევა ნაკარნახვია Li ატომის პოტენციალური ენერჯის პარამეტრების რეალური მნიშვნელობებით ციანიდში.

ნაჩვენებია, რომ ჰილი-შრედინგერის განტოლების პარამეტრებზე დამოკიდებული ენერგეტიკული სპექტრი ისევე, როგორც მათე-მახასიათებლები, შეიცავს განშტოებების წერტილებს გამყოფი ხაზის მარჯვნივ და მარცხნივ. მხოლოდ მათე-მახასიათებლების სურათთან შედარებით ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრში “სწორი” წერტილები დაშორებულია კიდევ უფრო გარკვეულ მანძილზე, რომელიც მით უფრო დიდია, რაც უფრო ნაკლებად ღრმა არის ორმო.

ჰილი-შრედინგერის განტოლების ასიმპტოტური ტალღური ფუნქციები პოტენციალის მინიმუმთან ახლოს მყოფი ენერჯის მნიშვნელობებისათვის შედგება ორი იზოლირებული მკვეთრი პიკისაგან, რომელიც აჩვენებს, რომ შესაძლებელია ორი მდგრადი იზომერის არსებობა. ენერჯის უფრო დიდი მნიშვნელობებისათვის ამ ტალღური ფუნქციების ორი პიკის სიმაღლე მცირდება, ხოლო მათ შორის წარმოიშობა ქაოტური რხევები. სწორედ ამგვარი ტალღური ფუნქციების ფორმა შეესაბამება იზომერიზაციის პროცესს.

2. ბრუნვითი იზომერების პოტენციული ორი მინიმუმით

ლითიუმის ციანიდის მოლეკულა, განსხვავებით სხვა ციანიდის ტუტე მეტალებისაგან, არის ხაზოვანი (წრფივი) მოლეკულა, რომელსაც გააჩნია იზომერიზაციის დაბალი ენერგეტიკული ბარიერი. მოლეკულა შეიცავს მყარ ფრაგმენტს CN, დაკავშირებულს სამმაგი ბმებით და ლითიუმის Li შედარებით მსუბუქ ატომებს, რომელთაც შეუძლიათ შეასრულონ კუთხური რხევა მოლეკულის ღერძებთან მიმართებით. როდესაც რხევის ამპლიტუდა მიაღწევს ზღვრულ მნიშვნელობას, ლითიუმის ატომი შორდება (გადადის აზოტის ატომიდან) აზოტის ატომს და გადადის ნახშირბადის ატომისაკენ.



სურ 1. იზომერიზაციის რეაქცია ლითიუმის ციანიდში. a) ისრებით ნაჩვენებია ლითიუმის ატომის მოძრაობა CN- ის მყარი ფრაგმენტის მიმართულებით b) ლითიუმის ატომის R და φ პოლარული კოორდინატები

მაღალი ენერგიების დროს ის ისევ უბრუნდება აზოტის ატომს და იწყება მონაცვლეობითი გადახტომის (ხტუნვის) პროცესი, ანუ CN-ის ფრაგმენტის გარშემო ლითიუმის ატომის ბრუნვითი მოძრაობა.

როგორც ცნობილია შრომის შედეგებიდან [Esser, Tennyson, Wormer, 1982.

Wormer ,Tennyson, J.Chem 1981], $V(\varphi, R)$ ლითიუმის ატომის პოტენციური ენერგია დამოკიდებულია ორ პარამეტრზე: მანძილზე R ლითიუმის ატომიდან CN მყარი ფრაგმენტის მასათა ცენტრამდე და კუთხეზე φ - ლითიუმის ატომის ორიენტაცია იმავე ფრაგმენტის ღერძების გასწვრივ. თუმცა პოტენციული ენერგიის R -ზე დამოკიდებულება,

რომელიც ცვალებადია მცირე ინტერვალებში და ასახავს მოლეკულის გაჭიმულ და შეკუმშულ მდგომარეობებს, არის გლუვი. ამავე დროს, φ კუთხეზე რთულმა დამოკიდებულებამ, რომელიც შეიცავს ორი განსხვავებული სიღრმის მინიმუმს, შეიძლება მიგვიყვანოს მოძრაობის სრულიად განსხვავებული ტიპების არსებობასთან, განსხვავებული ენერგიების მნიშვნელობებისათვის. ამიტომ, იმისათვის, რომ გამოვავლინოთ სისტემის ენერგეტიკული სპექტრისა და ტალღური ფუნქციის თვისებები, ჩვენ უნდა უგულებელვყოთ პოტენციალური ენერგიის დამოკიდებულება R სიდიდებზე, შევცვალოთ რა ის მისი საშუალო მნიშვნელობით \bar{R} .

ლითიუმის მოძრავი ატომის პოტენციალური ენერგია $V(\varphi, R)$, მყარი CN ფრაგმენტთან მიმართებით შესწავლილია შრომაში [Esser, Tennyson, Wormer, 1982.

Wormer, Tennyson, J.Chem, 1981] (სურ. 2) ,

რიცხვითი მეთოდების დახმარებით მტკიცდება, რომ პოტენციალურ ენერგიას გააჩნია ორი ერთმანეთისგან განსხვავებული მინიმუმი $\varphi=0$ და $\varphi=\pi$ -ს დროს. ენერგეტიკული დაშორება ამ ორ მინიმუმს შორის არის $V(0) - V(\pi) \approx 6.21$ კკალ/მოლ. ხოლო დაშორება მინიმუმიდან მაქსიმუმამდე არის $V_{max} - V_{min} \approx 3.42$ კკალ/მოლი.

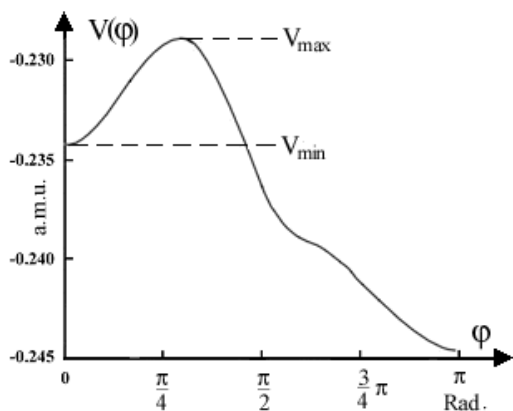
საბოლოო ჯამში, იზომერიზაციის ენერგია $V(\pi)$ -დან V_{max} -მდე იცვლება 9.63 კკალ/მოლ-ით. (სურ. 2)

მოვახდინოთ $V(\varphi)$ -ს აპროქსიმაცია, მარტივად დავრწმუნდებით, რომ იზომერიზაციის პოტენციური ენერგია შეიძლება ჩავწეროთ:

$$V(\varphi) = C + \alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \cos^2 \varphi \quad (1.2.1.)$$

სახით. სადაც $\alpha_1 < 2\alpha_2$. ფაქტობრივად, სადაც პოტენციური ენერგიის მინიმუმის წერტილები არის $\varphi = \pi n$ აქ n მთელი რიცხვია, ხოლო მაქსიმუმის წერტილები არის

$$\varphi_{\pm} = \pm \arccos \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} + 2\pi n$$



სურ. 2. პოტენციური $V(\varphi)$ ენერჯის გრაფიკი, რომელიც მიღებულია რიცხვითი მეთოდებით. აბსცისათა

ლ
 ე შევნიშნოთ, რომ თუ $\alpha_1 \rightarrow 2\alpha_2$, მაშინ $\varphi_+ \rightarrow \varphi_- \rightarrow 2\pi n$. ეს იმას ნიშნავს, რომ მინიმუმები $2\pi n$ წერტილში ქრებიან, ხოლო მათი მიმდებარე მაქსიმუმები ერწყმიან ერთმანეთს. ამიტომ $\alpha_1 < 2\alpha_2$ პირობა წარმოადგენს ორი განსხვავებული სიღრმის ორმოს არსებობის პირობას.

პოტენციური ენერჯის გამოთვლა დავიწყოთ უფრო ღრმა მინიმუმიდან $\Phi[(2n+1)\pi]$, მაშინ $C = \alpha_1 + \alpha_2$, ხოლო α_1 და α_2 -ის რიცხვითი მნიშვნელობების განსაზღვრისათვის მივიღებთ განტოლებას:

$$V(0) = 2\alpha_1, \quad V(\pi) = 0, \quad V_{\max} = V(\varphi_{\pm}) = \frac{(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2}{4\alpha_2} \quad (1.2.2)$$

აქედან, ზემოთ მოყვანილი პოტენციალის რიცხვითი მნიშვნელობების გამოთვლით, კოეფიციენტებისთვის რომლებიც შედიან (1.2.1.) განტოლებაში მივიღებთ შემდეგ რიცხვით მნიშვნელობებს: $\alpha_1 = 3.245$ კკალ/მოლი, $\alpha_2 = 6.243$ კკალ/მოლი.

აპროქსიმირებული პოტენციური ენერჯის $V(\varphi)$ გრაფიკი ნაჩვენებია სურ. 3-ზე. უნდა აღინიშნოს, რომ განსხვავებული სიღრმის მინიმუმების არსებობა დამახასიათებელია

კ

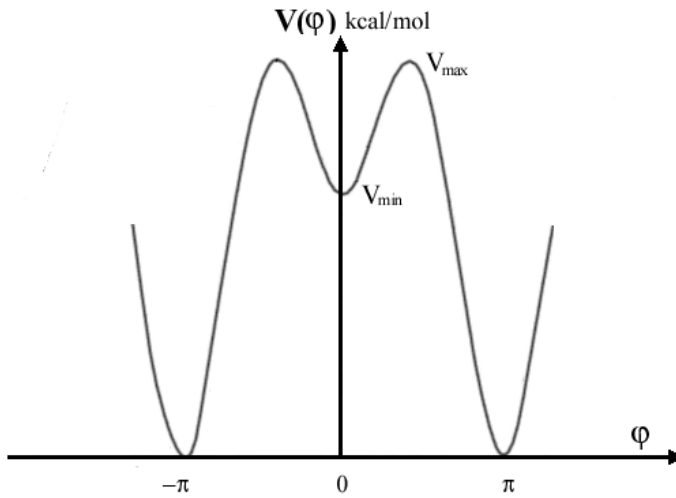
უ

თ

ბ

გ

იზომერიზაციის ისეთი პროცესებისთვის, რომლებშიც მყარი ფრაგმენტი არასიმეტრიულია [Herzberg , 1945].



სურ.3. Li ატომის მოძრაობის პოტენციური ენერგია CN-ის ღერძების გასწვრივ

1.3. კლასიკური განხილვა. ფაზური პორტრეტი.

უკვე არსებული თეორიის საფუძველზე, ჰამილტონის ფუნქციას, რომელიც აღწერს Li-ის ატომის მოძრაობას მყარი CN ფრაგმენტთან მიმართებით, შემდეგი სახე აქვს:

$$H = \frac{I\dot{\varphi}^2}{2} + V(\varphi) \quad (1.3.1.)$$

სადაც $I = m_{Li}\bar{R}^2$ - არის Li -ის ბრუნვის ინერციის მომენტი ღერძებთან მიმართებით. ($m_{Li} = 11.6 \cdot 10^{-27}$ კგ, $\bar{R} = 21.4 \cdot 10^{-11}$ მ, $I = 5.3 \cdot 10^{-46}$ კგ მ²)

პირველ რიგში, განვიხილოთ ეს მოძრაობა კლასიკური მიდგომით. კლასიკურ განხილვას ჩვენ წარვმართავთ E_c ზღვრული ენერგიის მნიშვნელობის განსაზღვრის მიზნით, როდესაც ხდება გადასვლები რხევითი მოძრაობიდან ბრუნვით მოძრაობაში (ან პირიქით). ამისათვის საკმარისია გამოვთვალოთ მოძრაობის პერიოდი T და

განისაზღვროს E_c ენერგიის რომელი მნიშვნელობებისათვის ხდება მოძრაობა არაპერიოდული (პერიოდი მისწრაფვის უსასრულობისკენ). მრუდს ფაზურ სიბრტყეზე $(\dot{\varphi}, \varphi)$ რომელიც შეესაბამება არაპერიოდულ მოძრაობას, როგორც ცნობილია, ჰქვია სეპარატრისები. სიმარტივისათვის ჩვენ შევისწავლით მოძრაობას $E > 2\alpha$ ენერგიების მნიშვნელობებისათვის. როგორც შემდგომში ვნახავთ, ენერგიის ეს მნიშვნელობები იქნება ჩვენთვის საინტერესო რხევისა და ბრუნვის რეჟიმში.

მოძრაობის განტოლების მისაღებად დავწეროთ მოძრაობის ინტეგრალი ენერგიისთვის:

$$\frac{I\dot{\varphi}^2}{2} + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \cos^2 \varphi = E \quad (1.3.2.)$$

მისი დახმარებით შეგვიძლია მივიღოთ ლითიუმის ატომის CN ფრაგმენტის გარშემო ბრუნვის პერიოდი:

$$T_{\pm} = 2\sqrt{\frac{I}{2}} \int_0^{\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{E - U(\varphi)}} = 2\sqrt{\frac{I}{2}} \sum_{\pm} F(\gamma_{\pm}, r) \quad (1.3.3.)$$

სადაც:

$$\gamma_{\pm} = \arcsin \left(\left(1 \pm \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right) \sqrt{\frac{a^2 + 1}{a^2 + \left(1 \pm \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2}} \right); \quad a^2 = \frac{E}{\alpha_2} - \left(1 + \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2; \quad r = \sqrt{\frac{(1-b)(c+1)}{(1-c)(b+1)}};$$

$$b = \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} + \sqrt{\left(1 + \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2 - \frac{E}{\alpha_2}}; \quad c = \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} - \sqrt{\left(1 + \frac{\alpha_1}{2\alpha_2} \right)^2 - \frac{E}{\alpha_2}}. \quad (1.3.4.)$$

აქ $F(\alpha, k) = \int_0^\alpha \frac{dx}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 x}}$ პირველი რიგის ელიფსური ფუნქციაა.

ზედა ზღვარში, როცა:

$$E \rightarrow +E_c = \frac{(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2}{4\alpha_2} \quad (1.3.5.)$$

მაშინ $a \rightarrow 0$, $\gamma_\pm \rightarrow \frac{\pi}{2}$, $r \rightarrow 1$, ხოლო მოძრაობის პერიოდი:

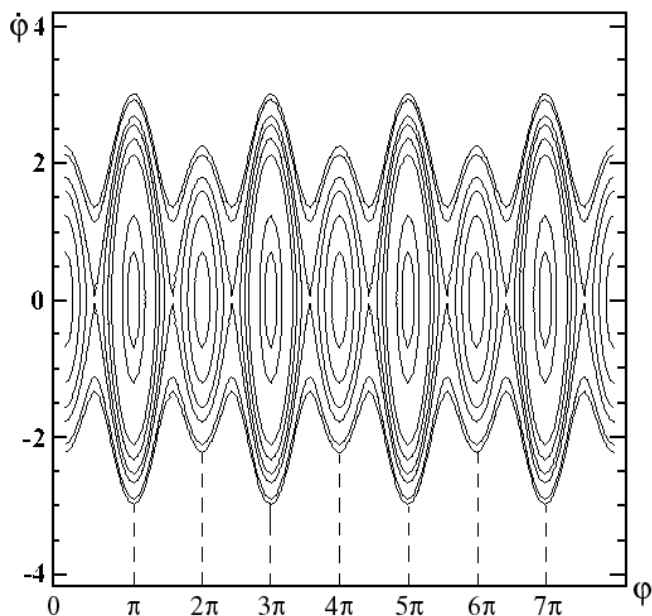
$$T_+ \rightarrow +T_c = 4\sqrt{\frac{I}{2\alpha_2}} F\left(\frac{\pi}{2}, r \rightarrow 1\right) = 4\sqrt{\frac{I}{2\alpha_2}} \ln \frac{4}{\sqrt{1-r^2}} \rightarrow \infty$$

შესაბამისად, ზღვარში, როცა $E \rightarrow +E_c$, ბრუნვის პერიოდი ლოგარითმულად მიიწრაფვის უსასრულობისაკენ. ანალოგიურად შეგვიძლია გამოვთვალოთ რხევითი მოძრაობის პერიოდი T_- . ამ გამოთვლების შედეგებზე აქ არ დავკონკრეტდებით. უბრალოდ აღნიშნავთ, რომ T_- ქვედა ზღვარში ($E \rightarrow -E_c$) ასევე შორდება ლოგარითმულად $T_- \rightarrow -T_c \rightarrow \infty$. როგორც მოსალოდნელი იყო, (1.3.5.)-დან მიღებული E_c სიდიდის სეპარატრისები ემთხვევა (1.2.2.)-ში მიღებული პოტენციალური ენერჯის მაქსიმუმის V_{\max} სიდიდეს. (იხ. ასევე სურ. 2.)

ჩვენს ამოცანაში $V(\varphi)$, პოტენციალური ენერჯის პარამეტრების რიცხვითი მნიშვნელობების გამოყენებით, სეპარატრისების ენერჯისათვის მივიღებთ: $E_c \approx 7.3 \cdot 10^{-20} J$.

ამრიგად, ლითიუმის ატომმა შეიძლება შეასრულოს ორი სხვადასხვა რხევითი მოძრაობა განსხვავებულ ორმოებში, როცა $E < \frac{(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2}{4\alpha_2}$ და ბრუნვითი მოძრაობა, როცა

$$E > \frac{(\alpha_1 + 2\alpha_2)^2}{4\alpha_2}.$$



სურ. 4. ფაზური პორტრეტი, რომელიც აღწერს ლითიუმის ატომის მოძრაობას CN ღერძების გასწვრივ, რომელიც აგებულია მოძრაობის ინტეგრალის დახმარებით (4)

მოძრაობის ინტეგრალის (1.3.2.) დახმარებით შეგვიძლია ავაგოთ ფაზური პორტრეტი (ϕ, φ) სიბრტყეში. როგორც სურ. 4-დან ჩანს, ფაზური პორტრეტი შედგება ჩაკეტილი (ელიფსური) ტრაექტორიებისაგან, რომელიც შეესაბამება რხევით პროცესებს და ტალღური ტრაექტორიებისაგან, რომლებიც აღწერს ბრუნვით მოძრაობას. ელიფსური ტრაექტორიის ორი განსხვავებული ზომა φ ღერძის გასწვრივ მონაცვლეობისას განპირობებულია პოტენციალური ენერჯიის ორი განსხვავებული მინიმუმის არსებობით. ელიფსური ფორმის ფაზური ტრაექტორიები შეესაბამება ლითიუმის ატომის რხევას ორ ახლოს მყოფ განსხვავებული წონასწორობის მდგომარეობებს შორის, რომელიც მდებარეობს ღერძების გასწვრის CN მყარი ფრაგმენტის ბოლოებში. ამავე სურათზე შეიმჩნევა განსაკუთრებული უნაგირა წერტილები, რომლებიც მოთავსებულია $\varphi_k = k\pi + \frac{\pi}{2}$ წერტილებში და სეპარატრისა, რომელსაც გააჩნია ორი განსხვავებული სიმალლის მაქსიმუმი $2k\pi$ და $(2k+1)\pi$ წერტილებში, რომელიც შეესაბამება პოტენციალური ენერჯიის

ორ განსხვავებულ მინიმუმს. არაჩაკეტილი ტრაექტორიები ფაზურ სიბრტყეზე გამოსახვენ იზომერიზაციის პროცესს და ლითიუმის ატომის მოძრაობას ჩონჩხის გარშემო.

1.4. კვანტური თეორია. შრედინგერ-ჰილის განტოლება.

მყარი CN ფრაგმენტის მიმართულებით Li ატომის მოძრაობის აღმწერ ჰამილტონის ოპერატორს აქვს შემდეგი სახე:

სადაც: $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ - არის განზოგადებული იმპულსის ოპერატორი. მაშინ შრედინგერის განტოლებას ეწება სახე:

$$-E_r \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \cos^2 \varphi) \psi = E \psi \quad (1.4.2.)$$

სადაც $E_r = \frac{\hbar^2}{2I}$ - მინიმალური თავისუფალი როტაციის ენერჯიაა, E - სისტემის ენერჯიაა, ლითიუმის ატომისათვის ციანიდში $E_r \approx 10^{-23}$ ჯ. შევცვალოთ $\varphi \rightarrow 2\theta$, განარმოება ტარდება ჩვეულებრივ მათეის განტოლების ანალიზის საფუძველზე [4,5] და ჩავსვათ უგანზომილებო სიდიდეები:

$$U(\theta) = \frac{V(\theta)}{E_r}, \quad \varepsilon = 4 \left(\frac{E}{E_r} - \frac{q_1}{2} - q_2 \right), \quad \varepsilon_r \equiv \frac{E}{E_r}, \quad nq_1 \equiv \frac{2\alpha_1}{E_r}, \quad q_2 \equiv \frac{\alpha_2}{E_r}. \quad (1.4.3.)$$

მაშინ მარტივი გარდაქმნებით (1.4.2.) და (1.4.3.) განტოლებებიდან მივიღებთ:

$$\frac{d^2 \psi(q_1, q_2; \theta)}{d\theta^2} + [\varepsilon(q_1, q_2) - 2\lambda U(q_1, q_2; \theta)] \psi(q_1, q_2; \theta) = 0 \quad (1.4.4.)$$

სადაც:

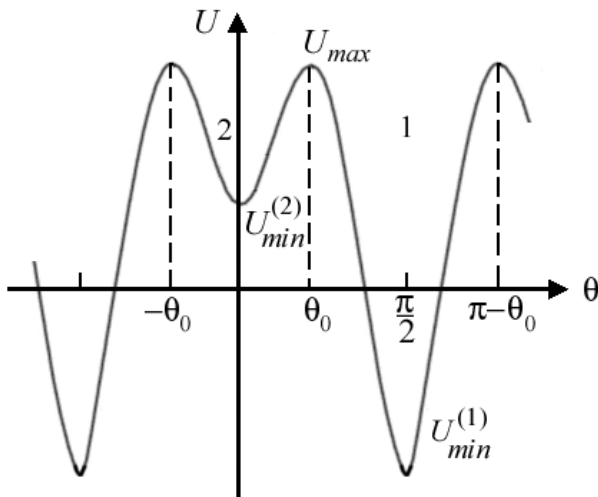
$$U(\theta) = q_1 \cos 2\theta - q_2 \cos 4\theta \quad (1.4.5.)$$

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე α_1 და α_2 -ის რიცხვითი მნიშვნელობებისათვის (5) -დან გამომდინარე მივიღებთ:

$q_1 = 4500$ და $q_2 = 4300$.

(1.4.4.) განტოლება თავისთავად წარმოადგენს ჰილის განტოლების კერძო სახეს [McLachlan, 1947], როდესაც მასში შემავალ პოტენციური ენერგია შედგება მხოლოდ ფურიე-მწკრივის მეორე და მეოთხე ჰარმონიკებისგან. ჩვენ მას შემდგომში ვუწოდებთ ჰილი-შრედინგერის განტოლებას. ამ განტოლებაში ჩასმულია დამხმარე პარამეტრი λ . λ -ს ცვლილებით შეგვიძლია შევცვალოთ პოტენციალის ზომები ისე, რომ ამით არ შეიცვალოს მისი ფორმა. ცნობილი მათე-მახასიათებლების ანალიზის საფუძველზე [Bateman, Erdelyi, 1955. Abramovits, 1964], ჩვენ გამოვიკვლევთ ჰილი-შრედინგერის განტოლების (1.4.4.) სპექტრალური თერმების დამოკიდებულებას λ პარამეტრზე. აქედან მივიღებთ საწყისი (1.5.1.) განტოლების ენერგეტიკულ სპექტრს, როდესაც $\lambda = 1$. არაა რთული შევამჩნიოთ, რომ (1.4.5.) პერიოდულ პოტენციალს $0 \leq \theta < \pi$ შუალედში აქვს ექსტრემუმის წერტილები: 0 ; $\pi/2$ და θ_0 სადაც θ_0 განისაზღვრება შემდეგი $\cos 2\theta = q_1/4q_2$ ტოლობიდან. გამოვთვლით მეორე წარმოებულებს ამ წერტილებში $U''(0) = -4(q_1 - 4q_2) > 0$, $U''(\pi/2) = 4(q_1 + 4q_2) > 0$ და $U''(\theta_0) = (q_1^2 - 16q_2^2)/q_2 < 0$. შესაბამისად, ექსტრემუმის 0 და $\pi/2$ წერტილები შეესაბამება $U(\theta)$ პოტენციალის მინიმუმს, ხოლო θ_0 - მაქსიმუმს.

$U(\theta)$ პოტენციალური ენერგიის ფორმა წარმოდგენილია ნახ. 5-ზე.



ნახ. 5. (7) უგანზომილებო პოტენციური ენერჯის ფორმა

ო
მ
შ
ე
მ
თ
ხ
ვ
ე
ფ
ს
ც

ჩვენ დავკმაყოფილდებით მხოლოდ ლუნი და კენტი ამონახსნებით ჰილი-შრედინგერის (1.4.4.) განტოლების ამონახსნებისა θ -სთან მიმართებით. Ψ_n საკუთარი ფუნქცია შეგვიძლია ჩავწეროთ ლუნი $Ce_n(q_1, q_2; \theta; \lambda)$ და კენტი $Se_n(q_1, q_2; \theta; \lambda)$ ფუნქციების შაშუალებით. შესაბამისი საკუთარი მნიშვნელობები $A_n(q_1, q_2; \lambda)$ და $B_n(q_1, q_2; \lambda)$. სიმარტივისთვის ქვემოთ გამოვტოვებთ არგუმენტებს და ჩავწეროთ პირდაპირ $Ce_n(\theta)$, $Se_n(\theta)$, A_n , B_n . Ψ_n ფუნქცია არის შტურმ-ლიუვილის პრობლემის საკუთარი ფუნქცია და

(6) განტოლების სასაზღვრო პირობა ჩაინერება ასე:

$$\psi(0) = \psi(\pi) = 0 \quad Se_n(\theta), \text{-სთვის}$$

$$\frac{d\psi}{d\theta}(0) = \frac{d\psi}{d\theta}(\pi) = 0 \quad Ce_n(\theta) \text{-სთვის} \quad (1.4.6.)$$

შტურმ-ლიუვილის ზოგადი თეორიის მიხედვით ნებისმიერი $n = 1, 2, \dots$ არსებობს კენტი საკუთარი ფუნქცია $Se_n(\theta)$ ხოლო თითოეული $n = 0, 1, 2, \dots$ ლუნი საკუთარი ფუნქცია

E

$Ce_n(\theta)$. ამ ფუნქციის განმარტებისათვის უნდა დავამატოთ უგანზომილებო კონსტანტის არჩევა, რათა შესრულდეს შემდეგი პირობები:

$$Ce_n(0) > 0, \quad \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} Ce_n^2(\theta) d\theta = 1,$$

$$\frac{dSe_n}{d\theta}(0) > 0, \quad \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} Se_n^2(\theta) d\theta = 1 \quad (1.4.7.)$$

თუ $\psi(\theta) \equiv G(\theta)$ ნიშნავს ან $Ce_n(\theta)$ -ს ან $Se_n(\theta)$ -ს მაშინ $G(\theta)$ და $G(\pi - \theta)$ აკმაყოფილებს იმავე (1.4.4.) განტოლებას და იმავე სასაზღვრო (1.4.6.) პირობებს. ამიტომ ეს ფუნქციები ერთმანეთისგან განსხვავდებიან მხოლოდ მუდმივებით. შესაბამისად, $G(\theta)$ არის კენტი ან ლუნი $\pi/2 - \theta$ -ის მიხედვით. ყოველივეს გათვალისწინებით განხილული ორი ფუნქცია $Se_n(\theta)$ და $Ce_n(\theta)$ შეგვიძლია დავშალოთ ოთხ ფუნქციად:

$$\psi(0) = \psi(\pi/2) = 0, \quad G(\theta) = Se_{2m+2}(\theta), \quad \text{ფაზა } \pi,$$

$$\psi(0) = \frac{d\psi}{d\theta}(\pi/2) = 0, \quad G(\theta) = Se_{2m+1}(\theta), \quad \text{ფაზა } 2\pi, \quad (1.4.8.)$$

$$\frac{d\psi}{d\theta}(0) = \psi(\pi/2) = 0, \quad G(\theta) = Ce_{2m+1}(\theta), \quad \text{ფაზა } 2\pi$$

$$\frac{d\psi}{d\theta}(0) = \frac{d\psi}{d\theta}(\pi/2) = 0, \quad G(\theta) = Ce_{2m}(\theta) \quad \text{ფაზა } \pi$$

შემთხვევითი $m = 0, 1, 2 \dots$ რიცხვებისთვის განხილული ოთხივე სასაზღვრო პირობისათვის არსებობს ერთი საკუთარი ფუნქცია.

1.5. ჰილი – შრედინგერის განტოლების სიმეტრიის თვისება

ჰილი-შრედინგერის განტოლების (1.4.4.) (1.4.5.) ამონახსნების

$$Ce_{2n}(\theta), Ce_{2n+1}(\theta), Se_{2n+1}(\theta), Se_{2n+2}(\theta). \quad (1.5.1.)$$

სიმეტრიის თვისება წარმოდგენილია 1. ცხრილის საშუალებით:

able 1. Relations of a symmetry for the solutions of Hill's equation

$G(\theta)$	$G(-\theta)$	$G(\pi - \theta)$	$G(\pi + \theta)$
$Ce_{2m}(\theta)$	$Ce_{2m}(\theta)$	$Ce_{2m}(\theta)$	$Ce_{2m}(\theta)$
$Ce_{2m+1}(\theta)$	$Ce_{2m+1}(\theta)$	$-Ce_{2m+1}(\theta)$	$-Ce_{2m+1}(\theta)$
$Se_{2m+1}(\theta)$	$-Se_{2m+1}(\theta)$	$Se_{2m+1}(\theta)$	$-Se_{2m+1}(\theta)$
$Se_{2m+2}(\theta)$	$-Se_{2m+2}(\theta)$	$-Se_{2m+2}(\theta)$	$Se_{2m+2}(\theta)$

უნდა აღინიშნოს, რომ $U(\theta)$ არის ინვარიანტული ცხრილის შემადგენელი ოთხივე გარდაქმნის მიმართ. $U(\theta)$ ერთიერთქმედება, რომელიც შედის (1.4.4.) განტოლებაში, არის სკალარული სიდიდე.

შევნიშნოთ, რომ ჰილის განტოლების ამონახსნთა ეს ოთხეული (1.5.1.) ჩვენ წარმოვადგინეთ, როგორც მათიეს პერიოდული ფუნქციების ანალოგიურები [McLachlan, 1947. Bateman, Erdelyi, 1955. Abramovits, 1964]. უშუალო შემონიშნების მეშვეობით ადვილად

$$\begin{aligned} G(\theta \rightarrow -\theta) = x & \quad G(\theta \rightarrow \pi - \theta) = y \\ G(\theta \rightarrow \pi + \theta) = z & \quad G(\theta \rightarrow \theta) = e \end{aligned} \quad (1.5.2.)$$

რ ამაში დასარწმუნებლად საკმარისია შევამოწმოთ შემდეგი განტოლებების წარდაქმნა:

$$\begin{aligned} x^2 = y^2 = z^2 = e, \\ xy = z, \quad xz = y, \quad yz = x. \end{aligned} \quad (1.5.3.)$$

(1.5.2.) ფორმულები გვაძლევენ გამრავლების წესებს G ჯგუფისათვის. შევნიშნოთ, რომ ასეთივე ჯგუფური სიმეტრიით ხასიათდება მათიეს ფუნქციები [Bateman, Erdelyi, 1955]. G ჯგუფი შეიცავს სამ ელემენტს x, y, z , მეორე რიგისას და ერთეულოვან ელემენტს e . G ჯგუფი

იზომორფულია კარგად ცნობილი კლეინის ოთხ-ჯგუფისა. ყველა ელემენტი ამ ჯგუფისა კომუტირებს. ასე რომ, G ფუნქციის სიმეტრიული ჯგუფი არის აბელის ჯგუფი და ხასიათდება ერთგანზომილებიანი არაგაყოფადი წარმოდგენით. ამიტომ ჰილი-შრედინგერის განტოლების ამონახსნები (1.5.1.) შეესაბამება G სიმეტრიის ჯგუფს არაგადაგვარებული დონეებით. G ტრანსფორმაციის ჯგუფი [Hamermesh, 1964] არ წარმოადგენს მარტივ ჯგუფს, რადგან ის შეიცავს ქვეჯგუფებს, რომლებიც უკავშირდება ერთმანეთს ერთეულოვანი e ელემენტის საშუალებით. თითოეული ამ სამი ელემენტიდან x, y, z , წარმოქმნის მეორე რიგის ქვეჯგუფს :

$$G \rightarrow \begin{cases} G_0 : e, x \\ G_+ : e, y \\ G_- : e, z \end{cases} \quad (1.5.4)$$

უფრო მეტიც, ადვილად შეიძლება იმის დამტკიცება, რომ თითოეული ეს ჯგუფი ინვარიანტულია.

როგორც ცნობილია ჯგუფთა თეორიიდან, ქვეჯგუფების არსებობა მანიშნებელია სისტემის გადაგვარებული დონეების არსებობისა, რომლის მაღალი სიმეტრია დამოკიდებულია ძირითად G ჯგუფზე. იმდენად, რამდენადაც ჩვენს შემთხვევაში ქვეჯგუფები წარმოადგენს მეორე რიგის ინვარიანტულ ქვეჯგუფებს, მოსალოდნელია, რომ არსებობდეს მეორე რიგის გადაგვარებული მდგომარეობები. ასე რომ, ზოგადი არგუმენტების საფუძველზე, რომელიც დაფუძნებულია ჰილი-შრედინგერის განტოლების სიმეტრიის თვისებებზე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ სისტემას გააჩნია როგორც გადაგვარებული, ასევე გადაუგვარებელი მდგომარეობები.

შევნიშნოთ, რომ მათიეს განტოლება ხასიათდება იმავე სიმეტრიის თვისებებით, რითაც (1.4.4.) განტოლება, ამიტომ მათიეს პერიოდული ფუნქციის ოთხეული $ce_{2m}, se_{2m+1}, ce_{2m+1}, se_{2m+2}$ ფლობს იმავე სიმეტრიის თვისებებს, რასაც ჰილი-შრედინგერის განტოლების ამონახსნების $Ce_{2m}, Se_{2m+1}, Ce_{2m+1}, Se_{2m+2}$ ეს ოთხეული.

სიმეტრიის ცხრილი მათეს ფუნქციებისათვის [Bateman, Erdelyi, 1955] ანალოგიურია ცხრ. 1-ის.

1.6. ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრალური თერმების სურათის აგება

კვანტურ მექანიკაში დროითი ინვერსიის მიმართ სიმეტრია წარმოდგენილია ტალღური ფუნქციის უცვლელობაში:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.6.1.)$$

თუ შევუცვლით t -ს ნიშანს და ამავე დროს, შევცვლით ტალღურ ფუნქციას Ψ -ს მისი შეუღლებული Ψ^* -ით.

ჩვენს შემთხვევაში ჰამილტონის (1.4.1.) (1.4.6.) ოპერატორი არაა ცხადად დამოკიდებული დროზე და სრული ტალღური ფუნქცია შეგვიძლია წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

$$\Psi_n(\theta, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(\theta) \quad (1.6.2.)$$

სადაც $\psi_n(\theta)$ და E_n სტატიკური კვანტური განტოლების საკუთარი ფუნქციები და საკუთარი მნიშვნელობებია.

ჰილი-შრედინგერის (1.5.1.) განტოლება, ისევე როგორც მასზე დადებული (1.6.6.) და (1.4.8.) სასაზღვრო პირობები, სამართლიანია, შესაბამისად, სამართლიანია საკუთარი ფუნქციების (1.5.1.). როგორც (1.6.2.)-დან ჩანს, $\psi_n(\theta)$ ტალღური ფუნქციისთვის, ინვარიანტილობა დროის შეცვლის მიმართ ($t \rightarrow -t$, $\Psi_n \rightarrow \Psi_n^*$) დაკმაყოფილებულია არაგადაგვარებული სპექტრის ენერგიებისათვის. ტალღური ფუნქციები ψ_n , რომლებიც შეესაბამება გადაგვარებულ სპექტრს, როგორც ცნობილია, არაა აუცილებელი იყოს

სამართლიანი. კომპლექსური ψ_n -თვის, როგორც ცნობილია (1.6.2.)-დან, სიმეტრია დროის ინვერსიასთან მიმართებით შეიძლება შესრულდეს მხოლოდ მაშინ, თუ ψ_n და ψ_n^* ტალღური ფუნქციებს შეესაბამება ერთი და იმავე ენერჯიის მნიშვნელობები. ასე რომ, ინვარიანტულობის პირობას დროის ინვერსიის მიმართ აკმაყოფილებს ტალღური ფუნქციების არაგადაგვარებული მდგომარეობები და ორმაგად გადაგვარებული კომპლექსური ტალღური ფუნქციის მდგომარეობები. ორმაგად გადაგვარებული კომპლექსური მდგომარეობების არსებობა არის შედეგი ინვარიანტულობის მოთხოვნისა დროის ინვერსიის მიმართ [Landau, Lifshitz, 1977].

დავუშვათ ψ_n არის (9) სტატიკური განტოლების კომპლექსური საკუთარი ფუნქცია, ხოლო \hat{T} - კომპლექსური შეუღლების ოპერატორი - $\hat{T}\psi_n = \psi_n^*$. მაშინ გარდაქმნა \hat{T} ოპერატორით და იგივერი გარდაქმნა (ერთეულოვანი ელემენტი) $(\hat{T})^2 = e$ გვაძლევს მეორე რიგის სიმეტრიულ ჯგუფს - T კომპლექსური შეუღლების ჯგუფი. T ჯგუფის ელემენტებს ბაზისურ კომპლექსურ ტალღურ ფუნქციებში ψ_n და ψ_n^* აქვს სახე:

$$D(\hat{e}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad D(\hat{T}) = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad (1.6.3.)$$

გავარკვევთ ნამდვილად აქვს თუ არა ჰილი-შრედინგერის განტოლებას სიმეტრიული იზომორფიზმი კომპლექსური შეუღლების T ჯგუფთან (1.6.3.). დადებითი პასუხის შემთხვევაში ჰილი-შრედინგერის განტოლებას შეიძლება ჰქონდეს კომპლექსურად შეუღლებული გადაგვარებული მდგომარეობები.

ჰილი-შრედინგერის განტოლების სიმეტრიის ჯგუფი G, რომელიც შედგება ოთხი ელემენტისაგან x, y, z და e (1.5.2.) და(1.5.3.) წარმოადგენს აბელის ჯგუფს და აქვს მხოლოდ ერთგანზომილებიანი ელემენტები. G ჯგუფის ოთხი დამოუკიდებელი ერთგანზომილებიანი ელემენტი ბაზირდება ოთხ ნამდვილ ფუნქციად (1.5.1.) და წარმოდგენილია ცხრილი 1-ის მეოთხე რიგში. ეს წარმოდგენა შეესაბამება სისტემის არაგადაგვარებულ მდგომარეობებს.

ახლა დავინყოთ ორმაგად გადაგვარებული მდგომარეობების შესწავლა. ოთხი გადაუგვარებელი დონიდან ექვსი ხერხით შეგვიძლია ჩამოვაცალოთ ორმაგად გადაგვარებული დონეები, რომლებიც შეესაბამება კომპლექსურად შეუღლებულ მდგომარეობებს (კომბინაციას ვიღებთ $C_4^2 = \frac{4 \cdot 3}{2} = 6$).

მე-2 ცხრილიდან ჩანს, რომ თითოეულს ამ ექვსს, კომპლექსურად შეუღლებული ტალღური ფუნქციის წყვილიდან (სვეტი 2), შეესაბამება ორმაგად გადაგვარებული ენერგია (სვეტი 1). თითოეული ტალღური ფუნქციის კომპლექსურად შეუღლებული წყვილი წარმოადგენს ინვარიანტული ქვეჯგუფების შეუქცევად წარმოდგენას, რომელიც ნაჩვენებია მესამე სვეტში. ადვილად დაფრწმუნდებით, რომ ამ ქვეჯგუფების წარმოდგენას გადაგვარებული ტალღური ფუნქციების ბაზისში მეორე სვეტიდან, აქვს სახე:

$$D(e) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad D(e) = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (1.6.4)$$

სადაც: $R = \begin{cases} x \in G_0, \\ y = G_+, \\ z = G_- \end{cases}$

	1	2	3
	დონეების შერწყმა	გადაგვარებული ფუნქციები	ინვარიანტული ქვეჯგუფი
I	$A_{2m+2}(\lambda) \leftrightarrow B_{2m+2}(\lambda)$	$\chi^\pm(\theta, \lambda) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Ce_{2m+2}(\theta, \lambda) \pm iSe_{2m+2}(\theta, \lambda)]$	$G_-(\lambda)$
II	$A_{2m+1}(\lambda) \leftrightarrow B_{2m+1}(\lambda)$	$\mathfrak{a}^\pm(\theta, \lambda) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Ce_{2m+1}(\theta, \lambda) \pm iSe_{2m+1}(\theta, \lambda)]$	$G_-(\lambda)$
III	$A_{2m}(\lambda) \leftrightarrow A_{2m+1}(\lambda)$	$\delta^\pm(\theta, \lambda) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Ce_{2m}(\theta, \lambda) \pm iCe_{2m+1}(\theta, \lambda)]$	$G_+(\lambda)$
IV	$B_{2m+1}(\lambda) \leftrightarrow B_{2m+2}(\lambda)$	$\sigma^\pm(\theta, \lambda) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Se_{2m+1}(\theta, \lambda) \pm iSe_{2m+2}(\theta, \lambda)]$	$G_+(\lambda)$

V	$A_{2m}(\lambda) \leftrightarrow B_{2m+1}(\lambda)$	$\xi^\pm(\theta, \lambda) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Ce_{2m}(\theta, \lambda) \pm iSe_{2m+1}(\theta, \lambda)]$	$G_0(\lambda)$
VI	$B_{2m+2}(\lambda) \leftrightarrow A_{2m+1}(\lambda)$	$\zeta^\pm(\theta, \lambda) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Se_{2m+2}(\theta, \lambda) \pm iCe_{2m+1}(\theta, \lambda)]$	$G_0(\lambda)$

ცხრილი 2. ორმაგი გადაგვარებების წარმოდგენა. კომპლექსური ტალღური ფუნქციები და მათი შესაბამისი ინვარიანტული ქვეჯგუფები.

როგორც ვხედავთ, ინვარიანტული ქვეჯგუფების (1.6.4.) წარმოდგენა იზომორფულია, კომპლექსურად შეუღლებული T (1.6.3.) გარდაქმნის ჯგუფების წარმოდგენასთან.

ამრიგად, ჰილი-შრედინგერის განტოლებას შეიძლება ჰქონდეს ორმაგად გადაგვარებული კომპლექსური მდგომარეობები. ეს მდგომარეობები ამავდროულად აკმაყოფილებს დროის შესვლის მიმართ ინვარიანტობის პირობას (მოთხოვნას).

გასარკვევი დაგვრჩა თუ როგორ არის ერთდროულად შეთავსებული არაგადაგვარებული მდგომარეობის (1.5.1.) და გადაგვარებული მდგომარეობის ენერჯის დონეები, რომელთაც ცხრილი 2-ის მეორე სვეტის ტალღური ფუნქციები შეესაბამება. ამ კითხვაზე საპასუხოდ საჭიროა გავიხსენოთ, რომ ყველა ეს მდგომარეობა დამოკიდებულია λ პარამეტრზე. როდის შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ ყველა ეს მდგომარეობა, როგორც გადაგვარებული, ასევე გადაუგვარებელი, რეალიზდება λ პარამეტრის მნიშვნელობის განსხვავებულ ადგილებში.

ამ ნაწილში ჩვენ განვსაზღვრავთ $A_n(\lambda)$ და $B_n(\lambda)$ საკუთარ მნიშვნელობებს, როგორც λ პარამეტრის ფუნქციებს ჰილი-შრედინგერის განტოლებისთვის (1.4.4.) (1.4.5.) და მათი შერწყმის წერტილებს. ამ მიზნისთვის გამოვიყენოთ სიბრტყე ε და λ კოორდინატებით. ნათელია, რომ სეპარატრისებს კლასიკურ წარმოდგენაში შეესაბამება ორი სწორი ხაზი $\varepsilon = \lambda U_{max}$ და $\varepsilon = \lambda U_{min}^{(2)}$ ამ (ε, λ) სიბრტყეზე.

მიუხედავად იმისა, რომ (1.5.1.) გამოსახულების აშკარა სახე ჩვენთვის უცნობია, ინვარიანტული $G_{\pm,0}$ ქვეჯგუფების გარდაქმნასთან დაკავშირებით, მეორე ცხრილის თანახმად, შეგვიძლია ვიმსჯელოთ ჰილი-შრედინგერის (1.4.4.) (1.4.5.) განტოლებაში განსაზღვრული თერმების შერწყმის შესახებ $A_n(\lambda)$ და $B_n(\lambda)$ და λ პარამეტრის ცვლილების პირობებში გადაგვარების გაჩენაზე. გავარკვიოთ ფიზიკური აზრი მეორე ცხრილში მოცემული ფიზიკური მდგომარეობებისა.

$z = G(\theta \rightarrow \pi + \theta)$ სიმეტრიის ელემენტი G_- ქვეჯგუფში უზრუნველყოფს ფაზის ვარიაციის გამეორებას ყოველი პერიოდის შემდეგ, შესაბამისად ამისა, სიმეტრია ხასიათდება მოძრაობის მდგომარეობით, რომელიც ანალოგიურია კლასიკური ბრუნვითი მოძრაობის. G_0 და G_+ ინვარიანტული ქვეჯგუფები შეიცავს სიმეტრიის გარდაქმნებს $x = G(\theta \rightarrow -\theta)$ და $y = G(\theta \rightarrow \pi - \theta)$, რომლებიც ასახავს რხევით პროცესებს შესაბამისად $\theta = 0$ და $\theta = \frac{\pi}{2}$ წერტილებთან მიმართებით. ამიტომაც G_0 ქვეჯგუფი შეესაბამება მეორე ორმოში რხევით პროცესებს, ხოლო G_+ ქვეჯგუფი -პირველ ორმოში (სურ. 5).

გამოვიკვლოთ ტალღური ფუნქციების თვისება ცხრილი 2-ის I და II მწკრივებისა სხვადასხვა ზღვრულ შემთხვევებში. ზღვარში, როცა $\lambda \rightarrow 0$ ($\varepsilon \gg \lambda U_{max}$) ჰილი-შრედინგერის (1.4.4.) და (1.4.5.) განტოლება გადადის თავისუფალი როტატორის შრედინგერის განტოლებაში:

$$Ce_n(\theta, \lambda \rightarrow 0) \rightarrow \cos n\theta, \quad Se_n(\theta, \lambda \rightarrow 0) \rightarrow \sin n\theta \quad (1.6.5.)$$

შესაბამისად (1.6.5.)-ის გათვალისწინებით, ცხრილი 2-ის I და II მწკრივების ტალღური ფუნქციებიდან, მივიღებთ თავისუფალი როტატორის ტალღურ ფუნქციებს.

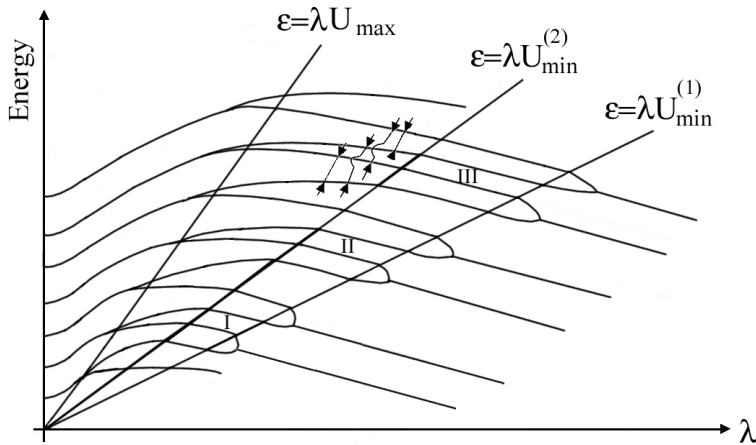
$$\chi_{n+1}^{\pm}(\theta, \lambda \rightarrow 0) = \frac{\sqrt{2}}{2} [Ce_{n+1}(\theta, \lambda \rightarrow 0) \pm iSe_{n+1}(\theta, \lambda \rightarrow 0)] = \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i(n+1)\theta} \quad (1.6.6.)$$

$$\mathfrak{a}_n^\pm(\theta, \lambda \rightarrow 0) = \frac{\sqrt{2}}{2} [C e_n(\theta, \lambda \rightarrow 0) \pm i S e_n(\theta, \lambda \rightarrow 0)] = \frac{\sqrt{2}}{2} e^{in\theta}, \quad n = 2m+1. \quad (1.6.7.)$$

ამრიგად, ღონეთა შერწყმის წერტილები :

$$A_{2m+2} \leftrightarrow B_{2m+2}, \quad A_{2m+1} \leftrightarrow B_{2m+1} \quad (1.6.8.)$$

(ε, λ) სიბრტყეზე მდებარეობენ $\varepsilon = \lambda U_{max}$ ხაზის მარჯვნივ (სურ. 7). ამ რეგიონში ენერგეტიკულმა თერმებმა შეიძლება შეიძინოს თავისუფალი როტატორის თერმების ფორმა $\varepsilon_n = n^2$, ($n = 1, 2, \dots$), ან $E_n = E_r n^2$ ენერგეტიკულ ერთეულებში.



სურ. 6. ჰილი-შრედინგერის განტოლების ენერგეტიკული სპექტრი, რომელიც აგებულია სიმეტრიის მოსაზრებაზე დაყრდნობით.

$\varepsilon = \lambda U_{min}^{(2)}$ ხაზიდან მარჯვნივ ყალიბდება ენერგეტიკული ზოლები. ენერგეტიკული სპექტრის თითოეული ზოლი შედგება ოთხი ენერგეტიკული თერმისგან (ქვევიდან ზევით) I - $A_{2m-2}, B_{2m-1}, A_{2m-1}, B_{2m}$; II - $A_{2m}, B_{2m+1}, A_{2m+1}, B_{2m+2}$; III - $A_{2m+2}, B_{2m+2}, A_{2m+3}, B_{2m+4}$. ისრები მიუთითებს ღონეების ერთმანეთთან დაკავსირებას

როგორც ზემოთ აღინიშნა, ზღვარში როცა $q_2 \rightarrow 0$ ჰილი-შრედინგერის განტოლების (1.4.4.) პოტენციალის მრუდი (1.4.5.) დეფორმირდება ისე, რომ ეს განტოლება გადადის

მატიეს განტოლებაში [Bateman, Erdelyi, 1955. Abramovits, 1964]. მოვიყვანოთ რამდენიმე თვისება მათიეს განტოლების საკუთარი ფუნქციების ce_{2m} , se_{2m+1} , ce_{2m+1} , se_{2m+2} და საკუთარი მნიშვნელობების a_{2m} , b_{2m+1} , a_{2m+1} , b_{2m+2} (მატიე-მახასიათებლები). მათიე განტოლებისთვის არსებობს ცხრილი, რომელიც ანალოგიურია ცხრილი 1-ის. მისი საშუალებით ადვილად მივიღებთ ასევე ცხრილი 2-ის ანალოგიურ ცხრილს. ამისათვის საკმარისია შემდეგი ცვლილება ცხრილში:

$$Ce_n(\theta, \lambda) \rightarrow ce_n(\theta, \lambda), \quad Se_n(\theta, \lambda) \rightarrow se_n(\theta, \lambda),$$

$$A_n(\lambda) \rightarrow a_n(\lambda), \quad B_n(\lambda) \rightarrow b_n(\lambda) \quad (1.6.9.)$$

სადაც $ce_n(\theta, \lambda)$ და $se_n(\theta, \lambda)$ - მათიეს პერიოდული ფუნქციებია, $a_n(\lambda)$

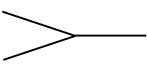
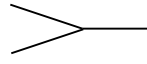
და $b_n(\lambda)$ მათიე-მახასიათებლები [Bateman, Erdelyi, 1955. Abramovits, 1964]. ზღვარში $q_2 \rightarrow 0$ და $\lambda \rightarrow 0$ ხდება მათიე-მახასიათებლების შერწყმა, მსგავსად ჰილი-შრედინგერის (1.6.8.) განტოლების სპექტრული თერმების შერწყმისა:

$$a_{2m+1}(\lambda) \leftrightarrow b_{2m+1}(\lambda), \quad a_{2m+2}(\lambda) \leftrightarrow b_{2m+2}(\lambda) \quad (1.6.10.)$$

მანამ, სანამ დაუბრუნდებით ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრული თერმების განხილვას, განვიხილოთ უფრო დანვრილებით მათიე-მახასიათებლების შერწყმის პროცესი ($\lambda \rightarrow \infty$) იმ არისათვის, რომელიც მდებარეობს $\varepsilon = \lambda U_{max}$ ხაზის მარჯვნივ.

როგორც ზევით ავღნიშნეთ, $U(\theta)$ პოტენციური ენერგია, როცა $q_2 \rightarrow 0$, შეიცავს მხოლოდ ერთ ორმოს ცენტრით $\pi/2$ და მდგომარეობას ვახასიათებთ ერთი ინვარიანტული $G_+(\lambda)$ ქვეტეუვის დახმარებით. ამ ორმოს ფსკერთან ახლოს სისტემას შეუძლია შეასრულოს ჰარმონიული რხევები ორმოს ცენტრთან მიმართებით. როგორც ცნობილია, ჰარმონიული ოსცილატორის ტალღური ფუნქციების ლუნობა განისაზღვრება

მთავარი კვანტური რიცხვის ლუნობით. მთავარი კვანტური რიცხვის შეცვლით ოსცილატორის ტალღური ფუნქცია იცვლის თავის ლუნობას. უფრო მეტიც, ყოველ სიმეტრიულ ტალღურ ფუნქციას მოჰყვება ანტისიმეტრიული და ა.შ. მათი ფუნქცია გამოირჩევა შედარებით სხვა სიმეტრიის თანმიმდევრობითი თავისებურებით ორმოს ცენტრთან მიმართებით. მართლაც ოთხი არაგადაგვარებული ტალღური ფუნქცია განვალაგოთ ენერჯის ზრდის მიხედვით და მისი შესაბამისი მათე-მახასიათებლებით:

ტალღური ფუნქციები	სპექტრული თერმები	ლუნობა ორმოს ცენტრის მიმართ
ce_{2m}	a_{2m}	ლუნი 
ce_{2m+1}	a_{2m+1}	ლუნი
se_{2m+1}	b_{2m+1}	კენტი 
se_{2m+2}	b_{2m+2}	კენტი

ცხრილი 3. მათე-მახასიათებლების ოთხეულის სიმეტრია ორმოს ცენტრთან მიმართებაში

ტალღური ფუნქციების სიმეტრია შეგვიძლია განვსაზღვროთ პირველი ცხრილის მესამე სვეტის მონაცემებით. ამ მონაცემების გამოყენებით შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ce_{2m} და se_{2m+1} წარმოადგენენ ლუნ ფუნქციებს ორმოს ცენტრის მიმართ, ხოლო ce_{2m+1} და se_{2m+2} არალუნ ფუნქციებს (ცხრილი 3). სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, ყოველ ორ (და არა ერთ) ლუნ ფუნქციას მოჰყვება ორი არალუნი ტალღური ფუნქცია. შემაერთებელი ხაზები მესამე

ცხრილში მიუთითებს მათე-მახასიათებლების შერწყმას ერთიან (ერთი და იგივე) სიმეტრიაში:

$$a_{2m}(\lambda) \leftrightarrow b_{2m+1}(\lambda), \quad a_{2m+1}(\lambda) \leftrightarrow b_{2m+2}(\lambda). \quad (1.6.11.)$$

ადგილი დასანახია [Chotorlishvili, Ugulava, 2010. Ugulava, Chotorlishvili 2004], რომ ამ ტიპის შერწყმა თან ახლავს კომპლექსური ტალღური ფუნქციების გარდაქმნას, რომელიც შედგება იმავე ლუნობის მქონე ტალღური ფუნქციებისგან.

$$\frac{\sqrt{2}}{2} [ce_{2m}(\theta, \lambda) \pm ise_{2m+1}(\theta, \lambda)] - \text{ლუნი მდგომარეობა}$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} [se_{2m+2}(\theta, \lambda) \pm ice_{2m+1}(\theta, \lambda)] - \text{კენტი მდგომარეობა}$$

ორმოს ცენტრის მიმართ ლუნობის მონაცვლეობა ემთხვევა ჰარმონიული ოსცილატორის ტალღური ფუნქციების ლუნობის მონაცვლეობას.

ამრიგად ორმოს „დატვირთვის“ მომენტში $\varepsilon < \lambda U_{max}$ ხდება მათე-მახასიათებლების (1.6.11.) შერწყმა [Chotorlishvili, Ugulava, 2010. Ugulava, Chotorlishvili, 2004], ხოლო ტალღური ფუნქცია იძენს ლუნობის ისეთ თანმიმდევრობას, როგორც მას უნდა ჰქონდეს ორმოს ფსკერის მახლობლობაში. მათე მახასიათებლების სურათი, რომელიც აგებულია (ε, λ) სიბრტყეზე და შეიცავს (1.6.10.) და (1.6.11.) განტოლებების შერწყმის წერტილებს, მოცემულია [Abramovits, 1964] კატალოგში.

ახლა დავუბრუნდეთ ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრალური თერმების გამოკვლევას. ამ შემთხვევაში სიტუაცია შედარებით იცვლება, ისე რომ ენერჯისთვის $\lambda U_{max} > \varepsilon > \lambda U_{min}^{(2)}$ არეში არსებობს ორი (და არა ერთი) ორმო (სურ. 5). აქედან გამომდინარე უნდა შესრულდეს $G_0(\lambda)$ და $G_+(\lambda)$ ამ ორი ინვარიანტული ქვეჯგუფის სიმეტრიის პირობა. ამ ქვეჯგუფების სიმეტრიის მოთხოვნას ცალ-ცალკე მივყავართ მეორე

ცხრილის ოთხ რიგთან (III-VI) . სადაც III და IV არსებული მდგომარეობები შეესაბამება რხევით პროცესებს მხოლოდ მეორე ორმოში, ხოლო V და VI არსებული მდგომარეობები რხევით პროცესებს მხოლოდ პირველ ორმოში. თუმცა დამოუკიდებელი რხევითი პროცესები ორივე ორმოში გასაგები მიზეზების გამო არ შეიძლება რომ არსებობდეს. ამიტომ $\lambda U_{max} > \varepsilon > \lambda U_{min}^{(2)}$ არეში სპექტრალური თერმების $A_n(\lambda)$ და $B_n(\lambda)$ დამოკიდებულება λ პარამეტრზე იძენს რთულ ფორმას.

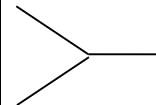
კვანძოვანი ტრაექტორიების რთული სახე ენერჯის $\lambda U_{max} > \varepsilon > \lambda U_{min}^{(2)}$ ამ არეში შესწავლილია სხვადასხვა პრობებში [Tennyson, Farantos, 1985. Arrans, Borondo, Benito, 1998]. ლითიუმის ატომის CN ღერძების მიმართ კვლევასთან კავშირის პირობებში. რიცხვითი მეთოდების დახმარებით ნაჩვენებია, რომ ამ არეში კვანძოვანი ტრაექტორიები ატარებენ როგორც კვანძოვან, ასევე ქაოტურ ხასიათს. მოცემულ ნაშრომში კვანტური მდგომარეობა შესწავლილია ამ ენერჯეტიკული არის გარეთ.

ცნობილი თეორემის თანახმად, რომელიც ეხება კვანტურ-მექანიკური ამოცანების პარამეტრზე დამოკიდებულებას, [Landau, Lifshitz 1977] მსგავსი სიმეტრიის მქონე თერმების გადაკვეთა დაუშვებელია. პარამეტრზე დამოკიდებულმა სპექტრულმა თერმებმა შეიძლება გადაკვეთოს ერთმანეთი მხოლოდ განსხვავებული სიმეტრიის შემთხვევაში. ანალიზის მოხერხებულობისათვის 1 და 2 ცხრილების საშუალებით შევქმნათ კიდევ ერთი ცხრილი 4. მისი შედარებით მე-3 ცხრილთან ვხედავთ, რომ მეოთხე სვეტის უკანასკნელი დამატება დაკავშირებულია მეორე ორმოსთან. 3 და 4 სვეტების ხაზები გვიჩვენებენ თუ როგორ მიისწრაფვის შერწყმისკენ ერთი და იმავე სიმეტრიის მქონე თერმები. ადვილი დასანახია, რომ ერთდროულად ამ თერმების შერწყმა გამოიწვევდა განსხვავებული სიმეტრიის თერმების გადაკვეთას, რომელიც აკრძალულია ზემოთ მოყვანილი კვანტურ-მექანიკური თეორემის თანახმად. სისტემის მისწრაფვა იქითკენ, რომ შესრულდეს მეორე ცხრილის III და VI მოთხოვნები ერთდროულად, არ სრულდება დონეების შერწყმით. ეს დონეები სუსტად მიიზიდებიან ერთმანეთისკენ. შედეგად მეოთხე დონის ნაკადი, რომელიც შეესაბამება m-ის ერთი და იგივე მნიშვნელობას, შევიწროვდება. ამ არიდან $\varepsilon < \lambda U_{min}^{(2)}$

გამოუსვლელად ენერგეტიკულ სპექტრს ექნება ვიწრო ბილიკების ფორმა, სადაც თითოეული მათგანი შედგება ოთხი ხაზისგან (სურ. 6). მაგრამ პირველი ორმოს მინიმუმთან მიახლოებისას მეორე ორმოს გავლენა გახდება ძალიან უმნიშვნელო და დონეების შერწყმა შეიძლება მოხდეს მხოლოდ მეორე ცხრილის V და VI სვეტების მოთხოვნის თანახმად (ან რაც იგივეა ცხრილი 4, სვეტი 3). ეს მოთხოვნა გამოიწვევს თერმების წყვილად შერწყმას და არსებული სპექტრის მათეე მახასიათებლებთან დამსგავსებას [Abramovits, 1964].

აქვე უნდა შევნიშნოთ რაოდენობრივი ხასიათი, რომელსაც აქვს არსებითი მნიშვნელობა ლითიუმის ციანიდის იზომერიზაციის ჩვენებულ ამოცანაში. შეკუმშული დონეები, რომელიც მითითებულია მეოთხე ცხრილის მე-3 სვეტში, წაგრძელებულია 1 ორმოს მანძილზე, ხოლო შეკუმშული დონეები ნაჩვენები მე-4 სვეტში მეორე ორმოს სიგრძეზე. ასე რომ, ჩვენ მიერ განხილულ ამოცანაში პირველი ორმოს სიღრმე მნიშვნელოვნად აღემატება მეორე ორმოსას (იხ. სურ. 6). ანუ, დონეების შეკუმშვა რომელიც მითითებულია მე-3 სვეტში, უფრო ეფექტურია, ვიდრე შეკუმშული ორმოები მეოთხე სვეტში. ამიტომ გარჩევა ოთხდონიანი ზოლებისა იქნება ნაკლებად შესამჩნევი, მათ წყვილურ შერწყმასთან შედარებით. ქვემოთ ჩვენ შევეცდებით დავადასტუროთ ეს მსჯელობა ჰილი-შრედინგერის განტოლების ასიმპტოტური ანალიზის საფუძველზე, რომელიც მიღებულია რიცხვით მეთოდებზე დაყრდნობით.

1	2	3		4	
ტალღური ფუნქციები	სპექტრალური თერმები	1 ორმოსცენტრის სიმეტრია შერწყმა	მიმართ დათერმების	2 ორმოს სიმეტრია და თერმების შერწყმა	მიმართ
Ce_{2m}	A_{2m}	ლუნი		ლუნი	
Se_{2m+1}	B_{2m+1}	ლუნი		კენტი	
Ce_{2m+1}	A_{2m+1}	კენტი		ლუნი	

Se_{2m+2}	B_{2m+2}	კენტი		კენტი	
-------------	------------	-------	--	-------	--

ცხრილი 4. ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრალური თერმების ოთხეულის სიმეტრია 1 და 2 ორმოს ცენტრების მიმართ.

(ε, λ) სიბრტყეზე წარმოდგენილი ჰილის (სურ. 6) და მათიეს განტოლებების სპექტრალური თერმების სურათების შედარებით, შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ ორივე შემთხვევაში სპექტრალურ თერმებს აქვს შერწყმის უამრავი წერტილი, როგორც მარცხნივ, ასევე მარჯვნივ $\varepsilon = \lambda U_{max}$ ხაზიდან. მხოლოდ, ჰილის განტოლების შემთხვევაში განშტოების „მარჯვენა“ წერტილები მოძრაობს შემდეგაც მანძილზე, რომელიც იზრდება მეორე ორმოს სიღრმის სიმალლეზე. „მარჯვენა“ და „მარცხენა“ წერტილებს შორის განშტოება წარმოშობს ადგილს, რომელიც შედგება სპექტრის პარალელური ხაზებისაგან.

1.7. ჰილი-შრედინგერის საკუთარი ფუნქციების და საკუთარი მნიშვნელობების

ასიმეტრიული ხასიათი ($q_1, q_2 \rightarrow \infty$) და იზომერიზაციის პროცესი

ჰილი-შრედინგერის (1.4.4) (1.4.5) განტოლების ზუსტი ამონახსნების მიღება არ არის შესაძლებელი. ამ თავში ჩვენ განვიხილავთ ასიმპტოტურ ($q_1, q_2 \gg 1$,) განტოლებებს ჰილი-შრედინგერის განტოლების საკუთარი ფუნქციების და საკუთარი მნიშვნელობებისათვის. ჩვენთვის განსახილველ მაგალითში, ლითიუმის ციანიდის

მოლეკულის ბრუნვით იზომერიზაციაში, q_1 და q_2 -ის რიცხვითი მნიშვნელობები არის საკმარისად დიდი და მათი მიღება ასიმტოტურ განხილვაში არის კანონზომიერი.

შემდგომში რომ ფორმულა უფრო კომპაქტურად ჩავენერთ, ჩავრთოთ პარამეტრი λ , (7) ფორმულით განსაზღვრულ პოტენციალურ ენერგიაში და q_1 და q_2 მამრავლების ნაცვლად გადავიღეთ ახალ აღნიშვნაზე $q_1 \rightarrow \lambda q_1$ და $q_2 \rightarrow \lambda q_2$.

ვეძებთ ჰილი-შრედინგერის განტოლების (1.4.4.) საკუთარ ფუნქციებს წრფივი კომბინაციების სახით:

E
სადაც c_1 და c_2 -არ არიან დამოკიდებული θ -ზე, მაგრამ დამოკიდებული არიან q_2 -ზე და m
M
მდმივზე და აკმაყოფილებენ ნორმირების პირობას:

E
D
M $|c_1|^2$ არის $\psi_m^{(1)}(\theta, q_1)$ მდგომარეობის განხორციელების ალბათობა, რომელიც შეესაბამება ()

D
F
P
R
S
U
პოტენციალის პირველ წევრს $\sim q_1 \cos 2\theta$, ხოლო $|c_2|^2$ არის $\psi_m^{(2)}(\theta, q_2)$ მდგომარეობის

$$\varepsilon_m(q_1, q_2) = 2(q_1 + q_2) + \varepsilon_m^{(1)}(q_1) + \varepsilon_m^{(2)}(q_2) \quad (1.7.3.)$$

ჩავსვათ (1.7.1.) (1.4.2.) გამოსახულებაში, წევრების გადაჯგუფების შემდეგ მივიღებთ:

$$c_1^2 \left\{ \frac{d^2 \psi_m^{(1)}(\theta, q_1)}{d\theta^2} + [\varepsilon_m^{(1)}(q_1) - 2q_1 \cos 2\theta] \psi_m^{(1)}(\theta, q_1) \right\} + c_2^2 \left\{ \frac{d^2 \psi_m^{(2)}(\theta, q_2)}{d\theta^2} + [\varepsilon_m^{(2)}(q_2) + 2q_2 \cos 4\theta] \psi_m^{(2)}(\theta, q_2) \right\} + c_1^2 [\varepsilon_m^{(2)}(q_2) - 2q_2 \cos 4\theta] \psi_m^{(1)}(\theta, q_1) + c_2^2 [\varepsilon_m^{(1)}(q_1) - 2q_1 \cos 2\theta] \psi_m^{(2)}(\theta, q_2) = 0 \quad (1.7.4.)$$

(1.7.1.)

პირობებს, ანუ $\Psi_m(\theta; q_1, q_2) = Ce_{2m}(\theta; q_1, q_2)$ მაშინ (1.7.4.) -ში მიზანშეწონილია შეარჩიო $\Psi_m^{(1)}$

და $\Psi_m^{(2)}$ მათი შესაბამისი ფუნქციების სახით: $\Psi_m^{(1)}(\theta, q_1) = ce_{2m}(\theta, q_1)$ და

EMBED Unknown $\Psi_m^{(2)}(\theta, q_2) = (-1)^m ce_{2m}(2\theta, -q_2/4) = ce_{2m}\left(\pi - 2\theta, \frac{q_2}{4}\right)$, ხოლო ფუნქციები

E
M
მაშინ (1.7.4.) განტოლებაში ფიგურულ ფრჩხილებში პირველი და მეორე წევრი
შეცვალა ნულად.

E მოდით, გავაგრძელოთ განტოლებაში (1.7.4.) უკანასკნელი ორი წევრის განხილვა.

D გავშალოთ ფურიეს მწკრივად მასში შემავალი მათი ფუნქციები:

$$ce_{2m}(\theta, q) = \sum_{r=0}^{\infty} R_{2r}^{2m}(q) \cos 2r\theta$$

n

$$ce_{2m}(\theta, -q) = (-1)^m \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r R_{2r}^{2m}(q) \cos 2r\theta$$

n

o და გავუტოლოთ ნულს ერთნაირი ჰარმონიკების კოეფიციენტები. მაშინ ამ ორი
წევრისაგან მივიღებთ:

$$c_1 [4a_{2m}(-q_2/4) + q_1 - q_2] R_{2r}^{2m}(q_1) + c_2 [a_{2m}(q_1) + q_1 - q_2] R_{2r}^{2m}(q_2/4) (-1)^{m+r} + \quad (1.7.5.)$$

$$+ c_2 q_1 [R_{2(r-1)}^{2m}(q_1) + R_{2(r+1)}^{2m}(q_1)] + c_1 q_2 [R_{2(r-2)}^{2m}(q_2/4) + R_{2(r+2)}^{2m}(q_2/4)] (-1)^{m+r} = 0$$

შეგვიჩვენებია [McLachlan, 1947], $R_{2r}^{2m}(q)$ კოეფიციენტი ზღვარში მიისწრაფის

ნულისაკენ $R_{2r}^{2m}(q \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. ამას გარდა ცნობილია, რომ ასიმტოტურ კოეფიციენტებს

შორის სრულდება შემდეგი დამოკიდებულებები [McLachlan, 1947]:

$$\frac{R_{2(r\pm 2)}^{2m}(q_{1,2} \rightarrow \infty)}{R_{2r}^{2m}(q_{1,2} \rightarrow \infty)} \sim 1 \quad \frac{R_{2(r\pm 1)}^{2m}(q_{1,2} \rightarrow \infty)}{R_{2r}^{2m}(q_{1,2} \rightarrow \infty)} \sim -1$$

B გავითვალისწინებთ, რა ამ ზღვრულ დამოკიდებულებას კოეფიციენტებს შორის ,

E
D (1.7.5.) - დან მივიღებთ განტოლებას c_1 და c_2 კოეფიციენტების განსაზღვრისათვის:

(1.7.6.) განტოლების ამოხსნა c_1 და c_2 -ს მიმართ დასაშვებია (1.7.2.) ნორმირების პირობის გათვალისწინებით. შესაბამისად, ტალღური ფუნქციისათვის მივიღებთ:

სადაც:
$$c_1 = [a_{2m}(q_1) + 2(q_1 + q_2)] \cdot Q_{2m}^{-1} \quad c_2 = [4a_{2m}(-q_2/4) + 2(q_1 + q_2)] \cdot Q_{2m}^{-1}$$

E

M
B
$$Q_{2m} = \left\{ [a_{2m}(q_1) + 2(q_1 + q_2)]^2 + [4a_{2m}(-q_2/4) + 2(q_1 + q_2)]^2 \right\}^{1/2}$$

E და ამ ტალღური ფუნქციების შესაბამისი ენერგეტიკული თერმებისთვის (1.7.3.)-დან მივიღებთ:

E ანალოგიური ხერხებით შეგვიძლია ვიპოვოთ სხვა ტალღური ფუნქციები (1.5.1.) -ის

M

უთხეულიდან: $Se_{2m}(\theta; q_1, q_2)$, $Ce_{2m}(\theta; q_1, q_2)$ და $Se_{2m+2}(\theta; q_1, q_2)$, და ასევე სხვა სპექტრული

E თერმები $B_{2m+1}(q_1, q_2)$, $A_{2m+1}(q_1, q_2)$ და $A_{2m+1}(q_1, q_2)$ ოთხი განტოლებიდან:

B

$$B_{2m+1}(q_1, q_2) = 2(q_1 + q_2) + b_{2m+1}(q_1) + 4b_{2m+1}(-q_2/4)$$

U

F

M ცნობილია ხანძარი (1.7.8.)-ს ფორმული რეგორც მათე მახასიათებლებისთვის,

M

სადაც მათე ფუნქციისთვის [McLachlan, 1947. Bateman, Erdelyi, 1955]. ასე მაგალითად,

B მათე მახასიათებლებისთვის:

D

U
$$a_{2m}(q) \sim -2q + \left(2m + \frac{1}{2}\right) 4\sqrt{q} + \dots, \quad (1.7.10.)$$

U სადაც:
$$A_{2m}(q_1, q_2) = 2(q_1 + q_2) + a_{2m}(q_1) + 4a_{2m}(-q_2/4)$$

h

R
$$4m+1 \ll \sqrt{q}$$

ჩოლო მათე ფუნქციისათვის:

W

(1.7.8.)

W

n

(A.7.7)
$$A_{2m+1}(q_1, q_2) = 2(q_1 + q_2) + a_{2m+1}(q_1) + 4a_{2m+1}(-q_2/4)$$

(B.7.9)
$$B_{2m+2}(q_1, q_2) = 2(q_1 + q_2) + b_{2m+2}(q_1) + 4b_{2m+2}(-q_2/4)$$

$$\left. \begin{matrix} ce_{2m}(\theta, q) \\ se_{2m}(\theta, q) \end{matrix} \right\} = s_{2m} \left\{ e^{2\sqrt{q} \sin \theta} \left[\cos\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\pi}{4}\right) \right]^{4m+1} \pm e^{-2\sqrt{q} \sin \theta} \left[\sin\left(\frac{\theta}{2} + \frac{\pi}{4}\right) \right]^{4m+1} \right\} / \cos^{2m+1} \theta \quad (1.7.11.)$$

სადაც c_{2m} და s_{2m} ნორმირების კოეფიციენტებია, რომელთა მნიშვნელობები შეიძლება ვნახოთ ლიტერატურაში [McLachlan, 1947. Bateman, Erdelyi, 1955]. (1.7.11.) გამოსახულება სამართლიანია $-\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{\pi}{2}$ შუალედში. ხოლო $\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{3\pi}{2}$ შუალედისათვის “ \pm ” ნიშანი (1.7.11.) გამოსახულების შუაში უნდა შეიცვალოს “ \mp ” ნიშნით.

ცნობილია [McLachlan, 1947], რომ მათივე ფუნქციები $ce_{2m}(\theta, q)$, $se_{2m+1}(\theta, q)$, $ce_{2m+1}(\theta, q)$ და $se_{2m+2}(\theta, q)$ რომელთაც აქვს m ნულის ტოლი, $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$ ინტერვალში მიისწრაფის $\frac{\pi}{2}$ -კენ, როდესაც q იზრდება. ნულების ერთობლიობა ამ წერტილების მცირე მიდამოში ნიშნავს „სწრაფი“ ოსცილაციის გაჩენას $\frac{\pi}{2}$ -ის მახლობლად. შევნიშნოთ, რომ ამ რხევას ამპლიტუდის მკვეთრი ცვლილება (გიგანტური პიკები) ამ (41) ასიმპტოტურ ფორმულაში ძირითადად განპირობებულია ექსპონენციალური სახის მქონე $\sim \exp(\pm 2\sqrt{q} \sin \theta)$ მამრავლით, ხარისხის დიდი მაჩვენებელით, რომელსაც აქვს პიკური მაჩვენებლები $\theta = \pm \frac{\pi}{2}$ დროს.

მათივე მახასიათებლების განტოლების ასიმპტოტური მდგომარეობის ალბათობისათვის (1.7.10.), (1.7.7.) განტოლებიდან მივიღებთ:

$$c_{1,2} = \frac{q_{1,2}}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} \quad (1.7.12.)$$

ასე რომ, ლითიუმის ატომის ტალღური ფუნქციისათვის, რომელიც მოძრაობს CN -ის ირგვლივ, გვაქვს:

E მივიღებთ ასიმპტოტურ ფორმულებს დარჩენილი სამი მათივე
M მახასიათებლებისათვის [McLachlan, 1947]. გვაქვს:
B

$$a_{2m}(-q) \sim a_{2m}(q), \quad b_{2m+2}(-q) \sim b_{2m+2}(q), \quad a_{2m+1}(-q) \sim b_{2m+1}(q), \quad b_{2m+1}(-q) \sim a_{2m+1}(q),$$

$$\frac{E}{M} a_{2m+1}(q) = b_{2m+2}(q) \sim -2q + (2m+1/2)4\sqrt{q}$$

B (1.7.14.) ფორმულების დახმარებით მივიღებთ ასიმპტოტურ ფორმულებს წყვილურად დაკავშირებული სპექტრალური თერმებისათვის (1.7.8.) (1.7.9.) ჰილი-შრედინგერის განტოლებაში და შესაბამისად გვეყენება:

$$\frac{E}{M} A_{2m+1}(q_1, q_2) = B_{2m+2}(q_1, q_2) \sim \left[(2m+1) + \frac{1}{2} \right] 4 \left(\sqrt{q_1} + \frac{1}{2} \sqrt{q_2} \right)$$

ს

შ (1.7.10.) და (1.7.14.) ფორმულებიდან ჩვენ ვხედავთ, რომ $q \gg 1$ -სთვის ხდება

შ

წყვილური გავლენა მათეს მახასიათებლებზე. (1.7.15.) -ს მეშვეობის შეიძლება

დავრწმუნდეთ, რომ წყვილური გავლენა ასევე ხდება ჰილი-შრედინგერის განტოლების

სპექტრულ თერმებზე. იგივე შედეგი მიიღება სიმეტრიის მოსაზრებებზე დაყრდნობით (სურ.

$$b_{2m+1}(q) \sim -2q + (2m+1/2)4\sqrt{q}$$

შ (1.7.14.) რიცხვითი მეთოდების გამოყენებით (1.7.8.) და (1.7.9.)-ის საფუძველზე შეგვიძლია

შ

ავაგოთ ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრალური მახასიათებლების სურათი (სურ.

შ

7.) ამ გამოთვლების შედეგები, რომლებიც წარმოდგენილია სურ. 7-ზე, ადასტურებს ზემოთ

წარმართულ თეორიულ მოსაზრებებს.

$A_{2m}(q_1, q_2) \sim B_{2m+1}(q_1, q_2) \sim \left(\frac{1}{2} \right) 4 \left(\sqrt{q_1} + \frac{1}{2} \sqrt{q_2} \right)$, რომ $4\sqrt{q_1}$ და $2\sqrt{q_2}$ თამაშობს 1 და 2

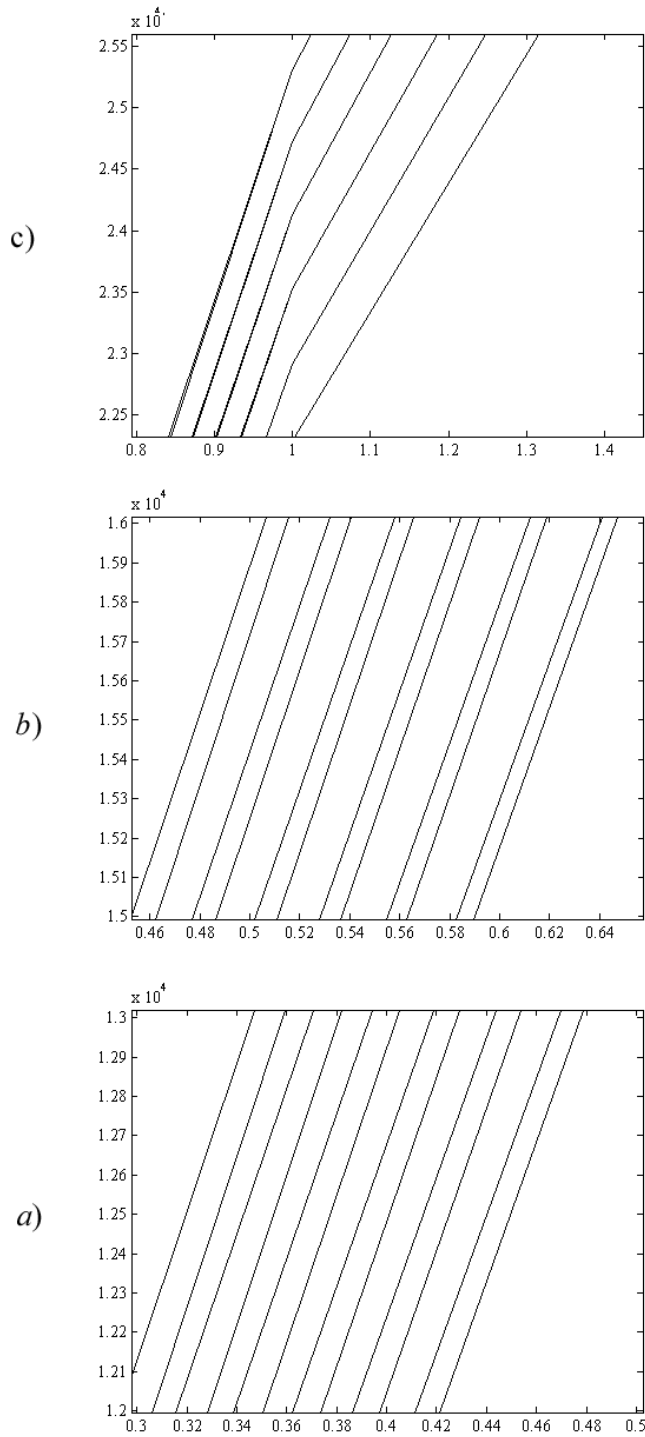
ორმოებში მცირე რხევების უგანზომილების სიხშირეების როლს. დავუბრუნდეთ $E = \frac{1}{4} \varepsilon E_r$,

განზომილების მქონე სიდიდეს, (1.7.10.) ფორმულის თანახმად, მცირე რხევების

სიხშირეებისათვის მივიღებთ:

$$\omega_1 = \sqrt{q_1} \frac{\hbar}{2I}, \quad \omega_2 = \sqrt{q_2} \frac{\hbar}{4I} \tag{1.7.16.}$$

ასეთი ფესვის მქონე დამოკიდებულება მცირე რხევების სიხშირეებისა ბარიერის სიმაღლეზე, გვხვდება ხოლმე, როგორც წესი, პერიოდული პოტენციალის მქონე მცირე რხევების კვლევებისას (მაგალითად, მრავალატომიან მოლეკულაში ტორციალური რხევების დროს [Ugulava, Chotorlishvili, Gvarjaladze, S.Chkhaidze, 2007])



სურ. 7. პილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრალური თერმები. აგებული რიცხვითი მეთოდების დახმარებით (38) და (39) ასიმპტოტური ფორმულების საფუძველზე. ქვევიდან ზევით A_{2m-2} , B_{2m-1} , A_{2m-1} , B_{2m} , A_{2m} , B_{2m+1} , A_{2m+1} , B_{2m+2} , A_{2m+2} , B_{2m+2} , A_{2m+3} , B_{2m+4} . ა) სპექტრალური თერმები ერთმანეთის

პარალელურადაა განლაგებული, ბ) წყვილური შეკუმშვა სპექტრალური თერმებისა, გ) შეკუმშული თერმები რომლებიც შერწყმულია ერთმანეთთან.

გამოვიყენებთ რა ზემოთ მიღებულ რიცხვით მნიშვნელობებს ჩვენი ამოცანის

პ

ა

რ

ა

მ

ე

თ იმ შემთხვევაში, როცა $q_1 \gg q_2 \gg 1$, $c_1 \gg c_2$ (43) ტალღური ფუნქციებისთვის ენერგეტიკული სპექტრისათვის მივიღებთ:

$$\Psi_m(\theta; q_1, q_2) \approx C e_{2m}(\theta; q_1, q_2) \approx c e_{2m}(\theta; q_1)$$

ბ

ო ამ შემთხვევაში პოტენციური ენერჯისთვის ძირითად როლს თამაშობს პირველი სტანდარტული ფორმა, ხოლო მეორე ორმოს გავლენა შეგვიძლია უგულებელვყოთ. ტალღური ფუნქციის სტანდარტული ფორმა ძირითადად შედგება $c e_0(\theta; q_1)$, (1.7.11.) ასიმპტოტური ფორმულის დახმარებით შეგებული მრუდი წარმოდგენილია სურ. 8 (ა)-ზე. ენერგეტიკულ თერმებს (1.7.17.) აქვთ სტანდარტული ფორმა ჰარმონიული ოსცილატორის ენერგეტიკული თერმებისა.

სხვა ზღვრულ შემთხვევაში $|q_1 - q_2| \ll q_1, q_2$, რომელიც შეესაბამება ჩვენ მიერ

განხილულ იზომერიზაციის ამოცანას, (1.7.8.) და (1.7.13.) -დან შეგვიძლია მივიღოთ:

$$\Psi_m(\theta; q_1, q_2) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[c e_{2m}(\theta, q_1) + c e_{2m}\left(\frac{\pi}{2} - 2\theta; \frac{q_2}{4}\right) \right]$$

$$E_{2m}(q_1, q_2) \approx 2(q_1 + q_2) + A_{2m}(q_1, q_2) = \left(2m + \frac{1}{2}\right) \Omega \quad (1.7.18.)$$

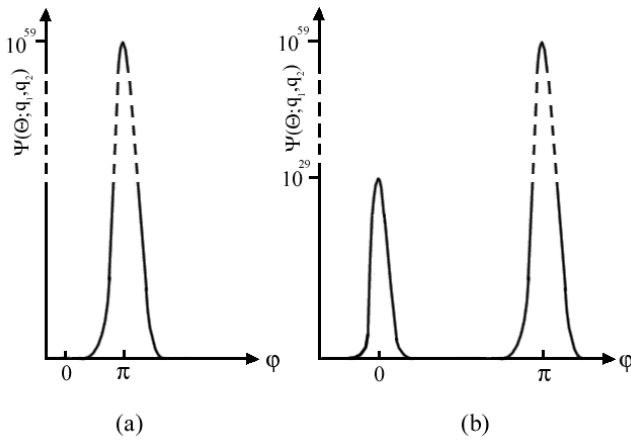
U

$$E_m = \frac{1}{4} E_r \varepsilon_m \approx \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

k

(1.7.18.) გამოსახულების მეორე წევრი შეესაბამება მეორე ორმოს არსებობას. ამ

წევრის გამო $\Psi_m(\theta; q_1, q_2)$ ტალღურ ფუნქციას აქვს ერთი მკვეთრი მაქსიმუმი $\theta = \frac{\pi}{2}$ -ის დროს ($\varphi = \pi$) და ასევე აქვს მეორე მკვეთრი მაქსიმუმი $\theta = 0$ -ის დროს ($\varphi \approx 0$) (იხ სურ. 8. ბ). ეს ორი მაქსიმუმი შეესაბამება ლითიუმის ციანიდის ორ იზომერულ მდგომარეობას: $Li-CN$ და $CN-Li$. ვინაიდან ტალღური ფუნქციების ეს მაქსიმუმები ერთმანეთს არ გადაფარავს, ამიტომ გადასვლები ამ იზომერულ მდგომარეობებში არ ხდება.



სურ. 8. ჰილი-შრედინგერის (1.7.13.) საკუთარი ფუნქციების ასიმპტოტიკის ($q_1, q_2 \gg 1$) გრაფიკი რომელიც აგებულია (1.7.11.) ფორმულის დახმარებით რიცხვით მეთოდებზე დაყრდნობით. ა) $q_1 \gg q_2 \gg 1$ მეორე ორმოს გავლენა ტალღურ ფუნქციაზე შეგვიძლია უგულებელვყოთ. $\Psi_0(\theta; q_1, q_2) = \frac{\sqrt{2}}{2} c e_0(\theta; q_1)$ ფუნქციის გრაფიკს აქვს მკვეთრი მაქსიმუმები როცა $\varphi = 2\theta = \pi$. ბ) $|q_1 - q_2| \ll q_1, q_2$. $\Psi_0(\theta; q_1, q_2)$ ტალღური ფუნქციის გაფიქს აქვს ორი მკვეთრი მაქსიმუმი, როცა $\varphi = 2\theta = 0$ და $\varphi = 2\theta = \pi$, რომლებიც შეესაბამება პოტენციალური ენერჯის ორ მინიმუმს.

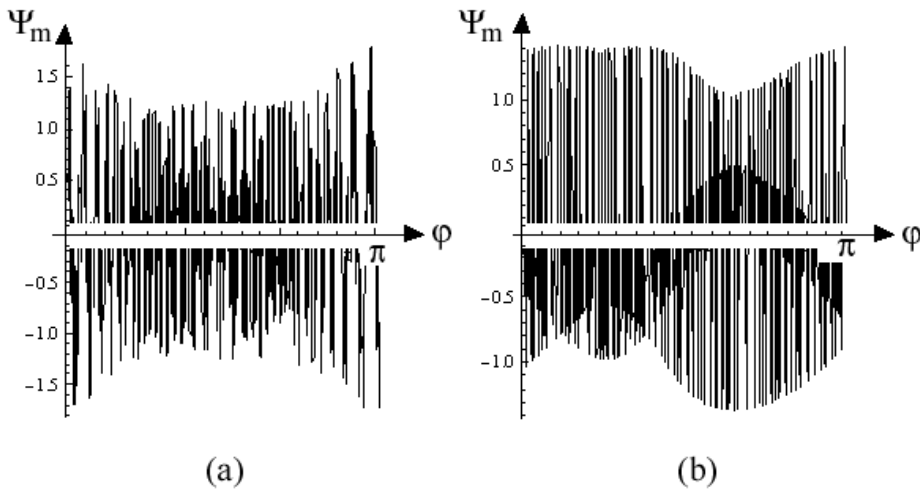
კლასიკური განხილვის დროს E_c ენერჯის მნიშვნელობა, რომელიც განსაზღვრულია (1.3.5.) თანათარდობიდან, თამაშობს ზღურბლის როლს, რომლის გადალახვისას ნახტომისებურად იცვლება ტრაექტორიის ტიპი. კვანტური განხილვის

დროს E_c ენერჯიის გავლითი გადასვლებისას ადგილი არ ხდება ნახტომები ან წყვეტები. E_c -თან ახლოს თვისებები, როგორც ტალღური ფუნქციებისა, ისე ენერგეტიკული სპექტრისა, მდორედ იცვლება.

ჩვენი ამოცანის პარამეტრებისათვის ზღვრული ენერჯიის უგანზომილებო სიდიდე არის: $\varepsilon_c = 2\left(U_{max} + |U_{min}^{(1)}|\right) = (q_1 + 4q_2)^2 / 4q_2 \approx 27400$. ენერგეტიკულ ერთეულებში მივიღებთ

$E_c = \frac{1}{4}\varepsilon_c$ $E_r \approx 6.8 \cdot 10^{-20} J$, რომ ის მდებარეობს ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ინფრანითელ დიაპაზონში ($\lambda = 3$ მკმ.).

ახლა დავიწყით ტალღური ფუნქციების გამოკვლევა, რომელთაც შეესაბამება ზღვრული E_c ენერჯიის არე. ამისთვის ჩვენ ვისარგებლოთ (1.7.13.) ტალღური ფუნქციებით. სურ. 9 (ა)-ს შედარებით სურ.8 (ბ) -თან ვხედავთ, რომ ლითიუმის ატომის ენერჯიის გაზრდით იზოლირებული „გიგანტური“ პიკები გადაიქცევიან საშუალო ზომის მქონე ერთმანეთის გადამფარავ მაქსიმუმებად. მაქსიმუმებს შორის მანძილი შევსებულია ქაოსური რხევებით. 9 (ა) და 9(გ) სურათებზე წარმოდგენილი მდგომარეობების აღმწერი ტალღური ფუნქციები შეიძლება აკმაყოფილებდეს როგორც სტაციონარულ მდგომარეობას $\varphi = 0$ და $\varphi = \pi$ მახლობლობაში, ასევე მათ შორის გადასვლებს. ზღვრული ($\varepsilon \gg \varepsilon_c$) ენერჯიის მნიშვნელობაზე მეტი ენერჯიის მნიშვნელობისათვის ტალღური ფუნქციების მაქსიმუმები ქრება და მთელი სივრცე $0 \leq \varphi \leq \pi$ ივსება კვაზიჰარმონიული რხევებით (სურ. 9 (ბ) და სურ. 9 (დ)). ტალღური ფუნქციის ასეთი სახე შეესაბამება ლითიუმის ატომის ბირთვის (ჩონჩხის) მიმართ კვაზითანაბარ ბრუნვას. სურ 9 (ა)-ზე წარმოდგენილი ტალღური ფუნქცია, რომელიც შეესაბამება $2.5 \cdot 10^{-20} J$ ($4 \cdot 10^{13} s^{-1}$) ინფრანითელი დიაპაზონის ენერჯიის მნიშვნელობას, განაპირობებს იზომერიზაციის პროცესს. სურ. 9 (ბ)-ზე წარმოდგენილი ტალღური ფუნქცია შეესაბამება ენერჯიის მნიშვნელობას, რომელიც მნიშვნელოვნად აღემატება ინფრანითელ დიაპაზონს და ამიტომ ლითიუმის ციანიდისათვის შესაბამისი პროცესი პრაქტიკაში არ ხორციელდება.



სურ. 9. Li ატომის ტალღური ფუნქცია და მდგომარეობის ალბათობა, აგებული (1.7.13.)-ზე დაყრდნობით, რიცხვითი მეთოდების დახმარებით. ა) იზომერიზაციის პროცესის ტალღური ფუნქცია ($\epsilon = 10^4$). ბ) ბირთვის (ჩონჩხის) გარშემო კვაზითანაბარი ბრუნვის აღმწერი ტალღური ფუნქცია ($\epsilon = 10^6$). გ) და დ) ამ მდგომარეობების შესაბამისი ალბათობები.

1.8. დასკვნა.

ციანილში ლითიუმის ატომის კვანტურ დინამიკას მივყავართ ჰილი-შრედინგერის განტოლების გამოკვლევამდე, პოტენციალისათვის, რომელიც შედგება ორი ორმოსაგან განსხვავებული სიღრმეებით. მიღებულია ასიმპტოტური (ორმოს პარამეტრებით) გამოსახულებები საკუთარი ფუნქციების და საკუთარი მნიშვნელობებისა. ასიმპტოტური ფორმების კვლევა ნაკარნახევია ციანილში ლითიუმის ატომის პოტენციალური ენერჯის პარამეტრების რეალური მნიშვნელობებით.

ამ კვლევის თანახმად, დამოკიდებულია რა ენერგეტიკული სპექტრის პარამეტრებზე ჰილი-შრედინგერის განტოლება, ისევე, როგორც მათე-მახასიათებლები,

შეიცავს განშტოების წერტილებს მარცხნივ და მარჯვნივ განსხვავებული არხებით. მხოლოდ ჰილი-შრედინგერის განტოლების სპექტრში “მარჯვენა” განშტოების წერტილები გადაინაცვლებს განსაზღვრულ მანძილზე მარჯვნივ. “მარცხენა” და “მარჯვენა” წერტილებს შორის განშტოებების მანძილი მით მეტია, რაც უფრო ღრმაა მეორე ორმო.

ჰილი-შრედინგერის განტოლების ასიმპტოტური ტალღური ფუნქციები, პოტენციალისთვის ორმოს ფსკერთან ახლოს, შეიცავს ორ მკვეთარ პიკს $\varphi = 0$ -ში და $\varphi = \pi$ -ში, რომელიც მიუთითებს ორი დამოუკიდებელი LiCN და CNLi იზომერის არსებობას. ენერჯიის გაზრდით პიკების სიმაღლე მცირდება, ხოლო მათ შორის სივრცეს ავსებს ქაოსური რხევები. ტალღური ფუნქციების სწორედ ასეთი ფორმა შეესაბამება იზომერიზაციის პროცესს სურ. 9 (ა). კიდევ უფრო მაღალი ენერჯიებისათვის ტალღური ფუნქციების პიკი ქრება (სურ. 9(ბ)), რაც შეესაბამება Li ბრუნვას ჩონჩხის (ბირთვის) გარშემო.

თავი II. სამატომიანი მოლეკულის ენერჯიის ქაოსური დონეები

2.1. ანოტაცია.

მოლეკულის შინაგანი მოძრაობა, რომელშიც ხორციელდება იზომერიზაციის პროცესი, ხასიათდება ორი, არსობრივად განსხვავებული მოძრაობის რეჟიმით - რხევითი და ბრუნვითი. იზომერიზაციის პროცესის აღმწერი მოძრაობის კვანტურ განტოლებას მივყავართ მათიესა და ჰილის განტოლებებთან. როგორც ცნობილია, ამ განტოლებებს აქვს შესაძლებლობა აღწეროს ეს ორივე რეჟიმი. ნაშრომში ნაჩვენებია, რომ ენერგეტიკული სპექტრის ქაოსური არე, რომელიც ხასიათდება იზომერიზაციის პროცესით, შესაბამება მოძრაობის ამ ორი რეჟიმის „შეკერვის“ არეს.

2.2. შესავალი

დინამიკური სტოქასტურობა [Lichtenberg, Liberman, 1983. Sagdeev, Usikov, Zaslavsky 1988. Alligood , Sauer, York, 1996] წარმოიშობა პარამეტრების მნიშვნელობათა იმავე არეში, რომელშიც საზღვარი აქვს ტოპოლოგიურად განსხვავებულ ტრაექტორიებს. პატარა შეშფოთების პირობებშიც კი ტრაექტორიების საზღვართან გაყოფას ძალიან დიდი მგრძობელობა აქვს. მცირე შეშფოთების პირობებში ეს ტრაექტორიები იღებენ ძალიან რთულ ფორმას, რაც წარმოადგენს სტოქასტურობის ერთ-ერთ გამოვლინებას.

ასეთი სისტემის ყველაზე მარტივ მაგალითად შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ ქანქარა, რომელსაც შეუძლია შეასრულოს ორი განსხვავებული ტიპის მოძრაობა - რხევითი და ბრუნვითი. უმეტესწილად ამით აიხსნება მზარდი ინტერესი იმ ფიზიკური პროცესებისადმი, რომელთა მოძრაობა უახლოვდება ქანქარის მოძრაობას.

დინამიკური სტოქასტურობის კვანტური ანალოგი - კვანტური ქაოსი [ckmann, 1993. Haake, 2001] აღიძვრება პარამეტრების მნიშვნელობათა იმავე არეში, რომელშიც დინამიკური სტოქასტურობა. ამ შემთხვევაში ერთმანეთს ესაზღვრება ორი განსხვავებული სიმეტრიის მქონე კვანტური მდგომარეობა. სასაზღვრო არეში მიმდინარეობს რთული პროცესი, სიმეტრიის ერთი სახის შესაბამისი ენერგეტიკული სპექტრი გარდაიქმნება მეორე სახის

ენერგეტიკულ სპექტრად, რაც, თავის მხრივ, მოითხოვს ერთი ტიპის სიმეტრიის გადაგვარების მოხსნას და მეორე ტიპის სიმეტრიის შესაბამისი გადაგვარების გაჩენას. ენერგეტიკული სპექტრის ამსახველ გრაფიკზე ნაჩვენებია საერთო განმტობების წერტილები და ენერგეტიკული დონეების შერწყმა. ამ წერტილების გადალახვისას შეიძლება დაიკარგოს სანყისი პირობების შესახებ სისტემური ინფორმაცია და მოხდეს მისი გადასვლა სუფთა მდგომარეობიდან შერეულში. ასეთი სახით წარმოქმნილი შერეული მდგომარეობები იქნებიან კვანტური ქაოსის გამომხატველი მდგომარეობები. ამ მომენტიდან სისტემის მდგომარეობები უკვე ვეღარ აღინერება ტალღური ფუნქციით და დგება მისი აღწერის აუცილებლობა სიმკვრივის მატრიცის საშუალებით [Chotorlishvili, Ugulava, 2010. Ugulava, Chotorlishvili, Nickoladze, 2004. Ugulava, Chotorlishvili, Nickoladze, 2005].

ხშირად ობიექტები, რომლებშიც ხორციელდება კვანტური ქაოსი, წარმოადგენს მრავალატომიან მოლეკულებს [Esser , Tennyson, Wormer, 1982. Ugulava, Chotorlishvili, Gvardgaladze, Chkhaidze, 2007]. მაგალითად, კვანტური ქაოსი შეიძლება განხორციელდეს ისეთ მრავალატომიან მოლეკულაში, რომელშიც რხევითი მოძრაობის შემსრულებელი ერთი განზოგადებული კოორდინატი გადადის ბრუნვით მოძრაობაში [Ugulava, Chotorlishvili, Gvardgaladze, Chkhaidze, 2007] ამპლიტუდის გაზრდის დროს. კვანტური ქაოსი ხასიათდება ასეთი გარდამავალი არეებით.

კვანტური ქაოსის თვალსაზრისით განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს ე.წ. დრეკადი (ელასტიური) მოლეკულები, რომლებიც იზომერიზაციის თავისებურებით ხასიათდება [Esser, Tennyson, Wormer, 1982. Arranz, Borondo, Benito 1998]. ასეთი მოლეკულის მაგალითს წარმოადგენს ლითიუმის ციანიდი LiNC. ეს მოლეკულა შეიცავს $C \equiv N$ მყარ ფრაგმენტს, რომელიც დაკავშირებულია სამმაგი ბმით და ლითიუმის (Li) მსუბუქ ატომს, რომელსაც შეუძლია შეასრულოს კუთხური რხევები მოლეკულის ღერძებთან მიმართებით. როდესაც რხევის ამპლიტუდა მიაღწევს თავის ზღვრულ მნიშვნელობას,

ლითიუმის ატომი შორდება აზოტის ატომს და გადადის ნახშირბადის ატომისაკენ. უფრო მაღალი ენერგიების შემთხვევაში ის კვლავ უბრუნდება აზოტის ატომს და იწყება მონაცვლეობითი გადახტომების პროცესი ანუ ლითიუმის ატომის ბრუნვითი მოძრაობა $C \equiv N$ ფრაგმენტის გარშემო.

რიცხვითი მეთოდების დახმარებით შესწავლილია ლითიუმის ატომის მოძრაობის ენერგეტიკული სპექტრი [Esser, Tennyson, Wormer, 1982. Arranz, Borondo, Benito 1998]. ნაჩვენებია, რომ ენერგეტიკული სპექტრი შედგება ეკვიდისტანციური და არაეკვიდისტანციური უბნებისგან. ენერგეტიკული ღონეები, რომლებიც განლაგებულია არაეკვიდისტანციურად, შეესაბამება ლითიუმის ატომის ისეთ მდგომარეობას, როდესაც გადასვლები ხდება რხევითი რეჟიმიდან ბრუნვით რეჟიმში.

ჩვენი შრომის მიზანს ასევე წარმოადგენს ლითიუმის ატომის მოძრაობის ენერგეტიკული სპექტრის შესწავლა $C \equiv N$ მყარი ფრაგმენტის მიმართ. მაგრამ [Esser, Tennyson, Wormer, 1982. Arranz, Borondo, Benito 1998] შრომებისგან განსხვავებით, რომლებიც ძირითადად იყენებს რიცხვით მეთოდებს, ჩვენი მიდგომა პრობლემის მიმართ იქნება უფრო მეტად ფიზიკური: რიცხვით მონაცემებზე დაყრდნობით ჩვენ მოვახდენთ ლითიუმის ატომის პოტენციალური ენერგიის აპროქსიმაციას და მისი მეშვეობით შევისწავლით ენერგეტიკულ სპექტრს შრედინგერის განტოლების ანალიზის საფუძველზე.

2.3. კვანტური განხილვა. მათე-ჰილი - შრედინგერის განტოლება

ახლა განვიხილოთ ლითიუმის ატომის მოძრაობა $C \equiv N$ ფრაგმენტთან მიმართებით კავტურ მექანიკური პოზიციიდან. ჰამილტონის (1) ოპერატორი შევცვალოთ ჰამილტონის ფუნქციით:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2I} + V(\theta) \quad (2.3.1.)$$

სადაც $\hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$ - იმპულსის ოპერატორია. მაშინ შრედინგერის განტოლება მიიღებს სახეს:

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_1 \cos \theta + \alpha_2 \cos^2 \theta) \Psi = \epsilon \Psi \quad (2.3.2.)$$

შეცვალოთ : $\theta \rightarrow 2\theta$ და შემოვიღოთ აღნიშვნები:

$$E = \frac{8I}{\hbar^2} \left(\epsilon - \alpha_1 - \alpha_2 + \frac{\alpha_2}{2} \right); \quad q_1 = \frac{8I}{\hbar^2} \alpha_1; \quad q_2 = -\frac{8I}{2\hbar^2} \alpha_2.$$

მარტივი გარდაქმნებით (2.3.2.) განტოლებიდან მივიღებთ:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + (E - 2\lambda(q_1 \cos 2\theta + q_2 \cos 4\theta))\Psi = 0 \quad (2.3.3)$$

სიმარტივისათვის შემოვიტარგლებით ენერგეტიკული დონეების დამოკიდებულების კვლევით მხოლოდ ერთ (და არა ორ) პარამეტრზე, ამავე მიზნით (2.3.3.) განტოლებაში შემოვიღეთ λ პარამეტრი. ეს დამოკიდებულება გამოვიკვლიეთ q_1 და q_2 მნიშვნელობების ამოცანის დროს. ენერგეტიკული სპექტრი მოცემულ ამოცანაში მივიღეთ $\lambda=0,5$ მნიშვნელობისათვის. შრედინგერის განტოლებამ მიიღო განტოლების სახე, რომელიც ცნობილია ჰილის განტოლების სახელწოდებით და რომელიც თავის მხრივ, $q_1 \rightarrow 0$ ამ პირობის დაკმაყოფილებისას გადადის მათეის განტოლებაში. ცნობილი მეთოდის [Herzberg, 1945.] საშუალებით ამ განტოლების ამონახსნებს ვეძებთ ფურიეს მწკრივის სახით:

$$C e_{2n}(z; \lambda; q_1; q_2) = \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r}^{(2n)}(\lambda) \cos 2rz,$$

$$C e_{2n+1}(z; \lambda; q_1; q_2) = \sum_{r=0}^{\infty} A_{2r+1}^{(2n+1)}(\lambda) \cos(2r+1)z,$$

(2.3.4.)

$$Se_{2n}(z; \lambda; q_1; q_2) = \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+1}^{(2n+1)}(\lambda) \sin(2r+1)z,$$

$$Se_{2n+2}(z; \lambda; q_1; q_2) = \sum_{r=0}^{\infty} B_{2r+2}^{(2n+2)}(\lambda) \sin(2r+2)z.$$

ჩავსვათ ეს მნიშვნელობები (2.3.2.) განტოლებაში და გავუტოლოთ კოეფიციენტები ერთეულოვანი ჰარმონიკების მიხედვით, მივიღებთ რეკურენტულ დამოკიდებულებებს A_{2r} ; A_{2r+1} ; B_{2r} ; და B_{2r+1} კოეფიციენტებისთვის (ზედა ინდექსები გამოტოვებულია). მაგალითად, (2.3.4.) განტოლების პირველი მწკრივისთვის ამ დამოკიდებულებას შემდეგი სახე აქვს:

$$r = 0 \quad aA_0 - \lambda q_1 A_2 - \lambda q_2 A_4 = 0,$$

$$r = 1 \quad (a - 4)A_2 - 2\lambda q_1 A_0 - \lambda q_1 A_4 - \lambda q_2 A_4 - \lambda q_2 A_6 = 0,$$

(2.3.5.)

$$r = 2 \quad (a - 16)A_4 - \lambda q_1 A_2 - \lambda q_1 A_6 - 2\lambda q_2 A_0 - \lambda q_2 A_8 = 0,$$

$$r = 3 \quad (a - 36)A_6 - \lambda q_1 A_4 - \lambda q_1 A_8 - \lambda q_2 A_2 - \lambda q_2 A_{10} = 0,$$

$$r \geq 4 \quad (a - 4r^2)A_{2r} - \lambda q_1 A_{2(r-1)} - \lambda q_1 A_{2(r+1)} - \lambda q_2 A_{2(r-2)} - \lambda q_2 A_{2(r+2)} = 0$$

ეს არის განტოლებათა უსასრულო სისტემა, რომელიც ამყარებს კავშირს A_{2r} კოეფიციენტებს შორის. იმისათვის, რომ მას ჰქონდეს არატრივიალური ამონახსნი, აუცილებელი პირობაა, რომ $\text{Det}(A_{ij}) = 0$, სადაც:

$$A_{ij} = (a - 4(i-1)^2)\delta_{ij} - \lambda q_1 \delta_{i+1;j} - \lambda q_2 \delta_{i+2;j} - \lambda q_1 \delta_{i;j+1} - \lambda q_2 \delta_{i;j+2} - \lambda q_1 \delta_{i;2} \delta_{j;1} - \lambda q_2 \delta_{i;3} \delta_{j;1} - \lambda q_2 \delta_{i;2} \delta_{j;2} \quad i = 1 \dots \infty, \quad j = 1 \dots \infty \quad (2.3.6.)$$

არის მატრიცის ელემენტები, რომლებიც შედის (2.3.5.) განტოლებათა სისტემის კოეფიციენტებში და ჩანერილია კრონეკელის სიმბოლოს მეშვეობით. ანალოგიურად მიიღება რეკურენტული დამოკიდებულება და მახასიათებელი განტოლებები, რომელთა რიცხვითი გამოთვლები გვაძლევს ენერგეტიკულ სპექტრს.

2.4. ენერგეტიკული სპექტრის რაოდენობრივი შეფასება

ენერგეტიკული სპექტრის რაოდენობრივი შეფასებისთვის, პირველ რიგში, ვითვლით q_1 და q_2 პარამეტრების რიცხვით მნიშვნელობებს, რომლებიც შედის მათიე-ჰილის (2.3.3.) განტოლებაში.

α_1 და α_2 პარამეტრების მნიშვნელობა მიიღება ნახშირბადის, აზოტის და ლითიუმის მასების გათვალისწინებით ($m_c = 19.92 \cdot 10^{-27}$ კგ, $m_N = 23.24 \cdot 10^{-27}$ კგ, $m_{Li} = 11.62 \cdot 10^{-27}$ კგ) და წრფივი პარამეტრების r და R საშუალებით [Esser, Tennyson, Wormer, 1982] შრომიდან ($r = 2.186 a_0 = 11.57 \cdot 10^{-11}$ მ, $R = 4.05 a_0 = 21.43 \cdot 10^{-11}$ მ) საბოლოოდ კი მივიღებთ $q_1 = \frac{8I}{\hbar^2} \alpha_1 \approx 9300$ და

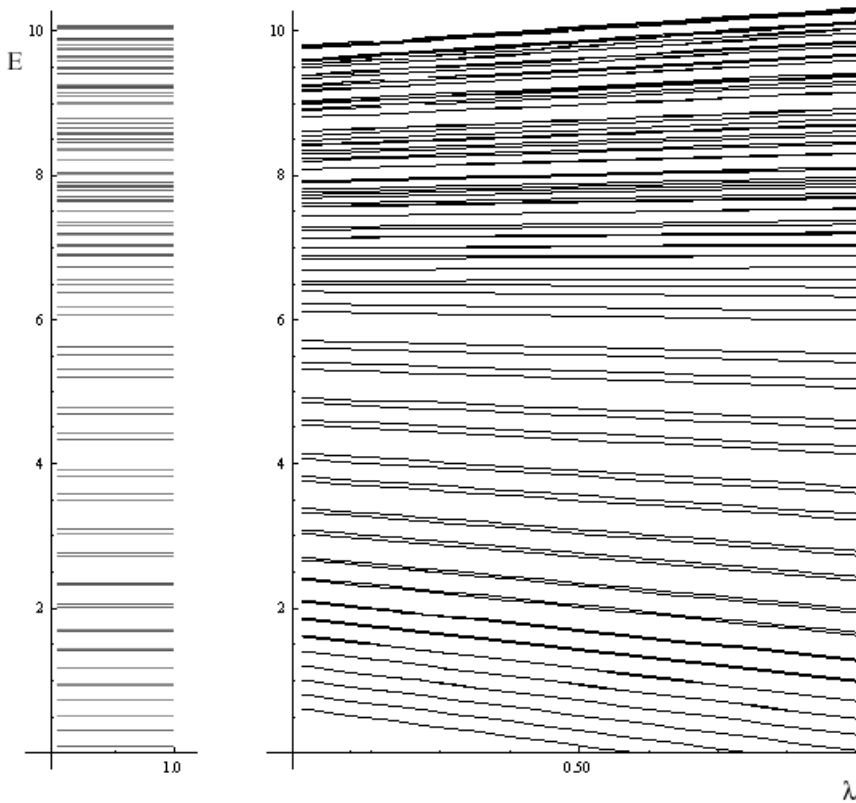
$q_2 = -\frac{8I}{2\hbar^2} \alpha_2 \approx -8942$. q_1 და q_2 მონაცემებზე დაყრდნობით და მახასიათებელი განტოლების რიცხვითი ამოხსნა, საშუალებას გვაძლევს ავავოთ მათიე-მახასიათებლების ფუნქციის ენერგეტიკული სპექტრი $E(\lambda)$

(სურ. 1)

როგორც სურ. 1ა-დან ვხედავთ, დაბალი ენერგიების შემთხვევაში გვაქვს ეკვიდისტანციურად განლაგებული დონეები, რომლების შეესაბამება ლითიუმის ატომის რხევას აზოტის მოლეკულასთან ახლოს. როცა ლითიუმის ატომის ენერგია $\varepsilon \geq 6$

კვალ/მოლი, იწყება მონაცვლეობითი გადასვლები ერთი ორმოდან მეორეში და პირიქით, რომელსაც სურ. 1ა-ზე შეესაბამება არაეკვიდისტანციური დონეთა განლაგება.

ჩვენ მიერ მიღებული სპექტრი რაოდენობრივად ემთხვევა სურათს, რომელიც მიღებულია [Arranz, Borondo, Benito, 1998] შრომაში. ორივე შემთხვევაში არაეკვიდისტანციური დონეები წარმოიქმნება ენერჯიის ერთსა და იმავე ინტერვალში.



ა)

ბ)

სურ.1. ლითიუმის ატომის $C \equiv N$ ფრაგმენტის გარშემო მოძრაობის სპექტრი. 1ა სურათზე წარმოდგენილი სპექტრი მიიღება სურ. 1ბ-დან ენერგეტიკული ღერძის პროექტირების დახმარებით ენერჯიის მნიშვნელობისათვის, როცა $\lambda = 0.5$.

ა) ჩანს ლითიუმის ატომის ენერგეტიკული დონეების არაეკვიდისტანციურობა ენერგიებზე, როცა $\varepsilon \geq 6$ კკალ/მოლი. ამ არეში ხორციელდება გადასვლა რხევითი რეჟიმიდან ბრუნვით რეჟიმში.

ბ) ენერგეტიკული სპექტრი λ პარამეტრთან დამოკიდებულებაში.

2.5. დასკვნა.

ენერგეტიკული სპექტრის მდგომარეობების პოვნა, რომელიც შეესაბამება იზომერიზაციის პროცესს, დაიყვანება მათიე - ჰილის განტოლების საკუთარი მნიშვნელობების პოვნაზე.

ლითიუმის ატომის მოძრაობის ენერგეტიკული სპექტრი მოიცავს არეს $\varepsilon < 4$ კკალ/მოლი. სადაც დონეები ექვიდისტანციურადაა განლაგებული. ეს დონეები შეესაბამება ლითიუმის ატომის მცირე რხევებს იზომერულ მდგომარეობასთან ახლოს. შედარებით მაღალ ენერგიებზე, როდესაც ენერგიის დონე მიაღწევს დაახლოებით ბარიერის ნახევარს და გადააჭარბებს $\varepsilon \geq 6$ კკალ/მოლი მნიშვნელობას, იწყება დონეების არაეკვიდისტანციური განლაგება.

უნდა აღინიშნოს, რომ, ჩვენ მიერ განხილული სისტემა ინტეგრირებულია. ამიტომ არაეკვიდისტანციური (ქაოსური) დონეების ეს ერთობა არ წარმოადგენს კვანტური ქაოსის გამოვლინებას, თუმცა ის შეიძლება წარმოიშვას პერიოდული ძალით ამ დონეების

აღზნების შედეგად, როგორც ეს ნაჩვენებია კვანტური ქანქარის მაგალითზე [Chotorlishvili, Ugulava, Nickoladze 2004. Ugulava, Chotorlishvili, Nickoladze, 2005].

თავი III. ნანონაწილაკის დამაგნიტების პროცესის მახასიათებლები ბლოკირების ტემპერატურაზე დაბალ ტემპერატურებზე

3.1. შესავალი

ნანონაწილაკის მაგნიტური ენერჯის ანიზოტროპია ქმნის ორ პოტენციალურ ორმოს, რომელიც ერთმანეთის სიმეტრიულად მდებარეობს. მაგნიტური ველის არარსებობის პირობებში ნაწილაკები თანაბრადაა განაწილებული ამ ორმოებში და აქვს ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულება. ფხვნილების ნაერთების შემთხვევაში ბლოკირების ტემპერატურის ზემოთ სხვადასხვა ორმოს ნაწილაკებს შორის შეიძლება მოხდეს ბარიერს ზემოთ გადასვლები და შესაძლოა ჩამოყალიბდეს სუპერპარამაგნეტიკური მდგომარეობა, ხოლო ამ ტემპერატურაზე დაბლა ნაწილაკები „ბლოკირებულია“ ორმოებში, შენარჩუნებულია რა ნაწილაკების თანაბარი განაწილება მათში. მაგნიტურ ველში პოტენციალური ორმოების კონტურები კარგავს სიმეტრიულობას

- იცვლება როგორც ბარიერის მდებარეობა, ისე ორმოების ძირი ერთმანეთთან მიმართებით. ბარიერის მარჯვნივ გადაადგილებისას მარცხენა ორმოში, რომელშიც ველის არარსებობისას ჩვეულებრივ ხვდება ველის გასწვრივ ორიენტირებული ნაწილაკები, ჩნდება რამდენიმე ადგილი ამ ველის საწინააღმდეგო მიმართულებით ორიენტირებული ნაწილაკებისთვის, რომელიც ივსება ნაწილაკებით ამავე ორმოდან. შედეგად მაგნიტური ველის ჩართვა იწვევს შემცირებას და არა როგორც ჩვეულებრივ ხდება ხოლმე, გაზრდას მარცხენა ორმოს დამაგნიტებულობისა. მარჯვენა ორმო შევიწროვდება, შეიკუმშება, ამის გამო ნაწილაკები პერიფერიული უბნებიდან გადაადგილდება მარჯვენა ორმოს ცენტრისაკენ. ეს პროცესი იწვევს მარჯვენა ორმოს ნაწილაკების უარყოფითი დამაგნიტებულობის გაზრდას. შედეგად ორივე ორმოში წარმოიქმნება ჯამური დამაგნიტებულობა, რომელიც მიმართულია ველის საწინააღმდეგოდ, რაც ტოლფასია კიურის უარყოფითი კონსტანტის წარმოშობისა.

საკვანძო სიტყვები: ფერომაგნეტიზმი, სუპერპარამაგნეტიზმი, ნანონაწილაკები.

ბლოკირების ტემპერატურა: ნაწილაკის ზომების ერთდომეინამდე შემცირებისას და მასში სპონტანური დამაგნიტების შენარჩუნების პირობებში იწყება სითბური ფლუქტუაციების გავლენის ზრდა ნანონაწილაკის III მაგნიტური მომენტის ბრუნვით დინამიკაზე, მაგნიური მომენტის შემთხვევითი მოძრაობის ასეთ ტიპს ეწოდება სუპერპარამაგნეტიზმი, ხოლო თვით სისტემას, რომელიც შედგება დიდი რაოდენობის მაგნიტური ნანონაწილაკებისგან, სუპერპარამაგნეტიკი. ერთი განმასხვავებელი ნიშანი სუპერპარამაგნეტიკებისა ჩვეულებრივი მაგნეტიკებისაგან ისაა, რომ მათი შემადგენელი ნაწილაკების მაგნიტური თვისებების ელემენტარულ მატარებელს წარმოადგენს არა ცალკეული ატომი ან მოლეკულა, არამედ მაგნიტური ნანონაწილაკი, რომელიც შეიცავს დიდი რაოდენობით ატომებს მაგნიტურად მონესრიგებულ მდგომარეობაში. ნანონაწილაკების მაგნიტური

მომენტი სიდიდით რამდენადმე აღემატება ჩვეულებრივი პარამაგნეტიკის ცალკეული ნაწილაკების მაგნიტურ მომენტებს, რომელსაც აქვს რამდენიმე რიგის ბორის მაგნეტონის სიდიდე. სხვა განმასხვავებელი ნიშანი სუპერპარამაგნეტიკისა ჩვეულებრივი მაგნეტიკისაგან დაკავშირებულია მისი შემადგენელი ნაწილაკების მაგნიტური ანიზოტროპიის ენერჯის არსებობასთან.

თუ ნანონაწილაკები, რომლებიც შედიან სუპერპარამაგნეტიკის შემადგენლობაში, მოღებულია მარტივი ღერძის ტიპის ფერომაგნეტიკის ნანოსტრუქტურით, მაშინ ნანონაწილაკს ექნება დამაგნიტების მარტივი ღერძი (ანიზოტროპიის ღერძი). მაგნიტური ველის მოქმედების ქვეშ ერთღერძიანი ნანონაწილაკის ენერჯია შეიძლება შემდგი სახით წარმოვადგინოთ [Skomski, 2004]:

$$E(\theta, \psi) = A \sin^2 \theta - mB \cos(\theta - \psi), \quad A > 0, \quad (3.1.1.)$$

სადაც A ნანონაწილაკის ზომებზე დამოკიდებული ანიზოტროპიის კონსტანტაა, θ - კუთხე ნანონაწილაკის მაგნიტური მომენტის m ვექტორის მიმართულებასა და ანიზოტროპიის ღერძს შორის. როგორც წესი, ნანონაწილაკის მაგნიტური ანიზოტროპიის კოეფიციენტი და მაგნიტური მომენტის სიდიდე შეიძლება წარმოვადგინოთ ასეთი სახით: $A = KV_m$ და $m = |m| = M_s V_m$, სადაც K და M_s შესაბამისი სიდიდეების სიმკვრივეებია, $V_m = \frac{\pi}{6} d_m^3$ - ცენტრალური მაგნიტური სფეროს მოცულობა, ხოლო d_m - ე.წ. ნაწილაკების „მაგნიტური“ დიამეტრია, B - მაგნიტური ველის ინდუქტიურობა. ამა თუ იმ ფორმის ანიზოტროპიის ენერჯის არსებობა დამახასიათებელია ყველა მაგნიტური ნანონაწილაკისათვის. მისი უდიდესი მნიშვნელობა ($K = 4.5 \cdot 10^5 \frac{J}{m^3}$) ჰექსაგონალური სტრუქტურის მქონე კობალტში დაიკვირვება. ხოლო (Fe_3O_4) მაგნეტიკის ნანონაწილაკებში ის ერთი რიგით უფრო დაბალია. როგორც ცნობილია [Ugulava, Chkhaidze, Toklikishvili, Kekutia], მაგნიტურ ანიზოტროპიას აქვს მნიშვნელოვანი რაოდენობრივი გავლენა სუპერპარამაგნეტიკის დამაგნიტების პროცესზე.

$H_A(\theta) = A \sin^2 \theta$ ფორმულით განსაზღვრულ ანიზოტროპიის ენერჯიას აქვს ორი მინიმუმი, ორი პოტენციალური ორმო. მაგნიტური მომენტის მობრუნებისათვის ერთი ორმოდან მეორეში გადასასვლელად, მოითხოვება გადაილახოს A სიმაღლის ენერგეტიკული ბარიერი. ფლუქტუაციური ბარიერსზედა გადასვლების დამახასიათებელი დროებისთვის $a = A/kT \geq 1$ პირობის დროს, ფორმულა მიღებულ იქნა ნეელემის (Heulem) მიერ: $\tau_N = \tau_0 \exp(A/kT)$ სადაც პრედექცპონენციალური (ექსპონენტას წინ მდგომი) მამრავლი τ_0 ძვეს $10^{-9} - 10^{-3}$ წმ დიაპაზონში, k - ბოლცმანის მუდმივაა, ხოლო T - აბსოლუტური ტემპერატურა. ნეელევისეული რელაქსაციის პროცესები დაკავშირებულია ნაწილაკების შიგნით მიმდინარე რელაქსაციურ პროცესებთან. ამ რელაქსაციების შედეგად იცვლება ნაწილაკების მაგნიტური მომენტი, მაშინ როცა თვითონ ნაწილაკი შეიძლება დარჩეს უცვლელი. ამიტომ ნეელევისეული რელაქსაციის პროცესები განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მყარი მატრიცის მაგნიტური ნაწილანაწილაკებისათვის.

ფხვნილთა სისტემის ნაწილანაწილაკების დამახასიათებელ მნიშვნელოვან პარამეტრს წარმოადგენს ბლოკირების ტემპერატურა T_B . $T > T_B$ ტემპერატურების დროს ზეზარერიული ფლუქტუაციური გადასვლები გარკვეული დროით $t \gg \tau_N$ ორივე ორმოს ნაწილაკებიდან აყალიბებს ერთიან თერმოდინამიკურ სისტემას. ბლოკირების ტემპერატურის დაბალ ტემპერატურებზე ($T < T_B$) მაგნიტური მომენტები, რომლებსაც ძირითადად ურთიერთსაწინააღმდეგო ორიენტაცია, აქვთ, ბლოკირებულნი არიან სხვადასხვა პოტენციალურ ორმოებში, ქმნიან ორ დამოუკიდებელ მაგნიტოთერმოდინამიკურ ქვესისტემას. ბლოკირების ტემპერატურა განისაზღვრება $\tau_m/\tau_0 = \exp(A/kT_B)$ შეფარდების მეშვეობით, სადაც τ_m - გაზომვის დროა.

3.2. მექანიკური ანიზოტროპია

მაგნიტურ ნაწილანაწილაკებში, ნაწილანაწილაკებში, მაგნიტური ანიზოტროპიის მდგომარეობის შესახებ წარმოდგენა მოცემულია შლიომისის მიერ. მაგნიტური

ნანოსითხების შემთხვევაში ნეელევისეულის გვერდით არსებობს რელაქსაციის სხვა მექანიზმიც, რომელიც დაკავშირებულია თვითონ ნაწილაკის ბრუნვასთან. ეს მექანიზმი ხასიათდება ბროუნის რელაქსაციის დროით (ან ბრუნვითი დიფუზიის დროით) $\tau_B = \frac{3V\eta}{kT}$ სადაც η - ბაზური სითხის სიბლანტის კოეფიციენტი, V - ნაწილაკის მთლიანი მოცულობა. ნაწილაკებში, რომელიც მოთავსებულია მაგნიტურ ველში, რელაქსაციურ ძალებთან ერთად მოქმედებს ასევე მაგნიტური მომენტის ძალები, რომელიც განაპირობებს მაგნიტური ღერძების ბრუნვას. ნაწილაკის ბრუნვითი მოძრაობის ანალიზის საფუძველზე დამტკიცდა, რომ საკმარისად ძლიერი მაგნიტური ველის დროს ანიზოტროპიის ღერძები შესაძლებელია დაყენდეს მაგნიტური ველის ინდუქციის პარალელურად ($\psi = 0$). ამგვარი გზით მიღებულ მდგომარეობას ჰქვია მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობა. ძლიერი მაგნიტური ველის ($B \gg B_A$) დროს ნაწილაკის მობრუნების მახასიათებელ დროს აქვს სახე:

$$\tau_r = \frac{V}{V_m} \cdot \frac{\eta}{M_S B_A}, \quad (3.2.1.)$$

სადაც: $B_A \equiv 2K/M_S = 2A/m$ ანიზოტროპიის ველის მაგნიტური ინდუქციაა. იმისათვის რომ ინდუქციებულმა მაგნიტურმა ველმა შეძლოს და გამოავლინოს მექანიკური ანიზოტროპია, აუცილებელია, რომ მობრუნების დრო τ_r იყოს პატარა ბრუნვითი დიფუზიის დროზე τ_B ($\tau_r \ll \tau_B$). საბოლოოდ, მექანიკური ანიზოტროპიის არსებობის პირობას (3.2.1.) გამოსახულების გათვალისწინებით ასეთი სახე აქვს:

$$B \gg B_A \gg B_r, \quad (3.2.3.)$$

სადაც: $B_r = \frac{kT}{M_S V_m}$.

მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობის შექმნა შესაძლებელია ასევე ფხვნილის სახის სუპერპარამაგნეტიკებში. შევნიშნოთ, რომ ასეთ სისტემებში ანიზოტროპიის

ღერძების ქაოსური მიმართულებები ხორციელდება ნანონაწილების ზედაპირებს შორის ხახუნის ძალებით. დავუშვათ, რომ ვანჯღრევთ ფხვნილიან კონტეინერს ძლიერ მაგნიტურ ველში, რომელიც აკმაყოფილებს (3.2.3.) პირობას. შენჯღრევის დროს, მცირე Δt დროის განმავლობაში, ფხვნილის ნანონაწილი თავისუფლდება ხახუნის ძალებისაგან და იძენს თავისუფალი ბრუნვის შესაძლებლობას. დავუშვათ, რომ სრულდება პირობა:

$$\Delta t \gg \tilde{\tau}_B \gg \tau_r. \quad (3.2.4.)$$

სადაც $\tilde{\tau}_B$ - ნანონაწილის ბრუნვითი დიფუზიის დროა ჰაერში. მაშინ Δt დროის განმავლობაში სისტემაში დამყარდება მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობა, რომელიც გაგრძელდება ამ დროის გასვლის შემდეგაც. ნანონაწილის მობრუნების დრო შეიძლება შეფასდეს (3.2.1.) ფორმულის დახმარებით, ვიგულისხმებთ რა, რომ მასში η - ჰაერის სიბლანტეა. მაშინ მივიღებთ შემდეგ მნიშვნელობას: $\tau_r \approx 2.1 \cdot 10^{-9}$ წმ. ამოტომ შეგვიძლია ვიგულისხმობთ, რომ (3.2.4.) პირობის დაკმაყოფილება არ წარმოადგენს განსაკუთრებულ სირთულეს.

ჩავსვათ (3.1.1.)-ში $\psi = 0$, მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში ენერჯისთვის მივიღებთ:

$$E(\theta) \equiv E(\theta, 0) = A \sin^2 \theta - mB \cos \theta. \quad (3.2.5.)$$

მაგნიტური ნანონაწილის დამაგნიტების პროცესის კვლევამ ენერჯის ფუნქციის (3.2.5.) მეშვეობით ბლოკირების ტემპერატურაზე მაღალ ტემპერატურებზე ($T > T_B$) (სუპერპარამაგნეტიკურ მდგომარეობაში), აჩვენა, რომ დამაგნიტების პროცესი, თუნდაც მხოლოდ რაოდენობრივად, განსხვავდება ჩვეულებრივი ლანჟევენის პროცესისაგან. არსებული სამუშაოს მიზანია გამოიკვლიოს ნანონაწილების სისტემის დამაგნიტების პროცესი იმავე პირობებში (მექანიკური ანიზოტროპია), ოღონდ ბლოკირების ტემპერატურის ქვემოთ ($T < T_B$).

3.3. ნანონაწილაკის ენერჯიის მახასიათებლები მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში.

ახლა გამოვიკვლიოთ ენერჯიის (3.2.5.) კუთხეზე θ დამოკიდებულება. $E(\theta)$ ფუნქციის ექსტრემუმების მოძებნის პირობას ასეთი სახე აქვს:

$$E'(\theta) = \sin\theta(2A\cos\theta + mB) = 0. \quad (3.3.1.)$$

აქედან გამომდინარეობს, რომ $0 < \theta < \pi$ არეში $E(\theta)$ ფუნქციას აქვს სამი ექსტრემუმი $\theta_1 = 0$, $\theta_2 = \pi$ და $\theta_0 = \arccos\left(-\frac{mB}{2A}\right)$ (სურ. 1.) ამ წერტილებში ენერჯიის მეორე წარმოებულისათვის მივიღებთ:

$$E''(0) = 2A + mB > 0, \quad E''(\pi) = 2A - mB > 0, \quad E''(\theta_0) = 2A\left(\frac{mB}{2A} - 1\right)\left(\frac{mB}{2A} + 1\right) < 0 \quad (3.3.2.)$$

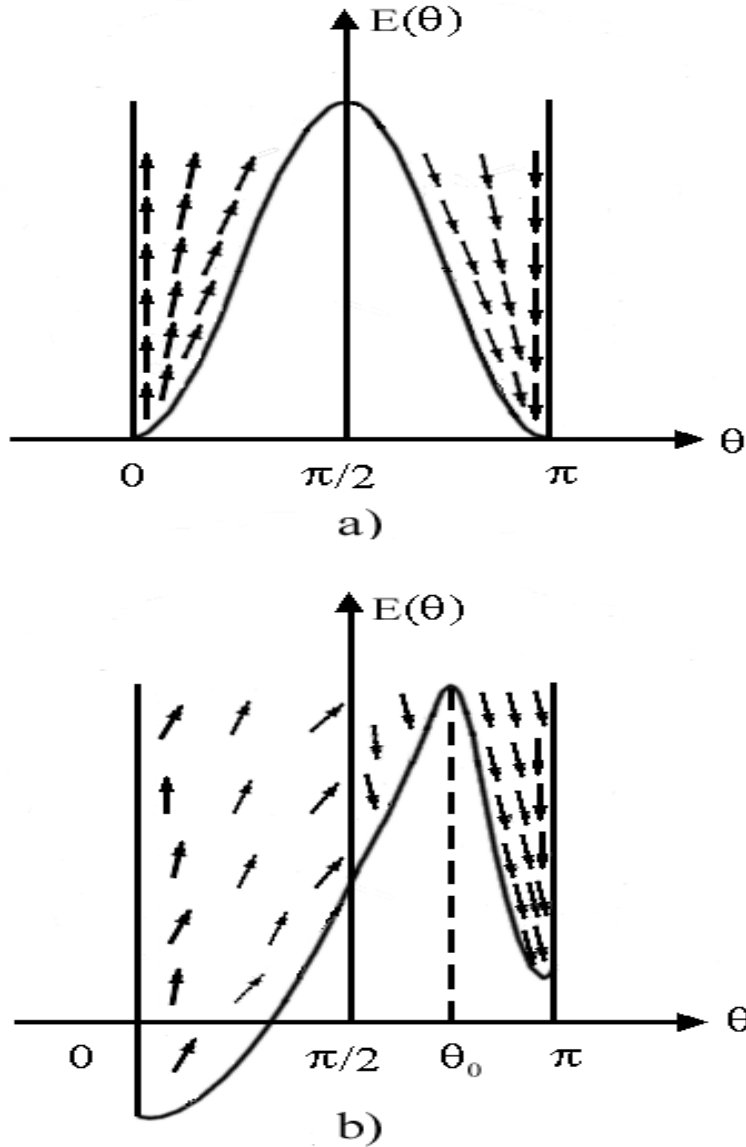
აქედან გამომდინარე, $2A > m|B|$ პირობის დროს $E(\theta)$ ფუნქციას აქვს ორი მინიმუმი (ან ორი პოტენციალური ორმო) 0 და π წერტილებში და ერთი მაქსიმუმი (ბარიერი) θ_0 წერტილში. ამ ორმოების ფსკერი $E(0) = A - mB$ და $E(\pi) = A + mB$ გადაადგილებულია $2mB$ მანძილზე ერთმანეთთან მიმართებით. მაგნიტური ინდუქციის B გაზრდით მარცხენა ორმო ეშვება დაბლა, ხოლო მარჯვენა ორმო იწევს მაღლა. ეს პროცესი შეიძლება გაგრძელდეს ინდუქციურობის $B < \frac{2A}{m}$ მნიშვნელობამდე.

$$\theta_0 = \arccos\left(-\frac{mB}{2A}\right) \text{ ფუნქცია განსაზღვრავს მაქსიმუმის გადაადგილებას, რომელიც}$$

B -ს ნიშანზეა დამოკიდებული და ხდება მარცხნივ ან მარჯვნივ. $m|B| = 2A$ პირობის შესრულების დროს, ხდება θ_0 მაქსიმუმის წერტილის შერწყმა ერთ-ერთ მინიმუმის

წერტილთან ($B < 0$ -ის დროს $\theta_1 = 0$ წერტილთან, ხოლო $B > 0$ -ის დროს $\theta_2 = \pi$ წერტილთან).

ბლოკირების ტემპერატურის დაბლა და მაგნიტური ველის არარსებობის პირობებში პოტენციალური ორმოები განლაგებულია სიმეტრიულად $\pi/2$ -თან მიმართებით. (სურ. 1ა.) მათში იმყოფება ერთი და იმავე რაოდენობის ნაწილაკები, რომელიც უდრის $N/2$ -ს. მარცხენა ორმოში ნაწილაკები უმეტესად მიმართულია ველის გასწვრივ, ხოლო მარჯვენაში - ველის საწინააღმდეგოდ. სითბური ფლუქტუაციები იწვევს მაგნიტური მომენტების ქაოტურ გადახრებს ზემოთ მითითებული მიმართულებებიდან.



სურ.1. ფხვნილის მაგნიტური ნანონაწილაკის ენერჯის დამოკიდებულება კუთხეზე θ , $T < T_B$ დროს, როდესაც ეს ფხვნილი იმყოფება მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში. a) მაგნიტური ველის არ არსებობის პირობებში და b) როდესაც ის არის

სუსტი მაგნიტური ველის ჩართვისას θ_0 მაქსიმუმის წერტილი გადაინაცვლებს მარჯვნივ (სურ. 1b.) და ენერჯის გრაფიკი გახდება ასიმეტრიული. ამ შემთხვევაში მარჯვნივ ორმო გაფართოვდება (მისი საზღვარი მარჯვნივ გადაადგილდება $\pi/2$ მნიშვნელობიდან θ_0 -მდე) და ამიტომ მასში გაჩნდება ადგილი ნაწილაკებისთვის ველის საწინააღმდეგო

მომენტი. მივიჩნიეთ რა, რომ ექსპერიმენტის მიდინარეობისას სისტემა ბლოკირების ტემპერატურის დაბლა იმყოფება და ნაწილაკების რაოდენობა ორმოებში არ იცვლება, ამავე ორმოში გამოჩნდება არეები, რომლებიც შეივსება ნაწილაკებით იმავე ორმოდან. საბოლოო ჯამში, დამაგნიტებულობა მარცხენა ორმოში მცირდება. მაქსიმუმის გადაადგილების შედეგად მარჯვენა ორმო პირიქით, იკუმშება. ნაწილაკები, რომლებიც ადრე იმყოფებოდნენ ამ ორმოს პერიფერიებში, გადაადგილდებიან მარჯვნივ. ამის გამო მაგნიტური მომენტების მიმართულებების ქაოსური გადახრები ველის საწინააღმდეგოდ მცირდება. შესაბამისად, გაიზრდება მარჯვენა ორმოდან ნაწილაკის დამაგნიტებულობა მაგნიტური ველის წინააღმდეგ.

ორივე ორმოდან დამაგნიტებულობის ჯამური ცვლილებით შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ მაგნიტური ველის ჩართვისას შეიძლება წარმოიშვას ჯამური დამაგნიტებულობა, რომელიც მიმართულია არა გასწვრივ, როგორც ჩვეულებრივ ხდება, არამედ ველის საწინააღმდეგო მიმართულებით. ეს კი თავის მხრივ ნიშნავს, რომ კიურის კონსტანტა შეიძლება გახდეს უარყოფითი.

ვემთ მკაცრი თეორიული მიდგომის საფუძველზე განვიხილავთ ნაწილაკის დამაგნიტების პროცესს და განვსაზღვრავთ პირობას, რომლის დროსაც კიურის კოეფიციენტი შეიძლება უარყოფითი გახდეს.

3.4. სისტემის მაგნიტო თერმოდინამიკური მახასიათებლები ბლოკირების ტემპერატურაზე დაბალ მდგომარეობაში.

ახლა გამოვთვალოთ მაგნიტოთერმოდინამიკური სიდიდეები მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობისათვის $T < T_B$ ტემპერატურების დროს. სტანდარტული პროცედურების მიხედვით სტატისტიკური ინტეგრალის შესადგენად ვწერთ:

$$z = 4\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \cdot \exp[-E(\theta)/kT] \quad (3.4.1.)$$

ორი პოტენციური ორმოს არსებობა (სურ. 1.) იძლევა შესაძლებლობას განსახილველი სისტემის სტატისტიკური ინტეგრალი (3.4.1.) წარმოვადგინოთ ორი თერმოდინამიკური ქვესისტემის სტატისტიკური ინტეგრალების ჯამის სახით $z_{1,2}$:

$$z = z_1 + z_2, \quad (3.4.2.)$$

სადაც:

$$z_1 = 4\pi \int_0^{\theta_0} d\theta \sin \theta \exp[-a \sin^2 \theta + b \cos \theta],$$

$$z_2 = 4\pi \int_{\theta_0}^{\pi} d\theta \sin \theta \exp[-a \sin^2 \theta + b \cos \theta], \quad (3.4.3.)$$

$$b = \frac{Bm}{kT}.$$

(3.4.3.)-ზე ინტეგრირების ჩატარებით, მივიღებთ:

$$z_{1,2} = (4\pi) \frac{\exp[-(a+b^2/4a)]}{\sqrt{a}} \operatorname{Erfi}\left(\sqrt{a} \pm \frac{b}{2\sqrt{a}}\right), \quad a \neq 0, \quad (3.4.4.)$$

სადაც: $\operatorname{Erfi}(x) = \int_0^x \exp t^2 dt$ - ალბათობის ინტეგრალის ერთ-ერთი სახეობაა.

N-ნაწილაკიანი სტატისტიკური ინტეგრალისათვის მივიღებთ:

$$Z = \frac{(z_1)^{N_1} (z_2)^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad (3.4.5.)$$

სადაც N_1 და N_2 ნაწილაკების რიცხვია შესაბამისად, პირველ და მეორე ორმოში. ვიცით რა მათი რიცხვითი მნიშვნელობები, შეიძლება გამოვთვალოთ თავისუფალი ენერჯია $F = -kT \ln Z$, შემდეგ კი მთლიანი სისტემის დამაგნიტებულობის საშუალო მნიშვნელობა:

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} \quad (3.4.6.)$$

$T < T_b$ ტემპერატურების დროს ორი ზემოთღნიშნული თერმოდინამიკური ქვესისტემა იზოლირებულია ერთმანეთისაგან, ხოლო ნაწილაკების რიცხვი მათში იგივეა, რაც მაგნიტური ველის ჩართვამდე იყო ($N_1 = N_2 = N/2$). მაშინ (3.4.3.) – (3.4.6.) დახმარებით შეგვიძლია მივიღოთ გამოსახულება შემცირებული დამაგნიტებულობისათვის ($P_f = M/Nm$) მექანიკური ანიზოტროპიის არსებობის პირობებში:

$$P(T < T_b) = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{b}{a} + \frac{\exp\left(\frac{b^2}{4a}\right)}{2\sqrt{a}} \left[\frac{\exp(a+b)}{\operatorname{Erfi}\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right)} - \frac{\exp(a-b)}{\operatorname{Erfi}\left(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a}\right)} \right] \right\}. \quad (3.4.7.)$$

შევნიშნოთ, რომ შეცდომის თეორიის ფუნქცია $\operatorname{Erfi}(x)$ წარმოადგენს განზღად ფუნქციას. თუმცა მისი საშუალებით შეგვიძლია ავაგოთ (შევექმნათ) ფუნქცია: $D(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp(-x^2) \operatorname{Erfi}(x)$, რომელსაც დოუსონის ფუნქციას ვუწოდებთ და რომელიც არ წარმოადგენს განზღად ფუნქციას. დოუსონის ფუნქციის დახმარებით (3.4.7.) გამოსახულება შეიძლება ჩავწეროთ ასეთი სახით:

$$P(T < T_b) = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{b}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a}} \left[\frac{1}{D\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right)} - \frac{1}{D\left(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a}\right)} \right] \right\}, \quad (3.4.8.)$$

განვიხილოთ (3.4.8.) გამოსახულების მაღალტემპერატურული მაიხლოება. ($b \ll 1$, $a \geq 1$). გავშალოთ დოუსონის ფუნქცია მწკრივად $b/2a$ მცირე პარამეტრის მიხედვით:

$$D\left(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}\right) \approx D\left(\sqrt{a}\right) \pm D'\left(\sqrt{a}\right) b/2\sqrt{a}, \quad (3.4.9.)$$

სადაც წარმოებულს $D'\left(\sqrt{a}\right)$ აქვს სახე: $D'\left(\sqrt{a}\right) = 1 - 2\sqrt{a}D\left(\sqrt{a}\right)$. (3.4.10.)

შევიტანოთ (3.4.9.) და (3.4.10.) (3.4.8.)-ში, მაღალტემპერატურულ მიახლოებაში და ბლოკირების ტემპერატურასთან ახლოს (მახლობლად) ($a = a_0$) შემცირებული დამაგნიტებულობისათვის მივიღებთ:

$$D(T < T_b) = \left[-\frac{1}{2a_0} + \frac{1}{4a_0 D^2(\sqrt{a_0})} - \frac{1}{2\sqrt{a_0} D(\sqrt{a_0})} \right] b. \quad (3.4.11.)$$

Fe_3O_4 -ის ნანონაწილაკების შემთხვევაში, რომელთაც აქვთ „მაგნიტური“ დიამეტრი $d_m = 8$ ნმ ($V_m = 2.7 \cdot 10^{-25} \text{ მ}^3$), ანიზოტროპიის კონსტანტისთვის გვაქვს: $A = KV_m = 1.3 \cdot 10^{-20}$ ჯ. შევათვასოთ ბლოკირების ტემპერატურა ფორმულით: $T_b = A/k \ln(\tau_m/\tau_0)$, სადაც $\tau_m \approx 100$ ნმ, მივიღებთ $T_b \approx 37K$, ხოლო უგანზომილებო ბარიერისათვის - $a_0 \approx 25.9$.

ახლა განვაგრძოთ კიურის კონსტანტის შეფასება (3.4.11.) ფორმულის მიხედვით. ვიგულისხმობთ, რომ $\sqrt{a} \approx 5$, $D(5) \approx 0.15$, შემცირებული დამაგნიტებულობისათვის მივიღებთ $P(T < T_b) = -0.25b$, საიდანაც დამაგნიტებულობისათვის გვაქვს:

$M = C \frac{B}{T}$, სადაც: $C \approx -\frac{Nm^2}{4k}$ - კიურის კონსტანტაა მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობისათვის $T < T_b$ დროს. მიღებული კიურის კონსტანტის შედარებით მის ჩვეულებრივ მნიშვნელობასთან, რომელიც მიღებულია ლანჟევენის ($C_L = Nm^2/3k$) თეორიის საფუძველზე, შეიძლება დადგინდეს, რომ რეზულტატში შენჯღრევით ძლიერ მაგნიტურ ველში და მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობის ჩამოყალიბებით ($|C|/|C_L| \approx 3/4$) კონსტანტის მნიშვნელობა შეუმჩნევლად იცვლება.

მიმდინარე სამუშაოს მთავარ შედეგს შეადგენს კიურის კონსტანტის უარყოფითი მნიშვნელობის აღმოჩენა, რომელიც, თავის მხრივ, მიუთითებს, რომ სუსტი მაგნიტური ველის პირობებში მოცემული სისტემა მაგნიტდება დამაგნიტებულობის ველის საწინააღმდეგოდ.

3.5. დასკვნა

მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში მაგნიტური ანიზოტროპიის ენერგია წარმოშობს ორ პოტენციალურ ორმოს, მათ შორის ერთი ბარიერით. ნაწილაკების მაგნიტური მომენტება ამ ორმოებში ორიენტირებულია ურთიერთსაწინააღმდეგო მიმართულებით. ბლოკირების ტემპერატურაზე დაბალ ტემპერატურებზე და მაგნიტური ველის არარსებობისას თითოეულ ორმოში მთლიანი ნაწილაკების ნახევარი „ბლოკირებულია“.

სუსტი მაგნიტური ველის ჩართვის შემდეგ, რომელიც იწვევს ბარიერის გადაადგილებასა და ორმოების ფორმის ცვლილებას, მარცხენა ორმო ფართოვდება და წარმოიშობა ნაწილაკების გამოჩენის შესაძლებლობა, რომელთაც აქვთ საწინააღმდეგოდ ორიენტირებული მომენტები. შედეგად მასში გამოჩნდება მცირე ნაწილი ნაწილაკებისა, რომლებიც ორიენტირებულია ველის საწინააღმდეგოდ. ჯამში, მარცხენა ორმოში დამაგნიტებულობა მცირდება. მაქსიმუმის მოძრაობისას, მარჯვენა ორმო, პირიქით, A

თავი IV. მაგნიტური ნანოსითხეების დამაგნიტების ინტერპოლაციური ფორმულა

4.1. შესავალი

გასული ათწლეულის განმავლობაში მაგნიტური ნანომასალების კვლევისა და განვითარების სფერომ დრამატული ცვლილებები განიცადა. ეს დაკავშირებულია როგორც ნანომეტრული ზომების მაგნიტური ნაწილაკების (ნანონაწილაკების) მიღებისა და სტაბილიზაციის ეფექტური მეთოდების დამუშავებასთან, ასევე მათი კვლევის ფიზიკური მეთოდების განვითარებასთან [Batlle, Labarta, 2002 Gubin, Koksharov, Khomutov, Yurkov, 2005]. სხვადასხვა პროფილის სპეციალისტთა გაზრდილი ინტერესი ნანოკრისტალებისადმი აიხსნება ნანომასალების მრავალფეროვანი პრაქტიკული გამოყენებით. ისინი გამოიყენება ინფორმაციის ჩანერისა და შენახვის სისტემებში, ახალი ტიპის მულტივ მაგნიტებში, მაგნიტური გაცივების სისტემებში, სენსორების სახით და სხვა.

ნანონაწილაკების ზომების შემცირებით შესაძლებელია მათი გადაყვანა ერთ-დომენურ მდგომარეობაში (ნანოსტრუქტურისა) და სპონტანური დამაგნიტების შენარჩუნების პირობებში ($T < T_c$, T_c კიურის ტემპერატურაა), იწყება სითბური ფლუქტუაციების გავლენის ზრდა ნანონაწილაკის მაგნიტური მომენტის ბრუნვით დინამიკაზე. მაგნიტური მომენტის შემთხვევითი მოძრაობის ასეთ ტიპს ეწოდება სუპერპარამაგნეტიზმი [Batlle, Labarta, 2002 Gubin, Koksharov, Khomutov, Yurkov, 2005], ხოლო თავად სისტემას, შედგენილს მაკროსკოპული რაოდენობის მაგნიტური ნაწილაკებისაგან – სუპერპარამაგნეტიკი. ერთ-ერთი განმასხვავებელი თვისება სუპერპარამაგნეტიკისა ჩვეულებრივი მაგნეტიკისაგან მდგომარეობს იმაში, რომ მაგნიტური თვისებების ელემენტარულ მატარებლებს წარმოადგენენ არა განცალკევებული ატომები ან მოლეკულები, არამედ მაგნიტური ნანონაწილაკები, რომლებიც შეიცავენ ატომების დიდ რაოდენობას მაგნიტურად დალაგებული მიმართულებებით. ნანონაწილაკების მაგნიტური მომენტები გაცილებით დიდია ჩვეულებრივი პარამაგნეტიკის ცალკეული ნაწილაკების მაგნიტურ მომენტებზე, რომლებიც

ბორის რამდენიმე მაგნეტონის რივისაა. სხვა განმასხვავებელი ნიშანი სუპერპარამაგნეტიკისა ჩვეულებრივი მაგნეტიკისაგან მდგომარეობს იმაში, რომ სუპერპარამაგნეტიკების შემადგენელ ნაწილაკებს ახასიათებთ მაგნიტური ანიზოტროპიის ენერგია.

თუ ნანონაწილაკი სუპერპარამაგნეტიკში მიღებულია „იოლი დამაგნიტების ღერძის“ მქონე ფერომაგნეტიკის ნანოსტრუქტურისადაა, მაშინ ნანონაწილაკსაც ექნებათ დამაგნიტების „იოლი ღერძი“ (ანიზოტროპიის ღერძი). ერთღერძიანი ნანონაწილაკის ანიზოტროპიის ენერგია შეგვიძლია წარმოვადგინოთ ასეთი სახით [Batlle, Labarta, 2002. Vonsovskij, 1974]:

$$H_A = A \sin^2 \theta \quad (4.1.1.)$$

სადაც A ანიზოტროპიის კოეფიციენტია, ხოლო θ - კუთხე ნანონაწილაკის \mathbf{m} მაგნიტური მომენტის მიმართულებასა და ანიზოტროპიის ღერძს შორის. ჩვეულებრივ ანიზოტროპიის კოეფიციენტს და ნანონაწილაკის მაგნიტური მომენტის სიდიდეს აქვთ შემდეგი სახე [Batlle, Labarta, 2002. Vonsovskij, 1974]: $A = K V_m$ და $m = |\mathbf{m}| = M_s V_m$. სადაც K და M_s შესაბამისი სიდიდეების სიმკვრივეებია. $V_m = \frac{\pi}{6} d_m^3$ - ცენტრალური მაგნიტური სფეროს მოცულობაა, ხოლო d_m - ნაწილაკის ე.წ. „მაგნიტური დიამეტრი“.

როგორც ცნობილია [Shliomis, 1974], მაგნიტური ნანოსითხეების შემთხვევაში დამაგნიტების პროცესში იწყებენ მონესრიგებას (მოგვზვას) ველის გასწვრივ ნანონაწილაკების ქაოსურად მიმართული ღერძები. საკმარისად ძლიერი მაგნიტური ველი ქმნის მექანიკური ანიზოტროპიის [Shliomis, 1974] მდგომარეობას, რომელის დროსაც ღერძები მიმართულია ველის გასწვრივ. ჩვენი მიზანია დამაგნიტების პროცესის შესწავლა მაგნიტურ ნანოსითხეებში, ნანონაწილაკების ანიზოტროპიის ღერძების თანდათანობითი პოლარიზაციის გათვალისწინებით.

4.2. მაკროსკოპული სისტემის საშუალო დამაგნიტების გამოთვლა შემთხვევით ორიენტირებული ანიზოტროპიის ღერძების შემთხვევაში

პარამაგნიტური ნაწილაკებისგან შემდგარი ჩვეულებრივი „იდეალური გაზის“ დამაგნიტების პროცესი, რომელსაც არ გააჩნია შინაგანი მაგნიტური ანიზოტროპია, კარგად აღიწერება ლანჟუვენის კლასიკური თეორიით. ამ თეორიის მიხედვით, ნაწილაკთა სისტემის მაკროსკოპული დამაგნიტება რომელსაც გააჩნია მაგნიტური მომენტი μ , აღიწერება შემდეგი განტოლებით: $M = N\mu L(B\mu / kT)$, სადაც $L(x) = \text{cth } x - 1/x$ არის ლანჟუვენის ფუნქცია, N - ნაწილაკთა რიცხვია მოცულობის ერთეულში, B - გარე მაგნიტური ველის მაგნიტური ინდუქცია, k - ბოლცმანის მუდმივა, ხოლო T აბსოლუტური ტემპერატურა. ანიზოტროპიის ენერჯიის არსებობა სხვადასხვა ფორმით დამახასიათებელია ყველა მაგნიტური ნანონაწილაკისათვის. მისი ყველაზე დიდი მნიშვნელობა ($K = 4.5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$) დაიკვირვება ჰექსაგონალური სტრუქტურის მქონე კობალტში [Gubin, Koksharov, 2002], ხოლო (Fe_3O_4) მაგნეტიკის ნანონაწილაკებში მისი სიდიდე ერთი რიგით უფრო მცირეა ($K = 4.8 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$). ქვემოთ ნაჩვენებია იქნება, რომ ანიზოტროპული ნანონაწილაკებისათვის ლანჟუვენის თეორია გამოიყენება მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა ნანონაწილაკის ანიზოტროპიის ღერძები ორიენტირებულია ქაოსურად.

იმ მაგნიტური ნანონაწილაკების ენერჯია, რომელთაც აქვთ შინაგანი მაგნიტური (ერთღერძიანი) ანიზოტროპია, მაგნიტურ ველში მოიცემა შემდეგი ფორმულით [Vonsovskij, 1974]:

$$H(\theta, \psi) = A \sin^2 \theta - E \cos(\theta - \psi) \quad E = mB. \quad A > 0, \quad (4.2.2.)$$

სადაც ψ არის კუთხე ანიზოტროპიის ღერძსა და მაგნიტურ ველს შორის. ამ ფორმულის პირველი წევრი გამოხატავს ერთღერძიანი მაგნიტური ანიზოტროპიის ენერჯიას (4.1.1.), ხოლო მეორე წევრი შეესაბამება ნაწილაკის მაგნიტური მომენტის ურთიერთქმედებას მაგნიტურ ველთან.

შევნიშნოთ, რომ განსახილველი სისტემის ენერგია (4.2.2.) დამოკიდებულია ორ შემთხვევით სიდიდეზე - θ და ψ კუთხურ ცვლადებზე, რომლებიც დამოუკიდებელი არიან ერთმანეთისაგან. როგორც წესი, მაგნიტურ ნანომასალებში θ შემთხვევითი სიდიდის წყაროს წარმოადგენს სითბური ფლუქტუაციები, ხოლო ψ ცვლადი შემთხვევითი პრინციპით იცვლება ნაწილაკიდან ნაწილაკამდე. ამ ცვლადების შემთხვევითი ბუნებიდან გამომდინარე, შეიძლება ჰამილტონიანის (4.2.2.) მნიშვნელოვანი გამარტივება.

მართლაც, მეორე წევრი (4.2.2.) განტოლებაში დამოკიდებულია ორი დამოუკიდებელი შემთხვევითი ცვლადის სხვაობაზე ($\theta - \psi$). ცხადია, რომ ეს სხვაობა ასევე არის შემთხვევითი ცვლადი და არ არის დამოკიდებული არც θ -ზე და არც ψ -ზე. შემოვიღოთ ახალი შემთხვევით ცვლადი, რომელიც მიიღება ჩანაცვლებით $\psi - \theta \rightarrow \xi$. მაშინ ჰამილტონიანი (4.2.2.) მიიღებს სახეს:

$$H(\theta, \xi) = A \sin^2 \theta - E \cos \xi \quad (4.2.3.)$$

თუ ვივარაუდებთ, რომ არ არსებობს ნაწილაკთა შორის მაგნიტური ურთიერთქმედება და ისინი ქმნიან „იდეალურ გაზს“, შეგვიძლია გამოვთვალოთ საშუალო დამაგნიტებულობა სტანდარტული მეთოდის [Schwabl, 2006] მიხედვით. დაუნეროთ ერთნაწილაკოვანი სტატისტიკური ჯამი ჰამილტონის ფუნქციისათვის (4.2.3.)

$$z = (2\pi)^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^\pi d\xi \sin\xi e^{-H(\theta, \xi)/kT} \quad (4.2.4.)$$

და შემდეგ მრავალნაწილაკოვანი სტატისტიკური ინტეგრალი $Z = z^N / N!$, სადაც N არის ნაწილაკების რაოდენობა მოცულობის ერთეულში. გამოვითვლით რა Z -ს, ადვილად მივიღებთ გამოსახულებას თავისუფალი ენერგიისთვის

$$F = -kT \ln Z \quad (4.2.5.)$$

და საშუალო მაკროსკოპულ დამაგნიტებას სუპერპარამაგნეტიკისათვის

$$M = - \frac{\partial F}{\partial B}. \quad (4.2.6.)$$

შესაბამისი განაწილების ფუნქცია z შეგვიძლია წარმოვადგინოთ ორი ინტეგრალის სახით, რომელთაგან: პირველი დამოკიდებულია მხოლოდ ანიზოტროპიის უკანზომილებო ენერგიაზე $a = A/kT$, ხოლო მეორე დამოკიდებულია ბოლცმანის ფაქტორზე $b = Bm/kT$.

$$Z_B = Z_A Z_L, \quad (4.2.7.)$$

სადაც

$$Z_A = 2\pi \int_0^\pi e^{-a \sin^2 \theta} \sin \theta d\theta = 4\pi \frac{e^{-a}}{\sqrt{a}} \operatorname{Erfi}(\sqrt{a}) = 4\pi \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}}, \quad (4.2.8.)$$

$$Z_L = 2\pi \int_0^\pi e^{b \cos \psi} \sin \psi d\psi = 4\pi \frac{\sinh b}{b}. \quad (4.2.9)$$

აქ $\operatorname{Erfi}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^x \exp(y^2) dy$ არის ალბათობის ინტეგრალის ერთ-ერთი ნაირსახეობა, $D(x) = \exp(-x^2) \operatorname{Erfi}(x)$ - არის დოუსონის ფუნქცია [Abramowitz, Stegun, 1972], Z_A - იმ ნაწილაკთა სისტემის სტატისტიკური ჯამი, რომელთაც აქვთ შინაგანი მაგნიტური ანიზოტროპია შემთხვევითად ორიენტირებული ანიზოტროპიის ღერძით უსასრულოდ მცირე მაგნიტურ ველში [Ugulava, Chkhaidze, Kekutia, Verulashvili, 2014]. Z_L არის ლანჟევენის პარამეტრული „გაზი“-ს სტატისტიკური ჯამი. ჩავთვალოთ, რომ მაღალ ტემპერატურებზე ($b \ll 1$ და $a \ll 1$) ხდება ანიზოტროპიის ღერძების სრული ქაოტიზაცია. მაშინ იმის გათვალისწინებით, რომ $D(x \ll 1) \approx x$, (4.2.8.)-დან ვღებულობთ შესაბამის სტატისტიკურ ჯამს $Z_A(a \ll 1) = 4\pi$. რადგან სეულდება უტოლობა $D(x) < x$, ამიტომ a -ს სასრული მნიშვნელობებისთვის გვაქვს შემდეგი თანათვარდობა $z_A(a \ll 1) \neq z_A(a)$, ე.ი. შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ანიზოტროპიის ენერგია თავიდან (მაგნიტური ველის არსებობამდე) ნაწილობრივ ანესრიგებს ანიზოტროპიის ღერძებს. ცხადია, რომ სხვაობა $z_p(a, b \ll 1) = z_A(a \ll 1, b \ll 1) - z_A(a, b \ll 1)$ წარმოადგენს პოლარიზებული ღერძების მქონე ნაწილაკების სტატისტიკური ჯამის საწყის მნიშვნელობას. მთლიანი სისტემის მრავალნაწილაკოვანი სტატისტიკური ინტეგრალისთვის გვაქვს

$$Z_B = \frac{(z_A)^N (z_L)^N}{N!}. \quad (4.2.10.)$$

ადვილი დასანახია, რომ სისტემის თავისუფალი ენერგია (4.2.5.), რომელიც განისაზღვრება სტატისტიკური ჯამით (4.2.4.) (4.2.7.) - (4.2.9.) იყოფა ორ ნაწილად

$$F = -kT \ln Z = F_A + F_L, \quad (4.2.11.)$$

სადაც

$$F_A = -kTN \ln z_A, \quad F_L = -kTN \ln z_L. \quad (4.2.12.)$$

მაშინ, (4.2.7.)-(4.2.9.) გამოსახულებების გათვალისწინებით გამოდის, რომ სისტემის საშუალო დამაგნიტება დამოკიდებულია თავისუფალი ენერგიის მხოლოდ მეორე F_L წევრზე. მარტივი გამოთვლების შემდეგ ვღებულობთ:

$$M = - \frac{\partial F_L}{\partial B} = NmL(b). \quad (4.2.13.)$$

მაშასადამე, ნანონაწილაკთა ანიზოტროპიის ღერძების ქაოსური განაწილების შემთხვევაში, სუპერპრამაგნეტიკის დამაგნიტებისათვის მივიღეთ ლანჟუვენის ფორმულა. ეს გვაძლევს საშუალებას ვივარაუდოთ, რომ ნანონაწილაკების სისტემა შემთხვევით ორიენტირებული ანიზოტროპიის ღერძებით, მაგნიტდება ლანჟუვენის თეორიის მიხედვით, რომელსაც ვერ გამოვიყენებთ ორიენტირებული ღერძების მქონე ნანონაწილაკთა სისტემისათვის.

4.3. ნანონაწილაკთა სისტემის დამაგნიტება მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში

ცნობილია [Shliomis, 1974], რომ მაგნიტურ სითხეებში, ძლიერი მაგნიტური ველების დროს ($b \gg a \gg 1$), ანიზოტროპიის ღერძი მიმართულია მაგნიტური ველის გასწვრივ ($\psi = 0$) და მყარდება მექანიკური ანიზოტროპია, ამ შემთხვევაში ნანონაწილაკის ენერგიას (4.2.2.) აქვს სახე

$$H_f(\theta) = H(\theta, 0) = A \sin^2 \theta - E \cos \theta \quad (4.3.1.)$$

ახლა გავარკვიოთ, თუ როგორ მაგნიტდება ნანონაწილაკთა სისტემა იმ შემთხვევაში, როდესაც ამ ნაწილაკების ანიზოტროპიის ღერძები პოლარიზებული არიან მაგნიტური ველის გასწვრივ. სტანდარტული პროცედურების შესაბამისად გამოვთვალოთ მაგნიტური თერმოდინამიკური სიდიდეები [Schwabl, 2006] და დავწეროთ ერთნაწილაკოვანი სტატისტიკური ჯამი მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობისათვის (4.3.1.)

$$z_D = (2\pi)^2 \int_0^\pi d\psi \sin \psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp[-H_f(\theta)/kT]. \quad (4.3.2.)$$

მისი ინტეგრება გვაძლევს

$$Z_p(a, b) = \frac{(4\pi)^2}{2\sqrt{a}} \left[e^{bD} D \left(\sqrt{a} + \frac{b}{2\sqrt{a}} \right) + e^{-bD} D \left(\sqrt{a} - \frac{b}{2\sqrt{a}} \right) \right]. \quad (4.3.3.)$$

აღსანიშნავია, რომ (4.3.3.) განტოლებას მხოლოდ მაშინ აქვს აზრი, როცა სახეგა მექანიკური ანიზოტროპია ($\psi = 0$), და ეს მიიღწევა b -ს დიდი მნიშვნელობებისათვის.

ავაგოთ მრავალნაწილაკოვანი სტატისტიკური ჯამი და გამოვიყენოთ (4.3.2.) და (4.3.3.) გამოსახულებები მექანიკური ანიზოტროპიის არსებობის პირობებში. მაგნიტური პოლარიზაციისათვის მაშინ მივიღებთ

$$P_f(a, b) = \frac{M}{Nm} = -\frac{b}{2a} + \frac{1}{\sqrt{a}} \frac{\operatorname{sh} b}{e^{bD} D \left(\sqrt{a} + \frac{b}{2\sqrt{a}} \right) + e^{-bD} D \left(\sqrt{a} - \frac{b}{2\sqrt{a}} \right)}. \quad (4.3.4.)$$

განვიხილოთ ამ გამოსახულების რამდენიმე ზღვრული შემთხვევა. გავშალოთ დაუსონის ფუნქცია ასიმპტოტურ მწკრივად $D(x \gg 1) \approx \frac{1}{2x} + \dots$. მაგნიტური პოლარიზაციისათვის მივიღებთ:

1) დაბალტემპერატურულ მიახლოებაში (ძლიერი ველი $b \gg 1$)

$$P_f(a \gg b, b \gg 1) = 1,$$

რაც შეესაბამება დამაგნიტების გაჯერებულ მდგომარეობას.

2) მალარტემპერატურულ მიახლოებაში (სუსტი ველი $b \ll 1$)

$$P_f(a, b \ll 1) = \left[-\frac{1}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a} D(\sqrt{a})} \right] b \quad (4.3.5.)$$

და

3) „ღრმა ორმო“-ს ზღვარში ($a \gg 1$):

$$P_f(a \gg 1, b) \equiv P_h(b) = \tanh b. \quad (4.3.6.)$$

ბოლო შედეგს აქვს მარტივი ფიზიკური ინტერპრეტაცია (განმარტება): ზღვარში $a \gg 1$, ნანონაწილაკები მკაცრად არიან „შეზღუდული“ ორი პოტენციური ორმოთი და შედეგად სურათი ძალიან გავს ორდონიან კვანტურ სისტემას. როგორც ცნობილია, სითბური წონასწორობის მდგომარეობაში დასახლებათა დონეები ამ შემთხვევაში განისაზღვრება შიპერბოლური ტანგენსის საშუალებით.

4.4. მაგნიტური ნანოსითხეების ორკომპონენტური მოდელი

მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობა შეიძლება ჩამოყალიბდეს მხოლოდ ძლიერი მაგნიტური ველის შემთხვევაში. ველის არსებობის დროს შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მაგნიტური სითხე შედგება ორი ნაწილისაგან (ორი თერმოდინამიკური ქვესისტემისაგან). პირველი მათგანი შედგება ნანონაწილაკებისაგან, რომელთა ღერძები ორიენტირებულია ველის პარალელურად, ხოლო მეორე - ნაწილაკებისაგან, რომელთაც გააჩნიათ შემთხვევითი მიმართულების მქონე ღერძები. როდესაც მაგნიტური ველი ნელა იცვლება, ანიზოტროპიის ღერძების პოლარიზაციის პროცესში იცვლება ნაწილაკების რიცხვი ქვესისტემებში და ამიტომ იცვლება მთლიანი საშუალო დამაგნიტება. ქვესისტემებში ნაწილაკთა წონასწორული რაოდენობა, მაგნიტური ველის მოცემული მნიშვნელობებისათვის, მიიღწევა ქვესისტემების ტოლი ქიმიური პოტენციალის დროს. ეს არის მაგნიტური ნანოსითხეების ორკომპონენტური მოდელის არსი.

დავუშვათ, რომ გარე მაგნიტური ველის ინდუქციის განსაზღვრული მნიშვნელობისათვის, ქვესისტემები შეიცავენ ნაწილაკების განსაზღვრულ რაოდენობას N_D და N_B , და იმყოფებიან შესაბამისად მექანიკური ანიზოტროპიის მდგომარეობაში და მდგომარეობაში შემთხვევითად ორიენტირებული ღერძებით. სხვადასხვა ქვესისტემებში ნაწილაკები მაგნიტდებიან სხვადასხვა გზით. პირველ მათგანში ნანონაწილაკები (რიცხვით N_D) მაგნიტდებიან (4.3.4.) ფორმულით განსაზღვრული კანონით, ხოლო მეორეში (ნაწილაკთა რიცხვით N_B) იმ კანონის მიხედვით, რომელიც განსაზღვრულია ლანჟევენის ფუნქციით. როდესაც მაგნიტური ველის ინდუქცია განიცის ცვლილებას, ხდება ორივე ქვესისტემის პოლარიზაცია და ადგილი აქვს ნაწილაკების რაოდენობის ცვლილებას ქვესისტემებში, მაგრამ მათი მთლიანი რაოდენობა $N = N_D + N_B$ რჩება მუდმივი. ველის მოცემული მნიშვნელობისთვის ქაოსური ნანონაწილაკების ფარდობა ორიენტირებულ ნაწილაკებთან (N_B/N_D), განისაზღვრება ქვესისტემების ქიმიური პოტენციალების ტოლობის პირობიდან [Schwabl, 2006]:

$$\mu_D = \mu_B \quad (4.4.1.)$$

სადაც

$$\mu_D = \frac{\partial F_D}{\partial N_D} \quad \text{და} \quad \mu_B = \frac{\partial F_B}{\partial N_B} .$$

$F_{D,B} = -kT \ln Z_{D,B}$ - არის ქვესისტემების თავისუფალი ენერგია, რომელიც განისაზღვრება მრავალნაწილაკიანი სტატისტიკური ჯამით

$$Z_{D,B} = \frac{(z_{D,B})^{N_{D,B}}}{N_{D,B}!}$$

ქიმიური პოტენციალების ტოლობის პირობიდან (4.4.1.) გამომდინარე, მარტივად მიიღება შემდეგი თანაფარდობა:

$$\frac{N_{D,B}}{N} = \frac{z_{D,B}}{z_D + z_B} . \quad (4.4.2.)$$

მივაქციოთ ყურადღება, რომ ჩვენ ვიცით სტატისტიკური ჯამის მხოლოდ რამდენიმე ზღვრული მნიშვნელობა z_D და z_B , b -ს დიდი და მცირე მნიშვნელობებისათვის,

$$z_B(a, b \ll 1) = z_A = 4\pi \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}},$$

$$z_D(a, b \ll 1) = 4\pi - z_A, \quad (4.4.3.)$$

$$z_D(a, b \gg 1) = 2\pi \frac{e^b D(b/2\sqrt{a})}{\sqrt{a}}.$$

ეს არ არის საკმარისი მთლიანი დამაგნიტების პროცესის შესასწავლად, რომელიც მოითხოვს ამ სიდიდეთა ცოდნას b -ს ყველა მნიშვნელობებისათვის.

იმისათვის რომ გადავჭრათ ეს პრობლემა, ჩვენ უნდა მივიღოთ ინტერპოლაციური ფორმულა, რომელიც მოგვცემს მაგნიტური ნანოსითხეების დამაგნიტების სწორ მნიშვნელობებს ორივე ზღვრულ შემთხვევაში. რა თქმა უნდა ეს ფორმულა არ შეიძლება იყოს უნიკალური, თუმცა მოსალოდნელია, რომ გონივრული გზით მიღებული ინტერპოლაციური ფორმულა სწორად აღწერს დამაგნიტების მთელ პროცესს, როგორც ხარისხობრივად, ისე რაოდენობრივად.

მაგნიტური სითხეების ორკომპონენტიან მოდელზე დაყრდნობით, ჩვენ მივიღებთ მაგნიტური პოლარიზაციის გამოსახულებას $P_F(a, b)$:

$$P_F(a, b) = \frac{N_B}{N} L(B) + \frac{N_D}{N} P_f(a, b). \quad (4.4.4.)$$

როცა $b \ll 1$, ფუნქცია $z_p(a, b)$ ზღვარში უნდა აკმაყოფილებდეს (4.4.3.) პირობას. ამისათვის საკმარისია იგი წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

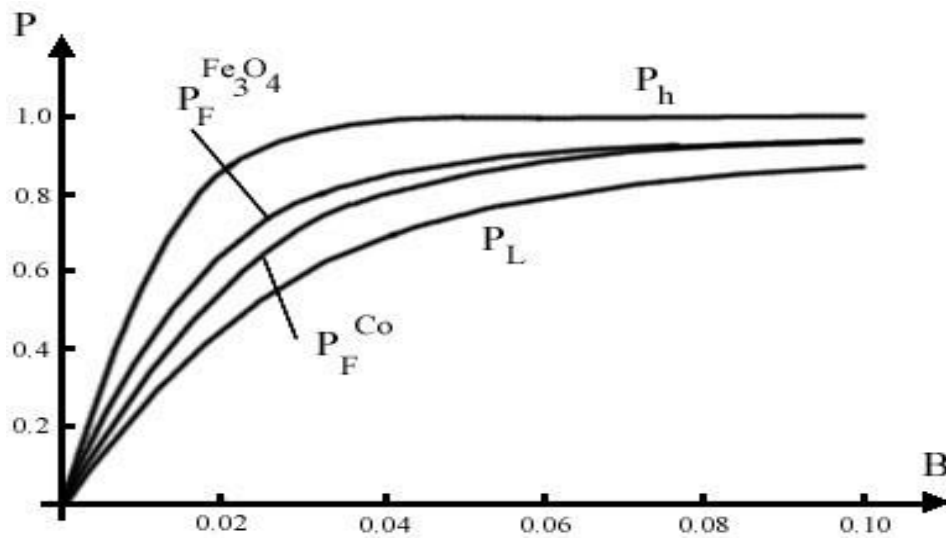
$$Z_p(a, b) = (4\pi)^2 \frac{e^{bD(\sqrt{a} + \frac{b}{2\sqrt{a}})} + e^{-bD(\sqrt{a} - \frac{b}{2\sqrt{a}})}}{2\sqrt{a}} - z_p(a, b \ll 1). \quad (4.4.5.)$$

მაშინ, ქვესისტემებში ნაწილაკების რიცხვი

$$N_B = N \frac{D(\sqrt{a})\sqrt{a}}{1 - D(\sqrt{a})/\sqrt{a} + z_P(a,b)},$$

$$N_D = N \frac{1 - 2D(\sqrt{a})/\sqrt{a} + z_P(a,b)}{1 - D(\sqrt{a})/\sqrt{a} + z_P(a,b)}. \quad (4.4.6)$$

(4.4.6.) გამოსახულებების გათვალისწინებით (4.4.4.) ინტერპოლაციური ფორმულის წარმოდგენა ცხადი ფორმით ძალიან მოუხერხებელია. ამიტომ აქ მოყვანილი გვაქვს დამაგნიტების მრუდების გრაფიკული გამოსახულება კონკრეტული ნანოსითხეებისათვის (ნახ.1). იგივე სურათზე შედარებისათვის მოყვანილია აგრეთვე სხვა დამაგნიტების მრუდები, რომლების ხშირად გვხვდება პრაქტიკაში.



ნახ. 1. მაგნიტური პოლარიზაციის მრუდები P_L , P_F და P_h აგებული (4.2.13.), (4.3.4.) და (4.4.4.) ფორმულების მიხედვით მაგნიტური ნანოსითხეებისთვის მაგნეტიტის (Fe_3O_4) საფუძველზე $d_m = 11 \text{ nm}$, $a = 8.1$, $b = 78B$) და მაგნიტური ნანოსითხეებისთვის კობალტის (Co) საფუძველზე $d_m = 7 \text{ nm}$, $a = 20$, $b = 64 B$ ($d_m = 7 \text{ nm}$, $a = 20$, $b = 64 B$). ორივე შემთხვევაში გვაქვს ოთახის ტემპერატურა.

როგორც ნახ. 1-დან ჩანს, მაგნეტიტის ($P_F^{Fe_3O_4}$) და კობალტის (P_F^{Co}) საფუძველზე მიღებული მაგნიტური ნანოსითხების დამაგნიტების მრუდები მოთავსებული არის ლანჟევენის P_L მრუდსა და ჰიპერბოლური ტანგენსის P_h მრუდს შორის.

4.5. კიურის კანონი მაგნიტური ნანოსითხებისათვის

მაღალტემპერატურულ მიახლოებაში (სუსტი ველი ($b \ll 1$)), (4.4.6.)-ის გათვალისწინებით, ვღებულობთ მაგნიტური პოლარიზაციის ინტერპოლაციურ ფორმულას:

ნანოსითხების კიურის კონსტანტის როლს განსაზღვრულს $M = \chi CB$ თანათვარდობიდან (4.1.1) თამაშობს $C^* = \chi C$, სადაც,

$$C = \frac{m^2 N}{3kT} \quad (4.5.2.)$$

არის კიურის კონსტანტა ლანჟევენის თეორიაში,

$$\chi = \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}} - \frac{3}{a} + \frac{3}{2\sqrt{a}D(\sqrt{a})} + \frac{3D(\sqrt{a})}{2a^{3/2}} \quad (4.5.3.)$$

არის (4.4.4.) ინტერპოლაციური ფორმულიდან და ლანჟევენის თეორიიდან მიღებული კიურის კონსტანტების ფარდობა. როგორც ჩანს, ნანონანწილაკის ანიზოტროპიის ენერჯიის (4.1.1.) გათვალისწინება იწვევს კიურის კონსტანტის χ -ჯერ გაზრდას. (4.5.3.) ფორმულიდან ვღებულობთ, რომ χ -ის რიცხვითი მნიშვნელობები აქ განხილული ნანოსითხებისათვის არის $\chi^{Co} \approx 2.2$, $\chi^{Fe_3O_4} \approx 1.6$.

როგორც ცნობილია, ფხვნილოვანი სუპერპარამაგნეტიკებისათვის ანიზოტროპიის ღერძებს აქვს შემთხვევითი მიმართულებები და „გაყინულნი“ არიან ამ მდგომარეობაში. ამიტომაც კიურის მუდმივა მათთვის გამოისახება (4.5.2.) ფორმულით. მაშასადამე,

$\chi = C^*/C$ კოეფიციენტი მიუთითებს იმაზე, თუ რამდენჯერ გაიზრდება სუპერპარამაგნეტიკის კიურის კონსტანტა მასზე სითხის დამატებით და ფხვნილის გადაქცევით მაგნიტურ ნანოსითხედ.

4.6. დასკვნა

მაგნიტური ანიზოტროპიის ენერგია ნაწილობრივ აწესრიგებს მაგნიტური ნანოსითხის ნაწილაკთა ანიზოტროპიის ღერძებს. ამრიგად, მაგნიტური ნანოსითხე, რომელზეც უსასრულოდ მცირე მაგნიტური ველი მოქმედებს, შეიძლება განვიხილოთ როგორც ორი ქვესისტემის ერთობლიობა: 1) ნაწილაკთა ქვესისტემა შემთხვევითად მიმართული ღერძებით და 2) ნაწილაკთა ქვესისტემა ორიენტირებული ღერძებით (ორკომპონენტიანი მოდელი). პირველი ქვესისტემის ნაწილაკები მაგნიტდებიან ლანუევენის თეორიის

მ

ი

ხ

ე

ღ

ვ

ი

თ

,

ხ

ვ

ლ

ვ

გამოთვლილია კოეფიციენტი, რომელიც გვიჩვენებს თუ რამდენჯერ იზრდება სუპერპარამაგნიტური ფხვნილის კიურის კონსტანტა მასზე სითხის დამატებისა და ნანოსითხედ მისი გადაქცევის დროს.

ბიბლიოგრაფია

Abramowitz M. , Stegun I.A. (1972) Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables. *New York Dover*, pp. 295-319.

Alligood K.T., Sauer T.D., York J. (1996). Chaos and Introduction to Dynamical Systems *New York, Springer*.

Arranz F.J., Borondo F., Benito R.M. *Eur. Phys. J. Ser. D*, (1998). *Vol. 4, pp. 181-187*.

Abramovits M. (1964) Hendbook of Mathematical Functions. *New York*

Arrans F.J., Borondo F, Benito. R.M. (1998) *Eur. Phys. J. D*, 4 pp. 181-187,

Alligood K.T., Sauer T.D., York J.(1996) Chaos and Introduction to Dynamical Systems *New York, Springer*.

Arranz F.J., Borondo F., Benito R.M. (1998) *Eur. Phys. J. Ser. D, Vol. 4*, pp. 181-187.

Bateman L.H., .Erdelyi A. Higher Transcendental Functions. *Mc. Graw-Hill book*

Batlle X., Labarta A. J. (2002) *Phys. D. Appl. Phys.* **35**, R15-R42

Chotorlishvili L., Ugulava A. (2002) *Physica D*, 239, 103.

Chotorlishvili L., Ugulava A. (2010). *Physica D*, , 239, 103.

- Ckman H.J. (1993). *Quantum Chaos. An Introduction Cambridge, Cambridge Univ. Press.*
- Haake F. (2001). *Quantum Signatures of chaos Berlin: Springer.*
- Esser R., Tennyson J., Wormer P.E.S. (1982). *Chemical Physics Letters. Vol. 89, №3, pp.223-227.*
- Esser R., Tennyson J., Wormer P.E.S. (1982). *Chemical Physics Letters. 1982, Vol. 89, №3, pp.223-227.*
- Eryomin V.V., Umanskii I.M., Kuz'menko N.E. (2000). *Chem. Phys. Lett. 316.*
- Gubin S. P., Koksharov Yu. A. , Khomutov G .B. , Yurkov G. Yu. (2005). *Russian Chemical Reviews, 74 (6), 489-520*
- Gubin S. P., Koksharov Yu. A. (2002). *Inorganic Materials, 38, 1085–1099*
- Herzberg G. (1945) *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New-York*
- Hamermesh M. (1964). *Group Theory and its Application to Physical Problems. Addison-Wesly, Reading, MA.*
- Haake F. (2001). *Quantum Signatures of chaos Berlin: Springer.*
- Landau L. D., Lifshitz E.M. *Course of Theoretical Physics.(1997) v.3. Quantum. Mechanics. Non-relativistic Theory. Pergamon Press, Oxford – New-York – Beijing – Frankfurt – Sydney – Tokyo – Toronto.*
- Lichtenberg A.J., Liberman M.A. (1983). *Regular and Stoqastiq Motion. New York, Springer-Verlag.*
- McLachlan N.W. (1947) *Theory and Applocation of Mathieu Functions. Oxford.*
- Sagdeev R.Z., Usikov D. A., Zaslavsky G.M. (1988). *Nonlinear Physics Hardwood, New York, Acad. Publ.*
- Stöckmann H.J. (1993). *Quantum Chaos. An Introduction Cambridge, Cambridge Univ. Press.*

- Skomski R. J. (2004). *Phys: Condens. Matter.* **15**, R841-R896.
- Shliomis M.I. (1974). *Sov. Phys. Uspekhi* **112**, 153-169.
- Schwabl F. (2006) *Statistical Mechanics.* Springer.
- Tennyson J., Farantos S.C. (1985). *Chem.Phys.* **93**, 237-244.
- Ugulava A., Chotorlishvili L., Nikoladze K. (2004). *Phys.Rev. E*, **70**, 026219
- Ugulava A., Chotorlishvili L., Gvarjaladze T., Chkhaidze S. (2007). *Mod. Phys. Lett. B*, **21**, 7, 1-16.
- Ugulava A., Chotorlishvili L., Nikoladze K. (2004) *Phys. Rev. E* **70**, 026219.
- Ugulava A., Chotorlishvili L., Nikoladze K. (2005) *Phys. Rev. E* **71**, 056211.
- Ugulava A., Chkhaidze S., Kekutia Sh., Verulashvili M. (2014). *Physica B, Cond. Mater.*, **454**, 249-252
- Vonsovskij S. V. (1974). *Magnetism.* New York. John Wiley.
- Wormer P.E.S., Tennyson J., (1981). *Chem J. Phys.* vol.75, 1245.

სადისერტაციო ნაშრომის ფარგლებში გამოქვეყნებული ნაშრომების სია

1. A Ugulava, Z Toklikishvili, S Chkhaidze, R Abramishvili, L Chotorlishvili

Quantum theory of rotational isomerism and Hill equation *Journal of mathematical physics*

2012

2. ა. უგულავა, ს. ჩხაიძე, რ. აბრამიშვილი.

ფხვნილის სახის მქონე ნანონაწილაკების მაგნიტიზაციის პროცესის თავისებურებები ბლოკირების ტემპერატურაზე დაბალ ტემპერატურაზე.

3. ა. უგულავა, ზ. ტოკლიკიშვილი, ს. ჩხაიძე, ლ. ჭოტორლიშვილი, რ. აბრამიშვილი.

სამატომიანი მოლეკულის ენერგიის ქაოსური დონეები.

