خواص ترمودینامیکی مولکول پلی استیلن: نقش سالیتون‌ها

گنجه ای، ساسان؛ کتابی، سید احمد؛ نخعی ، محمد

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

چکیده

در این مقاله، برخی کمیت های ترمودینامیکی مولکول پلی استیلن نظیر گرمای ویژه وآنتروپی هنگامیکه بین دو منبع گرمایی فلزی در دماهای متفاوت متصل می‌شود بررسی شده است. برپایه روش تابع گرین غیر تعادلی ، نتایج ما نشان می‌دهد در حضور سالیتون‌ها گاف فرکانسی مولکول تغییر نمی‌کند ولی حضور سالیتون بعنوان یک میدان فونونی موجب حذف طیف فرکانسی در طول موج‌های بلندتر می‌شود بطوریکه تا فرکانس GHz ۰/۲۱حالت‌های فونونی حضور ندارند و در نتیجه گرمای ویژه و آنتروپی در حد دمای پایین کاهش می‌یابد.

Thermodynamic properties of polyacetylene molecule: effects of solitons

Ganjehie, Sasan; Ketabi, Seyed Ahmad; Nakhaee, Mohammad

School of Physics, Damghan University, Damghan, Iran

Abstract

In this work, some thermodynemic quantities of polyacetylene molecule attached between two metallic thermal reservoirs at different temperatures is numerically investigated. Based on non-equilibruim Greens' function technique, our results indicate in the presence of solitons the ferequency gap of the molecule does not change. However, the presence of soliton as a phonon field suppress the ferequency spectrum at longer wave lengthes so that up to ferequency of 0.21 GHz the phonon sates are absence and thus the entropy and specific heat decreased.

PACS No.

مقدمه

در زمان‌های گذشته پلیمرها را به عنوان عایق‌های خوب می‌شناختند، تا اینکه در حدود سه دهه پیش گونه‌ای از پلیمرها به اسم پلی استیلن به عنوان اولین پلیمر رسانا توسط سو، شریفر و هیگر کشف شد[۱]. واضح است برای انتقال اطلاعات در رایانه‌ها، یا امکان استفاده از رشته‌های مولکولی پیزوالکتریک، که انتظار داریم رفتاری مشابه رشته‌های عضلانی داشته باشند، به ساختارهای انعطاف پذیری با خواص متنوع الکتریکی وگرمایی نیز نیازمندیم. در چنین شرایطی اهمیت پلیمرهای رسانا بیشتر آشکار می‌گردد. راز همه ویژگی‌های متنوع، که کاربردهای فراوان پلیمرهای رسانا را برای ما به ارمغان می‌آورد در ساختار الکترونی و ویژگی‌های الکترون‌های π در این مواد می‌باشد، و بر اساس اثر پایرلز[۲]، مواد شبه یک بعدی هنگامی که باند الکترونی نیمه پر است، این ناپایداری باعث زوج شدن جایگاه‌های متناوبی در طول زنجیر می‌شود، که این امر باعث نیمرسانا شدن ماده می‌شود. پلی استیلن(PA) نیز پلیمری شبه یک بعدی است. در بین ساختارهای PA ساختار ترانس پلی استیلن(trans-PA) که با داشتن پیوندهای یک گانه و دوگانه متناوب بین اتم‌های کربن و همچنین دارای تبهگنی دوگانه است[۳]، در گروه پلیمرهای رسانا قرار دارد.

همچنین به دلیل سنتز بسیار ساده آن بدون نیاز به تکنیک خلا، اهمیت و توجه بسیار بالایی دارد. این تبهگنی دوگانه منجر به برانگیختگی‌های توپولوژیک غیر خطی ساختاری یعنی سالیتون‌ها می‌شود، که حضور آن منشا خیلی از خواص قابل ملاحظه در trans-PA است. این برانگیختگی‌ها هنگامی که دوپیوند یگانه، یا دوگانه در پی هم قرار گیرند، ظاهر می‌شوند، که ناحیه‌ای شامل ۱۴ جایگاه اتمی را پوشش می‌دهد وباعث ایجاد ترازهای انرژی جدیدی در گاف مولکول PA می‌شود[۴]. از سوی دیگر کم بودن جرم موثر سالیتون، متضمن زیاد بودن تحرک وناچیز بودن اتلاف انرژی در ضمن حرکت در زنجیره مولکولی است، بنابراین در ضمن حرکت شکل سالیتون حفظ می‌شود. دراین مقاله ما ترمودینامیک مولکول پلی استیلن را هنگامی که بین دو منبع گرمایی فلزی با دماهای متفاوت به صورت ساختار مدل منبع گرمایی راست/مولکول/منبع گرمایی چپ را ابتدا در یک زنجیره خالصPA و سپس در حضور برانگیختگی سالیتون با آرایش‌های مختلف با استفاده از فرمالیسم تابع گرین غیر تعادلی بررسی کرده‌ایم. همان طور که دربخش کاربردها خواهیم دید تاثیر سالیتون‌ها بر روی گاف فونونی بسیار اندک بوده و باعث حذف فرکانس‌های صوتی می‌گردد عامل کاهش گرمای ویژه می‌باشد.

شکل ۱: مولکول trans-PA بین دو منبع گرمایی فلزی یک بعدی

هامیلتونی مدل و روش محاسبه

در این مقاله، یک ساختار مدل بصورت پیوندگاه فلز–trans-PA – فلز در چارچوب هامیلتونی زیر بررسی می‌کنیم:

$$H=\sum_{\alpha=L,C,R}H_\alpha+(u^L)^T V^{LC}u^C+(u^C)^T V^{CR}u^R \qquad (۱)$$

u_j^α انحراف از حالت تعادل برای jامین درجه آزادی از منطقه αام است که $\alpha=L,C,R$ به ترتیب مناطق چپ، مرکز، راست می‌باشد. همچنین $H_\alpha=\frac{1}{2}(\dot{u}^\alpha)^T\dot{u}^\alpha+\frac{1}{2}(u^\alpha)^T K^\alpha u^\alpha$ نشان دهنده هامیلتونی آزاد نواحی سه گانه است. در روابط فوق K^α ماتریس ثابت فنر و $V^{LC}=(V^{CL})^T$ که ماتریس ماتریس جفت شدگی بین فلزات چپ و ناحیه مرکزی می‌باشد، به طور مشابه V^{CR} نیز چنین است. ماتریس دینامیکی سیستم به صورت زیر است:

$$K=\begin{pmatrix} K^L & \mathrm{V^{LC}} & 0 \\ \mathrm{V^{CL}} & K^C & \mathrm{V^{CR}} \\ 0 & \mathrm{V^{RC}} & K^R \end{pmatrix} \qquad (۲)$$

تابع گرین وابسته به انرژی ازحل معادله‌ی $[(\omega+i\eta)^2 I-K]G=I$ به صورت زیر به دست می آید:

$$\begin{pmatrix} (\omega+i\eta)^2 I-K^L & -V^{LC} & 0 \\ -V^{CL} & (\omega+i\eta)^2 I-K^C & -V^{CR} \\ 0 & -V^{RC} & (\omega+i\eta)^2 I-K^R \end{pmatrix}\times$$
$$\begin{pmatrix} G^{LL} & G^{LC} & G^{LR} \\ G^{CL} & G^{CC} & G^{CR} \\ G^{RL} & G^{RC} & G^{RR} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \qquad (۳)$$

چگالی حالات فونونی را می‌توان از رابطه‌ی،

$$DOS(\omega)=-\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\{Trace(G)\} \qquad (۴)$$

محاسبه کرد.

ترمودینامیک سیستم

برای محاسبه ی خواص ترمودینامیکی سیستم از آنسامبل کانونی بزرگ در مکانیک آماری بهره می‌جوییم. در آنسامبل کانونی بزرگ عملگر چگالی ρ بر یک فضای هیلبرت تعداد مشخصی از ذرات عمل می‌کند. پس عملگر چگالی باید نه تنها با عملگر هامیلتونی H بلکه با اپراتور شمارنده n که ویژه مقادیرش برای فرمیون‌ها و بوزون‌ها متفاوت است، جابه‌جا پذیر باشد. فرم کلی اپراتور چگالی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\rho=\frac{1}{Z}e^{-\beta(H-\mu n)} \qquad (۵)$$

که در آن تابع پارش کانونی بزرگ Z برای آنسابل کانونی بزرگ به کار برده می‌شود و از طریق زیر قابل تعریف است:

$$Z=Trace\{e^{-\beta(H-\mu n)}\} \qquad (۶)$$

Z در حالت فرمیونی و بوزونی به صورت های متفاوت باز می‌شود. برای سیستم‌های فرمیونی و بوزونی نوعی جابجایی ذرات حالت فیزیکی را تغییر نمی دهد.

با توجه به تعریف انرژی میانگین U ، آنتروپی S و انرژی آزاد هلمهولتز F و گرمای ویژه C_v مهمترین کمیت‌های ترمودینامیکی سیستم را می توان به صورت زیر نوشت[۶و۵]:

$$U = Trace\{\rho.H\} \qquad (۷)$$

$$S = KT(\frac{\partial LnZ}{\partial T}) \qquad (۸)$$

$$F = U - ST \qquad (۹)$$

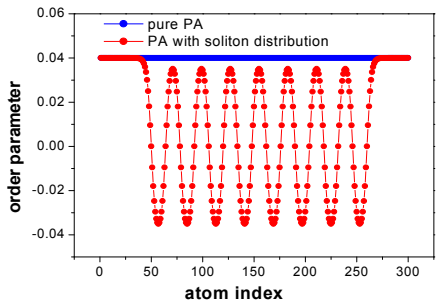
$$C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_v \qquad (۱۰)$$

بررسی خواص فونونی trans-PA در حضور سالیتون‌ها

در این بخش به توصیف نتایج حاصل از محاسبه برخی کمیت‌های مؤثر در خواص فونونی مولکول trans-PA در حضور و در غیاب توزیعی از سالیتون‌ها می‌پردازیم. با در نظر گرفتن دو ثابت کشسانی $K_1 = 1.1 eV\dot{A}^{-2}$ و $K_2 = 1.25 eV\dot{A}^{-2}$ که هم ارز قدرت پیوندهای یگانه و دوگانه در ساختار مولکول است، هندسه سالیتون را بعنوان یک میدان فونونی بصورت $u_n = u_0 \tanh\left(\frac{n}{l}\right)$ در نظر می‌گیریم که $u_0 \cong 0.04\,\dot{A}$ دامنه دوپارش تعادلی مولکول است. علاوه بر این، برای نمایش موقعیت سالیتون در زنجیر مولکولی، پارامتر نظم را بصورت توزیعی از سالیتون‌ها تعریف می‌کنیم[۷]:

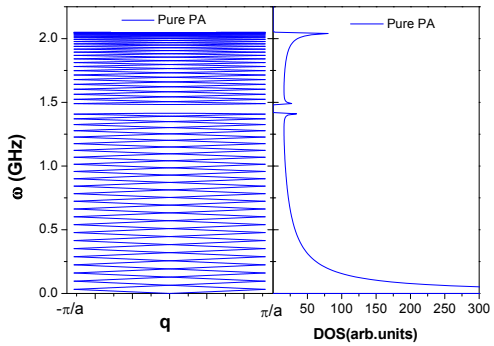
$$\phi_n = (-1)^n u_0 \prod_m \tanh\left[\frac{(n-m)a}{l}\right] \qquad (۱۱)$$

که در آن m موقعیت مرکز سالیتون در طول زنجیر اتمی، $2l = 14$ طول مؤثر سالیتون، $a = 1.22\,\dot{A}$ ثابت شبکه و $n = 300$ تعداد اتم‌ها در زنجیر مولکولی است. بطور کلی پارامتر نظم راه ساده‌ای برای مشاهده توزیع‌های مختلف سالیتون در زنجیر مولکولی است. شکل۲ پارامتر نظم ϕ_n را در حضور و در غیاب سالیتون‌ها در زنجیر مولکولی نشان می‌دهد. پارامتر نظم برای زنجیری با دوپارش کامل (بدون سالیتون)بصورت $\phi_n = (-1)^n u_0$ است که برای مقایسه در شکل۲ رسم شده است.

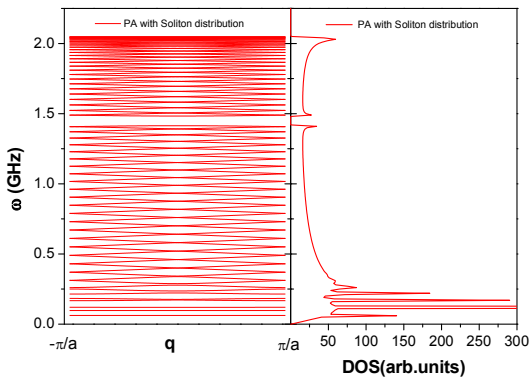


شکل ۲: پارامتر نظم بر حسب جایگاه اتمی

شکل‌های۳ و ٤ چگالی حالات فونونی و پاشندگی را برای یک زنجیر مولکولی ۳۰۰ اتمی به ترتیب در غیاب و در حضور توزیعی از سالیتون‌ها نشان می‌دهند.



شکل۳: چگالی حالات فونونی و پاشندگی مولکول trans-PA در غیاب توزیعی سالیتون‌ها

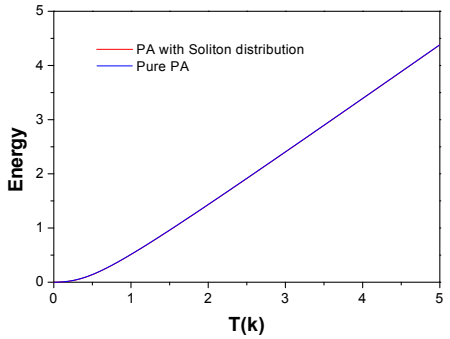


شکل٤: چگالی حالت‌های فونونی و پاشندگی مولکول trans-PA درحضورتوزیعی از سالیتون

چنانکه ملاحظه می‌شود در حضور سالیتون‌ها گاف فرکانسی مولکول تغییر نمی‌کند ولی حضور سالیتون بعنوان یک میدان فونونی موجب حذف طیف فرکانسی در طول موج‌های بلندتر می-

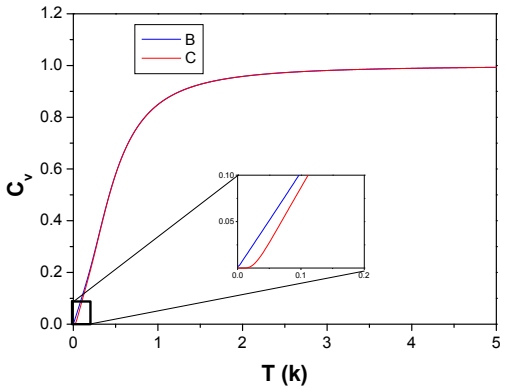
شود بطوریکه تا فرکانس ۰/۲۱GHz حالت‌های فونونی حضور ندارند. دلیل حذف فرکانس‌های صوتی، حذف ویژگی دوپارشی مولکول است که باعث می‌شود نظم ساختاری از بین رود.

با استفاده از فرمول (۷) چگالی انرژی $\frac{U}{N}$ مولکول trans-PA به صورت شکل(۵) محاسبه می‌شود. چنان که مشاهده می‌شود انرژی سیستم در دمای صفر در پایین‌ترین حالت خود قرار دارد و با افزایش دما انرژی سیستم رو به افزایش است.



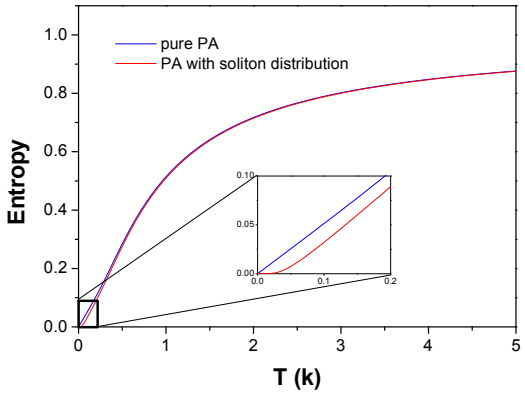
شکل۵: انرژی کل مولکول trans-PA در حضور و در غیاب توزیعی از سالیتون‌ها

با استفاده از رابطه (۱۰)، گرمای ویژه سیستم به صورت شکل (٦) محاسبه شده است.



شکل٦: گرمای ویژه مولکول trans-PA در حضور و در غیاب توزیعی از سالیتون‌ها

همچنین یکی دیگر از کمیت‌های ترمودینامیکی مهم سیستم آنتروپی است. با توجه به فرمول (۸) شکل (۷) چگونگی تغییرات آنتروپی را در حضور و در غیاب توزیعی از سالیتون‌ها نشان می‌دهد.



شکل۷: آنتروپی مولکول trans-PA در حضور و در غیاب توزیعی از سالیتون‌ها

نتیجه گیری

بر خلاف مورد الکترونی که حضور سالیتون‌ها بطور کلی ساختار انرژی مولکول پلی‌استیلن را تغییر می‌دهد، در ساختار فونونی توزیع سالیتون‌ها گاف فرکانسی آن را تغییر نمی‌دهد و تنها فرکانس‌های صوتی با طول موج‌های رادیویی و قسمتی از فرکانس‌های اپتیکی طول موج کوتاه را حذف می‌کند. در نتیجه گرمای ویژه و آنتروپی در حضور سالیتون‌ها کمتر از حالت عادی می‌باشد. این نتیجه از بی‌نظمی ذاتی سالیتون بر روی پیوندها نتیجه می‌شود.

مرجع‌ها

[۱] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, Phys. Rev. B 42, 1698 (1979); 22, 2099 (1980)
[۲] j. A. Pople, S. H. Walmsley, Mol. Phys.5(1962)1
[۳] S. A. Ketabi and M. Nakhaee10.1007/s12043-015-1077-6 (2015)
[٤] N Sadeghi, S A Ketabi, N Shahtahmasebi and M R Abolhassani, INJP 90(2), 195-200 (2016)
[۵] R. K. Pathria, Paul D. Beale, *Statistical Mechanics*, 3th edn., (Elsevier Ltd., 2011)
[۶] M. Kardar Cambridge, *Statistical Physics of Particles* (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2007)
[۷] S. A. Ketabi and N. Shahtahmasebi. IJPR, 4(2), 41-47 (2004)