

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه لرستان
دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

عنوان پایان نامه
بررسی انتقال فاز ساختاری دی اکسید ژرمانیم

نگارش
سمیرا سلیمی

استاد راهنما

دکتر مهرداد دادستانی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته

فیزیک

آذر ۹۲

همه امتیازات این پایان نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد.
در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات،
سمینارها یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه لرستان (استاد یا
اساتید راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و
ضمن کسب مجوز از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت
شود در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد
گرفت.



الهی

در وادی آگاهی، دست نیرومند تو هدایت گر شد، هم آمدنم
را، هم ماندنم را، هم رفتنم را، تو در لحظه لحظه هایم جای
گرفته که نه، من در لحظه لحظه هایت جای دارم. گامم را
صلابت بخشیدی و چه خوب می دانم هر کجا نتیجه ای امید
بخش به بار نشسته، ردپای مهر تو برجاست و من دنباله رویی
بیش نیستم و مگر می شود بی مدد تو. سپاسم را چگونه در
آغوشت رها کنم که ذره بودنم در برابر دریا بودنت، هویدا
نشود. مگر نه اینکه رسالتم جز این بوده که ذره ذره ها را
جستجو کنم تا بنمایم ذره ای هستم در برابر تو، از تو مدد می
گیرم و تو را سپاس می گویم.

تقدیم به

پدرم به استواری کوه

مادرم به زلالی چشمه

همسرم به صمیمیت باران

و

خواهر مهربانم

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است.

از زحمات بی‌دریغ **پدر و مادر عزیزم** تشکر می‌کنم که تا این مرحله از زندگی همواره یار و یاورم بوده‌اند و دعای خیرشان همیشه گره‌گشای کارم بوده است. از **همسرم** که با قلبی آکنده از عشق و معرفت محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است، کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایم.

از استاد فرزانه و بزرگوارم **جناب آقای دکتر مهرداد دادستانی** به واسطه تلاش‌های ایشان در به ثمر نشستن شایسته پروژه حاضر کمال تشکر را دارم. امیدوارم که با عمل به درس‌های آموخته در این دوره پاسخگوی زحمات ایشان بوده و بتوانم در دستیابی به اهداف ایشان همراهشان باشم. از اساتید محترم که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل کردند سپاسگذارم.

همچنین از خواهرم تشکر و قدردانی می‌نمایم، و نیز جای دارد از دوستان خوبم خانمها هاجر نجاتی‌پور و طیبه رشیدی که در اجرای پروژه یاریم نمودند سپاسگزار باشم و برای ایشان آرزوی موفقیت و کامیابی می‌نمایم.

سمیرا سلیمی

آذر ۹۲

نام خانوادگی: سلیمی	نام: سمیرا
عنوان پایان نامه: بررسی انتقال فاز ساختاری دی اکسید ژرمانیم	
استاد راهنما: دکتر مهرداد دادستانی	
درجه‌ی تحصیلی: دانشیار	رشته: فیزیک
محل تحصیل: دانشگاه لرستان	گرایش: حالت جامد
محل تحصیل: دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه
تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۱۳۹۲/۹/۲۶	تعداد صفحات: ۱۱۸
کلید واژه‌ها:	
فارسی: دی اکسید ژرمانیم، رتایل، آلفا کوارتز، آلفا-دی اکسید سرب، دی کلرید کلسیم، پیریت، نظریه تابعی چگالی، امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل، خواص ساختاری، خواص الکترونی	
انگلیسی: Germanium dioxide, rutile, α - quartz, α - PbO , CaCl ₂ , pyrite, DFT, FP-LAPW, Structural properties, Electronic properties	
<p>چکیده: خواص ساختاری و الکترونی فازهای رتایل، آلفا کوارتز، آلفا دی اکسید سرب، دی کلرید کلسیم و پیریت از دی-اکسید ژرمانیم توسط روش موج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) محاسبه شده است. پتانسیل تبادل-همبستگی توسط تقریب چگالی موضعی رفتار می‌کند. چگالی حالت‌های کلی و جزئی و همچنین ساختار نواری برای هر فاز محاسبه شده است. محاسبات نشان می‌دهد که سهم عمده چگالی حالتها در زیر سطح فرمی مربوط به اوربیتالهای ۲p و ۲s اتم اکسیژن و ۴s اتم ژرمانیم و در بالای سطح فرمی مربوط به اوربیتالهای ۲p اتم اکسیژن و ۴s و ۴p اتم ژرمانیم می‌باشد. محاسبات مربوط به ساختار نواری نشان می‌دهند که رتایل و دی کلرید کلسیم دارای گاف نواری مستقیم در Γ می‌باشند و آلفا دی اکسید سرب گاف نواری مستقیمی بین Γ و X دارد، درحالیکه آلفا کوارتز و پیریت دارای گاف نواری غیر مستقیم می‌باشند که مینیمم نوار رسانش واقع در Γ است که ماکزیمم نوار ظرفیت برای آلفا کوارتز در نقاطی بین K و Γ و برای پیریت در نقاطی بین M و Γ است. نتایج محاسبات توافق خوبی را با داده‌های تجربی و نظری موجود نشان می‌دهد.</p>	

عنوان	صفحه
فصل اول: بررسی انتقال فاز ساختاری دی اکسید ژرمانیم	
	مقدمه
۱-۱ گذار فاز مرتبه اول و معادله کلاپیرون	۲
۲-۱ گذارهای فاز مرتبه بالاتر	۳
۳-۱ دی اکسید ژرمانیم	۶
۴-۱ بررسی انتقال فاز ساختاری دی اکسید ژرمانیم از دیدگاه تجربی	۸
۵-۱ بررسی انتقال فاز ساختاری دی اکسید ژرمانیم از دیدگاه نظری	۱۰
۱-۵-۱ انتقال فاز رتایل - دی کلرید کلسیم	۱۸
۲-۵-۱ انتقال فاز دی کلرید کلسیم - آلفا دی اکسید سرب	۱۸
۳-۵-۱ انتقال فاز آلفا دی اکسید سرب - پیرایت	۲۰
۴-۵-۱ تغییرات ساختاری درونی دی اکسید ژرمانیم در محدوده فشاری ۰ تا ۷۰ گیگا پاسکال	۲۰
۶-۱ بررسی خواص ساختاری و الکترونی فازهای دی اکسید ژرمانیم	۲۰
۱-۶-۱ نتایج نظری	۲۲
۲-۶-۱ نتایج تجربی	۲۹
فصل دوم: سیستم‌های بس ذره‌ای	
	مقدمه
۲-۱ بررسی کواتومی یک سیستم بس ذره‌ای	۳۵
۲-۲ تقریب بورن-پنهایمر	۳۶
۳-۲ نظریه هارتری	۳۸
۴-۲ تقریب هارتری-فک	۳۹
۱-۴-۲ انرژی یونیزاسیون و نظریه کوپمن	۴۲
۵-۲ نظریه تابعی چگالی	۴۵
۱-۵-۲ مدل توماس فرمی	۴۶
۲-۵-۱ قضایای هوهنبرگ-کان	۴۷
۳-۵-۲ معادلات کان-شم	۵۰
	۵۳

۵۸	۶-۲ تابعی انرژی تبادلی - همبستگی
۵۸	۱-۶-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۶۰	۲-۶-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۶۴	۷-۲ روش‌های حل معادلات کان-شم
۶۵	۲-۷-۲ روش امواج تخت به‌ساخته (APW)
۶۹	۳-۷-۱ روش امواج تخت به‌ساخته خطی (LAPW)
۷۲	۴-۷-۱ روش امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

فصل سوم: خواص ساختاری و الکترونی فازهای دی‌اکسید ژرمانیم

۷۵	مقدمه
۷۵	۱-۳ روش و جزئیات محاسبات ساختاری
۷۷	۲-۳ خواص ساختاری فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۸۲	۳-۳ نظریه نواری در جامدات
۸۴	۴-۳ روش و جزئیات محاسبات ساختار نواری
۸۵	۱-۴-۳ بررسی ساختار نواری فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۸۸	۵-۳ بررسی چگالی حالت‌های فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۹۷	نتیجه‌گیری
۹۸	منابع

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱). خصوصیات یک گذار فاز مرتبه اول: (a) تابع گیس مولی، (b) آنتروپی مولی، (c) حجم مولی
۲	شکل (۲-۱). مشخصات گذار فاز مرتبه دوم (a) تابع گیس مولی، (b) آنتروپی مولی
۸	شکل (۳-۱). مشخصه‌های ممیزه سه نوع گذار فاز (a) مرتبه اول، (b) مرتبه دوم، (c) لاندا
۹	شکل (۴-۱). دی‌اکسید ژرمانیم
۱۳	شکل (۵-۱). خلاصه عملکرد فشار بالا برای پلی آمورف‌های دی‌اکسید ژرمانیم
۱۳	شکل (۶-۱). توالی گذار فاز دی‌اکسید ژرمانیم
۱۶	شکل (۷-۱). تغییرات ثابت‌های شبکه نسبت به فشار برای فازهای رتایل و دی‌کلرید کلسیم
۱۶	شکل (۸-۱). تغییرات حجم سلول واحد نسبت به فشار برای فازهای رتایل و دی‌کلرید کلسیم
۱۹	شکل (۹-۱). (a) وابستگی فشار و ثابت‌های شبکه فاز تراگونال رتایل و اورتورومبیک دی‌کلرید کلسیم از دی‌اکسید ژرمانیم، (b) وابستگی فشار و حجم سلول واحد فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۱۹	شکل (۱۰-۱). تفاوت انرژی آزاد گیس (E+Pv) فازهای دی‌اکسید ژرمانیم نسبت به رتایل
۲۱	شکل (۱۱-۱). طرح کلی از سلول‌های واحد فازهای در نظر گرفته شده برای دی‌اکسید ژرمانیم
۵۷	شکل (۱-۲). نمایش چرخه خود سازگار نظریه تابعی چگالی
۶۶	شکل (۲-۲). تقسیم بندی فضای درون یاخته بسیط به دو ناحیه
۷۸	شکل (۱-۳). نمودارهای انرژی بر حسب حجم سلول واحد برای فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۸۱	شکل (۲-۳). نمایش ساختار فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۸۶	شکل (۳-۳). ساختار نواری فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۸۹	شکل (۴-۳). چگالی حالت‌های کلی (راست) و چگالی حالت‌های جزئی (چپ) برای رتایل
۹۰	شکل (۵-۳). چگالی حالت‌های کلی (راست) و چگالی حالت‌های جزئی (چپ) برای دی‌کلرید کلسیم
۹۱	شکل (۶-۳). چگالی حالت‌های کلی (راست) و چگالی حالت‌های جزئی (چپ) برای آلفا دی‌اکسید سرب
۹۲	شکل (۷-۳). چگالی حالت‌های کلی (راست) و چگالی حالت‌های جزئی (چپ) برای پیرایت
۹۴	شکل (۸-۳). چگالی حالت‌های کلی (راست) و چگالی حالت‌های جزئی (چپ) برای آلفا کوآرتز
۹۵	شکل (۹-۳). چگالی حالت‌های کلی فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۹۶	شکل (۱۰-۳). ساختار نواری محاسباتی و چگالی حالت‌های کلی دی‌کلرید کلسیم

صفحه	عنوان
۱۱	جدول (۱-۱). مقایسه حجم‌های مولی P21/C و دی‌کلرید کلسیم و آلفا دی‌اکسید سرب
۱۴	جدول (۲-۱). مقادیر فشار، دما و حجم مولی فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۱۷	جدول (۳-۱). فشارهای مختلف گذار فاز رتایل - دی‌کلرید کلسیم و بلعکس
۲۴	جدول (۴-۱). تمامی نتایج گزارش شده برای رتایل
۲۶	جدول (۵-۱). تمامی نتایج گزارش شده برای آلفا کوارتز
۲۷	جدول (۶-۱). تمامی نتایج گزارش شده برای دی‌کلرید کلسیم
۲۷	جدول (۷-۱). تمامی نتایج گزارش شده برای آلفا دی‌اکسید سرب
۲۹	جدول (۸-۱). تمامی نتایج گزارش شده برای پیرایت
۳۰	جدول (۹-۱). نتایج تجربی گزارش شده برای رتایل
۳۱	جدول (۱۰-۱). نتایج تجربی گزارش شده برای آلفا کوارتز
۳۲	جدول (۱۱-۱). نتایج تجربی گزارش شده برای دی‌کلرید کلسیم
۳۲	جدول (۱۲-۱). نتایج تجربی گزارش شده برای آلفا دی‌اکسید سرب
۷۹	جدول (۱-۳). موقعیت‌های اتمی ژرمانیم و اکسیژن
۸۰	جدول (۲-۳). پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای فازهای دی‌اکسید ژرمانیم و مقایسه با مقادیر تجربی
۸۲	جدول (۳-۳). شعاع کره‌های مافین - تین فازهای دی‌اکسید ژرمانیم
۸۶	جدول (۴-۳). مقادیر گاف انرژی محاسباتی و تجربی فازهای دی‌اکسید ژرمانیم

فصل اول

بررسی انتقال فاز ساختاری دی اکسید

ژرمانیم

مقدمه

بررسی گذار فاز مواد از جمله مباحثی است که در فیزیک حالت جامد مورد مطالعه قرار می گیرد. گذار فاز پدیده ایست که مستلزم تغییر حداقل یک ویژگی از یک ماده است. به طور کلی یک گذار فاز بوسیله یک فشار خارجی که معمولاً سبب تغییر در دما و فشار ماده می شود به وجود می آید. خواصی که در گذار فاز تغییر می کنند شامل حجم، چگالی، گرمای ویژه، کشش، تراکم، ویسکوزیته، رنگ، هدایت الکتریکی، مغناطیس و حلالیت می باشند. به عنوان یک قاعده و البته نه همیشه، گذار فاز شامل تغییرات ساختاریست. بنابراین گذار فاز در حالت جامد به طور معمول شامل تغییر از حالتی به حالت دیگر است. در این فصل در ابتدا به بررسی گذارهای فاز مرتبه اول و دوم در حالت کلی پرداخته و سپس گذار فاز ساختاری دی اکسید ژرمانیم را مورد مطالعه قرار می دهیم و در ادامه ویژگی های ساختاری و الکترونی فازهای دی اکسید ژرمانیم را بر مبنای نتایج نظری و تجربی مورد بررسی قرار می دهیم.

۱-۱ گذار فاز مرتبه اول و معادله کلایپرون

در گذارهای فاز متداول- ذوب، تبخیر، تصعید- و همچنین در گذارهایی که کمتر متداول اند، نظیر تغییر از یک حالت بلوری، دما و فشار ثابت می مانند در حالیکه آنتروپی^۱ و حجم تغییر می کنند. n_0 مول از ماده در فاز i را با آنتروپی مولی $s^{(i)}$ و حجم مولی $v^{(i)}$ در نظر بگیرید. $s^{(i)}$ و $v^{(i)}$ هر دو توابعی از P و T هستند و بنابراین در حین گذار فازی که ماده را به فاز f با آنتروپی مولی $s^{(f)}$ و حجم مولی $v^{(f)}$ می رساند، ثابت می مانند. فرض کنید که x معادل کسری از فاز اولیه باشد که در هر لحظه به فاز نهایی گذار می یابد، در این صورت آنتروپی و حجم مخلوط در هر لحظه، بترتیب s و v ، با عبارات زیر تعیین می شوند:

$$s = n(1-x)s^{(')} + nxs^{(c)} \quad (1-1)$$

$$v = n(1-x)v^{(')} + n xv^{(c)} \quad (2-1)$$

و مشاهده می شود که s و v توابعی خطی از x هستند.

اگر گذارهای فاز به صورت برگشت پذیر روی دهد، گرمای منتقل شده به ازای هر مول (که معمولاً به گرمای نهان موسوم است) با رابطه زیر تعیین می شود [۱]:

$$l = T(s^{(c)} - s^{(')}) \quad (3-1)$$

بنابراین، وجود گرمای نهان به این معنی است که تغییر آنتروپی وجود دارد. چون داریم:

$$dg = -sdT + vdp \quad (4-1)$$

$$s = -(\partial g / \partial T) \quad (5-1)$$

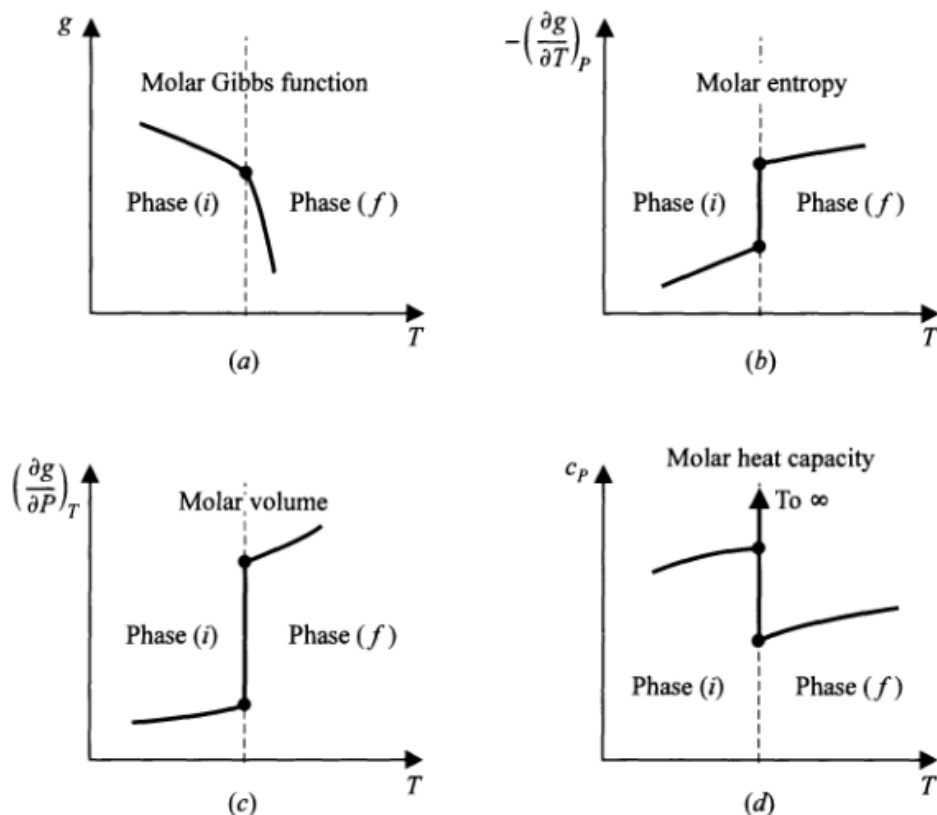
$$v = (\partial g / \partial p) \quad (6-1)$$

می توانیم گذار فازهای معمول را با هر یک از عبارات معادل زیر مشخص کنیم:

(۱) دما و فشار ثابت می مانند. (۲) آنتروپی و حجم تغییر پیدا می کنند. (۳) مشخصات مرتبه اول تابع گیبس به طور ناپیوسته تغییر پیدا می کنند. هر تغییر فازی که این شروط در آن صدق کند به تغییر فاز مرتبه اول^۲ مشهور است. برای یک چنین تغییر فازی، تغییرات G, S, V و C_p نسبت به دما توسط چهار منحنی تقریبی در شکل (۱-۱) آورده شده است.

^۱ Antropy

^۲ First order phase transition



شکل (۱-۱) خصوصیات یک گذار فاز مرتبه اول: (a) تابع گیبس مولی، (b) آنترپی مولی، (c) حجم مولی، (d) ظرفیت گرمایی مولی [۱]

وقتی p ثابت است، $dT=0$ ؛ یا وقتی T ثابت است، $dp=0$ است. بنابراین داریم:

$$C = T(\partial s / \partial T) = \infty \quad (۸-۱)$$

$$\beta = (1/v)(\partial v / \partial T) = \infty \quad (۹-۱)$$

$$\kappa = -(1/v)(\partial v / \partial P) = \infty \quad (۱۰-۱)$$

C_p مخلوطی از دو فاز در حین گذار فاز، بی نهایت است. با این وجود باید توجه داشت که این روابط فقط وقتی صادقند که هر دو فاز حضور داشته باشند. وقتی دومین معادله Tds برای یک گذار فاز مرتبه اول به کار رود مقدار نامعینی را به دست خواهد داد. برای هر جزء کوچک داریم:

$$Tds = c dT - Tv\beta dp \quad (۱۱-۱)$$

که C_p و $dT=0$; همچنین $\beta = \infty$ و $dp=0$. با وجود این اولین معادله Tds را می توان در حین گذار فاز انتگرال گیری کرد. وقتی یک مول از ماده به طور برگشت پذیر، همدم و هم فشار از فاز i به فاز f تبدیل می شود، از اولین معادله Tds یعنی معادله زیر می توان انتگرال گرفت:

$$Tds = c dT + T(\partial p/\partial T) dv \quad (12-1)$$

باید در نظر داشت که p ها و T های مختلفی که در آنها یک تغییر فاز پیش می آید از رابطه ای پیروی می کنند که در آن p فقط تابعی از T ، و مستقل از v است، به طوری که $(\partial p/\partial T) = dp/dT$. بنابراین:

$$T s^{(f)} - s^{(i)} = T \int v^{(f)} - v^{(i)} \quad (13-1)$$

جمله ی سمت چپ این معادله عبارت است از گرمای نهان بر مول، و بنابراین:

$$\frac{\Delta H}{T} = \frac{\int v^{(f)} - v^{(i)}}{\Delta T} \quad (14-1)$$

این معادله که به معادله کلاپیرون معروف است، برای هر تغییر فاز یا گذار مرتبه اولی که در p و T ثابتی روی می دهد به کار می رود.

در حین یک فرآیند برگشت پذیر که در دما و فشار ثابتی روی می دهد، تابع گیبس ثابت می ماند.

بنابراین، برای یک تغییر فاز در p و T داریم:

$$g^{(f)} = g^{(i)} \quad (15-1)$$

و برای یک تغییر فاز در $T+dT$ و $p+dp$ داریم:

$$g^{(f)} + dg^{(f)} = g^{(i)} + dg^{(i)} \quad (16-1)$$

و از تفاضل این دو داریم:

$$dg^{(f)} = dg^{(i)} \quad (17-1)$$

یا:

$$-s^{(f)}dT + v^{(f)}dp = -s^{(i)}dT + v^{(i)}dp \quad (18-1)$$

بنابراین:

$$\frac{v^{(f)}}{T} = \frac{v^{(i)}}{T} \quad (19-1)$$

و بالاخره:

$$\frac{v^{(f)}}{T} = \frac{v^{(i)}}{T} \quad (20-1)$$

در بررسی گذارهای فاز لازم است که به نحو ساده‌ای فازهای اولیه و نهایی و گرمای گذار مربوط به آنها نشان داده شوند.

۲-۱ گذارهای فاز مرتبه بالاتر

فرآیندهای تصعید، تبخیر و ذوب، گذارهای فاز مرتبه اول نامیده شدند زیرا مشتقات مرتبه اول تابع گیبس، $s = -(\partial g / \partial T)$ و $v = (\partial g / \partial p)$ ، در حین انتقال، دستخوش تغییراتی متناهی می‌شدند. در مقابل، گذارهای فاز زیادی وجود دارند که در آنها آنتروپی و حجم در آغاز و پایان انتقال، یکسان است. در این تغییرات فاز T ، P ، G ، s و v بدون تغییر باقی می‌مانند و بنابراین H ، U و F نیز تغییر نمی‌کنند. اگر در یک چنین انتقالی c_p ، β و K دستخوش تغییراتی متناهی شوند، آنگاه چون داریم:

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad \frac{dG}{dp} = V \quad \frac{d^2G}{dT^2} = -C_p \quad \frac{d^2G}{dp^2} = -\beta \quad (21-1)$$

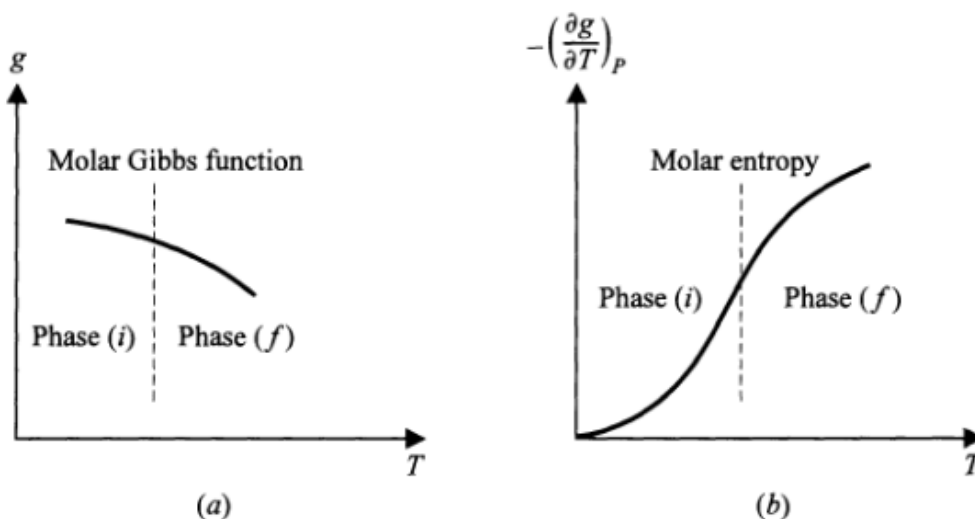
$$Kv = -\left(\frac{d^2G}{dTdp}\right) = -\frac{dC_p}{dp} = -\frac{d\beta}{dT} \quad (22-1)$$

$$\beta v = \left(\frac{d^2G}{dTdp}\right) = -\left(\frac{d^2G}{dTdp}\right) = -\frac{dC_p}{dT} = -\frac{d\beta}{dp} \quad (23-1)$$

تغییراتی متناهی در مشتقات مرتبه دوم تابع گیبس به وجود خواهد آمد. یک چنین گذار فازی را گذار فازی را گذار مرتبه دوم^۱ می‌نامیم. این انتقال را اولین بار اهرنفت^۲ معرفی کرد. او دو معادله ساده بدست آورد که ثابت بودن s و v را بیان می‌کردند. تغییرات s و G با دما برای یک انتقال فاز مرتبه دوم در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.

ابتدا تصور می‌شد که موارد زیادی از گذارهای مرتبه دوم وجود دارند، ولی با نزدیک شدن هر چه بیشتر دمای اندازه‌گیریهای تجربی به دمای گذار (که گاهی این نزدیکی تا یک میلیونیم درجه نیز می‌رسید) معلوم شد که c_p و β هیچ کدام در شروع یا در خاتمه گذار فاز به یک مقدار متناهی نمی‌رسد. احتمالاً فقط یک مورد از گذار فاز مرتبه دوم وجود دارد، و آن تغییر ابررسانایی به رسانایی متعارف در میدان مغناطیسی صفر است.

^۱ Second order phase transition
^۲ Ehrenfest



شکل (۱-۲) مشخصات گذار فاز مرتبه دوم (a) تابع گیبس مولی، (b) آنتروپی مولی [۱]

جالب توجه‌ترین گذار فاز مرتبه بالاتر گذاری است که اصطلاحاً گذار لاندا خوانده می‌شود و

مشخصه‌های آن عبارتند از:

۱. T ، P و G ثابت می‌مانند.

۲. S و v (همچنین U ، H و F) ثابت می‌مانند.

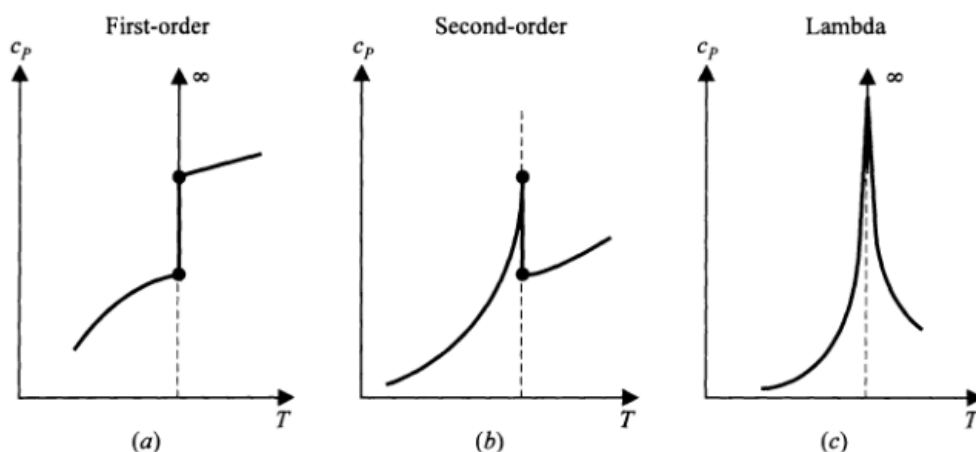
۳. c_p ، β و κ بی‌نهایت هستند.

همان‌طور که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است، منحنی c_p بر حسب T برای تمایز بین این سه نوع گذار به کار می‌رود. نام گذار لاندا از اینجا ناشی می‌شود که شکل منحنی c_p-T در نمودار سوم شباهت به حرف یونانی لاندا دارد. از میان نمونه‌های زیاد گذارهای λ ، می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد: (۱) گذارهای نظم - بی‌نظمی در آلیاژها (۲) شروع فروالکتریسیته در بعضی از بلورها نظیر نمک رشل^۱ (۳) گذار از فرومغناطیس به پارامغناطیس در نقطه کوری (۴) تغییر جهت یک یون در شبکه بلوری، نظیر گذار کلرید آمونیوم، و سرانجام جالبتر از همه (۵) گذار از هلیوم مایع معمولی (هلیوم مایع I) به هلیوم ابرسیال (هلیوم مایع II) در دما و فشاری مشهور به نقطه لاندا.

در شکل (۱-۳) a می‌توان دید که، با نزدیک شدن یک ماده - در هر فازی که باشد - به دمایی که قرار است در آن یک گذار فاز مرتبه اول پدید آید، c_p آن تا دمایی گذار متناهی باقی می‌ماند و تنها وقتی بی‌نهایت می‌شود که مقدار کمی از فاز دیگر حضور داشته باشد، و رفتار آن پیش از وقوع این امر، هیچ نشانی از آنچه که می‌خواهد رخ دهد به دست نمی‌دهد. اما در مورد یک گذار λ ، همان‌طور که از شکل

^۱ Rochelle salt

(۳-۱) c_p پیداست، c_p قبل از رسیدن به نقطه گذار شروع به صعود می کند، گویی ماده، که فقط به صورت یک فاز است، گذار فاز آینده را پیش بینی می کند. چون مولکولهای موادی که دستخوش گذارهای λ می شوند، حتی در فواصلی و برای نزدیکترین همسایگانشان، قویا با یکدیگر برهم کنش می کنند یک بررسی آماری دقیق خیلی مشکل است. یکی از فرآیندهای فیزیکی که تن به حل ریاضی داده است، یعنی گذار از فرومغناطیس به پارامغناطیس بر اساس الگوی ساده ای به نام الگوی دو بعدی آیزینگ^۱، نمونه صعود پیش بینی شده c_p را قبل از اینکه گذار λ رخ دهد، نشان می دهد.



شکل (۳-۱) مشخصه های ممیزه سه نوع گذار فاز. (a) مرتبه اول، (b) مرتبه دوم، (c) لاندای [۱]

۳-۱ دی اکسید ژرمانیم

ژرمانیم از عناصر گروه چهار است که از جمله ترکیبات آن دی اکسید ژرمانیم می باشد. بطوریکه در شکل (۴-۱) مشاهده می کنیم این ماده در طبیعت به صورت پودر سفید یا کریستال های بی رنگ موجود است. دی اکسید ژرمانیم دارای جرم مولی $104/638$ گرم بر مول و چگالی $4/288$ گرم بر سانتی مکعب و نقطه ذوب 1115 درجه سانتی گراد و قابلیت انحلال آن $4/5$ گرم بر لیتر در آب 25 درجه سانتی گراد و $10/7$ گرم بر لیتر در آب 100 درجه است. این ماده در اسید فلوئوریک و اسید کلریدریک نامحلول و در سایر اسیدها و به خصوص در الکل ها به خوبی حل میشود.

^۱ Two-dimensional Ising model



شکل (۱-۴) دی اکسید ژرمانیم [۱۹]

دی اکسید ژرمانیم به علت داشتن ضریب شکست ($1/7$) و خواص پراکندگی اپتیکی به عنوان یک ماده اپتیکی در عدسی‌هایی با زوایه دید وسیع و در عدسی‌های شیئی میکروسکوپ نوری به کار می‌رود. همچنین این ماده مادون قرمز را از خود عبور می‌دهد. مخلوطی از دی اکسید سیلیکون و دی اکسید ژرمانیم به عنوان یک ماده اپتیکی در فیبرهای نوری و موجبرهای نوری استفاده می‌شود [۲]، که با کنترل نسبت عناصر ضریب شکست به طور دقیق کنترل می‌شود. شیشه‌های سیلیکون - ژرمانیم دی اکساید چسبناکی^۱ پایین تر و ضریب شکست بالاتری نسبت به سیلیکای خالص دارند. دی اکسید ژرمانیم به عنوان یک کاتالیزور در تولید رزین پلی اتیلن ترفنات^۲ و به صورت یک ماده خام در تولید فسفر و مواد نیمه رسانا به کار می‌رود [۳]. در تولید ترانزیستورها و مدارهای جامع، دی اکسید ژرمانیم یک دی الکتریک نسبتاً ضعیف است و از نظر شیمیایی ناپایدار است که یکی از معایب ژرمانیم در مقایسه با سیلیکون می‌باشد. به عنوان مکمل‌های رژیم غذایی و مکمل‌های دارویی نیز می‌توان از این ماده استفاده کرد [۴].

^۱ viscosity
^۲ polyethylene terephthalate resin