X1-179 (2024/04/01)

جامدها در دما یِ کم: فشار، ظرفیت- ِ -گرمایی، و مدول- ِ -کپئی

محمد خرمی

mamwad@mailaps.org

جامدها شبکه-یِ-بلور دارند، که بزُنی ست؛ و الکترُن، که فرمیُنی ست. رفتارِ کوانتمی یِ هر-دُ یِ اینها در دما یِ کم مهم میشود. اثرِ این رفتارها بر تراکم-پذیری و ظرفیت- ِ -گرمایی بررسی میشود.

0 قراردادها

این نمادها را به کار میبَرم:

بُعدِ فضا	ν
حجم	V
حجمِ یک گویِ ν بُعدی به شعاعِ یک	B_ν
دما	T
تابع- ِ -پارشِ کانُنیک	Z

تابع- ِ-پارش ِ گراند-کانُنیک	$\mathcal{Z}$
گریزندگی	z
پتانسیل ِ شیمیایی	μ
انرژی-یِ-آزاد ِ هِلمهُلتس [1]	F
فشار	P
مدول- ِ-کپئی یِ همدما	K_T
ضریب ِ دمایی یِ فشار	Υ_V
ظرفیت- ِ-گرمایی در حجم ِ ثابت	C_V
ظرفیت- ِ-گرمایی در فشار ِ ثابت	C_P
انتروپی	S

همچنین،

$$\beta = \frac{1}{k_{\rm B}\,T}. \tag{1}$$

$$z = \exp(\beta\,\mu) \tag{2}$$

و محاسبه میدهد ([2]، مثلَن)

$$\mathsf{B}_\nu = \frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)!}. \tag{3}$$

$\mathfrak{X}_{\rm D}$ کمیت ِ $\mathfrak{X}$ متناظر با بلور، و $\mathfrak{X}_{\rm F}$ کمیت ِ $\mathfrak{X}$ متناظر با فرمیُنها (الکترُنها) ست.

1 بلور

مدل ِ دِبیِه [3] برا یِ شبکه یِ بلور، در شکل ِ ساده اَ ش تابع- ِ-پارش ِ کانُنیک را چنین میدهد.

$$\frac{\ln\,Z_{\rm D}}{V} = -\nu\,\int_{q<q_{\rm D}} ({\rm d}^\nu\,q)\;\ln\{1-\exp[-\beta\,E_{\rm D}(q)]\}. \tag{4}$$

که،

$$E_{\mathrm{D}}(q) = h\, s\, q. \tag{5}$$

و s سرعتِ صُت است، که در شکلِ ساده یِ مدلِ دبِیه [3]، برا یِ امواجِ طولی و عرضی یکسان گرفته شده. معادله یِ (4) را میشود چنین نوشت.

$$\frac{\ln\, Z_{\mathrm{D}}}{V} = -\frac{\nu^2\, \mathsf{B}_\nu}{(\beta\, h\, s)^\nu} \int_0^{x_{\mathrm{D}}} (\mathrm{d}\, x)\, x^{\nu-1}\, \ln[1-\exp(-x)]. \tag{6}$$

که

$$x_{\mathrm{D}} = \beta\, h\, s\, q_{\mathrm{D}}. \tag{7}$$

تعدادِ ذرات (جایگاهها) را با N نشان میدهم:

$$\frac{N}{V} = \int_{q<q_{\mathrm{D}}} (\mathrm{d}^\nu\, q). \tag{8}$$

به این ترتیب،

$$\frac{N}{V} = \mathsf{B}_\nu\, q_{\mathrm{D}}^\nu. \tag{9}$$

یا،

$$\frac{N}{V} = \frac{\mathsf{B}_\nu\, x_{\mathrm{D}}^\nu}{(\beta\, h\, s)^\nu}. \tag{10}$$

گیرم دما کم است:

$$x_{\mathrm{D}} \gg 1. \tag{11}$$

معادله یِ (6) میشود

$$\frac{\ln\, Z_{\mathrm{D}}}{V} = \frac{\nu\, \mathsf{B}_\nu}{(\beta\, h\, s)^\nu} \int_0^\infty \frac{(\mathrm{d}\, x)\, x^\nu\, \exp(-x)}{1-\exp(-x)} + O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{12}$$

یعنی،

$$\frac{\ln\, Z_{\mathrm{D}}}{V}=\frac{\nu\,(\nu!)\,[\zeta(\nu+1)]\,\mathsf{B}_\nu}{(\beta\,h\,s)^\nu}+O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{13}$$

که ζ تابع- ِ-زتا یِ ریمان [4] است:

$$\zeta(\mathfrak{w})=\sum_{j=1}^{\infty}j^{-\mathfrak{w}}. \tag{14}$$

از (13) نتیجه میشود

$$\frac{F_{\mathrm{D}}}{V}=-\frac{\nu\,(\nu!)\,[\zeta(\nu+1)]\,\mathsf{B}_\nu}{\beta\,(\beta\,h\,s)^\nu}+O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{15}$$

و از این هم،

$$P_{\mathrm{D}}=\frac{\nu\,(\nu!)\,[\zeta(\nu+1)]\,\mathsf{B}_\nu}{\beta\,(\beta\,h\,s)^\nu}+O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{16}$$

$$\frac{C_{V\,\mathrm{D}}}{V}=\frac{\nu^2\,[(\nu+1)!]\,[\zeta(\nu+1)]\,\mathsf{B}_\nu}{(\beta\,h\,s)^\nu}\,k_{\mathrm{B}}+O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{17}$$

که، با استفاده از (10)، میشوند

$$\frac{V\,P_{\mathrm{D}}}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\nu\,(\nu!)\,[\zeta(\nu+1)]\,T\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^\nu+O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{18}$$

$$\frac{C_{V\,\mathrm{D}}}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\nu^2\,[(\nu+1)!]\,[\zeta(\nu+1)]\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^\nu+O[\exp(-x_{\mathrm{D}})]. \tag{19}$$

که T_{D} چنین تعریف شده.

$$x_{\mathrm{D}}=\frac{T_{\mathrm{D}}}{T}. \tag{20}$$

یعنی،

$$k_{\mathrm{B}}\,T_{\mathrm{D}}=h\,s\,q_{\mathrm{D}}. \tag{21}$$

شرط ِ دما-یِ-کم هم میشود

$$T\ll T_{\mathrm{D}}. \tag{22}$$

اینها را میشود (نَ لزومَن با هم ین نمادها) در [2] یافت.

2 الکترُنها

تابعِ - پارشِ گراند-کانُنیک برا یِ الکترُنها یِ بی-برهمکنش (این تقریب به کار رفته که برهمکنشِ الکترُنها با هم، با برهمکنشِ الکترُنها با بارها یِ مثبت تقریبَن خنثا شده) چنین است.

$$\frac{\ln \mathcal{Z}_{\rm F}}{V} = \sigma \int (\mathrm{d}^\nu q)\, \ln\{1 + z\, \exp[-\beta\, E_{\rm F}(q)]\}. \tag{23}$$

که σ تعدادِ حالتها یِ درونی ست، و

$$E_{\rm F}(q) = \frac{h^2\, q^2}{2\, m}. \tag{24}$$

m جرمِ الکترُن است. معادله یِ (23) را میشود چنین نوشت.

$$\frac{\ln \mathcal{Z}_{\rm F}}{V} = \frac{\sigma}{\lambda^\nu}\, \frac{1}{[(\nu/2) - 1]!}\, \int_0^\infty (\mathrm{d}\, x)\, x^{(\nu/2)-1}\, \ln[1 + z\, \exp(-x)]. \tag{25}$$

که λ طول- ِ مُجِ گرمایی ست:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\, \pi\, m\, k_{\rm B}\, T}}. \tag{26}$$

معادله یِ (25) را هم میشود چنین نوشت.

$$\frac{\ln \mathcal{Z}_{\rm F}}{V} = \frac{\sigma}{\lambda^\nu}\, \mathsf{f}_{(\nu/2)+1}(z). \tag{27}$$

که،

$$\mathsf{f}_{\mathfrak{w}} = \frac{1}{(\mathfrak{w} - 1)!}\, \int_0^\infty \frac{(\mathrm{d}\, x)\, x^{\mathfrak{w}-1}}{1 + z^{-1}\, \exp(x)}. \tag{28}$$

تعدادِ الکترُنها را با $N_{\rm F}$ نشان میدهم:

$$\frac{N_{\rm F}}{V} = \frac{\sigma}{\lambda^\nu}\, \mathsf{f}_{(\nu/2)}(z). \tag{29}$$

در دما یِ صفر، ترازها تا جا یی کاملَن پر َند و بعد از آن کاملَن خالی یَند:

$$\frac{N_{\rm F}}{V} = \sigma\, \mathsf{B}_\nu\, q_{\rm F}^\nu. \tag{30}$$

دما یِ متناظر با $q_{\rm F}$ را با $T_{\rm F}$ نشان میدهم:

$$k_{\rm B}\,T_{\rm F}=\frac{h^2\,q_{\rm F}^2}{2\,m}. \tag{31}$$

گیرم دما کم است:

$$T\ll T_{\rm F}. \tag{32}$$

در این صورت،

$$z\gg 1. \tag{33}$$

$$\mathsf{f}_{\mathfrak{w}}(z)=\frac{(\ln\,z)^{\mathfrak{w}}}{\mathfrak{w}!}\,\left[1+\frac{\mathfrak{w}\,(\mathfrak{w}-1)\,\pi^2}{6}\,(\ln\,z)^{-2}+\cdots\right]+O(z^{-1}). \tag{34}$$

و از معادله یِ (29) نتیجه میشود

$$\mu=k_{\rm B}\,T_{\rm F}\,\left[1-\frac{(\nu-2)\,\pi^2}{12}\,\left(\frac{T}{T_{\rm F}}\right)^2+\cdots\right]+O(z^{-1}). \tag{35}$$

معادله یِ (27) هم، با استفاده از (29) و (35)، میدهد

$$\frac{\ln\mathcal{Z}_{\rm F}}{N_{\rm F}}=\frac{2}{\nu+2}\,(\beta\,\mu)\,\left[1+\frac{\nu\,\pi^2}{6}\left(\frac{T}{T_{\rm F}}\right)^2+\cdots\right]+O(z^{-1}). \tag{36}$$

و از اینجا،

$$\frac{V\,P_{\rm F}}{N_{\rm F}\,k_{\rm B}}=\frac{2}{\nu+2}\,T_{\rm F}\,\left[1+\frac{(\nu+2)\,\pi^2}{12}\,\left(\frac{T}{T_{\rm F}}\right)^2+\cdots\right]+O(z^{-1}). \tag{37}$$

$$\frac{C_{V\,{\rm F}}}{N_{\rm F}\,k_{\rm B}}=\frac{\nu\,\pi^2}{6}\,\left(\frac{T}{T_{\rm F}}\right)+\cdots+O(z^{-1}). \tag{38}$$

اینها را میشود (نَ لزومَن با هم ین نمادها) در [2] یافت.

3 ظرفیت- ِ-گرمایی در فشار ِ ثابت

ظرفیت ِ گرمایی به مشتق ِ انتربی نسبت به دما (در تعداد- ِ-ذرات ِ ثابت) مربوط است:

$$C_{\mathfrak{x}}=T\,\left(\frac{\partial\,S}{\partial\,T}\right)_{\mathfrak{x}}. \tag{39}$$

از جمله،

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \tag{40}$$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{41}$$

تغییرِ خُدِ انتربی هم چنین است.

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{42}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P. \tag{43}$$

البته،

$$\mathrm{d}P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V. \tag{44}$$

به این ترتیب،

$$C_P = C_V - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{45}$$

همچنین،

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{46}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{47}$$

به این ترتیب،

$$C_P = C_V - T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2. \tag{48}$$

این را میشود بر حسبِ مدول- ِ-کپئی، و ضریب- ِ-دمایی یِ فشار نوشت:

$$K_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \tag{49}$$

$$\Upsilon_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{50}$$

$$C_P = C_V + \frac{T\,V}{K_T}\,(\Upsilon_V)^2. \tag{51}$$

4 هم بلور، هم الکترُن

جامدها هم بلور َند، هم الکترُن دارند. پس رفتارِ دما-یِ-کمِ فشار و ظرفیت- ِ-گرمایی چنین است.

$$\frac{V\,P}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\nu\,(\nu!)\,[\zeta(\nu+1)]\,T\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^{\nu}+b\,T_{\mathrm{F}}\,\left[\frac{2}{\nu+2}+\frac{\pi^2}{6}\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)^{2}\right]+\cdots. \quad (52)$$

$$\frac{C_V}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\nu^2\,[(\nu+1)!]\,[\zeta(\nu+1)]\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^{\nu}+b\,\frac{\nu\,\pi^2}{6}\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)+\cdots. \quad (53)$$

که

$$b=\frac{N_{\mathrm{F}}}{N}. \quad (54)$$

T_{D} و T_{F} وابسته به حجم َند:

$$T_{\mathrm{D}}\propto V^{-1/\nu}. \quad (55)$$

$$T_{\mathrm{F}}\propto V^{-2/\nu}. \quad (56)$$

از اینجا رفتارِ دما-یِ-کمِ مدول- ِ-کپئی یِ همدما به دست میئاید:

$$\frac{V\,K_T}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\frac{2\,b}{\nu}\,T_{\mathrm{F}}+\cdots. \quad (57)$$

رفتارِ دما-یِ-کمِ ضریب- ِ-دمایی یِ فشار هم چنین میشود.

$$\frac{V\,\Upsilon_V}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\nu\,[(\nu+1)!]\,[\zeta(\nu+1)]\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^{\nu}+b\,\frac{\pi^2}{3}\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)+\cdots. \quad (58)$$

به این ترتیب،

$$\frac{C_P-C_V}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\frac{\nu}{2\,b}\,\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\,\left(\frac{V\,\Upsilon_V}{N\,k_{\mathrm{B}}}\right)^{2}+\cdots. \quad (59)$$

که نتیجه میدهد

$$\frac{C_P-C_V}{N\,k_{\mathrm{B}}}=\begin{cases}a_1\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)^{3}+\cdots, & \left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)\gg\left(\frac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^{\nu}\\[2ex] a_2\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)\,\left(\frac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^{2\,\nu}+\cdots, & \left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)\ll\left(\frac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^{\nu}\end{cases}. \quad (60)$$

a_1 و a_2 ثابتها یی بی-بُعد َند. برا یِ این که معلوم شود هر حالت در چه گستره-یِ-دما یی رخ میدهد، T_{D} و T_{F} را با هم مقایسه میکنم:

$$q_{\mathrm{F}} = \left(\frac{b}{\sigma}\right)^{1/\nu} q_{\mathrm{D}}. \tag{61}$$

$$k_{\mathrm{B}}\, T_{\mathrm{F}} = \left(\frac{b}{\sigma}\right)^{2/\nu} \frac{(k_{\mathrm{B}}\, T_{\mathrm{D}})^2}{2\, m\, s^2}. \tag{62}$$

یا،

$$T_{\mathrm{F}} = \frac{T_{\mathrm{D}}^2}{T_\circ}. \tag{63}$$

که،

$$k_{\mathrm{B}}\, T_\circ = \left(\frac{b}{\sigma}\right)^{2/\nu} (2\, m\, c^2) \left(\frac{s}{c}\right)^2. \tag{64}$$

به این ترتیب،

$$\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right) \left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^{-\nu} = \frac{T_\circ\, T_{\mathrm{D}}^{\nu-2}}{T^{\nu-1}}. \tag{65}$$

دیده میشود

$$(k_{\mathrm{B}}\, T_\circ)\, (k_{\mathrm{B}}\, T_{\mathrm{D}})^{\nu-2} = \left(\frac{b}{\sigma}\right)^{2/\nu} (2\, m\, c^2)\, (h\, c\, q_{\mathrm{D}})^{\nu-2} \left(\frac{s}{c}\right)^{\nu}. \tag{66}$$

جامدها یِ معمولی سه-بُعدی یَند؛ b ممکن است تا 100 (یا کم ی بیشتر) هم باشد، و σ برابر با 2 است؛ فاصله یِ جایگاهها یِ مجاور از هم در بلور، از مرتبه یِ چند دهم ِ نانُ- متر است؛ سرعت ِ صُت در جامدها

هم در گستره یِ چند هزار متر بر ثانیه است. عددها (در حد ِ نیم مرتبه-یِ-بزرگی) چنین میشوند.

$$k_{\mathrm{B}} = 10^{-4}\,\mathrm{e\,V\,K^{-1}} \tag{67}$$

$$h\,c\,q_{\mathrm{D}} = 10^{3.5}\,\mathrm{e\,V}. \tag{68}$$

$$2\,m\,c^2 = 10^{6}\,\mathrm{e\,V}. \tag{69}$$

$$(s/c) = 10^{5+\gamma_1}. \tag{70}$$

$$(b/\sigma)^{2/3} = 10^{0.5+\gamma_2}. \tag{71}$$

$$T_{\mathrm{D}} = 10^{2.5+\gamma_1}\,\mathrm{K}. \tag{72}$$

$$T_\circ = 10^{0.5+2\,\gamma_1+\gamma_2}\,\mathrm{K}. \tag{73}$$

$$T_\circ\,T_{\mathrm{D}} = 10^{3+3\,\gamma_1+\gamma_2}\,\mathrm{K}^2. \tag{74}$$

پارامترها یِ بی-بُعد ِ γ_1 و γ_2 به ماده بستگی دارند، و ممکن است بین ِ -0.5 و 0.5 باشد. پس برا ی جامدها یِ معمولی،

$$\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^{-3} = 10^{3+3\,\gamma_1+\gamma_2}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^{-2}. \tag{75}$$

با مقدارها یِ میانی (بدون ِ در-نظر-گرفتن ِ γ_1 و γ_2) یک گستره یِ دما-یِ-کم هست که در آن (T/T_{D}) کوچک است:

$$\begin{aligned}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right) \in (0, 10^{2.5}) \quad &\Rightarrow \\ &\left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right) < 1.\end{aligned} \tag{76}$$

خُد ِ این گستره دُ بخش دارد:

$$\begin{aligned}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right) \in (0, 10^{1.5}) \quad &\Rightarrow \\ &\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right) > \left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^3.\end{aligned} \tag{77}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right) \in (10^{1.5}, 10^{2.5}) \quad &\Rightarrow \\ &\left(\frac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right) < \left(\frac{T}{T_{\mathrm{D}}}\right)^3.\end{aligned} \tag{78}$$

به این ترتیب،

$$\frac{C_P - C_V}{N\,k_{\mathrm{B}}} = \begin{cases} a_1 \left(\dfrac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right)^3 + \cdots, & \left(\dfrac{T}{\mathrm{K}}\right) \in (0, 10^{1.5}) \\ \\ a_2 \left(\dfrac{T}{T_{\mathrm{F}}}\right) \left(\dfrac{T}{T_{\mathrm{B}}}\right)^6 + \cdots, & \left(\dfrac{T}{\mathrm{K}}\right) \in (10^{1.5}, 10^{2.5}) \end{cases} \tag{79}$$

5 پانوشتها

[1] Helmholtz

[2] R. K. Pathria & Paul D. Beale; “Statistical mechanics” 3rd edition (Elsevier, 2013)

[3] Debye

[4] Riemann