الفصل 7

الخواص الحرارية للمواد الصلبة
Thermal properties of Solids

7.1المقدمة . Introduction

إن المفهوم الفيزياوي للحرارة هو انتقال طاقة ، وتنتقل الطاقة من موقع الى موقع في المواد الصلبة بواسطة الفونونات Phonons الذي يعرف على أنها كم طاقة اهتزاز الشبيكة . إن الخواص الحرارية للمواد الصلبة تعتمد اساساً على اهتزاز الذرات ، أي على حركية الشبيكة . إن تسخين المادة الصلبة يعني إعطاء طاقة اضافية للذرات وهذا يمكن الذرات من الاهتزاز بشدة حول مواقع اتزانها . أما عند تسخين المادة الصلبة فأن الذرات سوف تتباعد عن بعضها اكثر ومن ذلك ينتج التمدد في المادة الصلبة . وعند متابعة تسخين المادة فأن سعة آهتزاز الذرات يزداد الى الحد الذي يجعل الذرات حرة تقريباً وتترك مواقع اتزانها ، عندما تصبح الطاقة الحرارية للذرات اكبر من الطاقة الكامنة الناتجة من قوى التجاذب فيما بين الذرات . إن مقدار كمية الطاقة dQ المزودة للمادة الصلبة تكافئ مقدار الشغل المنجز(dW) مضاف اليه الزيادة في الطاقة الداخلية (dU). فعليه تكون العلاقة الرياضية بين هذه الكميات هي :

$$dQ = dW + dU \quad ...(7\cdot1)$$

ويطلق على هذه المعادلة بالقانون الاول للثرموداينمك .

إن الطاقة الداخلية هي عبارة عن مجموع الطاقات التي تمتلكها كافة ذرات البنية البلورية والتي يمكن أن تشمل على :

1- طاقة حركية انتقالية مرتبطة بسرعة الذرات ، وهذه الطاقة مسؤولة مباشرة عن تحديد درجة حرارة المادة .

٢٠١

2– طاقة حركية دورانية تعتمد على دوران الذرات في المادة الصلبة في اتجاه أو اكثر.
3– طاقة حركية اهتزازية تعتمد على اهتزاز الذرات في البنية البلورية.
4– طاقة كامنة لذرات المادة الصلبة وجزيئاته ناتجة عن وضع هذه الجسيمات بالنسبة إلى بعضها البعض.
5– هنالك أيضاً طاقات نووية والكترونية ضمن بنية الذرات والجزيئات.

في الحقيقة إن طاقة اهتزاز الذرات هي المهمة جداً في حساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة حيث تعد الجزء الاساس في الطاقات التي يمتلكها النظام.

7.2 السعة الحرارية للمواد الصلبة Heat Capacity of Solids

تعرف السعة الحرارية (C) لأي نظام بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة ذلك النظام درجة حرارية واحدة أي أن:

$$C = \frac{\text{كمية الحرارة التي يمتصها النظام}}{\text{مقدار الارتفاع في درجة حرارة النظام}} \qquad \ldots(7.2)$$

ولما كانت السعة الحرارية تتغير مع درجة الحرارة وخاصة عند درجات الحرارة العالية لذلك من الافضل أن يتم تعريف السعة الحرارية عند درجة حرارة معينة، فأذا كانت كمية الحرارة الداخلة للنظام تساوي (ΔQ) ومقدار الارتفاع في درجة حرارته (ΔT) يقترب من الصفر، فأن السعة الحرارية عند الدرجة الحرارية T تعرف كما يلي:

$$c = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \qquad \ldots(7.3)$$

إن أبسط السعات الحرارية واكثرها شيوعاً في الثرموداينمك هي السعة الحرارية تحت حجم ثابت (C_v) وتساوي

$$c_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v \qquad \ldots(7.4)$$

والسعة الحرارية تحت ضغط ثابت c_p تساوي

$$c_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \quad ...(7\cdot5)$$

إن قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت تكون مقاربة جداً من قيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، للمواد الصلبة وخاصة عند درجات الحرارية الواطئة والاعتيادية.

وللاغراض العملية يتم قياس C_p بدلاً من C_v في المواد الصلبة وذلك لأن المواد الصلبة تحتاج لضغط خارجي هائل لحفظ الحجم ثابت اثناء تسخينها وعليه يتم حساب C_v من المعادلة التالية

$$c_p - c_v = \frac{T V \beta^2}{K} \quad ...(7\cdot6)$$

حيث أن T درجة الحرارة المطلقة

V حجم البلورة

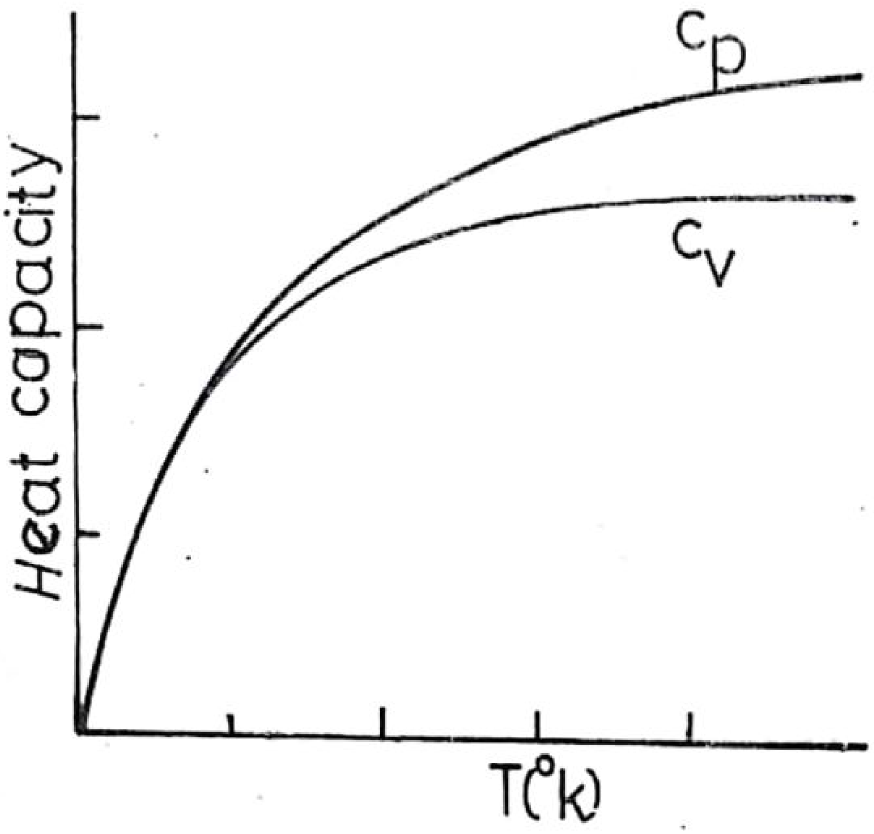
β معامل الانضغاطية

K معامل التمدد الحجمي

يبين الشكل (7.1) تغير الحرارة النوعية C_v و C_p مع تغير درجات الحرارة لمادة النحاس عند ضغط قدرة ضغط جوي واحد. فعند درجات الحرارة العالية، أي اعلى من درجة حرارة الصفر المئوي فأن السعة الحرارية عند ضغط ثابت C_p تكون اكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v. رلقد وجد ان السعة الحرارية عند حجم ثابت تساوي كمية ثابتة وتساوي (3R) وتساوي 25 جول / مول كلفن، حيث أن R تمثل ثابت الغاز العام. ولقد وجدت هذه القيمة مطابقة لقيمة دولونك وبتيت Dulong and Petits.

أما عند درجات الحرارة الواطئة أي أقل من درجة حرارة الصفر المئوي فتكون قيمتي C_v و C_p متساويتين تقريباً. وكلما اقتربت درجة الحرارة من الصفر المطلق فأن قيمتي C_v و C_p يتناقصان بسرعة حتى يبلغان قيمة الصفر. إن هذا السلوك هو صفة مميزة لمعظم المواد الصلبة على الرغم من تباينها الكبير في درجة الحرارة التي عندها يحدث الانخفاض الحاد للحرارة النوعية وكذلك اسلوب هذا الانخفاض حيث يتناسب مع T للمواد الفلزية ومع T^3 للمواد العازلة.

إن التفسير النظري لهذه الحقائق التجريبية كان من أهم المشاكل البحثية في هذا القرن، فسوف نحاول في البنود القادمة أن نستعرض النماذج النظرية الموضوعة لتفسير تغير السعة الحرارية مع درجة الحرارة.



الشكل (7.1) الحرارة النوعية c_p و c_v كدوال لدرجة الحرارة

7.3 النظرية الكلاسيكية للحرارة النوعية

Classical Theory for Specific Heat

لقد برهن دولونك وبتيت في عام 1819 أن حاصل ضرب الحرارة النوعية ومقلوب الوزن الذري لمعظم المواد الصلبة تساوي مقداراً ثابتاً يساوي العدد (6). إن هذا العدد يمثل السعة الحرارية للغرام الذري الواحد أي الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة هذا الغرام الذري درجة مئوية واحدة. ويعرف بالحرارة الذرية للعنصر. فعليه اوصت هذه النظرية ان الحرارة تختزن داخل المادة الصلبة على شكل طاقة حركية داخلية.

وكما وضحنا في الفصل السادس أن المادة الصلبة متكونة من ذرات مرتبطة بجاراتها بقوة توافقية، حيث عند تسخين المادة الصلبة فأن الذرات تتذبذب حول مواقعها ويكون لكل ذرة طاقة حركية وطاقة كامنة ولذلك فمعدل الطاقة للمتذبذب تكون K_BT. ولغرض توضيح ذلك رياضياً، افترض ذرة كتلتها (m) في بلورة تتحرك حركة توافقية بسيطة سعتها

(A) وترددها الزاوي (ω) تحت تأثير قوة معيدة خطية ثابتها (μ). فأذا اعتبرنا إن ازاحة الذرة في أي لحظة عن موقع الاتزان هي x فأن سرعتها (V) تساوي $\dot{x}$ وتعجيلها يساوي $\ddot{x}$ ، اذن

$$\ddot{x} = -\mu x / m = -\omega^2 x \qquad ...(7\cdot7)$$

إن الطاقة الكلية المرافقة للذرة المتذبذبة E عند أية لحظة هي :

E = (Kinetic energy) + (Potertial energy)

E = (الطاقة الحركية) + (الطاقة الكامنة) ...(7.8)

أي أن

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} \mu x^2$$

$$= \frac{m}{2} [v^2 + \omega^2 x^2] \qquad ...(7\cdot9)$$

بتطبيق الميكانيك الاحصائي الكلاسيكي لتوزيع بولتزمان Boltzmann distribution سنحصل على متوسط الطاقة $<E>$ أي (القيمة المتوقعة Expectation value)لذرة متذبذبة واحدة .

$$< E > = \frac{\text{الطاقة الكلية (لجميع الذرات) المرافقة للاحداثيات}}{\text{العدد الكلي للذرات}} \qquad ...(7.10)$$

$$< E > = \frac{\int_0^\infty E e^{-E/k_B T} dE}{\int_0^\infty e^{-E/k_B T} dE}$$

$$= k_B T \qquad ...(7\cdot11)$$

وبما أن لكل ذرة ثلاث درجات من الحرية وهذا يعني أن حركتها بالاتجاهات الثلاث ، مكافئة لثلاث متذبذبات توافقية . وعند حساب الطاقة الاهتزازية (U) لبلورة تحوي (N) من الذرات ، أي عدد افكادرو (N_A) وهذا يعني حساب طاقة 3N من المتذبذبات التوافقية اذن :

$$U = 3\,Nk_BT$$ ...(7·12)

وأن الحرارة النوعية

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT}\right) = 3\,Nk_B$$ ...(7·13)

وبما أن

$$R = Nk_B$$

فعليه نجد أن

$$c_v = 3R = 25\ \mathrm{Jmol^{-1}\,k^{-1}}$$

يتضح من المعادلة (13 • 7) ان الحرارة النوعية في النظرية الكلاسيكية لاتعتمد على درجة الحرارة. إن هذه النظرية تصبح بصورة جيدة لكثير من المواد الصلبة عند درجات الحرارة المرتفعة في حين تفشل في تفسير حقيقة تناقص قيمة الحرارة النوعية عند درجات حرارة واطئة. فلقد تم معالجة ذلك بالاستعانة في ميكانيك الكم.

7.4 نظرية آينشتاين للحرارة النوعية

Einstein Theory for Specific Heat

لقد فسر آينشتاين فشل النظرية الكلاسيكية للحراة النوعية عند الحرارة الواطئة بسبب اعتبار معدل الطاقة للمهتز هي K_BT لكل درجة من درجات الحرية. لقد اعتمد اينشتاين على نفس الفرضية في النظرية الكلاسيكية على أن الذرات تهتز بصورة مستقلة بعضها عن بعض وبترددات زاوية (ω) متساوية بسبب تشابه الذرات المحيطة بأية ذرة من ذرات البلورة. وبموجب ذلك يمكن اعتبار البلورة وكأنها تضم 3N من المتذبذبات التوافقية كل منها ذات تردد زاوي ω. لقد حدد اينشتاين معدل الطاقة للمتذبذب حسب نظرية بلانك Plank والتي تنص على أن أي مهتز يبعث أو يمتص الطاقة على شكل كمي ($h\nu$) مضروب بعدد صحيحاً، أي أن:

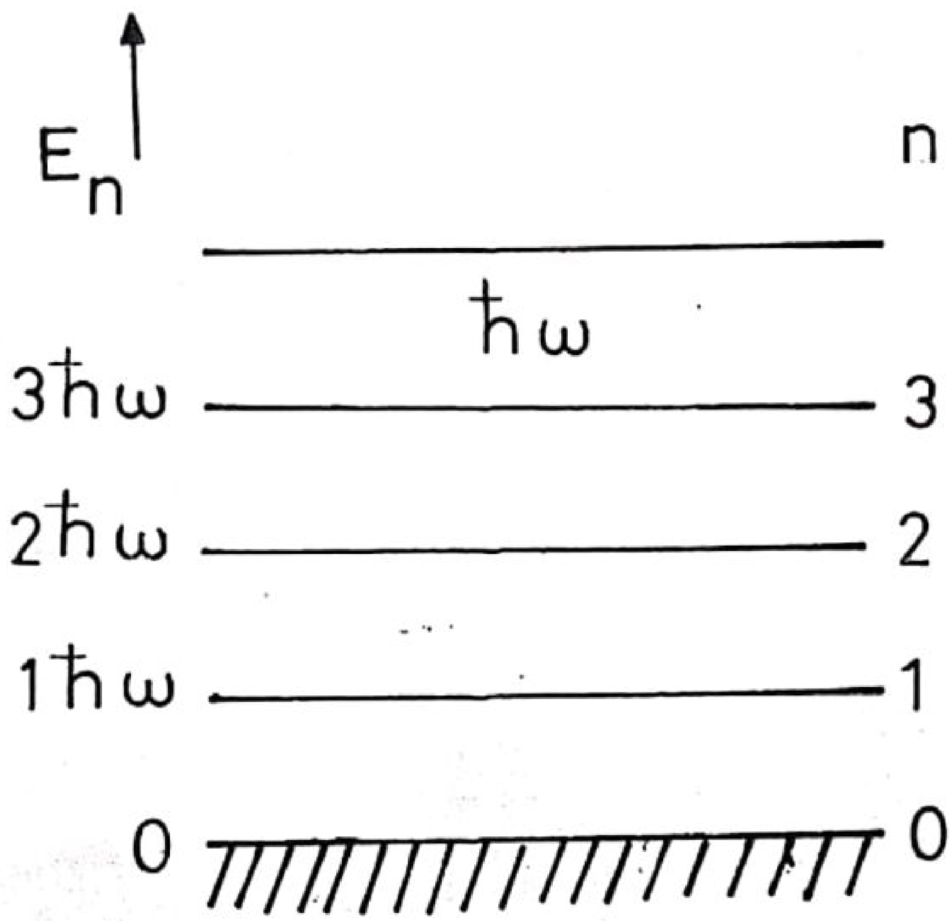
$$E_n = nh\nu = n\hbar\omega$$ ...(7·15)

حيث أن n تمثل اعداد صحيحة ($n = 1, 2, 3, ...$)،ولكن في الحقيقة إن الطاقة الممكنة للمتذبذب التوافقي بسيط وفق مبادئ الميكانيك الكمي وحسب ماجاء من حل معادلة شرودنكر غير المعتمدة على الزمن Time — Independent Schrödinger eqnation.

٢٠٦

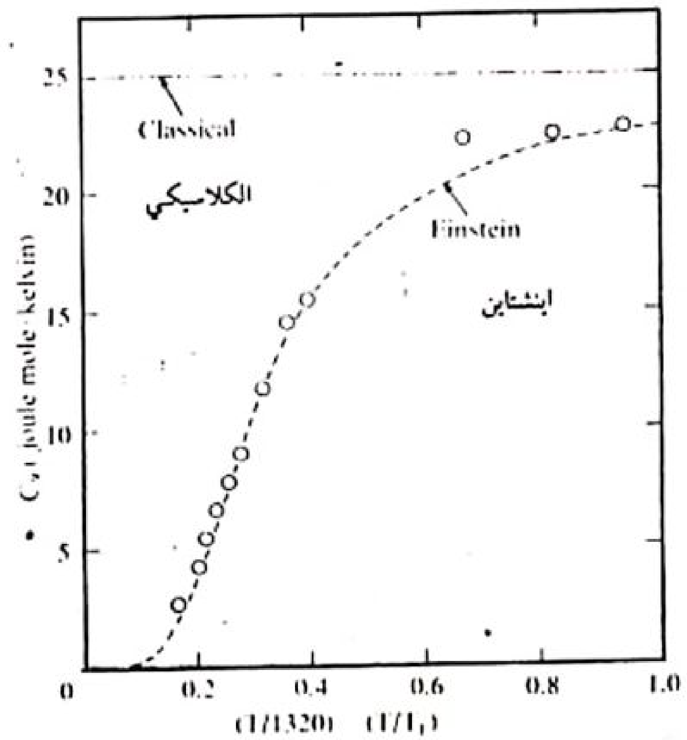
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\, \omega \qquad ...(7{\cdot}16)$$

وهكذا نرى أن مستويات الطاقة المحتملة للمتذبذب التوافقي تكون مقيدة الى مجموعة لانهاية لها من القيم المنفصلة أي أن مستويات الطاقة تحدث طيف متقطع منتظم المسافات وكما هو مبين في الشكل (7.2).



الشكل (7.2) طيف طاقة الاهتزاز لمتذبذب ذي بعد واحد وفق نظرية ميكانيك الكم

تختلف معادلة بلانك عن معادلة شرودنكر حيث تضم الاخير الحد $\left(\frac{1}{2} \hbar\omega \right)$ وهي طاقة تضاف الى كل نمط من انماط الاهتزاز ويطلق عليها بطاقة نقطة الصفر Zero point energy . إن طاقة نقطة الصفر في الحقيقة تكون ملازمة للذرة المهتزة في جميع درجات الحرارة ومن ضمنها درجة حرارة الصفر المطلق. وعليه يمكن اهمالها في حساب قيمة الحرارة النوعية لأنها كمية ثابتة لاتتغير بتغير درجات الحرارة.



الشكل (3.7) تغير الحرارة النوعية مع درجات الحرارة

ولذلك لم يكن نجاح النظرية كاملاً . فلقد ظهر فيما بعد أن سبب هذا الاختلاف هو افتراض أن جميع الذرات تهتز بتردد واحد فقط .

7.5 الفونون Phonon

في النظرية الحديثة يعبر عن انماط الاهتزاز في المواد الصلبة بوصفها موجات مجموعة من جسيمات يتعذر تميزها اطلق عليها بالفونونات . إن كلمة الفونون مشابهة لكلمة فوتون . ولكن كما هو معروف أن الفوتون هوكم الطاقة الضوئية بينما يعرف الفونون بكم طاقة اهتزاز الشبيكة . إن من خواص الفونون أنه عديم الشحنة وكتلته الساكنة تساوي صفراً ، أما طاقته فتساوي $\hbar\omega$. وبما ان الفونون يعد موجة متنقلة ، اذن ، فهو يحمل زخمه الخاص الذي يساوي $P = \hbar k$. والجدير بالذكر أن الموجات الصوتية تعرف على أنها سيل من الفونونات التي تحمل طاقة وزخم الموجة وأن سرعة انتقال الفونون تساوي سرعة الصوت في المواد الصلبة .

۱۱ح

تعد الفونونات جسيمات غير متميزة لذا فانها تخضع لأحصاء بوز – اينشتاين Bose – Einstein وأن معدل عدد الفونونات في النمط عند التوازن الحراري يمكن الحصول عليه من المعادلة :

$$< n > = \frac{1}{[e^{\hbar\omega / k_B T} - 1]} \qquad ...(7.36)$$

إن عدد الفونونات يعتمد على درجة الحرارة ، فعند $T = o$ تكون $< n > = 0$ ولكن كلما تزداد درجة الحرارة تزداد قيمة $< n >$. اما عند درجات الحرارة العالية جداً فنجد أن المعادلة (7.36) تصبح $< n > \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega}$

إن الكثير من دراسات الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة كالحرارة النوعية والتوصيل الحراري وكذلك الاستطارة غير المرنة للنيوترونات أو الاشعة السينية في داخل البنية البلورية تعتمد على سلوكية الفونونات ولهذا يعد الفونون حقلاً مهما في دراسة فيزياء الحالة الصلبة .

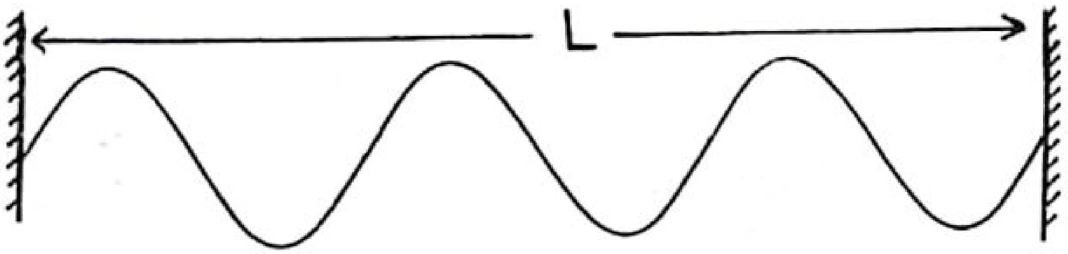
7.6 كثافة الحالات في الوسط المستمر المرن
Density of State in Continuous Elastic Medium

إن أهم مايميز وسطاً مستمراً مرناً لمادة صلبة ذات حجم معين متكون من ذرات منفصلة بعضها عن بعض هو العدد غير المحدد لأنماط الاهتزاز الممكنة لذلك الوسط . اذا تعرضت المواد الصلبة ذات الوسط المستمر المرن لتأثيرات خارجية فأن ذراتها سوف تزاح عن مواقع اتزانها لتحدث اعداد محدود من أنماط الاهتزاز. إن الهدف الاساس في هذا البند هو دراسة كثافة الحالات في بعد واحد أو في ثلاثة ابعاد. وتعرف كثافة الحالات على أنها عدد انماط الاهتزاز في مدى معين من التردد الزاوي من ω الى $\omega + d\omega$ أي تساوي $g(\omega)d\omega$. وللوصول الى هذهِ الهدف سوف نوضح كيف يمكن حساب كثافة الحالات في بعد واحد أو في ثلاثة ابعاد.

ع١٢ .

أ- كثافة الحالات في بعد واحد :

تفرض أن لدينا سلسلة خطية طولها L تحتوي على (N + 1) من الذرات . إن المسافة بين كل ذرتين متجاورتين تساوي (a) وعليه يكون L = Na ونفرض أن السلسلة مثبتة من طرفيها وكما هو مبين في الشكل (7.4) . إن الذرة الموجودة في كل طرف تكون ساكنة وأما بقية الذرات فتكون متحركة . إن أي نمط اهتزازي طبيعي سوف يكون طولياً أو مستعرضاً حيث يمكن أن يكون هناك واحد أو اثنان او ثلاثة ... الخ من أنصاف الاطوال الموجية $\frac{\lambda}{2}$ على طول المسافة L. إن هذا يعني أن أنماط الاهتزاز الممكنة تكون مقيدة بمتجه الموجة K الذي تكون قيمته :



الشكل(7.4)حركة الموجات سلسلة خطية مثبتة من الطرفين

$$k = \frac{\pi}{L} \ , \ \frac{2\pi}{L} \ , \ \frac{3\pi}{L} \dots , \frac{n\pi}{L} \qquad \dots(7\cdot37)$$

وسوف نفسر كيفية الحصول على العلاقة (7.37) رياضياً. يمكن التعبير عن الحركة الموجية لأي سلسلة خطية بالعلاقة الرياضية التالية

$$u = A\, e^{ikx} \qquad \dots(7\cdot38)$$

ولقد حذف حد الزمن وذلك بالنظر لعدم أهميته في هذا المجال .

وبما أن الشروط الحدودية boundary condition اصبحت معلومة لدينا وهي أن نهايتي الخط مثبتين بحيث تكون دائماً في الوضع نفسه وكأنه تحول الى شكل دائري أي أن النهايتين مرتبطتين معاً . فعليه تصبح الصيغة الرياضية للشروط الحدودية على هذا النحو :

$$u(x) = u(x + L) \qquad \dots p7\cdot39)$$

واذا اخذنا أي نقطة لا على التعين على الدائرة واعتبرناها نقطة أصل فسيكون لدينا .

$$u(x + L) = A\, e^{ik(x+L)} = A\, e^{ikx} \cdot e^{ikL} \qquad \dots(7\cdot40)$$

فعند مقارنة المعادلة (7.38) بالمعادلة (7.40) نحصل على :

$$A\,e^{ikx} = A\,e^{ik\cdot x}\cdot e^{ikL} \qquad ...(7\cdot41)$$

وبعد اجراء الاختصارات نحصل على :

$$e^{ikL} = 1 \qquad ...(7\cdot42)$$

وهذا يعني أن :

$$kL = 2\pi n$$

أو

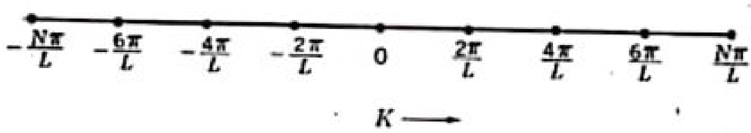
$$k = \frac{2\pi n}{L} \qquad ...(7\cdot43)$$

حيث أن n تمثل عدداً صحيحاً ماعدا قيمة الصفر. فأذا كانت K تساوي صفراً فهذا يعني أن جميع ذرات السلسلة ساكنة ولهذا تهمل هذه القيمة. ولما كانت قيم K مقيدة ضمن المدى بين $-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}$. فعليه تكون قيم n المسموح لها هي :

$$n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 ..., \pm \frac{N}{2}$$

حيث أن الاشارة الموجبة والسالبة لقيم متجه الموجة تشير الى اتجاه انتشار الموجة نحو اليمين ونحو اليسار. فأذا رسمت القيم المسموح بها لـ k عن محور k (معادلة 7.43) فسوف يشكلون شبيكة ذات نقاط متساوية البعد وكما هو مبين في الشكل (7.5) . إن المسافة بين كل نقطتين متجاورتين تساوي $2\pi / L$ وكلما كان طول الخط كبيراً فأن المسافة بين كل نقطتين متجاورتين تصبح صغيرة. إن كل قيمة مسموح بها لـ K والمرسومة في الشكل (7.5) تمثل نمطاً اهتزازياً. دعنا الآن نحاول أن نجد عدد الانماط المحصورة بين K و $k + dk$ ، خاصة عندما تكون L كبيرة جداً وبهذا تكون النقاط شبه متصلة. إن المسافة بين النقاط وكما هو مبين في الشكل (7.5) هي $\frac{2\pi}{L}$ ، اذن فأن عدد الانماط يساوي

$$\text{عدد الانماط}\; g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\,dk \qquad ...(7\cdot44)$$



الشكل (7.5) القيم المسموحة لـ k في بعد واحد

٢١٤

وبما أن عدد الانماط الواقعة بين ω , $(\omega + d\omega)$ تساوي كثافة الحالات. فعلية.

$$g(\omega)\,d\omega = \frac{L}{2\pi}\,dk \qquad ...(7\cdot45)$$

أو

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\,\frac{dk}{d\omega}$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi}\right)\cdot\frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} \qquad ...(7\cdot46)$$

نلاحظ من الشكل (7.5) انه عند حساب $g(\omega)$ يجب الاخذ بنظر الاعتبار الأنماط الواقعة في المنطقة الموجبة والسالبة حيث الانماط الواقعة في المنطقة السالبة تمثل الموجات المتحركة نحو اليسار، فعليه يجب ضرب المعادلة (7.46) في مقدار 2. أي أن المعادلة (7.46) تصبح.

$$g(\omega) = \frac{L}{\pi}\,\frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} \qquad ...(7\cdot47)$$

ان المعادلة (7.47) تعطي النتيجة العامة لكثافة الحالات لبعد واحد وتحت الشروط الحدودية الدورة ذات الطرفين المثبتين.

وكما هو معلوم من علاقة التفريق الخطية ذات نوع واحد من الذرات أن $\left(v_o = \frac{d\omega}{dk}\right)$ فعلية يمكن اعادة كتابة معادلة (47.7) بالصيغة التالية

$$g(\omega) = \frac{L}{2\pi}\,\frac{1}{v_0} \qquad ...(7\cdot48)$$

وهكذا نرى ان $g(\omega)$ تعد كمية ثابتة ولاتعتمد على التردد الزاوي ω.

ب. كثافة الحالات في ثلاثة ابعاد :

لأيجاد كثافة الحالات في ثلاثة أبعاد نفرض أن لدينا بلورة مكعبة طول ضلعها يساوي L. ونفرض أن توزيع أنماط الاهتزاز المسموحة في فضاء متجه الموجه K مشابهة لتوزيع