انماط الاهتزاز في سلسلة حظية احادية الذرات طولها L . نفرض أن مجموعة الازاحات المسموح بها يجب أن تكون دورية بالنسبة للمسافة L على طول المحاور الديكارتية للفضاء K اي (k_x, k_y, k_z) . إن هذا يعني تطبيق الشروط الحدودية الدورية على N^3 من الذرات داخل المكعب وبذلك فأن متجه الموجة K في الفضاء يمتلك المركبات k_z, k_y, k_x . فلأيجاد كثافة الحالات يجب أن نعبر عن الحركة الموجية في الابعاد الثلاثة على هذا النحو

$$u = A\, e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad \ldots(7\cdot49)$$

أما اذا كان $Z = L, Y = L, X = L$ وبأستخدام الشروط الحدودية الدورية وبالاستعانة بالمعادلات (7.38) و (7.39) نحصل على

$$e^{i(k_x L + k_y L + k_z L)} = 1 \quad \ldots(7\cdot50)$$

اي ان

$$k_x, k_y, k_z = \left(n\frac{2\pi}{L}, m\frac{2\pi}{L}, l\frac{2\pi}{L} \right)$$

حيث ان l , m , n ثلاثة اعداد صحيحة وان المسافة بين كل نقطتين متجاورتين تساوي $\frac{2\pi}{L}$

فاذا رسمنا القيم المسموح بها لـ K_z, k_y, k_x في فضاء K فسوف يشكلان شبيكة ذات ثلاثة أبعاد وكما هو مبين في الشكل (7.6). إن كل نقطة في هذه الشبيكة تمثل نمطاً اهتزازياً واحداً . إن الهدف الأساس الان هو ايجاد عدد الانماط في داخل كرة نصف

قطرها يساوي k . إن حجم هذه الكرة يساوي $\left(\frac{4\pi}{3}\right)k^3$. وبما أن كل نقطة في الشبيكة تشغل حجماً مقداره $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ فعلية يكون عدد الانماط الكلية داخل هذه الكرة.

$$\text{العدد الكلي} = \frac{\frac{4\pi}{3}k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{v}{(2\pi)^2} \cdot \frac{4\pi}{3}k^3 \quad \ldots(7\cdot51)$$

حيث أنه $V = L^3$ ويساوي حجم البلورة .

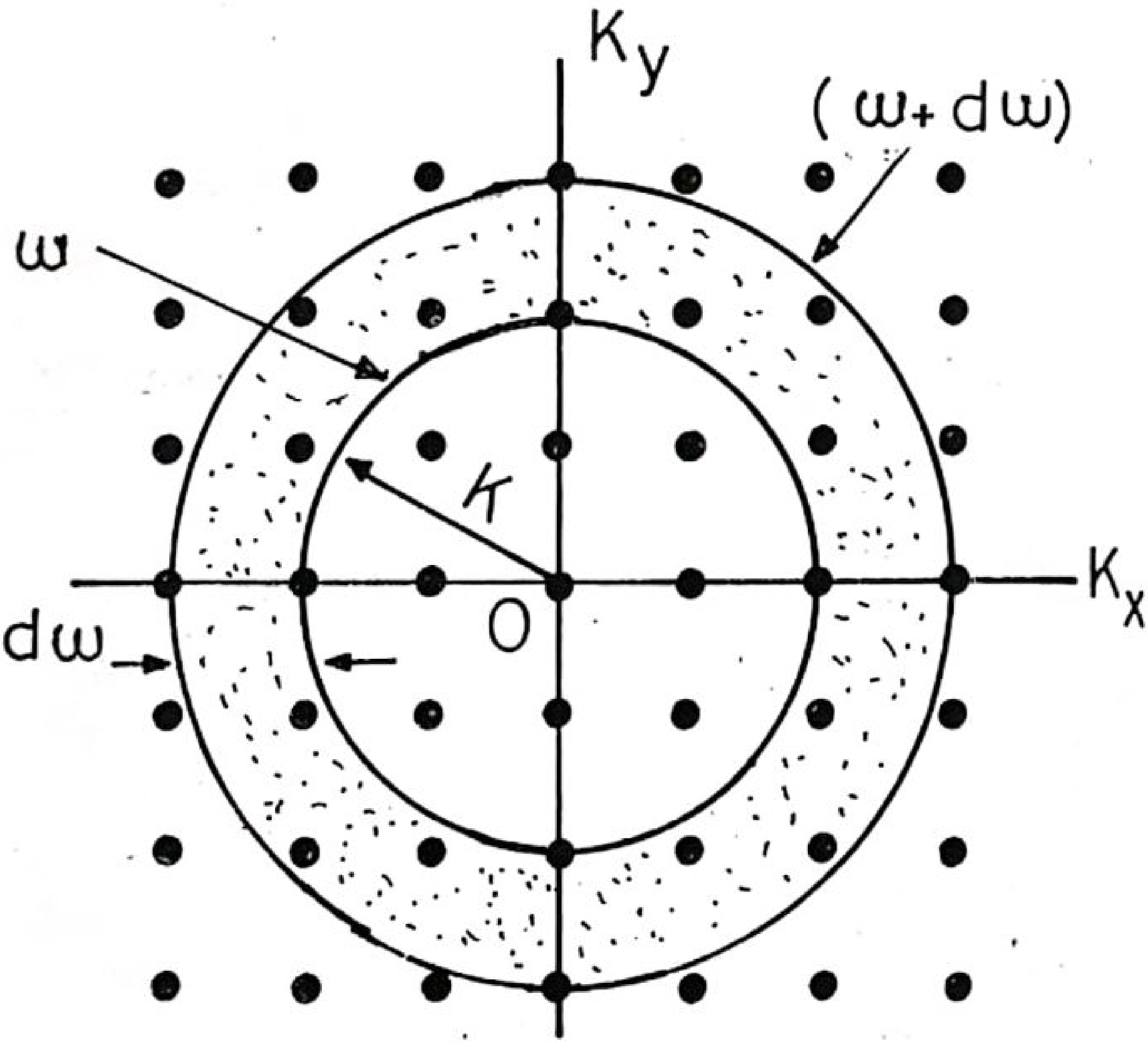
إن المعادلة (7.51) تعطي عدد جميع الموجات المسموح لها والتي قيمة متجه موجتها

٥١٦

أقل من القيمة المعينة والتي تنتقل في جميع الاتجاهات. وبتفاضل المعادلة (7.51) بالنسبة الى k نحصل على:

$$\text{العدد الكلي} = \frac{v}{(2\pi)^3} \; 4\pi k^2 \, dk \qquad ...(7.52)$$

وهي بذلك تعطي عدد الانماط في القشرة الكروية المحصورة بين K و K+ dk وكما هو مبين في الشكل (7.6)



الشكل (7.6) القيم المسموحة في فضاء متجه الموجة لشبيكة ذات ثلاثة ابعاد

ح١٧

ولقد سبق أن عرفنا كثافة الحالات بـ $g(\omega)d\omega$ والتي تمثل عدد الانماط الواقعة بين ω , $\omega + d\omega$ وهذا العدد يمكن أن نحصل عليه بتحويل المتغير K الى ω والذي يمكن أن يتم بأستخدام علاقة الانتشار $\omega = v_0 k$ وعليه تصبح المعادلة (7.52) بالصيغة التالية

$$g(\omega)\,d\omega = \frac{v}{(2\pi)^2}\; 4\pi \left(\frac{\omega}{v_0}\right)^2 \frac{d\omega}{v_0} \qquad ...(7\cdot53)$$

فعليه فأن كثافة الحالات .$g(\omega)$ هي

$$g(\omega) = \frac{v}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_0^3} \qquad ...(7\cdot54$$

إن الشكل (7.7) يبين العلاقة (7.54) . فيلاحظ من الشكل ان $g(\omega)$ تزداد مع ω^2 خلافاً للحالة $g(\omega)$ في بعد واحد حيث تكون فيها $g(\omega)$ كمية ثابتة. إن الزيادة في هذه الحالة هي انعكاس للحقيقة أن حجم القشرة الكروية (الشكل 7.6) يزداد مع K^2 وكذلك مع ω^2 حيث أن ω تتناسب مع K.

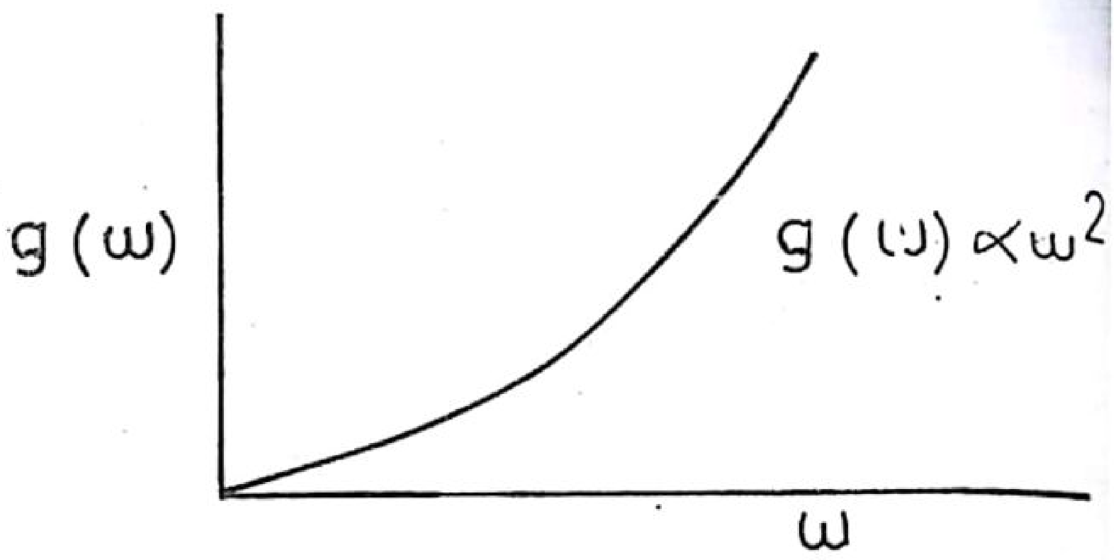
لقد سبق أن اعتبرنا أن لكل قيمة من قيم K نمطاً واحداً من التذبذب ولكن هذا غير صحيح في ثلاثة أبعاد حيث ترافق كل قيمة لـ K موجة طولية واحدة وموجتين عرضيتين وبسرعة مختلفة ، لذا فأن لكل قيمة من K علاقة التفريق للموجات الطولية والعرضية تكون النمطين لها السرعة نفسها فيمكن الحصول على كثافة الحالات الكلية من المعادلة (7.54) وذلك بضربها بالرقم ثلاثة أي

$$g(\omega) = \frac{3v}{2\pi^2}\,\frac{\omega^2}{v_0^3} \qquad ...(55.7)$$

وسوف نستخدم هذه المعادلة في نظرية ديباي للحرارة النوعية.

7.7 نظرية ديباي للحرارة النوعية: Debye Theory for Specific Heat

لقد افترض ديباي في نظريته للحرارة النوعية للمواد الصلبة أن ذرات المادة الصعبة تتذبذب تذبذباً جماعياً ، أي اعتبر حركة الشبيكة ككل ، بدلاً من اعتبار كل ذرة تتذبذب بصورة مستقلة عن بعضها البعض كما افترضها آينشتاين في نظريته . إن فكرة الاستقلالية



الشكل (7.7) كثافة الحالات في وسط مستمر ذات ثلاثة ابعاد

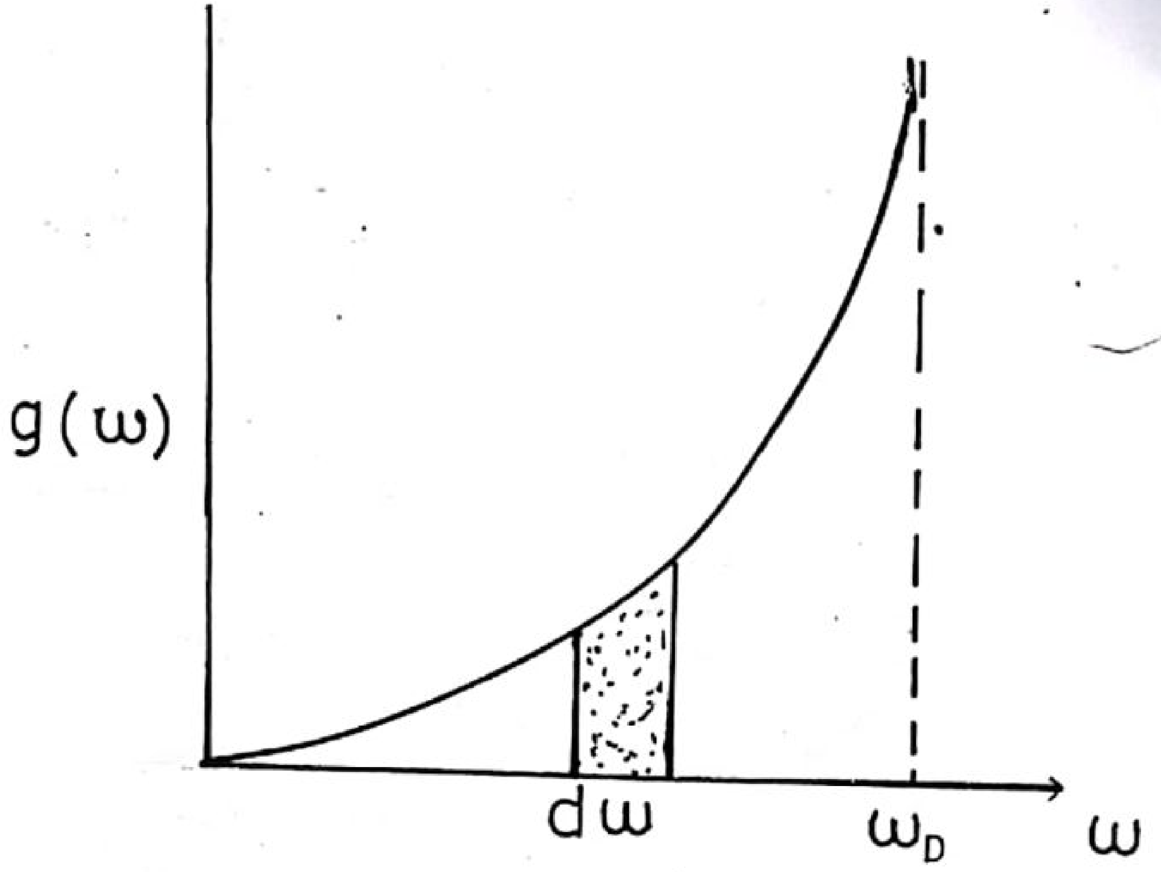
في التذبذب ليس فكرة عملية لأن الذرات تتفاعل بعضها مع بعض وأن حركة أي ذرة قد تؤثر على جميع الذرات الاخرى وعليه سينتج عن ذلك تذبذب جميع الذرات.

إن شكل الموجات التي تحدثها المتذبذبات الجماعية للذرات هي في الحقيقة موجات صوتية والتي تعتبر سيل من الفونونات. فعندما تنتشر موجة صوتية في مادة صلبة، فأن الذرات لا تتذبذب باستقلالية بل تنسق حركتها بحيث أن جميع الذرات تتحرك بنفس السعة وبعلاقة طورية ثابتة، أي أنها تخضع لعلاقة الانتشار ($\omega = v_o k$). إن هذا يعني أن التردد الزاوي لنمط اهتزاز هو كمية تعتمد على متجه الموجة وليس كمية ثابتة. أي أن تردد اهتزاز الشبيكة يغطي مدى واسعاً من القيم حيث أن تغير K يصاحبه تغير ω وهذا على عكس نظرية آينشتاين الذي افترض قيمة واحدة للتردد.

إن طيف التردد الزاوي للمادة الصلبة ينقطع عند قيمة معينة للتردد الزاوي لكي يستجيب مع العدد الكلي لأنماط الاهتزاز (3 N) وكما هو موضح في الشكل (7.8). إن التردد الزاوي الذي يحدث عنده انقطاع الطيف يطلق عليه تردد القطع cut off frequency أو يسمى بتردد ديباي ω_D Debye frequency وهو اقصى قيمة للتردد الزاوي. وان تردد ديباي يعتبر قيمة ثابتة لجميع الانماط سواءً كانت طولية أو مستعرضة.

١٩

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



الشكل (7.8) طيف التردد ينقطع عند قيمة معينة

فلأجل حساب الحرارة النوعية يجب علينا معرفة العدد الكلي من أنماط الاهتزاز وطاقة الاهتزاز الكلية . إن العدد الكلي من أنماط الاهتزاز لبلورة حجمها V وتحوي على N من الذرات هو:

$$3N = \int g(\omega)\, d\omega \qquad ...(7\cdot56)$$

حيث أن

$$g(\omega) = \frac{V^3}{2\pi^2}\,\frac{\omega^2}{v_0^3} \qquad ...(7\cdot57)$$

وبما أن الاهتزازات تنتقل داخل أي مادة صلبة على شكل نوعين من الموجات أي امواج مستعرضة وأمواج طولية ، فعلية فأن المعادلة (7.57) تصبح

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}\right)\omega^2 \qquad ...(7\cdot58)$$

$\frac{18\pi N}{V\,\omega_D^3}$

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1} \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_T^3} \right) \omega^2 \, d\omega$$

$$= \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 \, d\omega}{e^{\hbar\omega / k_B T} - 1} \qquad ...(7{\cdot}64)$$

فن الممكن تبسيط المعادلة (7.64) وذلك بأدخال درجة حرارة المعروفة بدرجة حرارة دياي المميزة بـ θ_D Debye temperature والتي تكون عندها معدل الطاقة الحرارية الكلية للمتذبذب تساوي كمية ثابتة مقدارها $\hbar\omega_D$ أي أن :

$$k_B \theta_D = \hbar\omega_D \qquad ...(7{\cdot}65)$$

$$\therefore \omega_D = \frac{k_B}{\hbar} \theta_D = \frac{\theta_D}{T} \qquad ...(7{\cdot}66)$$

ولسهولة الكتابة ، نفرض أن :

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \qquad ...(7{\cdot}67)$$

$$\omega = \frac{k_B T}{\hbar} x$$

$$\therefore d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx \qquad ...(7{\cdot}68)$$

$$x_m = \omega_D = \frac{\theta_D}{T} \qquad ...(7{\cdot}69)$$

وبتعويض المعادلات (7.67) و (7.68) و (7.69) في معادلة (7.64) نحصل على :

$$U = \frac{9Nk_B T^4}{\theta_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \qquad ...(7{\cdot}70)$$

لحل هذه المعادلة هنالك حالتان :

أ- **الحالة الأولى** : عندما تكون درجة الحرارة عالية ، أي أن درجة الحرارة أعلى بكثير من درجة حرارة ديباي $(\theta_D << T)$ فعلية تكون قيمة X في المعادلة (7.70) صغيرة جداً . وهكذا فأن

$$e^{x} = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \qquad ...(7\cdot71)$$

فبتعويض المعادلة (7.71) في معادلة (7.70) مع إهمال الأسس العالية ، نجد أن :

$$U = \frac{9Nk_BT^4}{\theta_D}\int_0^{x_m} x^2\,dx \qquad ...(7\cdot72)$$

$$U = \frac{3Nk_BT^4}{\theta_D}x_m^2 \qquad ...(7\cdot73)$$

وبتعويض قيمة X_m في المعادلة (73.7) نحصل على .

$$U = 3Nk_BT \qquad ...(7\cdot74)$$

وبما أن الحرارة النوعية عند حجم ثابت تساوي

$$c_v = \left(\frac{du}{dT}\right)_v$$

فعلية

$$c_v = 3Nk_B = 3R \qquad ...(7\cdot75)$$

إن هذه النتيجة مطابقة تماماً لنتيجة الحرارة النوعية في النظرية الكلاسيكية .

ب- **الحالة الثانية** : عندما تكون درجة الحرارة واطئة ، أي أن درجة الحرارة أقل بكثير من درجة حرارة ديباي $T << \theta_D$ فعلية يمكن تبسيط الحد $\int_0^{x_m}\frac{x^3}{e^x-1}dx$ بالاستعانة بدالة زيتا Riemann Zeta function

$$\lim_{x\to\infty}\int_0^{x}\frac{x^3dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15} \qquad ...(7\cdot76)$$

فبتعويض هذه القيمة في المعادلة (7.70) نحصل على

$$U = \frac{9Nk_BT^4}{\theta_D^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} \qquad ...(7\cdot77)$$

فللحصول على الحرارة النوعية عند حجم ثابت نفاضل المعادلة بالنسبة الى T،

$$c_v = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad ...(7\cdot78)$$

أي أن الحرارة النوعية تتناسب مع مكعب درجة الحرارة المطلقة عندما تكون قيمتها صغيرة. وتعرف هذه المعادلة بقانون ديباي لمكعب درجة الحرارة المطلقة.

لقد وجدت قيم الحرارة النوعية في نظرية ديباي تتفق بصورة جيدة مع النتائج التجريبية عندما تكون $x_m > 12$، اي عندما تكون درجة الحرارة $\left(T \lesssim \frac{\theta_D}{12}\right)$،

وكذلك تتفق النتائج في درجات الحرارة العالية $T > \theta_D$ أما عند درجات الحرارة المعتدلة فأن النتائج لا تتفق بصورة جيدة مع النتائج التجريبية، فعلية يمكن استخدام نظرية ديباي أو نظرية اينشتاين في حساب الحرارة النوعية وذلك لأن نسبة الخطأ بين النظريتين صغيرة يمكن قبولها.

إن من إخطاء نظرية ديباي انه افترض وجود نوع واحد من اختزان الطاقة داخل المادة وعلى شكل طاقة حركة تذبذبية للذرات المكونة لها. ولكن تحدث حالات شاذة وانحراف عن صحة النظرية عند ادخال الطرق الأخرى الممكنة التي تختزن بواسطتها الطاقة مثلاً.

1- يمكن أن يكون لجزيئات المادة درجة حرية دورانية Rotational degree of freedom.

2- يمكن للطاقة أن تختزن في حركة الالكترونات

3- تتغير الطاقة عند حدوث تحول داخل المادة أي تحول الطور في المادة phase Transformation ومثال ذلك عندما تتحول المادة الفيرومغناطيسية الى مادة بارمغناطيسية عند درجة حرارة كوري Curie temperature (Tc) يحدث امتصاص فجائي للطاقة لأحداث هذا التغير.

ححح٤

تحتاج نظرية ديباي تطويراً لطريقة حساب كثافة الحالات $g(\omega)$ حيث اثبتت كثير من التجارب أن θ_D هي ليست كمية ثابتة بل تتغير تغيراً بسيطاً مع تغير درجة الحرارة. ويوضح الجدول (7-1) درجة حرارة ديباي θ_D لبعض المواد الصلبة محسوبة نظرياً من الخواص المرنة لهم.

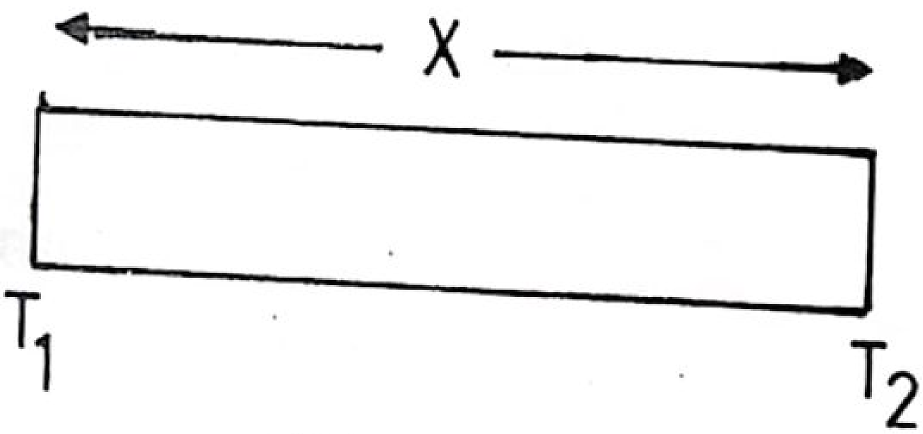
الجدول (7.1) درجة حرارة ديباي لبعض المواد الشائعة

المادة	الرمز	درجة حرارة ديباي محسوبة من بيانات المرونة °k	درجة حرارة ديباي محسوبة من بيانات الحرارة النوعية عند درجات حرارة واطئة °k
الصوديوم	Na	164	157
النحاس	Cu	365	342
الخارصين	Zn	307	316
الالمنيوم	Al	438	423
الرصاص	Pb	135	102
النيكل	Ni	446	427
الجرمانيوم	Ge	377	378
السليكون	Si	674	647
اوكسيد السليكون	SiO_2	602	470
كلوريد الصوديوم	NaCl	289	321
فلوريد الليثيوم	LiF	610	732
فلوريد الكالسيوم	CaF_2	538	510

7.8 التوصيل الحراري Thermal Conductivity

إن التوصيل الحراري في المواد الصلبة هي ظاهرة انتقال الفونونات والالكترونات الحرة اللذين يمتلكا معدل طاقة أعلى في منطقة معينة الى منطقة اخرى ذات طاقة أوطأ. ففي المواد الصلبة الفلزية الخالية نسبياً من العيوب تنتقل الحرارة بواسطة كل من الفونونات والالكترونات الحرة. وتعد الالكترونات المساهم الاكبر في عملية التوصيل الحراري للمواد شبه الموصلة والمواد الفلزية وشبه الموصلة التي تحتوي في بنيتها على عيوب وعلى نسبة عالية من الشوائب فأنه يتم بواسطة الفونونات والالكترونات. وتقوم الفونونات بالدور الاساس في عملية التوصيل الحراري في هذه المواد. أما في المواد الصلبة العازلة فيتم التوصيل الحراري بواسطة الفونونات حيث تعد الناقل الوحيد للطاقة الحرارية. فعند درجات الحرارة العالية تلعب الفونونات الدور الرئيسي في عملية التوصيل الحراري لجميع انواع المواد الصلبة. ولذلك سوف نركز في هذا البند على عملية التوصيل الحراري بواسطة الفونونات فقط.

لغرض حساب قيمة التيار الفونوني (ω)، افترض قضيباً بلورياً طوله X وقيمة درجة حرارة نهايته تساوي T_1 و T_2 حيث تكون $T_1 > T_2$ وكما هو مبين في الشكل (7.9).



الشكل (7.9) رسم توضيحي للتوصيل الحراري

وكما هو معلوم أن الحرارة سوف تسري بأتجاه الانحدار الحراري ، أي من النهاية ذات الدرجة الحرارة العالية الى النهاية ذات الدرجة الحرارة الواطئة ، وأن قيمة التيار الفونوني المار في أية نقطة من نقاط القضيب البلوري وفي أية لحظة تكون كمية ثابتة ، فعلية

$$\frac{dQ}{dt} \propto \frac{dT}{dx} \quad ...(7\cdot79)$$

أو

$$\frac{dQ}{dt} = -K_t \frac{dT}{dx} \quad ...(7\cdot80)$$

حيث أن K_t يمثل معامل التوصيل الحراري.

إن الاشارة السالبة تعني أن اتجاه تدفق التيار الحراري يكون بأتجاه معاكس لاتجاه تدرج درجة الحرارة.

فقد يتصور البعض أن عملية انتقال الطاقة الحرارية خلال البلورة تتم بدخول الطاقة الى احدى نهايتيها وتواصل انتقالها بصورة مباشرة وبمسار مستقيم الى النهاية الاخرى. ولكن في الحقيقة إن الطاقة الحرارية تنتشر خلال البلورة بمسارات مختلفة حيث تتغير تلك المسارات من موقع الى آخر وعليه يمكن القول أن انتقال الحرارة داخل البلورة بطريقة

عشوائية. ولهذا السبب تعتمد الطاقة المنتقلة على الانحدار الحراري أي على الفرق بين درجات حرارة نهايتي البلورة وطولها وليس فقط على الفرق بين درجات حرارة نهايتي البلورة.

فعند مناقشة عملية التوصيل الحراري بواسطة الفونونات فمن الملائم أن نتصور أن الفونونات عبارة عن جزيئات غاز وأن عملية التوصيل الحراري تتم في غاز فونوني phonon gas. إن عدد الفونونات المتهيجة عند درجات حرارة معينة تعطى بالعلاقة (7.36)، فعند تطبيق المفاهيم الفيزياوية المعروفة للنظرية الحركية للغازات على الغاز الفونوني فسوف نحصل على نفس خاصية التوصيل الحراري للغازات وهي:

$$K_l = \frac{1}{3} c_v V_o \lambda \qquad ...(8\cdot17)$$

حيث أن C_v الحرارة النوعية لكل وحدة حجم للفونونات عند حجم ثابت.

V_o سرعة الفونونات (سرعة الصوت).

λ متوسط معدل المسار الحر للفونون.

يعرف معدل المسار الحر للفونون على أنه معدل المسافة التي يقطعها الفونون بين تصادمين متعاقبين. وعليه فأن قيمة λ اذن تحدد من قبل عمليات التصادم الفونونية التي يمكن أن تحدث داخل المادة الصلبة. وإن من أهم عمليات التصادم هي:

1- تصادم فونون مع فونون آخر
2- تصادم فونون مع العيوب البلورية
3- تصادم الفونون مع الحدود الخارجية للبلورة وأن لكل عملية من العمليات الثلاثة معدل مسار حر خاص بها. أما معدل المسارات الحرة الكلية (λ) للبلورة فتكون:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} + ... \qquad ...(7\cdot82)$$

حيث أن λ_1 معدل المسار الحر في العملية الاول
λ_2 معدل المسار الحر في العملية الثانية
λ_3 معدل المسار الحر في العملية الثالثة

اسئلة الفصل السابع

7.1 اذا كانت قيمة C_v التجريبية عند درجة حرارة $207^\circ K$ لبلورة الماس تساوي $2.68 J/mol.^\circ k$ احسب C_v بأستخدام معادلات (أ) اينشتاين (ب) ديباي.

7.2 لماذا فشلت النظرية الكلاسيكية لتفسير عدم خضوع نتائج الحرارة النوعية للمواد الصلبة لها؟ وضح ذلك.

7.3 ما هي العوامل التي تحدد درجة حرارة ديباي θ_D لعنصر ما.

7.4 بين أن معدل الطاقة للمتذبذب في بعد واحد عند التوازن الحراري $< E > = k_B T$. مستخدماً معادلة ماكسويل– بولتزمان

7.5 جد معدل المسار الحر λ للفونونات في مادة الجرمانيوم عند درجة الحرارة $300^\circ K$ على فرض أن الفونونات هي السبب الرئيسي بنقل الحرارة، مستخدماً المعلومات التالية : معامل التوصيل الحراري يساوي $80\ Wm^{-1} K^{-1}$ و $\theta_D = 360k$ ، والوزن الذري 72.6 والكثافة $5500\ kg\ m^{-3}$ ومعدل سرعة الصوت فيها $4800\ ms^{-1}$.

7.6 ارسم خطاً بيانياً يوضح السلوك الكلي لكثافة الحالات الكلية $g(w)$.