

**Thermal Properties of solids الخواص الحرارية للمواد الصلبة****1- المقدمة (Introduction)**

ان المفهوم الفيزيائي للحرارة هو انتقال الطاقة، و تنتقل الطاقة من موقع الى موقع اخر في المواد الصلبة بواسطة الفونونات (phonons) التي تعرف على انها كم اهتزاز طاقه الشبيكة.

ان الخواص الحرارية للمواد الصلبة تعتمد اساساً على اهتزاز الذرات اي على حركيه الشبيكة ، ان تسخين المادة الصلبة يعني اعطاء طاقه اضافية للذرات وهذا يمكّن الذرات من الاهتزاز بشده حول مواقع اتزانها وعند تسخين المادة الصلبة فأن الذرات سوف تتباعد من بعضها اكثر وينتج من ذلك التمدد في المواد الصلبة ، وعند متابعه تسخين المادة فأن سعة اهتزاز الذرات يزداد الى الحد الذي يجعل الذرات حره تقريباً وتترك مواقع اتزانها عندما تصبح الطاقة الحرارية للذرات اكبر من الطاقة الكامنة الناتجة من قوى التجاذب فيما بين الذرات.

ان مقدار قيمة الطاقة dQ المزودة للمادة الصلبة تكافئ مقدار الشغل المنجز dW مضافاً اليه الزيادة في الطاقة الداخلية dU اي

$$dQ = dU + dW \dots \dots \dots (1)$$

ويطلق على هذه المعادلة بالقانون الاول في الترموداينمك.

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

1. طاقة حركية انتقالية مرتبطة بسرعة الذرات ، وهذه الطاقة مسؤوله مباشرة عن تحديد درجة حراره المادة .
2. طاقة حركية دورانية تعتمد على دوران الذرات في المادة الصلبة باتجاه واحد او اكثر.
3. طاقة حركية اهتزازيه تعتمد على اهتزاز الذرات في البنية البلورية.
4. طاقة كامنة لذرات المادة الصلبة وجزئياتها ناتجه عن وضع هذه الجسيمات بالنسبة لبعضها البعض.
5. هنالك ايضاً طاقات نووية و الكترونية ضمن نسبة الذرات والجزئيات.

ففي الحقيقة ان طاقة اهتزاز الذرات هي مهمة جداً في حساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة حيث تعد الجزء الاساسي في الطاقات التي يمتلكها النظام .

**2- السعة الحرارية النوعية للمواد الصلبة (Specific Heat capacity of solids):-**

يمكن تعريف السعة الحرارية ( heat capacity ) بأنها كمية الحرارة المسببة لتغير درجه حرارة مادة ما درجة مئوية (او مطلقه) واحده ، فالسعة الحرارية هي صفة لنظام ( system ) معين ولغرض تعيين خاصية مميزه لنظام ما بغض النظر عن كمية المادة في ذلك النظام .

ويمكن تعريف السعة الحرارية النوعية (Specific Heat Capacity) وباختصار الحرارة النوعية لمادة ما هي النسبة بين السعة الحرارية للنظام الجامع لتلك المادة وكتلة ذلك النظام (او عدد المولات في ذلك النظام).

ان وحدات الحرارة النوعية هي وحدات طاقة لكل وحده كتلة ولكل وحدة درجة حرارة ، ففي نظام

$$(mks) \text{ تكون الوحدات } \frac{Joule}{Kg.deg} \text{ أو } \frac{Joule}{mole.deg}$$

ان الحرارة النوعية تعطى بالعلاقة

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dt} \dots \dots \dots (2)$$

ان  $\Delta Q = \Delta U$  حيث ان  $\Delta U$  هي الزيادة الحاصلة في الطاقة الداخلية للمادة الصلبة لذا فإن

$$C = \frac{dU}{dt} \dots \dots \dots (3)$$

لذا تعتمد الحرارة النوعية للمواد الصلبة على درجة الحرارة لتلك المادة ، توجد عادة انواع مختلفة من الحرارة النوعية لمادة ما ، ويقصد بذلك وجود عدد غير محدود من الحرارة النوعية لمادة تماثل عدد الطرق الغير محدودة لتغيير درجة الحرارة لتلك المادة ، حيث يمكن تغيير درجة الحرارة بثبوت الحجم او بثبوت الضغط او تغيير الحجم والضغط انياً وفق صيغ غير محدودة ، لكن يركز الاهتمام عادة على الحرارة النوعية المولية عند حجم ثابت  $C_v$  وعند ضغط ثابت  $C_p$

ان الحرارة النوعية عند حجم ثابت  $C_v$  تساوي

$$C_v = \left( \frac{dU}{dt} \right)_v \dots \dots \dots (4)$$

والحرارة النوعية عند ضغط ثابت  $C_p$  تساوي

$$C_p = \left( \frac{dU}{dt} \right)_p \dots \dots \dots (5)$$

ان قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت تكون مقاربة جدا لقيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت وخاصة عند درجات الحرارة الواطئة والاعتيادية وللأغراض العملية يكون تعين الحرارة النوعية عند ضغط ثابت  $C_p$  اكثر ملائمة من ذلك للحرارة النوعية عند حجم ثابت  $C_v$  في المواد الصلبة وذلك لأن المواد الصلبة تحتاج لضغط خارجي هائل لحفظ الحجم ثابت اثناء تسخينها .

وعليه يتم حساب الفرق بين  $C_p - C_v$  من المعادلة التالية :

$$C_p - C_v = \frac{TV\beta^2}{K}$$

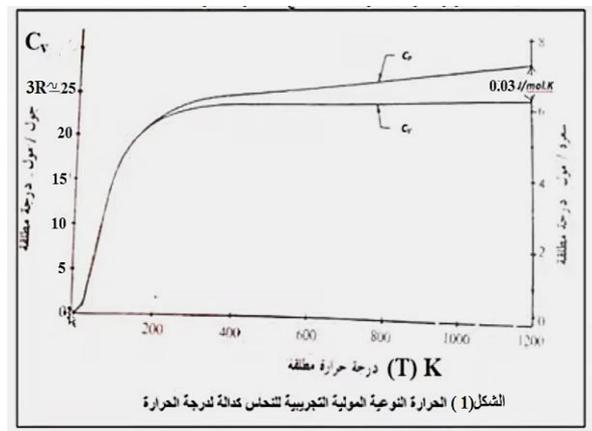
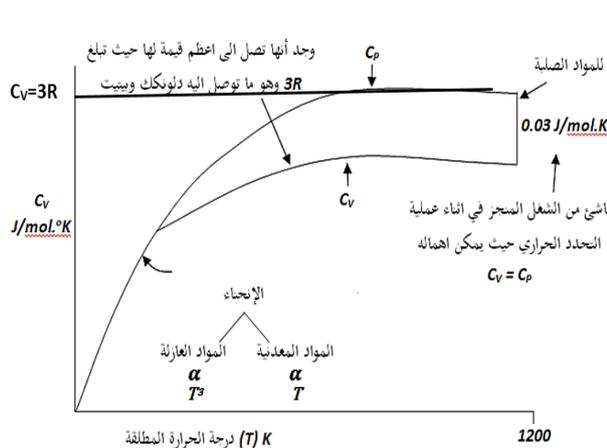
حيث ان  $T$  درجة الحرارة المطلقة  $V$ : حجم البلورة  $\beta$ : معامل التمدد الحجمي  $K$ : معامل الانضغاطية

ان الفرق بين  $C_p - C_v$  يكون صغيراً جداً للمواد الصلبة (حوالي  $0.03 \text{ Joul/mole.k}$ ) وهو ناشئ من الشغل المنجز في اثناء التمدد الحراري ولذلك يمكن اهماله في كثير من الحالات واعتبار  $C_v$  مساوي تقريباً الى  $C_p$ . الشكل (1) يوضح تغير الحرارة النوعية المولية  $C_v$  و  $C_p$  مع تغير درجات الحرارة المعدن النحاس عند ضغط قدره ضغط جوي واحد ويمكن تلخيص الحقائق التجريبية الخاصة بالحرارة النوعية في النقاط التالية :-

1- عند درجات الحرارة المنخفضة تكون  $C_p$  و  $C_v$  متساويتان تقريباً ، وبالقرب من درجه الصفر المطلق ( $0K$ ) تتناقص كل من  $C_p$  و  $C_v$  بسرعة حتى تبلغان قيمة الصفر. ان هذا السلوك هو صفة مميزة لمعظم المواد الصلبة على الرغم من تباينها الكبير في درجه الحرارة التي عندها يحدث الانخفاض الحاد للحرارة النوعية المولية وكذلك اسلوب هذا الانخفاض حيث يتناسب مع  $T$  للمواد المعدنية ومع  $T^3$  للمواد العازلة .

2- عند درجات الحرارة المرتفعة تستمر  $C_p$  بالزيادة بينما تكون  $C_v$  ثابتة تقريباً وتساوي  $3R$  وتساوي ( $25 \text{ Joul/mole.k}$ ) حيث ان  $R$  يمثل الثابت العام للغازات . لقد وجد ان قيمه  $C_v$  هذه هي اعظم قيمة يمكن ان تبلغها معظم المواد الصلبة عند درجات الحرارة العالية جداً وتدعى عادة بقيمة دلونك وبييتيت ( $Dulong-pet.t$ ) وهما اول من توصل الى هذه الحقيقة.

حيث ينص قانون دلونك وبييتيت على انه عند درجات حرارة غير منخفضة جداً تكون الحرارة النوعية المولية عند حجم ثابت  $C_v$  لجميع المواد النقية مقارباً جداً لـ  $3R$  حيث  $R$  ثابت الغاز المثالي ( $R=8.3142 \text{ Joul/mole.k}$ ) وهذا ما وجد عملياً عند درجات الحرارة العالية فقط . ان التفسير النظري لهذه الحقائق التجريبية كان من اهم المشاكل النظرية في بداية هذا القرن . لذا لم يستطع الميكانيك الكلاسيكي اعطاء جواب صحيح لها ولذلك يجب التوجه الى الميكانيك الكمي .



### 3- النموذج الكلاسيكي لطاقة الشبكة ( Classical model of lattice energy )

النظرية الكلاسيكية للسعة الحرارية النوعية للمواد للصلبة تفترض ان ذرات المادة الصلبة تتراح عن مواقع اتزانها تحت تأثير قوى معيده خطية (حسب قانون هوك ) ، وتتذبذب حول تلك للمواقع بحركة توافقية بسيطة .

ان انماط الاهتزاز الطبيعية للشبكة تكون مستقلة بعضها عن بعض الاخر عندما تخضع تلك الاهتزازات لقانون هوك ولهذا تعتمد طاقة اي نمط اهتزاز لشبكة على تردده الزاوي  $\omega$  وقيمة  $n$  التي يحتلها او يمتلكها الفونون ولا تعتمد تلك الطاقة على القيم التي تمتلكها فونونات الانماط الاخرى لأهتزاز الشبكة . وعند ارتفاع درجة الصلبة تزداد السعة ، وثم الطاقة للحركة التذبذبية. ان السعة الحرارية النوعية عند حجم ثابت  $C_V$  هي مقياس للطاقة الواجب تجهيزها للمادة الصلبة لكي تزداد طاقة الذرات المتذبذبة. ولما كان كل من الطاقة الحركية الطاقة الكامنة لمتذبذب توافقي هي دوال من الدرجة الثانية للإحداثيات الخاصة بكل منها ، كان مبدأ التجزئة المتساوية لطاقة صحيحاً وكان متوسط الطاقة الكلية  $K_B T$  لكل درجة من الدرجات الحرة. ولغرض توضيح ذلك رياضياً ، افترض نره كتلتها  $m$  في بلورة تتحرك حركه توافقية بسيطة سعتها  $A$  وترددها الزاوي  $\omega$  تحت تأثير قوه معيده خطيه ثابتها  $C$  . فإذا اعتبرنا ان ازاحة الذرة في ايه لحظه عن موضع الاتزان هي  $x$  فإن سرعتها  $v$  تساوي  $\dot{x}$  وتعجيلها يساوي  $\ddot{x}$  وباستخدام قانون نيوتن الثاني نحصل على :-

$$F = -C x , F = m\ddot{x}$$

$$-Cx = m\ddot{x} ; \ddot{x} = -\omega^2 x$$

$$\therefore C = m\omega^2 \dots\dots\dots(6)$$

ولذلك تكون الطاقة الكامنة الكلية المرافقة للذرة المتذبذبة  $E$  في اية للحظه هي:-

الطاقة الكامنة + الطاقة الحركية  $E =$

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

$$E = \frac{m}{2} [v^2 + \omega^2 x^2] \dots\dots\dots(7)$$

ان المعدل او القيمة المتوقعة (expectation value) للطاقة  $\langle E \rangle$  لذرة متذبذبة واحده، وبموجب الميكانيك الكلاسيكي يمكن الحصول عليها بأخذ المعدل لتوزيع او توزيع بولتزمان ( Boltzmann )

(distribution) . ان هذا المعدل في هذه الحالة مكون من معدل الطاقة الحركية ومعدل الطاقة الكامنة لمتذبذب التوافقي الكلاسيكي وكل منهما يساوي  $(\frac{1}{2} K_B T)$  اي ان :-

$$\langle E \rangle = \frac{\text{الطاقة الكلية (الذرات لجميع) المرافقة للاحداثيات } x \text{ و } v}{\text{العدد الكلي للذرات}}$$

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

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 e^{-\frac{v^2 m}{2k_B T}} dv}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{v^2 m}{2k_B T}} dv} + \frac{\int_0^{\infty} \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 e^{-\frac{x^2 m \omega^2}{2k_B T}} dx}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2 m \omega^2}{2k_B T}} dx} \dots \dots \dots (8)$$

ولكن

$$\int_0^{\infty} x^2 v^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}, \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \dots \dots \dots (9)$$

حيث  $a$  كمية ثابتة ، لذلك تصبح المعادلة (8) بالشكل:

$$\langle E \rangle = \frac{\frac{m}{2} \frac{1}{4} \left[ \frac{\pi}{\left(\frac{m}{2k_B T}\right)^3} \right]^{1/2}}{\frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{\frac{m}{2k_B T}} \right]^{1/2}} + \frac{\frac{m\omega^2}{2} \frac{1}{4} \left[ \frac{\pi}{\left(\frac{m\omega^2}{2k_B T}\right)^3} \right]^{1/2}}{\frac{1}{2} \left[ \frac{\pi}{\frac{m\omega^2}{2k_B T}} \right]^{1/2}}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T$$

$$\langle E \rangle = k_B T \dots \dots \dots (10)$$

وهي معادلة القيمة المتوقعة للطاقة الكلية لمتذبذب توافقي واحد فقط وتعني ان الطاقة المرافقة لأحدى الاحداثيات كالسرعة أو الإزاحة ، ولكل ذرة في مجموعه من الذرات المتوازنة ثرموداينميكياً عند درجه حراره  $T$  تكون مساوية لـ  $k_B T$  وهي الصيغة العامة لمبدأ التجزئة المتساوية للطاقة. ان هذه النتيجة تصح فقط عندما تكون الطاقة الحركية دالة من الدرجة الثانية للسرعة  $v$  والطاقة الكامنة دالة من الدرجة الثانية للإزاحة  $x$ .

وبما ان لكل ذرة ثلاث درجات من الحرية وهذا يعني ان حركتها بالاتجاهات الثلاث مكافئه لثلاث متذبذبات توافقية وعند حساب الطاقة الاهتزازية الكلية للبلورة ( $U$ ) تحوي  $N$  من الذرات وهذا يعني حساب طاقة  $3N$  من المتذبذبات التوافقية اي ان :-

$$U = 3 N k_B T \dots\dots\dots(11)$$

وان الحرارة النوعية المولية

$$C_v = \left( \frac{dU}{dt} \right)_v = 3N k_B$$

وبما ان  $R = N k_B$

ان ثابت الغازات  $R = 8.314 \text{ J/mol.}^\circ\text{K}$

$$\therefore C_v = 3 R = 24.94 \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{mole. K}} \dots\dots\dots(12)$$

وبموجب المعادلة (12) تكون الحرارة النوعية المولية  $C_v$  كمية ثابتة لجميع المواد الصلبة وفي جميع درجات الحرارة .

اي خلاصة النموذج الكلاسيكي لطاقة الشبيكة هي ان الطاقة الاهتزازية الكلية  $U$  و ثم الحرارة النوعية المولية  $C_v$  لا تعتمد على التردد الزاوي  $\omega$  ، اي ان التردد الزاوي لجميع المتذبذبات التوافقية هو كمية ثابتة ولذلك تكون الطاقة الكلية للبلورة عند درجة حرارة معينة  $T$  كمية ثابتة ولا تعتمد على توزيع التردد الزاوي للمتذبذبات . ان النظرية الكلاسيكية تصح جيداً لكثير من المواد الصلبة عند درجة حرارة الغرفة فما فوق اذا اخذنا بنظر الاعتبار اسهام اهتزاز الذرات فقط في الحرارة النوعية واهملنا بقية العوامل التي قد تسهم فيها، في حين فشلت في تفسير تناقض قيمة الحرارة النوعية بانخفاض درجة الحرارة، ولقد تم معالجة ذلك بالاستعانة في ميكانيك الكم.

#### 4- نموذج اينشتاين للحرارة النوعية ( *Einstain's model of the specific heat* )

لقد افترض اينشتاين في مجال مناقشته لطاقة الشبيكة انه اذا كان عدد الذرات في بلوره ما هو  $N$  فإن هذه الذرات تهتز بصورة مستقلة بعضها عن بعض وبترددات زاوية ( $\omega$ ) 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  $\omega$  .

ان هذا الافتراض مشابه تماماً لافتراضات النظرية الكلاسيكية عند حساب طاقة الشبيكة ، ولكن الشيء الجديد في نموذج اينشتاين هو كيفية حساب معدل الطاقة لمتذبذب توافقي ، ولقد استفاد اينشتاين من نظرية بلانك الخاصة بإشعاع الجسم الأسود التي تنص على ان المتذبذب التوافقي لا يمكن ان يمتلك

طيفاً مستمراً للطاقة كما افترضته النظرية الكلاسيكية وان حالات طاقة المتذبذب التوافقي تكون كمأة وتساوي عدد صحيحاً مضروباً في  $(h\nu)$  اي تعطي مستويات الطاقة الممكنة لمتذبذب توافقي  $E_n$  واحتمالية الحالة  $n$  ( $g_n$ ) بالصيغة الاتية :-

$$E = nh\nu = n\hbar\omega \quad n = 0,1,2,3, \dots \dots \dots (13)$$

$$g_n = e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$$

حيث ان

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \times 10^{-34} \text{ Joul. sec}$$

$h$ : ثابت بلانك ،  $\nu$  أو  $\frac{\omega}{2\pi}$  يمثل تردد المتذبذب التوافقي

وطبقاً لمبادئ الميكانيك الكمي الحديث ، تعطي مستويات الطاقة الممكنة لمتذبذب توافقي بسيط بموجب حل معادلة شرودنكر غير المعتمدة على الزمن ( *Time- independent Schrodinger equation* ) ان حركة ذرة تحت تأثير قوة معيدة تساوي  $(-cx)$  هي حركة توافقية بسيطة طاقتها الكامنة  $(\frac{1}{2} cx^2)$  والمعادلة الكلاسيكية لهذه الحركة هي :-

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = m \ddot{x} = -c x \quad \dots \dots \dots (14)$$

وهذه المعادلة تمتلك الحل

$$x = A \sin(\omega t + \epsilon) \quad \dots \dots \dots (15)$$

حيث ان  $A$  و  $\epsilon$  كميات اعتباطية ، ان هذه الحركة تذبذبية بتردد زاوي  $(\omega)$  يعطى بالعلاقة:-

$$\omega = \left(\frac{C}{m}\right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (16)$$

وعند استخدام الميكانيك الكمي ، تكون معادلة شرودنكر غير المعتمدة على الزمن لمثل هذه الحركة بالصيغة الأتية :-

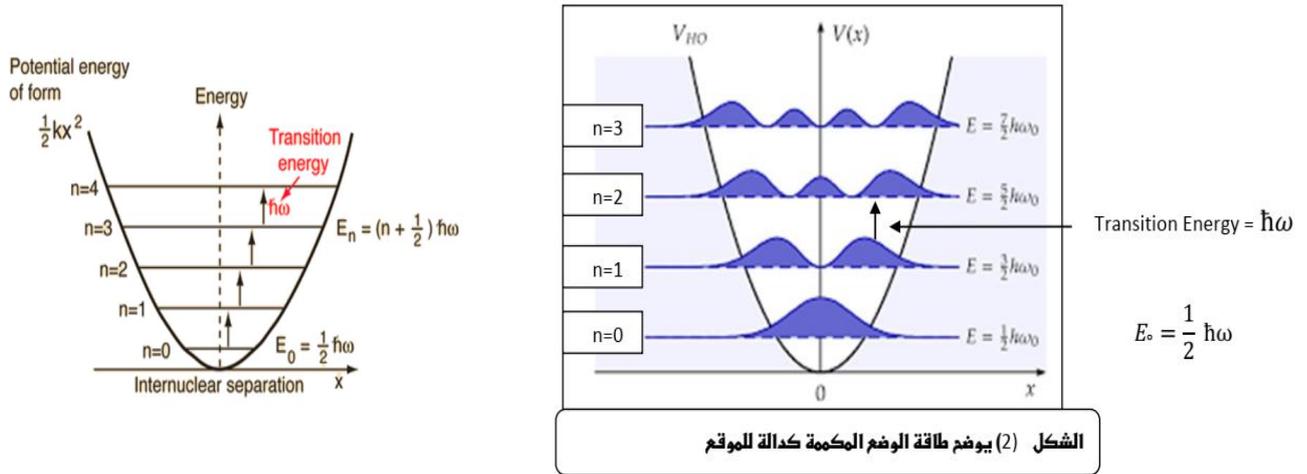
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \Psi(x) = |E| \Psi(x) \dots \dots \dots (17)$$

حيث  $\Psi(x)$  هي دالة الموجة المرافقة للمتذبذب التوافقي و  $E$  تمثل مستويات الطاقة او قيم الطاقة الممكنة او المرافقة للمتذبذب التوافقي.

ان حل المعادلة (17) يؤدي الى

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = n \hbar\omega + \frac{1}{2} \hbar\omega \dots \dots \dots (18)$$

وهكذا نرى ان مستويات الطاقة المحتملة لذرة متذبذبة ( متذبذب توافقي ) تكون مقيدة الى مجموعة لا نهاية لها من القيم المنفصلة المتميزة ، وان هذه النتيجة مشابهة لإفترض بلانك (  $E_n = n\hbar\omega$  ) ماعدا الكمية (  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  ) وهي طاقة تضاف الى كل نمط من انماط الاهتزاز وتدعى طاقة نقطة الصفر ( Zero – point energy ) حيث تكون ملازمة للذرة المهتزة في جميع درجات الحرارة ومن ضمنها درجة حرارة الصفر المطلق .



سؤال // قارن بين الميكانيك الكلاسيكي والميكانيك الكمي في اسلوب معالجة اهتزاز ذرة في بلورة .

الميكانيك الكمي	الميكانيك الكلاسيكي
<p>1. توجد قيمه غير صفريه (صغرى) لطاقة نقطة الصفر <math>\frac{1}{2} \hbar\omega</math> عند درجة حرارة الصفر المطلق وغيرها من درجات الحرارة .</p> <p>2. توجد قيم محده ومقيدده لمستويات طاقة اهتزاز الذرة.</p> <p>3. لا يتنبأ بأحتمالية ثابته بل متذبذبة.</p>	<p>1. يسمح للذرة بالبقاء ساكنة وبطاقة تساوي صفرأ عند درجة حرارة الصفر المطلق .</p> <p>2. يسمح للذرة المهتزة ان تمتلك اي قيمة للطاقة .</p> <p>3. يتنبأ باحتمالية ثابتة عن وجود الذرة في موقع معين حيث تتناسب تلك الاحتمالية عكسياً مع سرعة الذرة في ذلك الموقع.</p>

ان استثناء او تضمين طاقة نقطة الصفر ( $\frac{1}{2}\hbar\omega$ ) سوف لا يؤثر على حساب قيمة الحرارة النوعية لأنها كمية ثابتة لا تتغير بتغير درجات الحرارة وللسهولة سوف يعبر عن مستويات الطاقة لمتذبذب توافقي بالمعادلة ( $E_n = n\hbar\omega = nh\nu$ ).

يمكن حساب معدل الطاقة المرافقة لمتذبذب توافقي في حالة توازن حراري بموجب نموذج اينشتاين وذلك باستخدام المعادلة (8) بعد استبدال اشارة التكامل ( $\int$ ) بإشارة الجمع ( $\sum$ ) (جمع طاقات المتذبذبات) وملاحظة المعادلة (13) اي ان

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{K_B T}}}$$

حيث  $e^{-E_n/K_B T}$  عامل بولتزمان وهو يعطي احتمالية كون المستوي  $E_n$  مشغول. وبالتعويض عن

$E_n = n\hbar\omega$  نحصل على:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}} = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}} \dots\dots\dots(19)$$

وللسهولة افترض ان

$$x = e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}} \quad \text{and} \quad x^n = e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}$$

وعليه تصبح المعادلة (19) بالشكل :-

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} \dots\dots\dots(20)$$

وبما ان

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad \text{و} \quad \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

وبموجب ذلك تصبح المعادلة (20) بالصيغة الاتية :-

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega \frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{\frac{1}{x} - 1}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \dots\dots\dots(21)$$

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \langle n \rangle \dots\dots\dots(22)$$

وهي معادلة معدل طاقة متذبذب توافقي كمي ذي تردد زاوي  $\omega$  عند درجة حرارة  $T$  وتعرف عادة بمعادلة بلانك . وكما هو واضح، تحتوي هذه المعادلة التردد الزاوي للمتذبذب التوافقي وهذا يغير المعادلة ( $\langle E \rangle = K_B T$ ) . اما  $\langle n \rangle$  فهي تمثل معدل عدد الفونونات المرافقة لنمط اهتزاز ذي تردد زاوي  $\omega$  في توازن حراري عند درجة حرارة  $T$  ويسمى  $\langle n \rangle$  بالأشغال الفونوني (phonon occupancy) لنمط الاهتزاز ويمكن التعبير عنه بالصيغة الآتية :-

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} = \left( e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)^{-1} \dots\dots\dots(23)$$

وتعتبر المعادلة (23) نتيجة مباشرة لتوزيع بوز- اينشتاين لمتذبذبات توافقية متماثلة في توازن حراري . ونلاحظ انه في درجات الحرارة العالية اي اذا كانت  $\hbar\omega < K_B T$  فإن  $\langle n \rangle$  تتناسب خطياً مع درجة الحرارة تقريباً أي

$$\langle n \rangle = \left( e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)^{-1}$$

عندما تكون  $x$  في  $e^x$  كمية صغيرة فيمكن التعبير عنها بـ  $e^x = 1 + x$

$$\langle n \rangle = \left( e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)^{-1} = \left( 1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T} - 1 \right)^{-1}$$

$$\langle n \rangle = \frac{K_B T}{\hbar\omega} \dots\dots\dots(24)$$

وهذا يعني ان الأشغال الفونوني يكون كلاسيكياً عند درجات الحرارة العالية حيث ان كل متذبذب توافقي يمتلك طاقة قدرها ( $\langle E \rangle = \hbar\omega \langle n \rangle$ ) اي تقريباً ( $\langle E \rangle \simeq K_B T$ ) كما تنبأت به النظرية الكلاسيكية .

بينما يكون الأشغال الفونوني عند درجات الحرارة الواطئة اي عندما ( $\hbar\omega \gg K_B T$ ) أي عندما تكون قيمة  $x$  كمية كبيرة في  $e^x$  فإن المقدار يكون كبيراً مقارنة مع (-1) بحيث يمكن اهمال (-1) من العلاقة اي

$$\langle n \rangle = \left( e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)^{-1}$$

$$\langle n \rangle = e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}} \dots \dots \dots (25)$$

ولذلك تقل طاقة المتذبذب التوافقي بسرعة اكبر مما تقل به الطاقة الكلاسيكية لمتذبذب توافقي ( $K_B T$ ) عند درجات حرارة منخفضة .

وبموجب فرضية اينشتاين وتمتلك البلورة التي تحوي على  $N$  من الذرات و  $3N$  من الانماط الاهتزاز ولها ترددات زاويه متساوية ونتيجة ذلك لها طاقات متساوية  $\langle E \rangle$  ولذلك تكون الطاقة الاهتزازية الكلية للبلورة

$$U = 3N \langle E \rangle$$

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \dots \dots \dots (26)$$

والحرارة النوعية المولية عند حجم ثابت المناظرة لهذه الطاقة هي

$$C_v = \left( \frac{dU}{dt} \right)_v = 3N K_B \left( \frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1 \right)^2} \dots \dots \dots (27)$$

حيث  $N_A$  يمثل عدد افوكادرو

ان نموذج اينشتاين للحرارة النوعية قد أوجد علاقة بين الحرارة النوعية من جهة وكل من درجة حراره البلورة  $T$  التردد الزاوي  $\omega$  للمتذبذبات التوافقية ، وينسب عادة هذا التردد الزاوي الى اينشتاين ولذلك يكتب بصيغته  $\omega_E$  ويطلق على المقدار  $\left( \frac{\hbar\omega_E}{K_B} \right)$  بدرجة حرارة اينشتاين المميزة  $\theta_E$  اي

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{K_B} \dots \dots \dots (28)$$

وتسمى  $F_E$  التي تعتمد على  $\omega_E$  و  $T$  بدالة اينشتاين حيث ان

$$F_E(\omega_E, T) = \left( \frac{\hbar\omega_E}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}}}{\left[ e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}} - 1 \right]^2} \dots \dots \dots (29)$$

وبتعويض المعادلة (28) في المعادلة (29) نحصل على

$$F_E(\omega_E, T) = \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left[ e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right]^2} \dots \dots \dots (30)$$

ولذلك تعطى الحرارة النوعية المولية بالعلاقة

$$C_v = 3R F_E(\omega_E, T) \dots \dots \dots (31)$$

فعند درجات الحرارة العالية ، اي ان درجة الحرارة  $T$  اعلى بكثير من درجة حرارة اينشتاين  $T \gg \theta_E$  فعليه تكون قيمة  $\frac{\theta_E}{T}$  صغيرة جداً وعليه فان

$$e^{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{T} \dots \dots \dots (32)$$

وبذلك تقترب دالة اينشتاين  $F_E(\omega_E, T)$  من الواحد أي

$$F_E(\omega_E, T) \simeq 1 \dots \dots \dots (33)$$

وبذلك تقترب قيمة  $C_v$  من القيمة  $3R$  أي

$$C_v = 3R \dots \dots \dots (34)$$

ان هذه النتيجة مطابقة تماماً لنتيجة الحرارة النوعية للمواد الصلبة في النظرية الكلاسيكية .

اما عند درجات الحرارة الواطئة ، اي ان درجة الحرارة اقل بكثير من درجة حرارة اينشتاين  $T < \theta_E$  فعليه تصبح المعادلة (30) بالشكل

$$F_E(\omega_E, T) = \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \dots \dots \dots (35)$$

اي ان  $F_E(\omega_E, T)$  تتناقص اسياً مع درجة الحرارة وبتعويض (35) في المعادلة (31) نحصل على

$$C_v = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \dots \dots \dots (36)$$

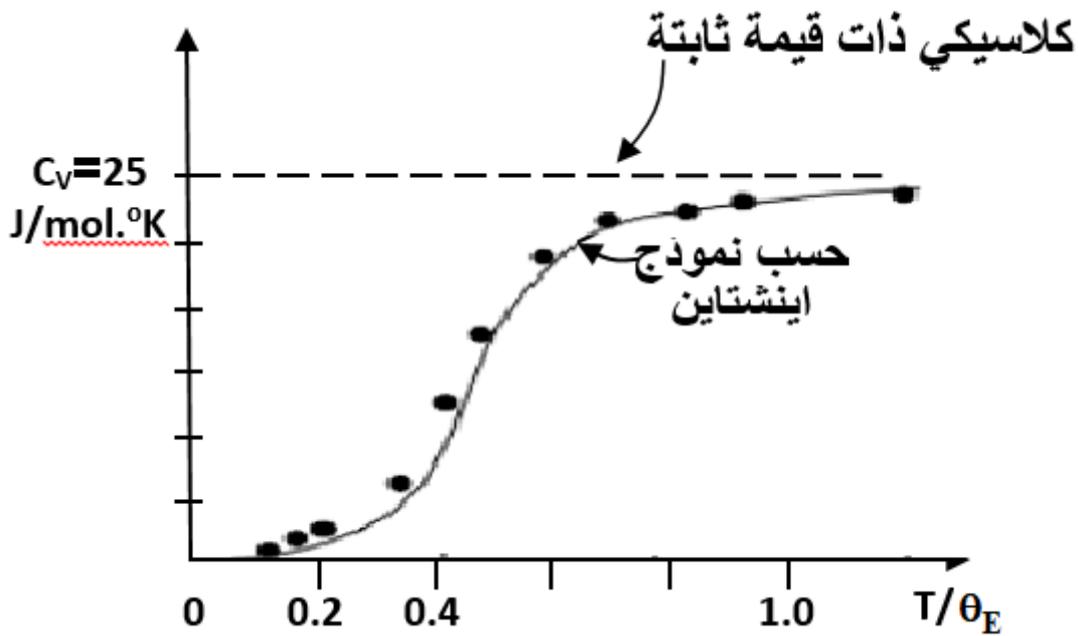
اي ان الحرارة النوعية تتناقص اسياً مع درجة الحرارة .

الشكل (3) يوضح منحنى تغير  $C_v$  مع  $\frac{T}{\theta_E}$  لبلورة الماس كما تنبأ به نموذج اينشتاين بأعتبار ان درجة حرارة اينشتاين المميزة  $\theta_E$  للماس تساوي  $1320 K$  ومقارنة ذلك مع كل من القيم التجريبية والنموذج الكلاسيكي.

ان التطابق بين القيم التجريبية والقيم النظرية بموجب نموذج اينشتاين يعتبر غير مثالي حيث ينحرف منحنى اينشتاين عن منحنى القيم التجريبية في منطقة درجات الحرارة المنخفضة.

وعلى الرغم من ذلك يعتبر نموذج اينشتاين خطوة الى الامام بالنسبة الى اخفاق النموذج الكلاسيكي.

ولقد وجد تجريبياً ان الحرارة النوعية لمعظم المواد الصلبة عند درجات حرارة منخفضة جداً تتناسب مع  $T^3$  (كما تنبأ به نموذج ديبياي) وليس مع  $(e^{-\theta_E/T})$  كما تنبأ به نموذج اينشتاين وتفسير ذلك ان دالة اينشتاين تتحدر بسرعة اكثر مما يجب عند درجات حرارة منخفضة جداً .



الشكل (3) مقارنة بين قيم الحرارة النوعية  $C_v$  للماس بموجب نموذج اينشتاين ( - ) والتجريبي (●) والكلاسيكي ( - . - )

يمكن القول ان نموذج اينشتاين غير واقعي فيزيائياً حيث ان افتراضه التردد الزاوي متساوي لجميع انماط الاهتزاز لبلوره يعني ان جميع ذرات البلورة تهتز بصورة مستقلة بعضها عن بعض بينما كثير من الظواهر تشير الى تباين التردد الزاوي للموجات المرنة في المواد الصلبة وان الاهتزازات الذرية

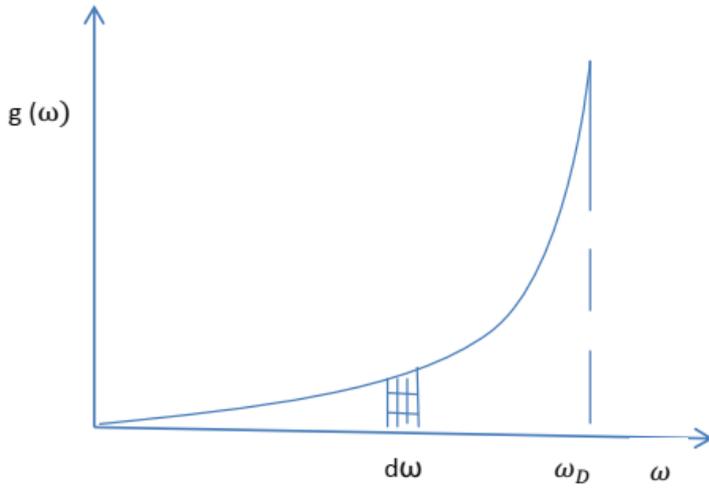
ترتبط بقوة ولا يمكن اعتبارها مستقلة بعضها عن بعض ويعتبر نموذج ديبي (Debye) للحرارة النوعية اكثر ملائمة لحساب الحرارة النوعية لمعظم المواد الصلبة عند درجات حرارة منخفضة حيث افترض ديبي ان ذرات البلورة مترابطة بعضها ببعض حيث لا يمكن لذرة ما ان تكون في حالة اهتزاز دون ان تؤثر في الذرات المجاورة لها وتم على جميع ذرات البلورة .

### 5- نموذج ديبي للحرارة النوعية (Debye model of the specific heat)

افترض ديبي في نمودجة للحرارة النوعية وكما افترض اينشتاين قبله ان البلورة تحتوي N من الذرات تمتلك  $3N$  من انماط الاهتزاز كل نمط ( او متذبذب توافقي ) له معدل طاقة كما في المعادلة

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{K_B T} - 1} \quad \text{ولكن ديبي اضاف الى ذلك ما يأتي :-}$$

1. يمكن التعامل مع حركة الشبكة كليا ، اي ان ديبي اعتبر ذرات الصلب وكأنها متذبذبات متقاربة (Coupled Oscillators) تتذبذب جماعياً او جملة بدلاً من اعتبارها متذبذبات مستقلة بعضها عن بعض كما افترضها نموذج اينشتاين ، ولكن انماط الاهتزاز الجماعية تتذبذب بصورة مستقلة بعضها عن بعض بينما الذرات نفسها تتفاعل بعضها من بعض وبموجب ذلك قد تنتشر موجتان صوتيتان في صلب بحيث تكون احدهما مستقلة عن الأخرى ولكن يجب ان يحدث تفاعل الذرات بعضها مع بعض لكي يتم انتشار اي موجه في الصلب.
2. اذا كان الطول الموجي لموجة مرنة تنتشر خلال بلورة اكبر من المسافات الذرية لتلك البلورة امكن اعتبار البلورة وسطاً مستمراً ( وليست نقطة كتلية منفصلة) بالنسبة لتلك الموجة ، وعلى هذا الاساس يمكن استخدام مواصفات الوسط المستمر لدراسة انماط الاهتزاز المختلفة في البلورة ومن اهم هذه المواصفات اعتبار  $\left(\frac{\omega}{K}\right)$  كمية ثابتة وتساوي سرعة الصوت  $V$  ، ان هذا يعني ان التردد الزاوي لنمط الاهتزاز هو كمية تعتمد على متجه الموجة  $K$  ، وليس كمية ثابتة ، اي ان تردد اهتزاز الشبكة يغطي مدى واسعاً من القيم حيث ان تغير  $K$  يصاحبه تغير  $\omega$  وهذا بخلاف نموذج اينشتاين الذي افترض قيمه منفردة واحده للتردد الزاوي .
3. ان طيف التردد الزاوي لوسط مستمر يجب ان ينقطع عند قيمه معينة للتردد الزاوي لكي يستجيب مع العدد الكلي لأنماط الاهتزاز  $3N$  كما موضح في الشكل ( 4 ) . ويسمى اقصى تردد زاوي يحدث عنده انقطاع الطيف بتردد ديبي (Debye frequency) ويرمز له بالرمز  $\omega_D$  وهو كمية ثابتة لجميع الانماط سواء كانت طولية او مستعرضة ويسمى متجه الموجه المقابل لهذا التردد بمتجه موجة ديبي ويرمز له بالرمز  $K_D$  (Debye wave vector) حيث يعد نصف قطر الكرة التي تضم جميع قيم الترددات المسموحة في فضاء متجه الموجة ( الكرة المسموحة في فضاء متجه الموجة وتشغل الحجم نفسه الذي تشغله منطقة برليون الاولى ).



الشكل ( 4 )

العلاقة بين التردد وعدد انماط الاهتزاز للمادة الصلبة وفق نموذج ديبي

لأجل حساب الحرارة النوعية يجب علينا معرفة العدد الكلي من انماط الاهتزاز وطاقة الاهتزاز الكلية .

ان العدد الكلي من انماط الاهتزاز لبلورة حجمها V وتحتوي على N من الذرات هو :-

$$3N = V \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega \dots\dots\dots (37)$$

حيث ان  $g(\omega)$  تمثل دالة كثافة الحالات وتعطى بالعلاقة

$$g(\omega) \simeq \frac{3 \omega^2}{2 \pi^2 V_0^3} \quad 0 < \omega < \omega_D \quad \dots\dots\dots (38)$$

وان  $g(\omega)d\omega$  هو عدد الانماط في مدى  $\omega$  ،  $\omega + d\omega$  أي ان عدد الانماط لكل وحدة حجم يعطى بالعلاقة :-

$$\frac{3N}{V} = \int_0^{\omega_D} \frac{3 \omega^2}{2 \pi^2 V_0^3} d\omega$$

$$\frac{3N}{V} = \frac{\omega_D^3}{2 \pi^2 V_0^3} \dots\dots\dots (39)$$

ان طاقة الاهتزاز الكلية لجميع المتذبذبات التوافقية المتزنة حرارياً وذات الترددات المختلفة تتعطى بالعلاقة :-

$$U = V \int_0^{\omega_D} \langle E \rangle g(\omega) d\omega \quad \dots \dots \dots (40)$$

$$U = V \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega \frac{\hbar \omega}{e^{K_B T} - 1}$$

وبعد التعويض عن قيمة  $g(\omega)$  بما يناسبها فإن طاقة الاهتزاز الكلية لكل وحدة حجم  $\frac{U}{V}$  تعطى بالعلاقة:

$$\frac{U}{V} = \frac{3\hbar}{2\pi^2 V_0^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{K_B T} - 1} d\omega \quad \dots \dots \dots (41)$$

لقد وجد من المناسب التعبير عن نموذج ديبياي بدلالة درجة حرارة ديبياي المميزة بـ  $\theta_D$  (Debye temperature) وتعرف بأنها تلك الدرجة التي عندها يمتلك الفونون اقصى طاقة له او اقصى تردد زاوي وعندها يكون معدل الطاقة الحرارية الكلية للمتذبذب تساوي كمية ثابتة مقدارها  $\hbar \omega_D$ .

من المعادلة ( 39 ) نجد ان اقصى تردد زاوي  $(\omega_D)$  يعطى بالعلاقة :-

$$\omega_D = V_0 \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots \dots \dots (42)$$

وان درجة حرارة ديبياي المميزة  $\theta_D$  تعطى بالعلاقة :-

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{K_B}$$

$$\theta_D = \frac{\hbar V_0}{K_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \dots \dots \dots (43)$$

وهذا يعني ان متجه موجة ديبياي  $K_D$  او متجه الانقطاع في الفضاء المقلوب (فضاء متجه الموجة) يعطى بالعلاقة :-

$$K_D = \frac{\omega_D}{V_0} = \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{(6\pi^2 N)^{\frac{1}{3}}}{L} \quad \dots \dots \dots (44)$$

حيث  $L$  يمثل طول ضلع المكعب الذي يحوي  $N$  من الذرات.

ولسهولة الكتابة افترض ان

$$X = \frac{\hbar\omega}{K_B T} \dots\dots\dots (45)$$

وهو كمية متغيرة عديمة الوحدات

$$\omega = \frac{K_B T}{\hbar} X$$

$$d\omega = \frac{K_B T}{\hbar} dX \quad (46)$$

$$X_D = \omega_D = \frac{\theta_D}{T} \dots\dots\dots (47)$$

وبتعويض المعادلات (45) ، (46) ، (47) في المعادلة (41) نحصل على

$$\frac{U}{V} = \frac{3\hbar}{2\pi^2 V^3} \left(\frac{K_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3}{e^X - 1} dX$$

$$\frac{U}{V} = \frac{3K_B^4 T^4}{2\pi^2 V^3 \hbar^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3}{e^X - 1} dX$$

$$\frac{U}{V} = 3K_B T^4 \left(\frac{3N}{V \theta_D^3}\right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3}{e^X - 1} dX$$

حيث ان

$$\frac{3N}{V \theta_D^3} = \frac{K_B^3}{2\pi^2 V^2 \hbar^3}$$

$$\frac{U}{V} = \frac{9NK_B T^4}{V \theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3}{e^X - 1} dX \dots\dots\dots (48)$$

وعند تفاضل المعادلة (48) بالنسبة الى درجة الحرارة T نحصل على الحرارة النوعية لكل وحدة حجم

$$C_v = \left(\frac{dU}{dt}\right)_v = \frac{9NK_B T^3}{V \theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^4 e^X dX}{(e^X - 1)^2} \dots\dots\dots (49)$$

ويمكن التعبير تحليلياً عن التكاملات في المعادلات (48) و(49) عند درجات حرارة مرتفعة جداً او منخفضة جداً فقط ولذلك من الممكن حساب كل من U و C<sub>v</sub> عند تلك الحدود المتطرفة.

1. فعند درجات الحرارة العالية جداً , اي ان درجة الحرارة اعلى بكثير من درجة ديباي  $(\theta_D \ll T)$  ، فعلية تكون قيمة X في المعادلة (48) صغيرة جداً وهكذا فإن :-

$$e^X = 1 + X + \frac{X^2}{2} + \dots \dots \dots (50)$$

وبتعويض المعادلة (50) في المعادلة (48) مع اهمال الأسس العالية نجد أن

$$\frac{U}{V} = \frac{9 NK_B T^4}{V \theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} X^2 dX$$

$$\frac{U}{V} = \frac{9 NK_B T^4}{V \theta_D^3} \left[ \frac{X^3}{3} \right]_0^{\theta_D/T}$$

$$\frac{U}{V} = \frac{3 NK_B T}{V}$$

$$C_v = \left( \frac{dU}{dt} \right)_v = \frac{3 NK_B}{V} = \frac{3 R}{V} \dots \dots \dots (51)$$

وهذا يعني ان نموذج ديباي للحرارة النوعية يقترب من النموذج الكلاسيكي عند درجات الحرارة العالية كما موضح في الشكل (5) ، وعند درجات الحرارة العالية تكون جميع النماذج المفترضة لدراسة الحرارة النوعية :-  
الكلاسيكي واينشتاين وديباي باتفاق جيد حول قيم الحرارة النوعية للمواد الصلبة .

2. اما عند درجات الحرارة الواطئة جداً ، اي ان درجة الحرارة اقل بكثير من درجة حرارة ديباي

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3}{e^X - 1} dX \quad \text{او اقل فعليا يمكن تبسيط الحد} \quad T \cong \frac{\theta_D}{10} \quad \text{اي ان } (\theta_D \gg T)$$

بالاستعانة بدالة زيتا (Riemann Zeta function) واعتبار الغاية القصوى للتكامل  $\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  كمية كبيرة جداً وكأنها مقاربة للانهاية اي :-

$$\lim \int_0^{\theta_D/T} \frac{X^3}{e^X - 1} dX = \frac{\pi^4}{15} \dots \dots \dots (52)$$

فتعويض هذه القيمة في المعادلة (48) نحصل على الطاقة الكلية للبلورة ولكل وحدة حجم عند درجات حرارة واطئة جداً اي ان

$$\frac{U}{V} = \frac{3\pi^4 NK_B T^4}{5 V \theta_D^3} \quad T \ll \theta_D \quad \dots \dots \dots (53)$$

اي ان الحرارة النوعية لكل وحدة حجم ( لكل مول ) :-

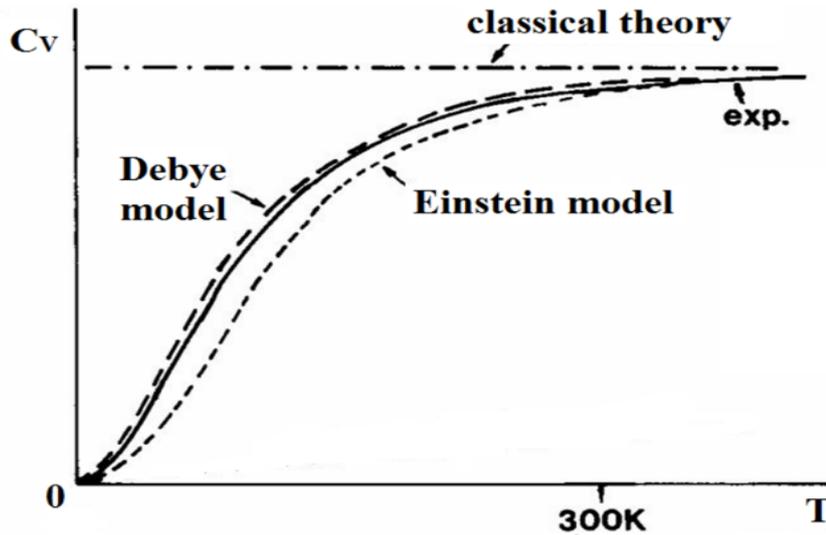
$$C_v = \left( \frac{dU}{dt} \right)_v = \frac{12\pi^4 N K_B T^3}{5 V \theta_D^3} = 1944 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{J}{mole.K} \dots \dots \dots (54)$$

حيث ان  $N_A = \frac{N}{V}$

ان المعادلة (54) توضح اعتماد الحرارة النوعية على مكعب درجة الحرارة عند درجات الحرارة واطئة جداً وهو ما وجد عملياً لمعظم المواد الصلبة وعندما تكون  $T \approx \frac{\theta_D}{50}$  ، ولم يستطيع نموذج اينشتاين ان يتنبأ بذلك وتعرف هذه الحقيقة بقانون ديبياي لمكعب درجة الحرارة (Debye  $T^3$  law).

ان تناسب  $C_v$  مع  $T^3$  عند درجات حرارة واطئة جداً يمكن تفسيره فيزيائياً على اساس ان انماط الاهتزاز المتهيجة تكون فقط موجات طولية ذات طاقات واطئة اي ان  $(K_B T \geq \hbar \omega)$  ولذلك يكون معدل عدد الفونونات المتهيجة  $\langle n \rangle$  مقاربة لـ  $\left( \frac{K_B T}{\hbar \omega} \right)$  ان مثل هذه الانماط تكون شبة كلاسيكية ، طاقة كل منها قريبة من  $K_B T$  وتشغل حيزاً في فضاء متجة الموجة  $\vec{K}$  حوالي  $\left( \frac{K}{K_D} \right)^3$  او  $\left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$  من الحجم الكلي لذلك الفضاء ، اي ان عدد هذه الانماط يكون حوالي  $N \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$  ولذلك تكون طاقة الاهتزاز الكلية للبلورة حوالي  $N K_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$  اي ان الحرارة النوعية تتناسب مع  $T^3$  .

3. اما عند درجات حرارة معتدلة ، فيمكن حساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة باستخدام نموذج ديبياي او نموذج اينشتاين حيث تكون نسبة الخطأ بين النموذجين صغيرة يمكن قبولها.



الشكل (5) النماذج المفترضة لدراسة الحرارة النوعية الكلاسيكي واينشتاين وديبياي والتجريبي

ان من اخطاء نظرية ديبياي انه افترض وجود نوع واحد من اهتزاز الطاقة داخل المادة وعلى شكل طاقة حركة تذبذبية للذرات المكونة لها . ولكن تحدث حالات شاذة وانحراف عن صحة النظرية عند ادخال الاطراف الممكنة التي تختزن بواسطتها الطاقة مثلاً:-

1. يمكن ان يكون لجزيئات المادة درجة حرية دورانية.
  2. يمكن للطاقة ان تختزن في حركة الالكترونات .
  3. تتغير الطاقة عند حدوث تحول داخل المادة اي تحول الطور في المادة
- (Phase Transformation) ومثال ذلك عندما تتحول المادة الفيرومغناطيسية الى مادة بارامغناطيسية عند درجة حرارة كوري  $T_C$  (Curie Temperature) يحدث امتصاص فجائي للطاقة لأحداث هذا التغير .

تحتاج نظرية ديبياي تطويراً بطريقة حساب كثافة الحالات  $g(w)$  حيث اثبتت كثير من التجارب ان  $\theta_D$  هي ليست كمية ثابتة بل تتغير تغيراً بسيطاً مع تغير درجة الحرارة وتوجد درجة حرارة ديبياي بنوعين احدهما للموجات الطولية  $(\theta_D)_L$  والاخرى للموجات المستعرضة  $(\theta_D)_T$  ونستبدل  $V_0$  سرعة الصوت للموجات الطولية  $v_L$  او بسرعة الصوت للموجات المستعرضة  $v_T$  في المعادلة (43) .

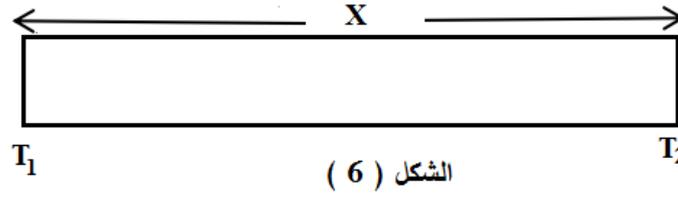
## 6- الموصلية الحرارية (Thermal conductivity)

ان التوصيل الحراري في المواد الصلبة هي ظاهرة انتقال الفونونات والالكترونات الحرة اللاتي يمتلكان معدل طاقة اعلى من منطقة معينة الى منطقة اخرى ذات طاقة اوطى ، بصورة عامة يمكن للطاقة الحرارية ان تنتقل خلال بلورة بواسطة حركة فونونات وفوتونات و الكترونات حرة ( او فجوات حرة ) وأزواج حرة او مقيدة من الكترونات وفجوات لذلك يمكن القول ان ظاهرة التوصيل الحراري تتضمن عملية تحول للطاقة التي قد تشمل تولد او فناء فونونات .

ففي المواد الصلبة الفلزية ( البلورات المعدنية ) يوصف التوصيل الحراري بدلالة استطارة الفونونات بواسطة فونونات أخرى و الكترونات البلورة و عيوب ساكنة متصلة في البلورة وكذلك بدلالة استطارة الكترونات البلورة بواسطة فونونات و عيوب البلورة وتعد الالكترونات المساهم الاكبر في عملية التوصيل الحراري للمواد الموصلة و المواد الفلزية وشبه الموصلة ، بينما التي تحتوي في بنيتها على عيوب وعلى نسبة عالية من الشوائب فإنه يتم بواسطة الفونونات و الكترونات وحيث تقوم الفونونات بالدور الاساسي في عملية التوصيل الحراري في الدرجات الحرارة الاعتيادية والمنخفضة في هذه المواد.

اما 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 ، لذا سوف نركز على عملية التوصيل الحراري بواسطة الفونونات فقط .

لغرض حساب قيمة التيار الفونوني ، افترض قضيباً بلورياً طوله  $x$  وقيمة درجة حرارته نهايته تساوي  $T_1$  و  $T_2$  حيث  $T_2 > T_1$  وكما هو مبين في الشكل (6) .



وكما هو معلوم ان الحرارة سوف تسري باتجاه الانحدار الحراري ، اي من النهاية ذات الدرجة الحرارية العالية الى النهاية ذات الدرجة الحرارية الواطئة ، وان قيمة التيار الفونوني المار في اية نقطة من نقاط القضيب وفي اية لحظة تكون كمية ثابتة فعليه

$$\frac{dQ}{dt} \propto \frac{dT}{dx}$$

$$\frac{dQ}{dt} = Q = -K_l \frac{dT}{dx} \dots \dots \dots (55)$$

فان Q تمثل المعدل الزمني لجرمان او تدفق الطاقة الحرارية من القضيب.

و  $K_l$  يمثل معامل التوصيل الحراري (Coefficient of thermal conductivity) .

ان الإشارة السالبة تعني ان اتجاه تدفق التيار الحراري يكون باتجاه معاكس لأتجاه تدرج درجة الحرارة.

قد يتصور البعض ان عملية انتقال الطاقة الحرارية خلال بلورة تتم بدخول الطاقة الى احد نهايتيها وتواصل انتقالها بصورة مباشرة وبمسار مستقيم الى النهاية الأخرى ولكن في الحقيقة ان الطاقة الحرارية تنتشر وتتبعثر خلال البلورة بمسارات مختلفة حيث تتغير تلك المسارات من موضع الى اخر اي انها تعاني من تصادمات متكررة فهي عملية عشوائية و لهذا السبب تعتمد الطاقة المنتقلة على الأنحدار الحراري (تدرج درجة الحرارة) اي على الفرق بين درجات حرارة نهايتي البلورة وطول البلورة وليس فقط على الفرق بين درجات حرارة نهايتي البلورة .

فعند مناقشة عملية التوصيل الحراري بواسطة الفونونات فمن الملائم ان نتصور الفونونات عبارة عن جزيئات غاز وأن عملية التوصيل الحراري تتم في غاز فونوني (phonon gas). ان عدد الفونونات المثيجة عند درجات حراره معينة تعطى بالعلاقة :-

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$$

فعند تطبيق المفاهيم الفيزيائية المعروفة للنظرية الحركية للغازات على الغاز الفونوني فسوف نحصل على نفس خاصية التوصيل الحراري للغازات وهي

$$K_l = \frac{1}{3} C_v v \cdot \lambda \dots \dots \dots (56)$$

حيث ان  $C_V$  الحرارة النوعية لكل وحدة حجم للفونونات عند حجم ثابت وهي مقياس لكثافة الفونونات .

$v_0$  سرعة الفونونات ( سرعة الصوت ) .

$\lambda$  متوسط (معدل) المسار الحر للفونون.

يعرف **معدل المسار الحر للفونون** على انه معدل المسافة التي يقطعها الفونون بين تصادمين متعاقبين ، وعلية فأن قيمة  $\lambda$  تحدد من قبل عمليات التصادم الفونونية التي يمكن ان تحدث داخل المادة الصلبة . وان اهم عمليات التصادم هي :-

1. تصادم فونون مع فونون اخر.
2. تصادم فونون مع العيوب البلورية .
3. تصادم فونون مع الحدود الخارجية للبلورة.

ان لكل عملية من العمليات الثلاثة معدل مسار حر خاص بها ، اما معدل المسارات الحرة الكلية ( $\lambda$ ) للبلورة فيكون

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} \dots \dots \dots (57)$$

حيث ان  $\lambda_1$  معدل المسار الحر في العملية الاولى.

و  $\lambda_2$  معدل المسار الحر في العملية الثانية.

و  $\lambda_3$  معدل المسار الحر في العملية الثالثة.

### 7- العمليات الاعتيادية والعمليات الانقلابية (Normal processes and Umklapp process).

يمكن لفونون ان يصطدم بفونون اخر وينتج عن ذلك فونون ثالث ذو صفات تعتمد على قوانين حفظ الطاقة والزخم ويعبر عن ذلك بعمليات الفونونات الثلاثة ، ان هذا التصادم لا يمكن ان يحدث الا اذا اخذنا بنظر الاعتبار الحدود اللاتوافقية في وصف طاقة البلورة ، حيث ان احتمالية حدوث هذه العملية تعتمد على قيمة تلك الحدود.

ويمكن التعبير عن قوانين حفظ الطاقة والزخم لهذه العملية بالصيغ الاتية:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \dots \dots \dots (58)$$

$$\hbar\vec{K}_1 + \hbar\vec{K}_2 = \hbar\vec{K}_3 \dots \dots \dots (59)$$

حيث  $\vec{K}_3$  يمثل متجه موجة الفونون الثالث الذي يتولد من تصادم فونون ذو متجه موجة  $\vec{K}_1$  مع فونون اخر ذو متجه موجة  $\vec{K}_2$  .

ان مثل هذه العملية تدعى بالعملية الاعتيادية (Normal process) او بأختصار عملية -N، في العمليات الاعتيادية سواء كان توزيع الفونونات توزيعاً متوازناً ام غير متوازن ، تتولد فونونات ذات تردد زاوي  $\omega_K$  بمتوسط معدل زمني يساوي تلك الفونونات التي تفنى خلال تلك العمليات ، ولهذا وبعد الإنتهاء من تصادم العمليات الاعتيادية لا يتغير اتجاه جريان الطاقة ولذلك لا تسبب هذه العمليات اية اسهام للمقاومية الحرارية  $\rho$  (thermal resistivity) (وهي مقلوب الموصلية الحرارية). اي ان المقاومة الحرارية تساوي صفراً والموصلية الحرارية تساوي ما لانهاية عند حدوث العمليات الاعتيادية فقط داخل بلورة مثالية.

لقد اظهر بيرلس (peierls) انه يمكن لفونونات ان تنشأ من تصادم فونون مع اخر وتحقق قانون حفظ الطاقة والعلاقة الإتجاهيه للقانون هي

$$\vec{K}_1 + \vec{K}_2 = \vec{K}_3 + \vec{G} \quad \dots \dots \dots (60)$$

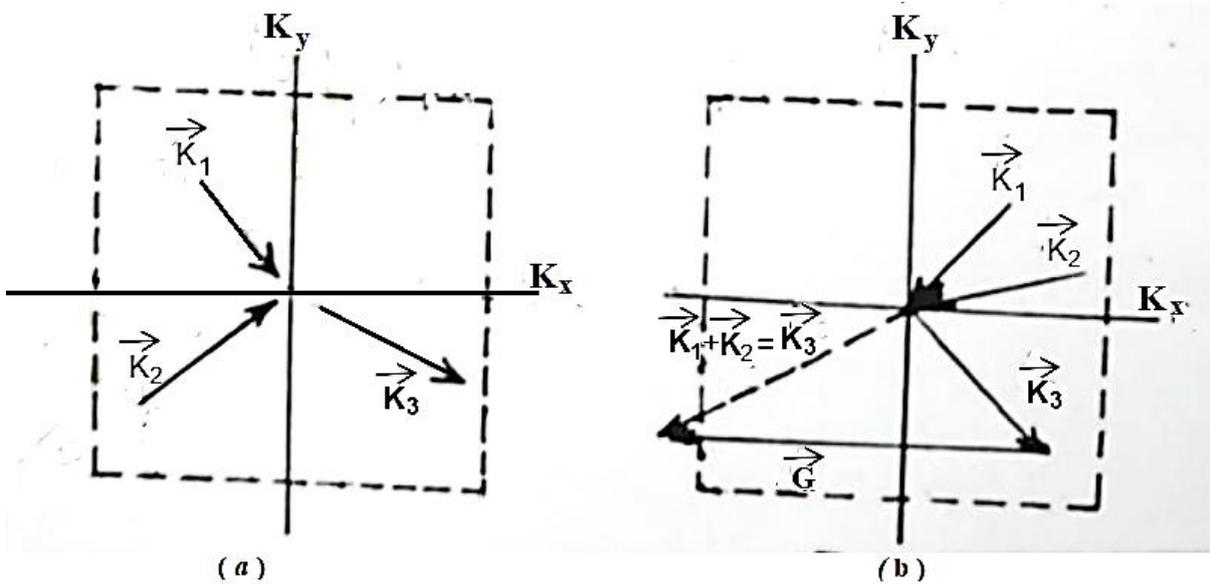
حيث  $\vec{G}$  يمثل متجه الشبكة المقلوبة.

ان فونوناً ذو متجه موجة  $(\vec{K}_3 + \vec{G})$  يتعذر تميزه عن فونون ذو متجه موجة  $\vec{K}_3$  في شبكة او فضاء دوري ، ولذلك فإن المعادلة (60) هي قانون صحيح للحفظ اي ان  $\vec{G}$  قد تكون موجوده في جميع قوانين حفظ الزخم في شبائك البلورات التي تمتلك صفة الدورية بينما تكون قيمة  $\vec{G}$  تساوي صفر للأوساط المادية المستقرة ، ان مثل هذه العمليات تدعى العمليات الانقلابية او بأختصار عملية -U (Umklapp process).

اي ان قانون حفظ الطاقة يصح لكل من عملية -U وعملية -N ، حيث من الممكن ان يتصادم فونونان ويتولد من تصادمهما فونون ثالث منفرد طاقته  $\hbar\omega_3$  تساوي مجموع طاقات الفونونين المتصادمين  $\hbar\omega_1$  و  $\hbar\omega_2$  ، كما ان قانون حفظ الزخم لعملية -N حيث  $\vec{G}$  يساوي صفراً ، يصح كذلك حيث يهدم الزخم  $\hbar\omega_1$  والزخم  $\hbar\omega_2$  ليتكون الزخم  $\hbar\omega_3$  ، بينما في عملية -U حيث  $\vec{G}$  لا يساوي صفراً فإن زخم البلورة لا يبقى ثابتاً بل يتغير لمقدار محدد هو  $\hbar \vec{G}$ . ان هذا التغير في زخم البلورة في العملية -U هو المسبب لتغير اتجاه التدفق او جريان الطاقة وتولد مقاوميه حرارية للفونونات المتدفقة بموجب نظرية بيرلس حيث تعمل هذه العملية على جعل توزيع الفونونات لا يتزن حرارياً ، بينما لا تستطيع عمليات -N ذاتياً ان توازن حرارياً فونونات ذات توزيع غير متزن حرارياً .

ويمكن توضيح العملية الاعتيادية والعملية الانقلابية لشبكة مربعة ثابتها  $a$  في الشكل (7) حيث يمثل المربع المحدد قطاع برليون الاول في فضاء متجه الموجة  $\vec{K}$  والأسهم المتجهه نحو مركز القطاع تمثل متجهات الفونونات الممتصة خلال العملية ، بينما تمثل الاسهم المتجهه بعيداً عن المركز متجهات الفونونات المنبعثة خلال العملية.

ففي الشكل (a 7-1) نرى عمليات تصادم الفونونات الاعتيادية (عملية - N) حيث يكون  $\vec{K}_1 + \vec{K}_2$  واقعاً في موضع ضمن منطقة برليون الأولى ( $\vec{G} = 0$ ) بينما في الشكل (b 7-1) نرى عمليات تصادم الفونونات الانقلابية (عملية - U) حيث يكون  $\vec{K}_1 + \vec{K}_2$  واقعاً في موضع خارج منطقة برليون الاول ، ولنقل ذلك الموضع الى موضع مكافئ له ضمن قطاع برليون الاول ( الذي يحوي جميع القيم الممكنة المستقلة لمتجه موجة الفونون ) نحتاج الى متجه الشبكة المقلوبة  $\vec{G}$  ذات طول  $(\frac{2\pi}{a})$  باتجاه موازي لمحور  $\vec{K}_x$  ، ويوضح الشكل (7) سبب تسمية هذه العمليات بالعمليات الاعتيادية والعمليات الانقلابية ، ففي العملية الاعتيادية نرى انه عند تصادم فونونين ذوي مركبات  $\vec{K}_x$  موجبة فان فونون ثالث ينتج وتكون مركبة متجه موجته بالاتجاه الموجب للمحور X ايضاً بينما في العملية الانقلابية نرى انه عند تصادم فونونين ذوي مركبات  $\vec{K}_x$  سالبة فان فونوناً ثالث ينتج وتكون مركبة متجه موجته بالاتجاه الموجب للمحور.



الشكل (7)