الفصل الخامس: الخواص الحرارية للبلورات

1-كثافة الحالات للوسط المتصل:

The density of states of a continuous medium

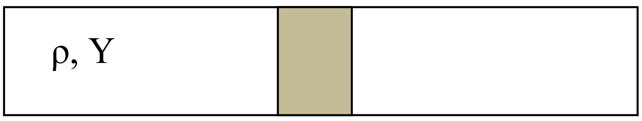
أ- كثافة الحالة في البعد الواحد: The density of states in one dimension

عندما اعتبرنا موجات مرنة تنتشر خلال قضيب طويل في بعد واحد، كما هو مبين في الشكل (5-1) كان الحل على الصورة،

$$u = Ae^{i(qx-wt)} \qquad (5-1)$$

أي أن

$$u = Ae^{iqx} \qquad (5-2)$$



الشكل (5-1) قضيب مرن طويل ومتجانس.

هنا تم حذف عامل الزمن لأنه غير مناسب للمناقشة الحالية .سنعتبر الأن تأثير الشروط الحدودية على الحل المعادلة (5-2). تتعين الشروط الحدودية بواسطة القيود الخارجية المطبقة على نهايات القضيب .على سبيل المثال، قد يتم تثبيت النهايات بينما يهتز داخل القضيب أو تترك النهايات حرة لتهتز مع القضيب .الشرط الحدي، الذي سوف نجده أكثر مناسبة والذي سيستخدم خلال المناقشات التالية، يعرف بالشرط الحدي الدوري، ونعنى بذلك أن الطرف الأيمن من القضيب مقيد بالشكل الذي معه يكون دائما في نفس حالة تذبذب الطرف الأيسر للقضيب .يمكن تخيل ذلك بفرض أنه عندما يتشوه القضيب ليصنع شكل دائرة فإن الموجة عند الطرف الأيمن للقضيب تتفق

وتنطبق على نفسها عند الطرف الأيسر .بفرض أن طول القضيب هو L وبفرض أننا أخذنا نقطة الأصل عند الطرف الأيسر فإن شرط الدورية يعنى أن

$$u(x=0)=u(x=L) \qquad (5\text{-}3)$$

حيث أن $u(x)$ هو الحل المعطى في المعادلة (5-2) بالتعويض بالمعادلة (5-2) و (5-3) نجد ان

$$e^{iqL}=1 \qquad (5-4)$$

تفرض هذه المعادلة شرطا على القيم المقبولة للعدد q: أي أن قيم q التي تحقق المعادلة (5-4) تكون هي فقط القيم المسموحه .وحيث أن $e^{iq2\pi}=1$ لأي عدد صحيح n ينتج من المعادلة (5-4) أن قيم q المسموحة تكون،

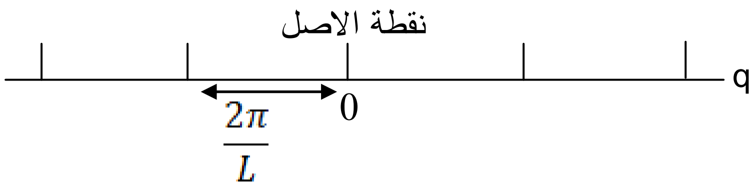
$$q=n\frac{2\pi}{L} \qquad (5-5)$$

حيث ... $n=0,\pm1.\pm2,\pm3,\pm4$ وهكذا. عند رسم هذه القيم على امتداد محور q فإنها تكون شبيكة من النقط الفراغية موزعة بانتظام في بعد واحد، كما يبين الشكل (5-2) عندما يكون طول القضيب طويلا فإن المسافات البينية تصبح صغيرة وتكون النقط شبيكة شبه متصلة. تمثل كل قيمة من قيم q فى المعادلة (5-5) (أو كل نقطة في الشكل (5-2)) نمط اهتزاز .أفترض إننا اخترنا فترة اعتباطية dq في فضاء-q، ونبحث عن عدد الأنماط التي لها قيم q تقع في هذه الفترة .نفترض هنا أن L كبيرة، بحيث أن النقط تكون شبه متصلة وهذا بالطبع حقيقي للأشياء العينية (بالعين المجردة

macroscopic) التي نتعامل معها .وبما أن المسافة البينية للنقط هي $2\pi/L$، فإن عدد الأنماط يكون مساويًا للمقدار

$$\frac{L}{2\pi} dq \qquad (5-6)$$

ولكن يرتبط العدد الموجى q و التردد w معا بواسطة علاقة انتشار، ويمكننا أنا نبحث عن عدد الأنماط في مدى من التردد dw الذي يقع بين w و $w+dw$.



الشكل (5−2) القيم المسموحة للعدد q.

تعرف كثافة الحالات ($g(w)$) في مدى من التردد، dw، بأنه عدد أنماط الاهتزاز لكل وحدة تردد فى هذا المدى، وبالتالي فإن $g(w)dw$ تعطى العدد الكلى للأنماط فى هذا المدى. ارنة هذا التعريف مع المعادلة (5-6) يمكننا كتابة $g(w)dw = \left(\frac{L}{2\pi}\right) dq$ او $g(w) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)\left(\frac{dq}{dw}\right)$.

نلاحظ من الشكل (5-3) حساب $g(w)$ يجب أن يتضمن الأنماط الواقعة في الحيز السالب للعدد الموجى q كما يتضمن الأنماط الواقعة في الحيز الموجب. تمثل الأنماط الأولى الموجات التي تنتشر إلى اليسار، بينما تمثل الأنماط الثانية تلك الموجات التي تنتشر إلى اليمين .ويكون التأثير هو أن نضرب التعبير السابق لكثافة الحالة $g(w)$ في 2. اي ان

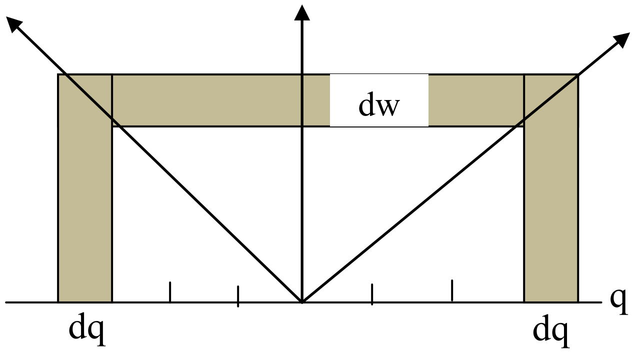
$$g(w) = \left(\frac{L}{\pi}\right)\left(\frac{dq}{dw}\right) \qquad (5-7)$$

تمثل المعادلة (5-7) عدد أنماط الاهتزاز الواقعة فى مدى التردد dw وهذه هي النتيجة العامة في حالة البعد الواحد، ومن هذه المعادلة نرى أن كثافة الحالات $g(w)$ تتعين بواسطة معادلة الانتشار .

ومن العلاقة الخطية المعطاة فى معادلة الانتشار ($w=v_s q$)، ($\frac{dq}{dw} = v_s$)، نحصل على

$$g(w) = \frac{L}{\pi}\frac{1}{v_s} \qquad (5-8)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن g(w) مقدار ثابت لا يعتمد على w.



الشكل (5−3) يتكون منحنى التشتت من جزئين يمثلان الموجات التي تنتشر في الاتجاهين الأيمن والأيسر.

ب- كثافة الحالة في الأبعاد الثلاثة:

الآن، سنوسع المعالجة والنتائج التي حصلنا عليها في الفصل السابق لتغطى حالة الأبعاد الثلاثة .في هذه الحالة وعلى غرار المعادلة (5-2) يكون الحل كالأتي،

$$u = Ae^{i|q_x x+q_y y+q_z z|} = Ae^{i\vec{q}.\vec{r}} \qquad (5-9)$$

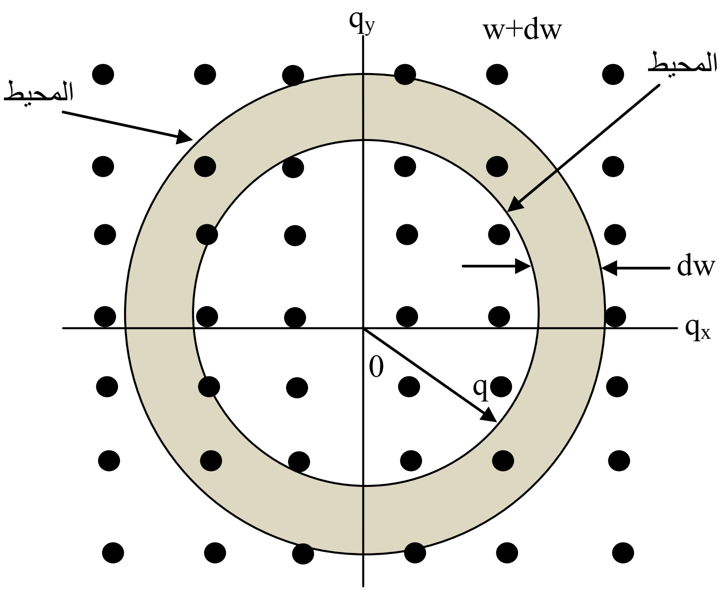
حيث تم وصف الانتشار بمتجه الموجة $\vec{q}$، والذي له اتجاه يحدد الانتشار وله سعة تتناسب عكسيا مع الطول الموجى .هنا، نحتاج مرة ثانية أن نتساءل عن تأثير الشروط الحدودية. ومن اجل

التبسيط، نعتبر عينة على شكل مكعب له طول L. وبتطبيق الشروط الحدودية الدورية نجد أن قيم q المسموحة يجب أن تحقق الشرط $e^{i(q_x 1+q_y+q_z 1)} = 1$. أي أن القيم تعطى بالعلاقة

$$(q_x, q_y, q_z) = \left(n\frac{2\pi}{L}, m\frac{2\pi}{L}, l\frac{2\pi}{L}\right) \qquad (5-10)$$

حيث n و m و l أي أعداد صحيحة.

عند رسم هذه القيم في فضاء العدد الموجي، q، كما هو مبين بالشكل (5-4) نحصل على شبيكة مكعبة ثلاثية الأبعاد .يكون الحجم المخصص لكل نقطة في فضاء هذا هو $(\frac{2\pi}{L})^3$. تعين كل نقطة في الشكل (5-4) نمط واحد .نفترض إننا نريد إيجاد عدد الأنماط داخل كرة نصف قطرها هو q، يكون حجم هذه الكره هو $\frac{4\pi}{3}q^3$، وحيث أن حجم كل نقطة هو $(\frac{2\pi}{L})^3$، فإن عدد الأنماط هو



الشكل (5−4) مخطط يمثل مقطع مستوى لقيم q المسموحه لموجة تنتشر في الأبعاد الثلاثة.

$$(\frac{L}{2\pi})^3 \frac{4\pi}{3} q^3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q^3 \qquad (5-11)$$

حيث $V=L^3$ هو حجم العينة .تعطى المعادلة السابقة عدد كل الموجات المسموحه والتي لها q اقل من قيمة معينة، والتي تنتشر في كل الاتجاهات .بإجراء التفاضل للمعادلة (5-11) بالنسبة إلى q، نحصل على

$$\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2 dq \qquad (5-12)$$

وتعطى هذه المعادلة عدد الأنماط، أو النقط، في القشرة الكروية التي لها أنصاف الأقطار q و q+dq في الشكل (5-4).

كما ذكرنا من قبل، تعرف كثافة الحالة g(w) بالشكل الذي يعطى التعبير g(w)dw عدد الأنماط التي يقع ترددها في الفترة (w, w+dw). يمكن الحصول على عدد الأنماط من المعادلة (5-12) بتحويل المتغير من q الى w، والذي يمكن إنجازه باستخدام علاقة الانتشار .باستخدام العلاقة $w=v_s q$، نجد

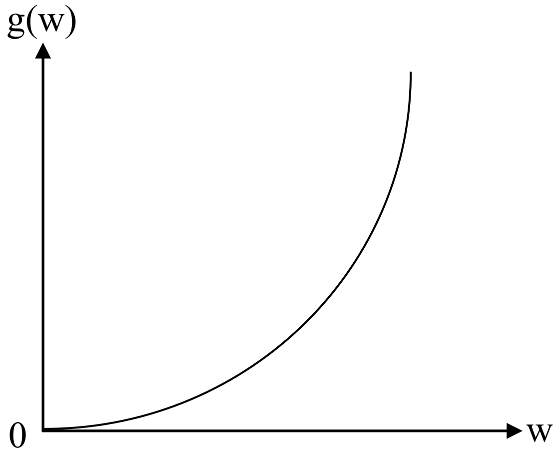
$$g(w)dw = \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi\left(\frac{w}{v_s}\right)^2\frac{dw}{v_s} \qquad (5-13)$$

يعطى هذا التعبير عدد النقط بين السطح الذي له تردد ثابت، w والسطح الذي له تردد ثابت w+dw. الأسطح المرسومة لكثافة الحالة في فضاء q هي أسطح كرات تحتوى فيما بينها على القشرة الكروية المبينة في الشكل (5-4). والتعبير السابق للمقدار g(w)dw هو عدد النقط داخل القشرة.

وطبقا للمعادلة السابقة، فإن كثافة الحالة g(w) تعطى بالعلاقة التالية،

$$g(w) = \frac{V}{2\pi^2}\frac{w^2}{v_s^3} \qquad (5-14)$$

الشكل (5-5) يوضح العلاقة بين كثافة الحالة، g(w) المحسوبة طبقا للمعادلة (5-13) والتردد ومن الشكل نجد أن g(w) تزداد مع w^2 على خلاف حالة البعد الواحد التي تكون فيها g(w) مقدار ثابت . تعكس الزيادة في كثافة الحالة الحالية حقيقة أن حجم القشرة الكروية في الشكل (5-4) يزداد مع q^2 وبالتالي مع w^2 حيث تتناسب w مع q.



الشكل (5-5) كثافة الأنماط أو الحالات في الوسط المرن.

يبقى تعديل أخير ضروري فى هذه المعالجة .في المناقشة السابقة تم افتراض أن كل قيمة للعدد q تتضمن نمط واحد، وهذا ليس حقيقي تماما في الحالة ثلاثية الأبعاد، لأن لكل قيمة من قيم q ربما تكون الموجة طولية أو مستعرضة، وفي الحقيقة، توجد ثلاثة أنماط مختلفة تصاحب نفس قيمة q: نمط طولي ونمطين مستعرضين .تختلف علاقات الانتشار للموجات الطولية عنها فى حالة الموجات المستعرضة بسبب اختلاف سرعاتها، ولكن لو أهملنا هذا الاختلاف واعتبرنا سرعة

مشتركة فإنه يمكننا الحصول على الكثافة الكلية للحالات من المعادلة (5-14) وذلك بضربها في المعامل 3 أي أن،

$$g(w) = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{w^2}{v_s^3} \qquad (5-15)$$

سنستفيد من هذه الصيغة لاحقا فيما يخص نظرية ديباى (Debye)، للحرارة النوعية .لاحظ ان g(w) بالصدفة تتناسب مع حجم العينة V. في كثير من الأحيان يكون من الملائم حذف هذا العامل (الحجم) وذلك بوضعنا للحجم يساوى الوحدة.

وفيما يتعلق باختيار الشروط الحدودية يجب اخذ الملاحظة الآتية في الاعتبار. يمكن رؤية أنه عندما تكون الأطوال الموجية للأنماط صغيرة مقارنة مع أبعاد العينة فإن دالة كثافة الحالات g(w)، لا تعتمد على اختيار الشروط الحدودية .وعند استخدامنا للشروط الدورية يكون ذلك بهدف جعل المعالجة أكثر سهولة من الناحية الرياضية.

2-الفونونات: The Phonons

عند انتشار موجة صوتية في شبيكة بلورية افترض العالم اينشتاين أن طاقة المتذبذبات يتم التعبير عنها بواسطة ميكانيكا الكم بدلا من الميكانيكا التقليدية، أي انه علاوة على ذلك فقد افترض افترض أن جميع المتذبذبات تهتز بنفس التردد الزاوي w. اينشتاين أن طاقة المتذبذب (الذرة) عبارة عن كمية مقننة ويمكن كتابتها على الصورة

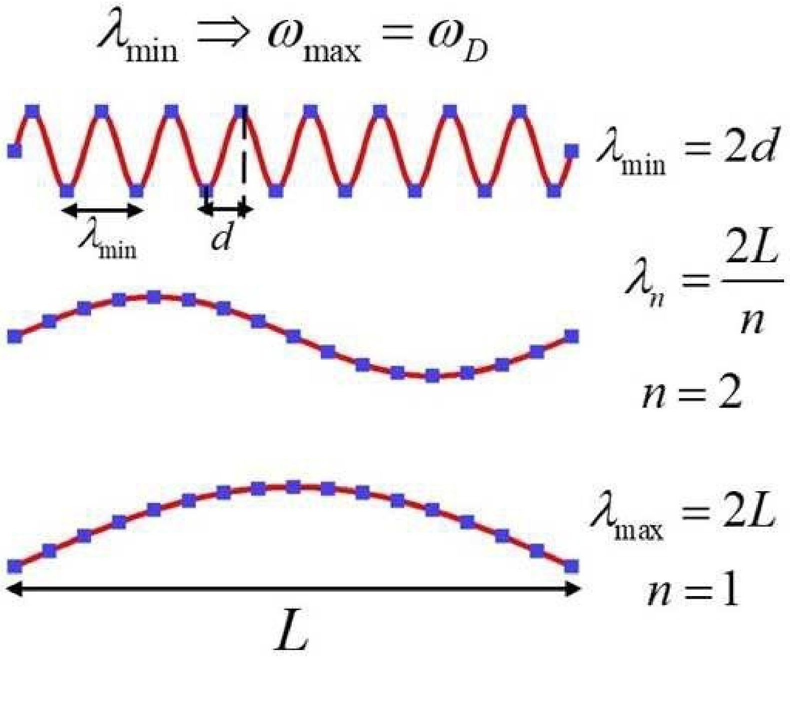
$$E_n = n\hbar w \qquad (5-16)$$

حيث n عدد صحيح موجب أو صفر، ....,$n=0,1,2,3$ و w مقدار ثابت عبارة عن التردد الزاوي. تكون الطاقة الكلية للنظام(البلورة) هو المجموع الجبري لكل مناسيب الطاقة للذرات الموجود .يتضح من المعادلة السابقة أن طاقة المتذبذب يمكن أن تكون في الحالة الأرضية هي صفر ($E=0,$ عند $n=0$) أو في إحدى الحالات المثارة والتي هي عبارة عن قيم مقننة أي أنها مضاعف صحيح للمقدار $\hbar w$، (أي أن $E_n = n\hbar w$). بناء على ما سبق فإن مناسيب الطاقة تنفصل بعضها عن البعض بمقدار ثابت من الطاقة يساوى $\hbar w$. تم تعريف المتذبذب الذي له كتلة تساوى كتلة الذرة وله طاقة تساوى $\hbar w$ بالفونون، أي أن الفونون هو موجة يمكن أن تمتص أو تنبعث بواسطة الشبيكة أثناء الاهتزاز الحراري ولها وحدة الطاقة الكمية $\hbar w$.

طبقا لما سبق، عند اهتزاز ذرات شبيكة أحادية البعد، كما هو موضح بالشكل (6-5) فإن الأطوال الموجية للفونونات المتولدة سوف تأخذ القيم $\lambda_n = \frac{2L}{n}$ والتي تقع بين أقصى طول موجي، $\lambda_{max}=2L$، وأقل طول موجي، $\lambda_{min}=2d$، حيث d المسافة بين الذرات و L طول المستوى الذرى. يمكن توضيح المفهوم الفيزيائي للفونون باعتبار التشابه بين الاهتزاز الحراري للبلورة والإشعاع الحراري المنبعث من الجسم الأسود الذي وجده العالم بلانك .افترض بلانك أن الجسم الأسود يكون ممتلئ بإشعاع حراري وفي حالة اتزان ويتم معاملة هذا الإشعاع كغاز من الفونونات طاقة كل منها تساوى $\hbar w = h\nu$ وكمية تحركه تساوى $p = \frac{\hbar w}{c} = \frac{h}{\lambda}$، حيث c سرعة الضوء. بالمثل يمكن معاملة الموجات المرنة في الجسم الصلب كغاز من الفونونات طاقة كل منها تساوى $\hbar w = h\nu$ وكمية تحركها تساوى $p = \frac{\hbar w}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar q$، حيث v سرعة الصوت و q هو العدد الموجى .

باختصار يمكن القول أنه على غرار اعتبار أن الموجات الكهرومغناطيسية عبارة عن سيل من

الفوتونات (تنتشر بسرعة الضوء) ، فإنه يمكن اعتبار أن الموجات الصوتية المرنة عبارة عن سيل من الفونونات(تنتشر بسرعة الصوت). يوجد العديد من الشواهد التجريبية التي أكدت أن طاقة الموجات الصوتية في البلورة مقننة (أي على شكل فونونات) ومنها (1) :تمكن العلماء من التفسير الصحيح للحرارة النوعية للصلب فقط عند افتراض أن طاقة المتذبذبات تكون مقننة (2) : في تجارب التشتت غير المرن للأشعة السينية والنيوترونات عند اصطدامها بذرات الشبيكة يحدث تغير في طاقة الأشعة .وأكدت التجارب أن هذا التغير يتناسب مع اختفاء أو ظهور فونون أو أكثر .على كل حال، فإن لمفهوم الفونون أهمية بالغة في فيزياء الحالة الصلبة وسنتطرق إليه بالتفصيل لاحقا عند دراسة تفاعلات الفونون مع الأشكال الأخرى للإشعاع مثل الأشعة السينية والنيوترونية والضوء.



الشكل (6−5) اهتزاز شبيكة خطية.

3− التشتت المرن والتشتت غير المرن:

بفرض أن العدد الموجى للفونون هو q فإنه يتفاعل مع المجالات والجسيمات وكأن له كمية تحرك $\hbar q$. وبفرض أن الفونون طويل الموجة فإنه سيرى الوسط الصلب كوسط متصل ويكون تشتته مرن ويكون شرط الحيود هو،

$$\overrightarrow{K^{/}} = \vec{K} + \vec{G} \qquad (5-17)$$

حيث $\vec{G}$ و $\vec{K}$ و $\overrightarrow{K^{/}}$ هو متجهات الشبيكة المقلوبة والفونون الساقط والفونون المشتت على نحو الترتيب .إما في حالة التشتت غير المرن فإن التفاعل يؤدى إلى اختفاء أو ظهور فونون جديد طبقا لمبدأ حفظ كمية الحركة ويكون شرط الحيود هو

$$\overrightarrow{K^{/}} \pm q = \vec{K} + \vec{G} \qquad (5-18)$$

حيث تدل الإشارة السالبة على اختفاء) امتصاص (فونون وتدل الإشارة الموجبة على ظهور فونون جديد. بالإضافة إلى التفاعل السابق وعند سقوط فوتونات على الشبيكة كما في حالة الأشعة السينية يحدث تشتت للفوتون بواسطة فونونات الشبيكة عندما تكون طويلة الموجة (اكبر بكثير من ثوابت الشبيكة) ، وفي هذه الحالة، سوف يعتبر الفونون الشبيكة كوسط متصل .بفرض فوتون له تردد زاوي w ومتجه موجة يسقط $\vec{K}$ على شبيكة لها معامل انكسار i_r ، حيث $\vec{K} = \frac{i_r w}{c}$ ، حيث c هي سرعة الضوء. ينتج عن التفاعل تغير متجه موجه الفوتون من $\vec{K}$ الى $\overrightarrow{K^{/}}$ وتردده من w الى $w^{/}$ ويتغير اتجاهه وينتج أيضا ظهور أو اختفاء فونون ، كما هو موضح في الشكل (5-7). بفرض أن هذا التفاعل يؤدى إلى ظهور فونون له متجه موجة $\vec{q}$ وتردد زاوي $w_{ph}=v_s q$، حيث v_s سرعة الصوت، فإن مبدأ حفظ الطاقة يؤدى إلى العلاقة التالية

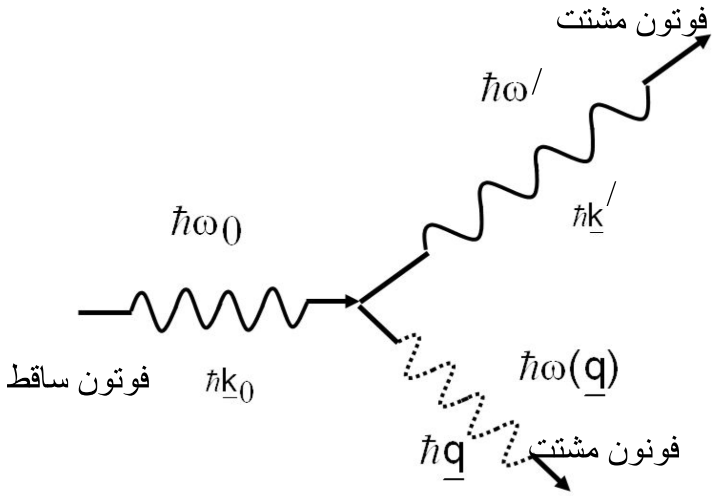
$$\hbar w = \hbar w^{/} + \hbar w_{ph} \qquad (5-19)$$

من مبدأ حفظ كمية الحركة نحصل على ،

$$\vec{K} = \overrightarrow{K^{/}} + \vec{q} \quad (5\text{-}20)$$

وحيث أن سرعة الضوء اكبر بكثير من سرعة الصوت $(c>>v_s)$ فإن طاقةالفونون تمثل جزء صغير جدا من طاقة الفوتون وبالتالي فإن تردد الفونون المتولد تكون اصغر بكثير من تردد الفوتون $(w>>w_{ph})$ وهذا يؤدى إلى أن يكون تردد الفوتون المشتت تقريبا مساويا لتردد الفوتون الساقط $(w\approx w^{/})$ وبالتالي $K\approx K^{/}$ ومن مثلث القوى للتشتت نحصل على اتجاه الفونون من العلاقة الآتية ،

$$q = 2K\sin\frac{\theta}{2} \quad (5\text{-}21)$$



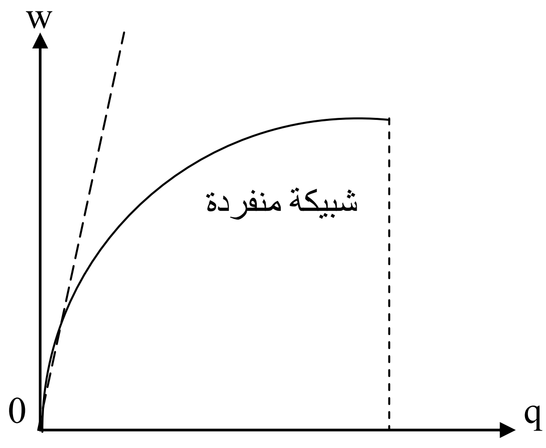
الشكل (5-7) تشتت فوتون وظهور فونون.

وحيث أن $\vec{K} = \frac{i_r w}{c}$ و $w_{ph}=v_s q$ وبعد التعويض في المعادلة السابقة نحصل على الزاوية بين تردد الفونون وتردد الفوتون المشتت من العلاقة الآتية.

$$w_{ph} = \frac{2v_s}{c} w\sin\frac{\theta}{2} \quad (5\text{-}22)$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن زاوية التشتت تعتمد على النسبة بين تردد كل من الفونون والفوتون.

في جميع المعالجات السابقة، تم إهمال تفرد الشبيكة واعتبارها كوسط متصل، حيث تم افتراض أن علاقة التشتت للفونون علاقة خطية ($w=v_s q$) وهذا صحيح فقط عند اعتبار الأطوال الموجية الأكبر بكثير من ثوابت البلورة .في هذا الفصل سوف نتخلى عن هذا التبسيط الخطير في المعالجة ونعتبر أن الجسم الصلب يتكون من ذرات متفردة (منفصلة). عندما يتناقص الطول الموجى ويتزايد العدد الموجى q، فإن الموجة ترى الذرات وتبدأ في التشتت .يؤدى هذا التشتت إلى إعاقة انتشار للموجة وبالتالي إلى تقليل سرعتها .ومع زيادة q أكثر، يصبح التشتت أكثر فعالية (حيث تزداد قوة التشتت) ويؤدى ذلك إلى تتناقص سرعة الموجة .يظهر هذا التأثير في منحنى الانتشار على شكل انحناء إلى أسفل، كما يبين الشكل (8-5)) (لان ميل المنحنى هو سرعة الموجة). الآن، سنرى تأثير منحنى الانتشار التي حصلنا عليه من حل معادلة الحركة للشبيكة والذي له الشكل العام، كما هو مبين في الشكل السابق .ومن اجل التبسيط سنبدأ بمناقشة شبيكة أحادية البعد.



الشكل (8–5) منحنى الانتشار المتوقع للشبيكة المتفردة.

4– الحرارة النوعية: The Specific Heat

تعتبر كمية الحرارة Q من الكميات الفيزيائية المهمة في مجال علم الفيزياء والديناميكا الحرارية، وإذا ما تم تعيينها وقياسها تحت ضغط P ثابت عرفت بأنها الانثالبيا (H). أو المحتوى الحراري للمنظومة، أما إذا تم قياسها تحت حجم V ثابت عرفت بالطاقة الداخلية (U) للمنظومة التي يجرى وصفها .وعلى ذلك فان:

$$(dQ)_P=dH \qquad (5-23)$$

$$(dQ)_v=dU \qquad (5-24)$$

وتعرف السعة الحرارية للمواد بأنها معدل تغير كمية الحرارة dQ بالنسبة إلى درجة الحرارة dT.

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = C_p \qquad (5-25)$$

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = C_v \qquad (5-26)$$

حيث تمثل C_p السعة الحرارية للمادة تحت ضغط ثابت، C_v السعة الحرارية الحرارية للمادة تحت حجم ثابت. تتيح لنا التجارب العملية تعيين قيمة C_p بدرجة عالية من الدقة، بينما يمكن حساب قيمة C_v من علاقات نظرية وفق نماذج معمول بها، ومن أكثر هذه العلاقات شيوعا:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha VT}{\beta_T} \qquad (5-27)$$

حيث تمثل α معامل التمدد الحجمي لمادة حجمها V ومعامل الانضغاط الأيزوثرمي لها β_T عند درجة الحرارة المطلقة T وتعطي β_T والتي تساوي مقلوب معامل المرونة الحجمي بالعلاقة:

$$\beta_T = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P} \qquad (5-28)$$

تمثل $\frac{\partial V}{\partial P}$ معدل تغير الحجم بالنسبة للضغط.

يتضح الفرق بين C_p و C_v جليا في حالة الغازات حيث يساوي R/J، حيث R الثابت العام للغازات، J مكافئ جو ل. إلا أنه في حالتي السائلة والصلبة يقل هذا الفرق كثيرا وينعدم عند درجات الحرارة المنخفضة. ويمثل شكل (5-9) المنحنى التجريبي للسعة الحرارية C_v وتغيرها مع درجة الحرارة المطلقة .حيث يمكن تلخيص المشاهدات العملية كما يلي:

1- عند درجات الحرارة العالية تثبت السعة الحرارية وتعطي بالعلاقة:

$$C_v = 3R/mole \qquad (5-29)$$

2- عند درجات الحرارة المنخفضة تقل C_v بصورة أسية وتؤول إلى الصفر، وفقا للقانون الثالث للثيرموداينمك الحرارية. في مدى درجات الحرارة تحت $20\ K$ تأخذ C_v في سلوكها مع درجات الحرارة الصورة المختلفة التالية:

$$C_v = aT^3 + \gamma T$$ للفلزات (5-30)

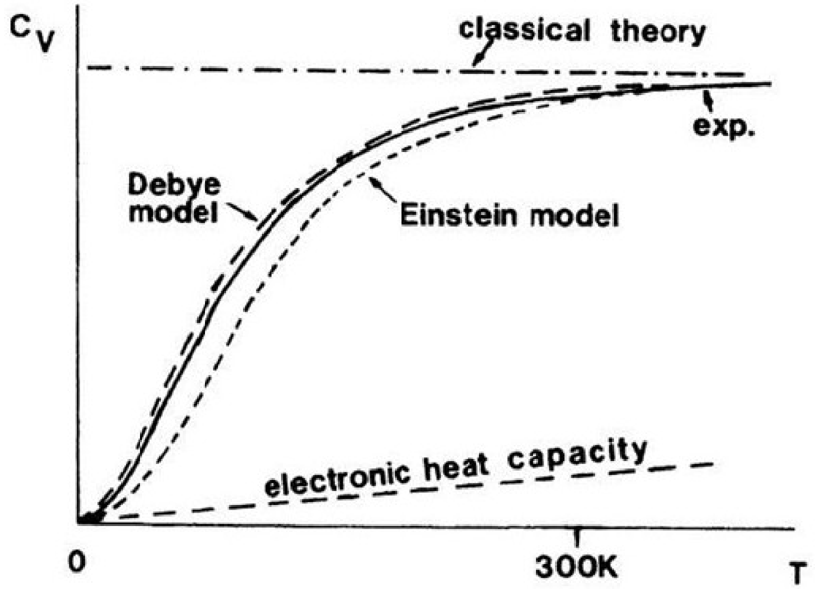
$$C_v = aT^3$$ لغير الفلزات (5-31)

$$C_v = aT^2$$ للمركبات الطبقية (5-32)

$$C_v = aT$$ لمركبات السلاسل الجزيئية الخطية (5-33)

حيث تمثل a و Υ قيما ثابتة، و هكذا نجد أنه في الوقت الذي تعطي فيه النظرية التقليدية لدولنك وبتيت قيمة ثابتة للسعة الحرارية، فإن التجارب التجريبية بينت أن هناك اعتمادا تاما للسعة المحرارية على درجات الحرار ة. أي أن قانون دولنك وبتيت يتحقق عند درجات الحرارة العالية فقط، إلا أنها تنخفض بشدة عند درجات الحرارة المنخفضة وتؤول إلى الصفر عند الصفر المطلق، وهذ ا ما عجزت عن تفسيره النظرية التقليدية. وقد دفع هذا التناقض أينتشتاين عام (1960)

(A.Einstein) إلى محاولة صياغة نظرية لتفسير سلوك السعة الحرارية مع درجات الحرارة وذلك بالاعتماد على ميكانيكا الكم.



الشكل (5-9) الشكل العام لتغير الحرارة النوعية مع درجة الحرارة.

5- النموذج الكلاسيكي للحرارة النوعية: The classical model of the specific heat

كما اوضحنا سابقا (الفصل الرابع) ان المادة الصلبة البلورية تتكون من ذرات مترابطة مع جاراتها بقوة توافقية (*Harmonic force*) حيث عند تسخين المادة الصلبة (معدن النحاس مثلا) فان الذرات تتذبذب حول مواقعها ويمكن تصور المادة وكانها مجموعة من المتذبذبات المتحركة ومعدل الطاقة الحركية للمتذبذب تعطى بالعلاقة التالية:

$$E=K_BT \qquad (5-34)$$

حيث هو K_B ثابت بولتزمان. ان معدل الطاقة للذرة الواحدة باعتبارها متذبذبا ذات ثلاثة ابعاد هي

$3K_BT$ وبذلك فان الطاقة الكلية لمول واحد من المادة الصلبة هي

$$U=3N_aK_BT \tag{5-35}$$

حيث هو عدد اوفكادرو. وعند التعويض عن $R=N_aK_B$ حيث R *هو ثابت العام للغازات وبتفاضل المعادلة* (5-35) بالنسبة للحرارة نحصل على

$$C_v=\frac{\partial U}{\partial T}=3N_aK_B=3R \tag{5-36}$$

وتعرف هذه النتيجة بقانون دولنك–بيتيت (*Doloung-Pitit*) وهذا القانون يحقق النتائج العملية عند درجات الحرارة العالية ولكن هذه النظرية تفشل تماما عند درجات الحرارة الواطئة حيث ان الحرارة النوعية تعتمد على درجات الحرارة بصورة كبيرة.

6– نموذج اينشتاين للحرارة النوعية: The Einstein model of the specific heat

فسر اينشتاين فشل النظرية الكلاسيكية للحرارة النوعية عند درجات حرارة واطئة بسبب اعتبار معدل الطاقة للمتذبذب هي K_BT لكل درجة من درجات الحرية. حيث اعتمد اينشتاين على نفس الفرضية الكلاسيكية على فرض ان الذرات تهتز بصورة مستقلة عما حولهاوبترددات زاوية w متساوية وذلك لتشابه الذرات المحيطة باي ذرة من ذرات البلورة. وبذلك يمكن اعتبار البورة وكانها تضم 3N من المتذبذبات التوافقية ذات تردد زاوي w. لقد حدد اينشتاين معدل طاقة المتذبذب

حسب نظرية بلانك (Plank's theory) والتي تنص على ان اي متذبذب يبعث او يمتص طاقة على شكل كمي تساوي

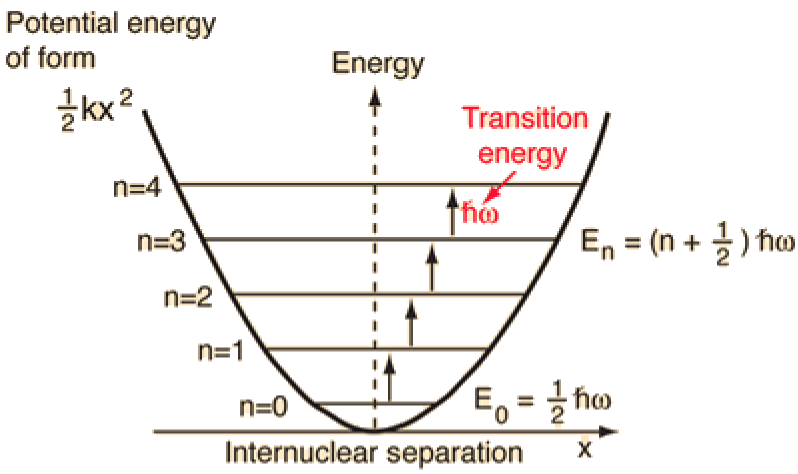
$$E_n = nh\nu = n\hbar w \qquad (5-37)$$

حيث n تمثل اعدادا صحيحة $(n=0,1,2,3,..)$.

لكن في حقيقة الامر ان طاقة المتذبذب التوافقي البسيط وفق مبدأ ميكانيك الكم وحسب ما جاء من حل معادلة شرودنكر الغير معتمدة على الزمن فان الطاقة يساوي

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar w \qquad (5-38)$$

بذلك تصبح مستويات الطاقة المحتملة للمتذبذب التوافقي ذات قيم مكممة (منفصلة) اي ان مستويات الطاقة تحدث طيف متقطع منتظم المسافات. و بالاعتماد على المعادلة (5-37) فان الطاقة للمتذبذب عند الحالة الصفرية (الدركية $n=0$) تساوي صفرا (E=0) ولكن في الحقيقة باعتماد على المعادلة (5-38) فان المتذبذبات تتذبذب حتى عند الحالة الصفرية ولها طاقة مقدارها $\frac{1}{2}hw$ وتسمى طاقة نقطة الصفر (Zero point energy) وكما في الشكل (5-10).



الشكل (5-10) طيف طاقة الاهتزاز لمتذبذب ذي بعد واحد وفق نظرية ميكانيك الكم.

يمكن حساب معدل طاقة المتذبذب التوافقي عند حصول التوزن الحراري من خلال اجراء عملية جمع طاقات المتذبذب بدلا من عملية التكامل وكما يلي

$$< E >= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{K_B T}}} \qquad (5\text{-}39)$$

حيث ان $e^{-\frac{E_n}{K_B T}}$ هو عامل بولتزمان والذي يعطي احتمالية كون مستوى الطاقة E_n مشغولا.

وبالتعويض المعادلة (5-37) في المعادلة (5-39) نحصل على

$$< E >= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar w e^{-\frac{E_n}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{K_B T}}} \qquad (5\text{-}40)$$

ولسهولة حل المعادلة (5-40) نفرض ان

$$x = e^{-\frac{E_n}{K_B T}} \qquad (5\text{-}41)$$

وعليه تصبح المعادلة (5-40) كما يلي

$$< E >= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar w e^{-\frac{E_n}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} \qquad (5\text{-}42)$$

وبما ان

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{x+1}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \qquad (5\text{-}43)$$

وغليه تصبح المعادلة (5-42) ما يلي

$$< E >= \frac{\hbar w \frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{x+1}} = \hbar w \left(\frac{x}{1-x}\right) = \frac{\hbar w}{x^{-1}-1} \qquad (5\text{-}44)$$

$$< E >= \frac{\hbar w}{e^{\frac{\hbar w}{K_B T}}-1} = \hbar w(n) \qquad (5\text{-}45)$$

$$< n >= \left(e^{\frac{\hbar w}{K_B T}} - 1\right)^{-1} \qquad (5\text{-}46)$$

حيث n تمثل عدد الفونونات المرافقة لنمط تذبذب ذات تردد w في حالة توازن جراري عند درجة حرارة T. من الممكن الان ايجاد الطاقة الكلية للبلورة باعتبار ان كل ذرة لها ثلاث درجات من الحرية وبذلك يكون مجموع التذبذبات 3N اي ان معدل الطاقة الكلية للنظام هو

$$U = 3N < E > \qquad (5\text{-}47)$$

وبالتعويض المعادلة (5-45) في المعادلة (5-47) نحصل على

$$U = \frac{3N\hbar w}{e^{\frac{\hbar w}{K_B T}} - 1} \qquad (5\text{-}48)$$

$$C_v = (\frac{dU}{dT})_v = -3N\hbar w \frac{e^{\frac{\hbar w}{K_B T}}(-\frac{\hbar w}{K_B T^2})}{(e^{\frac{\hbar w}{K_B T}} - 1)^2} \frac{K_B}{K_B}$$

$$C_v = 3R(\frac{hw}{K_B T})^2 \frac{e^{\frac{\hbar w}{K_B T}}}{(e^{\frac{\hbar w}{K_B T}} - 1)^2} \qquad (5\text{-}49)$$

وهذه المعادلة يمكن ان تبسط بادخال درجة حرارة اينشتاين θ_E حيث تساوي $\theta_E = \frac{\hbar w_E}{K_B T}$ وتختزل المعادلة الى