

$$C_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2} \quad (5-50)$$

ف عند درجات حرارة عالية اي اعلى بكثير من درجة حرارة اينشتاين اي $\theta_E \ll T$ وعليه تكون

قيمة صغيرة جدا $1 \ll \frac{\theta_E}{T}$ وعليه فان

$$e^{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \dots \quad (5-51)$$

نعوض المعادلة (5-51) في المعادلة (5-50) نحصل

$$C_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\theta_E}{T}}{(1 + \frac{\theta_E}{T} - 1)^2} = 3R \left(1 + \frac{\theta_E}{T} \right) = 3R \quad (5-52)$$

وهذه النتيجة مطابقة تماما مع نتيجة الحرارة النوعية في النظرية الكلاسيكية.

اما في درجات الحرارة الواطئة اي عندما $\frac{\theta_E}{T} \gg 1$ نحصل على

$$C_v = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2} = 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad (5-53)$$

وهذا لا يتفق مع النتائج التجريبية في معادلة اينشتاين والواضح من المعادلة الاخيرة ان الحرارة

النوعية تتغير اسيا مع درجة الحرارة وتصبح صفرا عندما تكون $T=0$ K بينما النتائج التجريبية ان

الحرارة النوعية تقترب من الصفر كدالة لـ T^3 . وهذه هي الحقيقة نقطة ضعف نظرية اينشتاين وقد خولجت من قبل العالم ديبياي (Deybe).

7- نموذج ديبياي للحرارة النوعية: The Debye model of the specific heat

اعتبار اينشتاين أن الذرات المادة الصلبة تتذبذب بشكل مستقل ولا تعتمد بعضها على بعض . في الحقيقة، فكرة عدم الاعتماد هنا فكرة غير قابلة للتطبيق لأنه بما أن الذرات تتفاعل فيما بينها فإن حركة أي ذرة تؤثر على جاراتها من الذرات المجاورة، هذا بالإضافة إلى أن حركة الذرات المجاورة تؤثر بدورها على ما يحيط بها من ذرات وهكذا حتى تشمل كل ذرات الشبكة . أي أن حركة أي ذرة كانت في النظام تؤثر على كل الذرات الموجودة داخل المادة الصلبة . لذلك، من المناسب اعتبار حركة الشبكة ككل وليس ذرة واحدة منفصلة وهذا يعنى أنه يجب الأخذ في الاعتبار كل أنماط الشبكة متجمعة.

المثال الأكثر شهرة للأنماط المتجمعة هذه هو الموجات الصوتية في الجسم الصلب (الفصل الرابع). عندما تنتشر الموجات الصوتية في الصلب فإن الذرات لا تتذبذب بشكل مستقل بل تتناسق حركتها بالشكل الذي يجعل جميع الذرات تتحرك بنفس السعة و بعلاقة طورية ثابتة اي انها تخضع لعلاقة الانتشار $(w=v_s q)$. ان افتراض ديبياي في أن تردد اهتزاز الشبكة في المادة تكون طيف واسعا من القيم لانه كلما يتغير قيمة q يتغير w وهذا على عكس نموذج اينشتاين الذي افترض وجود قيمة واحدة للتردد. أطلق ديبياي على كل نمط اهتزاز اسم فونون، كما اعتبر أن الحركة الذرية داخل المادة تأخذ شكلا موجيا لوجود قوى كبيرة بين الذرات وتكون على صورة فونونات لها ترددات تتراوح من الصفر ($w=0$) إلى قيمة عظمى لا تتعدها (تسمى القيمة العظمى أقصى تردد أو تردد القطع).

يعتبر افتراض أن علاقة انتشار الصوت $(w=v_s q)$ تتحقق للموجات الشبكية هو افتراض تقريبي، لأنها تهمل عدم الترابط الموجود في الشبكة. يتوقع أن تتحقق هذه الفرضية بصورة جيدة على الموجات الطويلة (التردد الصغير) حيث تكون تأثير عدم الترابط غير مهم ولكن عندما يكون

الاطول الموجبة قصيرة بالقدر الذي يقارب المسافة البينة للذرات فإن تقريب ديبياي بلا شك، سيصبح غير صالحا.

الآن سنبين كيفية حساب الحرارة النوعية على اساس فرضية نموذج ديبياي. عند تعيين طاقة الاهتزاز، نلاحظ أن كل نمط يكافئ متذبذب توافقي ذي متوسط طاقة تعطى بالعلاقة (5-45) لذا فان مجموع طاقة المتذبذب لكل الشبيكة تعطى بالعلاقة

$$U = \int \langle E \rangle g(w)dw \quad (5-53)$$

حيث يجري التكامل على كل الترددات المسموح بها. فان $g(w)$ تمثل دالة كثافة الحالات و $g(w)dw$ هو عدد الانماط في مدى $w, w+dw$ و $\langle E \rangle$ معدل الطاقة لكل نمط من الانماط المتذبذبة او بتعبير اخر فقد عامل ديبياي الشبيكة المتذبذبة على شكل مجموعة من الانماط المجتمعة (collective modes) والتي تتذبذب بصورة لا يعتمد (مستقلة) نمط ما على الاخر كما لو انها وسط مستمر. يتم التعويض عن قيمة $g(w)$ من المعادلة (5-14) و يتم التعويض عن معدل الطاقة $\langle E \rangle$ من المعادلة (5-45) فان مجموع الطاقة الكلية يعطى بالعلاقة التالية

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int w^2 \frac{hw}{e^{hw/K_B T} - 1} dw \quad (5-54)$$

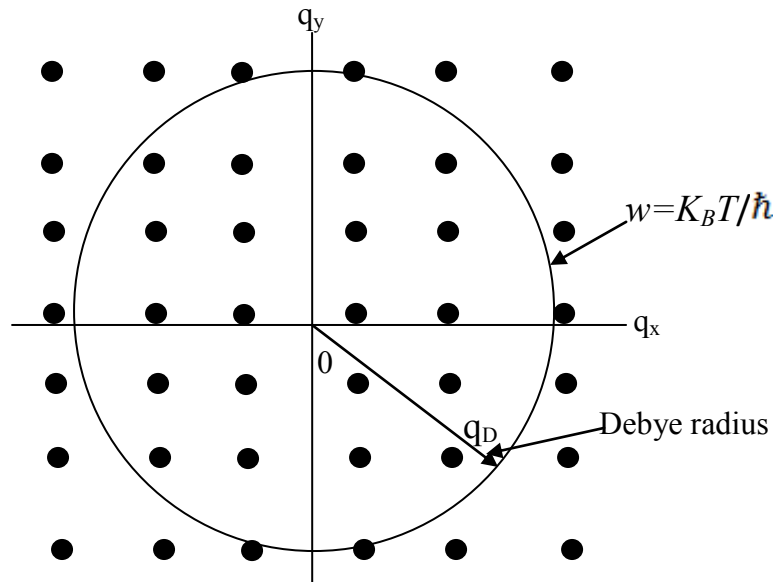
لكي نستطيع حساب التكامل في المعادلة السابقة نحتاج إلى معرفة حدود التكامل وخاصة الحدود الدنيا والعليا لطيف التردد. واضح أن الحد الأدنى للتردد هو $w=0$ اما التردد الاعلى (w_D) فقد حدد من قبل ديبياي بفرض أن العدد الكلي للأنماط المتذبذبة يجب أن يساوى عدد درجات الحرية لجميع الذرات المادة الصلبة ككل. وحيث أن هذا العدد يساوى $3N_a$ لان لكل ذرة ثلاث درجات حرية، فإنه يمكن التعبير عن الشرط السابق بدلالة كثافة الحالات كما يلي

$$\int_0^{w_D} g(w)dw = 3N_a \quad (5-55)$$

حيث w_D يمثل تردد القطع (Cut off frequency) ويسمى بتردد ديبياي. يمكن إيجاد تردد ديبياي w_D وذلك بالتعويض عن $g(w)$ من المعادلة (5-14) في المعادلة (5-55) واجراء التكامل نحصل على

$$w_D = v_s (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (5-56)$$

حيث $n = \frac{N_a}{V}$ يمثل تركيز الذرات في المادة الصلبة. ويمكن استنتاج المعادلة (5-56) بطريقة هندسية أيضا إذا رسمنا خطوط كنتورية التي تمثل تردد ديبياي w_D في فضاء q فنحصل على كرة تتضمن عددا من نقاط q تساوي N_a لا حظ الشكل (5-11).



الشكل (5-11) الكرة الحرارية لديبياي التي لها محيط تردد $w = K_B T / \hbar$.

أخذين بنظر الاعتبار أن كل نقطة داخل هذه الكرة تمثل ثلاثة أنماط أحدها طولي و اثنان عرضيان وبذلك يكون عدد الانماط $3N_a$ و يسمى هذا الشكل بكرة ديبياي وقطرها يسمى قطر ديبياي

(q_D) وبما ان عدد النقاط داخل الكرة هو $\frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q_D^3$ ويترتب على ذلك أن q_D يجب أن يكون

على النحو $\frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} q_D^3 = N_a$ أي أن q_D يكون على الصورة

$$q_D = (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (5-57)$$

و يمكن حساب تردد ديبياي w_D و ذلك بالتعويض عن q_D في المعادلة (5-56)، فإن الطاقة الكلية تعطى الآن بالعلاقة

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^2} \int_0^{w_D} \frac{hw^3}{e^{hw/K_B T} - 1} dw \quad (5-58)$$

و بالتعويض عن $\frac{V}{v_s^3}$ من المعادلة (5-56) نحصل على

$$U = \frac{9N}{w_D^3} \int_0^{w_D} \frac{hw^3}{e^{hw/K_B T} - 1} dw \quad (5-59)$$

من الممكن تبسيط هذه المعادلة وذلك بادخال درجة حرارة θ_D المعروفة بدرجة حرارة ديبياي (Debye temperature) والتي تكون عندها معدل الطاقة الحرارية الكلية للمتذبذب تساوي كمية

من الطاقة مقدارها hw_D اي $hw_D = K_B \theta_D$. و بالتعويض عن قيمة $x = \frac{hw}{K_B T}$ و كذلك

$x_{max} = \frac{\theta_D}{T}$ في المعادلة (5-59) نحصل

$$U = \frac{9NK_B T^4}{\theta_D} \int_0^{x_{max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5-60)$$

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (5-61)$$

حيث $f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ تعرف بدالة ديبياي. لنناقش معادلة ديبياي عند درجات حرارة عالية اي عندما $T \gg \theta_D$ اي $1 \ll x \ll \frac{\theta_D}{T}$ وبذلك فان المعادلة (5-59) تصبح

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{1+x+\frac{x^2}{2}+..} dx$$

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \right]$$

وعليه فان

$$U = 3RT$$

$$C_v = 3R$$

اما عندما تكون درجة الحرارة واطئة اي ان $T \ll \theta_D$ فان $1 \gg x \gg \frac{\theta_D}{T}$ وهذا يعني ان الحد الاعلى للتكامل في دالة ديبياي يمكن ان يصبح اللانهائية اي

$$f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^x \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

لذا فان الطاقة الكلية للنظام هي

$$U = \frac{9}{15} \pi^4 RT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (5-62)$$

لذلك فان الحرارة النوعية في درجات الحرارة الواطئة هي

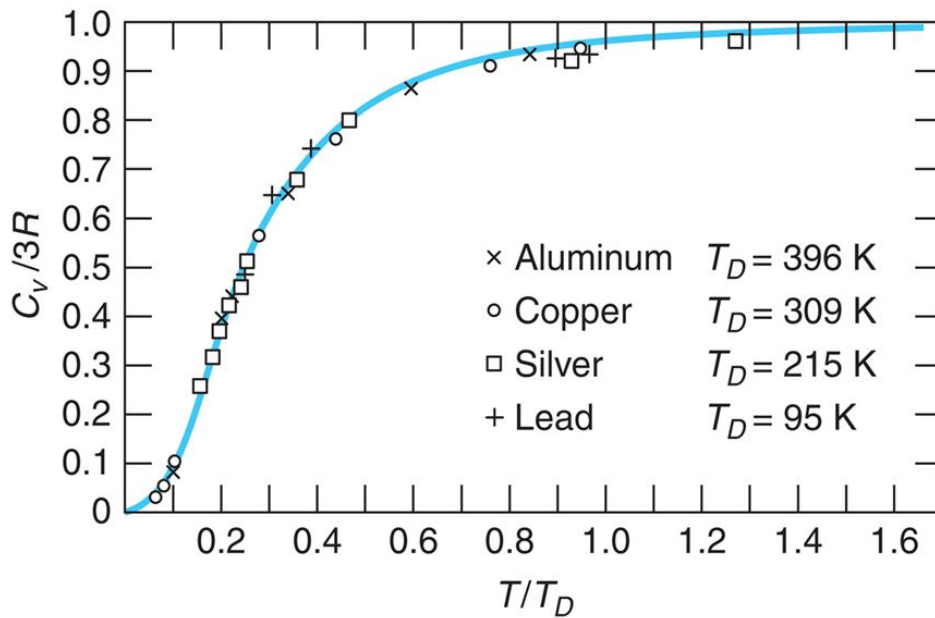
$$C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (5-63)$$

وهذه المعادلة تعرف بقانون ديبياي. ان نموذج ديبياي يتفق مع النتائج التجريبية في درجات الحرارة الواطئة ($T < \frac{\theta_D}{12}$) وكذلك في درجات الحرارة العالية ($T > \theta_D$). وفقا لنموذج ديبياي فان العلاقة بين

الحرارة النوعية و درجة الحرارة لجميع المواد الصلبة يمكن ان تمثل بمنحني عام. ويمكن الحصول على هذا المنحني بتقسيم الحرارة النوعية على عدد نقاط الشبكة في وحدة الخلية للمادة الصلبة. ثم رسمه مع درجة الحرارة المختزلة $(\frac{T}{\theta_D})$. مثال ذلك عند مقارنة الحرارة النوعية لعنصر الصوديوم مع مركب كلوريد الصوديوم نجد ان

$$\frac{C_v}{N_a} = (Na) = \frac{C_v}{2N_a} = (NaCl)$$

حيث مول واحد من الصوديوم يحتوي على Na من نقاط الشبكة ومول واحد من كلوريد الصوديوم يحتوي على 2Na من نقاط الشبكة. لقد اختبرت هذه النتائج عمليا للعناصر والمركبات المختلفة كما موضحة بالشكل (5-12).



الشكل (5-12) تغير الحرارة النوعية مع درجة الحرارة المختزلة لبعض العناصر المختلفة.

من الممكن ايجاد درجة ديباي عمليا وذلك باستخدام المعادلة التالية

$$\theta_D = (6\pi n)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar}{K_B} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (5-64)$$

حيث γ معامل يونك للمطاوعة و ρ كثافة المادة الصلبة وباستخدام $\rho = nM$ نحصل على

$$\theta_D \approx \sqrt{\frac{Y}{M}}$$

حيث M كتلة ذرة المادة الصلبة وبذلك فان θ_D تعتمد على معامل يونك و على كتلة الذرة. وهذا يعني كلما كانت البلورة اصعب (Stiffer) كانت كتلة المادة صغيرة فسيكون θ_D اكبر لهذه المادة. لذلك نتوقع بان المواد الخفيفة يكون لها θ_D اكبر من المواد الثقيلة. ان العناصر القلوية مثل الصوديوم تكون درجة حرارة ديباي $\theta_D = 160 \text{ k}$ ، بينما العناصر التي لها تركيب الماس مثل السيليكون فان $\theta_D = 640 \text{ k}$ و للكربون $\theta_D = 2000 \text{ k}$ وهنا يمكن القول ان العناصر التي لها تركيب شبيه بالماس تمتلك درجة ديباي عالية ليس بسبب خفة ذراتها فقط وانما بسبب قوة الاواصر التساهمية بين ذراتها. الجدول (5-1) يبين درجة ديباي لمجموعة من العناصر والمركبات.

الجدول (5-1) درجة ديباي لمجموعة من العناصر والمركبات.

العناصر	$\theta_D k$	المركبات	$\theta_D k$
Li	344	NaCl	280
Na	160	KCl	230
K	91.1	CaF	470
Cu	343	LiF	680
Ag	226	SiO ₂	225

8- الحرارة النوعية طبقا النظرية الكاملة:

في نموذج ديباي للحرارة النوعية تم استخدام نوع من التقريب يعتبر أن علاقة الانتشار التي تصف الحرارة النوعية عبارة عن خط مستقيم. وفي ضوء مناقشتنا لاهتزازات الشبكة، وجدنا أن هذا التقريب يصلح فقط بالقرب من وسط منطقة بريليون، ويتوقف التقريب كلية فيما تبقى من

المنطقة خاصة بالقرب من الحدود وذلك بسبب حدة تأثيرات الانتشار هناك. بالإضافة إلى ذلك، تقع معالجة الأنماط الضوئية خارج منظور هذا النموذج بالكامل، لأن تردداتها لا تعتمد أساساً على q ومن الأفضل وصف هذه الأنماط بواسطة نموذج اينشتاين. الآن، يمكننا التخلص من تقريب الموجة الطويلة ونكتب تعبير رياضي عام للحرارة النوعية يتضمن كثافة الحالات الفعلية للشبيكة.

تعرف الطاقة الحرارية للجسم الصلب بأنها مجموع طاقات اهتزازه الطبيعي. وحيث أن عدد أنماط الاهتزاز لكل مدى تردد dw هو $g(w)dw$ ، فإنه يمكن الحصول على الطاقة الكلية بضرب عدد الأنماط في هذا المدى في معدل الطاقة $\langle E \rangle = \frac{\hbar w}{e^{K_B T} - 1}$ وإجراء التكامل على التردد،

ويعطى التعبير العام لطاقة الشبيكة الحرارية بالمعادلة (5-53) أي ان

$$U = \int \langle E \rangle g(w) dw \quad (5-65)$$

في هذه المعادلة تعتمد $\langle E \rangle$ فقط على درجة الحرارة $\langle E \rangle = \frac{\hbar w}{e^{K_B T} - 1}$. يمكن الحصول على الحرارة النوعية بتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة وتكون،

$$C_v = K_B \int \left(\frac{\hbar w}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{K_B T}}{(e^{K_B T} - 1)^2} g(w) dw \quad (5-66)$$

لحساب الحرارة النوعية يجب التعويض بالقيمة الفعلية لدالة كثافة الحالات، $g(w)$ على سبيل المثال، يمكن حساب الحرارة النوعية للنحاس بالتعويض عن الدالة $g(w)$ من الشكل (5-12) وإجراء التكامل في المعادلة (5-66) عددياً. بلا شك، يكون التوافق مع النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بهذا الأسلوب أفضل من التي يتم الحصول عليها من نموذج ديبي، وخاصة في مدى درجات الحرارة المتوسطة. يمكن بسهولة إثبات أن المعادلة (5-66) تتحول للقيم الصحيحة في حدود درجة الحرارة الملائمة. عند درجات الحرارة العالية تثار كل الأنماط وبالتالي تكون $C_v \approx 3R$ ، بينما تثار فقط الفونونات ذات الطول الموجي الطويل عند درجة الحرارة المنخفضة ويمكننا أخذ $g(w) \approx w^2$ ويؤدي هذا إلى نتيجة أن الحرارة النوعية تتناسب مع T^3 ، التي نوقش من

قبل. تعطى كل من النظرية الكاملة ونموذج ديبياي نفس قيمة الحرارة النوعية عند الحدود القصوى لدرجة الحرارة، بينما يوجد اختلاف بين النظريتين في المدى المتوسط لدرجات الحرارة وفي هذه الحالة يمكن اعتبار أن نموذج ديبياي أفضل نظرا لبساطة تفسيره.

9- السعة الحرارية للجسم الصلب: Heat capacity of solid

تعرف السعة الحرارية للجسم الصلب عند حجم ثابت، C_v ، بأنها التغير في الطاقة الحرارية للجسم الصلب (عند حجم ثابت) الناتج عن تغير في درجة حرارة الصلب بمقدار درجة واحدة. يمكن الحصول على التعبير الرياضي للسعة الحرارية بمفاضلة المعادلة (5-66) بالنسبة لدرجة الحرارة، أي أن،

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad (5-67)$$

وطبقا لقانون ديبياي، يمكن كتابة الصيغة الرياضية للسعة الحرارية على الصورة،

$$C_v = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\hbar^2}{K_B T} \int_0^{w_D} \frac{w^4 e^{\frac{\hbar w}{K_B T}}}{(e^{\frac{\hbar w}{K_B T}} - 1)^2} dw \quad (5-68)$$

بالتعويض في هذه المعادلة عن سرعة الصوت من العلاقة $D_D = v_s \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$ ، وإدخال مفهوم درجة حرارة ديبياي، نحصل على،

$$C_v = qR \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \left(\frac{\hbar w}{K_B T}\right)^4 \frac{e^{\frac{\hbar w}{K_B T}}}{(e^{\frac{\hbar w}{K_B T}} - 1)^2} dw \quad (5-69)$$

بفحص هذه العلاقة وجد أن اعتماد السعة الحرارية على درجة الحرارة يتكون من جزئين: الأول مدى درجات الحرارة المرتفعة والثاني مدى درجات الحرارة المنخفضة. في مدى درجات الحرارة المرتفعة تكون درجة الحرارة أعلى من درجة حرارة ديبياي ($T > \theta_D$) وبالتالي تكون قيمة $\frac{\theta_D}{T}$ أقل من

الواحد وبالتالي تكون قيمة $(e^{\frac{\hbar w}{K_B T}})$ صغيرة على كل المدى المسموح، وبالتالي يمكن استخدام

التقريب $e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} = 1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T}$. تكون قيمة التكامل السابق $\frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3$ وبذلك تكون السعة الحرارية على الصورة الآتية/

$$C_v = 3R \quad (5-70)$$

حيث R الثابت العام للغازات وتعرف المعادلة (5-70) بقانون دولنك و بيتنت، كما ذكرنا سابقاً. يتضح من المعادلة السابقة أن السعة الحرارية في مدى درجات الحرارة المرتفعة مقدار ثابت ولا تعتمد على درجة الحرارة ويمكن تفسير ذلك على النحو التالي. عند درجة الحرارة θ_D تكون جميع أنماط الاهتزاز في الشبكة قد تم إثارتها وبالتالي فإن أي ارتفاع إضافي في درجة الحرارة لا يؤدي إلى زيادة إضافية في عدد الأنماط. يرجع التغير في طاقة الجسم الصلب في هذا المدى إلى تغير شدة أنماط الاهتزاز ويؤدي ذلك إلى زيادة الطاقة المتوسطة. ونظراً لأن الطاقة المتوسطة تتناسب مع درجة الحرارة فإن التغير في الطاقة الكلية سوف يتناسب أيضاً مع درجة الحرارة، أي أن $U \propto T$ وبالتالي سوف لا تعتمد السعة الحرارية على درجة الحرارة في هذا المدى. وهذا يتفق مع النتائج التجريبية كما أنها تتفق مع نموذج اينشتاين عند درجات الحرارة المرتفعة. في مدى درجات الحرارة المنخفضة تكون درجة الحرارة أقل بكثير من درجة حرارة ديبياي ($T \ll \theta_D$). عندما تكون T صغيرة فإن الحد العلوي للتكامل في المعادلة (5-69) تقترب من مالا نهاية ويمكن استنتاج أن السعة الحرارية تتناسب مع الرتبة التكعيبية لدرجة الحرارة كالاتي. في هذا المدى تكون الأنماط ذات الترددات المنخفضة ($\hbar\omega < K_B T$) مثارة. يمكن تقريب معدل الطاقة $\langle E \rangle$ على النحو التالي

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \\ &= \frac{\hbar\omega}{\left[1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T} + \frac{(\frac{\hbar\omega}{K_B T})^2}{2!} + \frac{(\frac{\hbar\omega}{K_B T})^3}{3!} + \dots - 1 \right]} \approx K_B T \end{aligned} \quad (5-71)$$

يتضح من هذه المعادلة أن الطاقة المتوسطة، لكل أنماط الاهتزاز الطبيعي، تتناسب طردياً في هذا المدى وبالتالي تزداد الطاقة المتوسطة مع ارتفاع درجة T ، مع درجة الحرارة الحرارة. يرجع ذلك

لسببين: الأول، زيادة احتمال الإثارة لكل نمط مع ارتفاع درجة الحرارة، والثاني هو أن ارتفاع درجة الحرارة في هذا المدى يسبب ظهور أنماط اهتزاز جديدة ذات ترددات أعلى نظرا لإثارتها. كما ذكرنا من قبل، يكون العدد التقريبي لهذه الأنماط في الفترة dw هو dz حيث

$$dn = g(w)dw = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{w^2}{v_s^3} dw \quad (5-72)$$

حيث V هو حجم البلورة. فإذا فرضنا أنه عند درجة الحرارة T ، (في هذا المدى) تثار جميع أنماط

الاهتزاز الطبيعية بما فيها الأنماط ذات التردد $w = \frac{K_B T}{\hbar}$ نحصل على،

$$N = \int_0^{\frac{K_B T}{\hbar}} g(w)dw = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\frac{K_B T}{\hbar}} w^2 dw \propto T^3 \quad (5-73)$$

ومن هذه المعادلة نستنتج أنه مع ارتفاع درجة الحرارة في المدى المنخفض يزداد عدد أنماط الاهتزاز طرديا مع T^3 . ويرجع ذلك، كما ذكرنا من قبل، أولا إلى الزيادة في الطاقة المتوسطة لكل نمط اهتزاز وذلك بسبب زيادة احتمال إثارتها وثانياً إلى الزيادة في عدد أنماط الاهتزاز. ويكون الأثر الكلي ممثلاً في زيادة طاقة الشبكة التي تتناسب مع T^4 وبالتالي يمكن الحصول على السعة الحرارية على الصورة،

$$C_v = 235R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (5-74)$$

من هذه العلاقة نخلص بأن السعة الحرارية للشبيكة في مدى درجات الحرارة المنخفضة تتناسب مع T^3 وهذا يتفق مع النتائج العملية (كما يتضح من الشكل (5-11) في حالة الحرارة النوعية) في هذا المدى. وهكذا استطاعت نظرية ديبي أن تصف سلوك السعة الحرارية في مدى درجات الحرارة المنخفضة.

10- السعة الحرارية للغاز الإلكتروني: Heat capacity of the electron gas

استطاع العالمان دورد ولورنتز (Drude-Lorentz) من وضع تصور للتركيب الفيزيائي للجسم الصلب والذي يكون مسئولاً عن تغير الخصائص الفيزيائية، حيث يمكن تخيل تركيب أي فلز

على أنه رصة من الأيونات الموجبة يتخللها غاز من الإلكترونات الحرة التي تتوزع طاقتها طبقاً لقانون التوزيع الإحصائي لماكسويل. وهكذا، يحتوى تركيب الفلز على الأيونات الموجبة التي تهتز حول مواضع الاتزان وأيضاً على الإلكترونات الحرة التي تسبح داخل الشبكة ويكون عددها مساوياً لعدد الأيونات. تعرف السعة الحرارية للفلز بأنها مجموع السعة الحرارية للشبكة والسعة الحرارية الناتجة لغاز الإلكترونات، أي أن،

$$C_{solid} = C_{lattice} + C_{electrons} \quad (5-75)$$

حيث $C_{lattice}$ السعة الحرارية للشبكة (التي تم استنتاجها في الفصل السابق) و $C_{electrons}$ السعة الحرارية للغاز الإلكتروني. إذا كان الغاز الإلكتروني غازاً غير منحل (يوصف بإحصاء ماكسويل بولتزمان) فإن معدل طاقة كل إلكترون هي $\frac{3}{2}K_B T$ وتكون طاقة الغاز الإلكتروني لكل مول واحد من الفلز هي ،

$$\langle E_{ele} \rangle = \frac{3}{2}K_B T N_a = \frac{3}{2}RT \quad (5-76)$$

حيث N_a عدد أفوكادرو، و R الثابت العام للغازات. وحيث أن السعة الحرارية هي تفاضل الطاقة بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على السعة الحرارية للغاز الإلكتروني على الصورة،

$$C_{ele} = \frac{3}{2}K_B N_a = \frac{3}{2}R \quad (5-77)$$

بناءً على ما سبق، يمكن التعبير عن السعة الحرارية الكلية للفلز (في مدى درجات الحرارة العالية) على النحو التالي،

$$C_{solid} = C_{lattice} + C_{electrons} = 3R + \frac{3}{2}R \approx 37 \frac{J}{mole \cdot K}$$

وحيث أنه في مدى درجات الحرارة العالية يمكن اعتبار أن السعة الحرارية للمواد العازلة (مساوية تقريباً للسعة الحرارية للفلزات (قانون دولنك وبينتت)، فإنه يمكن أن نخلص

بأن السعة الحرارية للغاز الإلكتروني تكون صغيرة ويمكن إهمالها. ويمكن تأكيد المفهوم السابق فيما يلي.

عند وصف توزيع الغاز الإلكتروني طبقاً لإحصاء فيرمي-ديراك يقال أن الغاز الإلكتروني غاز منحل في هذه الحالة، عند رفع درجة الحرارة لا تتأثر كل الإلكترونات الحرة بل عدد صغير (ΔN) وهو الإلكترونات القريبة (الملاصقة) لمستوى طاقة فيرمي ويعطى هذا العدد بالعلاقة،

$$\Delta N = \frac{NK_B T}{2E_F} \quad (5-78)$$

حيث E_F هي طاقة فيرمي. على سبيل المثال، لعنصر النحاس عند $T=300$ k و $E_F=7$ eV نجد أن

نسبة الإلكترونات المثارة إلى عدد الإلكترونات الكلية يكون $0.002 = \frac{K_B T}{2E_F} = \frac{\Delta N}{N}$ وهي نسبة

صغيرة وأقل من 1%. وحيث أن كل إلكترون مثار يمتص كمية من الطاقة الحرارية مقدارها $K_B T$ فإن الطاقة الممتصة بواسطة الغاز الإلكتروني ككل يساوي حاصل ضرب عدد الإلكترونات المثارة في $K_B T$ ، أي أن،

$$\langle E_{electron} \rangle = K_B T \Delta N = K_B T \frac{NK_B T}{2E_F} = \frac{NK_B^2 T^2}{2E_F} \quad (5-79)$$

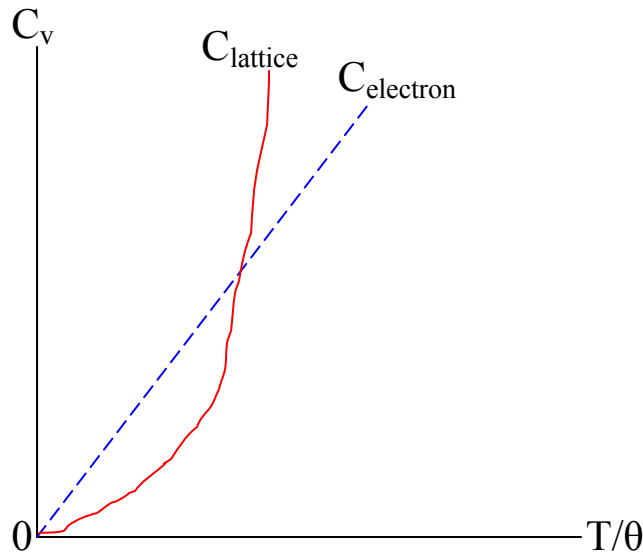
ومن تعريف السعة الحرارية واستخدام الحسابات الدقيقة نحصل على السعة الحرارية للغاز الإلكتروني المنحل على الصورة،

$$C_{ele} = \frac{d\langle E_{ele} \rangle}{dT} = \frac{\pi^2 NK_B^2 T^2}{2E_F} \quad (5-80)$$

وبمقارنة السعة الحرارية للغاز الإلكتروني المنحل ($C_{electrons}$) مع السعة الحرارية للغاز الإلكتروني غير المنحل ($C'_{electron}$) نجد أن،

$$\frac{C_{ele}}{C'_{ele}} \approx \frac{\pi K_B T}{2E_F} \approx \frac{K_B T}{2E_F} \quad (5-81)$$

وهكذا يمكن القول أن النسبة بين السعة الحرارية للغاز الإلكتروني المنحل والسعة الحرارية للغاز الإلكتروني غير المنحل تقريبا كالنسبة بين $K_B T$ و $2E_F$ ، ونجد انه في درجات الحرارة العالية تكون هذه النسبة $\geq 1\%$. ومن ثم فإن حالة انحلال الغاز الإلكتروني في الفلزات حتى في درجات الحرارة العالية تثار نسبة صغيرة من ($\geq 1\%$) أما بقية الإلكترونات فلا تمتص حرارة وهذا هو سبب أن السعة الحرارية للفلز ككل تساوي عمليا السعة الحرارية للشبيكة عند درجات الحرارة المرتفعة. عند درجات الحرارة المنخفضة (القريبة جدا من 0 k) تقل السعة الحرارية للشبيكة مع انخفاض درجة الحرارة طبقا للتناسب مع T^3 وبالتالي نجد أن السعة الحرارية للشبيكة تتناقص بمعدل اكبر بكثير عن معدل تناقص السعة الحرارية للإلكترونات وبالتالي تصبح الأخيرة هي السائدة، كما يبين الشكل (5-14) للشبيكة.



الشكل (5-14) مقارنة السعة الحرارية للشبيكة مع السعة الحرارية للغاز الإلكتروني.

11- التوصيلية الحرارية : Thermal conductivity

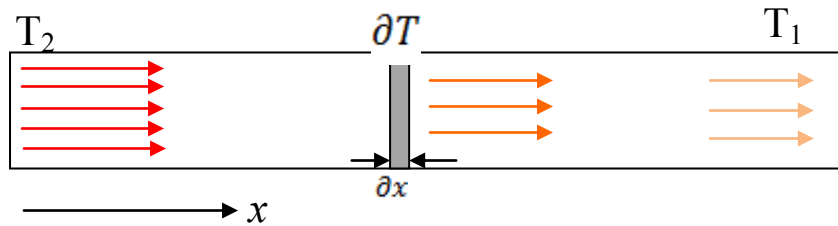
عندما تكون نهايتي قضيب من مادة معينة في درجة حرارة مختلفة T_1 و T_2 حيث $T_2 > T_1$ ، فإن الطاقة الحرارية سوف تنتقل من النهاية الأعلى درجة حرارة إلى النهاية الأقل درجة حرارة (باتجاه الانحدار الحراري)، كما هو موضح بالشكل (5-15)، حيث تم تمثيل

الفونونات بالأسهم. ان كثافة التيار الحراري (معدل تدفق الطاقة الحرارية عبر وحدة مساحة المقطع) تتناسب مع الانحدار الحراري $(\frac{\partial T}{\partial x})$ اي ان

$$Q \propto \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$Q = -K_l \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5-82)$$

حيث Q يمثل كثافة التيار الحراري، و ان ثابت التناسب KI يسمى بمعامل التوصيلية الحرارية وهو مقياس لعملية الانتقال الحراري عبر القضيب (الاشارة السالبة لكي تبقى KI كمية موجبة).



الشكل (5-15) مخطط توضيحي لانتقال الحرارة بواسطة موجات الشبيكة (الفونونات).

يمكن أن تنتقل الحرارة في المواد بعدة عوامل مستقلة، ففي المعادن، مثلاً، تنقل الحرارة بواسطة كل من الإلكترونات و الفونونات، و تساهم الإلكترونات بدور اكبر في عملية التوصيل الحراري. اما في العوازل فتنتقل الحرارة بالكامل بواسطة الفونونات وذلك لقلة الإلكترونات حرة في المادة. في هذا البند سوف نأخذ في الإعتبار فقط الانتقال بواسطة الفونونات فقط.

عندما نناقش انتقال الحرارة بواسطة الفونونات فإنه من المناسب تصور أن هذه الفونونات تكون على شكل غاز (من الفونونات) ، كما هو موضح في الشكل السابق. توجد في كل منطقة من الفراغ فونونات تنتشر في جميع الاتجاهات، وتقابل كل قيم q في منطقة بريليون، تماماً مثل جزيئات الغاز. (في الحقيقة يمكن تخيل عملية التوصيل على النحو التالي. بما أن نهاية القضيب اليسرى في درجة حرارة أعلى فإن الذرات في هذه المنطقة تتحرك بشكل أكثر عنفاً من تلك الموجودة عند الطرف الأيمن. وهكذا فإن كثافة الفونونات تكون أعلى عند الطرف الأيسر. وحيث أن الغاز الفونوني متجانس، فإن الفونونات تتدفق من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن حاملة معها الطاقة الحرارية).

يتميز نموذج الغاز الفونوني بأنه يمكن تطبيقه في العديد من المفاهيم المألوفة للنظرية الحركية للغازات. على وجه الخصوص، تعطى التوصيلية الحرارية بالعلاقة،

$$K_l = \frac{1}{3} C_v v \lambda \quad (5-83)$$

حيث C_v هي الحرارة النوعية لوحدة الحجم، v سرعة الفونون، λ معدل المسار الحر للفونون.

سندرس الآن اعتماد التوصيلية الحرارية على درجة الحرارة من خلال المعادلة (5-83) حيث نلاحظ ان معامل التوصيلية الحرارية يعتمد على درجة الحرارة ضمناً، وذلك لان C_v تعتمد على درجة الحرارة وقد ناقشنا في بند سابق. اما سرعة الفونون فقد وجد اساساً غير معتمدة كثيرة على درجة الحرارة على عكس معدل المسار الحر (λ) والذي يعتمد اعتماداً كبيراً على درجة الحرارة. بمراجعة النظرية الحركية للغازات و بمقارنة معادلتها نجد ان (λ) هو معدل المسافة التي يقطعها الفونون بين تصادمين متتاليين، لذا فان قيمة λ تحدد بعمليات التصادم التي تحدث داخل المادة الصلبة وهناك ثلاثة عمليات تصادم مهمة يمكن تمييزها:

- 1- تصادم الفونون مع فونون اخر.
- 2- تصادم الفونون مع عيوب البلورة (كالشوائب و العيوب الناشئة عن ازاحة الذرات (dislocation) عن مواقعها الاصلية و النظائر (isotopes).
- 3- تصادم الفونون مع الحدود الخارجية للنموذج.

ان لكل من هذه العمليات التصادم الثلاثة هناك معدل المسار الحر الخاص بكل عملية تصادم وليكن λ_a و λ_b و λ_c على التوالي، كذلك لكل من هذه العمليات التصادم الثلاثة هناك المقاومة الحرارية الخاصة بها و ليكن w_a و w_b و w_c على التوالي و جميعها تعتبر مصدر المقاومة الحرارية الكلية w و عليه فان،

$$w = w_a + w_b + w_c \quad (5-84)$$

ومعدل المسارات الحرة الكلية (λ) تكون بالصورة،

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_a} + \frac{1}{\lambda_b} + \frac{1}{\lambda_c} \quad (5-85)$$

فلو اخذا بنظر الاعتبار ان جميع التصادمات الثلاثة المذكورة في المعادلتين (5-84) و (5-85) لها اهمية متساوية فان المعالجة النظرية لها تكون معقدة جدا، لذا نختصر المناقشة لتبسيط الحالة عندما يكون نوع واحد من التصادمات هو المهيمن.

نعتبر أولاً، تصادم الفونون مع فونون اخر. عندما يتصادم فونون مع فونونا آخر في البلورة فان الفونونين يتشتتان (يتفرق كل منهما) عن بعضهما نتيجة التفاعل اللاتوافقي فيما بينهما (التفاعل اللاتوافقي يحصل عندما تصبح المسافة بين الذرات محسوسة (كبيرة)). في معالجتنا حتى الآن، اعتبرنا أن الفونونات مستقلة بعضها عن بعض اعتمادا على النموذج التوافقي. على أية حال، يصبح هذا التقريب ناقصا عندما تصبح الازاحات الذرية كبيرة والتي تسبب الازدواج اللاتوافقي بين الفونونات والذي بدوره يسبب تشتتها المتبادل. فان عملية تصادم فونون مع فونون ذات أهمية عملية عند درجة الحرارة العالية والتي عندها تكون الازاحات الذرية كبيرة نوعا ما وفي هذه الحالة يتناسب معدل المسار الحر عكسيا مع درجة الحرارة، ويبدو هذا الاستنتاج مقبولا لانه كلما كانت درجة الحرارة كبيرة يكون عدد الفونونات المشاركة في التصادم كبيرة.

اما بالنسبة لتصادم الفونون مع عيوب البلورة (مثل الشوائب والعيوب النقطية) ايضا تقوم العيوب البلورية بتشتت الفونونات لأن هذه العيوب تدمر الدورية التامة للبلورة التي هي أساس لمفهوم الانتشار الحر (free propagation) لموجات الشبيكة. على سبيل المثال، للعيوب النقطي التعويضي (الذرة التعويضية) كتلة مختلفة عن كتلة الذرة المضيفة وتسبب تشتت للموجات الشبيكة عندها. وكلما زاد الفرق في الكتلة بين الذرة التعويضية والذرة المضيفة وكلما زادت كثافة العيوب يكون التشتت أكبر ويكون المسار الحر أقصر.

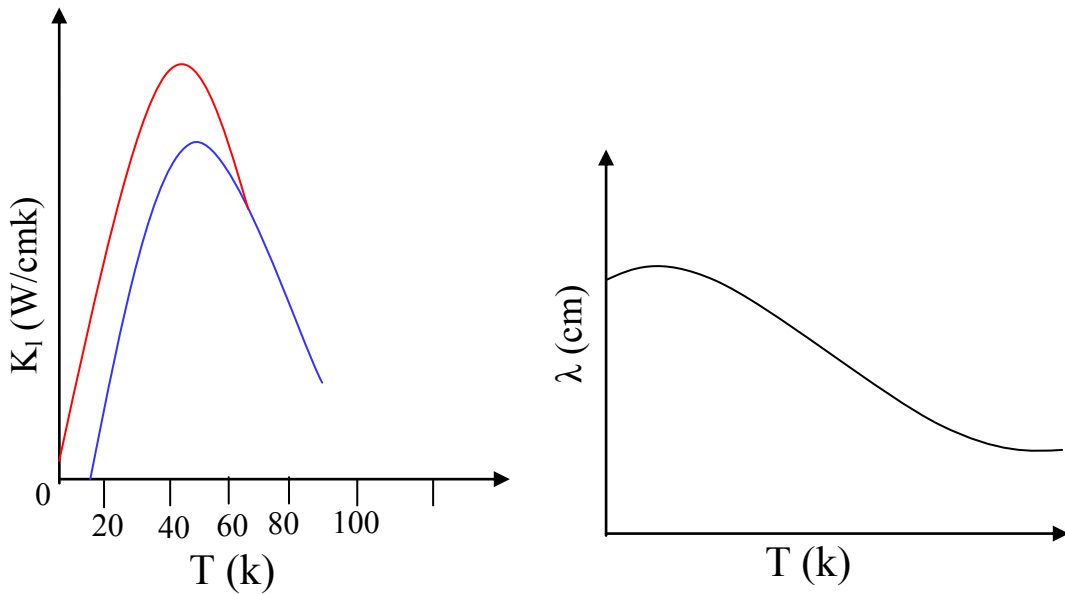
عند درجات الحرارة المنخفضة جدا (أقل من $T < 10k$) يصبح تصادم الفونون مع الفونون و تصادم الفونون مع عيوب الشبيكة غير فعال وذلك بسبب قلة عدد الفونونات، عند درجات الحرارة

المنخفضة وان هذه الفونونات المتهيجة عند هذه الدرجة المنخفضة هي الفونونات ذات امواج طويلة (الفونونات الطويلة). ان احتمالية التصادم بين هذه الامواج الطويلة و عيوب الشبكة تكون قليلة، وذلك عندما يكون لها حجم اصغر بكثير من الطول الموجي. (من المعروف من الفيزياء الموجية أن شدة تشتت الموجة بواسطة الجسم تعتمد على نسبة نصف قطر الجسم إلى الطول الموجي وكلما كانت هذه النسبة صغيرة كلما كان التشتت اضعف). لذا عند درجات الحرارة المنخفضة فان عملية التصادم الرئيسية هي التشتت مع حدود العينة الخارجية، والتي تؤدي إلى ما يسمى بالتأثيرات الحجمية (Size effect) او الهندسية وتصبح هذه العملية مؤثرة لان الطول الموجي للفونون المثار يكون كبيرا جدا بالمقارنة مع حجم العينة (النودج) ومعدل المسار الحر هنا $\lambda \approx D$ حيث D هي تقريبا تساوي قطر النموذج، و بذلك λ لا تعتمد على درجة الحرارة و يكون السلوك العام لمعدل المسار الحر مع درجة الحرارة كما في الشكل (16-5-أ). عند درجات الحرارة المنخفضة فان معدل المسار الحر للفونون يكون ثابتا ($\lambda = D$) بينما عند درجات الحرارة العالية فانها يقل كدالة $1/T$ و الجدول يبين قيم λ لمواد مختلفة لدرجتين حراريتين مختلفتين.

ان الشكل (16-5-ب) يبين تغيير التوصيلية الحرارية مع درجة الحرارة عمليا حيث نرى انه عند درجات الحرارة المنخفضة فان تغير K_l يكون معتمد تماما عن الحرارة النوعية C_v ، $K_l \approx T^3$ ، بينما نجد عند درجات الحرارة العالية فان $K_l \approx \frac{1}{T}$ ويكون التوصيلية الحرارية عند درجات الحرارة العالية تعتمد كليا على مسار الحر للفونونات وهذا الاستنتاج يتفق مع النتائج التجريبية الموضحة بالشكل (17-5).

الجدول (2-5) معدل المسار الحر للفونونات في بعض المواد الصلبة عند درجة حرارة 273 k و 20 k.

المادة	λ (cm) at 273 k	λ (cm) at 20 k $\times 10^{-3}$
SiO2	97	7.5
CaF	72	1.0
NaCl	67	2.3
Si	150	4.1
Ge	70	4.5

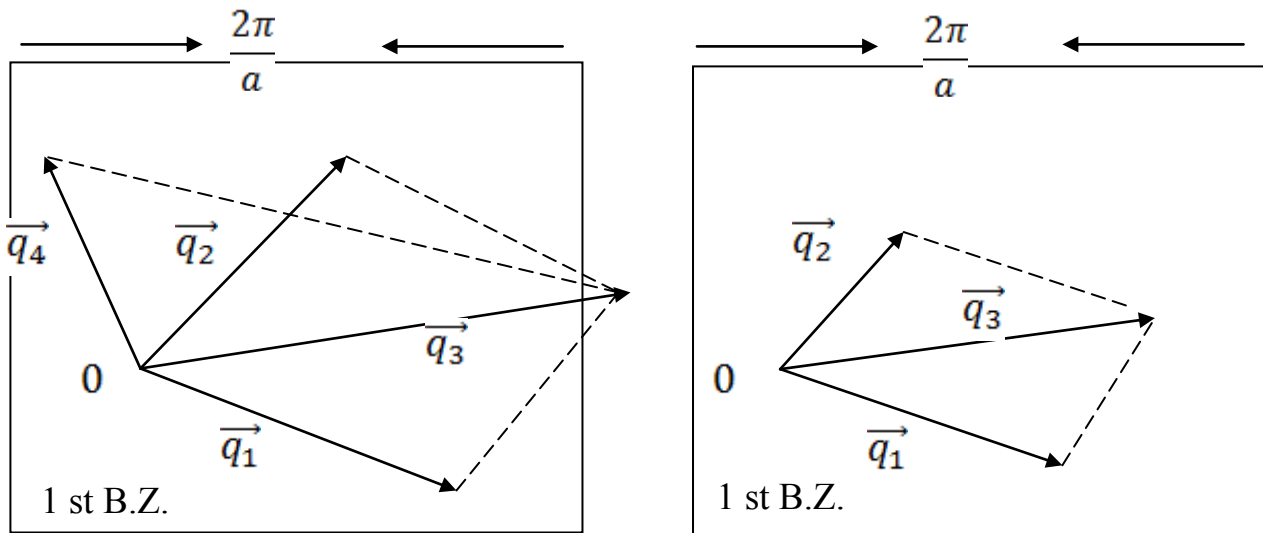


الشكل (5-16) (أ) تغير متوسط المسار الحر للفونون مع درجة الحرارة. (ب) تغير التوصيلية الحرارية على درجة الحرارة لمساحات مقطع مختلفة للقضيب.

12- العمليات الاعتيادية وعمليات امكلاب: Normal, Umklapp processes

لقد ناقشنا في البند السابق، عند درجات الحرارة العالية ان جميع الفونونات تستثار و يتناسب عددها مع مدى من درجة الحرارة العالية. نجد ان كل من معدل المسار الحر والتوصيلية الحرارية تعتمد على درجة الحرارة وان الحرارة النوعية تبقى ثابتة و لا تعتمد على درجة الحرارة. هناك نقطة مهمة ولكنها غير ملاحظة وسنوضحها فيما يلي. بفترض ان فونون له المتجه الموجي \vec{q}_1 تصادم مع فونون آخر له المتجه الموجي \vec{q}_2 وينتج عن التصادم أن فونونا ثالثا له المتجه الموجي \vec{q}_3 من مبدأ حفظ الزخم نحصل على $\vec{q}_3 = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$. و على الرغم ان كل من \vec{q}_1 و \vec{q}_2 يقعا داخل منطقة بريليون الاولى فإن \vec{q}_3 قد لا تقع ضمن هذه المنطقة. اذا بقي \vec{q}_3 ضمن منطقة بريليون الاولى فان الزخم قبل وبعد التصادم يبقى متساويا (محفوظا) وهذه العملية لا تؤثر على المقاومة الحرارية، وبصورة عامة لا تؤثر على تدفق الفونونات وهذه تعرف بالعمليات الاعتيادية الشكل (5-17) (يمكن تفسير هذه العملية على النحو التالي. نعلم أن المقاومة الحرارية عبارة عن مقلوب التوصيل الحراري، وما نذكره هنا هو أن العملية الطبيعية تحفظ كمية التحرك وبالتالي لا تشارك المقاومة، بمعنى إذا كانت العملية الطبيعية هي العملية الوحيدة التي تحدث فإن المقاومة ستكون صفرا ويكون التوصيل مالا نهاية. وهكذا فإن المقاومة تكون ناتجة عن عمليات التصادم الأخرى). و على نقيض ذلك اذا كان المتجهان \vec{q}_1 و \vec{q}_2 كبيرين (وهذا يحدث عند درجات الحرارة العالية) فإن \vec{q}_3 تتعدى حدود منطقة بريليون الاولى وكما في الشكل (5-17) ولكي تبقى \vec{q}_3 ضمن منطقة

بريليون الأولى سيدخل عامل جديد آخر وهو متجه الشبكة المقلوبة $\vec{G} = \frac{2\pi}{a} \vec{i}$ وحيث أن هذا المتجه ليس له معنى فيزيائي فإننا نحوله إلى متجه مكافئ \vec{q}_4 يقع في منطقة بريليون الأولى، حيث $\vec{q}_4 = \vec{q}_3 + \vec{G}$ ، و يكون اتجاه متجه الفونون الفعال \vec{q}_4 الناتج عن التصادم ينتقل باتجاه غالبا ما يكون معاكسا لاتجاه كل من الفونونات الأصلية \vec{q}_1 و \vec{q}_2 ان هذه العملية تؤثر في تغير زخم الفونونات (ينتقل الفرق في كمية التحرك إلى مركز كتلة الشبكة) وكذلك هي المسؤولة عن تغيير معدل المسار الحر للفونون ثم التوصيلية الحرارية K_l . مما سبق يتضح أن عملية أمكلاب يمكن أن تكون فعالة فقط عند درجة الحرارة العالية، حيث يكون الكثير من الفونونات القريبة من حدود منطقة بريليون ماثارة.



الشكل (5-17) عمليات اعتيادية وعمليات أمكلاب.