

## الباب العاشر

### الخواص الحرارية للجوامد

### Thermal properties of solids

ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق يكون مصحوبا بتذبذب ذرات المادة الصلبة حول مواضع استقرارها، ونظرا للارتباط القوى بين هذه الذرات فإن الاهتزازات الناشئة تكون عبارة عن اهتزازات مركبة يصعب دراستها بدقة. لذلك فإنه للسهولة يمكن الأخذ في الاعتبار حركة الذرات كاملة بدلا من دراسة الاهتزازات ذاتها. ويجيء هذا التبسيط بناءً على أن الروابط بين الذرات تستطيع نقل هذه الاهتزازات بسرعة من ذرة لأخرى داخل البلورة مسببة إزاحات صغيرة للذرات عن مواضع استقرارها، هذه الإزاحات لا تتعدى مدى مرونة الشبكية. وتتوقف سعة هذه الحركة على درجة الحرارة، وقد تصل قيمتها إلى ١٠٪ من المسافة بين الذرات المتجاورة عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة. وبذلك فإن الحركة الكلية للجسيمات يمكن اعتبارها على أنها موجة مرنة محتوية على كل جسيمات البلورة، مثل هذه الحركة تسمى المنوال أو النمط النظامي للشبكية normal mode of lattice. وعدد هذه الحركات يتطابق مع عدد درجات الطلاقة، فإذا كان عدد جسيمات البلورة مساويا N جسيما، فإن عدد الحركات يساوي 3N.

### الاهتزازات في الوسط المرن

تعطى معادلة الموجة المرنة elastic wave التي تنتشر طوليا في وسط متجانس بالعلاقة الآتية:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\rho}{Y} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (10-1)$$

حيث  $\rho$ ،  $Y$  هما كثافة ومعامل ينج للوسط على الترتيب، وتعطى الإزاحة  $u$  - بواسطة حل المعادلة التفاضلية (١٠-١) - كالآتي:

$$u(x, t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} \quad (10 - 2)$$

حيث يرتبط العدد الموجي  $k$  بالطول الموجي  $\lambda$  من خلال العلاقة  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ، وتسمى الزاوية  $(\omega t - kx)$  بزاوية الطور. ويكون للحركة الاهتزازية المعطاة بالعلاقتين

السابقتين سرعة زاوية  $\omega$  تعطى -- بتفاضل العلاقة (10-2) مرتين بالنسبة لـ  $X$  ومرتين بالنسبة لـ  $t$  والتعويض في (10-1) - بالصورة الآتية:

$$\omega = k \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (10 - 3)$$

وبما أن الموجة تعرف بأنها «تحرك حالة بطور ثابت» أى أن:

$$(\omega t - kX) = \text{const}$$

$$i. e \frac{d}{dt} (\omega t - kX) = 0$$

وتكون السرعة المرحلية (سرعة الطور phase velocity) هي:

$$v_p = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

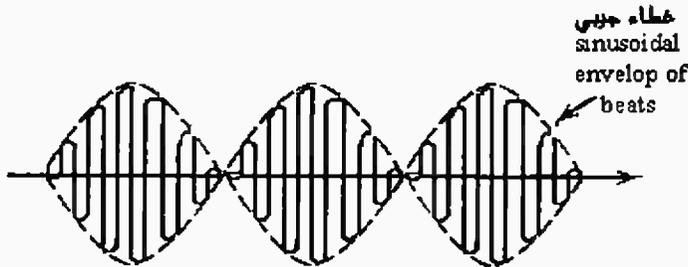
لذا، فإن المعادلة (10-1) يمكن إعادة كتابتها بالصورة الآتية:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v_p^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (10 - 4)$$

وعندما تتوافق عدة موجات تنتشر في الفراغ على هيئة مجموعة بغطاء جيبي يسمى غطاء النبضات Sinusoidal envelop of beats (شكل 10-1) يتحرك بسرعة تسمى سرعة المجموعة  $v_g$  (group velocity) تعطى من العلاقة الآتية:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (10-5)$$

وطوله الموجى  $(\lambda' = \frac{2\pi}{dk})$  أكبر من الطول الموجى لأى موجة فى المجموعة  $(\lambda = \frac{2\pi}{k})$ .

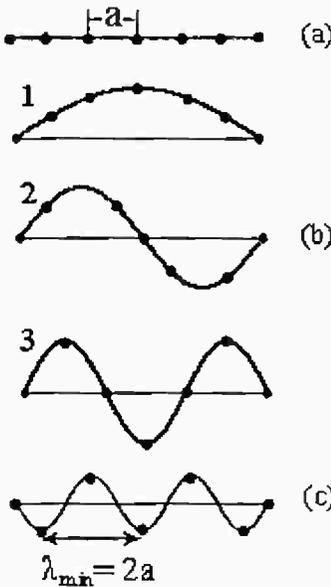


شكل (10-1): الغطاء الجيبي لمجموعة من الموجات المتوافقة

وسرعة المجموعة تمثل فيزيائيا سرعة انتقال الطاقة في الوسط بواسطة هذه الموجات. وجددير بالذكر، أنه في الوسط المرن المستمر تكون سرعة المجموعة مساوية لسرعة الطور وذلك لأن  $\frac{\omega}{k} = \frac{d\omega}{dk}$  بسبب التناسب الطردى بين  $\omega$ ،  $k$ . كذلك، بما أنه في حالة الموجات الموقوفة  $v_g = 0$ ، فإنه لا يحدث مرور (انتقال) للطاقة بواسطة هذه الموجات.

### أنماط الاهتزازات الذرية Atomic vibration modes

باعتبار سلسلة من ذرات الشبكية البلورية (في بعد واحد) للمادة الصلبة (شكل a. 10-2)، حيث تبعد ذراتها المتجاورة بالمسافة  $a$  (ثابت الشبكية)، وبفرض أن هذه السلسلة بدأت تهتز نتيجة لزيادة درجة حرارتها عموديا على اتجاه رص الذرات بين طرفي النهايتين الثابنتين، فإن أشكال الاهتزازات التي يمكن الحصول عليها تكون كما في شكل (b&c. 10-2). الاهتزازة الممثلة بموجة موقوفة ذات عقدتين عند الطرفين (منحنى 1 شكل b. 10-2) تسمى الاهتزازة الأساسية fundamental mode ويكون طولها الموجى أقصى ما يمكن وتردد لها قيمة صغرى  $\omega_{min}$ . وتكون الاهتزازة الثانية (منحنى 2) second mode — ممثلة بالموجة الموقوفة ذات العقدة الإضافية في المنتصف. والثالثة third mode ممثلة بالموجة الموقوفة ذات العقدتين الإضافيتين اللتين تقسمان الوتر الى ثلاثة أجزاء متساوية (منحنى 3) ... وهكذا.



شكل (10-2): أنماط الاهتزازات الذرية لسلسلة من الذرات

أقل طول موجى  $\lambda_{min}$  نحصل عليه هو طول الموجة الموقوفة التى بها بطن عند موضع كل ذرة حيث:

$$\lambda_{min} = 2a \quad (10-6)$$

ويكون تردد هذه الموجة أقصى ما يمكن ويعطى من العلاقة الآتية:

$$\omega_{max} = 2\pi \frac{v}{\lambda_{min}} = \frac{\pi v}{a} \quad (10 - 7)$$

حيث  $v$  هى سرعة الموجة خلال مادة السلسلة الذرية (تساوى سرعة الصوت فى المادة). هذا التردد الأقصى فى المادة الصلبة يمكن حسابه من العلاقة السابقة (فى حالة النحاس مثلا، حيث  $a = 3.6 \times 10^{-10} \text{ m}$ ،  $v = 3350 \text{ m/s}$ )، كالتالى:

$$\omega_{max} = \frac{3.14 \times 3350}{3.6 \times 10^{-10}} \simeq 3 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

كل من هذه الاهتزازات الذرية تنتشر فى الوسط على هيئة موجات مرنة حاملة معها بعضا من الطاقة. وأقل كم طاقى يمكن امتصاصه أو انبعائه بواسطة الشبكية فى الاهتزازات الحرارية يسمى فونونا (phonon). وقياسا على حالة الفراغ داخل الجسم الأسود الذى يكون ممتلئا بالإشعاع فى حالة الاتزان الحرارى ويعامل طبقا للنظرية الكمية معاملة الغاز المكون من كمات ضوئية (light quanta) أو فوتونات (photons) لكل منها طاقة  $\hbar\omega$  وكمية تحرك  $\frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h}{\lambda}$ ، حيث  $c$  هى سرعة الضوء،  $\lambda$  هى المتجه الموجى، فإن مجال الموجات المرنة فى البلورة يمكن معاملته على أنه غاز مكون من كمات من الأنماط الاهتزازية للشبكية أو الفونونات لكل منها طاقة  $\hbar\omega$  وكمية تحرر  $p_{ph} = \frac{\hbar\omega}{v} = \frac{h}{\lambda}$ ، حيث  $v$  هى سرعة الصوت،  $\lambda$  الطول الموجى للموجة المرنة وتعامل البلورة كصندوق ملىء بالفونونات.

هذه الفونونات تتصادم مع حوامل الشحنة المتحركة (الإلكترونات) وتسبب تشتتها، مما يؤدي إلى تغيير حركتها وبالتالي تغيير الخصائص الديناميكية فى المادة مثل التوصيل الكهربى، التأثيرات الكهروحرارية، الخواص الحرارية كالتوصيل والتمدد الحرارين،..... إلخ، كما تكمن الطاقة الحرارية للجسم الصلب بشكل أساسى فى الطاقة الاهتزازية لعقد الشبكية. لذا، فإننا سنحاول هنا تقديم دراسة أكثر عمقا للتأثيرات الحرارية فى الجوامد من خلال دراسة كل من:

#### ١. اهتزازات الشبكية Lattice vibration

٢. السعة الحرارية Heat capacity

٣. التمدد الحرارى Thermal expansion

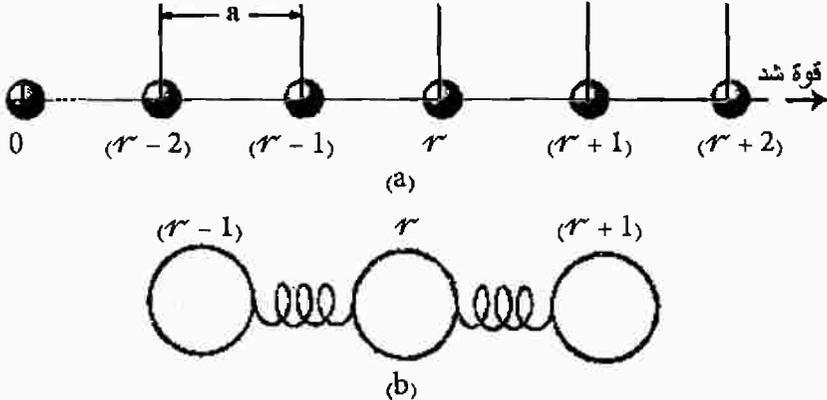
٤. الموصلية الحرارية Thermal conductivity

## اهتزازات الشبكية Lattice vibrations

أنماط اهتزازات الشبكية أحادية الذرة

### Vibrational modes of monatomic lattice

نفرض وجود شبكية خطية مكونة من سلسلة من الذرات كتلة كل منها  $m$ ، وأن إحدى نقاط الشبكية  $O$  مركز لإحداثياتها (شكل 10-3. a)، فإذا انتشرت موجة ميكانيكية مرنة طوليا خلال الشبكية فإنها تحدث تأثيرا عليها كما لو كانت واقعة تحت تأثير قوة شد من أحد طرفيها ومثبتة من الطرف الآخر. ونتيجة لذلك، تحدث استطالة فى اتجاه قوة الشد وتزاح الذرات بعيدا عن مواضع استقرارها، وفى نفس الوقت تنشأ قوة رادة تحاول رد الذرات فى الاتجاه المضاد. فإذا تصورنا أن كل ذرة من ذرات السلسلة (كوسط مرن) مربوطة بزنبركين مع جارتيها اليمنى واليسرى (شكل 10-3. b)، وأن الموجة المرنة الناشئة بسبب الاهتزازات الذرية تسبب شدا فى اتجاه اليمين، فإن الرابطة بين الذرتين  $r$ ،  $r+1$  تستطيل محاولة تحريك الذرة  $r$  فى اتجاه قوة الشد، عند ذلك تحاول الرابطة بين الذرتين  $r$ ،  $r-1$  انقاص هذه الاستطالة. وكننتيجة لهذين التأثيرين (مع إهمال تأثير الذرات البعيدة) تتزن الذرة  $r$  عند موضع مزاح بمقدار  $U_r$  عن موضع استقرارها الأصلي.



شكل: (10-3) شبكية خطية من الذرات المتشابهة (a)، والرابطة المرنة بين ذراتها المتجاورة (b)

وتكون القوة المؤثرة (المحصلة) على الذرة ( $r$ ) والمسببة لإزاحتها بالمقدار  $U_r$  طبقا لقانون نيوتن هي:

$$F_r = m \frac{d^2 u_r}{dt^2} = m \frac{d^2}{dt^2} A e^{i(kx - \omega t)}$$

حيث تعطى الإزاحة  $U_r$  بالعلاقة الآتية:

$$U_r = A e^{i(kx - \omega t)} = A e^{i(kra - \omega t)} \quad (10-8)$$

وأخذت  $X = ra$  بدلالة المسافات الذرية، وتصبح القوة  $F_r$  كما يلي:

$$\begin{aligned} F_r &= m \frac{d}{dt} \left[ \frac{d}{dt} (A e^{i(kra - \omega t)}) \right] \\ &= -m\omega^2 U_r \end{aligned} \quad (10-9)$$

وطبقا لقانون هوك، فإن القوة المؤثرة تتناسب مع الإزاحة.

$$\begin{aligned} \text{i.e.} \quad F_r &= \beta [(U_{r+1} - U_r) - (U_r - U_{r-1})] \\ &= \beta (U_{r+1} + U_{r-1} - 2U_r) \end{aligned} \quad (10-10)$$

حيث  $\beta$  هي ثابت القوة. وبمقارنة العلاقتين (10-9)، (10-10) نجد أن:

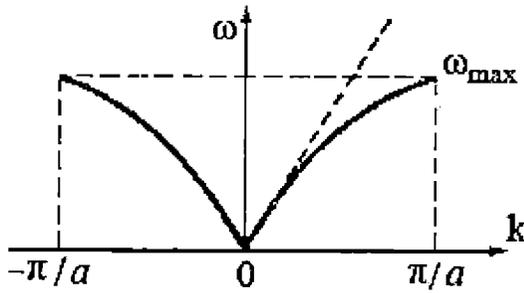
$$\begin{aligned} -m\omega^2 U_r &= \beta (U_{r+1} + U_{r-1} - 2U_r) \\ \text{i.e.} \quad \omega^2 &= \frac{\beta}{m} \left( 2 - \frac{u_{r+1}}{u_r} - \frac{u_{r-1}}{u_r} \right) \end{aligned} \quad (10-11)$$

وباستخدام العلاقة (10-8) فإن العلاقة (10-11) تصبح كالآتي:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= (2 - e^{ika} - e^{-ika}) \\ &= \frac{4\beta}{m} \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{i.e.} \quad \omega = \pm 2 \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left( \frac{ka}{2} \right) \quad (10-12)$$

وتسمى العلاقة السابقة  $\omega(k)$  بعلاقة التشتت (Dispersion relation) للموجات الطولية المسموحة لشبكية أحادية مع الأخذ في الاعتبار تأثير أقرب الذرات المجاورة nearest neighbours فقط. وتفيد الاشارات أن الموجبة والسالبة أن الموجات تنتشر يمينا ويسارا، حيث يتضح ذلك من وجود فرعين للدالة  $\omega(k)$  أحدهما في الجهة الموجبة للعدد  $k$  والآخر في الجهة السالبة كما هو مبين في شكل (10-4).



شكل (10-4): علاقة التشتت للموجات الطولية المسموحة لشبكية أحادية الذرة

مما سبق يمكننا استنتاج ما يلي:

(أ) تحديد قيمة أقصى تردد:

يلاحظ أن هناك قيمة قصوى لتردد الموجات التي يمكن أن تنتشر خلال هذه الشبكية وذلك لأن المقدار  $\sin\left(\frac{ka}{2}\right)$  له قيمة قصوى تساوى الواحد الصحيح عندما  $k = k_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$  أى عند حدود منطقة بريليون الأولى (شكل 10-4)، وبالتعويض في العلاقة (10-1) نجد أن:

$$\omega_{max} = \left(\frac{4\beta}{m}\right)^{1/2} \quad (10 - 13)$$

حيث يكون الطول الموجى أقل ما يمكن ويعطى كالتالى:

$$\lambda_{min} = \frac{2\pi}{k_{max}} = \frac{2\pi}{\pi/a} = 2a$$

وهي نفس النتيجة المعطاة سابقا بالعلاقة رقم (10-6)، والتي تؤكد مجددا أن الموجات ذات الأطوال الموجية  $\lambda < 2a$  لا تستطيع الانتشار فى هذه الشبكية. وكما أسلفنا، فإن القيمة القصوى  $\omega_{max}$  لتردد الموجة (أى أقصى تردد يمكن للذرات أن تهتز به نتيجة لإثارة الموجة للشبكية) هي  $3 \times 10^{13}$  هرتز. هذا التردد يقع فى منطقة الأشعة تحت الحمراء. ولما كانت الموجات المرنة هي موجات ميكانيكية وليست كهرومغناطيسية، فإنه من الصعب إثارة الشبكية كي تهتز بمثل هذه الترددات العالية، وأعلى تردد للمهتز الميكانيكى أمكن الحصول عليه كان بواسطة بللورات الكوارتز ويساوى  $10^9$  هرتز.

(ب) منطقة بريليون الأولى تحتوى كل فونونات البلورة:

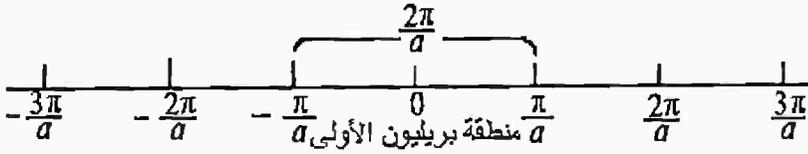
سنحاول الآن تحديد قيم المتجه الموجى  $k$  التى يكون لها معنى فيزيائى عند انتشار الموجات خلال شبكية أحادية، لذلك دعنا نوجد فرق الطور بين اهتزازتى أى ذرتين متجاورتين ( $r+1$ ,  $r$ ) مثلا) كالتالى:

$$\frac{u_{r+1}}{u_r} = \frac{\mathcal{A} e^{i[k(r+1)a - \omega t]}}{\mathcal{A} e^{i(ka - \omega t)}} = e^{ika} \quad (10 - 14)$$

حيث  $-ka$  - فرق الطور بين اهتزازتي الذرتين المذكورتين.  
 نعلم أن أقصى قيمة للدالة  $e^{ika}$  هي الواحد الصحيح، والتي يمكن الحصول عليها عندما يكون فرق الطور  $ka$  مساويا  $\pm\pi$ ، أي عند القيم القصوى للمتجه الموجى  $k_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$ ، وهذا يعنى أن القيم المختلفة للمتجه الموجى تقع كلها فى المدى:

$$-\pi/a \leq k \leq \pi/a \quad (10 - 15)$$

أى تقع فى مدى اتساعه  $\left(\frac{2\pi}{a}\right)$  أنظر شكل (10-5)، ويُعرف هذا المدى بمنطقة بريليون الأولى.



شكل (10-5): القيم المختلفة للمتجه الموجى تقع كلها فى مدى منطقة بريليون الأولى

كما يلاحظ أيضا أنه يمكن الحصول على أقصى قيمة للدالة  $e^{ika}$  عندما:

$$k = \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}, \dots, \pm \frac{n\pi}{a}$$

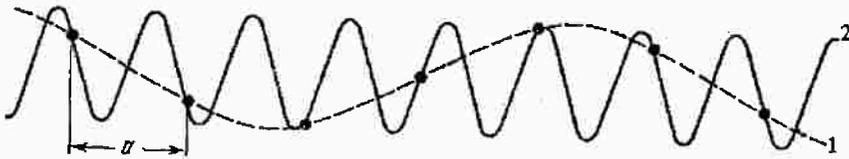
حيث  $n$  عدد صحيح، ويكون اتساع المدى الذى تنحصر فيه القيم المختلفة للمتجه الموجى هى على الترتيب:

$$\frac{4\pi}{a}, \frac{6\pi}{a}, \dots, \frac{2n\pi}{a}$$

ولما كانت كل القيم المختلفة للمتجه  $k$  تنحصر بالفعل فى منطقة بريليون الأولى  $\left(\pm \frac{\pi}{a}\right)$ ، فإن القيم المختلفة للمتجه الموجى الواقعة خارج هذا المدى تعتبر تكرارا لقيم أخرى واقعة داخل المدى وتعطى نفس المعلومات. فمثلا: الموجتان 1، 2 المبينتان فى شكل (10-6) تكرران نفس المعلومات عن الحركة الاهتزازية للذرات على الرغم أن إحداها  $\lambda \gg 2a$  تقع داخل منطقة بريليون الأولى، والثانية تقع خارجها.  
 وعموما فإنه «لكل متجه موجى واقع خارج منطقة بريليون الأولى يوجد متجه آخر يرتبط معه بالعلاقة ويقع فى المدى ويقدم نفس المعلومات عن الاهتزازات الذرية».

$$i.e \quad e^{ik'a} = e^{i(k \pm \frac{2\pi n}{a})a} = e^{ika} \quad (10-16)$$

أى أن دالة فرق الطور  $e^{i2\pi a}$  هي نفسها ( تكرر ) الدالة  $e^{i2\pi a}$ ، مما يؤكد أن كل الاهتزازات البلورية تكون ممثلة في منطقة بريليون الأولى.  
ويجدر أن ننوه للفرق بين الوسط المرن المستمر والتركييب البلورى، ففي حالة التركييب البلورى بينا أن أقصى قيمة للمتجه الموجى هي  $k_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$ ، وفى حالة الوسط المستمر فإن  $a \rightarrow 0$  وبالتالي فإن  $k_{max} \rightarrow \infty$ ، ولذلك لا توجد قيم قصوى لمتجه الموجة المنتشرة خلال الوسط المرن المستمر.



شكل : (10-6) الموجتان 1، 2 تعطيان نفس المعلومات عن الحركة الاهتزازية للذرات.

(ج) الموجات المرنة ( الاهتزازات الذرية ) هي عبارة عن موجات موقوفة :  
عند حدود منطقة بريليون تكون للمتجه الموجى قيمة عظمى.  $k_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$  كما بينا من قبل، وبالتالي فإن الإزاحة  $u_r$  بالقرب من حدود هذه المنطقة يمكن التعبير عنها بالصورة الآتية :

$$u_r = A e^{i(k_{max} r a - \omega t)} = A e^{i(\pm \pi r - \omega t)} \\ = (-1)^r A e^{-i\omega t} \quad (10-17)$$

وهذا يعنى أن كل ذرتين متجاورتين تتحركان فى اتجاهين متضادين، إحداهما تكون متجهة ناحية حد منطقة بريليون والأخرى مرتدة عنه. وهذه إحدى خصائص الموجة الموقوفة، وبالتالي فإن العلاقة (10-17) تمثل معادلة الإزاحة فى حالة الموجات الموقوفة، حيث تعتمد الإشارة على ما إذا كانت  $r$  عددا صحيحا فرديا أم زوجيا. وهذا حقيقى أيضا فى حالة إلكترونيات التوصيل عند حدود مناطق بريليون. وفى الواقع، فإن الموجة المتقدمة لا تستطيع الانتشار فى الشبكية بسبب انعكاسها على المستويات البلورية (مستويات براج) وارتدادها مكونة الموجة الموقوفة وذلك عندما يتحقق شرط براج  $(2d \sin \theta = n\lambda)$ . ولما كانت حدود منطقة بريليون تمثل مستويات براج، حيث باستخدام القيم:

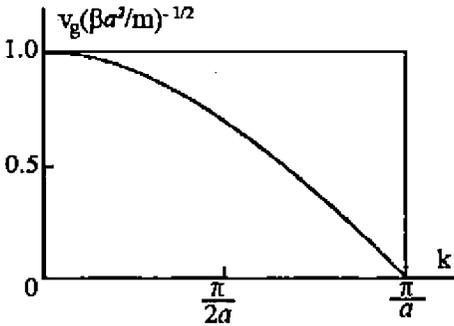
$$n = 1, d = a, \lambda = \frac{2\pi}{k_{max}} = 2a \text{ \& } \theta = 90^\circ$$

يتحقق شرط براج وترتد الموجات المرنة على حدود منطقة بريليون مكونة الموجات الموقوفة. أخذت  $n = 1$  هنا لأن سعة الاهتزازة ليس لها معنى فيزيائي إلا بالقرب من مواضع الذرات، أما في حالة استخدام موجات أشعة  $x$  (مثلا) فإنه يمكن أن تأخذ  $n$  قيما صحيحة أخرى (خلاف  $n = 1$ ) وذلك لأن سعة الموجة لها معنى فيزيائي ليس فقط عند العقد الذرية ولكن أيضا في الفراغ بين هذه العقد. ومن ناحية أخرى، تعطى سرعة المجموعة بالعلاقة الآتية:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \pm \left( \frac{\beta a^2}{m} \right)^{1/2} \cos \left( \frac{ka}{2} \right) \quad (10-18)$$

وبالتعويض عن  $k$  بقيمتيها القصوتين، فإنه عند حدود منطقة بريليون تكون  $v_g = 0$ ، وهذه خاصية أخرى للموجات الموقوفة، إذ لا يمكن للموجة المتقدمة أن ترتد مغيرة اتجاهها إلا إذا مرت سرعتها بالقيمة الصفرية.

شكل (10-7) يعطى العلاقة بين  $v_g \left( \frac{\beta a^2}{m} \right)^{-1/2}$  والمتجه الموجى  $k$ ، حيث يبين أن السرعة  $v_g$  لها قيمة قصوى في منتصف منطقة بريليون (عندما  $k = 0$ ) وتقل مع زيادة قيمة  $|K|$  وتصل للصفر عند حدود المنطقة. بالرجوع لمنحنى التشتت شكل (10-4)، نلاحظ أن مماس المنحنى بالقرب من حدود منطقة بريليون يوازي محور  $k$ ، أى أن  $v_g = \frac{d\omega}{dk} = 0$  وهو



شكل (10-7) : تغير السرعة مع المتجه الموجى.

ما سبق استنتاجه. كذلك، نلاحظ أن  $\omega \propto k$  بالقرب من منتصف المنطقة، وهذا يعنى أن الميل يساوى  $\frac{d\omega}{dk}$  أى أن السرعة الطورية  $(v_p = \frac{\omega}{k})$  وسرعة المجموعة  $(v_g = \frac{d\omega}{dk})$  متساويتان بالقرب من منتصف المنطقة. ولقد وجد عمليا أن هذه السرعة تساوى سرعة الصوت فى المادة.

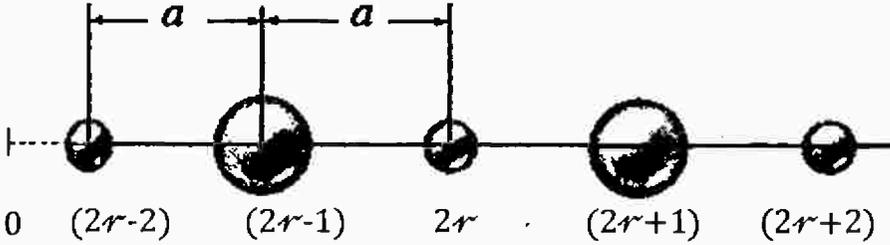
## أنماط اهتزازات الشبكية ثنائية الذرة

### Vibrational modes of diatomic lattice

نفترض شبكية خطية ثنائية الذرة تتتابع فيها الذرات الخفيفة  $m$  والأثقل  $M$  من مركز ثابت للإحداثيات  $O$ ، وبفرض أن المسافة الذرية ( $a$ ) بين أى ذرتين متجاورتين (تساوى نصف المسافة بين الذرتين المتشابهتين)، وأن الذرات الخفيفة ذات الكتل  $m$  تشغل المواضع الزوجية ( $2r$  &  $2r + 2 \dots$ ) والذرات  $M$  تشغل المواضع الفردية ( $2r-1$  &  $2r+2 \dots$ ) كما في شكل (8-10). فإذا أثرت على السلسلة هزة طولية فإن إزاحتي الذرات  $M$ ،  $m$  يكون لهما سعتان مختلفتان  $\xi$ ،  $\zeta$  على الترتيب.

$$i.e \quad u_{2r} = \zeta e^{i[(2r)ka - \omega t]}$$

$$u_{2r+1} = \xi e^{i[(2r+1)ka - \omega t]} \quad (10 - 19)$$



شكل: (8-10) شبكية خطية ثنائية الذرة

وبإجراء التفاضل مرتين بالنسبة للزمن للإزاحتين السابقتين نحصل على القوتين المؤثرتين على الذرتين  $2r$ ،  $2r+1$  بدلالة إزاحتهما، حيث:

$$F_{2r} = m \frac{d^2 u_{2r}}{dt^2} = -m\omega^2 u_{2r}$$

$$F_{2r+1} = M \frac{d^2 u_{2r+1}}{dt^2} = -M\omega^2 u_{2r+1}$$

وباعتبار تأثير أقرب الجيران فقط، فإن كل من هاتين القوتين تتساوى مع القوة الرادة الخاصة بها:

$$i.e \quad \beta(u_{2r+1} + u_{2r-1} - 2u_{2r}) = -m\omega^2 u_{2r}$$

$$\beta(u_{2r+1} + u_{2r} - 2u_{2r+1}) = -m\omega^2 u_{2r+1}$$

وبالتعويض في هاتين العلاقتين بقيم الإزاحات من العلاقة (١٠-١٩) نحصل على:

$$\beta \xi \{ e^{i[(2r+1)ka - \omega t]} + e^{i[(2r-1)ka - \omega t]} \} - 2\zeta \beta e^{i(2r)ka - \omega t} = -m\omega^2 \zeta e^{i(2r)ka - \omega t}$$

$$\beta \zeta \{ e^{i[(2r+2)ka - \omega t]} + e^{i(2kra - \omega t)} \} - 2\xi \beta e^{i[(2r+1)ka - \omega t]} = -M\omega^2 \xi e^{i[(2r+1)ka - \omega t]}$$

وبقسمة طرفي المعادلة الأولى على  $e^{i(2kra - \omega t)}$  والثانية على  $e^{i[(2r+1)ka - \omega t]}$

وباستخدام أن  $e^{ika} + e^{-ika} = 2\cos ka$  وبترتيب الحدود نحصل على:

$$(m\omega^2 - 2\beta)\zeta + (2\beta \cos ka)\xi = 0$$

$$(2\beta \cos ka)\zeta + (M\omega^2 - 2\beta)\xi = 0 \quad (10-20)$$

ولكي يكون لهاتين المعادلتين حل يختلف عن الصفر يجب أن يكون محدد معاملات

المتغيرين  $\zeta$ ،  $\xi$  مساويا للصفر.

$$i.e \quad \begin{vmatrix} m\omega^2 - 2\beta & 2\beta \cos ka \\ 2\beta \cos ka & M\omega^2 - 2\beta \end{vmatrix} = 0$$

وبفك المحدد نحصل على:

$$mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + [4\beta^2 - (2\beta \cos ka)^2] = 0$$

وباستخدام قانون حل معادلات الدرجة الثانية في  $(\omega^2)^2$  فإن:

$$\omega^2 = \frac{2\beta(m+M) \pm \{ [2\beta(m+M)]^2 - 16Mm\beta^2(1 - \cos^2 ka) \}^{1/2}}{2Mm}$$

$$= \beta \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm \beta \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4\sin^2 ka}{Mm} \right]^{1/2}$$

وهذه العلاقة يمكن كتابتها بالصورة التالية:

$$\omega^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM \sin^2 ka}{(m+M)^2}} \right] \quad (10-21)$$

تسمى العلاقة (10-21) بعلاقة التشتت (dispersion relation) وتعطى بيانيا كما

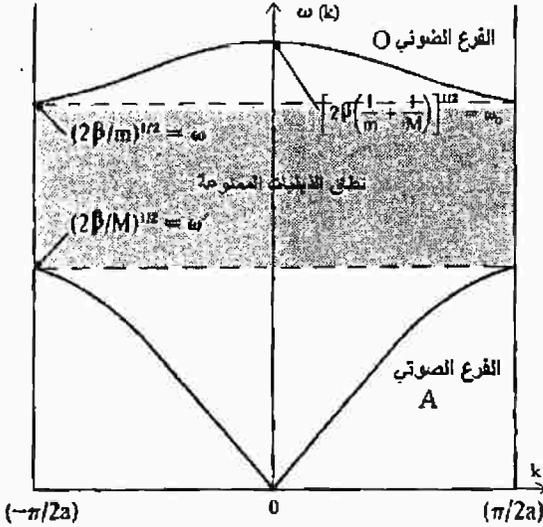
في الشكل (10-9).

عندما تكون قيم صغيرة جدا:

(١) إذا أخذنا الإشارة الموجبة في العلاقة (10-21)، وحيث أن بسط المقدار تحت

الجذر صغير بالنسبة للمقام، فإنه يمكن إهمال هذا المقدار بالنسبة للواحد، وبذلك نحصل على:

$$\omega_0^2 = 2\beta \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \quad (10-22)$$



شكل : (10-9) علاقة التشتت للشبكية ثنائية الذرة مكونة من فرعين للقيم المسموحة للذبذبات تفصلهما منطقة محرمة.

(٢) عند أخذ الإشارة السالبة وباعتبار أن  $\sin ka \approx ka$  ثم باستخدام نظرية ذات الحدين لفك المقدار  $\left(1 - \frac{4mMk^2a^2}{(m+M)^2}\right)^{1/2}$  مع إهمال الحدود التي تلي الحد الثاني نحصل على:

$$\begin{aligned} \omega_0'^2 &= \beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2mMk^2a^2}{(m+M)^2} \right) \right] \\ &= \beta \frac{m+M}{mM} \left[ \frac{2mMk^2a^2}{(m+M)^2} \right] = \left( \frac{2\beta}{m+M} k^2 a^2 \right) \rightarrow 0 \quad (10-22)' \end{aligned}$$

عندما  $k \rightarrow 0$ .

وقيمنا التردد الموضحان بالعلاقتين (10-22) و (10-22)' نحصل عليهما بالقرب من  $k = 0$ .

عندما تكون قيم  $k$  قصوى ( $k = k_{\max} = \pi/2a$ ):

بوضع قيمة الجيب مساوية للواحد الصحيح في العلاقة (10-21) نحصل على:

$$\begin{aligned}
\omega^2 &= \beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM}{(m+M)^2}} \right] \\
&= \beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{\frac{m^2+M^2+2mM-4mM}{(m+M)^2}} \right] \\
&= \beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 \pm \sqrt{\frac{(M-m)^2}{(m+M)^2}} \right] \\
&= \beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 \pm \frac{M-m}{M+m} \right] \quad (10 - 23)
\end{aligned}$$

بأخذ الإشارة الموجبة نحصل على القيمة الكبرى للتردد عند حدود منطقة بريليون، وهي:

$$\omega = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} \quad (10 - 24)$$

وبأخذ الإشارة السالبة نحصل على القيمة الصغرى للتردد وهي:

$$\omega' = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} \quad (10 - 24)'$$

مما سبق يمكن أن نستنتج ما يلي:

١- فى حالة التركيب البلورى الخطى الذى تحتوى كل خلية ابتدائية فيه على ذرتين تكون العلاقة  $\omega(k)$  مكونة من فرعين، فى حين تكون مكونة من فرع واحد فى حالة التركيب البلورى الخطى أحادى الذرة. هذا يدل على أن نوع وشكل العلاقة  $\omega(k)$  يتحدد أساسا بنوع التركيب البلورى.

٢- الشكل البيانى للعلاقة  $\omega(k)$  يذكرنا بالعلاقة  $E(k)$  للإلكترونات فى البلورة، حيث تكون قيم المتجه الموجى  $k$  محددة بمنطقة بريليون الأولى، وذلك بسبب التركيب الدورى (تكرارية التركيب) للشبكة البلورية. ويكون هناك فرعان للقيم المسموحة للذبذبات تفصلهما منطقة محرمة، ويتحدد اتساع هذه المنطقة (نطاق الذبذبات الممنوعة) بالنسبة  $\frac{M}{m}$ ، حيث تعبر عن النسبة بين أقل تردد لفرع الذبذبات «O» وأعلى تردد لفرع الذبذبات A.

$$i. e \quad \frac{\omega^2}{\omega'^2} = \frac{M}{m}$$

٣- للفرعين O ، A يكون مماس المنحنى  $\omega(k)$  عند حدود منطقة بريليون  $(k=k_{max})$  موازيا لمحور k ، أى أن سرعة المجموعة  $\frac{d\omega}{dk}$  (ميل المماس) تساوى صفرا ، وهذا يؤكد أن الموجات المنتشرة هى موجات موقوفة. أما بالقرب من  $k=0$  فإن الفرع A يكون عبارة عن خط مستقيم ميله  $\frac{\omega}{k}$  يساوى قيمة ثابتة مساوية لسرعة الصوت ، ولهذا سمي بالفرع الصوتى (Acoustical branch).

٤- نعلم أنه فى الأوساط المتجانسة والمتشابهة فى الاتجاهات الثلاثة (isotropic media) يمكن أن ينتشر نوعان من الموجات هما : موجات طولية (Longitudinal) وموجات عرضية (Transverse). وعندما تنتشر موجة طولية فى الوسط فإن حركة أجزائه تكون فى طور واحد ، بينما لا تكون فى نفس الطور إذا كانت الموجة المنتشرة عرضية. ولتحديد نوع الموجة (الاهتزازة) للفرعين A ، O نوجد النسبة بين سعتهى الحركة  $\zeta$  ،  $\xi$  للذرتين m ، M من إحدى العلاقتين (10-20) كالتى :

$$\frac{\zeta}{\xi} = \frac{2\beta \cos ka}{2\beta - \omega^2 m}$$

وفى حالة القيم الصغيرة للمتجه الموجى k فإن :

$$\frac{\zeta}{\xi} = \frac{2\beta}{2\beta - \omega_0^2 m}$$

وبالتعويض عن قيمة  $\omega_0^2$  الخاصة بالفرع «O» والمعطاه بالعلاقة (١٠-٢٢) نحصل

على :

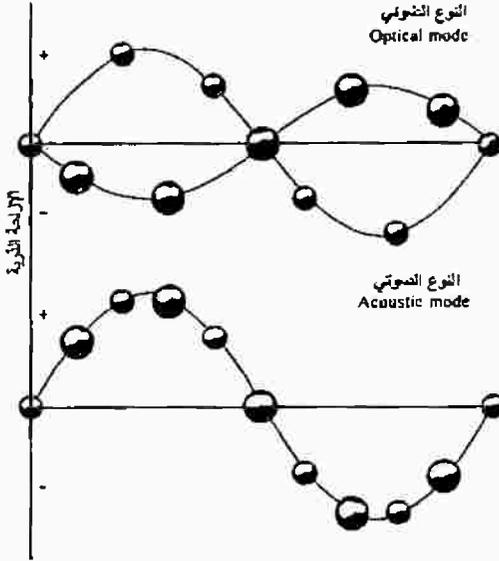
$$\frac{\zeta}{\xi} = \frac{2\beta}{2\beta - 2\beta m \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} = - \frac{M}{m}$$

وتعنى الإشارة السالبة فيزيائيا أن حركة الذرات M فى عكس حركة الذرات m. أى أن الموجة الممتلة للفرع «O» هى موجة مستعرضة. وعليه ، فإن كل نوع من الذرات يهتز فى طور واحد ، بينما يهتز النوعان فى اتجاهين متضادين (anti-direction) شكل (10-10). وهذا النوع من الموجات يشبه الموجات الكهرومغناطيسية ، ولذلك سمي الفرع «O» بالفرع الضوئى (optical branch).

أما إذا عوضنا عن  $\omega_0^2 = 0$  الخاصة بالفرع الصوتى A فإن :

$$\frac{\zeta}{\xi} = \frac{2\beta}{2\beta} = 1$$

وهذا يدل على أن حركة الذرات من النوعين تكون في طور واحد (inphase motion)، أي أن الموجة الممثلة للفرع A هي موجة طولية. وهذا يؤكد تسميته بالفرع الصوتي، حيث أن الأمواج الصوتية هي موجات طولية.



شكل (10-10): الموجات المستعرضة والطولية للفرعين الضوئي والصوتي على الترتيب

وعامة، فإنه في البلورة التي تحتوي  $N$  ذرة في الخلية الابتدائية الواحدة تتجراً العلاقة  $\omega(k)$  إلى  $3N$  فرعاً، منها 3 أفرع صوتية، والباقي  $(3N-3)$  ضوئية. ولقد وجد أن الأشعة تحت الحمراء ذات تأثير كبير على البلورات الأيونية مثل NaCl خاصة عند القيم الصغيرة للمتجه الموجي ويصل التأثير لأقصاه عندما  $k=0$  وذلك لأن تردد الفرع الضوئي عند هذه القيمة يقع في مدى الأشعة تحت الحمراء.

### تأثير الأشعة تحت الحمراء على البلورات الأيونية

تردد الأشعة الكهرومغناطيسية في مدى الأشعة تحت الحمراء يكون في حدود  $3 \times 10^{12}$  Hz، وعليه فإن طول موجتها  $\lambda$  يكون:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^8}{3 \times 10^{12}} \times 10^6 = 100 \mu m$$

ويكون مقدار المتجه الموجي هو:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{6.28}{100 \times 10^{-6}} = 628 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$$

وهذه القيمة للمتجه الموجى تعتبر صغيرة جدا بالمقارنة بقيمة أكبر متجه موجى  
 $k_{max}$  لاهتزاز الشبكية حيث:

$$k_{max} = \frac{\pi}{2a} = 10^{10} \text{ m}^{-1}$$

ولذلك، عند دراسة حالة تشعيع البلورة بالموجات تحت الحمراء فإن علاقة التشتت تؤخذ عندما يؤول متجه الموجة للصفر. فإذا كان المجال الكهرومغناطيسى يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\varepsilon = \mathbb{E}e^{i\omega t}$$

فإنه يؤثر على الآيونات الموجبة والسالبة بقوة قدرها  $\pm e\mathbb{E}e^{i\omega t}$ ، فإذا افترضنا أن  $m$  تمثل الذرات سالبة الشحنة،  $M$  تمثل الذرات موجبة الشحنة، فإن معادلة الحركة لكل منهما يجب أن تتضمن حدا جديدا يعطى قيمة قوة المجال، أى أن:

$$\begin{aligned} -m\omega^2 u_{2r} &= \beta(u_{2r+1} + u_{2r-1} - 2u_{2r}) - e\mathbb{E}e^{i\omega t} \\ -M\omega^2 u_{2r+1} &= \beta(u_{2r+1} + u_{2r} - 2u_{2r+1}) + e\mathbb{E} \end{aligned} \quad (10-25)$$

وبالتعويض عن قيم الإزاحات باستخدام العلاقة (10-19) مع الأخذ فى الاعتبار أن  $k \rightarrow 0$ ، وبقسمة المعادلتين على  $e^{i\omega t}$  نحصل على:

$$-m\omega^2 \zeta = 2\beta(\xi - \zeta) - e\mathbb{E}$$

$$-M\omega^2 \xi = 2\beta(\zeta - \xi) + e\mathbb{E}$$

وبقسمة الأولى على  $m$  والثانية على  $M$  نحصل على:

$$\begin{aligned} -\omega^2 \zeta &= \frac{2\beta}{m} (\xi - \zeta) - \frac{e\mathbb{E}}{m} \\ -\omega^2 \xi &= \frac{2\beta}{M} (\zeta - \xi) + \frac{e\mathbb{E}}{M} \end{aligned} \quad (10-26)$$

ثم بطرح الأولى من الثانية نحصل على:

$$\omega^2 (\zeta - \xi) = 2\beta(\zeta - \xi) \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + e\mathbb{E} \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$$

$$\therefore (\zeta - \xi) \left[ \omega^2 - 2\beta \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \right] = e\mathbb{E} \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$$

$$\therefore (\zeta - \xi) = \frac{e\mathbb{E} \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}{\omega^2 - 2\beta \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$$

بالتعويض بهذه القيمة فى المعادلتين (10-26) يمكن الحصول على  $\zeta$ ،  $\xi$ . وبما أن أقصى تردد  $\omega_0$  للفرع الضوئى نحصل عليه عندما  $k=0$  (العلاقة 10-22) حيث:

$$\omega^2 = 2\beta \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$$

وبأخذ  $\frac{1}{u} = \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)$  فإن:

$$(\zeta - \xi) = \frac{e\mathbb{E}/u}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (10-27)$$

من العلاقة (10-27) واضح أنه عندما  $\omega = \omega_0$  نحصل على حالة الرنين حيث يكون الفرق بين سعتي الإزاحتين  $\xi$ ،  $\zeta$  للذرتين  $m$ ،  $M$  أكبر ما يمكن. ولما كانت إزاحتي الذرتين  $m$ ،  $M$  في اتجاهين متضادين فإنه نتيجة لتأثير المجال الكهرومغناطيسي يزاح كل نوع من ذرات البلورة في اتجاه مضاد للآخر ويحدث استقطاب ويتكون عزم ثنائي قطب في البلورة. وتحدد الاستقطابية  $\mathcal{P}$  بمقدار عزم ثنائي القطب لوحدة الحجم. فإذا كانت وحدة الحجم تحتوي على  $N$  أيون موجب،  $N$  أيون سالب فإن:

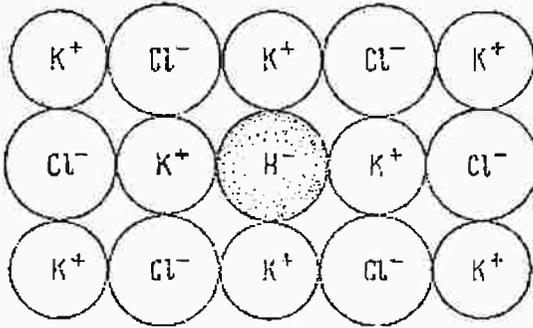
$$\mathcal{P} = Ne (\zeta - \xi) = \frac{Ne^2/u}{\omega_0^2 - \omega^2} \mathbb{E} \quad (10-28)$$

مما سبق يتضح أن أكبر سعة لحركة الذرات تحدث عندما تقترب  $\omega$  من  $\omega_0$ ، وتمتص طاقة الحركة اللازمة للذرات حينئذٍ من طاقة الأشعة الساقطة. وكلما ازدادت سعة الحركة ازدادت درجة الامتصاص الداخلي للطاقة المستخدمة في إثارة ذبذبات الشبكية، وإذا كانت الأشعة الساقطة لها تردد يساوى تردد الفرع الضوئي عند  $k=0$  فإننا نحصل على حالة الرنين وتستقطب المادة.

## الفونونات الموضعية Local phonons

خلاف الفونونات الصوتية acoustic phonons والفونونات الضوئية optical phonons يمكن أن يتواجد نوع ثالث يرتبط بوجود عيوب بللورية في الشبكية ويسمى فونون موضعي. فإذا تصورنا أننا استبدلنا الأيون  $\text{Cl}^-$  الثقيل بأيون آخر أخف منه  $\text{H}^-$  في بللورة كلوريد الكالسيوم ( $\text{KCl}$ ) كما في شكل (10-11)، (حيث يسمى هذا النوع من العيوب U-center) فإن الأيون الخفيف  $\text{H}^-$  يهتز بتردد عالٍ بجوار الأيونات الثقيلة  $\text{K}^+$ . بسبب هذه الاهتزازة يتكون عزم ثنائي قطب كهربى وتصبح الشبكية البللورية في الجوار القريب لهذا الأيون مشوهة لحد معين، ويقل هذا التشويه بسرعة

عند الابتعاد عن موضع الآيون  $H^-$ . اهتزازة هذا الآيون تسمى فونون موضعي.



شكل (10-11): الفونون الموضعي

## السعة الحرارية الذرية Heat capacity

### النظرية الكلاسيكية Classical theory

لقد بين ديولنج وبتي (Dulong & Petit) عمليا أن السعة الحرارية الذرية تأخذ قيمة ثابتة لكثير من المواد وتساوى تقريبا العدد  $6 -$ ، وأن الحرارة تختزن داخل المادة على شكل طاقة حركة داخلية. ولقد تمكنت النظرية الكلاسيكية من الحصول على نفس النتيجة مستندة على مبدأ التوزيع المتساوي للطاقة (energy equipartition principle) الذي ينص على أن طاقة المتذبذب تساوي  $\frac{1}{2} k_B T$  لكل درجة من درجات الطلاقة. لذلك، فإن الطاقة الكلية للذرة المهتزة (طاقة حركة + طاقة وضع) لدرجات الطلاقة الثلاثة تكون مساوية  $3k_B T$ . وتكون الطاقة الكلية  $E_T$  للجرام الذري الواحد (للمول الواحد) الذي يحوى عددا من الذرات يساوى عدد أفوجادرو  $N_A$  هي:

$$E_T = (3k_B T) N_A = 3 N_A k_B T = 3RT$$

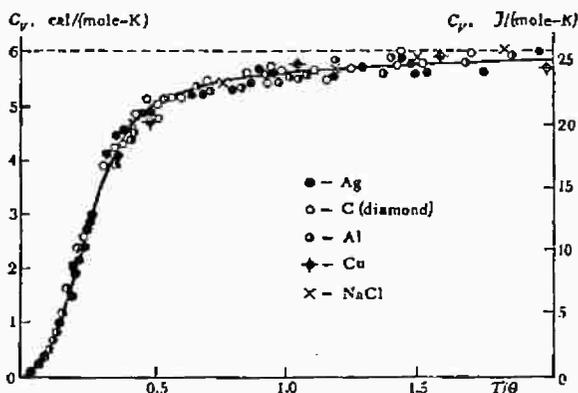
حيث  $R$  هو الثابت العام للغازات

$$(R = N_A k_B = \frac{1.38 \times 10^{-23}}{4.18} \times 6.025 \times 10^{23} \approx 2)$$

وتعطى الحرارة الذرية (السعة الحرارية)  $c_v$  بالعلاقة:

$$c_v = \frac{\partial E_T}{\partial T} = 3R \approx 6$$

ولقد وجد أن هذه النتائج لاتتفق مع التجارب العملية خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة ( شكل 10-12). حيث تبين أن  $C_v$  تقل بصورة متصلة وبشدة مع درجات الحرارة وتؤول للصفر عند درجة الصفر المطلق. ووجد أيضا أن الانخفاض في  $C_v$  يبدأ عند درجة حرارة معينة تختلف من مادة لأخرى. أما في درجات الحرارة المرتفعة فإن  $C_v$  تزيد زيادة طفيفة مع زيادة درجة الحرارة أي تكون لها قيمة ثابتة تقريبا. وهذه



شكل (10-12): تغير السعة الحرارية الذرية مع درجة الحرارة لبعض المواد

الزيادة الطفيفة في قيمة  $C_v$  يمكن أن تكون ناتجة بسبب زيادة طاقة الوضع بالنسبة لطاقة الحركة نتيجة لتمدد البلورة. وعليه، فإنه يمكن القول إن القانون السابق للسعة الحرارية  $C_v$  يكون صحيحا ومتفقا مع النتائج العملية فقط في درجات الحرارة المرتفعة. ويبقى سبب إنخفاض  $C_v$  مع درجة الحرارة غير مفهوم، حيث لايمكن تفسير هذا النقص على أنه ناتج بسبب إختفاء درجة أو درجات من الحرية للمهتز التوافقي الذري، إذ أن ذلك يستلزم أن يكون هذا النقص سلميا وليس متصلا. كما أنه لا يمكن افتراض وجود كسور من درجات الطلاقة.

## نظرية أينشتين Einstein's theory

لقد نسب أينشتين فشل النظرية الكلاسيكية للحرارة الذرية إلى قيمة الطاقة المتوسطة للمهتز ( $k_B T$ ) لكل درجة من درجات الطلاقة، وفي محاولة له للحصول على قيمة أخرى للطاقة المتوسطة استخدم نظرية بلانك الكمية التي تنص على أن أي مهتز يمكنه أن يبعث أو يمتص الطاقة بصورة كمية  $h\nu$ ، حيث  $h$  ثابت بلانك،  $\nu$  تردد المتذبذب. كما افترض أينشتين أن ذرات المادة هي متذبذبات توافقية تهتز

اهتزازات مرنة غير مرتبطة بعضها ببعض الآخر وأن لهذه الاهتزازات ترددا واحدا في الاتجاهات الثلاثة. وبذلك فقد تمكن أينشتاين من إيجاد صيغة للطاقة المتوسطة للمهتز التوافقي ساعد في إعطاء قيم للسعة الحرارية قريبة من قيمها المشاهدة عمليا سواء عند درجات الحرارة المنخفضة أو المرتفعة.

### الطاقة المتوسطة للمهتز التوافقي

إذا كان لدينا نظام يحتوى على عدد  $N$  من المتذبذبات التوافقية، فإنه تبعا لنظرية بلانك تكون لها الطاقات التالية:  $0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$  فإذا كان عدد المتذبذبات ذات الطاقة  $0$  هو  $N_0$  فإن عدد المتذبذبات ذات الطاقة  $E$  تبعا لتوزيع بولتزمان الإحصائي هو  $N_0 e^{-E/k_B T}$ . وعليه فإن:

$$N = N_0 + N_0 e^{-h\nu/k_B T} + N_0 e^{-2h\nu/k_B T} + \dots$$

$$= N_0 (1 + e^{-h\nu/k_B T} + e^{-2h\nu/k_B T} + \dots)$$

وبوضع  $x = \frac{h\nu}{k_B T}$  يكون:

$$N = N_0 (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots)$$

من نظرية ذات الحدين نجد أن:

$$N = N_0 (1 - e^{-x})^{-1}$$

$$= \frac{N_0}{(1 - e^{-x})} \quad (10 - 29)$$

وهو عدد المتذبذبات في النظام. وتعطى الطاقة الكلية للمهتزازات في النظام بمجموع طاقات هذه المهتزازات (المجموع لحاصل ضرب عدد كل نوع  $\times$  طاقته  $\sum_i N_i E_i$ ).

$$i.e \quad E = 0 \cdot N_0 + h\nu \cdot N_0 e^{-x} + 2h\nu \cdot N_0 e^{-2x} + \dots$$

$$= h\nu \cdot N_0 e^{-x} (1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + 4e^{-3x} + \dots)$$

وباستخدام مفكوك ذات الحدين للمقدار  $(1 - e^{-x})^{-2}$  نجد أن:

$$E = h\nu \cdot N_0 e^{-x} (1 - e^{-x})^{-2} \quad (10-30)$$

وبالتعويض عن قيمة  $N_0$  من العلاقة (١٠-٢٩) في العلاقة (١٠-٣٠) نحصل على:

$$E = h\nu N \cdot \frac{(1 - e^{-x})e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} = h\nu N \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})}$$

ويقسمة كل من البسط والمقام على  $e^{-x}$  فإن:

$$E = \frac{N h \nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

ونحصل على الطاقة المتوسطة الكمية  $\bar{E}$  للمهتز التوافقي إذا قسمنا الطاقة الكلية  $E$  على العدد الكلي  $N$ ، أي أن:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (10 - 31)$$

اعتماد طاقة المهتز التوافقي على درجة الحرارة:

أ - عند درجات الحرارة العالية فإن  $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$  وباستخدام مفكوك الدالة الأسية في هذه الحالة، فإن:

$$e^{h\nu/k_B T} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$$

وبالتعويض في العلاقة (10-31) نجد أن:

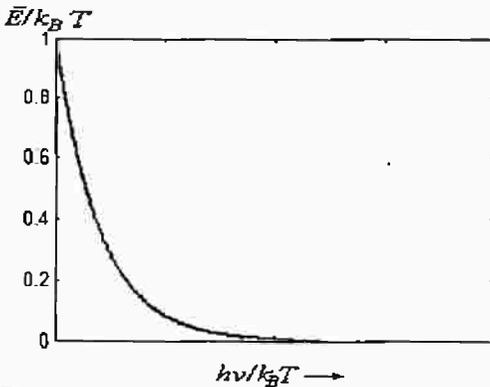
$$\bar{E} = \frac{h\nu}{1 + h\nu/k_B T - 1} = k_B T \quad (10 - 32)$$

أي أنه في درجات الحرارة العالية تكون قيمة الطاقة المتوسطة للمتذبذب التوافقي مساوية لقيمتها الكلاسيكية.

ب- في مدى درجات الحرارة المنخفضة يكون  $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$  وبالتالي فإن  $e^{-h\nu/k_B T} \ll 1$ ، بإهمال الواحد الصحيح في مقام العلاقة (10-31) نجد أن:

$$\bar{E} = h\nu e^{-h\nu/k_B T} \quad (10 - 33)$$

أي أن  $\bar{E}$  تقل بدالة أسية مع درجة الحرارة وتؤول للصفر عندما  $T$  تؤول للصفر المطلق (شكل 10-13).



شكل (10-13): تغير الطاقة المتوسطة للمهتز التوافقي مع درجة الحرارة

## إيجاد السعة الحرارية CV

بما أنه من فروض أينشتين أن ذرات المادة هي متذبذبات توافقية تردد كل منها  $\nu$  فإنه للجرام الذرى الذى فيه عدد الذرات يساوى عدد أفوجادرو  $N_A$  يكون عدد الذبذبات التوافقية فى اتجاهات الثلاثة مساوية  $3N_A$ . وعليه، فإن الطاقة الكلية  $E_T$  فى درجات الحرارة الثلاثة هي:

$$E_T = 3N_A \bar{E} = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (10-34)$$

$$\begin{aligned} \therefore C_V &= \frac{\partial E_T}{\partial T} = \frac{-3N_A h\nu [e^{h\nu/k_B T} \cdot (-\frac{h\nu}{k_B T^2})]}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \\ &= 3R \cdot \frac{(\frac{h\nu}{k_B T})^2 e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \\ &= 3R \cdot f_E \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right) = 3R \cdot f_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \end{aligned} \quad (10-35)$$

حيث:

$$f_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) = \frac{(\frac{h\nu}{k_B T})^2 e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \quad (10-36)$$

تسمى دالة أينشتين،  $(\frac{h\nu}{k_B} = \theta_E)$  تعرف بدرجة حرارة أينشتين، وهي قيمة مميزة للمادة. وباختلاف درجة الحرارة من مدى إلى آخر تختلف قيمة دالة أينشتين المعطاة بالعلاقة (10-36) كما يلى:

أ - فى مدى درجات الحرارة العالية يكون  $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$ ، وباستخدام مفكوك الدالة الأسية  $(e^{h\nu/k_B T} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T})$  فإن:

$$f_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) = \frac{(\frac{h\nu}{k_B T})^2 (1 + \frac{h\nu}{k_B T})}{(1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1)^2} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$$

وبإهمال المقدار  $\frac{h\nu}{k_B T}$  بالنسبة للواحد الصحيح فإن:

$$f_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \approx 1$$

وبالتعويض فى العلاقة (10-35) نجد أن:

$$C_V \approx 3R$$

ب - فى مدى درجات الحرارة المنخفضة تكون  $\frac{h\nu}{k_B T} \gg 1$  وبالتالى تكون  $e^{-h\nu/k_B T} \gg 1$  وبإهمال الواحد فى مقام العلاقة (10-36) نحصل على:

$$f_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) = \frac{\left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2}{e^{h\nu/k_B T}} = \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

ويكون تأثير الدالة الأسية في قيمة المقدار أكبر منه للعامل  $\left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2$ . وعليه فإن  $f_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right)$  تقل مع درجة الحرارة تبعاً للدالة الأسية  $e^{-h\nu/k_B T}$  وتؤول للصفر عندما  $T$  تؤول للصفر المطلق.

من ذلك يتبين أن نظرية أينشتاين اتفقت مع النظرية الكلاسيكية في مدى درجات الحرارة العالية في تحديد قيمة  $c_v$ ، كذلك تمكنت من تفسير نقص  $c_v$  مع درجة الحرارة وأعطت منحنى مشابهاً تقريباً للمنحنى العملي. إلا أن قيم  $c_v$  التي أمكن الحصول عليها بواسطة هذه النظرية كانت أقل مما أعطته التجربة وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة. لذلك فإن نظرية أينشتاين هذه لم يحالفها النجاح التام. ويرجع السبب في ذلك إلى افتراض أن كل الاهتزازات الذرية في البلورة لها تردد واحد. وكما سنرى أن ديبي (Debye) استطاع أن يحصل على قيم مطابقة للتجربة عندما أمكنه تعديل هذا الفرض.

## نموذج ديبي Debye model

وجود القوى البينية الكبيرة بين الذرات في الأجسام الصلبة والتي لا تمكن الذرة من الحركة منفردة دون الارتباط بالذرات المحيطة جعل ديبي يصور الحركة الذرية على أنها موجات حرارية سمي كل موجة فونونا. كما افترض أيضاً أن ترددات هذه الموجات (الفونونات) المسموح بها خلال الأجسام الصلبة تمتد من الصفر حتى قيمة قصوى لا تتعدها (cut off frequency). ويكمن الفرق بين نموذجي أينشتاين وديبي في أن ديبي تعامل مع الاهتزازات في البلورة دفعة واحدة (كطيف مستمر)، بينما اعتبر أينشتاين أن الاهتزازات الذرية مستقلة فيما بينها ولكل منها نفس التردد.

## طيف الترددات المستمر

لإيجاد صيغة لدالة توزيع الترددات  $Z(V)$  للفونونات دعنا نعتبر اهتزازات وسط مستمر على هيئة خيط طوله  $l$ ، حيث يرتبط الطول الموجي بطول الخيط (شكل a. 10-14) بالعلاقة التالية:

$$\lambda = \frac{2l}{n}$$

i.e  $k = \frac{\pi n}{l}$

$$v = \frac{c_s n}{2l} \quad (10-37)$$

حيث  $C_s$  هي سرعة انتشار الموجات،  $n$  هي عدد صحيح موجب يساوى عدد بطون الموجة. وتبين العلاقة الأخيرة أن  $\mathcal{V}$  محددة بالعدد  $n$ ، الذى يمكن أن يأخذ قيما مختلفة ومتتابة إلى  $\infty$ . هذا يعنى أنه يمكن الحصول على عدد لانهاى من الاهتزازات ذات الترددات المختلفة (طيف مستمر) للخيط الطولى (شكل b. 10-14).

أما إذا كان الوسط المستمر عبارة عن مكعب طول ضلعه  $(l)$  وأوجهه ثابتة، فإن المعادلة الموجية فى هذه الحالة (فى الأبعاد الفراغية الثلاثة) هي:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

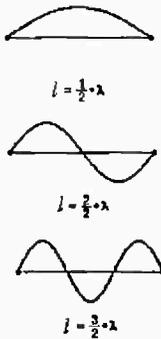
ويعطى حلها بالصورة الآتية:

$$U(x, y, z, t) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - 2\pi \nu t)}$$

$$k_x = \frac{\pi}{l} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{l} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{l} n_z$$

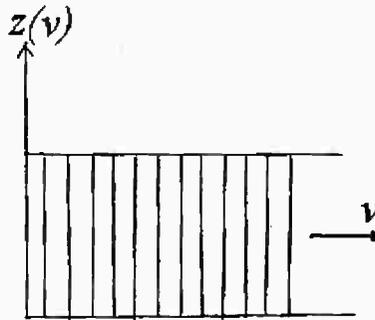
حيث:

$$\& n_x, n_y, n_z \geq 1$$



$$\text{عدد البطن } - n, \quad \lambda = \frac{2l}{n}$$

(a)



(b)

شكل (10-14): اهتزازات وسط مستمر على هيئة خيط طولى. العلاقة بين طول الخيط والطول الموجى للاهتزازات (a)، عدد لانهاى من الاهتزازات ذات الترددات المختلفة - طيف مستمر (b).

بإيجاد المشتقة الثانية للإزاحة U بالنسبة لكل من  $(x, y, z \text{ \& } t)$  ثم التعويض في علاقة الموجة نحصل على:

$$\frac{\pi^2}{l^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{4\pi^2 v^2}{c_s^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad (10-38)$$

وباعتبار شريحة كروية نصف قطرها R وسمكها dR في الفراغ العددي  $(n_x, n_y, n_z)$  شكل (10-15)، فإن:

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

وباستخدام العلاقة (10-38) فإن:

$$R^2 = \left(\frac{2l}{c_s} v\right)^2 \quad (10-39)$$

ويكون عدد النقط (عدد الموجات أو الفونونات) والتي تمثل كل منها بدلالة الإحداثيات  $n_x, n_y, n_z$  في المنطقة الفراغية المحصورة بين R، R+dR هو:

$$Z(R)dR = \frac{1}{8} (4\pi R^2 dR) \quad (10-40)$$

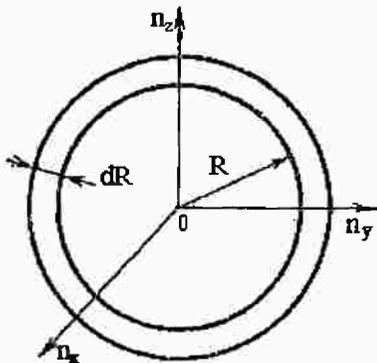
وقسمنا على العدد -8- لأننا نعتبر فقط نقط الثمن الموجب (الجزء الخاص بالمحاور الموجبة) من الفراغ، حيث توجد ثمانى نقط تمثل نفس الفونون، هذه النقط إحداثياتها هي:

$$(-n_x, -n_y, n_z), (n_x, n_y, -n_z), (n_x, -n_y, n_z), (-n_x, n_y, n_z), (n_x, n_y, n_z), (-n_x, n_y, -n_z), (n_x, -n_y, -n_z), (-n_x, -n_y, -n_z).$$

وتعطى عدد الصيغ المتاحة للاهتزازات في المدى  $V: V + dV$  بوضع  $V$  بدلا من R في العلاقة (10-40) نجد أن:

$$Z(v) dv = \frac{4\pi l^3}{c_s^3} v^2 dv = \frac{4\pi V}{c_s^3} v^2 dv$$

حيث V - حجم الجسم الصلب.



شكل (10-15): حساب عدد الفونونات لوحدة الحجم في الفراغ - n

ويكون عدد الفونونات لوحدة الحجم في عنصر التردد  $d\nu$  هو:

$$Z(\nu) d\nu = \frac{4\pi\nu^2}{c_s^3} d\nu \quad (10-41)$$

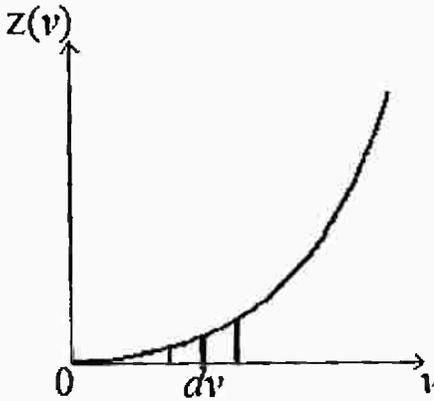
وبتمثيل هذه العلاقة كما في شكل (10-16) نلاحظ أن الترددات في الوسط المستمر تتغير قيمتها من 0 إلى  $\infty$ ، وأن عدد الذبذبات المتاحة (الفونونات) يتزايد مع مربع هذا التردد. ونحصل على العدد الكلي لهذه الموجات في وحدة الحجم في المدى الكلي للتردد (من 0 إلى  $\infty$ ) بتكامل العلاقة (10-41) أي أن:

$$Z(\nu) = \int_0^{\infty} \frac{4\pi\nu^2}{c_s^3} d\nu \quad (10-42)$$

وتنتشر هذه الاهتزازات في المادة الصلبة على شكل نوعين من الأمواج: موجات مستعرضة وسرعتها  $c_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$ ، حيث  $G$  معامل الصلابة &  $\rho$  كثافة المادة، وموجات طولية وسرعتها  $c_l = \left(\frac{\beta + \frac{4}{3}G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$  حيث  $\beta$  هو معامل المرونة الحجمي للجسم الصلب. وعليه فإنه بتعديل السرعة  $c_s$  في العلاقة (10-42) لتشمل الموجات الطولية والمستعرضة نجد أن:

$$Z(\nu) = \int_0^{\infty} 4\pi\nu^2 \left( \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) d\nu \quad (10-43)$$

وهكذا فإن النموذج المستمر لطيف الترددات يمكن تطبيقه لكل صيغ الاهتزازات الممكنة في البلورة.

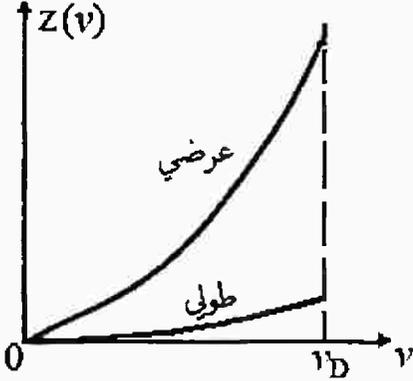


شكل (10-16): تغير عدد الفونونات في وحدة الحجم مع التردد

### التردد الأقصى في البلورات المحدودة cut off frequency

لما كان عدد درجات الطلاقة لعدد  $N$  من الذرات (عدد المهتزات) محدداً ويساوي  $3N$ ، فإن العدد الكلي للأمواج (الفونونات) لا بد أن يكون محدوداً ويساوي  $3N$ ،

ومعنى ذلك أنه يجب أن يتواجد تردد معين يتوقف عنده طيف الترددات بحيث يتواءم مع العدد الكلى للأمواج. هذا التردد سى بتردد ديبياي  $\nu_D$  (شكل 10-17)، وعليه فإن طيف الترددات المستمر يتوقف عند التردد  $\nu_D$  ويكون عدد الموجات الكلى (طول وعرضي) مساويا  $3N$ .



شكل: (10-17) التردد الأقصى للموجات الطولية والعرضية

والآن إذا اعتبرنا حجم جرام ذرى من المادة بدلا من وحدة الحجم فإن  $N$  تصبح مساوية لعدد أفوجادرو  $N_A$  ويكون العدد الكلى للموجات فى مول واحد هو:

$$\int_0^{\nu_D} 4\pi \left( \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu = 3N_A \quad (10-44)$$

وبإجراء هذا التكامل نحصل على قيمة التردد الأقصى  $\nu_D$  بالصورة التالية:

$$\nu_D^3 = \frac{9N_A}{4\pi} \left( \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right)^{-1} \quad (10-45)$$

### السعة الحرارية CV طبقا لنموذج ديبياي

نوجد الطاقة الداخلية للجرام الذرى من المادة وذلك بإجراء التكامل من 0 إلى  $\nu_D$  لحاصل ضرب طاقة المهتز التوافقي فى عدد الفونونات المتواجدة فى مدى التردد كالتى:

$$\begin{aligned} E_T &= \int_0^{\nu_D} \left[ 4\pi \left( \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu \right] \cdot \left( \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) \\ &= 4\pi \left( \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \int_0^{\nu_D} \left( \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \right) d\nu \end{aligned} \quad (10-46)$$

ومن العلاقة (10-45) نجد أن:

$$4\pi \left( \frac{2}{c_l^2} + \frac{1}{c_t^2} \right) = \frac{9N_A}{v_D^3}$$

بالتعويض في (10-46) نحصل على :

$$E_T = \frac{9N_A}{v_D^3} \int_0^{v_D} \left( \frac{hv^3}{e^{hv/k_B T} - 1} \right) dv \quad (10-47)$$

وتكون السعة الحرارية  $C_v$  هي :

$$C_v = \frac{\partial E_T}{\partial t} = \frac{9N_A}{v_D^3} \int_0^{v_D} \frac{h^2 v^4 \cdot e^{hv/k_B T} dv}{(e^{hv/k_B T} - 1)^2}$$

$$x = \frac{hv_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}, \quad \xi = \frac{hv}{k_B T}$$

حيث  $\theta_D = \frac{hv_D}{k_B}$  تسمى درجة حرارة ديبي، فإن :

$$C_v = \frac{9R}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^4 e^\xi d\xi}{(e^\xi - 1)^2} \quad (10-48)$$

وباستخدام صيغة التفاضل الآتية :

$$d \left( \frac{1}{e^\xi - 1} \right) = \frac{-e^\xi d\xi}{(e^\xi - 1)^2} \quad (10-49)$$

فإن العلاقة (10-48) تصبح بالصورة التالية :

$$C_v = \frac{-9R}{x^3} \int_0^x \xi^4 d \left( \frac{1}{e^\xi - 1} \right)$$

وباستخدام قانون التكامل بالتجزىء، فإن :

$$C_v = \frac{-9R}{x^3} \left\{ \left[ \xi^4 \cdot \frac{1}{(e^\xi - 1)} \right]_0^x - \int_0^x 4\xi^3 \cdot \frac{1}{(e^\xi - 1)} d\xi \right\}$$

$$= \frac{9R}{x^3} \left[ \int_0^x \frac{4\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi - \frac{x^4}{(e^x - 1)} \right]$$

$$= 3R \left[ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right]$$

$$= 3R \cdot f_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \quad (10-50)$$

حيث  $f_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) = \left[ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right]$  تسمى دالة ديبي.

في مدى درجات الحرارة المرتفعة تكون كل من  $\xi$  &  $x$  صغيرة جداً، حيث :

$$e^x \approx 1 + x \quad \& \quad e^\xi \approx 1 + \xi$$

$$\therefore f_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{1 + \xi - 1} - \frac{3x}{1 + x - 1}$$

$$= \frac{12}{x^3} \left( \frac{x^3}{3} \right) - 3 = 4 - 3 = 1$$

بالتعويض في العلاقة (50-10) نجد أن:

$$c_v = 3R$$

### تقريب ديبي وقانون مكعب درجة الحرارة (T3 - Debye law):

عند درجات الحرارة المنخفضة جدا يمكن إهمال الحد الثاني في دالة ديبي، وذلك لأن  $\mathcal{X}$  تقترب من  $\infty$  عندما تقترب  $T$  من  $0K$ ، ويزداد المقام زيادة كبيرة جدا بالنسبة للبسط وبالتالي يؤول الحد  $\frac{3x}{e^x - 1}$  للصفر. وبتغيير الحد الأقصى للتكامل في الحد الأول للدالة  $f_D$  وذلك بوضع  $\infty$  بدلا من  $\mathcal{X}$ ، فإنه رياضيا يمكن إثبات أن:

$$\int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{(e^\xi - 1)} = \frac{\pi^4}{15}$$

وتصبح معادلة ديبي للسعة الحرارية في مدى درجات الحرارة المنخفضة هي:

$$c_v = 3R \left( \frac{12}{x^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} \right)$$

وبالتعويض عن  $x = \frac{\theta_D}{T}$  فإن:

$$c_v = \frac{12\pi^4 R}{5} \frac{T^3}{\theta_D^3} \quad (10 - 51)$$

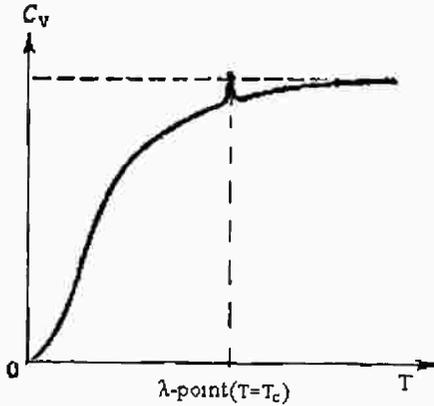
أى أن السعة الحرارية الذرية تتناسب مع مكعب درجة الحرارة المطلقة في مدى درجات الحرارة المنخفضة. ولقد وجد أن هذه النتيجة مطابقة للنتائج العملية لكثير من المواد مما يدعم هذا النموذج.

### ملحوظات على نموذج ديبي

في بعض الحالات وجد أن الاتفاق بين نموذج ديبي والقيم التجريبية كان ضعيفا أو بعيدا. وفي الغالب، فإن السبب في ذلك يكمن في إهمال صور عديدة لاختزان الطاقة داخل المادة، حيث افترض ديبي أن الطاقة تختزن في المادة على صورة حركة تذبذبية فقط. وفي الواقع، فإن الطاقة يمكن أن تختزن داخل المادة عن طريق حركة الإلكترونات أو أن يكون للمادة درجة طلاقة دورانية (rotational degree of freedom). كذلك، فإنه عند تحول المادة من طور إلى آخر (phase transition) تتغير الطاقة، فمثلا إذا تحولت المادة الفيرومغناطيسية إلى بارامغناطيسية (عند درجة حرارة كوري  $T_c$ ) فإنه يحدث امتصاص فجائي للطاقة لإتمام هذا التحول وتزداد الطاقة الداخلية وبالتالي تزداد

قيمة  $c_v$  عند هذه الدرجة وتظهر قمة عند هذه النقطة تسمى  $\lambda$ -point على منحنى الدالة  $c_v(T)$  كما في شكل (10-18).

كذلك عندما تتحول بعض السبائك من حالتها ذات الشبكية المرتبة إلى الحالة غير المرتبة (order  $\rightarrow$  disorder)، فإن ذلك يستلزم مقدارا من الطاقة التي سوف تختزن في المادة، وعند درجة الحرارة التي يتم فيها مثل هذا التحول يظهر على منحنى  $c_v(T)$  قمة ( $\lambda$ -point) التي عندها تشذ القيم التجريبية عن نظرية ديبياي.



شكل: (10-18) الانحراف عن نموذج ديبياي

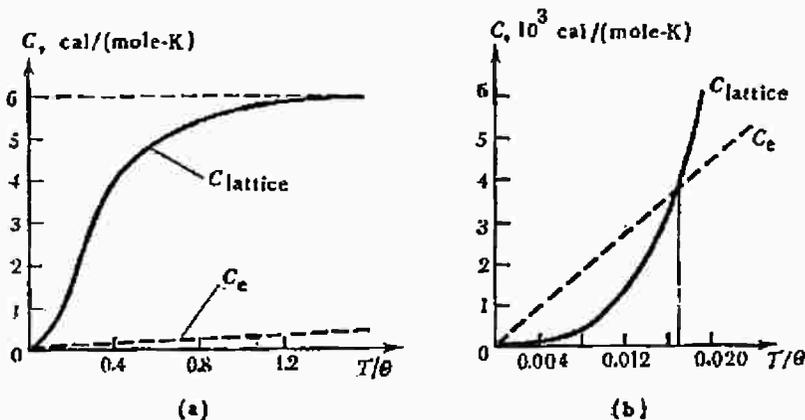
## السعة الحرارية للغاز الإلكتروني Heat capacity of electron gas

تبين لنا من نموذج ديبياي أن السعة الحرارية للشبكية تتناسب مع  $T^3$  في مدى درجات الحرارة المنخفضة، وعندما تصبح  $T \geq \theta_D$  فإن السعة الحرارية تأخذ قيمة ثابتة تقريبا. كذلك علمنا مما سبق أن السعة الحرارية للغاز الإلكتروني في المعادن تعطى بالعلاقة التالية:

$$c_e = \frac{K_B T}{E_f} R \quad \text{i.e. } c_e \propto T$$

وأن النسبة  $\frac{c_e}{C_{\text{lattice}}} \approx 0.001$  عند درجات الحرارة العالية. أي أن السعة الحرارية للإلكترونات يمكن إهمالها بالنسبة للسعة الحرارية للشبكية في مدى درجات الحرارة العالية أنظر (شكل 10-19 a). إلا أنه في مدى درجات الحرارة المنخفضة فإن معدل نقص  $C_{\text{lattice}}$  مع درجة الحرارة يكون سريعا ( $C_{\text{lattice}} \propto T^3$ )، بينما يكون بطيئا جدا للسعة الحرارية للغاز الإلكتروني ( $c_e \propto T$ ). لذلك فإنه عند درجات الحرارة المنخفضة جدا (القريبة من الصفر المطلق) قد تكون  $c_e \gg C_{\text{lattice}}$  وبالتالي فإن السعة الحرارية للغاز

الإلكتروني في المعادن تكون هي السائدة (شكل b. 10-19). وعليه فإن السعة الحرارية للغاز الإلكتروني لا يمكن إهمالها عند درجات الحرارة المنخفضة. وتكون السعة الحرارية الكلية للمعدن هي:  $c_v = C_{\text{lattice}} + c_e$



شكل (10-19): تغير السعة الحرارية لكل من الشبكية والغاز الإلكتروني عند درجات حرارة عالية (a) ومنخفضة (b)

وكما هو مبين في شكل (10-19) الذي يعطى اعتماد مركبتي السعة الحرارية ( $C_{\text{lattice}} \& c_e$ ) على درجة حرارة سبيكة مكونة من 20% فاندسيوم، 80% كروميوم، والتي لها  $\theta_D = 500 \text{ K}$ ، فإنه بالقرب من درجة الصفر المطلق تكون السعة الحرارية للغاز الإلكتروني  $c_e$  أكبر كثيرا منها للشبكية. وتصبح  $C_{\text{lattice}} = c_e$  عندما  $T = 8.5 \text{ K}$ ، ومع ارتفاع درجة الحرارة فإن  $C_{\text{lattice}}$  تزداد بسرعة وتصبح أكبر من  $c_e$  لكل درجات الحرارة  $T > 8.5 \text{ K}$ ، حيث  $C_{\text{lattice}} = 10 c_e$  عندما  $T = 25 \text{ K}$ .

## التمدد الحرارى للأجسام الصلبة Thermal expansion التقريب التوافقي Harmonic approximation

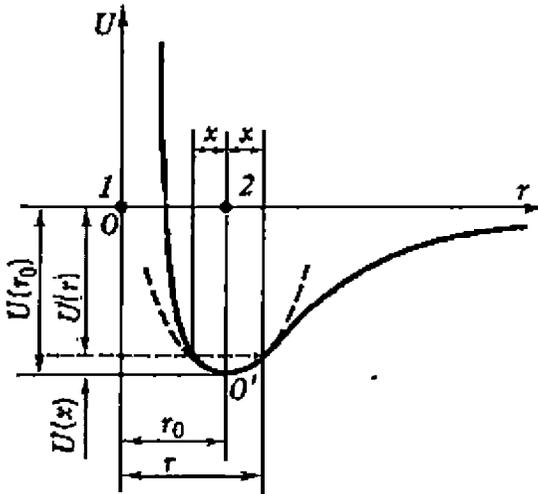
دعنا نعيد رسم علاقة طاقة الربط مع المسافة بين الذرات (شكل 10-20)، حيث يمثل 1، 2 أيونين في وضع استقرار. عندما تحدث إزاحة للأيون 2 بعيدا عن موضع الاتزان بمقدار  $\mathcal{X}$ ، فإن المسافة  $r$  بين الأيونين 1، 2 تصبح  $r = r_0 + \mathcal{X}$ . ونتيجة لذلك تزداد طاقة الذرة (الأيون) لتصبح  $U(r)$ . ويمكن إيجاد قيمة هذا التغير  $U(\mathcal{X}) = U(r) - U(r_0)$  بأخذ مفكوك تايلور للدالة  $U(r)$  حول موضع الاتزان، أى أن:

$$U(x) = \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_0 x^3 + \dots \quad (10 - 52)$$

ونظراً لصغر قيم  $x$  فإنه يمكن إهمال كل الحدود بعد الحد الثاني، ولما كان  $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_0 = 0$  فإن:

$$U(x) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 x^2 = \frac{1}{2} \beta x^2 \quad (10 - 53)$$

والمنحنى المنقط في شكل (10-20) يمثل هذه العلاقة، وهو على شكل قطع مكافئ يتماثل حول المحور الرأسى من  $O'$ . وتنشأ بين الجسيمين 1 & 2 قوة  $f$  نتيجة لتغير المسافة بينهما بالمقدار  $x$ ، هذه القوة تكون قوة رادة كما يتضح من الإشارة السالبة فى العلاقة الآتية:



شكل (١٠-٢٠): الاهتزاز التوافقى للذرات

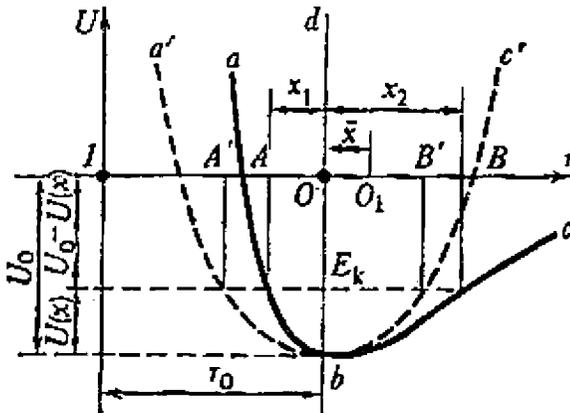
والعلاقة (١٠-٥٤) هى معادلة قوة رادة إلى مركز الحركة وتتناسب مع قيمة الإزاحة  $x$ ، أى أنها تمثل حركة توافقية بسيطة حول موضع الاتزان، ويسمى هذا التقريب بالتقريب التوافقى Harmonic approximation. وباستخدام هذا التقريب أمكن تفسير الخواص الميكانيكية (المرونة) للأجسام الصلبة حيث تعبر العلاقة (10-54) عن قانون هوك، كذلك إستخدم هذا التقريب كأساس لحساب الاهتزازات الحرارية للشبكية وكانت النتائج متفقة مع التجربة. إلا أنه لم يكن ممكناً باستخدام هذا التقريب تفسير ظاهرة التمدد الحرارى والموصلية الحرارية للأجسام الصلبة.

## الاهتزاز غير التوافقي للذرات

### Anharmonic thermal vibrations of atoms

عند درجة 0K فإن الذرات تشغل مواضع الاتزان  $r_0$  المقابلة لأقل طاقة وضع (عند قاع المنحنى) شكل (10-21). وعندما ترتفع درجة الحرارة فإن الذرة تكتسب طاقة حركة وتهتز حول موضع اتزانها O. وتكون طاقة حركتها قيمة قصوى ( $E_k$ ) عند المركز O. وفي أثناء حركة الذرة في اتجاه الشمال (في اتجاه نقص  $r$ ) فإنها تنفق طاقة حركتها في التغلب على طاقة التنافر وحينما تتحول طاقتها الحركية إلى  $E_k$  طاقة وضع تكون قد قطعت مسافة  $x_1$ . وبالمثل في أثناء حركتها في اتجاه اليمين (في اتجاه زيادة  $r$ ) فإنها تنفق طاقتها  $E_k$  في التغلب على قوة الجذب، وعندما تتحول طاقتها الحركية إلى  $E_k$  طاقة وضع تكون قد قطعت مسافة  $x_2$ . فإذا اعتبرنا أن الذرة تهتز اهتزازة هارمونية (حركة توافقية بسيطة) كما يبين المنحنى المنقطع، فإن الذرة تهتز بين الموقعين  $A$  و  $B$  وتكون إزاحاتهما حول نقطة الاتزان O هما  $OA = x_1$  و  $OB = x_2$  وهما متساويتان، وهذا يعني أن موضع الاتزان لم يتغير، وبالتالي لا نستطيع تفسير التمدد الحرارى للجسم.

وباعتبار المنحنى الحقيقي فإن إزاحتى الذرة حول موضع الاتزان  $x_1$  و  $x_2$  تختلفان، حيث تكون الإزاحة في اتجاه نقص  $r$  هي  $x_1 = OA$ ، وفي اتجاه زيادة  $r$  هي  $x_2 = OB$ ، حيث تكون  $x_2 > x_1$ ، وهذا يعنى أن مركز الاهتزازة أصبح مزاحا عن O إلى  $O_1$  بالمقدار  $\bar{x}$ . ومعنى ذلك أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد المسافة المتوسطة بين الذرات، مما يؤدي إلى تمدد أبعاد الجسم.



شكل: (10-21) الاهتزاز غير التوافقي وتمدد المواد مع درجة الحرارة

والمنحنى الحقيقي abc غير متماثل حول المحور bd المار بنقطة الاتزان 0، مما يعنى أن الحركة الاهتزازية للذرات فى الجسم الصلب غير توافقية (anharmonic)، لذلك يلزم إضافة الحد  $-gx^3/3$  إلى المعادلة (10-53) حتى تكون صالحة لوصف المنحنى الطاقى abc.

$$i. e \quad U(X) = \beta x^2 / 2 - gx^3 / 3 \quad (10 - 55)$$

حيث عندما تتحرك الذرة فى اتجاه اليمين ( $X > 0$ ) فإن المقدار  $gx^3/3$  يطرح من المقدار  $\beta x^2/2$ ، وعندما تتحرك فى اتجاه الشمال ( $X < 0$ ) فإن الحد  $gx^3/3$  يضاف إلى الحد  $\beta x^2/2$ ، أى أن  $U(X)$  تزيد بسرعة عند نقص المسافة بين الذرات ويبطئه عند زيادة هذه المسافة وهو يتفق مع المنحنى abc. وباستخدام العلاقة (10-55) نحصل على القوة المؤثرة على الحركة عندما تكون الإزاحة مقدارها  $X$  كالتالى:

$$i. e \quad f = - \frac{\partial U}{\partial x} = - \beta x + gx^2 \quad (10 - 56)$$

### معامل التمدد الحرارى Thermal expansion Coefficient

القيمة المتوسطة للقوة  $\bar{F}$  التى تؤثر على الجسم 2 وتسبب إزاحته عن موضع اتزانه بمسافة متوسطة قدرها  $\bar{x}$  تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\bar{F} = \beta \bar{x} + g \bar{x}^2$$

وعندما تكون الاهتزازة الذرية حرة (أى عندما  $\bar{F} = 0$ )، عند قاع المنحنى - وهى الاهتزازة الصفرية عند 0K فإن:

$$g \bar{x}^2 = \beta \bar{x}$$

$$\therefore \bar{x} = g \bar{x}^2 / \beta \quad (10 - 57)$$

وباستخدام العلاقة التقريبية (10-53) حيث أنها صحيحة حتى الرتبة الثانية، فإن القيمة المتوسطة لطاقة الوضع تعطى كالتالى:

$$\bar{U}(X) = \beta \bar{x}^2 / 2$$

$$\therefore \bar{x}^2 = \frac{2 \bar{U}(x)}{\beta} \quad (10 - 58)$$

وبالإضافة لطاقة الوضع فإن الجسم المهتز تكون له طاقة حركة متوسطة  $\bar{E}_K$  تعطى

من:

$$\bar{E}_K = \bar{U}(X)$$

وتكون الطاقة الكلية المتوسطة للجسيم هي:

$$\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{U}(x) = 2U(x) \quad (10-59)$$

بالتعويض من (10-59) في (10-58) فإن:

$$\overline{x^2} = \frac{\bar{E}}{\beta} \quad (10-60)$$

وبالتعويض من (10-60) في (10-57) نحصل على:

$$\bar{x} = \frac{g}{\beta^2} \cdot \bar{E} \quad (10-61)$$

وعند ارتفاع درجة الحرارة بالمقدار فإنه يحدث تغير في الإزاحة المتوسطة (التمدد)

مقدارها  $d\bar{x}$  يعطى بالعلاقة التالية:

$$dx = \alpha r_0 dT$$

أى أن:

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{g}{\beta^2 r_0} \frac{d\bar{E}}{dT} = \chi C_v \quad (10-62)$$

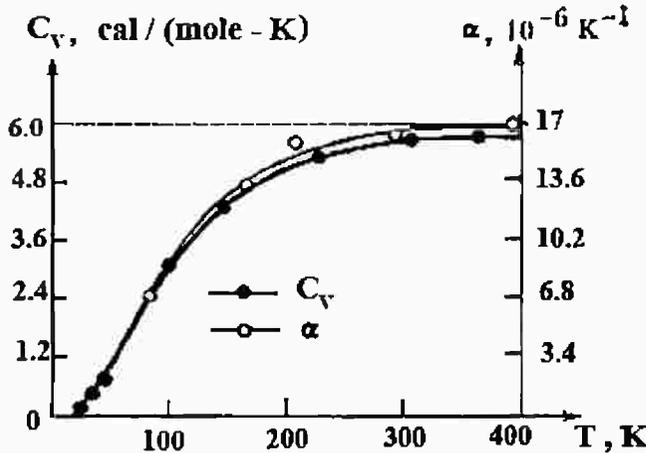
حيث  $\alpha$  - معامل التمدد الطولي (Linear expansion Coefficient)،

$\chi = \frac{g}{\beta^2 r_0}$  - مقدار ثابت،  $C_v$  السعة الحرارية.

هذا يبين أن معامل التمدد الحرارى  $\alpha$  يتناسب طردياً مع السعة الحرارية. شكل

(10-22) يوضح علاقة كل  $C_v$  &  $\alpha$  من بدرجة الحرارة، حيث كما نرى أنهما يبديان

نفس السلوك.



شكل (10-22) تشابه السلوك لمعامل التمدد الحرارى والسعة الحرارية

للمادة مع درجة الحرارة

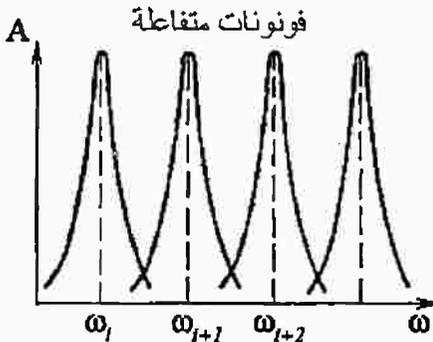
عند درجات الحرارة العالية تكون طاقة الذرة مساوية  $k_B T$  والسعة الحرارية لها  $cv = k_B$ . ويكون معامل التمدد الحرارى لسلسلة خطية من الذرات هو:

$$\alpha = \chi c_v = \frac{g k_B}{\beta^2 r_0}$$

وبالتعويض عن قيم الثوابت للمواد الصلبة المختلفة وجد  $\alpha (K^{-1})$  أن تتراوح بين  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  وهى متفقة مع النتائج العملية.

## الموصلية الحرارية للجوامد Heat Conductivity of solids

التأثير الثانى للاهتزاز غير التوافقى لذرات الشبكية يتمثل فى نشوء المقاومة الحرارية (Thermal Resistance) للأجسام الصلبة. فإذا لم توجد مثل هذه المقاومة فإن الاهتزازات الذرية سوف تنتشر خلال الشبكية على هيئة موجات مرنة غير متفاعلة بعضها مع البعض. وفى هذه الحالة فإن الموجات سوف تنتقل بدون ارتداد لأنها لا تقابل أى مقاومة، وهذا يؤدى إلى موصلية حرارية لانهاية للمادة. فى البللورات الحقيقية تكون الاهتزازات الذرية لاهارمونية كما ذكرنا، وعند درجات الحرارة غير المنخفضة جدا يحدث تفاعل بين الاهتزازات (الموجات الحرارية) بسبب تداخلها عندما تزاح الذرات بعيدا عن مواضع استقرارها. وكنتيجة لذلك يتم تبادل الطاقة بينها وتغير اتجاهاتها نتيجة للتشتت المتبادل (mutual scattering) ويحدث فى النهاية الاتزان الحرارى فى البلورة. ويمكن وصف عملية التشتت المتبادل للموجات الحرارية بدلالة الفونونات، حيث تمثل البلورة المثارة حراريا بصندوق يحتوى على فونونات. فى حالة الحركة التوافقية (كتقريب) تتصرف الفونونات كأنها غاز مثالى (غاز فونونى غير متفاعل noninteracting)، والانتقال إلى اللاهارمونية يعنى الانتقال إلى التفاعل بين هذه الفونونات (شكل 10-23)، حيث يتم تبادل الطاقة فيما بينها ويحدث التشتت المتبادل الذى يؤدى إلى تغيير اتجاهات الفونونات، وقد يحدث انقسام الفونون إلى اثنين آخرين أو يحدث



شكل (10-23): التفاعل الفونونى ونقل الطاقة الحرارية فى النظام

اتحاد فونونين لتكوين فونون ثالث. مثل هذه العمليات تسمى التشتت الفونوني - الفونوني phonon - phonon scattering. وهكذا تتفاعل الفونونات فيما بينها وتتحرك خلال البلورة ناقلة معها الطاقة الحرارية التي تؤدي في النهاية إلى الاتزان الحرارى فى النظام.

وا احتمال حدوث مثل هذا التشتت كـأى احتمال آخر يتميز بمقطع فعال effective cross section مساحته  $\sigma_{ph}$ . فإذا كان الفونون يمثل كرة نصف قطرها  $r_{ph}$  (وهى الكرة الاحتمالية التى يحتمل تواجد الفونون بداخلها والتى يحدث التشتت عند أى مقطع منها) فإن  $\sigma_{ph} = \pi r_{ph}^2$ . ومن ناحية أخرى، فلقد وجد أن نصف قطر مقطع التشتت الفعال يتناسب مع معامل اللاهارمونية  $g$  (حيث أن التشتت ينشأ أساسا بسبب اللاهارمونية للاهتزازات الذرية).

$$\text{i.e. } \sigma_{ph} \propto g^2$$

كما وجد أيضا أن طول المسار الحر للفونون  $\lambda_{ph}$  (وهو المسافة المتوسطة للفونون بين حادثتى تصادم متتاليتين) يتناسب عكسيا مع كل من مساحة مقطع التشتت  $\sigma_{ph}$  وتركيز الفونونات  $n_{ph}$ ، أى أن:

$$\lambda_{ph} \propto \frac{1}{n_{ph}\sigma_{ph}} \propto \frac{1}{n_{ph}g^2} \quad (10 - 63)$$

ومن النظرية الحركية للغازات أن الموصلية الحرارية  $\mathcal{K}$  تعطى بالعلاقة:

$$\mathcal{K} = \lambda v C_v / 3 \quad (10 - 64)$$

حيث  $\lambda$  هو متوسط المسار الحر للجزيئات،  $v$  سرعتها الحرارية،  $C_v$  السعة الحرارية للغاز. باستخدام هذه العلاقة للغاز الفونوني و التعويض بالقيم الخاصة بحالة الفونونات نجد أن الموصلية الحرارية للشبكية البلورية هى:

$$\mathcal{K}_{lattice} = v \lambda_{ph} C_v / 3 \quad (10 - 65)$$

وبالتعويض عن  $\lambda_{ph}$  من (10-63) فى (10-65) نحصل على:

$$\mathcal{K}_{lattice} \propto \frac{v C_v}{n_{ph} g^2} \quad (10 - 66)$$

**تغير الموصلية الحرارية للشبكية مع درجة الحرارة**

فى نموذج ديباى بينا أن السعة الحرارية  $C_v$  لا تعتمد على درجة الحرارة فى مدى درجات الحرارة العالية، أى أن الطاقة  $E$  تتناسب مع  $T$ ، وبما أن  $E = n_{ph} \cdot E_{ph}$

حيث تكون طاقة الفونون قد وصلت لأقصى قيمة  $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$  فى هذا المدى الحرارى، أى أنها لا تعتمد على درجة الحرارة. وبالتالي فإن:

$$n_{ph} \propto T \quad (10 - 67)$$

بالتعويض من (10-67) فى (10-66) نحصل على:

$$\mathcal{K}_{lattice} \propto \frac{v c_v}{Tg^2} \quad (10 - 68)$$

أى أن الموصلية الحرارية للشبكية  $\mathcal{K}_{lattice}$  تتناسب عكسيا مع درجة الحرارة المطلقة، وهى متفقة مع النتائج العملية. بالإضافة إلى ذلك، فإن العلاقة (١٠-٦٨) تحتوى على العاملين  $v$  (سرعة الصوت) و  $g$  (معامل اللاهارمونية)، ولقد وجد أن المواد التى تكون قوة الربط بين ذراتها ضعيفة يكون لها  $g$  كبيرة و  $v$  صغيرة، وهذا يعنى أن  $\mathcal{K}_{lattice}$  تكون صغيرة. هذه النتيجة وجد أنها تتفق أيضا مع النتائج العملية.

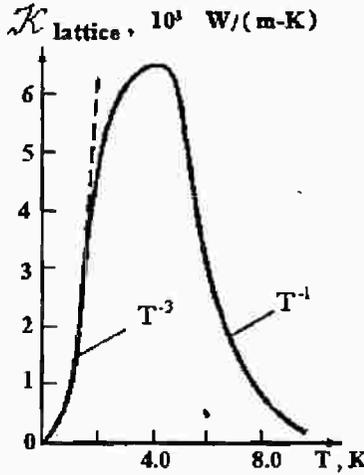
كذلك، وجد أن  $\mathcal{K}_{lattice}$  تعتمد بقوة على كتلة الجسيمات  $M$ ، حيث تكون أقل إذا كانت  $M$  كبيرة. ولذلك فإن الموصلية الحرارية  $\mathcal{K}_{lattice}$  للعناصر الخفيفة التى تشغل الجزء العلوى من جدول مندليف (B, C, Si) تكون فى حدود عشرات أو مئات من الوحدات w/m.K. وتكون قيمتها للعناصر التى تشغل وسط الجدول فى حدود عدة وحدات فقط. أما العناصر الثقيلة التى تحتل الجزء السفلى من جدول مندليف فتكون  $\mathcal{K}_{lattice}$  لها فى حدود كسر عشرين من الوحدة w/m.K.

كذلك، عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة ديباي  $\theta_D$  يحدث نقص كبير فى تركيز الفونونات ويؤدى ذلك إلى زيادة كبيرة فى طول المسار الحر، وعندما  $T \leq \theta_D/20$  فإن قيمة طول المسار الحر تصبح مقارنة بأبعاد البلورة. ولما كان سطح البلورة عادة لا يمثل سطح انعكاس جيد للفونونات، فإن أى نقص إضافى فى درجة الحرارة لا يسبب زيادة فى قيمة  $\lambda_{ph}$  ويصبح مقارنا بأبعاد البلورة. لذلك فإن تغير الموصلية الحرارية مع درجة الحرارة خلال هذا المدى الحرارى يتحدد بتغير مع درجة الحرارة. وبما أن فى مدى درجات الحرارة المنخفضة فإن:

$$\mathcal{K}_{lattice} \propto T^3$$

هذه النتيجة تأكدت أيضا بالتجربة العملية. شكل (10-24) يبين اعتماد  $\mathcal{K}_{lattice}$  على درجة الحرارة لمادة (Synthetic Sapphire). نلاحظ أن  $\mathcal{K}_{lattice}$  تتناسب مع  $T^3$  فى مدى درجات الحرارة المنخفضة. وعندما ترتفع درجة الحرارة فإن تركيز

الفونونات  $\Pi_{ph}$  يزداد ويكون مصحوبا بزيادة التشتت الفونونى - الفونونى ويؤدى ذلك إلى نقص  $\lambda_{ph}$ ، وبالتالي تنقص  $\mathcal{K}_{lattice}$ .



شكل (24-10): تغير الموصلية الحرارية للشبكية (الباقوت - العازل) مع درجة الحرارة

وعموما، فإنه مع تغير درجة الحرارة يكون لدينا عاملان، زيادة أحدهما ( $\lambda_{ph}$ ) تسبب زيادة  $\mathcal{K}_{lattice}$  وزيادة الآخر ( $\Pi_{ph}$ ) تسبب نقص  $\mathcal{K}_{lattice}$ . عند القيمة الصغيرة لتركيز الفونونات ( $\Pi_{ph}$ ) فإن الغلبة ستكون للعامل  $\lambda_{ph}$  وتزداد  $\mathcal{K}_{lattice}$  مع  $T$ . وبارتفاع درجة الحرارة أكثر يزداد  $\Pi_{ph}$  (ويقل  $\lambda_{ph}$ ) ويؤدى ذلك إلى نقص  $\mathcal{K}_{lattice}$ . أى أن المقاومة الحرارية تزداد فى البداية وتمر بقيمة قصوى ثم تقل مع زيادة  $T$  ( $\mathcal{K}_{lattice} \propto T^{-1}$ ) حيث يكون كلا العاملين (زيادة  $\Pi_{ph}$  ونقص  $\lambda_{ph}$ ) يعملان على نقص  $\mathcal{K}_{lattice}$ .

## الموصلية الحرارية للمعادن Heat conductivity of metals

تنتقل الحرارة فى المعادن ليس فقط عن طريق الفونونات (كما هو الحال فى حالة المواد العازلة)، ولكن أيضا عن طريق الإلكترونات. لذلك فإن الموصلية الحرارية للمعادن هى عبارة عن مجموع الموصلية الحرارية للشبكية (والناجمة بواسطة الفونونات) والموصلية الحرارية  $\mathcal{K}_e$  الناتجة بسبب الإلكترونات الحرة.

$$i.e \quad \mathcal{K}_e = \mathcal{K}_{lattice} + \mathcal{K}_e$$

ويمكن الحصول على الموصلية الحرارية للغاز الإلكتروني بوضع  $C_e, v_e, \lambda_e$  للغاز الإلكتروني فى العلاقة (64-10) بدلا من  $C_v, v, \lambda$  للغاز المثالى.

$$i.e \quad \mathcal{K}_e = \lambda_e v_e C_e / 3 \quad (10 - 70)$$

وفيما سبق بينا أن السعة الحرارية للغاز الإلكتروني تعطى بالعلاقة:

$$c_e \approx N \frac{k_B T}{E_f}$$

حيث  $N$  - عدد الجسيمات الكلي. ولقد بينت الحسابات الدقيقة أن:

$$c_e \approx \pi^2 N \frac{k_B^2 T}{E_f} \quad (10 - 70)$$

بالتعويض من (10-70) في (10-69) نحصل على:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_e &= \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2 v_f}{E_f} \lambda_e T \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{N k_B^2}{m_n v_f} \lambda_e T \end{aligned} \quad (10 - 71)$$

### سلوك الموصلية الحرارية مع درجة الحرارة

١- في مدى درجات الحرارة العالية:

باستثناء  $\lambda_e$  فإن قيم الطرف الأيمن للعلاقة (10-71) لا تعتمد على درجة الحرارة. وتتحدد  $\lambda_e$  عند درجات حرارة ليست منخفضة جدا بالتشتت الفونوني - الفونوني وهي بذلك تتناسب عكسيا مع تركيز الفونونات  $(\lambda_e \propto \frac{1}{n_{ph}})$ ، ولما كان  $T \propto n_{ph}$  في مدى درجات الحرارة العالية، فإن  $\lambda_e \propto \frac{1}{T}$  وبالتعويض في العلاقة (10-71) نجد أن:

$$\mathcal{K}_e = \text{constant} \quad (10 - 72)$$

وهي نتيجة تتفق مع التجارب العملية، حيث يتضح من شكل (١٠-٢٥) أن الموصلية الحرارية للنحاس لا تعتمد على درجة الحرارة عندما  $T > 80 - 100K$ .

٢- في مدى درجات الحرارة المنخفضة جدا:

بالقرب من درجة الصفر المطلق فإن تركيز الفونونات يكون صغيرا جدا ويكون الجزء الأساسي من تشتت الإلكترونات حادثا بواسطة الذرات الشائبة (والذرات الشائبة تكون موجودة في المعدن أيا كانت درجة نقائه). في هذه الحالة فإن  $\lambda_e$  تتناسب عكسيا مع  $N_i$  والتي لا تعتمد على درجة الحرارة.

$$i.e \lambda_e \propto \frac{1}{N_i} = \text{constant} \quad (10 - 73)$$

بالتعويض في العلاقة (10-71) نجد أن:

$$K_e \propto T$$

$$(10 - 74)$$

وهى حقيقة تجريبية. ويمكن تقدير قيمة  $K_e$  للمعادن بالتعويض فى العلاقة (10-69) عن:

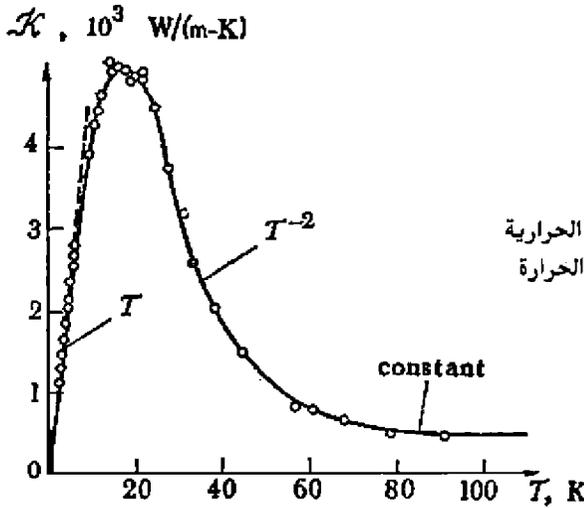
$$\lambda_e = 10^{-8} m, V_f = 10^6 m/s$$

$$\& ce \approx 3 \times 10^4 J / m^3 \cdot K$$

نجد أن:

$$K_e \approx 10^2 W/m.K$$

أى أن  $K_e$  للمعادن تأخذ قيما فى حدود المئات من وحدة القياس  $W/m.K$  (أنظر جدول 10-1).



شكل (10-25): تغير الموصلية الحرارية للمعادن (النحاس) مع درجة الحرارة

جدول (10-1): قيم الموصلية الحرارية لبعض المعادن وسبيكة الكونستانتان (60% نحاس، 40% نيكل) عند درجة حرارة الغرفة.

$K$ (w/m.K)	المعدن Metal	$K$ (w/m.k)	المعدن Metal
210	الألومنيوم Aluminum	403	الفضة Silver
60	النيكل Nickel	384	النحاس Copper
23	كونستانتان Constantan	296	الذهب Gold

## مساهمة الموصلية الحرارية للشبكية فى الموصلية الكلية

باستخدام العلاقتين (10-69) & (10-65) نجد أن :

$$\frac{\mathcal{K}_{lattice}}{\mathcal{K}_e} = \frac{v c_v \lambda_{ph}}{v_f c_e \lambda_e}$$

وبالتعويض بالقيم الآتية :

$$\frac{c_e}{c_v} \simeq 0.01, v = 5 \times 10^3 \text{ m/s}, \lambda_{ph} \simeq 10^{-9} \text{ m}$$

$$, v_f \simeq 10^6 \text{ m/s} \quad \& \quad \lambda_e \simeq 10^{-8} \text{ m}$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{\mathcal{K}_{lattice}}{\mathcal{K}_e} = 0.05$$

ومعنى ذلك أن الموصلية الحرارية للمعادن تكون تقريبا ناتجة عن الموصلية الحرارية للغاز الإلكتروني. هذا يجعلنا نعود إلى الجدول السابق، حيث نجد أن موصلية سبيكة الكونستنتان أقل منها لكل من النحاس والنيكل المثلين لتركيبها، ويمكن تفسير ذلك كما يلي :

فى السبيكة المعدنية يكون التشتت الإلكتروني بواسطة الشوائب هو التشتت السائد على الإطلاق (حيث تمثل ذرات كل عنصر شوائب بالنسبة للعنصر الآخر)، لذلك، يتناسب متوسط المسار الحر  $\lambda_e$  مع تركيز الشوائب تناسبا عكسيا. أى أن  $\lambda_e \propto \frac{1}{N_i}$ . i.e. وعند قيم كبيرة لتركيزات الشوائب، يصبح  $\lambda_e$  مقارنا بمتوسط المسار الحر للفونون  $\lambda_{ph}$ ، أى أن  $\lambda_e \simeq \lambda_{ph}$ ، وفى هذه الحالة فإن الموصلية الحرارية للغاز الإلكتروني تكون مساوية تقريبا فى مقدار مشاركتها فى الموصلية الكلية لما تساهم به الشبكية أى أن،  $\mathcal{K}_e = \mathcal{K}_{lattice}$ . هذا يدعم حقيقة أن التشتت الإلكتروني فى السبيكة المعدنية يرجع أساسا إلى عيوب الشبكية ويحدث بواسطة الذرات الشائبة.