الباب السادس عشر

ديناميكية الشبيكة Lattice Dynamics :

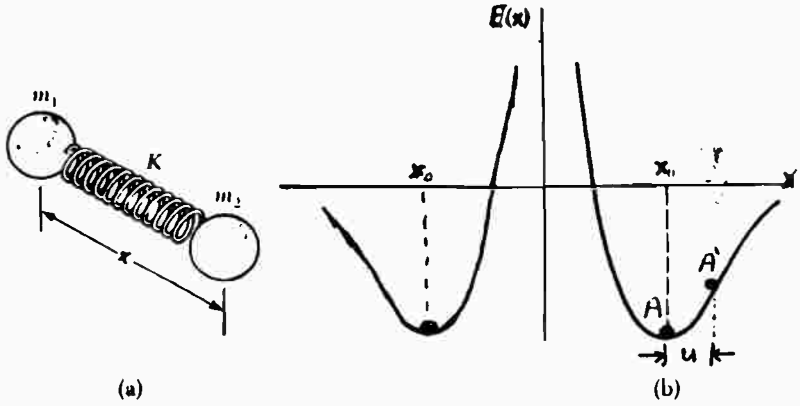
عند درجة الصفر المطلق تستقر الذرات فى أية شبيكة فى مواضع الاتزان فى حالة سكون ولكن رفع درجة الحرارة يسبب تذبذب هذه الذرات حول مواضع الاتزان بسعة حركة تتوقف على درجة الحرارة وقد تصل مقدار هذه السعة إلى ١٠ ٪ من المسافة بين الذرات المتجاورة عندما تصبح درجة الحرارة مرتفعة .

التردد الذرى Atomic frequency of vibration :

اعتبر شبيكة بلورية يكون لكل ذرة فيها عدد Z جار قريب ، شكل (١٦ – ١) . coordination number نفرض أن $E(x_0)$ تمثل طاقة الموضع للذرة عند وضع الاتزان x_0 نفرض أن التغير فى طاقة الذرة A عند إزاحتها إلى الوضع A^1 هو : E وأن الإزاحة بين الوضعين هى : u

$$\therefore\ \Delta E = \frac{2}{z}\left[\left|E(x_0+u)-E(x_0)\right| - \left|E(x_0)-E(x_0-u)\right|\right]$$

$$= \frac{2}{z}\left[E(x_0+u)+E(x_0-u)-2E(x_0)\right]$$



شكل ١٦ – ١

يلاحظ أننا قسمنا المعادلة على Z عدد الجيران وذلك للحصول على التغير فى الطاقة لكل ذرة كما أننا ضربنا المقدار فى ٢ وذلك لأن حركة أية ذرة بالنسبة لأخرى تجاورها يسبب زيادة فى طاقة الموضع بنفس المقدار لكل من الذرتين .

نفك المقدارين $E(x+u)$ & $E(x-u)$ بمفكوك تيلور

$$\therefore\ E(x_0+u) = E(x_0) + \frac{\partial E}{\partial x}\ .\ u + 1/2\ \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}\ .\ u^2 + \ldots$$

$$E(x_0-u) = E(x_0) - \frac{\partial E}{\partial x}\ .\ u + 1/2\ \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}\ .\ u^2 - \ldots$$

$$-2E(x_0) = -2E(x_0)$$

بالجمع نحصل على :

$$E(Ex_0+u) + E(x_0-u) - 2E(x_0) = \frac{\partial^2 E}{\partial X^2}\ .\ u^2$$

$$\therefore\ \Delta E = \frac{2}{z}\ \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}\ u^2 = 1/2 \propto u^2$$

حيث

$$\propto = \frac{4}{z}\ \frac{\partial^2 E}{\partial x^2}$$

أى أن التغير فى الطاقة يتناسب طرديا مع مربع الإزاحة u وتكون القوة المؤثرة على كل ذرة بدلالة الإزاحة هى :

$$F = -\frac{d}{du}\ (\Delta E) = -\propto u$$

وتكون بذلك المعادلة التفاضلية للحركة :

$$m\ \frac{d^2 u}{d t^2} = -\propto\ .\ u$$

حيث : m هى الكتلة الذرية

حل المعادلة السابقة ، وهى على شكل حركة توافقية بسيطة ، هو :

$$u = A \cos \omega t$$

حيث :

$$\omega = 2\pi f = \sqrt{\frac{\propto}{m}}$$

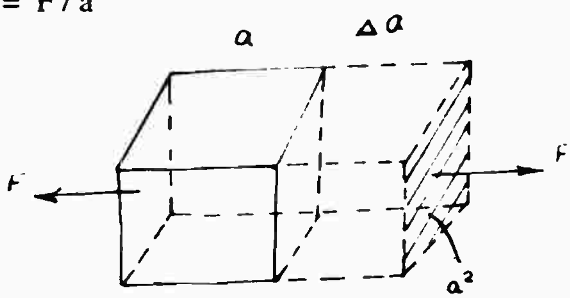
وبذلك يكون التردد الذرى هو :

$$f = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\propto}{m}}$$

حيث $\propto$ هو ثابت القوة أى القوة التى تحدث وحدة الإزاحة ، ويمكن تقديره عمليا بالاستعانة بنظرية المرونة .

فإذا أثرنا بقوة F على مكعب من المادة طول ضلعه الوحدة شكل (١٦ - ٢) تكون $\propto$ هى القوة اللازمة لكى تحدث أستطالة فى المكعب مقدارها الوحدة وذلك بافتراض صحة قانون هوك .

$$\therefore\ Y \frac{\Delta a}{a} = F / a^2$$



شكل (١٦ - ٢)

حيث Y هو معامل يونج للمرونة .

وباعتبار أن كلا من Δa , a يساويان الوحدة تكون $Y = F = \propto$

أى أن ثابت القوة $\propto$ يكون فى حدود القيمة ٢٥ نيوتن / متر وإذا اعتبرنا مادة مثل : النحاس تكون كتلة الذرة الواحدة فيه هى : حوالى $١٠^{-٢٥}$ كيلو جرام وبالتعويض فى مادة

التردد نحصل على :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{25}{10^{-25}}} = 10^{13} \ / \ c/s$$ تقريبا

ومن الواضح أننا إذا اعتبرنا جميع الحركات الممكنة للذرات المختلفة فإننا نجد ضرورة وجود ترددات أخرى كثيرة .

النظرية الكلاسيكية للحرارة الذرية :

Classical theory of specific heats of solids :

وجد ديولنج وبتى قديما بالتجربة أن حاصل ضرب الوزن الذرى مضروبا فى الحرارة النوعية يكون مقدار ثابتا لمواد كثيرة ، ويساوى تقريبا العدد ٦ . وقد أوحت تلك المشاهدات أن ذرات المواد المختلفة لها نفس السعة الحرارة ، وأن الحرارة تختزن داخل المادة على شكل طاقة حركة داخلية .

استندت النظرية الكلاسيكية على قانون تساوى توزيع الطاقة Law of equipartition of energy لتفسير ثبوت الحرارة الذرية للمواد وينص هذا القانون على أن طاقة المتذبذب لكل درجة من درجات الحرية هى 1/2 kT .

فى حالة المواد الصلبة يكون لكل ذرة طاقة حركة وطاقة موضع ، ولذلك فالطاقة المتوسطة للمتذبذب تكون kT .

يمكن الوصول لهذه النتيجة رياضيا باعتبار طاقة المهتز التوافقى

$$E = p^2/2m + 1/2 \ m \omega^2 \ u^2$$

حيث ω هى السرعة الزاوية ، p هى كمية الحركة ، u هى الإزاحة من وضع الاتزان .

الحد الأول فى المعادلة : يمثل طاقة الحركة والحد الثانى يمثل طاقة الموضع .

بتطبيق الميكانيكا الاحصائية الكلاسيكية تكون الطاقة المتوسطة للمهتز هى .

$$\overline{E} = \int_0^\infty E \, e^{-E/kT} \, dE \ / \ \int_0^\infty e^{-E/kT} \, dE$$
$$= k\,T$$

حيث k هو ثابت بولتزمان

T درجة الحرارة المطلقة .

اعتبر ١ جم ذرى من المادة يحتوى على عدد افوجادرو N ذرات . الطاقة الداخلية للمجموعة هى :

$$U = N \times 3\,kT$$

الحرارة الذرية هى :

$$C_v = \frac{\delta U}{\delta T} = 3\,Nk = 3\,R = 6$$

حيث R هو ثابت الغاز ويساوى Nk

يكون هذا القانون صحيحا فى درجات الحرارة المرتفعة فقط وقد وجد أن الحرارة الذرية للمواد تنقص تدريجيا وتؤول إلى الصفر عند الصفر المطلق . هذه الحقيقة العملية تجعل النظرية الكلاسيكية غير قادرة على تفسير نقص C_v مع T .

ولا يمكن أن يفسر هذا النقص باختفاء درجات من الحرية للمهتز التوافقى الذرى إذ أن ذلك يستلزم أن يكون النقص فى C_v نقصا سلميا وليس متصلا كما أننا لا يمكننا افتراض وجود كسور من درجات الحرية . fractional degrees of freedom .

نظرية أينشتين للحرارة الذرية Einstein's theory :

فسر أينشتين فشل النظرية الكلاسيكية للحرارة الذرية بسبب اعتبار أن الطاقة المتوسطة للمهتز هى k T لكل درجة من درجات الحرية . أدخل بدلا من ذلك نظرية بلانك الكمية التى تنص على أن أى مهتز يبعث أو يمتص الطاقة على شكل كمى h f حيث h هو ثابت بلانك و f هو تردد المهتز .

الطاقة المتوسطة الكمية للمهتز التوافقى :

اعتبر مجموعة من المتذبذبات التوافقية تكون مجموعة ما عددها N نفرض أن N_0 هو

عدد المتذبذبات ذات الطاقة صفر. بتطبيق إحصاء بولتزمان يكون عدد المتذبذبات ذات الطاقة ε هو :

$$N_0 \; e^{-\varepsilon/kT}$$

ويكون العدد الكلى للمتذبذات ذات الطاقة h f ، 2 hf ، 3 h f ... هو :

$$N = N_0 + N_0 \; e^{-hf/kT} + N_0 \; e^{-2hf/kT} + ...$$

$$= N_0 \; (1 + e^{-x} + e^{-2x} + ...)$$

حيث $x = hf / kT$

مجموع هذه المتسلسلة هو :

$$(1 - e^{-x})^{-1}$$

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

ولإيجاد الطاقة نضرب عدد المهتزات فى طاقة كل منها ثم نجمع :

$$\therefore \; E = 0 . N_0 + hf \, N_0 \, e^{-x} + 2 \; hf \; N_0 \, e^{-2x} + ...$$

$$= hf \; N_0 \, e^{-x} (1 + 2 e^{-x} + 3 e^{-2x} + ...)$$

$$= h f N_0 \, e^{-x} \; (1 - e^{-x})^{-2}$$

وبالتعويض بدلا من N_0 نحصل على :

$$E = N \; h f \; \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{N h f}{(e^{x} - 1)}$$

أى أن الطاقة المتوسطة الكمية للمهتز التوافقى الواحد هى :

$$\frac{h f}{e^{hf/kT} - 1}$$

اعتبر أينشتين أن ذرات المادة هى متذبذبات توافقية تردد كل منها f وأن جميع التذبذبات لها نفس التردد .

$$U = 3 N \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1} = 3 N k T \frac{x}{e^{x} - 1}$$

بمفاضلة U بالنسبة إلى T نحصل على الحرارة الذرية

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3\,R\,\frac{x^2\,e^x}{(e^x - 1)^2} = 3\,R\,E\,(x)$$

$$= 3\,R\,E\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

حيث $E\ (x)$ هي دالة أينشتين، $\theta = \frac{hf}{k}$ هي درجة الحرارة المميزة للمادة characteristic temperature .

بفحص دالة أينشتين رياضيا عند الدرجات الصغيرة جدا والكبيرة جدا نجد الآتى :

$$\mathrm{Lim}_{T \to 0}\ E\left(\frac{\theta}{T}\right) \longrightarrow 0$$

$$\mathrm{Lim}_{T \to \infty}\ E\left(\frac{\theta}{T}\right) \longrightarrow 1$$

$E\ (x)$ تؤول إلى الصفر عند درجة الصفر المطلق وتؤول إلى الواحد الصحيح عند الدرجات المرتفعة ، أى أن الحرارة الذرية C_v عند الدرجات المرتفعة تساوى $3\ R$ وهذا يتفق مع نتائج النظرية الكلاسيكية بينما عند الدرجات المنخفضة تقل C_v تدريجيا حتى تؤول إلى الصفر عند درجة الصفر المطلق .

وبالرغم من أن نظرية أينشتين قد فسرت نقص C_v مع درجة الحرارة إلا أن قيم C_v التى أعطتها النظرية كانت عادة أقل كثيرا جدا مما أعطته التجربة .

ولذلك لم يكن نجاح النظرية كاملا ، وقد ظهر فيما بعد أن سبب هذا الاختلاف هو افتراض أن جميع الذرات تهتز بتردد واحد فقط .

نظرية الفونونات لديباى Debye's phonon theory :

افترض ديباى أن الذبذبات الذرية فى المادة تكون طيف ترددات له قيمة معينة لا يزيد عنها cut - off frequency وتتوقف على تركيب الشبيكه لهذه المادة .

وسمى كل موجه mode of vibration فونون phonon وقد اعتبر أن الحركة الذرية فى داخل المادة تأخذ شكلا موجيا وذلك بالنسبة لوجود قوى بينية كبيرة بين الذرات ، ولا يعقل أن تتحرك كل ذرة حركة فردية دون ارتباط بالذرات المحيطة بها ، فقد صور ديباى الحركة الذرية على أنها موجات أو فونونات لها ترددات تتراوح بين الصفر وقيمة عظمى لا تتعداها Cut - off frequency .

طيف الترددات لديباى :

أثبت ديباى أن دالة الترددات بالنسبة للفونونات $N(\upsilon)$ frequency distribution function تتناسب طرديا مع مربع التردد أى مع υ^2 وذلك كما يأتى :

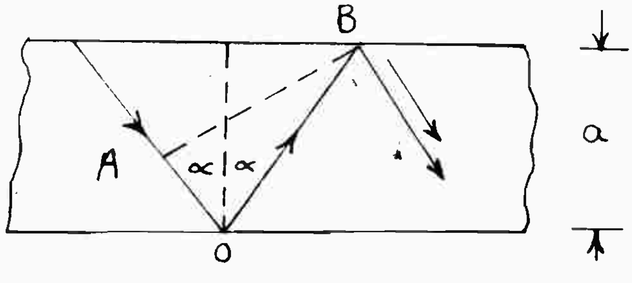
اعتبر كتلة من المادة على شكل متوازى مستطيلات أبعاده هى :

a , b , c

نفرض موجة صوتية (فونون) طول موجتها λ تنتقل فى المادة فى الاتجاه AO فى شكل (١٦ - ٣) تنعكس على السطح الحر عند O ثم مرة أخرى عند B .

إذا تطابقت موجة ساقطة مع مثيلتها التى انعكست مرتين وكانا فى اتجاه واحد نجد أنهما يتحركان فى نفس الطور إذا كان فرق المسار عدد صحيح من طول الموجة أى أن

$$OA + OB = n\lambda$$



(شكل ١٦ - ٣)

لكن:

$$OB = \frac{a}{\cos \propto}$$

$$OA = OB \cos 2\propto$$

$$\therefore\ OA + OB = a\left(\frac{1+\cos 2\propto}{\cos \propto}\right)$$

$$\therefore\ n\lambda = 2a\cos \propto$$

$$\therefore\ a\cos \propto = \frac{n\lambda}{2}$$

وبتعميم هذه النتيجة فى اتجاهات الفراغ الثلاثة نحصل على :

$$a\cos \propto^{1} = n_1\ \lambda/2$$

$$b\cos \propto^{2} = n_2\ \lambda/2$$

$$c\cos \propto^{3} = n_3\ \lambda/2$$

حيث $\propto^{3}$ ، $\propto^{2}$ ، $\propto^{1}$ هى الزوايا التى تصنعها أحرف متوازى المستطيلات a b c مع الاتجاه الموجى .

بالتربيع والجمع نحصل على :

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{n_1^2}{4a^2} + \frac{n_1^2}{4b^2} + \frac{n_3^2}{4c^2}$$

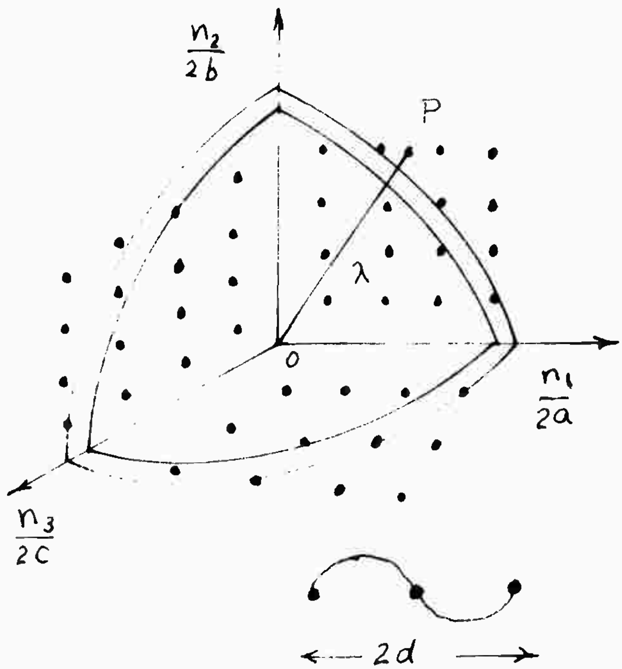
حيث أن مجموع مربعات جيوب تمام الزوايا $\propto^{1}$ ، $\propto^{2}$ ، $\propto^{3}$ تساوى واحد .

إذا رسمنا فراغ العدد الموجى space - $\frac{1}{\lambda}$ وهو الفراغ الذى تكون إحداثياته المتعامدة هى : $\frac{n_3}{2c}$ $\frac{n_2}{2b}$ $\frac{n_1}{2a}$

تمثل أى نقطة فى هذا الفراغ موجه ذات طول موجى معين λ انظر شكل (١٦ - ٤)

ويطلق اسم فونون على مثل هذه الموجة phononالتى يتحدد طولها بالإعداد n_1 n_2 n_3

وهى التى تحدد بعد النقطة P عن مركز الإحداثيات $\left(OP = \frac{1}{\lambda} \right)$ تكون أبعد نقطة فى هذا الفراغ عن المركز O هى التى لها أصغر طول موجى λ_{min} ويحدد هذا الطول التركيب البلورى وأبعاد وحدة الخلية فى المادة .



شكل (١٦ – ٤)

فإذا كان d هو البعد بين ذرتين متجاورتن في اتجاه معين تكون أقل طول موجة يمكن لها أن تنتشر فى هذا الاتجاه هى : $\lambda_{min} = 2d$

ويكون بذلك حدود فراغ العدد الموجى $\left(\frac{1}{\lambda} - \text{space} \right)$ فى هذا الاتجاه هو $\frac{1}{\lambda_{min}}$

ويطلق على مثل هذه الحدود فى فراغ العدد الموجى بمنطقه بريلوين Brillouin zone وتعرف بأنها تلك المنطقة داخل فراغ العدد الموجى التى تحتوى بداخلها على جميع الفونونات الطبيعية بداخل البلورة .

علاقة ماديلنج Madelung relation :

إذا فرضنا أن منطقة بريلوين عبارة عن كرة مركزها O ونصف قطرها $\frac{1}{\lambda_{min}}$ يكون

العدد الكلى للفونونات داخل البلورة هو :

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{\lambda_m}\right)^3 / \frac{1}{2a} \; \frac{1}{2b} \; \frac{1}{2c}$$

حيث حجم الخلية فى فراغ $\frac{1}{\lambda}$ يساوى $\frac{1}{2a} \cdot \frac{1}{2b} \cdot \frac{1}{2c}$

وقد ضربنا فى $\frac{1}{8}$ لأننا نعتبر فقط الثمن الموجب من فراغ $\frac{1}{\lambda}$ وذلك منعا لتكرار قيم

λ حيث أن هناك فى فراغ $\frac{1}{\lambda}$ ثمانية نقط تمثل نفس الفونون . مثلا :

$(n_1 \; , \; n_2 \; , \; n_3)$ ، $(- \, n_1 \; , \; n_2 \; , \; n_3)$ وهكذا .

وبما أن حجم البلورة أصلا هو a b c فإن عدد الفونونات لوحدة الحجوم من البلورة

هو :

$$N = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{\lambda_m}\right)^3 \quad / \text{c.c.}$$

$$\therefore \; \frac{1}{\lambda_m} = \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3}$$

ولكن سرعة الصوت فى المادة

$$C_0 = \lambda_{min} \; \upsilon_{max}$$

$$= \sqrt{G/\rho}$$

حيث G هو معامل الصلابة ، ρ هى كثافة المادة وتساوى N m لأن N هو عدد

المهتزات لوحدة الحجوم ، m هى الكتلة الذرية

$$\therefore \; \upsilon_{max} = \frac{C_0}{\lambda \, min} = C_0 \left(\frac{3N}{4\pi}\right)^{1/3}$$

$$= G^{1/2} \rho^{-1/2} \left(\frac{3\rho}{4\pi m} \right)^{1/3}$$

$$\therefore \upsilon_{max} = const. \; G^{1/2} \rho^{-1/6} m^{-1/3}$$

وتعطى هذه المعادلة قيمة أكبر تردد للفونونات داخل البلورة أو بمعنى أخر حدود طيف الترددات الداخلية .

وقد تمكن ماديلنج من استنتاج هذه العلاقة عمليا قبل أن تتبلور النظرية على الشكل السابق وهذا الاتفاق بين التجربة والنظرية يحقق صحة النظرية .

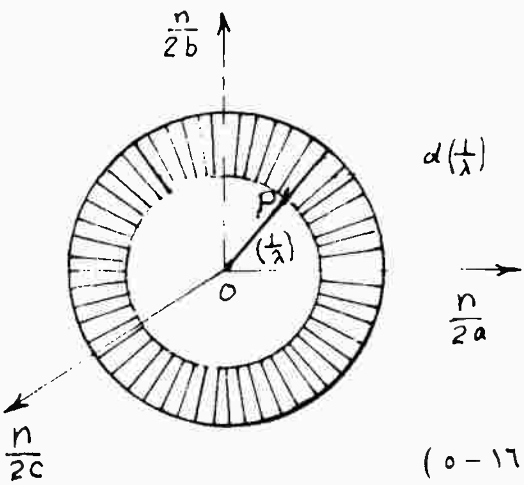
ويلاحظ أن ماديلنج كان يوجد قيم G ، ρ ، m بالطرق المعتادة وكان يحسب υ_{max} عن طريق قياس تغير C_v / T عند درجات الحرارة المنخفضة وكذلك من معاملات المرونة .

دالة طيف التردد لديباى :

لإيجاد دالة توزيع التردد $N(\upsilon)$ للفونونات بدلالة التردد υ نعتبر قشرة رقيقة فى فراغ $1/\lambda$ مركزها O نصف قطرها $\frac{1}{\lambda}$ وسمكها $d\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ ، شكل (١٦ - ٥) .

عدد الفونونات داخل القشرة تساوى

$$\frac{1}{8} \cdot 4\pi \left(\frac{1}{\lambda^2}\right) d\left(\frac{1}{\lambda}\right) / \frac{1}{2a} \cdot \frac{1}{2b} \cdot \frac{1}{2c} = \frac{4}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot abc$$



(شكل ١٦ - ٥)

وبالقسمة على حجم البلورة a b c نحصل على عدد الفونونات من هذه القشرة لكل وحدة حجوم من البلورة وهذا يساوى :

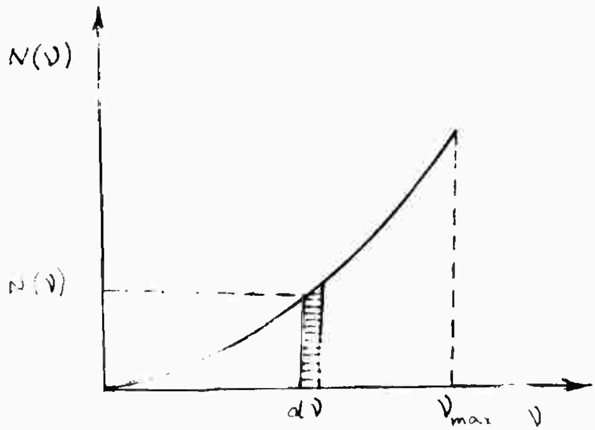
$$\frac{4\pi \upsilon^2\, d\upsilon}{C_0^3} = \frac{4\pi}{\lambda^2}\, d\left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

$$\therefore\; N(\upsilon)\, d\upsilon = \frac{4\pi \upsilon^2}{C_0^3}\, d\upsilon$$

« وقد استعملنا هنا المعادلة $C_0 = \lambda\,.\,\upsilon$ وتفاضلها لإيجاد $d\upsilon$, $d\lambda$ » المعادلة السابقة تعطى $N(\upsilon) \propto \upsilon^2$ أى أنها دالة قطع مكافىء يكون لها حدا لأقصى تردد cut - off frequency : (υ_{max}) كما فى شكل (١٦ - ٦) .

نظرية ديباى لحساب الحرارة الذرية C_v :

تنتشر الاهتزازات الميكانيكية داخل أى مادة صلبة على شكل نوعين من الأمواج :



(شكل ١٦ - ٦)

١ - أمواج مستعرضة سرعتها $C_t = \sqrt{\dfrac{G}{\rho}}$ حيث G هى معامل الصلابة ، ρ كثافة المادة ويمكن اعتبار الموجة المستعرضة على أنها موجتين مستقطبتين فى اتجاهين متعامدين (مثل الأمواج الكهرومغنطيسية) .

٢ - أمواج طولية سرعتها $C_l = \sqrt{(B + 4/3\ G)/\rho}$ حيث B معامل المرونة الحجمى .

عدد الأمواج ، مستعرضة وطولية ، والتى لها ترددات تقع بين υ , $\upsilon + d\upsilon$ هى :

$$N(\upsilon)\ d\upsilon = 4\pi\upsilon^2 \left(\frac{2}{C_t^3} + \frac{1}{C_l^3}\right) d\upsilon$$

وقد ضربنا $\frac{1}{ct^3}$ فى 2 ، حيث أن الموجة المستعرضة تعتبر اثنتين مستقطبتين .

العدد الكلى للأمواج أو الفونونات فى وحدة الحجوم من المادة هو :

$$\int 4\pi\upsilon^2 \left(\frac{2}{Ct^3} + \frac{1}{C_l^3}\right) \upsilon^2 \, . \, d\upsilon$$

ولابد أن يساوى هذا العدد 3 N أى يساوى العدد الكلاسيكى لدرجات الحرية ، ومن الواجب أن يكون حد التكامل الأعلى υ_m محدودا إذ أن عدد درجات الحرية أيضا محدودا .

إذا اعتبرنا ١ جم جزىء تكون N هى عدد أفوجادرو وبإجراء التكامل السابق نحصل على :

$$\upsilon_m^3 = \frac{9N}{4\pi\left(\frac{2}{C_t^3} + \frac{1}{C_l^3}\right)}$$

وتعطى هذه المعادلة قيمة أقصى تردد υ_m فى طيف الترددات .

لإيجاد الطاقة الداخلية للجرام جزىء من المادة نضرب عدد الفونونات فى الطاقة الكمية quantized energy للمهتز التوافقى

$$\therefore\ U = 4\pi\left(\frac{2}{Ct^3} + \frac{1}{C_l^3}\right)\int_0^{\upsilon_m} \frac{h\upsilon^3\ d\upsilon}{\left(e^{h\upsilon/kT} - 1\right)}$$

$$= \frac{9N}{\upsilon_m^3}\int_0^{\upsilon_m} \frac{h\upsilon^3\ d\upsilon}{\left(e^{h\upsilon/kT} - 1\right)}$$

وبمفاضلة الطاقة الداخلية U بالنسبة لدرجة الحرارة T نحصل على الحرارة الذرية C_v .

$$C_v = \frac{9N}{\upsilon^3}\int_0^{\upsilon_m} \frac{\frac{h^2\upsilon^4}{kT^2}\,.\,e^{h\upsilon/kT}\,.\,d\upsilon}{\left(e^{h\upsilon/kT}-1\right)^2}$$

وبوضع $\zeta = \frac{h\upsilon}{kT}$ ، $x = \frac{h\upsilon_m}{kT}$ نحصل على $d\zeta = \frac{h\,d\upsilon}{kT}$

$$\therefore\ C_v = \frac{9Nk}{x^3}\int_0^x \frac{\zeta^4 e^{\zeta}\,d\zeta}{\left(e^{\zeta}-1\right)^2}$$

وبإجراء التكامل بالتجزئة

مع وضع $Nk = R$ حيث R هو ثابت الغاز للجرام الجزيئى

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

$$= \frac{9N}{x^3}\left(\int \frac{1}{e^{\zeta}-1}\,d\zeta^4 - \left|\frac{\zeta^4}{e-1}\right|_0^x\right)$$

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

$$= 3R\left(\frac{12}{x^3}\int \frac{\zeta^3\,d\zeta}{e^{\zeta}-1} - \frac{3x}{e^x-1}\right)$$

$$= 3\,R\,D\,(x)$$

$$= 3RD\left(\frac{\theta}{T}\right)$$

حيث $D(x)$ هى دالة ديباى .

وباعتبار حالات الحدود نجد أن عند درجات الحرارة المرتفعة تكون قيم كل من x ، ζ صغيرة جدا ، وتئول قيمة دالة ديباى عندئذ إلى الواحد الصحيح .

وهذا يعنى أن $C_v = 3\,R$ عند الدرجات المرتفعة أى أن النظرية الكلاسيكية تنطبق

مع نظرية ديباى عند الدرجات المرتفعة .

أما عند درجات الحرارة المنخفضة تكون قيم x ، ζ كبيرة جدا وتؤول قيمة دالة ديباى إلى الصفر .

حيث أن تغير المقام فى الدالة يكون بازدياد أكبر كثير من البسط لأنه يتبع لدالة أسية.

قانون ديباى T^3 عند الدرجات المنخفضة :

يمكن تقريب معادلة الحرارة الذرية لديباى عند الدرجات المنخفضة كما يأتى :

١ - نهمل الحد الثانى فى دالة ديباى إذ أن × تؤول إلى مالا نهاية عند الدرجات المنخفضة جدا (عند الصفر المطلق) ويؤول الكسر .

$\left(\frac{3x}{e^x - 1}\right)$ إلى الصفر إذ أن e^x تزداد زيادة كبيرة بالنسبة إلى x

٢ - يمكن إثبات رياضيا أن :

$$\lim_{x \longrightarrow \infty} \int_0^x \frac{\zeta^3 \, d\zeta}{e^{\zeta} - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

وبالتعويض فى معادلة ديباى نحصل على الحرارة الذرية عند الدرجات المنخفضة .

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

وبما أن $\frac{\theta}{T} = x$ حيث θ هى درجة حرارة ديباى المميزة .

$$\therefore \; C_v = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(T/\theta\right)^3$$

$$\therefore \; C_v = \frac{12 \pi^4 R T^3}{5 \theta^3}$$

أى أن الحرارة الذرية تتناسب مع مكعب درجة الحرارة المطلقة (T صغيرة) وتساوى

درجة حرارة ديباى $\theta = \frac{h\upsilon_m}{k}$ وهى تتوقف على المادة .

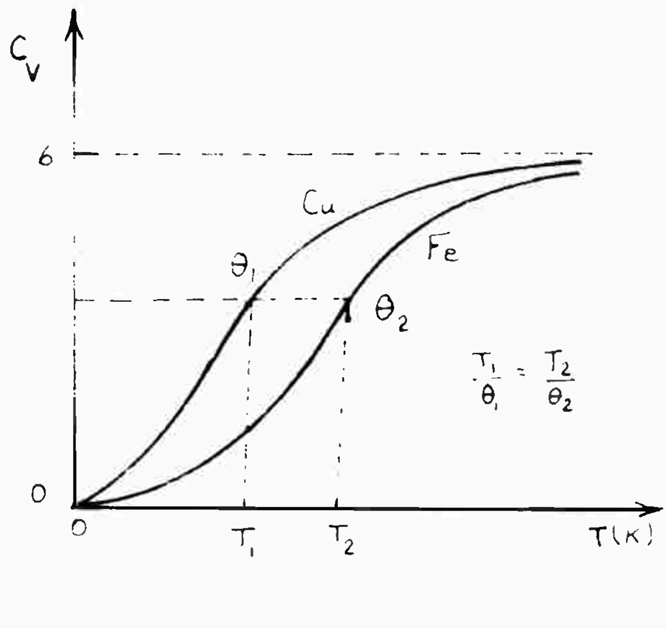
وقد وجد أن التقريب السابق يكون صحيحا فى حدود ١٪ عندما تكون $x > 12$ أى

عندما تكون درجة الحرارة $\left(T < \frac{\theta}{12} \right)$ أقل من $\frac{١}{١٢}$ من درجة ديباى المميزة .

نقد نظرية ديباى :

١ - وجد بحساب دالة ديباى عند درجات الحرارة المختلفة أن هناك تطابقا بين النتائج النظرية والنتائج التجريبية لعدد كبير من المواد البسيطة وهذا يدعم صحة النظرية .

٢ - بمعرفة درجات الحرارة المميزة لديباى لمواد مختلفة يمكن استنتاج منحنى C_v / T لأى مادة دون قياس وذلك بمعرفة هذا المنحنى لأى مادة أخرى يسهل القياس عليها شكل (١٦ - ٧) . إذ أن درجتى الحرارة T_1 ، T_2 التى تتساوى عندهما قيمة الحرارة الذرية C_v لمادتين مختلفتين ترتبط



شكل (١٦ - ٧)

بدرجات ديباى المميزة لهما θ_1 ؛ θ_2 بالمعادلة

$$\frac{T_1}{\theta_1} = \frac{T_2}{\theta_2}$$

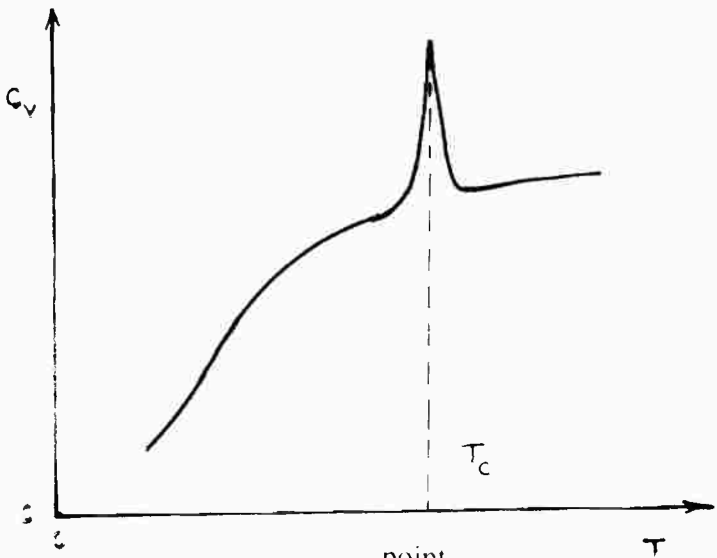
٣ – من أخطاء النظرية أنها تفترض وجود نوع واحد من اختزان الطاقة داخل المادة على شكل طاقة حركة تذبذبية للذرات المكونة لها ، ولكن تحدث حالات شاذة وانحراف عن صحة النظرية عند ادخال الطرق الأخرى الممكنة التي تختزن بواسطتها الطاقة مثل :

أ – يمكن أن يكون لجزيئات المادة درجة حرية دورانية .
Rotational degree of freedom .

ب – يمكن للطاقة أن تختزن فى حركة الإلكترونات .

جـ – تتغير الطاقة عند حدوث تحول داخل المادة وتظهر حينئذ .
phase transformation .

ما يسمى بنطقة λ (λ - point) على منحنى C_v / T . شكل (١٦ – ٨)



شكل (١٦ – ٨)

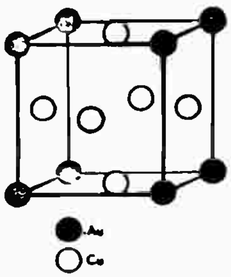
ومثال آخر : فى حالة بعض السبائك مثل Cu Au ، Cu_3 Au والتى قد يحدث لذراتها ترتيب يعقبه عدم ترتيب order-disorder هنا أيضا يلزم مقدار من الطاقة لتحويل

الشبيكة من الحالة المرتبة الى الحالة الغير مر تبة .

وشكل (١٦ – ٩) يبين ترتيب الذرات فى الشبيكتين فى الحالة المنتظمة ordered.

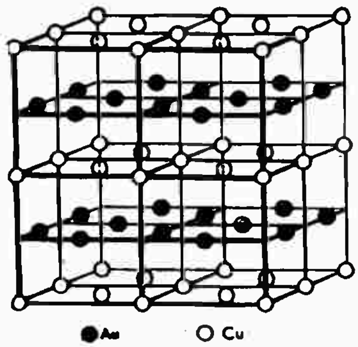
نفرض مثلا أن هناك طورين من أطوار المادة A & B حيث يكون A أكثر استقرارا عند درجات الحرارة الأقل من T_c بينما يكون B مستقرا أعلى من T_c

SUPERLATTICE STRUCTURES IN ALLOYS



[Courtesy The Institute of Metals

[redacted]—The Cu_3Au structure



[Courtesy The Institute of Metals

-The CuAu superlattice structure

شكل (١٦ – ٩)

لتوضيح ذلك نفرض بلورة حرارتها النرية C_p سخنت تحت ضغط فارتفعت درجة حرارتها بمقدار dT . من قوانين الديناميكا الحرارية

التغير في الطاقة الحرة dF Free energy

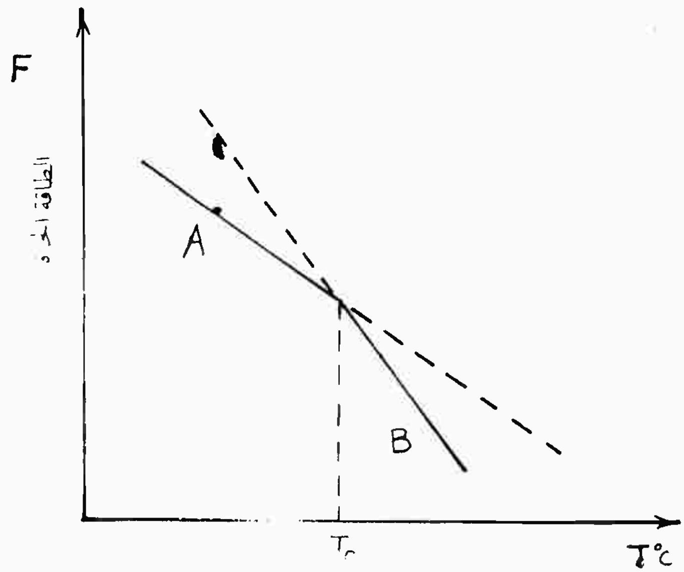
$$dF = d(U - TS)$$
$$= dU - TdS - SdT$$
$$= pdV - SdT$$

التغير فى الحجم dV فى حالة الأجسام الصلبة يكون عادة صغيرا ولذلك يمكن إهمال الحد pdV

$$\therefore \; dF = -SdT$$

إذا كانت قيمة الطاقة الحرة عند درجة الصفر المطلق هى F_0 والطاقة الداخلية هى E_0 فإن تكامل المعادلة السابقة يعطى :

$$F = E_0 - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{C\,dT}{T} \right) dT$$



شكل (١٦ - ١٠)

وقد عوضنا هنا بدلا من d S بالمقدار $\frac{dQ}{T}$ أى $\frac{cdT}{T}$ والمعادلة السابقة تبين حدوث نقص فى الطاقة الحرة عند رفع درجة الحرارة ويكون النقص كبيرا كلما زادت قيمة الحرارة الذرية C_p ، شكل (١٦ - ١٠) .

وتبعا لقاعدة أقل طاقة حرة Minimum free energy condition « الوضع المستقر هو الذى يكون فيه الطاقة الحرة أقل ما يمكن » لذلك نجد أنه عندما نرتفع بدرجة الحرارة عن T_c يصبح طور المادة B هو الأكثر استقرارا فتتحول إليه جميع المادة من الطور A ويصاحب هذا التحول امتصاص كمية من الطاقة هى التى تظهر على منحنى T / C_v على شكل λ - point .

اهتزاز الشبيكة وامتصاص البلورات للضوء

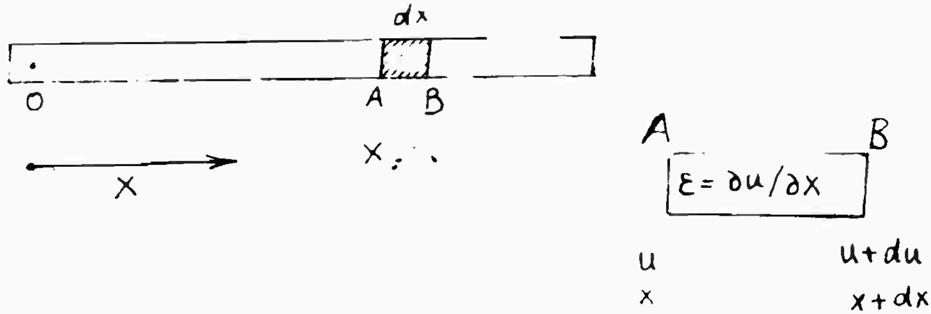
Lattice Vibrations and optical absorption of crystals .

قبل معالجة اهتزاز الشبيكة نبدأ أولا بدراسة :

معادلة انتشار الأمواج فى قضيب مرن :

اعتبر بلورة على شكل قضيب مرن متجانس ونفرض انتشار موجه فى اتجاه طوله (نعتبر هنا فقط الحالة الخطية) شكل (١٦ - ١١) .

نفرض ρ هى الكثافة الطولية للقضيب ، G هى معامل الصلابة



شكل (١٦ - ١١)

نفرض جزءا صغير dx من القضيب يبعد مسافة x من مركز الإحداثيات الواقع فى نقطة ما على القضيب ، وأن الإزاحة عن وضع الاتزان عند مرور الموجه الميكانيكية هى u

نفرض إزاحة الطرف A هى u وإزاحة الطرف B هى : $u + du$

التغير في طول الجزء dx هو : du

∴ الانفعال الطولى الناشىء عن مرور الموجه هو :
$$\varepsilon = \frac{du}{dx}$$

القوة المؤثرة والتى تسبب هذا الانفعال هى $F = G . \varepsilon$ اعتبر الآن نقطتين على القضيب البعد بينهما Δx فيكون الانفعال عند الأولى $\varepsilon (x)$ وعند الثانية $\varepsilon (x + \Delta x)$ وهذا يساوى

$$\varepsilon (x) + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \Delta x$$

∴ القوة المؤثرة على Δx هى :

$$G\left[\varepsilon(x+\Delta x) - \varepsilon(x)\right] = G\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\Delta x$$

$$= G \;..\; \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\Delta x$$

$\because$ كتلة الجزء Δx تساوى $\rho \Delta x$

وبوضع القوة = الكتلة x العجلة تكون معادلة الحركة الموجية فى القضيب هى :

$$G . \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} . \Delta x = \rho . \Delta x . \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$\therefore \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{G}{\rho}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = C^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

حيث سرعة الأمواج C تعطى بالمعادلة $C = \sqrt{G/\rho}$

حل المعادلة السابقة يكون على الصورة :

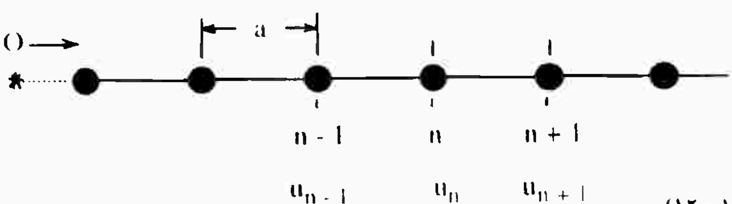
$$u = \eta\, e^{i(wt \pm kx)}$$

حيث η سعة الحركة ،

$\omega = k .c$ ، $k = \dfrac{2\pi}{\lambda}$ وهو المتجه الموجى

الحركة الموجية على شبيكة خطية أحادية الذرة mono atomic :

اعتبر شبيكة خطية مكونة من سلسلة من الذرات المسافة بين كل اثنتين متجاورتين هى a وأن كتلة كل ذرة هى M شكل ١٦ – ١٢ نأخذ نقطة ما على الشبيكة كمركز إحداثيات ونرقم الذرات ترقيما متسلسلاً .. 1, 2, 3, ..., n, ثم نعتبر حركة الذرات أثناء انتشار الموجة .



شكل (١٦ - ١٢)

نفرض أن u_n هى : إزاحة الذرة ذات الرقم n

u_{n+1} هى : إزاحة الذرة n + 1

u_{n-1} هى : إزاحة الذرة n - 1 عن وضع الاتزان

الزيادة فى طول الرابطة Bond length بين الذرتين n ، n + 1 هو :

$$(u_{n+1} - u_n)$$

وباعتبار تأثير الجيران القريبة فقط من الذرة n تكون القوة F_n المؤثرة عليها هى :

$$F_n = \beta \left[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1}) \right]$$

حيث β هو ثابت القوة أى القوة لوحدة الاستطالة .

وبمقارنة هذه الحالة بالحالة الماكروسكوبية لقضيب نجد أن :

أولا : الكثافة الطولية $\frac{M}{a} = \rho$ حيث a المسافة بين الذرتين المتتاليتين . وقد حصلنا على هذه العلاقة باعتبار طول ١ سم من الشبيكة فيه عدد $\frac{1}{a}$ ذرات كتلة كل منها هى M فيكون كتلة وحدة الأطوال ρ هى : $\frac{M}{a}$.

ثانيا : القوة اللازمة لكى تستطيل الرابطة هى :

$$F = \beta (u_n - u_{n-1}) = \beta . \varepsilon . a$$

وذلك باعتبار أن الانفعال ε هو التغير النسبى فى طول الرابطة :

$$\varepsilon = \frac{u_n - u_{n-1}}{a} = \frac{\Delta x}{a}$$

$$\therefore \frac{F}{\varepsilon} = \beta . a = G$$

ثالثا : تصبح معادلة الحركة هى :

$$M \ddot{u} = \beta (u_{n+1} + u_{n-1} - 2 u_n)$$

حل المعادلة السابقة يكون على الصورة :

$$u_n = \zeta e^{i(\omega t + kna)}$$

وقد استبدلنا الإحداثى x للذرة n بالمقدار n . a فى المعادلة الموجيه فى القضيب المرن .

وبمفاضلة المعادلة السابقة مرتين بالنسبة للزمن وبالتعويض فى معادلة الحركة التفاضلية نحصل على :

$$u_n = i\ \omega\, u_n \qquad u_n = -\ \omega^2\ u_n$$

$$\therefore\ -\ M\ \omega^2\ u_n = \beta\left[\ u_n\ e^{ika} + u_n\ e^{-ika} - 2\,u_n\right]$$

ويكون حل المعادلة صحيحا فقط عندما تكون المعادلة السابقة صحيحة أى عندما يكون:

$$-\ \omega^2\ M = \beta\ \left(e^{ika} + e^{-ika} - 2\right)$$

$$= \beta\ (\cos ka + i\ \sin ka + \cos ka - i \sin ka - 2)$$

$$= \beta\ (\ 2 \cos\ ka - 2\ )$$

$$= 4\ \beta\ \left(\frac{\cos\ ka\ - 1}{2}\right)$$

$$= -\ 4\,\beta\ \sin^2\ \frac{ka}{2}$$

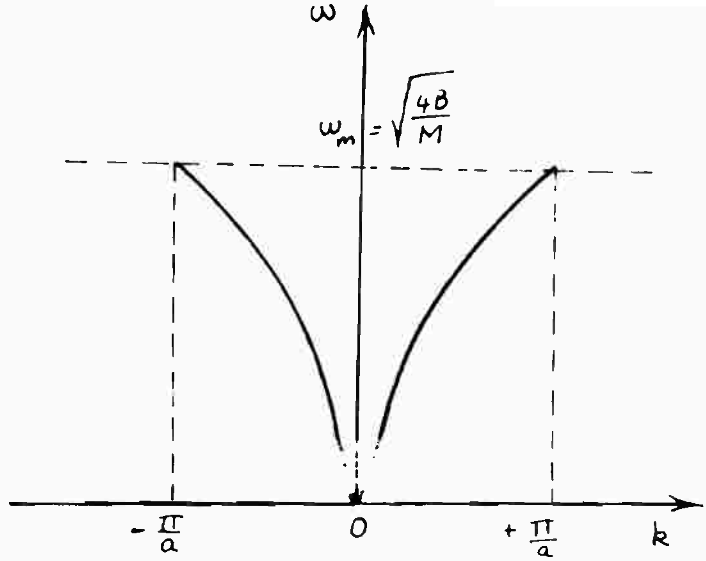
$$\therefore\ \omega^2 = \frac{4\,\pi}{M}\ \sin^2\ \frac{ka}{2}$$

$$\therefore\ \omega = \pm \left(\frac{4\,\beta}{M}\right)^{1/2}\ \sin\ \frac{ka}{2}$$

وتسمى هذه العلاقة Dispersion relation علاقة التشتيت . وعند رسم بيانيا ω بدلالة k نحصل على منحنى ذى فرعين أحدهما موجب والاخر سالبا كما فى شكل ١٦ –١٣ . ويلاحظ أن هناك حدا أقصى للترددات الموجية التى يمكن لها أن تنتشر على هذه الشبيكة وهذه نحصل عليها بوضع القيمة القصوى لـ sin ka / 2 وهى الواحد الصحيح

$\therefore$ معادلة أكبر تردد هى :

$$\omega_m = \left(\frac{4\,\pi}{M}\right)^{1/2}$$



شكل (١٦ - ١٢)

وهذه تناظر أكبر متجه موجى

$$k_m = \pm \frac{\pi}{a}$$

ونستنتج من ذلك ما يأتى :

أولا : بالنسبة للأمواج ذات الأطوال الكبيرة (k تكون صغيرة) يمكن اعتبار الجيب مساويا للزاوية أى أن :

$$\sin \frac{ka}{2} = \frac{ka}{2}$$

وتصبح السرعة الزاوية :

$$\omega = \left(\frac{\beta}{M}\right)^{1/2} . ka$$

لكن $\beta = G/a$ وكذلك $\rho = M/a$ $\therefore$ بالتعويض

$$\omega^2 = \frac{G}{Ma} k^2 a^2 = \frac{G}{a^2 \rho} k^2 a^2$$

$$\therefore \omega = \sqrt{\frac{G}{\rho}} . k = c . k$$

حيث c هى السرعة الموجية على قضيب مرن مكافىء .

ثانيا : تعطى علاقة التشتيت نهاية قصوى للتردد عندما يكون $k_m = \frac{\pi}{a}$ حيث يكون الجيب مساويا واحد .

أى أن اقصر طول موجة هو :

$$k_m = \frac{2\pi}{\lambda_{min}} = \frac{\pi}{a}$$

$$\therefore \lambda_{min} = 2a$$

وواضح أن أطوال الموجات الأقل من هذا لا تستطيع الانتشار فى هذه الشبكة .

وبالنسبة للمواد المعتادة يكون $k_m = \frac{\pi}{a} \cong 10^{8}\ cm$

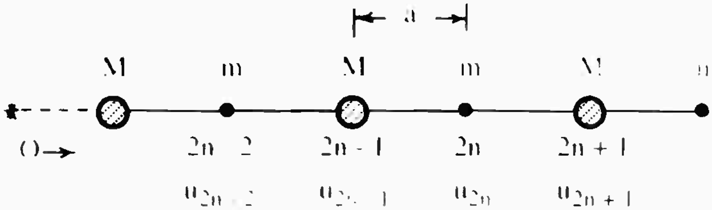
ولكن سرعة الصوت تساوى تقريبا 3×10^5 سم / ثانية لذلك تكون قيمة أكبر تردد هى :

$$f_{max} = 3 \times 10^{12} \quad c/s$$

ويقع هذا التردد فى منطقة ترددات الأشعة تحت الحمراء ، ولكن هذه الموجات هى موجات ميكانيكية وليست كهرومغناطيسية لذلك فمن الصعب جدا إثارة الشبكة لكى تهتز بهذه الترددات المرتفعة ، للآن أكبر تردد للمهتز الميكانيكى هو 10^9 ذبذبة / ثانية ، وقد أمكن الحصول عليه بواسطة بلورات من الكوارتز .

ذبذبة الشبكة الخطية ثنائية الذرة

اعتبر شبكة خطية ثنائية الذرة diatomic linear lattice (مثال ذلك بلورات كلوريد الصوديوم NaCl) نفرض أن كتلة نوعى الذرات المكونة للشبكة هى M , m وأن المسافات بين الذرات هى a نفرض مركز إحداثيات ثابت على الشبكة ونجرى ترقيم الذرات. تكون الذرات من نوع m موجودة فى المواضع الزوجيه مثلا :



شكل (١٦ - ١٤)

$$0, 2, 4, ..., 2n , (2n + 2), (2n + 4), . .$$

بينما الذرات من نوع M تكون فى المواضع الفردية :

$$1, 3, 5, ..., (2n - 1), (2n - 3), ...$$

انظر شكل (١٦ - ١٤)

نعتبر فقط التأثير البينى بين أقرب جيران ونهمل غير ذلك .

معادلة الحركة الموجية للذرات (أو الأيونات) من نوع m هى :

$$m \frac{d^2 u_{2n}}{d t^2} = \beta \left(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2 u_n \right)$$

وبالمثل بالنسبة للأيونات من النوع M معادلة الحركة هى :

$$M \frac{d^2 u_{2n+1}}{d t^2} = \left(u_{2n+2} + u_{2n} - 2 u_{2n+1} \right)$$

وحل المعادلتين السابقتين يكون على الصورة :

$$u_{2n} = \zeta \, e^{i (\omega t + 2 n k a)}$$

سعة الحركة للذرة m هى : ζ

$$u_{2n+1} = \eta \, e^{i (w t + \overline{2 n + 1} \, k a)}$$

سعة الحركة للذرة M هى : η

ولإيجاد شرط أن تكون الحلول السابقة صحيحة نفاضل الحلين ونوجد

$\ddot{u}_{2n+1}$ ، $\dot{u}_{2n+1}$ ، $\ddot{u}_{2n}$ ، $\dot{u}_{2n}$ وبالتعويض فى المعادلات التفاضلية للحركة نحصل

على المعادلتين التاليتين :

$$- \omega^2 m \zeta = \beta \eta \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) - 2 \beta \zeta$$

$$- \omega^2 M \eta = \beta \zeta \left(e^{ika} + e^{-ika} \right) - 2 \beta \eta$$

يكون للمعادلتين السابقتين حلولا حقيقية إذا تلاشى المحدد من معاملات ζ ، η أى أن:

$$\left(2 \beta - \omega^2 m \right) \zeta - \left(2 \beta \cos ka \right) \eta = 0$$

$$\left(- 2 \beta \cos ka \right) \zeta + \left(2 \beta - M \omega^2 \right) \eta = 0$$

$$\therefore \begin{vmatrix} 2 \beta - \omega^2 m & 2 \beta \cos ka \\ - 2 \beta \cos ka & 2 b - M \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

وبفك المحدد نحصل على :

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

وتسمى المعادلة السابقة بعلاقة التشتيت dispersion relation وقبل رسم العلاقة بين ω ، k نوجد أولا حالات الحدود عندما تكون k صغيرة جدا أو كبيرة .

أولا : عند قيم k الصغيرة جدا أى التى تؤول الى الصفر .

(أ) نعتبر الجزء الموجب من علاقة التشتيت ونضع قيمة دالة الجيب تساوى صفرا فنحصل على :

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

(ب) عند اعتبار الجزء السالب فى العلاقة لا نضع الجيب مساويا للصفر حتى لا نحصل على قيمة صفرية لـ ω ولذلك نعتبر $\sin ka = ka$ فنحصل على :

$$\omega_0^2 = \frac{2 \beta}{M + m} \cdot k^2 a^2$$

ثانيا : لقيم k الكبيرة (وأقصى قيمة لها هى $k_m = \frac{\pi}{2 a}$)

أ – نعتبر الجزء الموجب من العلاقة ونضع قيمة الجيب مساوية للواحد الصحيح .

$$\therefore\ \omega_m^2 = \beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)+\beta\left[\left(\frac{1}{m}\right)^2+\left(\frac{1}{M}\right)^2+\frac{2}{mM}-\frac{4}{mM}\right]^{1/2}$$

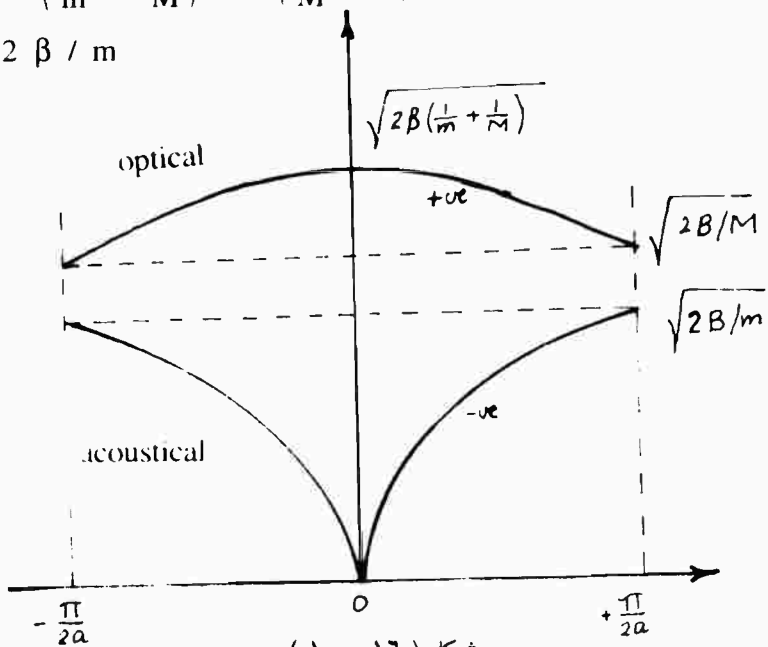
$$= \beta\left(\frac{1}{M}-\frac{1}{m}\right)+\beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)$$

$$= 2\ \beta\ /\ M$$

ب - وعند اعتبار الجزء السالب نحصل على :

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

$$= 2\ \beta\ /\ m$$



شكل (١٦ - ١٥)

وبرسم العلاقة بين ω & k نحصل على منحنى ذى فرعين شكل (١٦ - ١٥) يسميان عادة :

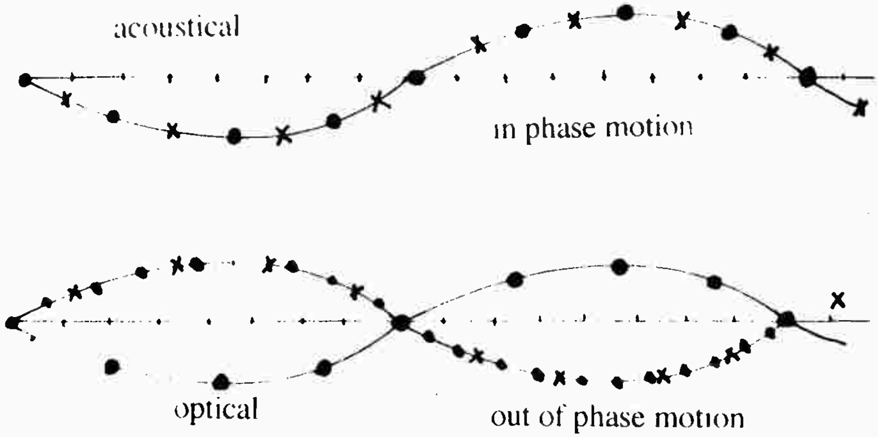
الفرع الصوتى : acoustical branch

والفرع الضوئى . optical branch

ويمكن لنا فهم طبيعة هذين الفرعين إذا اعتبرنا حركة الذرات المختلفة فى الشبيكة .

تتحرك الذرات فى الفرع الصوتى بنفس الطور أى أن الموجة تعتبر موجه طولية

ولهذا سميت صوتية وتكون حركة الذرات كلها فى طور واحد in phase شكل (١٦ - ١٦).



شكل (١٦ - ١٦)

أما بالنسبة للفرع الضوئى نجد أ الذرات تتحرك بحيث تكون عكسية فى الطور . anti-phase

وهذا النوع من الأمواج مستعرض ويشبه الأمواج الكهرمغناطيسية ولذا سمى هذا الفرع بالضوئى .

ولإظهار تلك الحركات الذرية نوجد النسبة بين سعتى الحركة للذرتين M , m أى نوجد النسبة بين (ζ , η) من معادلتى المحدد .

$$\therefore \quad \frac{\zeta}{\eta} = \frac{2\beta \cos k a}{2\beta - \omega^2 m}$$

وتختصر هذه المعادلة للقيم الصغيرة لـ k إلى :

$$\frac{\zeta}{\eta} = \frac{2\beta}{2\beta - \omega^2 m}$$

وباعتبار الفرع الضوئى حيث :

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

وبالتعويض نحصل على :

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

$$= -\frac{M}{m}$$

الإشارة السالبة هنا تعنى فيزيائيا أى حركة الذرات M تكون فى عكس طور الذرات m . anti-phase motion

وباعتبار الفرع الصوتى حيث $\omega_0 \longrightarrow 0$ يكون :

$$\frac{\zeta}{\eta} = \frac{2\beta}{2\beta - 0} = 1$$

وهذا يدل على أن حركة الذرات جميعها فى نفس الطور .

امتصاص البلورات للأشعة تحت الحمراء I R absoorption :

أمكن التحقق عمليا من صحة النظرية البسيطة السابقة عن اهتزاز الشبيكة ، وذلك باعتبار تأثر شبكية خطية ثنائية الذرة عند تشعيعها بأمواج كهرمغناطيسية فى منطقة الأشعة تحت الحمراء ، شدتها :

$$E = E_0 \, e^{i\omega t}$$

التردد ω لهذه الأشعة فى منطقة حول ٣ × ١٠^١٢ ذبذبة فى الثانية وطول موجتها حوالى ١٠٠ ميكرون وهذا يعطى متجه موجى

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \cong 600 / cm$$

وهذه القيم لـ k صغيرة جدا عند مقارنتها بقيمة أكبر متجه موجى لاهتزاز الشبيكة .

$$k_m = \frac{\pi}{2a} = 10^6 / cm$$ تقريبا

ولذلك عند تشعيع الشبيكة بأمواج تحت الحمراء نعتبر علاقة التشتيت عندما يؤول

متجه الموجه إلى الصفر . dispersion relation

يجب فى هذه الحالة تعديل معادلات الحركة للذرات وحلولها بحيث تتضمن حدا جديدا هو $\pm\ e\ E_0$ يعبر عن القوة التى يؤثر بها المجال الكهرمغناطيسى للأشعة تحت الحمراء على أيونات الشبيكة الموجبة والسالبة .

إذا كانت سعة شدة المجال الكهربى E_0

Amplitude of the electric intensitty

وكانت الشحنات على الأيونات المتجاورة هى $\pm e$ فإن القوة المؤثرة عليها هى $\pm\ e\cdot E_0$

ويصبح حلا المعادلتين الموجيتين للأيونين M , m هما

$$-\omega^2\ m\ \zeta = \beta\eta\ (e^{ika} + e^{-ika}) - 2\ \beta\zeta - e E_0$$

$$-\omega_0\ M\eta = \beta\zeta\ (e^{ika} + e^{-ika}) - 2\ \beta\eta + e\ E_0$$

وعندما تكون k صغيرة تصبح المعادلتين

$$-\omega^2\ m\ \zeta = 2\beta\ (-\zeta + \eta) - e\ E_0$$

$$-\omega^2\ M\ \eta = 2\beta\ (\zeta - \eta) + e\ E_0$$

وبحل المعادلتين لإيجاد η ، ζ نجد أن :

$$\eta = \frac{e E_0 / M}{\omega_0^2 - \omega^2}\quad ;\quad \zeta = \frac{-e E_0 / M}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

حيث

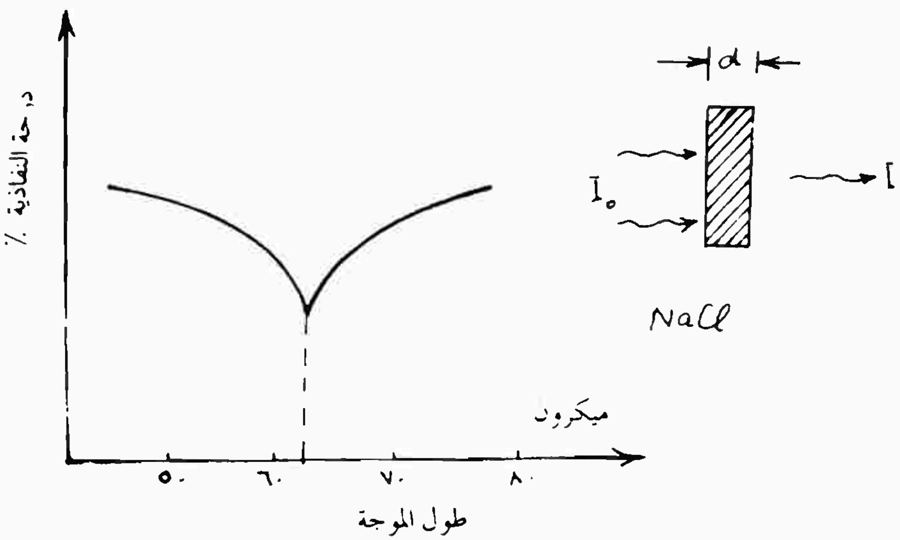
$$\omega_0^2 = 2\ \beta\ \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right).$$

وهى القيمة التى تناظر $k = 0$ أى عند حدود الفرع الضوئى optical branch .

من المعادلتين السابقتين يتضح حدوث أكبر سعة حركة للذرات عندما تقترب ω من ω_0 وتمتص طاقة الحركة اللازمة للذرات عندئذ من طاقة الأشعة الساقطة ، وكلما ازدادت سعة الحركة كلما ازدادت درجة الامتصاص الداخلى للطاقة المستخدمة فى إثارة ذبذبات الشبيكة .

تطبيق على شبيكة كلوريد الصوديوم :

عند تشعيع بلورة من كلوريد الصوديوم بأمواج تحت الحمراء وجد حدوث أكبر امتصاص أى أقل نفاذية عندما كانت أطوال الموجات الساقطة 61.1 ميكرون . شكل (١٦-١٧) كما لوحظ أيضا حدوث أكبر انعكاس للأشعة على سطح البلورة وهو ما يسمى : Selective reflection عند طول موجة قريب من هذا (حوالى 52 ميكرون)



شكل (١٦-١٧)

ولكى نتمكن من مقارنة النظرية بالتجربة نعتبر معامل الصلابة C_{11} لبلورة كلوريد الصوديوم ويساوى 5×10^{11} داين / سم٢ فى (3 - D)

ثابت القوة ρ للشبيكة الخطية (1 - D) يساوى G / a حيث a هو البعد بين الذرات المتجاورة G هو معامل الصلابة الخطى . باعتبار البلورات الحقيقة يمكن اعتبار أن هناك عدد $\frac{1}{a^2}$ شبيكة خطية فى كل وحدة مساحات (انظر شكل ١٦ - ١٨)

يكون ثابت القوة $\beta_{3-D} = a \cdot C_{11}$

شكل (١٦ – ١٨)

$$\beta_{3\text{-}D} = \frac{C_{11}}{a} / \frac{1}{\alpha^2} = a \,.\, C_{11}$$

$$C_{11} = 5 \times 10^{11} \text{ dys / cm}^2$$

بوضع $a = 3 \times 10^{-8}$ cm لكلوريد الصوديوم يكون ثابت القوة

$$\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn / cm}$$

ومن النظرية السابقة

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

حيث m كتلة ذرة الصوديوم وتساوى 23 وحدة كتلة ذرية

M كتلة ذرة الكلور وتساوى 35.5 وحدة كتلة ذرية وبمعرفة أن وحدة الكتلة الذرية = 1.67×10^{-24} جم تكون

$$\omega_0^2 = 2 \times 1.5 \times 10^4 \times \left(\frac{1}{35.5} + \frac{1}{23}\right) \times \frac{1}{1.67 \times 10^{-24}}$$

$$\therefore \omega = 3.6 \times 10^{13} \text{ rad . / sec .}$$

لكن باعتبار التردد f_0 تكون

$$\omega_0 = 2 \pi f_0$$

أيضا :

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$$

$$\therefore \lambda_0 = \frac{c}{f_0} = \frac{c}{\omega_0 / 2\pi} = 50 \mu$$

أى أن طول الموجة الذى يحدث عنده أكبر سعة حركة للذرات ، وبالتالى أكبر امتصاص لطاقة الأشعة هو 50 ميكرون بينما القيمة المناظرة لذلك مقاسة فى المعمل هى 61.1ميكرون وتعد هذه النتيجة العملية محققة للنظرية .

وعموما يكون لكل البلورات الأيونية التي يمكن تطبيق عليها نظرية الشبيكة ثنائية الذرة ، يكون لها امتصاص مميز فى منطقة الأشعة تحت characteristic absorption الحمراء .

مسائل علي الباب السادس عشر

١ – تمتص بلورة من كلوريد الصوديوم الأشعة تحت الحمراء امتصاصا شاذا عند طول الموجة $50\ \mu$. احسب البعد الشبيكى للبلورة ؟

الوزن الذرى للكلور 35.5 وللصوديوم 23

معامل صلابة كلوريد الصوديوم $10^{11} \times 5$ داين / سم^{٢} .

٢ – شبيكة خطية أحادية الذرة بعدها الشبيكى $5\ ^{\circ}A$. إذا كانت سرعة انتشار الأمواج فيها 3×10^{5} cm/s . أوجد أكبر تردد لها ؟

٣ – يبين الجدول التالى السعة الحرارية الجزيئية C لشبيكة من 10 % فانيديوم 90 % كروم بالقرب من درجة الصفر المطلق

T K	1.45	1.5	1.618	1.824	2.106	2.994	3.236	3.637	3.848	4.073	°K
C	7.57	7.94	9.67	9.67	11.2	16.5	18	20.6	22	23.6	cal/g mole K

ارسم العلاقة بين (C / T) بدلالة (T^2) ، وأثبت أن القراءات تحقق العلاقة

$$C = \gamma T + \propto T^3$$

ثم أوجد الثوابت ($\gamma , \propto$) وما يمكن استنتاجه منهما من ثوابت طبيعية .

٤ – أوجد قيمة تقريبية للتردد الذرى فى النحاس إذا علم أن معامل يونج لمرونة النحاس $25\ N.m^2$ والوزن الذرى له 63.5 .

٥ – اشرح مستعينا بمبادىء الديناميكا الحرارية لماذا تتحول المادة الصلبة من طور إلى آخر عند رفع درجة الحرارة ؟ ثم عرف نقطة λ . λ - point ؟

٦ – احسب السعة الحرارية للغاز الإلكترونى فى النحاس عند درجة حرارة الغرفة .

اعتبر الكترونا واحدا حرا فى كل ذرة ، ثم قارن هذه القيمة بقيمة السعة الحرارية المقاسة عمليا 2.4×10^{4} J (kg mole)$^{-1}$ k^{-1}

٧ – أوجد الحرارة الذرية لكل من الألومنيوم والنحاس عند درجة 1 K .

درجة حرارة ديباى $\theta (A\ell) = 398 ; \theta (Cu) = 315$

قارن هذه القيم بالحرارة الذرية الإلكترونية عند نفس الدرجة

طاقة فيرمى $E_F (A\ell) = 11.7$ e v ; $E_F (Cu) = 7.1$ e v

٨ – اعتبر شبيكة خطية من N ذرات . ماذا يكون التوزيع الطيفى للترددات باعتبار تقريب ديباى ؟ افترض أن سرعة الصوت V_0 وارسم هذا التوزيع بيانيا ؟

ماذا يكون أكبر تردد لانتشار الفوتونات على الشبيكة ؟ أوجد الطاقة الداخلية للشبيكة U عند درجة الحرارة T ، ثم أثبت أن الحرارة الذرية لهذه الشبيكة عند الدرجات المنخفضة تتناسب طرديا مع درجة الحرارة المطلقة T . ؟