

المقدمة

سنتناول في هذا الفصل مقارنة مختلف النماذج المستخدمة في تفسير الحرارة النوعية للمادة الصلبة ومدى اتفاق التفسير النظري مع التجارب العملية عند استخدام المفاهيم الكمية واخذ الطبيعة المتفردة للشبيكة في الاعتبار. وأخيرا سنتطرق إلى ميكانيكية التوصيل الحراري في الشبيكة.

الحرارة النوعية للشبيكة Specific Heat of Lattice

تعرف الحرارة النوعية Specific Heat بأنها السعة الحرارية Heat capacity لكل غرام لذلك غالبا ما نستعمل مصطلح السعة الحرارية بدلا من الحرارة النوعية . ان الاسهام المسيطر للحرارة النوعية في معظم المواد الصلبة يكون من طاقة الفونون ، أي الطاقة المعطاة لاهتزازات الشبيكة . وبالنسبة للعوازل غير المغناطيسية تكون طاقة الفونون هي الاسهام الوحيد اما بالنسبة للمواد الصلبة المغناطيسية فهناك اسهام اضافي مصدره الانتظام المغناطيسي وفي المعادن هنالك اسهام اضافي رغم صغره ومصدره الكثرونات التوصيل وسنهتم في مناقشتنا بالحرارة النوعية للمواد الصلبة التي مصدرها اهتزازات الشبيكة التوافقية فقط . ان تأثير الاضطراب (عدم التوافقية في اهتزازات الشبيكة) على السعة الحرارية صغير جدا ويمكن اهماله .

لو جهزنا طاقة خارجية dQ الى غرام مولي من مادة صلبة . واذا ادت هذه الطاقة المسلطة الى زيادة الطاقة الداخلية بمقدار dE ونتيجة لذلك ازدادت درجة الحرارة بمقدار dT فستكون الحرارة النوعية لتلك المادة الصلبة :

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT} \quad (1)$$

ويبقى التعريف اعلاه ناقصا حتى تحديد الطريقة التي تم فيها تجهيز الطاقة الخارجية للمادة الصلبة . من بين العديد من الحرارة النوعية هنالك فقط اثنتين ذات اهتمام عام وهما الحرارة النوعية بثبات الحجم C_V والحرارة النوعية بثبات الضغط C_P . والعلاقة التي تربط بين C_P و C_V هي :

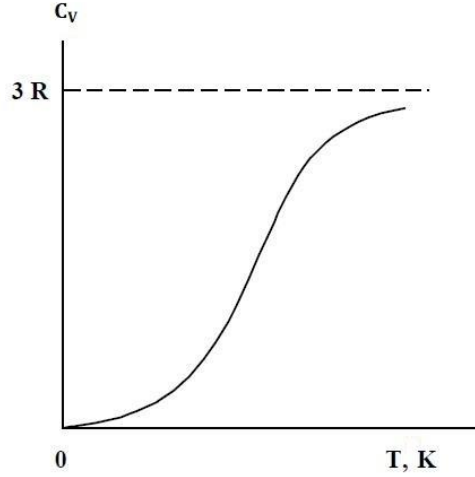
$$C_P - C_V = 9\delta^2 BVT \quad (2)$$

اذ ان δ تمثل المعامل الحراري للتمدد الخطي وان B تمثل المعامل الحجمي . يكون الفرق عادة صغير خصوصا تحت درجة حرارة الغرفة وغالبا ما يتم اهماله . وبدقة اكبر فان الحرارة النوعية للمواد الصلبة تعني الحرارة النوعية بثبات الحجم وتعرف بالعلاقة :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

وبابقاء المحددات المذكورة اعلاه امامنا يمكننا ان نفرض في حساباتنا ان الطاقة المجهزة للمادة الصلبة تستعمل في زيادة الطاقة الداخلية . وان الحرارة النوعية بثبات الحجم C_V التي نحصل عليها مباشرة من الطاقة الداخلية للنظام تكون ذات اهمية نظريا واساسية .

يوضح الشكل (1) السلوك العام الى C_V مقابل درجة الحرارة ونلاحظ النقاط المهمة التالية من هذا المخطط :



شكل (1) إعتداد الحرارة النوعية للمادة الصلبة على درجة الحرارة

1. تكون الحرارة النوعية لكل المواد الصلبة احادية الذرة تقريبا نفسها وتمتلك المقدار $3N_A K_B$ (او $3R$ او $25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ او $6 \text{ cal. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) عند مدى درجة حرارة الغرفة . ويعرف هذا النص بقانون دولنك وبيتيت (Dulong – Petit law) .
2. اخفاق قانون دولنك وبيتيت بالنسبة للعناصر الخفيفة مثل البورون والبريليوم والكربون (الماس) وان قيم C_V لهذه العناصر هي 14 و 16 و 6.1 جول مول⁻¹ كلفن⁻¹ عند درجة حرارة الغرفة على التوالي .
3. تهبط C_V بسرعة عند درجات الحرارة الواطئة وتقترب من الصفر عند اقتراب درجة الحرارة من الصفر . وفي مدى درجات الحرارة المنخفضة هذه تتبع المواد الصلبة العازلة القانون $C_V \propto T^3$ وتتبع المعادن القانون $C_V \propto T$. واذا اصبح المعدن مفرط التوصيل فان C_V تهبط اسرع من T .
4. في المواد الصلبة المغناطيسية يكون هنالك مقدار كافي من الانتظام المغناطيسي عند درجات الحرارة الواطئة جدا ، خصوصا تحت 0.1 كلفن وهذا يعطيها سعة حرارية كبيرة جدا .

النظرية الكلاسيكية (قانون دولنك وبيتيت) (Classical theory (Dulong & Petit law)

معالجة مبسطة : يمكن اشتقاق قانون دولنك وبيتيت مباشرة من قانون التجزئة المتساوية للطاقة equipartition law of energy وتبعاً لهذا القانون يكون متوسط طاقة نظام الجسيمات الحرة هو $\frac{1}{2} K_B T$ لكل درجة من درجات الحرية . وبشمول هذه النتيجة لنقاط شبكة تتفاعل مع قوى توافقية تخضع لقانون هوك ستكون لدينا قيمة $\frac{1}{2} K_B T$ لكل درجة حرية لكل من الطاقة الكامنة والطاقة الحركية ، اي سيكون متوسط الطاقة الكلية لنقطة شبكة هو $K_B T$ لكل درجة حرية . ولما كان هناك عدد افكادرو N_A من الذرات (او نقاط شبكة) بالنسبة لغرام واحد من مادة صلبة وكل منها يمتلك ثلاث درجات من الحرية (أي يمكنها التذبذب عبر الاحداثيات الكارتيزية الثلاث) لذلك ستكون الطاقة الكلية للنظام هي :

$$E = 3N_A K_B T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N_A K_B = 3R = 3 \times 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 24.942 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

اذ ان R يمثل ثابت الغاز العام . وهذا هو قانون دولنك وبييتيت .

معالجة اخرى : فرضت النظرية الكلاسيكية ما ياتي

1. ان البلورة ذات عدد N من الذرات عبارة عن نظام ذي $3N$ من المذبذبات التوافقية ويمتلك كل منها طاقة تعطى بالعلاقة :

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (4)$$

اذ ان p يمثل كمية الزخم الخطي (كمية الحركة الخطية) للذرة المهتزة التي كتلتها m وترددتها الطبيعي ω .

2. تهتز المذبذبات الذرية بالتردد نفسه ولكن بسعات مختلفة لذلك تكون طاقتها مختلفة .

3. يمكن للمذبذب التوافقي ان يستلم قيم متواصلة من الطاقة مباشرة من الصفر حتى اللانهاية .

4. يعطى توزيع طاقة المذبذبات عن طريق قانون توزيع ماكسويل – بولتزمان . اي ان عدد المذبذبات التي تمتلك

طاقات بين E و $E + dE$ عند درجة حرارة معينة T يتناسب مع عامل بولتزمان $e^{-\frac{E}{K_B T}}$.

5. ان الطاقة الاهتزازية لجميع المذبذبات الذرية هي الطاقة الداخلية الكلية للنظام .

وتبعاً للميكانيك الاحصائي الكلاسيكي يكون متوسط طاقة النظام هو :

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E dN}{\int_0^\infty dN} = \frac{\iint_{px} \left(\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \right) e^{-\frac{p^2}{2mK_B T}} e^{-\frac{m\omega^2x^2}{2K_B T}} dp dx}{\iint_{px} e^{-\frac{p^2}{2mK_B T}} e^{-\frac{m\omega^2x^2}{2K_B T}} dp dx}$$

ويمكن تبسيط هذه العلاقة بالصورة التالية :

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2m}p^2 e^{-\frac{p^2}{2mK_B T}} dp}{\int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mK_B T}} dp} + \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2}m\omega^2x^2 e^{-\frac{m\omega^2x^2}{2K_B T}} dx}{\int_0^\infty e^{-\frac{m\omega^2x^2}{2K_B T}} dx} \quad (5)$$

تبين المعادلة (5) بوضوح ان الحد الاول يمثل متوسط الطاقة الحركية وان الحد الثاني يمثل متوسط الطاقة الكامنة

ولحل هذه التكاملات سنستخدم التكاملات القياسية التالية :

$$\int_0^\infty u^2 e^{-au^2} du = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}, \quad \int_0^\infty e^{-au^2} du = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

وبذلك تصبح المعادلة (5) كما يلي :

$$\bar{E} = \frac{\frac{1}{2m} \cdot \frac{1}{4} [\pi (2mK_B T)^3]^{1/2}}{\frac{1}{2} [\pi (2mK_B T)]^{1/2}} + \frac{\frac{1}{2} m\omega^2 \cdot \frac{1}{4} \left[\pi \left(\frac{2K_B T}{m\omega^2} \right)^3 \right]^{1/2}}{\frac{1}{2} \left[\pi \left(\frac{2K_B T}{m\omega^2} \right) \right]^{1/2}} = \frac{1}{2} K_B T + \frac{1}{2} K_B T = K_B T \quad (6)$$

متوسط الطاقة الكلية لنظام مكون من $3N$ من المذبذبات سيكون :

$$E = 3\bar{E} = 3NK_B T \quad (7)$$

ولما كانت السعة الحرارية :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3NK_B$$

فبالنسبة لمول واحد تكون $N = N_A$ وبذلك تكون السعة الحرارية هي :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N_A K_B = 3R = 24.942 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

وهذا هو قانون دولنك وبييتيت . ونلاحظ التالي :

1. لم يظهر التردد ω في المعادلة (8) لذلك تكون طاقة البلورة ومنها سعتها الحرارية لا تعتمد كلاسيكيا على توزيع التردد للمذبذبات وهو نفسه لكل انواع البلورات احادية الذرة .
2. رغم ان النظرية الكلاسيكية اثبتت قانون دولنك وبييتيت عند درجة حرارة الغرفة الا انها تعطي سعة حرارية لا تعتمد على درجة الحرارة وبذلك تكون قد اخفقت في الجواب عن لماذا تهبط السعة الحرارية مع T في منطقة درجة الحرارة الواطئة .
3. ان هذه التناقضات النظرية يمكن حلها عن طريق استخدام نموذج اينشتاين لشبيكة بلورة يستبدل فيها الميكانيك الكلاسيكي بوساطة معالجة الميكانيك الكمي للنظام .

نموذج اينشتاين The Einstein model

ان نموذج اينشتاين لشبيكة البلورة المستعمل لحساب الحرارة النوعية يستند على الافتراضات التالية :

1. تسلك البلورة ذات N من الذرات كنظام ذي $3N$ من المذبذبات التوافقية المكماة .
2. تهتز المذبذبات المكماة بالتردد نفسه $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ وبشكل مستقل .
3. يمتلك كل مذبذب قيم طاقة منفصلة فقط تعطى بالعلاقة :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (8)$$

اذ ان n يمثل عدد صحيح.

4. تكون المذبذبات مميزة لان مواضعها تكون عند مواضع شبكية واضحة .
5. رغم ان المذبذبات تكون في مستويات مكماة الا انها تتبع قانون التوزيع الكلاسيكي لماكسويل وبولتزمان وبذلك فان هكذا عدد من المذبذبات dN ضمن طاقات بين E و $E + dE$ عند درجة حرارة T يتناسب مع عامل بولتزمان $e^{-\frac{E}{K_B T}}$.

لذلك يعطى متوسط طاقة المذبذبات في نظام بالعلاقة :

$$\bar{E} = \frac{\sum E dN}{\sum dN} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\frac{E_n}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{E_n}{K_B T}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar \omega / K_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar \omega e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar \omega / K_B T}}$$

وبجعل $x = -\hbar \frac{\omega}{K_B T} = -\frac{h\nu}{K_B T}$ وفك الحدود نحصل على :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \hbar \omega \frac{\frac{1}{2}e^{x/2} + \frac{3}{2}e^{3x/2} + \frac{5}{2}e^{5x/2} + \dots}{e^{x/2} + e^{3x/2} + e^{5x/2} + \dots} \\ &= \hbar \omega \log(e^{x/2} + e^{3x/2} + e^{5x/2} + \dots) \\ &= \hbar \omega \frac{d}{dx} \log[e^{x/2}(1 + e^x + e^{2x} + \dots)] \\ &= \hbar \omega \frac{d}{dx} \left[\frac{x}{2} + \log\left(\frac{1}{1 - e^x}\right) \right] \\ &= \hbar \omega \frac{d}{dx} \left[\frac{x}{2} - \log(1 - e^x) \right] \\ &= \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{e^x}{(1 - e^x)} \right] = \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{(e^{-x} - 1)} \right] \end{aligned}$$

وبتعويض قيمة $x = -\hbar \frac{\omega}{K_B T} = -\frac{h\nu}{K_B T}$ نحصل على :

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / K_B T} - 1} \quad (9)$$

ملاحظة : استعمل اينشتاين نتائج بلانك لقيم الطاقة المنفصلة اي $E_n = n\hbar \omega$. ولكن استعملت هذه المعالجة بعد معرفة

نتائج الميكانيك الكمي للمعادلة (8) . حصل الحد الزائد في المعادلة (9) نتيجة استخدام الميكانيك الكمي وهو لا يعتمد

على درجة الحرارة ولا يسهم بالسعة الحرارية "المعادلة (11)" .

ان الطاقة الداخلية لنظام مكون من $3N$ من المذبذبات هي :

$$E = 3N\bar{E} = \frac{3N\hbar \omega}{2} + \frac{3N\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / K_B T} - 1} \quad (10)$$

ولما كانت السعة الحرارية هي :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N\hbar \omega \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{e^{\hbar \omega / K_B T} - 1} \right]$$

$$C_V = 3NK_B \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/K_B T}}{(e^{\hbar\omega/K_B T} - 1)^2} \quad (11)$$

يمكن التعبير عن المعادلة (11) بصيغة عملية أكثر ملائمة اذا عرفنا درجة حرارة مميزة :

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega}{K_B} = \frac{h\nu}{K_B} \quad (12)$$

واسميناها درجة حرارة اينشتاين سيكون لدينا :

$$C_V = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (13)$$

ولكى نناقش النتائج سوف نتحرى حالتين

1 - بالنسبة لدرجات الحرارة العالية اي $\hbar\omega \gg K_B T$ او $\theta_E \gg T$. سيكون الحد الاسي في البسط مساويا الى 1 بينما المقام سيتم فكه وبذلك :

$$C_V = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \dots - 1 \right)^2} = 3NK_B$$

اذا كانت $N = N_A$ فان :

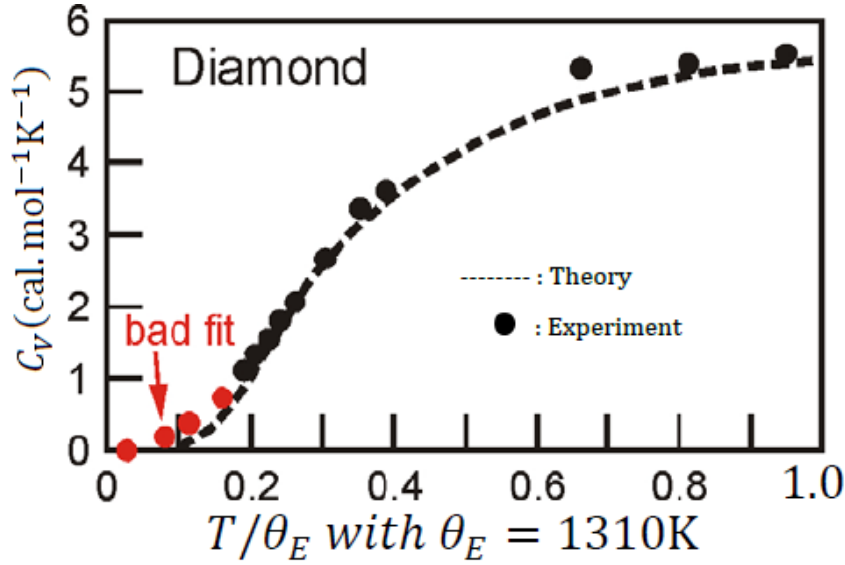
$$C_V = 3N_A K_B = 3R = 24.942 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

والذي يمثل قانون دولنك وبيتييت كما هو معطى بوساطة النظرية الكلاسيكية .

2 - بالنسبة لدرجات الحرارة الواطئة . اي عندما تكون $\theta_E \gg T$ ، سيكون الحد الاسي كبير جدا ويمكن اهمال الحد 1 في المقام وبذلك يكون لدينا :

$$C_V = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T} \quad (14)$$

وبذلك نجد ان السعة الحرارية عند درجات الحرارة الواطئة تتناسب مع العامل الاسي المسيطر وتقترب السعة الحرارية من الصفر عندما $T \rightarrow 0$. يوضح الشكل (2) المقارنة بين القيم العملية (دوائر غامقة) بالنسبة للماس وتلك التي يعطينا اياها نموذج اينشتاين (الخط المنقطع) وباستعمال قيمة درجة حرارة اينشتاين مقدارها $\theta_E = 1310\text{K}$. يوضح الشكل تطابق منحنى اينشتاين مع القيم العملية بشكل جيد ولكن عند درجات الحرارة الواطئة جدا نرى ان منحنى نموذج اينشتاين يهبط بسرعة اكبر من المسموح بواسطة القانون T^3 .



الشكل (2) مقارنة بين القيم العملية ونموذج اينشتاين للسعة الحرارية للماس

لقد وفر نموذج اينشتاين توضيحاً أفضل كثيراً بالنسبة لتغير السعة الحرارية مما وفرته النظرية الكلاسيكية فلقد وضحت قانون دولنك وبيتييت عند درجة حرارة الغرفة وكذلك وضح هبوط السعة الحرارية الى الصفر عندما $T \rightarrow 0$ ، ولكن لم يتبع هذا الهبوط قانون في منطقة درجة الحرارة الواطئة مثلما لوحظ عملياً T^3 . لقد كان تركيز اينشتاين في الواقع ينصب على تبيان تكميم المذبذبات الميكانيكية وليبرهن سبب هبوط السعة الحرارية للمواد الصلبة الى الصفر عندما $T \rightarrow 0$ ، لذلك يستخدم نموذج اينشتاين للحصول على نتائج تقريبية لجزء من طيف الفونون وخصوصاً مساهمة الفونونات البصرية .

يمكن تبرير تناقض نظرية اينشتاين مع المنحني العملي للتبريد المفرط في نموذج الذي افترض ان المذبذبات الذرية تتذبذب بصورة مستقلة بالتردد نفسه وفي الحقيقة ان الاهتزازات الذرية ذات طبيعة معقدة فهي تتحرك تحت تأثير العديد من الذرات المهتزة الاخرى بحيث ان المذبذبات الذرية تقترن مع بعضها وان هنالك مدى من الترددات المحتملة بدلاً من تردد منفرد ω . لقد تناول ديبي Debye هذا الموضوع واخذه بنظر الاعتبار وحقق النجاح في تفسير قانون T^3 .

*ايجاد درجة حرارة اينشتاين : تعد درجة حرارة اينشتاين عاملاً مميزاً يستعمل في تعريف مدى درجة الحرارة الواطئة والعالية ، ويمكن حساب قيمتها بطريقتين : يمكن حساب قيمتها اولاً من المعادلة (12) $\left(\theta_E = \frac{\hbar\omega}{K_B} = \frac{\hbar v}{K_B} \right)$ اذا كانت ω معلومة . وتعطينا ديناميكية الشبكة $\omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{m}}$ اذا ان α يمكن ايجاده من ثوابت مرونة البلورة . والطريقة الثانية لحساب درجة حرارة اينشتاين تكون من خلال مطابقة البيانات العملية مع المنحنيات النظرية الى C_V مقابل درجة الحرارة $\left(C_V = 3NK_B \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \right)$ لقيم مختلفة من θ_E . والمنحني الذي يعطي افضل تطابق مع البيانات العملية يحدد قيمة θ_E للمادة المطلوبة . ان قيم θ_E التي تم الحصول عليها بالطريقتين تتفق بشكل جيد عموماً مع بعضها البعض مما يدعم نموذج اينشتاين .

نموذج ديباي The Debye model

لدراسة نموذج ديباي يكون ضروريا تناول مفهوم كثافة المستويات في فضاء متجه الموجة density of states in k-space. لنأخذ نقطة اصل الاحداثيات عند زاوية بلورة مستطيلة ابعادها L_x و L_y و L_z . ومن هنا فان حل معادلة الحركة للاهتزازات الميكانيكية يمكن كتابتها كما يلي :

$$u(x, y, z, t) = Ae^{i[\omega t - (k_x x + k_y y + k_z z)]} \quad (15)$$

وبتطبيق شروط الحد التي يجب على سعة اهتزاز البلورة اتباعها :

$$\left. \begin{aligned} u(0, y, z, t) &= u(L_x, y, z, t) \\ u(x, 0, z, t) &= u(x, L_y, z, t) \\ u(x, y, 0, t) &= u(x, y, L_z, t) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

وباستعمال شرط الحد الاول في المعادلة (15) نحصل على :

$$Ae^{i[\omega t - (k_y y + k_z z)]} = Ae^{i(k_x L_x + k_y y + k_z z)}$$

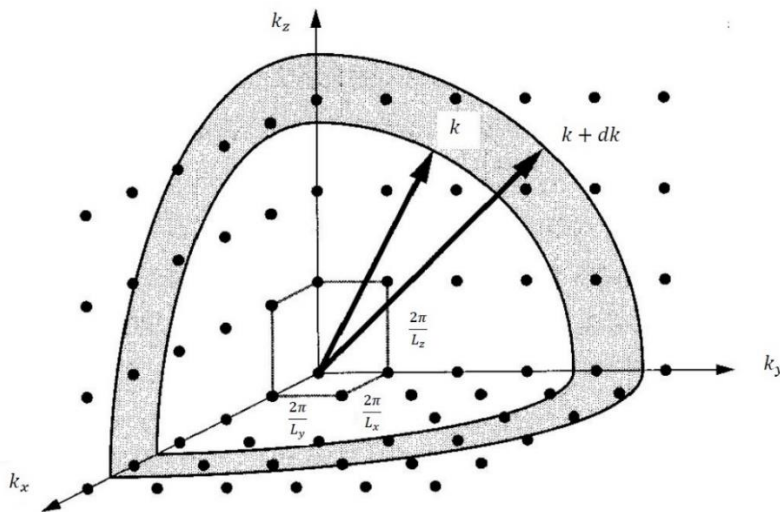
$$e^{-ik_x L_x} = 1$$

او :

$$k_x L_x = 2\pi n_x \quad \Rightarrow \quad k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x} \quad (17)$$

وبالطريقة نفسها باستعمال شرطي الحد الثاني والثالث في المعادلة (15) نحصل على :

$$k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z} \quad (18)$$



الشكل (3) نقاط شبكية في فضاء متجه الموجة

اذ ان n_x و n_y و n_z هي اعداد صحيحة موجبة او سالبة . ان كل مجموعة من القيم المسموحة (k_x, k_y, k_z) تعود لنقطة في فضاء متجه الموجة المتعامد كما موضح بالشكل (3) وتكون الانماط الاعتيادية المسموحة شبكية متعامدة بالشكل الذي تكون فيها ابعاد خلية الوحدة unit cell هي :

$$\frac{2\pi}{L_x}, \frac{2\pi}{L_y}, \frac{2\pi}{L_z}$$

حجم خلية الوحدة لنمط اعتيادي منفرد من النظام هو :

$$\frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

اذ ان يمثل حجم البلورة . وتظم كل خلية وحدة بالمتوسط نقطة واحدة فقط ، اي قيمة مسموحة واحدة من k .

اذا كانت ابعاد البلورة L_x و L_y و L_z كبيرة بما فيه الكفاية لصنع خلية وحدة صغيرة جدا فان النقاط في فضاء متجه الموجة ستتجمع الى بعضها بشكل متقارب للغاية وفي هذه الحالة يمكن حساب عدد الانماط الاعتيادية $D(k)dk$ في المدى k و $k + dk$ من خلال ايجاد حجم القشرة الكروية المحصورة بين الكرة التي نصف قطرها k وكرة اخرى نصف قطرها $k + dk$. ان حجم هذه القشرة الكروية هو $4\pi k^2 dk$ حيث $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. وبذلك يكون عدد الانماط الاعتيادية المسموحة :

$$D(k)dk = \frac{\text{Volume of shell}}{\text{Volume of unit cell}} = \frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3/V} = \frac{Vk^2}{2\pi^2} dk \quad (19)$$

يفترض نموذج ديبي في حساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة الافتراضات التالية :

1. تسلك الشبكة البلورية ذات N من الذرات كنظام مكون من $3N$ من المذبذبات التوافقية المكما وتكون اهتزازاتها مقترنة بشدة .
2. بسبب اقتران الاهتزازات يكون هنالك مدى طويل متصل من الترددات تنتهي عند قيمة عظمى هي ω_D (تردد ديبي) .
3. يكون حد تردد ديبي ω_D نفسه للامواج الطولية والامواج المستعرضة .
4. من خلال الاستمرارية يكون هنالك توزيع دالة $D(\omega)$ بحيث يعطي عدد انماط المذبذبات في الفترة ω و $\omega + d\omega$ بواسطة $D(\omega)d\omega$.
5. ان العدد الكلي للانماط الاعتيادية التي لها تردد اقل من ω_D تكون مساوية الى $3N$ ، اي ان :

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega)d\omega = 3N$$

جدير بالملاحظة ان الفرضية 4 تمثل الهيئة الوحيدة التي تكون الشكل البلوري او تكون حالة المادة الصلبة نظرياً وبغير ذلك تعامل البلورة على انها وسط متجانس متصل (الاستمرارية) . ويصبح الطول الموجي ، بالنسبة للترددات التي

هي اكبر من تردد ديبي ، صغيرا جدا بحيث يكون $\lambda = 2a$ (تمثل a المسافة البينية بين الذرات) وبذلك سوف لا يكون هنالك تقدم للموجة خلال البلورة . ومن هنا فان نموذج ديبي اقتصر فقط على الاطوال الموجية الطويلة في النمط الصوتي التي يكون فيه التردد اقل او مساوي لتردد ديبي $\omega \leq \omega_D$.

ولما كانت الحركة الاهتزازية يمكن تصورها كترابك انماط اعتيادية مستقلة يكون من المناسب العمل مع انماط اهتزاز اعتيادية للنظام وسنفرض ان مستويات الطاقة المسموحة تعطى بالعلاقة (8) اي :

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

وانها توزعت بالطاقة تبعاً لقانون توزيع ماكسويل بولتزمان . ان متوسط طاقتها يعطى بالعلاقة (9) اي :

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / K_B T} - 1}$$

ويعبر ω و $\omega + d\omega$ عن المساهمة التي تقدمها هذه الانماط للطاقة الداخلية للبلورة في فترة التردد كما يلي :

$$dE = \bar{E}(\omega) D(\omega) d\omega \quad (20)$$

وتعطى الطاقة الكلية للبلورة بالمعادلة التالية :

$$E = \int_0^{\omega_D} \bar{E}(\omega) D(\omega) d\omega \quad (21)$$

ولكي نحصل على طيف التردد اقترح ديبي استخدام العلاقة :

$$\omega = v_o k$$

اذ ان v_o تمثل سرعة الطور لاهتزازات شبكة البلورة المرنة . وبتعويض :

$$k = \frac{\omega}{v_o}, \quad dk = \frac{d\omega}{v_o}$$

في المعادلة (19) سنحصل على عدد الانماط الاهتزاز في البلورة التي حجمها V في فترة التردد $d\omega$:

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\omega}{v_o}\right)^2 \frac{d\omega}{v_o}$$

او :

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_o^3} \omega^2 d\omega \quad (22)$$

هنالك في الواقع ثلاثة انماط طبيعية مستقلة لكل تردد مسموح : نمط طولي واحد تكون له $v_o = v_L$ ونمطين مستعرضة لهما $v_o = v_T$. لذلك نكتب المعادلة (22) كما يلي :

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (23)$$

وبتعويض المعادلات (9) و (23) في المعادلة (21) نحصل على :

$$E = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} \right) \omega^2 d\omega \quad (24)$$

وفي شرط تردد القطع للفرضية (5) لنموذج ديبياي نعوض عن $D(\omega)d\omega$ من المعادلة (23) لنحصل على :

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N$$

أو

$$\frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) = \frac{9N}{\omega_D^3} \quad (25)$$

وبتعويض المعادلة (25) في المعادلة (24) نحصل على :

$$E = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} \right) \omega^2 d\omega$$

$$E = \frac{9N\hbar\omega_D}{8} + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/K_B T} - 1} \right) d\omega \quad (26)$$

وبصيغة افضل لهذه العلاقة نجعلها :

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

بحيث ان :

$$dx = \frac{\hbar}{K_B T} d\omega$$

و

$$\frac{\hbar\omega_D}{K_B T} = x_D = \frac{\theta_D}{T} \quad \text{where} \quad \theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}$$

ويسمى المعامل θ_D درجة حرارة ديبياي وهي درجة حرارة خاصة وتعمل بالطريقة نفسها التي تعمل بها θ_E في نموذج انيشتاين . لا تعتمد θ_D عمليا على درجة الحرارة رغم حصول تغير طفيف بدرجة الحرارة بسبب تغير الحجم V وسرعة الطور v_o .

وبأخذ المشتقة للمعادلة (26) بالنسبة الى T واستعمال المعادلة $dx = \frac{\hbar}{K_B T} d\omega$ يمكن كتابة السعة الحرارية كما يلي :

$$C_V = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / K_B T} - 1} \right) \right] d\omega$$

$$C_V = \frac{9N \hbar^2}{\omega_D^3 K_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar \omega / K_B T}}{(e^{\hbar \omega / K_B T} - 1)^2} d\omega$$

$$C_V = 9N K_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

ولكي نحصل على الحرارة النوعية المولارية نعوض $N = N_A$:

ولما كان $N K_B = N_A K_B = R$ بذلك :

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (27)$$

$$C_V = 3R F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (28)$$

اذ ان :

$$F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (29)$$

وتسمى دالة ديبياي او تكامل ديبياي ويمكن اثباتها عددياً . سوف نناقش حالتين :

1 - عند درجات الحرارة العالية $T \gg \theta_D$ و x صغيرة ، بحيث يصبح الحد $e^x \rightarrow 1$ في البسط ويمكن فكه في المقام بحيث تصبح دالة ديبياي :

$$F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D / T} \frac{x^4}{(1 + x + \dots - 1)^2} dx = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^3 = 1$$

وبذلك من المعادلة (28) يكون لدينا السعة الحرارية :

$$C_V = 3R F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3R = 24.942 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

والتي تمثل قانون دولنك وبيتييت (قيمة التجزئة الكلاسيكية للطاقة) . وهذه القيمة لا تعتمد على فرضية كثافة الطاقة وتعتمد فقط على فرضية القوى التوافقية وان هذه النتيجة تعني انه عند درجة الحرارة العالية تكون الطاقة الحرارية كافية لاثارة كل انماط الاهتزاز $3N$ بغض النظر عن تردداتها وبذلك تقترب الحالة الفيزيائية مع نموذج اينشتاين .

2 – عند درجات الحرارة الواطنة $T \ll \theta_D$ وتكون x كبيرة . يمكن استبدال الحد العلوي لتكامل المعادلة (29) باللانهاية وسوف لن يحدد ذلك اي خطأ لانه عند درجات الحرارة هذه لن يثار اي من الانماط القريبة او التي بعد تردد ديبي . وبحل تكامل ديبي بالتجزئة يكون لدينا :

$$F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[x^4 \left| \left(\frac{-1}{e^x - 1} \right) \right|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{-1}{e^x - 1} 4x^3 dx \right]$$

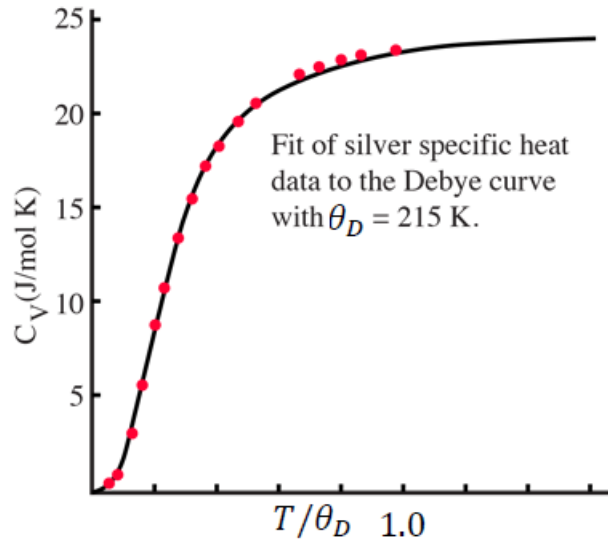
$$F_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] \quad (30)$$

ومن جداول الرياضيات نجد ان التكامل في المعادلة اعلاه يساوي $\frac{\pi^4}{15}$ وبذلك سنحصل على الحرارة النوعية من المعادلات (28) و (30) لتكون :

$$C_V = 3R\theta_D \times 12 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \times \frac{\pi^4}{15} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (31)$$

وهذا هو قانون ديبي الشهير .

يوضح الشكل (4) مقارنة بين البيانات العملية (نقاط حمراء) والنتيجة النظرية (الخط المتصل) للمعادلة (27) باستعمال درجة حرارة ديبي $\theta_D = 215K$ ونلاحظ الاتفاق الرائع بينهما .



الشكل (4) مقارنة بين البيانات العملية (نقاط حمراء) والنتيجة النظرية (الخط المتصل) لعلاقة نموذج ديبي تكون درجة الحرارة بالنسبة لشبكة واقعية الذي يتحقق عندها قانون T^3 واطنة جدا تقريبا . ربما تكون درجة الحرارة تحت $T = \frac{\theta_D}{50}$ للحصول على سلوك خالص لقانون T^3 .

تعد نظرية ديبي نجاحا عظيما ولكن القياسات الدقيقة في منطقة درجة الحرارة الواطنة اوضحت انحرافا معينا عن التنبؤات النظرية فتبعنا للنظرية يجب ان يتحقق قانون T^3 في درجة حرارة $T \leq \frac{\theta_D}{10}$ ولكن لا تكون هذه هي الحالة دائما . فضلا عن ذلك وعلى خلاف التوقعات النظرية فأن قيم θ_D المحسوبة عند درجات حرارة مختلفة من بيانات السعة

الحرارية الملاحظة لا تكون ثابتة . ان هذه التناقضات تكون بسبب نقائص تقريب الاستمرارية المستعمل في النظرية ، فعلى سبيل المثال لا الحصر فُرض نموذج الاستمرارية ليكون صحيحا للاطوال الموجية الطويلة . اي ان الاطوال الموجية القصيرة لا تثار بالمواد الصلبة . فرض ديبي ان :

$$\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$$

ولكن في استمرارية مرنة لا يمكن ان يبقى عدد الترددات محدد بـ $3N$ ، فيجب ان يصل العدد اللانهائي للترددات . لقد اُهملت الطبيعة البلورية للمادة الصلبة واخذ التردد ليكون نفسه للامواج الطولية والمستعرضة والتي يجب ان تكون مختلفة بالنسبة للامواج ذات الطبيعة المختلفة .

*ايجاد درجة حرارة ديبي :

يمكن حساب قيمة تردد ديبي من المعادلة (25) وبالتالي حساب درجة حرارة ديبي من العلاقة $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}$ شرط معرفة متوسط القيمة المناسبة لسرع الصوت . ولحسن الحظ ان سرع قيم الصوت كهذه تم ايجادها عمليا بواسطة بلاكمان Blackmann . والطريقة الاخرى لايجاد θ_D تكون باختيار قيمة θ_D التي عند استعمالها في المعادلة (27) تعطي افضل تطابق مع البيانات العملية العائدة لها . يكون مدى θ_D لمعظم المعادن يقع بالمدى 150K – 450K .

التمدد الحراري Thermal Expansion

ينتج التمدد الحراري في المواد الصلبة من تغير إزاحات الذرات عن مواضع الاتزان مع ارتفاع درجة الحرارة . تتوقف الازاحات على العديد من الاعتبارات منها تأثير الحدود اللاتوافقية في طاقة وضع الذرات . يفرض أن إزاحة زوج من الذرات عند درجة حرارة T عن مسافات الاتزان عند الصفر المطلق هي x . تكون طاقة الوضع كما يلي :

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (32)$$

حيث يمثل الحد الاول في المعادلة (32) تأثير الاهتزازات التوافقية ويمثل الحد الثاني تأثير عدم تماثل قوى التنافر المتبادلة بين الذرات ويمثل الحد الأخير تأثير الاسترخاء العام بالاهتزاز عند السعات الكبيرة . يمكن حساب متوسط الإزاحة باستخدام إحصاء ماكسويل ، حيث تزن دالة التوزيع القيم الممكنة للإزاحة طبقا لاحتمال الثرموديناميكي للنظام ، أي أن متوسط الإزاحة يكون كما يلي :

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-U(x)/K_B T} dx / \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-U(x)/K_B T} dx \quad (33)$$

عندما تكون الإزاحة x صغيرة ، أي أن الطاقة اللاتوافقية منخفضة نعين كل من البسط والمقام في المعادلة السابقة و بإيجاد مفكوك الكميات المراد تكاملها على النحو التالي :

$$e^{-U(x)/K_B T} = e^{-(cx^2 + gx^3 + fx^4)/K_B T} = e^{-cx^2/K_B T} e^{(gx^3 + fx^4)/K_B T}$$

$$e^{-U(x)/K_B T} = e^{-cx^2/K_B T} \left(1 + \frac{gx^3 + fx^4}{K_B T} \right) \quad (34)$$

وباهمال الحدود العالية في القوس وتعويض المعادلة (34) في المعادلة (3) واهمال الحدود اللاتوافقية في المقام يكون لدينا :

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2/K_B T} \left(x + \frac{gx^4 + fx^5}{K_B T} \right) dx / \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cx^2/K_B T} dx$$

ان الدوال في الحد الاول والاخير بالبسط هي دوال شاذة الى x وان $\int_{-\infty}^{+\infty} F_{oda}(x) dx$ وبذلك تكون قيمها صفر . ونستخدم بالنسبة للحد الثاني النتيجة القياسية :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^4 e^{-au^2} du = \frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

وفي حالة المقام نستعمل النتيجة القياسية

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-au^2} du = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

وبذلك نحصل على :

$$\bar{x} = \frac{0 + \frac{g}{K_B T} \frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{(c/K_B T)} \right)^{1/2} + 0}{\left(\frac{\pi}{c/K_B T} \right)^{1/2}} = \frac{3g(K_B T)^2}{4K_B T c^2} = \frac{3gK_B T}{4c^2} \quad (35)$$

ويمكن بعد ذلك حساب معامل التمدد الحراري :

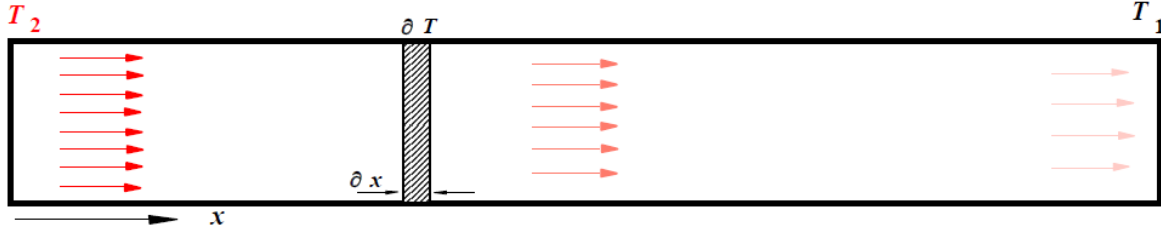
$$\delta = \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{3gK_B}{4c^2} \quad (36)$$

اذا تواجدت التوافقية فقط يصبح معامل اللاتوافقية $g = 0$ ويكون التمدد الحراري صفر وتهتز الذرات توافقيا . اعطت الصورة الكلاسيكية للاهتزازات الذرية الموصوفة اعلاه قيم معامل تمدد حراري تتفق بشكل ممتاز مع النتائج العملية لمعظم المواد الصلبة في مدى درجة حرارة الغرفة . ولكنها اخفقت عند درجات الحرارة الواطئة ففي الواقع لا يبقى معامل التمدد الحراري للمواد الصلبة ثابتاً كما اعطي في المعادلة (36) ولكنها تنقص عند انخفاض درجة الحرارة وتقرب من الصفر عندما $T \rightarrow 0$.

التوصيلية الحرارية للشبكية

تنتقل الحرارة في الجسم الصلب بواسطة موجات الشبكية البلورية (الفونونات) . عندما تكون نهايتي الجسم الصلب في درجات حرارة مختلفة (T_1 و T_2) فإن الطاقة الحرارية تنتقل من النهاية الأعلى درجة حرارة إلى النهاية الأقل درجة حرارة ، كما هو مبين بالشكل (5) ، حيث تم تمثيل الفونونات بالأسهم . تبين المشاهدات أن كثافة التيار الحراري (معدل تدفق الطاقة الحرارية عبر وحدة مساحة المقطع) تتناسب طردياً مع الميل الحراري . يفرض أن طرفي العينة عند درجات الحرارة T_1 و T_2 حيث $T_2 > T_1$ وأن العينة موضوعة على امتداد المحور السيني فإن درجة الحرارة تنخفض كلما ابتعدنا عن الطرف الأعلى درجة حرارة ويعرف الميل الحراري بأنه التغير في درجة الحرارة المقابل للتغير في المسافة $\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)$ ويمكن كتابة كثافة التيار الحراري بالعلاقة :

$$J = -K_l \frac{\partial T}{\partial x} \quad (37)$$



شكل (5) مخطط توضيحي لانتقال الحرارة بواسطة موجات الشبيكة.

يعرف ثابت التناسب K_l بالتوصيلية الحرارية ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ويعتبر مقياساً لإمكانية انتقال الحرارة عبر القضيب . تكون كمية موجبة وتأتي الإشارة السالبة في المعادلة السابقة من الميل الحراري ، $\frac{\partial T}{\partial x}$.

يمكن أن تنتقل الحرارة في المواد بالعديد من الوسائل المستقلة، ففي المعادن، على سبيل المثال، تحمل الحرارة بواسطة كل من الإلكترونات وموجات الشبيكة (الفونونات) ، بالرغم من أن المشاركة الإلكترونية تكون أكبر بكثير . على الجانب الآخر ، تنتقل الحرارة في المواد العازلة بالكامل بواسطة الفونونات حيث لا توجد إلكترونات حرة في المادة . في هذا الفصل سوف نأخذ في الاعتبار فقط الانتقال بواسطة الفونونات .

عندما نناقش انتقال الحرارة بواسطة الفونونات فإنه من المناسب تصور أن هذه الفونونات تكون على شكل غاز من الفونونات ، كما هو موضح في الشكل السابق . توجد في كل منطقة من الفراغ فونونات تنتشر في جميع الاتجاهات تماماً مثل جزيئات الغاز . (في الحقيقة يمكن تخيل عملية التوصيل على النحو التالي . بما أن نهاية القضيب اليسرى في درجة حرارة أعلى فإن الذرات في هذه المنطقة تتحرك بشكل أكثر عنفاً من تلك الموجودة عند الطرف الأيمن . وهكذا فإن كثافة الفونونات تكون أعلى عند الطرف الأيسر . وحيث أن الغاز الفونوني متجانس، فإن الفونونات تتدفق من الطرف الأيسر إلى الطرف الأيمن حاملة معها الطاقة الحرارية .) يتميز نموذج الغاز الفونوني بأنه يمكن تطبيقه في العديد من المفاهيم المألوفة للنظرية الحركية للغازات . على وجه الخصوص، تعطى التوصيلية الحرارية بالعلاقة :

$$K_l = \frac{1}{3} c_v v l \quad (38)$$

حيث c_v السعة الحرارية عند حجم ثابت لكل وحدة حجم و v سرعة الجسيم و l طول مساره الحر . في الحالة الراهنة ، فإن v و l بالطبع تشير إلى سرعة وطول مسار الفونون ، على الترتيب .

سنفحص الآن اعتماد التوصيلية الحرارية على درجة الحرارة من خلال المعادلة (38) أولاً ، لقد تم دراسة اعتماد الحرارة النوعية C_v على درجة الحرارة بالتفصيل ، بينما وجد أن سرعة الفونون v غير حساسة أساساً لدرجة الحرارة ، ويعتمد طول المسار الحر للفونون l بشكل قوى على درجة الحرارة، كما سوف نبين فيما يلي :

بالمثل، كما في حالة النظرية الحركية للغازات، فإن l هو متوسط المسافة التي يسافرها الفونون بين تصادمين متتاليين (المسار الحر) . ولهذا فإن l يتعين بواسطة عمليات التصادم التي تؤثر في الصلب . يمكن تصنيف ثلاث آليات مهمة : (أ) تصادم الفونون مع الفونونات الأخرى ، (ب) تصادم الفونون مع العيوب البنائية في البلورة ، و(ج) تصادم الفونون مع الحدود الخارجية للعينة .

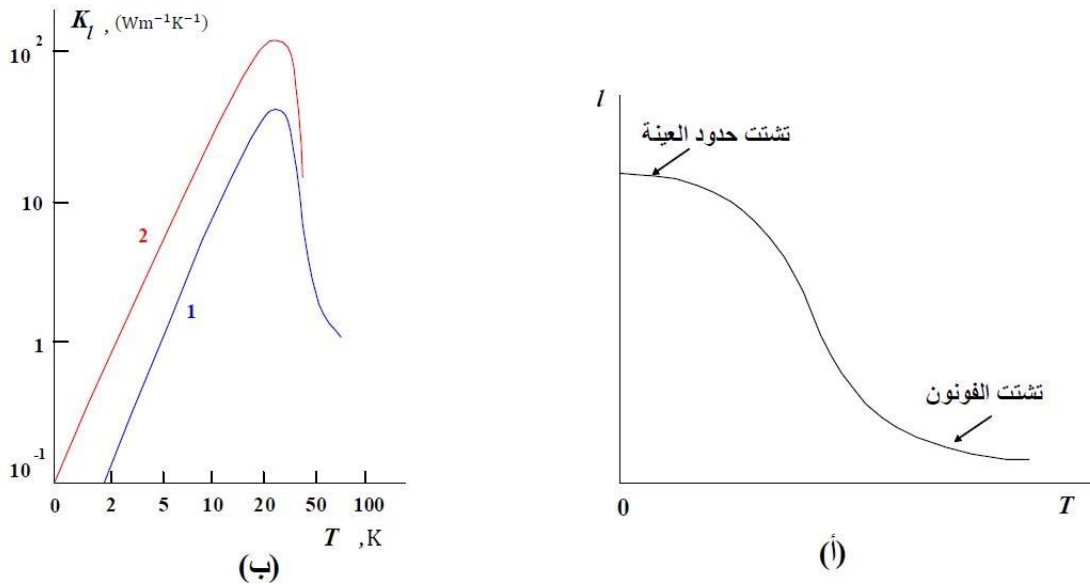
نعتبر أولاً، تصادم الفونون مع الفونونات الأخرى . عندما يرى فونون فونونا آخر في البلورة يتبعثر (يتفرق) كل منهما نتيجة التفاعل اللاتوافقي فيما بينهما . في معالجتنا حتى الآن ، اعتبرنا أن الفونونات مستقلة بعضها عن بعض اعتماداً على النموذج التوافقي . على أية حال ، يصبح هذا التقريب ناقصاً عندما تصبح الازاحات الذرية كبيرة والتي تسبب الازدواج اللاتوافقي بين الفونونات والذي بدوره يسبب تشتتها المتبادل . يترتب على ذلك أن يصبح تصادم الفونون - فونون ذات أهمية خاصة عند درجة الحرارة العالية والتي عندها تكون الازاحات الذرية كبيرة . في هذا المدى من درجات الحرارة، يتناسب متوسط المسار الحر المقابل عكسياً مع درجة الحرارة ، أي أن $l \approx \frac{1}{T}$ ، وهذا الاستنتاج منطقي لأنه عند درجة الحرارة الأعلى يكون عدد الفونونات المشاركة في التصادم أكبر . أيضاً، تقوم العيوب البلورية (مثل الشوائب والعيوب النقطية) بتشتت الفونونات لأن هذه العيوب تدمر الدورية التامة للبلورة التي توجد في أساس مفهوم الانتشار الحر لموجات الشبيكة . على سبيل المثال ،

للعب النقطي التعويضي (الذرة التعويضية) كتلة مختلفة عن كتلة الذرة المضيفة وتسبب تشتت للموجة عندها . وكلما زاد الفرق في الكتلة بين الذرة التعويضية والذرة المضيفة وكلما زادت كثافة العيوب يكون التشتت أكبر ويكون المسار الحر أقصر.

عند درجات الحرارة المنخفضة (أقل من $10K$ مثلا) يصبح تصادم الفونون مع الفونون و تصادم الفونون مع عيوب البناء غير فعال وذلك بسبب أنه في الحالة الأولى يوجد عدد قليل فقط من الفونونات ، وفي الحالة الثانية يوجد عدد قليل فقط من الفونونات التي تثار عند هذا المدى من درجات الحرارة المنخفضة (وهي الفونونات الطويلة) . لا تنتشت هذه الفونونات بشكل فعال بواسطة العيوب خاصة عندما يكون لها حجم أصغر بكثير من الطول الموجي . (من المعروف من الفيزياء الموجية أن شدة تشتت الموجة بواسطة الجسم تعتمد على نسبة نصف قطر الجسم إلى الطول الموجي وكلما كانت هذه النسبة صغيرة كلما كان التشتت أضعف .) في مدى درجات الحرارة المنخفضة تكون آلية التشتت الرئيسية هي حدود العينة الخارجية ، والتي تؤدي إلى ما يسمى بالتأثيرات الحجمية أو الهندسية والتي تصبح مؤثرة لأن الطول الموجي للفونونات المثارة يكون طويلا جدا مقارنة مع حجم العينة . هنا يكون $l \approx D$ حيث D تساوي تقريبا نصف قطر العينة ولهذا لا تعتمد على درجة الحرارة . وهكذا، يكون السلوك العام لمتوسط المسار الحر كدالة في درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (6 - أ) .

عند درجة الحرارة المنخفضة ، يكون متوسط المسار الحر l مقدارا ثابت D بينما يتناقص l عند درجة الحرارة العالية ويتناسب مع $\frac{1}{T}$.

يوضح الشكل (6 - ب) اعتماد التوصيلية الحرارية على درجة الحرارة . في مدى درجات الحرارة المنخفضة يكون الاعتماد ناتجا تماما عن الحرارة النوعية لكل وحدة حجم c_V العلاقة (38) أي $K_l = T^3$ ، بينما نجد عند درجات الحرارة العالية أن $K_l \approx \frac{1}{T}$ ويكون الاعتماد ناتجا كلية عن متوسط طول المسار الحر l . تتفق هذه الاستنتاجات مع النتائج العملية المبينة في الشكل .



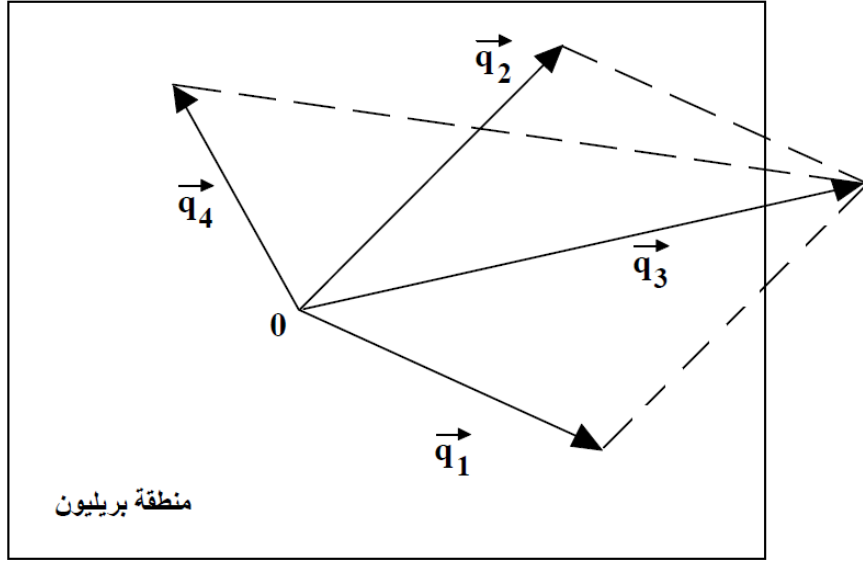
شكل (6) (أ) تغير متوسط المسار الحر للفونون مع درجة الحرارة . (ب) اعتماد التوصيلية الحرارية على درجة الحرارة لمساحات مقطع مختلفة للفضيب .

في مناقشتنا السابقة ، بررنا نقطة مهمة ولكنها غير ملحوظة وسنوضحها فيما يلي :

بفرض أن فونون له المتجه \vec{q}_1 تصادم مع فونون آخر له المتجه \vec{q}_2 ونتج عن التصادم فونونا ثالثا له المتجه \vec{q}_3 . من مبدأ حفظ كمية التحرك نحصل على $\vec{q}_3 = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$. وبالرغم أن كل من \vec{q}_1 و \vec{q}_2 يقعا داخل منطقة بريليون فإن \vec{q}_3 ربما لا يكون كذلك . وإن كان الأمر كذلك، فإن كمية تحرك النظام بعد التصادم تكون مثلها قبل التصادم ولا يكون لمثل هذه العملية تأثير بالمرّة على المقاومة الحرارية، كما لا يكون لها تأثير على تدفق فونونات النظام ككل . وتسمى هذا بالعملية الطبيعية . (يمكن تفسير هذه العملية على النحو التالي . نعلم أن المقاومة الحرارية عبارة عن مقلوب التوصيل الحراري ، وما نذكره هنا هو أن العملية الطبيعية تحفظ كمية التحرك وبالتالي لا تشارك المقاومة ، بمعنى إذا كانت العملية الطبيعية هي العملية الوحيدة

التي تحدث فإن المقاومة ستكون صفرا ويكون التوصيل مالا نهائية . وهكذا فإن المقاومة تكون ناتجة عن عمليات التصادم الأخرى) .

على النقيض ، إذا وقع المتجه \vec{q}_3 خارج منطقة بريليون ، فإن عامل جديد شيق يدخل الصورة كما في الشكل (7) . وحيث أن هذا المتجه ليس له معنى فيزيائي طبقا للتقليد فإننا نحوله إلى متجه مكافئ \vec{q}_4 يقع في منطقة بريليون الأولى ، حيث $\vec{q}_3 = \vec{q}_4 + \vec{G}$ (المتجه \vec{G} هو متجه الشبكة المقلوبة) . نرى أن متجه الفونون الفعال \vec{q}_4 الناتج عن التصادم يسافر في اتجاه غالبا يكون عكس كل من الفونونات الأصلية \vec{q}_1 و \vec{q}_2 (ينتقل الفرق في كمية التحرك إلى مركز كتلة الشبكة .) تكون مثل هذه العملية فعالة جدا في تغيير كمية حركة الفونون وتكون هي المسؤولة عن متوسط المسار الحر عند درجات الحرارة العالية . تعرف هذه العملية بعملية أمكلا ب (عن اللغة الألمانية بمعنى التقلب ، flipping over) .



شكل (7) عملية أمكلا ب

مما سبق يتضح أن عملية أمكلا ب يمكن أن تكون فعالة فقط عند درجة الحرارة العالية ، حيث يكون الكثير من الفونونات القريبة من حدود منطقة بريليون مثارة .

يمكن استنتاج تعبير للتوصيلية الحرارية كدالة صريحة في درجة الحرارة وذلك بتطبيق العلاقة (38) على الغاز الفونوني والتعويض عن الحرارة النوعية للبلورة (الغاز الفونوني) وعن سرعة الجسيمات بسرعة الصوت v_s وعن طول المسار الحر .

بمعرفة مساحة مقطع التشتت للفونونات يمكن حساب متوسط المسار الحر على النحو التالي :

$$l \propto \frac{1}{n_{ph} g^2}$$

حيث n_{ph} عدد الفونونات لوحدة الحجم و g معامل اللاتوافقية لأنماط الاهتزاز ويتناسب مع مساحة مقطع التفاعل . وبالتعويض من المعادلة اعلاه في المعادلة (38) نحصل على :

$$K_l \propto \frac{c_v v_s}{n_{ph} g^2} \quad (39)$$

في مدى درجات الحرارة العالية نجد أن $n_{ph} \propto T$ وبالتالي نجد أن :

$$K_l \propto \frac{c_v v_s}{T g^2} \quad (40)$$

يتضح من العلاقة السابقة أن التوصيلية الحرارية في مدى درجات الحرارة العالية تتناسب عكسياً مع درجة الحرارة حيث أن c_v لا تعتمد عملياً على درجة الحرارة. تتفق النتيجة السابقة مع النتائج العملية. تتضمن المعادلة (40) على معامل اللاتوافقية وسرعة الصوت وكلاهما يعتمدان على قوة الروابط بين ذرات الجسم الصلب، حيث تناظر الروابط الضعيفة معامل لاتوافقية عالي وسرعة منخفضة، إذ أن إضعاف الروابط يؤدي إلى زيادة سعة الاهتزازات الحرارية وبالتالي إلى زيادة اللاتوافقية وتؤدي كل هذه العوامل إلى تناقص قيمة التوصيلية الحرارية وهذا يتفق من المشاهدات العملية.