الفصل الثالث: حركية الشبيكة Lattice Dynamics

في الفصول السابقة تم افتراض أن الذرات المكونة للبلورة ساكنة في أماكنها في الشبيكة البلورية. فيالحقيقة، الذرات ليس في حالة سكون ولكنها تتذبذب حول مواضع اتزانها نتيجة الطاقة الحرارية وذلك لصعوبة وصول درجة حرارة المادة إلى الصفر المطلق وكلما ارتفعت درجة الحرارة اتسع نطاق هذه الاهتزازات التي يطلق عليها الذبذبات الشبيكية وتؤدى هذه الذبذبات إلى انتقال الموجات داخل البلورة.

ان الذرات داخل البنية البلورية في حالة حركة اهتزازية (حركة توافقية بسيطة) دون ان تنتقل من موقعها الى موقع اخر. فاذا اثرت قوة خارجية على الذرات فسوف تزاح عن موقع اتزانها ولكن هناك قوة معيدة F تعمل على ارجاع الوضع الطبيعي للذرات حيث تتغير طرديا مع إزاحة الذرة x من موقع اتزانها ضمن حدود المرونة وحسب قانون هوك: $F = -\propto x$ حيث $\propto$ تمثل ثابت القوة.

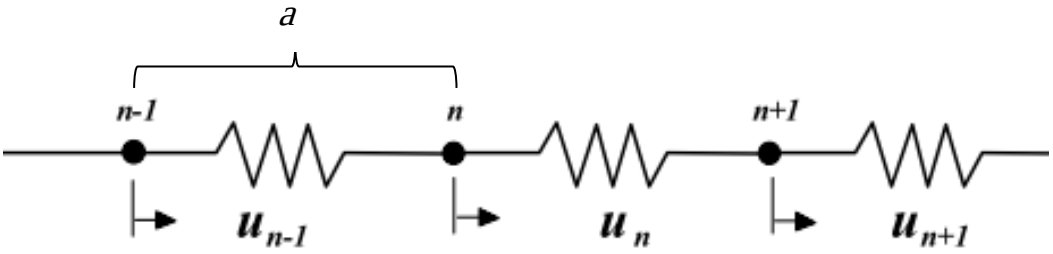
تعتمد الحركة التوافقية للذرات على درجة الحرارة، فعند درجة حرارة الصفر المطلق تستقر الذرات داخل الشبيكة في موقع الاتزان في حالة السكون. وعند رفع درجة الحرارة تبدأ الذرات بالتذبذب حول مواقع اتزانها ومقدار ازاحتها يعتمد على درجة الحرارة.

انماط اهتزاز الشبيكة احادية الذرات في بعد واحد Vibrational Modes of Linear Monoatomic Lattice

نعتبر سلسلة خطية مؤلفة من نوع واحد من الذرات وتتمثل هذه الحالة كلاسيكيا بكتل متماثلة تحتل عقد الشبيكة البلورية ، نفرض ان تلك الكتل متصلة مع بعضها البعض بنوابض مرنة مهملة الكتلة ثابت مرونتها α وسوف نتعامل مع تفاعل الجوار المباشر فقط بين الذرات ونفرض أن الذرات الثانية والثالثة والرابعة ليس لها تاثير، وهذا يعرف بالتقريب التوافقي وهو ينطبق بصورة جيدة في الحالة التي تكون فيها الازاحة بين الذرات صغيرة جدا وكأن الذرات مرتبطة فيما بينها بنوابض مثالية فينطبق عليها قانون هوك في المرونة.

عندما تكون الشبيكة في حالة الاستقرار فان كل ذرة تكون مستقرة في موقعها (موقع اتزانها) وعندما تتذبذب الشبيكة فان كل ذرة تزاح عن موقع استقرارها بمقدار صغير، وبما ان الذرات تتفاعل فيما بينها فان الذرات المتجاورة تتاثر بهذه الحركة بنفس الوقت بحيث علينا مراعاة الشبيكة ككل.

نفرض ذرة مثل n كمرجع لسلسلة من الذرات كما في الشكل ادناه، تؤثر عليها قوة مثل F_n نتيجة التفاعل مع الذرات المجاورة (n+1) و (n−1) حيث $(U_n - U_{n+1})$، $(U_{n-1} - U_n)$ الازاحة النسبية،



إزاحات شبيكة أحادية الذرة أحادية البعد

لتكن X_n محصلة ازاحة الذرة n عن موضع استقرارها، والتي نحتاجها لايجاد محصلة القوى F_n المؤثرة على الذرة n، بحيث:

$$X_n = U_R - U_L = (U_n - U_{n+1}) - (U_{n-1} - U_n) = (2U_n - U_{n+1} - U_{n-1})$$

$$F_n = -\alpha(2U_n - U_{n+1} - U_{n-1})$$

α هو ثابت القوة بين الذرتين المتجاورتين و a مسافة الاتزان بينهما (ثابت الشبيكة). وبتطبيق قانون نيوتن الثاني في الحركة على الذرة n التي لها كتلة مقدارها m،

$$m\frac{d^2U_n}{dt^2} = -\alpha(2U_n - U_{n+1} - U_{n-1}) \quad \ldots\ldots\ldots 1$$

وهي معادلة تفاضلية من المرتبة الثانية ، ويجب الانتباه إلى أن كل ذرة من ذرات الشبيكة لها نفس المعادلة (فإذا كان عدد الذرات N فيكون لدينا N من المعادلات التفاضلية المرتبطة بحاجة الى حل متزامن مع

تطبيق الشروط الحدودية والتي يجب أن تؤخذ بالحسبان وخصوصا الذرة الأخيرة. و حل هذه المعادلة هو معادلة موجة مستوية في الوسط الصلب المتجانس عند الموضع x_n وتعطى بالعلاقة:

$$U_n = U_o e^{i(kx_n - \omega t)}$$

من المعادلة اعلاه نلاحظ ان كل الذرات تهتز بنفس التردد ω ولها السعة U_o والعدد الموجي k و x_n يمثل بعد موضع استقرار الذرة عن نقطة المرجع وان $x_n = na$.

يمكن التعبير عن إزاحة الذرة n عن موضع استقرارها بالعلاقة، $U_n = U_o e^{i(nka - \omega t)}$

نعوض المعادلة الاخيرة بمعادلة رقم (1) فنحصل على،

$$m\frac{d^2}{dt^2}\left(U_o e^{i(nka-\omega t)}\right) = -\alpha\left(2U_o e^{i(nka-\omega t)} - U_o e^{i((n+1)ka-\omega t)} - U_o e^{i((n-1)ka-\omega t)}\right)$$

$$-m\omega^2 U_o e^{i(nka-\omega t)} = -\alpha(2U_o e^{i(nka-\omega t)} - U_o e^{i((n+1)ka-\omega t)} - U_o e^{i((n-1)ka-\omega t)})$$

نقسم طرفي المعادلة على $-mU_o e^{i(nka-\omega t)}$ فنحصل على:

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m}(2 - e^{ika} - e^{-ika})$$

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{m}\left(1 - \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{2}\right) = \frac{2\alpha}{m}(1 - \cos(ka))$$

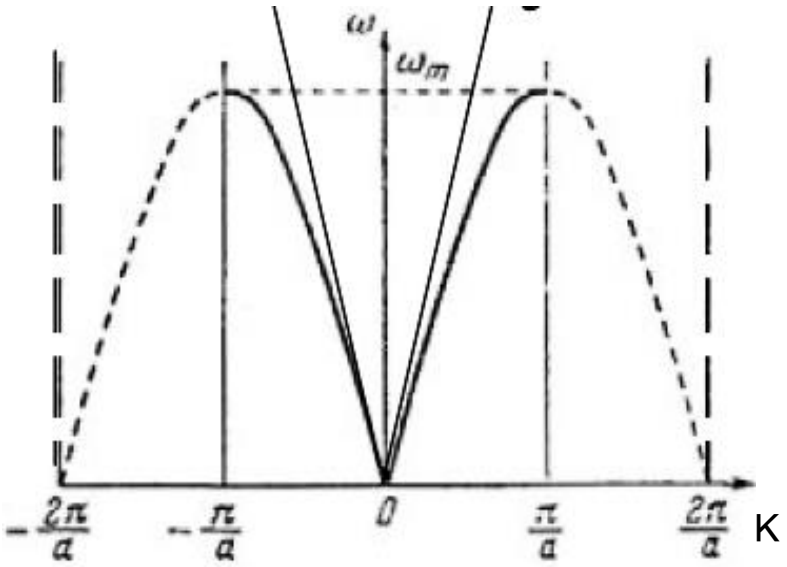
حيث ان: $cos\theta = \frac{1}{2}\left(e^{i\theta} + e^{-i\theta}\right)$. وباستخدام العلاقة: $sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) = \frac{1-\cos ka}{2}$ نحصل على،

$$\omega^2 = \frac{4\alpha}{m} sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\omega = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\, sin\left(\frac{ka}{2}\right)} \qquad \ldots\ldots 2$$

نأخذ فقط الإشارة الموجبة للتردد بسبب المعنى الفيزيائي لـ ω. عندما $ka = \pi$ فان $\omega = \boldsymbol{\omega_m} = \mathbf{2}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ فتصبح العلاقة (2)،

$$\boldsymbol{\omega = \omega_m sin\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad \ldots\ldots.3$$

تسمى العلاقة (3) بعلاقة التفريق *(dispersion relation)* بين ω و k لشبيكة من نوع واحد من الذرات وفي بعد واحد. ونلاحظ انها علاقة جيبية وبدورية مقدارها $\frac{2\pi}{a}$ في فضاء k، واقصى تردد يساوي ω_m عند $k = \frac{\pi}{a}$.



<u>نستنتج من علاقة التفريق بين ω و k لشبيكة من نوع واحد من الذرات وفي بعد واحد مايلي:-</u>

١-عندما $\omega = 0$ فان $sin\left(\frac{ka}{2}\right) = 0$ وهذا يتحقق اذا كانت،

$\frac{ka}{2} = 0, \pm\pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \ldots$ او $k = 0, \pm\frac{2\pi}{a}, \pm\frac{4\pi}{a}, \pm\frac{6\pi}{a}, \ldots$ (قيم زوجية)

و عندما $\omega = \omega_m$ فان $sin\left(\frac{ka}{2}\right) = 1$ وهذا يتحقق اذا كانت،

$\frac{ka}{2} = \pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{3\pi}{2}, \pm\frac{5\pi}{2}, \ldots$ او $k = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{3\pi}{a}, \pm\frac{5\pi}{a}, \ldots$ (قيم فردية)

٢-**الشبيكة تعمل كمرشح ميكانيكي للترددات الواطئة:** بما ان منحنى التفريق يكون دوري ومتماثل حول نقطة الأصل يمكننا حصر الاهتمام في المدى $0 < k < \frac{\pi}{a}$ وبالمقابل الترددات تغطي المدى $0 < \omega < \omega_m$ وهذه الترددات فقط هي التي تنتقل بواسطة الشبيكة ويتم إعاقة الترددات الأخرى اذن يمكن القول **ان**

الشبيكة تعمل كمرشح ميكانيكي للترددات الواطئة. وان اعلى تردد مسموح هو ω_m ومن العلاقة $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ يتضح ان اعلى تردد يتناسب عكسيا مع كتلة الذرة.

٣-بالنسبة للامواج ذات الاطوال الموجية الكبيرة تكون قيمة k صغيرة جدا $(k \to 0)$، $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ وعليه فأن $(ka \ll 1)$ لذلك يمكن اعتبار $\sin\frac{ka}{2} = \frac{ka}{2}$ وتصبح علاقة التفريق (علاقة رقم (3)):

$$\boldsymbol{\omega = \frac{\omega_m a}{2} k}$$

حيث: $\boldsymbol{v_s = \frac{\omega_m a}{2} = a\sqrt{\frac{\alpha}{m}}}$ وهي سرعة الصوت وتصبح علاقة التفريق: $\boldsymbol{\omega = v_s k}$

وهي عبارة عن علاقة خطية بين k, ω وثابت التناسب فيها هو سرعة الصوت v_s. وتسلك الشبيكة ضمن حدود هذه الترددات سلوك الوسط المستمر المرن.

٤-للربط بين ثابت القوة بين الذرات α ومعامل يونك Y ، نفرض شبيكة مكعبة ثابت الشبيكة لها a واهتزاز المستويات الذرية فيها يعطي نفس المعادلات كما في الشبيكة أحادية البعد، سرعة الصوت v_s ترتبط بمعامل يونك Y وكثافة الوسط ρ بالعلاقة، $\boldsymbol{v_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}}$ وكذلك ان سرعة الصوت تعطى بالمعادلة $v_s = \frac{\omega_m a}{2}$ و بمساوات العلاقتين نحصل على، $\frac{\omega_m a}{2} = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$ ونربع الطرفين :

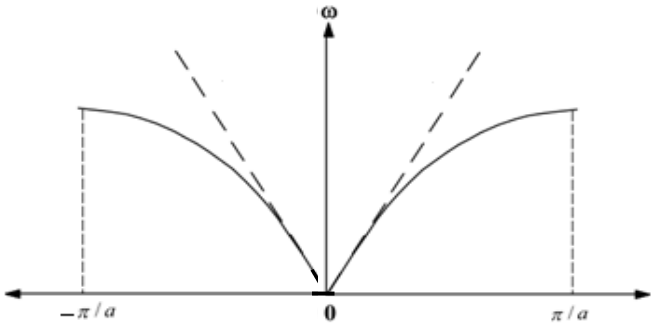
$\frac{\omega_m^2 a^2}{4} = \frac{Y}{\rho}$ ولكن $\rho = \frac{m}{a^3}$ و $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ ومنها نجد ان: $m = \frac{4\alpha}{\omega_m^2}$ ، لذا فأن :

$$\frac{\omega_m^2 a^2}{4} = \frac{Y}{\frac{m}{a^3}} = \frac{Y a^3}{\frac{4\alpha}{\omega_m^2}}$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\alpha = aY}$$

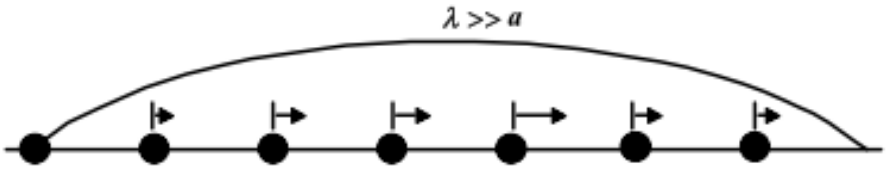
العلاقة $\boldsymbol{\alpha = aY}$ مفيدة لتعيين قيمة α عند التعويض بقيم فعلية لثابت الشبيكة ومعامل يونك للمرونة لنوع محدد من الذرات (لشبيكة محددة)

٥- عند ازدياد قيمة k فان منحني التفريق يميل عن الخط المستقيم وينحني نحو الأسفل بينما يصل الى القيمة العظمى عند $k = \frac{\pi}{a}$ حيث يكون التردد اعلى ما يمكن $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$ وهو يعتمد على ثابت القوة بين الذرات α وكتلة الذرة المهتزة كأي نظام يتذبذب تذبذبا توافقيا بسيطا، ويمكن إيجاد القيمة القصوى للتردد اذا علمنا قيمة ثابت القوة للذرات وكتلة الذرة ، مثال ذلك ذرة الهيدروجين فيها $(\alpha = 5 \times 10^3\ dyne/cm$ و $m = 2 \times 10^{-24} g)$ فنحصل على: $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} = 10^{14}\ s^{-1}$ والتي تقع في حدود منطقة الترددات تحت الحمراء.

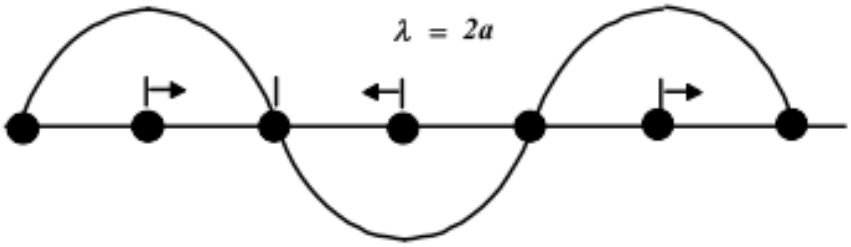


٦-يمكن فهم سلوك منحني التفريق ضمن مدى قيم k المحصورة $0 < k < \frac{\pi}{a}$ من خلال ما يلي:

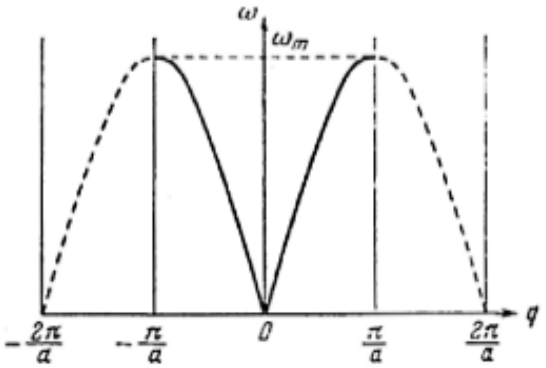
عندما يكون العدد الموجي k صغير فان الطول الموجي يكون كبير $\lambda \gg a$ وفي هذه الحالة تتحرك الذرات باتجاه واحد وبنفس الطور مما يؤدي الى تقليل القوة المعيدة التي تؤثر على كل ذرة بسبب ذرات الجوار. وعندما $(k \to 0)$ فان الطول الموجي $(\lambda \to \infty)$ وهذا يعني ان الشبيكة البلورية تتحرك كلها كجسم واحد وتكون القوة المعيدة الخطية متلاشية وهذا يفسر كون $\omega = 0$ عندما $k = 0$.



اما عندما $\left(k = \frac{\pi}{a}\right)$ فان $\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2a$ ففي هذه الحالة تتحرك الذرات المتجاورة بحيث تكون القوة المعيدة والتردد اعلى ما يمكن.



٧- حدود منطقة بريليون الأولى: علاقة التفريق تتوفر فيها اغلب المعلومات اذا ما درست في منطقة بريليون الأولى $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ حيث ان بقية المناطق $-\frac{\pi}{a} > k > \frac{\pi}{a}$ تكون مكررة .



فعند حدود $k_{max} = \pm\frac{\pi}{a}$ تهتز الذرات المتناوبة باطوار مختلفة بحيث لا تنتقل الموجة الى اليسار ولا الى اليمين، في هذه الحالة تسمى هذه الموجة موجة واقفة *standing wave* وتكون مكافئة لانعكاس براغ للاشعة السينية، فعندما يتحقق شرط براغ لا يمكن للموجة المنتقلة ان تنتشر في الشبيكة وبذلك تكون موجة واقفة.

س/ اثبت ان $k = \pm\frac{\pi}{a}$ تحقق شرط براغ $2d\,sin\theta = n\lambda$.

سرعة الطور وسرعة مجموعة الأمواج:

هناك ثلاث سرع في الحركة الموجية متميزة عن بعضها ولكن ترتبط بعلاقات رياضية فيما بينها.

١-سرعة الذرة *atom velocity*: وهي السرعة التوافقية للذرة حول موقع اتزانها، وهي صغيرة المقدار، واعلى قيمة لها تحدث لحظة مرور الذرة بموقع الاتزان بينما تساوي صفراً عندما تكون في اقصى إزاحة عن موقع الاتزان.

٢-سرعة الطور *phase velocity*: وهي سرعة تقدم طور معين للموجة المفردة وهي مقدار ثابت في الوسط الواحد وهي تمثل سرعة انتشار موجة نقية ذات تردد ω ومتجه موجة k ويعبر عنها رياضيا:

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k}$$

٣-سرعة المجموعة *group velocity* : في حالة التعامل مع مجموعة من الموجات ذات الاطوال الموجية المختلفة التي تتحرك انيا في وسط ما فانه ينبغي التعامل مع السلوك الجماعي لجميع الموجات في ان واحد وعدم التعامل مع كل موجة على انفراد. وتمثل سرعة المجموعة سرعة النبضة

pulse والتي متوسط ترددها ω وبمتجه موجي $\vec{k}$ وبما ان الطاقة (الزخم) تنتقل عمليا بواسطة النبضات وليس الموجات النقية لذا فان سرعة المجموعة هي الأكثر أهمية فيزيائياً وتعطى بالعلاقة:

$$\boldsymbol{v_g = \frac{d\omega}{dk}}$$

علاقة التفريق كما بينا سابقا هي:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} sin\left(\frac{ka}{2}\right)$$

اذن

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} sin\left(\frac{ka}{2}\right)}{k} = \frac{2\mathrm{v}_s sin\left(\frac{ka}{2}\right)}{ka}$$

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk}\left(2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right) = v_s cos\left(\frac{ka}{2}\right)$$

عند الاطوال الموجية الطويلة $(k \to 0)$ فان $\sin\frac{ka}{2} \approx \frac{ka}{2}$ وبذلك:

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{v_s k}{k} = v_s$$

و $$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk}(v_s k) = v_s$$

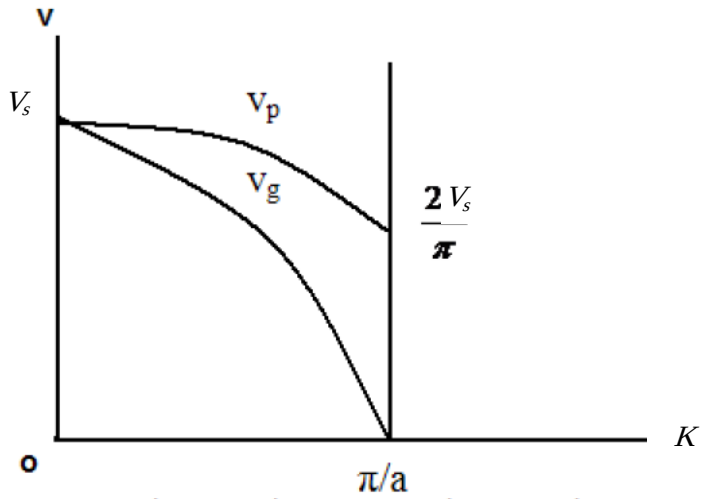
اذن $$v_{ph} = v_g = v_s$$

اما عندما $k = \pm\frac{\pi}{a}$ فان

$$v_{ph} = \frac{2\mathrm{v}_s sin\left(\frac{ka}{2}\right)}{ka} = \frac{2\mathrm{v}_s}{\pi}$$

$$v_g = v_s cos\left(\frac{ka}{2}\right) = 0$$

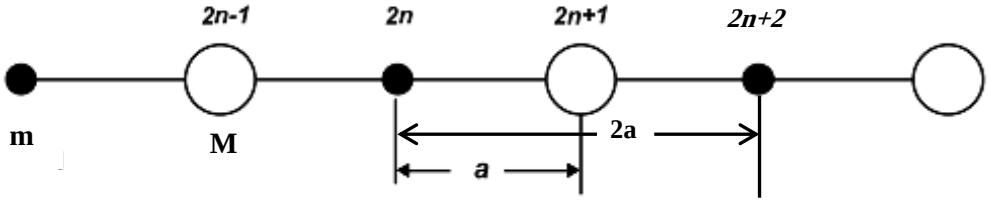
هذه النتيجة تعني عدم انتقال الطاقة، لان انتقال الطاقة في الوسط يعتمد على v_g. وهذا مكافىء لانعكاس براغ.



العلاقة بين سرعة الطور وسرعة المجموعة والعدد الموجي

اهتزاز الشبيكة ثنائية الذرة في بعد واحد

في هذه الفقرة سندرس اهتزاز شبيكة ثنائية الذرة في بعد واحد، حيث تحتوي وحدة الخلية على نوعين من الذرات كتلتيهما m و M حيث ان $M > m$ والمسافة بينهما a. مثال على ذلك بلورة كلوريد الصوديوم.



نلاحظ ان ترقيم الذرات يبدأ بـ 2n وليس n ، وذلك لتمييز ذرات النوع الاول m عن ذرات النوع الثاني M، بحيث ان جميع الذرات التي كتلتها m تأخذ الاعداد الزوجية والتي كتلتها M تأخذ الاعداد الفردية.

يمكن معالجة حركية الشبيكة بنفس الأسلوب الذي اتبعناه في الشبيكة أحادية الذرة . وبما انه توجد ذرتين مختلفتين فإنه يكون لدينا معادلتين للحركة على الصورة الآتية:

عندما تكون الذرة m عند 2n هي المرجع، فأن:

$$m\frac{d^2U_{2n}}{dt^2} = \alpha(U_{2n+1} + U_{2n-1} - 2U_{2n}) \qquad \text{(H.W)}$$

و عندما تكون الذرة M عند 2n+1 هي المرجع، فأن:

$$M\frac{d^2U_{2n+1}}{dt^2} = \alpha(U_{2n+2} + U_{2n} - 2U_{2n+1}) \qquad \text{(H.W)}$$

نفرض ان حل المعادلتين اعلاه يأخذ الصيغ الاتية:

$$U_{2n} = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}(2\mathrm{nka}-\omega\mathrm{t})}$$

$$U_{2n+1} = B\mathrm{e}^{\mathrm{i}((2\mathrm{n}+1)\mathrm{k}a-\omega\mathrm{t})}$$

واذا عوضنا هذه الحلول في معادلتي الحركة نحصل على،

$$-m\omega^2 U_{2n} = \alpha(U_{2n+1} + U_{2n-1} - 2U_{2n})$$

$$-M\omega^2 U_{2n+1} = \alpha(U_{2n+2} + U_{2n} - 2U_{2n+1})$$

وبعد اجراء بعض التبسيطات كما في مسألة الشبيكة أحادية الذرة على المعادلتين أعلاه نحصل على،

$$(2\alpha - m\omega^2)A - (2\alpha cos\ ka)B = 0 \ldots\ldots\ (1) \quad \text{(H.W)}$$

$$(-2\alpha cos\ ka)A + (2\alpha - M\omega^2)B = 0 \ldots\ldots\ldots(2) \quad \text{(H.W)}$$

وباستخدام طريقة المصفوفات في حل المعادلتين الانيتين أعلاه نجد ان،

$$\begin{vmatrix} 2\alpha - m\omega^2 & -2\alpha\cos ka \\ -2\alpha\ cos\ ka & 2\alpha - M\omega^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A \\ B \end{vmatrix} = 0$$

وبما ان A,B يمثلان سعة الاهتزاز للذرتين m و M لذا فانهما لا يساويان صفراً، اذن المحدد هو الذي يجب ان يساوي صفراً.

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

$$(2\alpha - m\omega^2)(2\alpha - M\omega^2) - (2\alpha\ cos\ ka)^2 = 0$$

$$mM\omega^4 - 2\alpha(m+M)\omega^2 + 4\alpha^2(1 - \cos^2 ka) = 0$$

$$\omega^4 - 2\alpha(\frac{1}{m} + \frac{1}{M})\omega^2 + \frac{4\alpha^2 sin^2(ka)}{mM} = 0$$

المعادلة اعلاه عبارة عن معادلة من الدرجة الثانية في ω^2 وتحل بالدستور فيعطي:

$$\boldsymbol{\omega^2 = \alpha\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right) \pm \alpha\sqrt{\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\,sin^2 ka}{mM}}}$$

وهذه هي علاقة التفريق في الشبيكة ذات نوعين مختلفين من الذرات في بعد واحد.

الحالة الأولى: عندما $k = \frac{n\pi}{2a}$ حيث n=0,2,4,.... (اعداد زوجية) فان المعادلة تصبح:

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

١-عندما نأخذ الإشارة السالبة فان $\omega^2 = 0$

$$\boldsymbol{\omega_1^- = 0}$$

٢-عندما نأخذ الإشارة الموجبة فان $\omega^2 = 2\alpha\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)$

$$\boldsymbol{\omega_2^+ = \sqrt{2\alpha\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)}}$$

الحالة الثانية: عندما $k = \frac{n\pi}{2a}$ حيث n=1,3,5,.... (اعداد فردية):

$$\omega^2 = \alpha\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right) \pm \alpha\sqrt{\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4}{mM}}$$

او

$$\omega^2 = \alpha\left(\frac{M+m}{mM}\right) \pm \alpha\left(\frac{M-m}{mM}\right) \qquad (H.W)$$

١-عند اخذ الإشارة السالبة $\omega^2 = \alpha\left(\frac{M+m}{mM}\right) - \alpha\left(\frac{M-m}{mM}\right)$

$$\boldsymbol{\omega_3^- = \sqrt{\frac{2\alpha}{M}}} \qquad (H.W)$$

٢-عند اخذ الإشارة الموجبة $\omega^2 = \alpha\left(\frac{M+m}{mM}\right) + \alpha\left(\frac{M-m}{mM}\right)$

$$\boldsymbol{\omega_4^+ = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}} \qquad (H.W)$$

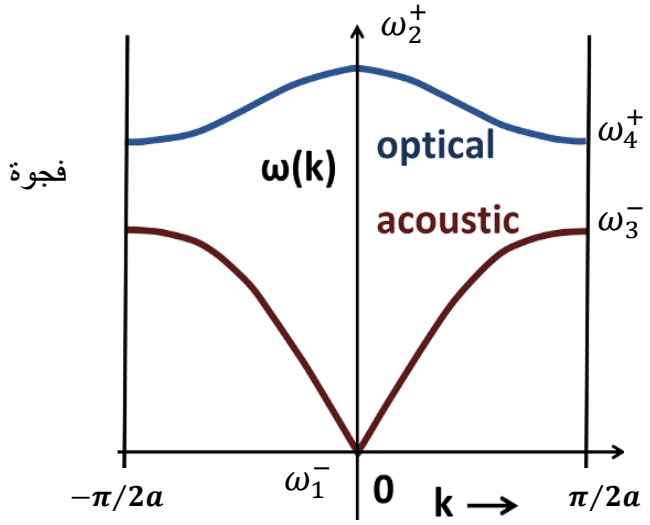
وهكذا فان حلول معادلة التفريق هي أربعة :

$$\boldsymbol{\omega_1^- = 0}, \quad \boldsymbol{\omega_2^+ = \sqrt{2\alpha\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)}}, \quad \boldsymbol{\omega_3^- = \sqrt{\frac{2\alpha}{M}}}, \quad \boldsymbol{\omega_4^+ = \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}}$$

ان الترددات المسموحة للانتشار تنقسم الى فرعين:

١-حلول الإشارة السالبة (ω_1^-, ω_3^-) يسمى الفرع السمعي Acoustical branch (المنحنى الأسفل في الشكل ادناه).

٢-حلول الإشارة الموجبة ω_2^+, ω_4^+ يسمى الفرع البصري Optical branch. (المنحني الأعلى في الشكل ادناه).



<u>ملاحظات:</u>

١- يسمى الفرع الصوتي بهذا الاسم لان قيم ω تقع ضمن الترددات الواطئة، وان سبب تسمية المنحني الأعلى بالبصري لان ترددات هذا الفرع تقع في منطقة الاشعة تحت الحمراء أي بحدود 10^{13} هيرتز.

٢- تغير ω مع k تغير ملحوظ في الفرع السمعي اما في الفرع البصري فتغيره بسيط ويكاد ان يكون ω ثابت بالنسبة الى k.

٣- مدى التردد بين اعلى قمة للفرع البصري و اوطأ نقطة في الفرع السمعي هي منطقة الترددات الممنوعة وتسمى الفجوة الممنوعة forbidden gap ويعتمد عرض هذه المنطقة على كتلتي الذرتين.

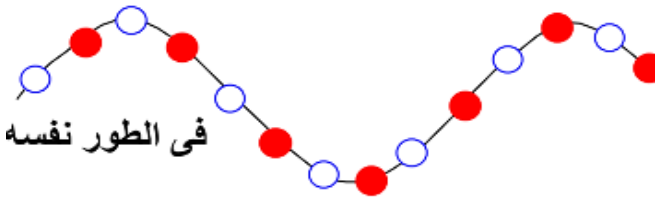
٤- ان حدود منطقة بريليون الأولى هي $\frac{-\pi}{2a} \leq k \leq \frac{\pi}{2a}$.

مقارنة بين الفرع السمعي والفرع البصري

- عندما $k \to 0$ في الفرع السمعي فان $\omega \to 0$ وبتعويضهما في المعادلة (1) ينتج:

$$(2\alpha - m\omega^2)A - 2\alpha B cos\ ka = 0$$
$$2\alpha A - 2\alpha B = 0$$
$$A = B$$

وهذا يعني: ان الذرتين في الفرع الصوتي تمتلكان سعة تذبذب متساوية وكذلك لهما نفس الطور، اي ان الشبيكة تتحرك كجسم هلامي.



وهذا مشابه جدا للموجات الطوليّة (موجات الصوت)، لذلك سمي بالفرع الصوتي.

- عندما تكون قيمة المتجة الموجي اقل من حدود منطقة برليون، أي ان:

$$|k| \ll \frac{\pi}{2a} \approx \frac{1}{a} \qquad and \qquad \omega = \sqrt{2\alpha\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)} \Rightarrow v_{ph} = a\sqrt{2\alpha\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)}$$

و بزيادة قيمة k عند حافة منطقة بريليون الأولى $k = \pm\frac{\pi}{2a}$ تكون قيمة ω في الفرع السمعي مساوية الى $\sqrt{\frac{2\alpha}{M}}$ حيث $A = B$ ولكنهما يتحركان بنفس الطور، أي ان:

$$|k| \to \frac{\pi}{2a} \qquad and \qquad \omega = \sqrt{\frac{2\alpha}{M}} \Rightarrow \boldsymbol{v_{ph} = \frac{2a}{\pi}\sqrt{\frac{2\alpha}{M}} = \sqrt{\frac{8\,\alpha\,a^2}{\pi^2\,M}}}$$

- في الفرع البصري عندما $k = 0$ فان $\omega = \sqrt{2\alpha\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)}$ وبالتعويض في المعادلة(2) :

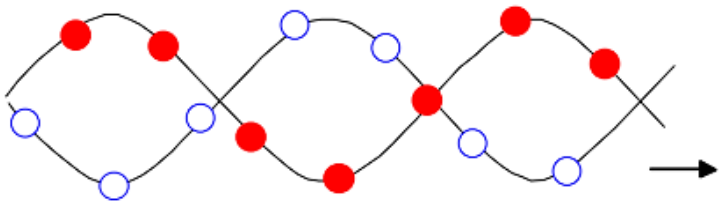
$$(2\alpha - M\omega^2)B$$

$$\left(\quad \left(1 + - \right) \right)$$

— — —

وهذه النتيجة تعني ان التذبذب البصري يحدث بشكل بحيث يكون مركز كتلة الخلية (الحاوية على الذرتين) يبقى ثابتاً بينما تتحرك الذرات بفارق طور مقداره ، $v_{ph} = 0$.

وعندما تزداد k نجد ان اهتزاز الذرات يتناقص ولكن ليس بشكل كبير وان الذرات تستمر بالاهتزاز بفارق طور .



نمط ضوئي

في الفرعين البصري و السمعي تكون سرعة المجموعة .

==========

تمارين:

١-برهن على ان معادلة الحركة لسلسلة ذرية خطية احادية، عند منتصف طيف الموجات الطويلة، يمكن ان تختزل الى معادلة انتشار موجة في وسط مرن مستمر.

٢-سلسلة رية خطية احادية الذرات ذات مسافة بينية $a=3x10^{-10}\ m$ ، فاذا كانت سرعة الصوت تساوي $300m/sec$ ، احسب تردد القطع ω_m .

٣-احسب قيمة ثابت القوة لبلورة كلوريد الصوديوم، اذا علمت ان ثابت الشبيكة $2.82x10^{-10}$m وكتلة الصوديوم $3.8x10^{-23}$gm وكتلة الكلور $5.9x10^{-23}$gm وسرعة الطور لهما تساوي $3.4x10^{-3}$m/sec .

الفصل الرابع
الخصائص الحرارية للمواد الصلبة

مراجعة في الميكانيك الاحصائي والحرارة

ان نمط اهتزاز الذرات في البلورة يكون معقدا جدا، وحساب الطاقة الكلية للبلورة من خلال جمع طاقة كل ذرة على انفراد غير ممكن ايضا. لذا فأن:

بفرض ان النظام (البلورة) في حالة اتزان حراري بحيث ان جميع الذرات لها درجة حرارة متساوية، فمن الممكن تطبيق بعض قوانين الميكانيك الاحصائي لحساب الاحتمالية النسبية للجسيمة المهتزة في النظام. بمعنى، ايجاد عدد الجسيمات التي من المحتمل ان تكون عند الطاقات $E_1, E_2, \ldots\ldots$.

ان دالة الاحتمالية $f(E)$ ، التي تدل على احصائيات النظام، تنقسم الى ثلاثة انواع اعتمادا على نوع النظام و الجسيمات المكونة له. فاحصاء ماكسويل – بولتزمان يستخدم للجسيمات المتميزة و المستقلة بعضها عن بعض والتي ليس لها برم. واحصاء فيرمي – ديراك يستخدم للجسيمات غير المتميزة والمستقلة و تمتلك برم (مثلاً: الكترون، بروتون). بينما احصاء بوز – اينشتاين فيستخدم للجسيمات غير المتميزة وغير المستقلة و لا تمتلك برم (مثلاً: فوتون، فونون).

ان جميع هذه القوانين الاحصائية التي تطبق على الانظمة المختلفة تفترض بأن حالة الطاقة لأي جسيمة لا تعتمد على حالة الطاقة في الجسيمات المجاورة لها.

يعطى قانون ماكسويل – بولتزمان للاحصاء للجسيمات المتميزة بالعلاقة التالية:

$$f_{M.B}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{K_B T}}}$$

و يعطى قانون فيرمي – ديراك للاحصاء للجسيمات غير المتميزة وتمتلك البرم بالعلاقة التالية:

$$f_{F.D}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\epsilon_f}{K_B T}} + 1}$$

بينما يعطى قانون بوز – اينشتاين للاحصاء للجسيمات غير المتميزة ولا تمتلك البرم بالعلاقة التالية:

$$f_{B.E}(E) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_f - E}{K_B T}} - 1}$$

ومن الجدير بالملاحظة، عند امتلاك الجسيم طاقة عالية (يعتبر نظام من الجسيمات المتميزة) فان كل من قانون فيرمي – ديراك و قانون بوز – اينشتاين يقتربان من قانون ماكسويل – بولتزمان.

ان المفهوم الفيزيائي للحرارة هو عبارة عن انتقال طاقة. وهذه الطاقة تنتقل من موقع الى موقع اخر في المواد الصلبة بواسطة كمات الطاقة الاهتزازية للشبيكة وهذه الكمات تدعى الفونونات. وعليه فأن، الخواص الحرارية للمواد الصلبة تعتمد اعتماداً اساسياً على اهتزاز الذرات (حركية الشبيكة، كما مر في الفصل السابق). فتسخين المادة الصلبة يعني اعطاء طاقة اضافية الى الذرات وهذا يسمح للذرات بالاهتزاز بشدة وازاحة معينة حول مواقع اتزانها.

و بزيادة التسخين فان الازاحة عن موقع الاتزان للذرات ستزداد اكثر وهذا ما يسبب تمدد المادة الصلبة. و هكذا و باستمرار التسخين فان سعة الاهتزاز تزداد الى الحد الذي يجعل الذرات تترك مواقعها وتصبح شبه حرة، اي ان الطاقة الحرارية للذرات تغلبت على الطاقة الكامنة الناتجة من قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين الذرات.

ان مقدار كمية الطاقة dQ المكتسبة للمادة الصلبة تكافئ مقدار الشغل المنجز dW زائداً الطاقة الداخلية dU. اي ان: $dQ = dW + dU$ وهذا هو القانون الاول للثرموداينمك.

اما الطاقة الداخلية، فهي عبارة عن مجموع الطاقات التي تمتلكها كافة ذرات البنية البلورية، وتشمل:

١- طاقة حركية اهتزازية تعتمد على اهتزاز الذرات في البنية البلورية للمادة الصلبة. وهي اهم الطاقات لحساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة.

٢- طاقة حركية دورانية تعتمد على دوران الذرات في المادة الصلبة باتجاه واحدد او اكثر.

٣- طاقة حركية انتقالية مرتبطة بسرعة الذرات وهذه الطاقة مسؤولة عن تحديد درجة الحرارة للمادة الصلبة.

٤- طاقة كامنة لذرات المادة الصلبة ناتجة من ترتيب الذرات ومواقعها بعضها من بعض في البنية البلورية للمادة الصلبة.

٥- طاقات نووية وكهربائية داخلية ضمن الذرات والجزيئات الداخلة في البنية البلورية للمواد الصلبة.

الفونون:

عند انتشار موجة صوتية في شبيكة بلورية افترض العالم اينشتاين أن طاقة المتذبذبات يتم التعبير عنها بواسطة ميكانيك الكم بدلا من الميكانيك الكلاسيكي، أي انه افترض أن جميع المتذبذبات تهتز بنفس التردد الزاوي ω علاوة على ذلك فقد افترض اينشتاين أن طاقة المتذبذب (الذرة) عبارة عن كمية مكممة ويمكن كتابتها على الصورة $E_n = n\hbar\omega$ حيث n عدد صحيح موجب أو صفر، و ω مقدار ثابت يمثل التردد الزاوي. تكون الطاقة الكلية للنظام (البلورة) مساوية للمجموع الجبري لكل مستويات الطاقة للذرات الموجودة. ان طاقة المتذبذب تتفصل بعضها عن البعض بمقدار ثابت من الطاقة يساوي $\hbar\omega$.

لقد تم تعريف المتذبذب الذي له كتلة تساوى كتلة الذرة وله طاقة تساوى $\hbar\omega$ بالفونون أي أن الفونون هو موجة يمكن أن تمتص أو تنبعث بواسطة الشبيكة اثناء الاهتزاز الحراري ولها وحدة الطاقة الكمية $\hbar\omega$.

يمكن معاملة الموجات المرنة في الجسم الصلب كغاز من الفونونات طاقة كل منها تساوى $\hbar\omega = h\nu$ وزخمها يساوي $p = \frac{\hbar\omega}{v_s} = \frac{h}{\lambda} = \hbar \mathrm{k}$ حيث v_s سرعة الصوت و k العدد الموجي.

باختصار، يمكن القول أنه على غرار اعتبار أن الموجات الكهرومغناطيسية عبارة عن سيل من الفوتونات (كم الطاقة الضوئية ، تنتشربسرعة الضوء) فيمكن اعتبار أن الموجات الصوتية المرنة عبارة عن سيل من الفونونات (كم الطاقة الاهتزازية /الحرارية ، تنتشر بسرعة الصوت) وعلى هذا الاساس فإن مفهوم الفونون له أهمية بالغة في فيزياء الحالة الصلبة في مجال تفاعله مع اشكال الطاقة الأخرى كالاشعة السينية والنيوترونات.

وبما ان الفونونات هي جسيمات غير متميزة (برمها يساوي صفر) لذا فهي تتبع قانون بوز– أينشتاين وان معدل الفونونات في نمط اهتزازي معين عند الاتزان الحراري يمكن ايجاده من العلاقة:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$$

ومن العلاقة نلاحظ ان عدد الفونونات يعتمد على درجة الحرارة T.

س/ اثبت ان معدل عدد الفونونات وفقاً لاحصاء بوز-اينشتاين هو، $\langle n \rangle = \frac{K_B T}{\hbar \omega}$. (هي المعادلة التي استخدمها بلانك في نظريته عن اشعاع الجسم الأسود).

الحل/ من العلاقة $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$ نستنتج:

عندما T=0 فان $\langle n \rangle = \frac{1}{\infty} = 0$، ولكن بزيادة درجة الحرارة وخصوصا في درجات الحرارة العالية فان:

$$K_B T \gg \hbar\omega \ , \quad \frac{\hbar\omega}{K_B T} \ll 1 \qquad \Rightarrow \quad by\ using\ the\ approximation\ \ e^x = 1 + x$$

$$e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} = 1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T}$$

$$\Rightarrow \qquad \langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T} - 1} = \frac{K_B T}{\hbar\omega_B}$$

==========

السعة الحرارية النوعية (الحرارة النوعية):

تعرف الحرارة النوعية بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة، وتعطى بالعلاقة:

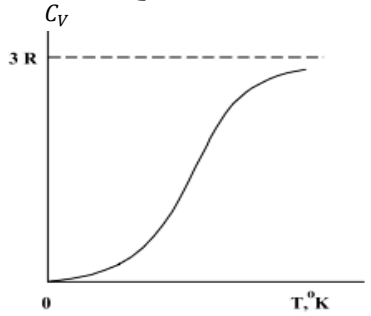
$$\boldsymbol{C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T}}$$

حيث ΔQ هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول من المادة بمقدار ΔT .

عند ثبات حجم المادة اثناء ارتفاع درجات الحرارة فان $\Delta Q = \Delta E$ وان ΔE هي التغير في الطاقة الداخلية للمادة الصلبة، وعليه فأن الحرارة النوعية ستعطى بالعلاقة:

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

ومن الواضح بأن الحرارة النوعية تعتمد على درجة الحرارة وكما هو واضح من العلاقة اعلاه والشكل ادناه:



ملاحظات:

١- عند درجات الحرارة العالية (اعلى من درجة حرارة الغرفة) تقترب قيمة الحرارة النوعية عند ثبوت الحجم من المقدار $3R$ حيث R هو الثابت العام للغازات ($R = 8.314472\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

٢- عند درجات الحرارة الواطئة (بالقرب من الصفر المطلق) فأن الحرارة النوعية ستكون:

$C_V \propto T^3$ للعوازل و $C_V \propto T$ للمعادن، حيث يوجد العديد من النماذج النظرية الموضوعة لتفسير هذا التغير في الحرارة النوعية المعتمد على درجة الحرارة ونوعية المادة. من ابرز النظريات هي:

أولا: النظرية الكلاسيكية

النموذج المستخدم لوصف الجسم الصلب هو النموذج الذي يعتبر أن كل ذرة مقيدة في موقعها في الشبيكة بواسطة قوة توافقية (*harmonic force*) عند تسخين الصلب فإن الذرات تهتز حول مواقعها في الشبيكة وكأنها مجموعة من المتذبذبات التوافقية (*harmonic oscillators*) تكون الطاقة المصاحبة لهذه الحركة هي الطاقة E ، وكما هو معروف من مبادئ الفيزياء أن متوسط الطاقة الحركية المتولدة نتيجة الحرارة لمتذبذب في بعد واحد يساوي:

$$E = K_B T$$ **حيث K_B هو ثابت بولتزمان .**

وإن متوسط الطاقة لكل ذرة، باعتبارها متذبذب بثلاثة أبعاد (ثلاث درجات للحرية)، هو $E = 3K_B T$ والطاقة الكلية لمول واحد من المادة الصلبة هو $E = 3N_A K_B T$ حيث N_A هو عدد اوفوكادرو، وبما ان $N_A K_B = R$ اذن $E = 3RT$ وعليه فان الحرارة النوعية تعطى بالعلاقة:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R \approx 25 \quad J.mol^{-1}K^{-1}$$ **(قانون ديلونك – بيتي).**

من هذه المعادلة نجد أن الحرارة النوعية المحسوبة نظريا تتفق مع النتائج العملية عند درجات الحرارة العالية وتفشل في تفسيرها عند درجات الحرارة الواطئة.

مثال: اثبت ان معدل طاقة المتذبذب الواحد في المادة الصلبة حسب النموذج الكلاسيكي تكون مساوية الى $K_B T$.

الحل: نفرض ذرة كتلتها m تتحرك حركة توافقية بسيطة وسعتها A وترددها الزاوي ω تحت تأثير قوة معيدة خطية وثابتها هو μ. نفرض ان إزاحة الذرة في أي لحظة عن موقع اتزانها تساوي x وان سرعتها v وبذلك تكون معادلة الحركة لها،

$$m\ddot{x} = \mathrm{F} = -\mu x$$

والطاقة الكلية المرافقة للذرة المتذبذبة عند أي لحظة زمنية هي،(الطاقة الكلية = الطاقة الحركية + الطاقة الكامنة)

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}\mu x^2$$

حيث $\omega = \sqrt{\frac{\mu}{m}}$ $$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

وبتطبيق نظريات الميكانيك الاحصائي الكلاسيكي (توزيع ماكسويل – بولتزمان) فان،

متوسط الطاقة $= \frac{\text{الطاقة الكلية لجميع الذرات}}{\text{العدد الكلي الذرات}}$ $$\langle \boldsymbol{E} \rangle = \int_{\mathbf{0}}^{\infty} \frac{\boldsymbol{E}\langle \boldsymbol{n} \rangle}{\langle \boldsymbol{n} \rangle} = \frac{\int_{\mathbf{0}}^{\infty} \boldsymbol{E e^{-E/K_B T}\, dE}}{\int_{\mathbf{0}}^{\infty} \boldsymbol{e^{-E/K_B T}\, dE}}$$

نجعل $x = \frac{E}{K_B T} \Rightarrow E = K_B T\, x \Rightarrow dE = K_B T\, dx$ ، وباستخدام دالة كاما:

$$\int_0^{\infty} x^n\, e^{-x}\, dx = \Gamma(n+1) = n!$$

فأن البسط يصبح:

$$(K_B T)^2 \int_0^{\infty} x^1 e^{-x}\, dx = (K_B T)^2\, \Gamma(2) = 1!\ (K_B T)^2 = (K_B T)^2$$

و المقام سيصبح: $(K_B T) \int_0^{\infty} x^0 e^{-x}\, dx = (K_B T)\, \Gamma(1) = 0!\ (K_B T) = (K_B T)$

اذن:

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle = \frac{(\boldsymbol{K_B T})^{\mathbf{2}}}{(\boldsymbol{K_B T})} = \boldsymbol{K_B T}$$

ثانيا: نموذج اينشتاين

مع تطور الإمكانيات العملية لقياس الحرارة النوعية عند درجات حرارة منخفضة وجد أن النتائج النظرية لا تتفق مع النتائج العملية، بالرغم من أن المعادلة الكلاسيكية تتوقع قيمة ثابتة للحرارة النوعية إلا أن النتائج العملية تدل على أن الحرارة النوعية تتناقص مع درجة الحرارة وتتلاشى بالقرب من الصفر المطلق.

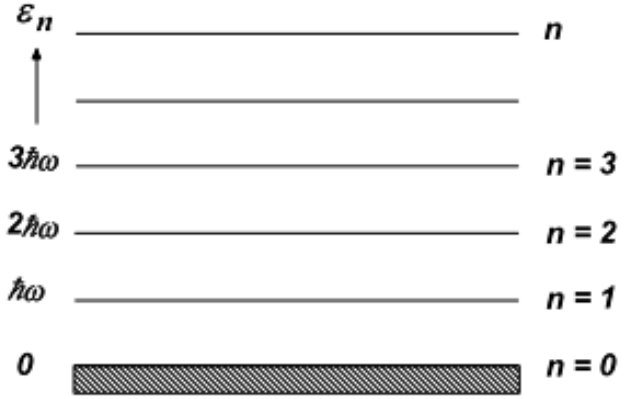
ومع إدخال مفاهيم جديدة وظهور ما يعرف بالفيزياء الحديثة واستخدام ميكانيكا الكم استطاع العالم اينشتاين من إزالة هذا التناقض من خلال نموذجه الشهير للحرارة النوعية.

افترض اينشتاين أنه، بالإضافة إلى اعتبارالذرات عبارة عن متذبذبات توافقية مستقلة، كذلك افترض أن طاقة المتذبذبات يتم التعبير عنها بواسطة ميكانيكا الكم بدلا من الميكانيك الكلاسيكي.

أي انه افترض أن جميع المتذبذبات تهتز بنفس التردد الزاوي ω وطاقة المتذبذب (الذرة) مكممة (quantized) ، ويمكن كتابتها على الصورة،

$$E_n = n\hbar\omega$$

وهي تمثل طاقة متذبذب مستقل ومعزول وبكمات متقطعة. و n=0,1,2,3,..... . وهذه المعادلة توضح بأن طاقة الحالة الارضية (ادنى مستوى طاقة) تقابل $n=0$ و بالتالي $E_0=0$ وطاقة المستوى المثار الاول $E_1 = \hbar\omega$ ، وهكذا. اي ان الطاقات الاعلى من طاقة الحالة الارضية هي عبارة عن مضاعفات صحيحة للمقدار $\hbar\omega$. انظر الشكل ادناه.



المعادلة $E_n = n\hbar\omega$ تبينأن المتذبذب منعزل، في حين أن المتذبذبات الذرية في الجسم الصلب تكون غير منعزلة حيث تتبادل الطاقة مع الوسط المحيط، وفى هذه الحالة سيكون متوسط طاقة المتذبذب عند درجة حرارة T هو،

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle = \frac{\sum_{\boldsymbol{n=0}}^{\infty} \boldsymbol{E_n}\, \boldsymbol{e}^{-\frac{\boldsymbol{E_n}}{\boldsymbol{K_B T}}}}{\sum_{\boldsymbol{n=0}}^{\infty} \boldsymbol{e}^{-\frac{\boldsymbol{E_n}}{\boldsymbol{K_B T}}}}$$

حيث e^{-E_n/K_BT} عامل بولتزمان وهو يعطي احتمالية كون المستوي E_n مشغول. وبالتعويض عن $E_n = n\hbar\omega$ نحصل على:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}} = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}$$

لغرض تبسيط العلاقة نفرض ان: $x^n = e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}$ and $x = e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}$$

وبما ان: $\sum_i i\, x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$ و $\sum_i x^i = \frac{1}{1-x}$ فان:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega \dfrac{x}{(1-x)^2}}{\dfrac{1}{1-x}} = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{\frac{1}{x} - 1}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} = \hbar\omega \langle n \rangle$$ معدل (متوسط) الطاقة

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$$ معدل عدد الفوتونات

يمكننا الآن، إيجاد طاقة الجسم الصلب مع ملاحظة أن كل ذرة تكافئ ثلاثة متذبذبات وبالتالي يكون العدد الكلى لمثل هذه المتذبذبات هو $3N_A$ وتكون الطاقة في هذه الحالة هي،

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle = \boldsymbol{3N_A} \frac{\hbar\boldsymbol{\omega_E}}{\boldsymbol{e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}} - 1}}$$

حيث ω_E تردد اينشتاين وهو التردد المميز للمتذبذبات. ويمكن إيجاد الحرارة النوعية بمفاضلة المعادلة السابقة لـ T،

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega_E}{K_B T^2}\right) \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_B T}} - 1\right)^2} \qquad (H.W.)$$

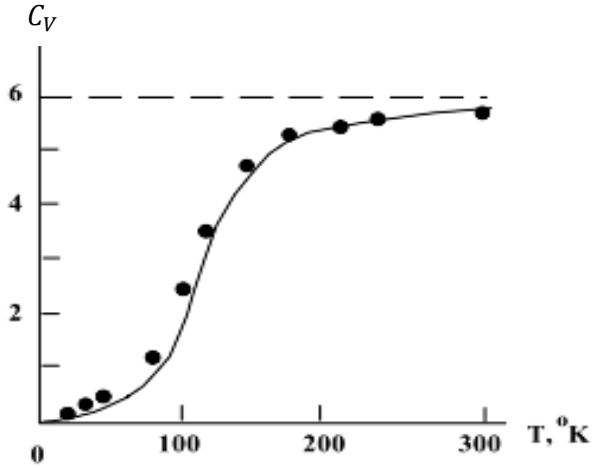
لتكن درجة حرارة اينشتاين $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{K_B}$ وكما معلوم ان $N_A K_B = R$ وعليه يمكن كتابة الحرارة النوعية لاينشتاين كما يلي:

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \qquad ,or, \qquad C_V = 3R\, F_E(\omega_E, T)$$

وتسمى الدالة F_E بدالة اينشتاين ، درجة الحرارة θ_E هي معامل قابل للضبط يتم اختياره ليعطى أحسن انطباق للقيم النظرية مع القيم العملية على كل مدى درجات الحرارة.

س/ هل يتفق نموذج اينشتاين مع النتائج العملية؟

عند رسم الحرارة النوعية مع درجة الحرارة، طبقا لمعادلة اينشتاين، نحصل على منحنى يدل على أن هذه النظرية في شكلها الحالي تتفق تقريبا مع النتائج العملية، على الأقل بشكل كافٍ لكل المدى الداخلي لدرجة الحرارة . فعندما $T \to 0$ فان $C_V \to 0$. وكما موضح في الشكل التالي:



عند درجات الحرارة الواطئة فان: $\theta_E \gg T$

$\frac{\theta_E}{T} \gg 1$ وبذلك يكون $e^{\theta_E/T} \gg 1$

وعليه $\left(e^{\theta_E/T} - 1\right)^2 \approx e^{2\theta_E/T}$

والحرارة النوعية تساوي:

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

وواضح من العلاقة أعلاه ان الحرارة النوعية تتغير بشكل اضمحلال اسي مع درجة الحرارة في مدى درجات الحرارة الواطئة، مما يجعل النتائج غير منطبقة تماما مع النتائج العملية.

عند مدى درجات الحرارة العالية $\theta_E \ll T$ **فان:** $\frac{\theta_E}{T} \ll 1$ ويمكن كتابة $e^{\theta_E/T}$ كمتسلسلة قوى،

$$e^{\theta_E/T} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \cdots \text{ (تهمل الحدود العليا لصغرها)}$$

والحرارة النوعية تصبح:

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

بما ان $\frac{\theta_E}{T} \ll 1$ فان $1 + \frac{\theta_E}{T} \approx 1$ وعليه،

$$\boldsymbol{C_V = 3R}$$

فتكون قيم C_V ثابتة ومساوية لـ $3R$ ولا تتغير مع T وهو ما يتفق مع النموذج الكلاسيكي. وبذلك نجد أن:

نموذج اينشتاين قد حقق نجاحا على معظم مدى درجات الحرارة حيث تتفق نتائجه مع القياسات العملية. ماعدا عند درجات الحرارة الواطئة جداً، حيث يتوقع النموذج حرارة نوعية اقل بكثير من القيم المقاسة وبذلك لم يكن نجاح النظرية كاملا. و سبب هذا الاختلاف هو انه افترض ان جميع الذرات تهتز بتردد واحد فقط.

==========

ثالثا: نموذج ديباي

افترض ديباي (*Debye*) ان البلورة تهتز ككل، بمعنى اخر ان الذرات لا تتذبذب باستقلالية بل تنسق حركتها بحيث ان جميع الذرات تتحرك بالسعة نفسها وبعلاقة طورية ثابتة (بنفس الطور) أي انها تخضع للعلاقة $\omega = \mathrm{k}\, v_s$ حيث v_s سرعة الصوت .

ان اوطأ تردد في نموذج ديباي هو $\omega = 0$ والذي يقابل $\lambda = \infty$ (الموجات الطويلة). ومعدل طاقة كل متذبذب توافقي حسب فرضية اينشتاين تعطى بالعلاقة:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$$

وتعطى طاقة التذبذب للشبيكة ككل وفقا للعلاقة الاتية،

$$U = \int \langle E \rangle \, g(\omega) d\omega$$

حيث تجرى عملية التكامل على كل الترددات المسموح بها. $g(\omega)$ دالة كثافة الحالات، $g(\omega)d\omega$ هو عدد الأنماط في المدى من ω الى $\omega + d\omega$ ، و $\langle E \rangle$ معدل الطاقة لكل نمط من الأنماط المتذبذبة.

وبما ان $g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}$ V حجم مكعب، v_s سرعة الصوت، فأن:

$$\boldsymbol{U = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1} \omega^2 d\omega} \qquad (\boldsymbol{H.W.}) \quad \boldsymbol{\ldots\ldots\ldots (1)}$$

التردد الزاوي هنا سيرمز له ω_D و يمثل تردد ديباي ويسمى أيضا تردد القطع ويحدد وفق الفرضية الاتية:

افترض ديباي ان العدد الكلي للانماط المتذبذبة يساوي عدد درجات الحرية لجميع ذرات المادة الصلبة $(3N_A)$ والذي يمكن ان يعبر عنه بما يلي،

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) \, d\omega = 3N_A$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \, d\omega = 3N_A$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\omega_D^3}{3} = 3N_A$$

$$\omega_D^3 = \frac{2\pi^2 v_s^3}{V} \, 3N_A = 6\pi^2 v_s^3 n$$

$$\boldsymbol{\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3} \, v_s}$$

حيث $\boldsymbol{n = \frac{N_A}{V}}$ تركيز الذرات في المادة الصلبة.

من علاقة تردد ديباي نجد ان:

$$\boldsymbol{v_s^3 = \frac{\omega_D^3}{6\pi^2 n}}$$

نعوض عن v_s^3 في معادلة معدل طاقة المتذبذب (معادلة رقم ١ اعلاه) ،

$$U = \frac{3V}{2\pi^2}\,\frac{6\pi^2 n}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}}-1}\,d\omega$$

و حيث ان $n = \frac{N_A}{V}$ و $N_A = nV$ ، فأن:

$$U = \frac{9N_A}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}}-1}\,d\omega$$

نعرف درجة حرارة ديباي $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}$ ونفرض $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B T} = \frac{\theta_D}{T}$ و $x = \frac{\hbar\omega}{K_B T} \leftrightarrow dx = \frac{\hbar\omega}{K_B T}$

، $R = N_A K_B$ فيصبح التكامل،

$$U = 9RT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx \quad \text{..... (H.W)} \quad (2)$$

ويسمى الحد $f(x_D) = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \int_0^{x_D}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx$ دالة ديباي

<u>ولمناقشة هذه المعادلة،</u>

١-عند درجات الحرارة الواطئة، أي عندما تكون $T \ll \theta_D$ او $\frac{\theta_D}{T} \gg 1$ فأن:

$x_D = \frac{\theta_D}{T} \gg 1$ فيمكن القول ان $x_D = \infty$ وبذلك تصبح علاقة الطاقة (علاقة رقم ٢) ،

$$U = 9RT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx$$

وحيث ان ناتج التكامل $\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}\,dx = \frac{\pi^4}{15}$ فتصبح علاقة الطاقة،

$$\boldsymbol{U = \frac{3\pi^4}{5\,\theta_D^3}\,R\,T^4}$$

و الحرارة النوعية $\boldsymbol{C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{12\,\pi^4}{5}\,R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3}$ هذه المعادلة تعرف بقانون ديباي.

٢-عند درجات الحرارة العالية أي عندما تكون $T \gg \theta_D$ او $\frac{\theta_D}{T} \ll 1$ فان: $e^x = 1 + x$ حيث اهملنا الحدود العليا ونعوض في معادلة الطاقة (علاقة رقم ٢) فنحصل على،

$$U = 9RT\left(\frac{1}{x_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{1+x-1}\,dx = 9RT\left(\frac{1}{x_D}\right)^3 \int_0^{x_D} x^2\,dx = 9RT\,\frac{1}{x_D^3}\frac{x_D^3}{3}$$

$$\boldsymbol{U = 3RT}$$

و الحرارة النوعية تساوي $\boldsymbol{C_V = \frac{dU}{dT} = 3R}$

وهذه النتيجة تتفق مع النموذج الكلاسيكي ونموذج اينشتاين عند درجات الحرارة العالية.

<u>ملاحظة:</u> ان نموذج ديباي يتفق مع النتائج العملية عند درجات الحرارة الواطئة والعالية ولكنه لا يتفق معها عند درجات الحرارة المتوسطة.

<u>س/ كيف نحصل على درجة حرارة ديباي θ_D عمليا:</u>

ان درجة حرارة ديباي هي $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B}$ وتردد ديباي $\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3}\,v_S$ و $n=N_A/V$

و سرعة الصوت v_S يمكن حسابها بدلالة معامل يونك Y والكثافة ρ حسب العلاقة $v_S = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$ ومنه يمكن حساب درجة حرارة ديباي كما يلي:

$$\theta_D = \frac{\hbar\,\omega_D}{K_B}$$

$$= \frac{\hbar}{K_B}\,(6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}\,v_S$$

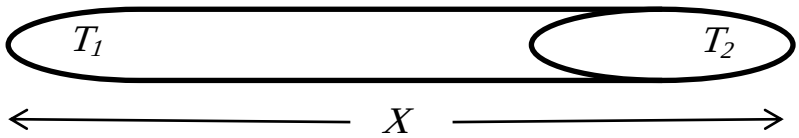
$$\boldsymbol{\theta_D = \frac{\hbar}{K_B}\,(6\pi^2 n)^{1/3}\sqrt{\frac{Y}{\rho}}}$$

التوصيل الحراري ***Thermal Conductivity***

ان التوصيل الحراري في المواد الصلبة هي ظاهرة انتقال الفونونات والالكترونات الحرة (لانهما يمتلكان معدل طاقة عالٍ) من منطقة ذات طاقة معينة الى منطقة اخرى ذات طاقة ادنى.

في المواد الصلبة تنتقل الحرارة بواسطة الفونونات او الالكترونات الحرة. و تعدّ الالكترونات المساهم الاكبر في عملية التوصيل الحراري في المواد الفلزية (المعادن) النقية (خالية من العيوب نسبياً) والفونونات يكون دورها ثانويا، بينما في المواد شبه الموصلة والتي تحوي في تركيبها نسبة عالية من الشوائب فأن الفونونات تلعب دورا اساسيا في التوصيل الحراري ويكون للالكترونات الحرة دورا ثانويا. لكن، في المواد الصلبة غير الموصلة (العوازل) فيتم التوصيل الحراري عن طريق الفونونات فقط بحيث تعدّ الناقل الوحيد للطاقة الحرارية في تلك المواد.

عند درجات الحرارة العالية، فأن الفونونات تؤدي الدور الرئيسي في عملية التوصيل الحراري و لجميع انواع المواد الصلبة. و لحساب التيار الفونوني، نفترض قضيباً بلوريا طوله X و درجة حرارة نهايتيه T_1 و T_2 وكما موضح بالشكل ادناه:



من المعلوم ان يكون الانحدار الحراري من الطرف الذي درجة حرارته عالية الى الطرف الذي درجة حرارته واطئة، وثبات قيمة التيار الفونوني المار في اي نقطة من نقاط الوسط الناقل عند اي لحظة زمنية، لذا فأن:

$$\frac{dQ}{dt} \propto \frac{dT}{dx} \quad \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -C_i \frac{dT}{dx}$$

حيث ان C_i يمثل معامل التوصيل الحراري. والاشارة السالبة تعني ان اتجاه تدفق التيار الحراري يكون باتجاه معاكس لاتجاه تدرج الزيادة في درجة الحرارة.

ان الطاقة الحرارية تنتشر خلال البلورة بمسارات مختلفة حيث تتغير تلك المسارات من موقع الى اخر و بطريقة ممكن اعتبارها عشوائية، ولهذا السبب فأن الطاقة المنتقلة تعتمد على طول البلورة (الوسط الناقل) و الانحدار الحراري لطرفي البلورة (الفرق بين درجتي حرارة الاطراف).

عند مناقشة عملية التوصيل الحراري، فمن المناسب ان نتصور ان الفونونات كجزيئات الغاز وان عملية التوصيل الحراري تتم في هذا الغاز الفونوني. عدد الفونونات عند درجة حرارة معينة تعطى بالعلاقة المارة بنا سابقا:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$$

معامل التوصيل الحراري للغاز الفونوني يعطى بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{C_i = \frac{1}{3} C_v \, v_s \, \lambda}$$

C_v الحرارة النوعية للفونونات بثبوت الحجم. v_s سرعة الصوت وهي سرعة الفونونات.

λ متوسط معدل المسار الحر للفونون، وهو معدل المسافة التي يقطعها الفونون بين تصادمين فونونيين متعاقبين. من اهم عمليات التصادم الفونوني هي:

١- تصادم فونون مع فونون اخر.

٢- تصادم فونون مع العيوب البلورية.

٣- تصادم فونون مع الحدود الخارجية للبلورة (سطح البلورة).

لكل عملية من عمليات التصادم اعلاه معدل مسار حر خاص بها. اما معدل المسارات الحرة الكلية للبلورة فيعطى بالعلاقة:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}$$

حيث ان $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ هي معدل المسار الحر لعملية التصادم الاول و الثاني والثالث.

عملية التصادم من النوع الاول (فونون- فونون) في البلورة مهمة من الناحية العملية خاصة عند درجات الحرارة العالية حيث تكون المسافة بين الذرات كبيرة نوعا ما و بالتالي ان معدل المسار الحر يتناسب تناسباً عكسياً مع درجة الحرارة.

اما بالنسبة للتصادم من النوع الثاني (الفونون – العيوب البلورية)، بما ان العيوب البلورية تحطم صفة الدورية التامة في الشبيكة (التي هي الاساس للانتشار الحر لموجات فونونات الشبيكة) فان هذه العيوب تشتت الفونونات لاسيما عند درجات الحرارة العالية.

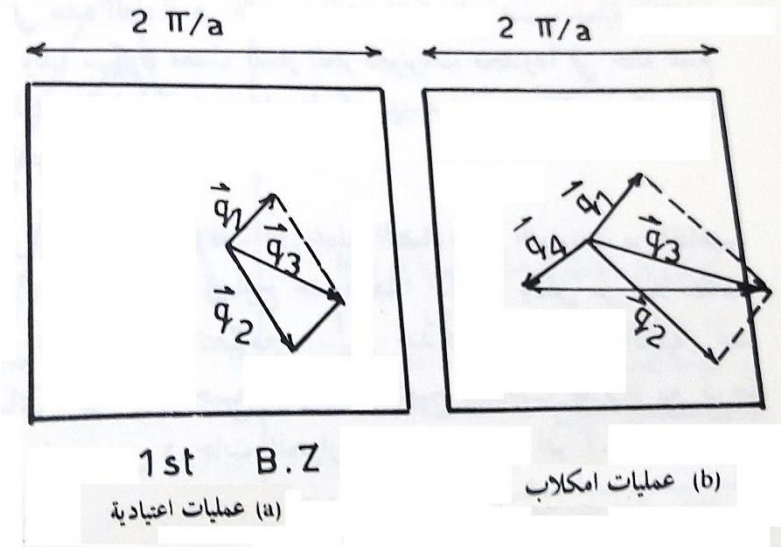
وعند درجات الحرارة الواطئة فان كلا من هذين النوعين (١و٢) من التصادمات يمكن اهمال تاثيرهما بسبب قلة اعداد الفونونات المثارة. و في هذه الحالة تبرز اهمية النوع الثالث من التصادمات (فونون – حدود

خارجية) و الذي يؤدي الى ما يسمى بالتاثيرات الحجمية، لان الطول الموجي للفونون المثار يكون كبيرا جدا مقارنة مع حجم النموذج ومتوسط المسار الحر.

العمليات الاعتيادية وعمليات اومكلاب (التصادم الفونوني من النوع الاول):

نفرض ان لدينا فونونين احدهما بالمتجه الموجي $\overrightarrow{q_1}$ والاخر بالمتجه الموجي $\overrightarrow{q_2}$، تصادما فتولد عنهما فونونا ثالثا بالمتجه الموجي $\overrightarrow{q_3}$ وهو يخضع لقانون حفظ الزخم: $\overrightarrow{q_1} + \overrightarrow{q_2} = \overrightarrow{q_3}$.

بالرغم من ان الفونونين $\overrightarrow{q_1}, \overrightarrow{q_2}$ يقعان ضمن منطقة برليون الاولى الا ان الفونون الثالث الناتج من التصادم $\overrightarrow{q_3}$ قد لا يقع ضمن منطقة برليون الاولى، فاذا بقي ضمن هذه المنطقة معناها ان الزخم محفوظ قبل وبعد التصادم. وان عملية التصادم هذه لا تؤثر على المقاومة الحرارية ولا تؤثر على جريان الفونونات. هذا النوع من التصادمات يسمى بـ **العمليات الاعتيادية**. (الشكل a)



وعلى نقيض ذلك، اذا كان المتجهان $\overrightarrow{q_1}, \overrightarrow{q_2}$ كبيران (وهذا يحدث عند درجات الحرارة العالية) فان المتجه $\overrightarrow{q_3}$ سيتخطى منطقة برليون الاولى (الشكل b). و لكي يبقى $\overrightarrow{q_3}$ ضمن منطقة برليون الاولى سيدخل عامل جديد اخر وهو متجه الشبيكة المقلوبة $\vec{G}$ ومن ملاحظة الشكل يتبين ان: $\overrightarrow{q_3} + \vec{G} = \overrightarrow{q_4}$ و اتجاه المتجه الرابع يكون معاكسا لاتجاه المتجهين $\overrightarrow{q_1}, \overrightarrow{q_2}$. وبالتالي لا يتحقق قانون حفظ الزخم، اي ان في هذه العملية حصل تغير في زخم الفونونات و كذلك حصل تغيير في معدل المسار الحر للفونونات و بالتالي تغيير في التوصيلية الحرارية. هذه العملية تدعى بـ **عملية اومكلاب**.