الباب العاشر

الخواص الحرارية للجوامد

Thermal properties of solids

ارتفاع درجــة الحرارة فوق الصفر المطلق يكون مصحوبا بتذبذب ذرات المادة الصلبة حول مواضع استقرارها، ونظرا للارتباط القوى بين هذه الذرات فإن الاهتزازات الناشئة تكون عبارة عن اهتزازات مركبة يصعب دراستها بدقة. لذلك فإنه للسهولة يمكن الأخذ فى الاعتبار حركة الذرات كاملة بدلا من دراسة الاهتزازات ذاتها. ويجىء هذا التبسيط بناءً على أن الروابط بين الذرات تســتطيع نقل هذه الاهتزازات بســرعة من ذرة لأخرى داخل البللورة مســببة إزاحات صغيرة للذرات عن مواضع استقرارها، هذه الإزاحات لا تتعدى مدى مرونة الشــبكية. وتتوقف سعة هذه الحركة على درجة الحرارة، وقد تصل قيمتها إلى ١٠٪ من المســافة بين الذرات المتجــاورة عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة. وبذلــك فإن الحركة الكلية للجســيمات يمكن اعتبارها على أنهــا موجة مرنة محتوية على كل جســيمات البللورة، مثل هذه الحركة تســمى المنوال أو النمط النظامى للشبكية normal mode of lattice. وعــدد هذه الحركات يتطابق مع عدد درجات الطلاقة، فإذا كان عدد جسيمات البللورة مساويا N جسيما، فإن عدد الحركات يساوى 3N.

الاهتزازات فى الوسط المرن

تعطــى معادلة الموجة المرنة elastic wave التى تنتشــر طوليا فى وســط متجانس بالعلاقة الآتية:

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

حيــث ρ، Y هما كثافة ومعامل ينج للوســط على الترتيــب، وتعطى الإزاحة $\mathcal{U}$ – بواسطة حل المعادلة التفاضلية (١٠–١) – كالآتى:

$$\mathcal{U}(\mathcal{X}, t) = \mathcal{A}e^{-i(\omega t - k\mathcal{X})} \qquad (10 - 2)$$

حيــث يرتبــط العدد الموجــى k بالطول الموجــى λ من خلال العلاقــة $k = \frac{2\pi}{\lambda}$، وتســمى الزاوية $(\omega t - k\mathcal{X})$ بزاوية الطور. ويكون للحركة الاهتزازية المعطاة بالعلاقتين

السابقتين سرعة زاوية ω تعطى – بتفاضل العلاقة (10-2) مرتين بالنسبة لـ $\mathcal{X}$ ومرتين بالنسبة لــ t والتعويض فى (10-1) – بالصورة الآتية:

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

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

$$(\omega t - k\mathcal{X}) = \text{const}$$

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

وتكون السرعة المرحلية (سرعة الطور phase velocity) هى:

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

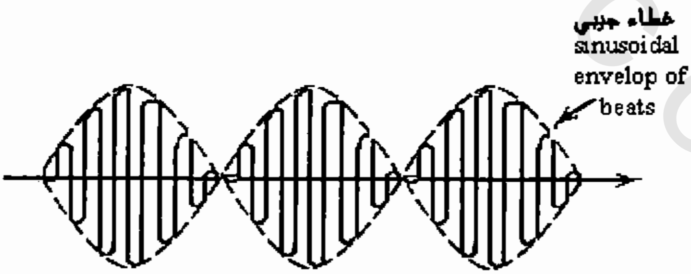
لذا، فإن المعادلة (10-1) يمكن إعادة كتابتها بالصورة الآتية:

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

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

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

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

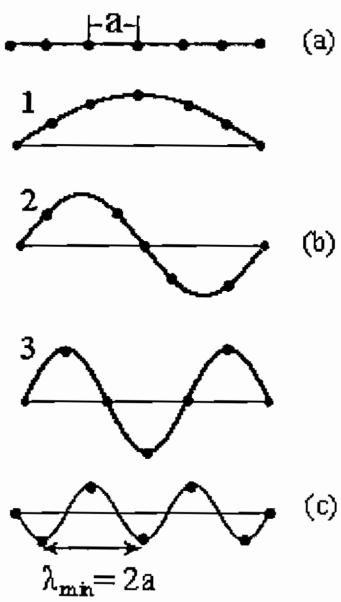


شكل (10-1): الغطاء الجيبى لمجموعة من الموجات المتوافقة

وسرعة المجموعة تمثل فيزيائيا سرعة انتقال الطاقة فى الوسط بواسطة هذه الموجات. وجدير بالذكر، أنه فى الوسط المرن المستمر تكون سرعة المجموعة مساوية لسرعة الطور وذلك لأن $\frac{d\omega}{dk}=\frac{\omega}{k}$ بسـبب التناسـب الطردى بين ω، k. كذلـك، بما أنه فى حالة الموجات الموقوفة $vg = 0$، فإنه لا يحدث مرور (انتقال) للطاقة بواسطة هذه الموجات.

أنماط الاهتزازات الذرية Atomic vibration modes

باعتبار سلسـلة من ذرات الشـبكية البللورية (فى بعد واحد) للمادة الصلبة (شـكل 10-2 .a)، حيث تبعد ذراتها المتجاورة بالمسـافة a (ثابت الشـبكية)، وبفرض أن هذه السلسـلة بدأت تهتز نتيجة لزيادة درجة حرارتها عموديا على اتجاه رص الذرات بين طرفى النهايتين الثابتتين، فإن أشكال الاهتزازات التى يمكن الحصول عليها تكون كما فـى شـكل (b&c.10-2). الاهتزازة الممثلة بموجة موقوفـة ذات عقدتين عند الطرفين (منحنى 1 شـكل b. 2-10) تسمى الاهتزازة الأساسية fundamental mode ويكون طولهـا الموجـى أقصى ما يمكن وترددهـا قيمة صغرى ω_{min}. وتكـون الاهتزازة الثانية (منحنـى 2) second mode —ممثلـة بالموجـة الموقوفة ذات العقـدة الإضافية فى المنتصف. والثالثة third mode ممثلة بالموجة الموقوفة ذات العقدتين الاضافيتين اللتين تقسمان الوتر الى ثلاثة أجزاء متساوية (منحنى 3)... وهكذا.



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

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

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

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

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

حيث V هى سرعة الموجة خلال مادة السلسلة الذرية (تساوى سرعة الصوت فى المادة). هذا التردد الأقصى فى المادة الصلبة يمكن حسابه من العلاقة السابقة (فى حالة النحاس مثلا، حيث $a = 3.6x10^{-10}$ m، $v = 3350$ m/s)، كالآتى:

$$\omega_{max} = \frac{3.14\times3550}{3.6x10^{-10}} \simeq 3x10^{13}\ sec^{-1}$$

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

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

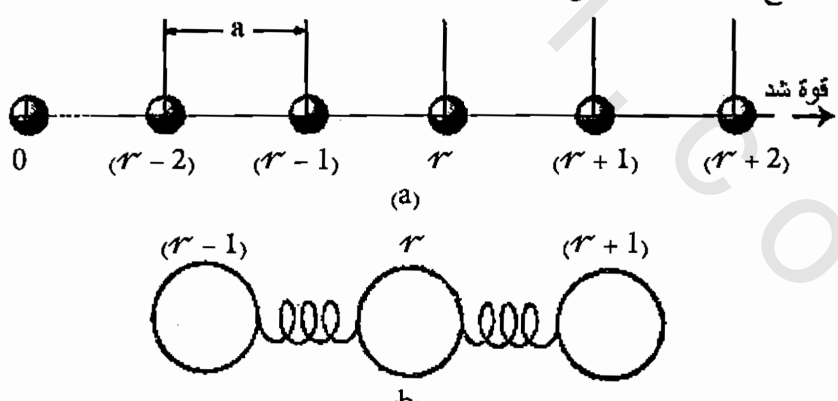
١. اهتزازات الشبكية Lattice vibration

٢. السعة الحرارية Heat capacity
٣. التمدد الحرارى Thermal expansion
٤. الموصلية الحرارية Thermal conductivity

اهتزازات الشبكية Lattice vibrations

أنماط اهتزازات الشبكية أحادية الذرة
Vibrational modes of monatomic lattice

نفـرض وجـود شـبكية خطية مكونة من سلسـلة من الذرات كتلـة كل منها m، وأن إحدى نقاط الشـبكية o مركز لإحداثياتها (شـكل a. 3-10)، فإذا انتشرت موجة ميكانيكيـة مرنة طوليا خلال الشـبكية فإنها تحدث تأثيرا عليهـا كما لو كانت واقعة تحت تأثير قوة شـد من أحد طرفيها ومثبتة من الطرف الآخر. ونتيجة لذلك، تحدث استطالة فى اتجاه قوة الشد وتزاح الذرات بعيدا عن مواضع استقرارها، وفى نفس الوقت تنشـأ قوة رادة تحاول رد الذرات فى الاتجاه المضاد. فإذا تصورنا أن كل ذرة من ذرات السلسلة (كوسط مرن) مربوطة بزنبركين مع جارتيها اليمنى واليسرى (شكل b. 3-10)، وأن الموجة المرنة الناشـئة بسـبب الاهتزازات الذرية تسبب شدا فى اتجاه اليمين، فإن الرابطة بين الذرتين r، $r+1$ تسـتطيل محاولة تحريك الذرة r فى اتجاه قوة الشـد، عند ذلك تحاول الرابطة بين الذرتين r، $r-1$ انقاص هذه الاستطالة. وكنتيجة لهذين التأثيريـن (مع إهمال تأثير الذرات البعيدة) تتزن الذرة r عند موضع مزاح بمقدار u_r عن موضع استقرارها الأصلى.



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

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

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

حيث تعطى الإزاحة U_r بالعلاقة الآتية:

$$U_r = \mathcal{A}e^{i(kX-\omega t)} = \mathcal{A}e^{i(kra-\omega t)} \qquad (10-8)$$

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

$$Fr = m\frac{d}{dt}\left[\frac{d}{dt}(\mathcal{A}e^{i(kra-\omega t)})\right]$$
$$= -m\omega^2 U_r \qquad (10-9)$$

وطبقا لقانون هوك، فإن القوة المؤثرة تتناسب مع الإزاحة.

$$\text{i.e} \qquad Fr = \beta\,[(U_{r+1}-U_r) - (U_r-U_{r-1})]$$
$$= \beta\,(U_{r+1}+U_{r-1}-2U_r) \qquad (10-10)$$

حيث β هى ثابت القوة. وبمقارنة العلاقتين (10-9)، (10-10) نجد أن:

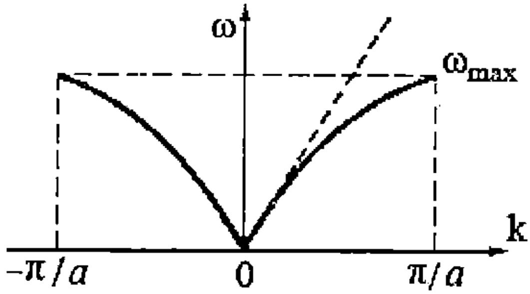
$$-m\omega^2 U_r = \beta\,(U_{r+1}+U_{r-1}-2U_r)$$
$$\text{i.e} \qquad \omega^2 = \frac{\beta}{m}\left(2-\frac{u_{r+1}}{u_r}-\frac{u_{r-1}}{u_r}\right) \qquad (10-11)$$

وباستخدام العلاقة (10-8) فإن العلاقة (10-11) تصبح كالآتى: $\frac{\beta}{m}$

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

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

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



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

مما سبق يمكننا استنتاج ما يلى:

(أ) تحديد قيمة أقصى تردد:

يلاحــظ أن هنــاك قيمة قصوى لــتردد الموجات التى يمكن أن تنتشــر خلال هذه الشــبكية وذلك لأن المقدار $sin\left(\frac{ka}{2}\right)$ له قيمة قصوى تســاوى الواحد الصحيح عندما $k = k_{max} = \pm\frac{\pi}{a}$ أى عند حدود منطقة بريليون الأولى (شــكل 4-10)، وبالتعويض فى العلاقة (١٠-١٢) نجد أن:

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

حيث يكون الطول الموجى أقل ما يمكن ويعطى كالآتى:

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

وهى نفس النتيجة المعطاة سابقا بالعلاقة رقم (6-10)، والتى تؤكد مجددا أن الموجات ذات الأطوال الموجية $\lambda < 2a$ لا تســتطيع الانتشار فى هذه الشبكية. وكما أسلفنا، فإن القيمــة القصوى ω_{max} لتردد الموجة (أى أقصى تردد يمكــن للذرات أن تهتز به نتيجة لإثارة الموجة للشــبكية) هــى $3x10^{13}$ هرتز. هذا التردد يقع فى منطقة الأشــعة تحت الحمراء. ولما كانت الموجات المرنة هى موجات ميكانيكية وليســت كهرومغناطيســية، فإنه من الصعب إثارة الشبكية كى تهتز بمثل هذه الترددات العالية، وأعلى تردد للمهتز الميكانيكى أمكن الحصول عليه كان بواسطة بللورات الكوارتز ويساوى 10^9 هرتز.

(ب) منطقة بريليون الأولى تحتوى كل فونونات البللورة:

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

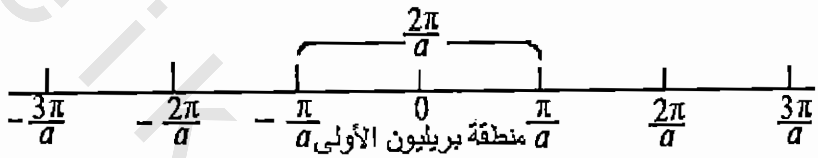
$$\frac{u_{r+1}}{u_r} = \frac{A\, e^{i[k(r+1)a-\omega t]}}{A e^{i(kra-\omega t)}} = e^{ika} \qquad (10-14)$$

حيث ka– فرق الطور بين اهتزازتى الذرتين المذكورتين.

نعلم أن أقصى قيمة للدالة e^{ika} هى الواحد الصحيح، والتى يمكن الحصول عليها عندما يكون فرق الطور ka مساويا $\pm\pi$، أى عند القيم القصوى للمتجه الموجى $k_{max} = \pm\frac{\pi}{a}$، وهذا يعنى أن القيم المختلفة للمتجه الموجى تقع كلها فى المدى:

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

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



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

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

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

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

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

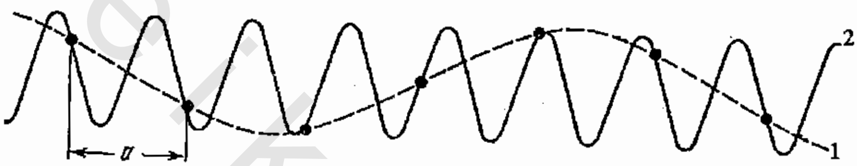
ولما كانت كل القيم المختلفة للمتجه k تنحصر بالفعل فى منطقة بريليون الأولى $(\pm\frac{\pi}{a})$، فإن القيم المختلفة للمتجه الموجى الواقعة خارج هذا المدى تعتبر تكرارا لقيم أخرى واقعة داخل المدى وتعطى نفس المعلومات. فمثلا: الموجتان 1، 2 المبينتان فى شكل (10-6) تكرران نفس المعلومات عن الحركة الاهتزازية للذرات على الرغم أن إحداهما $\lambda 1 \gg 2a$ تقع داخل منطقة بريليون الأولى، والثانية تقع خارجها.

وعموما فإنه «لكل متجه موجى واقع خارج منطقة بريليون الأولى يوجد متجه آخر يرتبط معه بالعلاقة ويقع فى المدى ويقدم نفس المعلومات عن الاهتزازات الذرية».

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

أى أن دالــة فــرق الطور $e^{i\mathcal{K}a}$ هى نفســها (تكرار الدالــة $e^{i\mathcal{K}a}$، مما يؤكد أن كل الاهتزازات البللورية تكون ممثلة فى منطقة بريليون الأولى.

ويجــدر أن ننوه للفرق بين الوســط المرن المســتمر والتركيب البللــورى، ففى حالة التركيــب البللورى بينا أن أقصى قيمة للمتجــه الموجى هى $\mathcal{K}_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$، وفى حالة الوسط المستمر فإن $a \rightarrow 0$ وبالتالى فإن $\mathcal{K}_{max} \rightarrow \infty$، ولذلك لا توجد قيم قصوى لمتجه الموجة المنتشرة خلال الوسط المرن المستمر.



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

(ج) الموجات المرنة (الاهتزازات الذرية) هى عبارة عن موجات موقوفة:

عنــد حدود منطقة بريليون تكون للمتجه الموجى قيمة عظمى $k_{max} = \pm \frac{\pi}{a}$ كما بينا مــن قبل، وبالتالى فــإن الإزاحة u_r بالقرب من حدود هــذه المنطقة يمكن التعبير عنها بالصورة الآتية:

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

وهذا يعنى أن كل ذرتين متجاورتين تتحركان فى اتجاهين متضادين، إحداهما تكون متجهــة ناحية حد منطقــة بريليون والأخرى مرتدة عنه. وهــذه إحدى خصائص الموجة الموقوفة، وبالتالى فإن العلاقة (10–17) تمثل معادلة الإزاحة فى حالة الموجات الموقوفة، حيث تعتمد الإشارة على ما إذا كانت r عددا صحيحا فرديا أم زوجيا. وهذا حقيقى أيضا فى حالة إلكترونات التوصيل عند حدود مناطق بريليون. وفى الواقع، فإن الموجة المتقدمة لا تســتطيع الانتشار فى الشبكية بسبب انعكاسها على المســتويات البللورية (مستويات براج) وارتدادها مكونة الموجة الموقوفة وذلك عندما يتحقق شــرط براج ($2d \sin\theta = n\lambda$).

ولما كانت حدود منطقة بريليون تمثل مستويات براج، حيث باستخدام القيم:

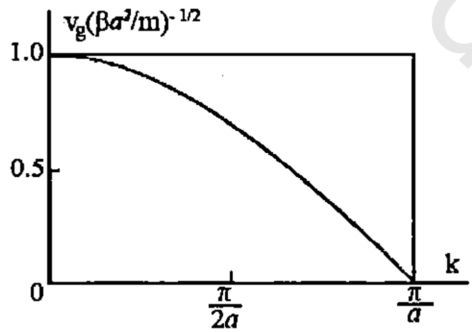
$$n = 1, d = a, \lambda = \frac{2\pi}{k_{max}} = 2a \;\&\; \theta = 90^\circ$$

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

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

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

شـكل (7–10) يعطـى العلاقـة بين $v_g\left(\frac{\beta a^2}{m}\right)^{-\frac{1}{2}}$ والمتجه الموجـى k، حيث يبين أن السـرعة v_g لها قيمة قصوى فى منتصف منطقة بريليون (عندما $k = 0$) وتقل مع زيادة قيمة $|K|$ وتصل للصفر عند حدود المنطقة. بالرجوع لمنحنى التشـتت شـكل (4–10)، نلاحـظ أن مماس المنحنـى بالقرب من حدود منطقة بريليون يـوازى محور k، أى أن $v_g = \frac{d\omega}{dk} = 0$، وهو



شـكـــل (7–10) : تغـير السرعة مع المتجه الموجى.

ما سـبق اسـتنتاجه. كذلك، نلاحظ أن $\omega \propto k$ بالقرب من منتصف المنطقة، وهذا يعنـى أن الميـل يسـاوى $\frac{\omega}{k} = \frac{d\omega}{dk}$ أى أن السـرعة الطوريـة $\left(v_p = \frac{\omega}{k}\right)$ وسـرعة المجموعة($v_g = \frac{d\omega}{dk}$) متسـاويتان بالقرب من منتصـف المنطقة. ولقد وجد عمليا أن هذه السرعة تساوى سرعة الصوت فى المادة.

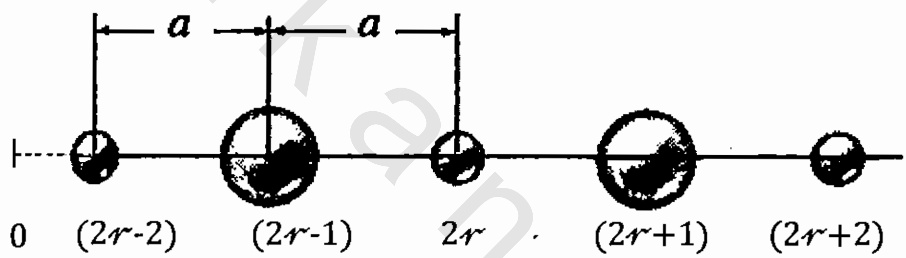
أنماط اهتزازات الشبكية ثنائية الذرة

Vibrational modes of diatomic lattice

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

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

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



شكل: (١٠-٨) شبكية خطية ثنائية الذرة

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

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

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

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

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

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

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

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

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

وبقسمة طرفى المعادلة الأولى على $e^{i(2kra-\omega t)}$ والثانية على $e^{i[(2r+1)ka-\omega t]}$ وباستخدام أن $e^{ika}+e^{-ika}=2\cos ka$ وبترتيب الحدود نحصل على:

$$(m\omega 2-2\beta)\zeta+(2\beta\ \mathrm{coska})\xi=0$$

$$،\quad (2\beta\ \mathrm{coska})\zeta+(M\omega 2-2\beta)\xi=0 \qquad (10\text{-}20)$$

ولكى يكون لهاتين المعادلتين حل يختلف عن الصفر يجب أن يكون محدد معاملات المتغيرين ζ، ξ مساويا للصفر.

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

وبفك المحدد نحصل على:

$$mM\omega^4-2\beta(m+M)\omega^2+[4\beta^2-(2\beta\ \mathrm{coska})^2]=0$$

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

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

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

وهذه العلاقة يمكن كتابتها بالصورة التالية:

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

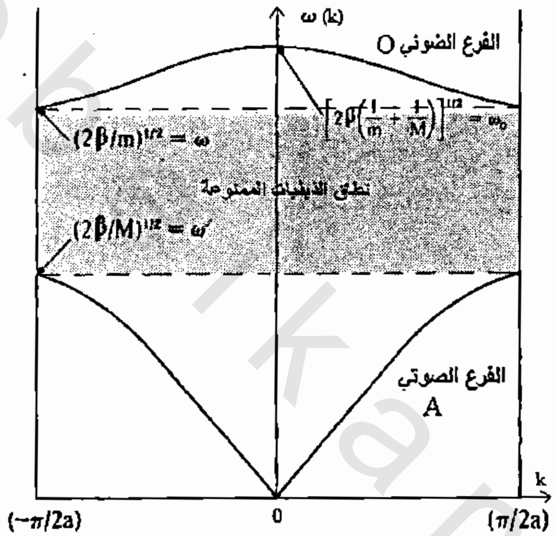
تسمى العلاقة (10-21) بعلاقة التشتت (dispersion relation) وتعطى بيانيا كما فى الشكل (10-9).

عندما تكون قيم صغيرة جدا:

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

الجــذر صغير بالنســبة للمقام، فإنه يمكــن إهمال هذا المقدار بالنســبة للواحد، وبذلك نحصل على:

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



شكـــل : (10-9) علاقة التشتت للشـبكية ثنائية الـذرة مكونة من فرعين للقيم المسـموحة للذبذبات تفصلهما منطقة محرمة.

(٢) عند أخذ الإشــارة الســالبة وباعتبار أن $\sin ka \approx ka$ ثم باستخدام نظرية ذات الحديــن لفك المقــدار $\left(1-\frac{4mMk^2a^2}{(m+M)^2}\right)^{1/2}$ مع إهمال الحدود التــى تلى الحد الثانى نحصل على:

$$\omega_o'^2 = \beta\,\frac{m+M}{mM}\left[1-\left(1-\frac{2mMk^2a^2}{(m+M)^2}\right)\right]$$
$$= \beta\,\frac{m+M}{mM}\left[\frac{2mMk^2a^2}{(m+M)^2}\right] = \left(\frac{2\beta}{m+M}k^2a^2\right) \to 0 \qquad (10-22)'$$

عندما $k \to 0$.

وقيمتــا التردد الموضحتان بالعلاقتــين (10-22)، '(10-22) نحصل عليهما بالقرب من $k = 0$.

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

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

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

$$= \beta\,\frac{m+M}{mM}\left[1 \pm \sqrt{\frac{m^2+M^2+2mM-4mM}{(m+M)^2}}\right]$$

$$= \beta\,\frac{m+M}{mM}\left[1 \pm \sqrt{\frac{(M-m)^2}{(m+M)^2}}\right]$$

$$= \beta\,\frac{m+M}{mM}\left[1 \pm \frac{M-m}{M+m}\right] \qquad (10-23)$$

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

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

وبأخذ الإشارة السالبة نحصل على القيمة الصغرى للتردد وهى:

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

مما سبق يمكن أن نستنتج ما يلى:

١- فــى حالة التركيب البللورى الخطى الــذى تحتوى كل خلية ابتدائية فيه على ذرتــين تكون العلاقــة $\omega(k)$ مكونة من فرعين، فى حين تكــون مكونة من فرع واحد فى حالة التركيب البللورى الخطى أحادى الذرة. هذا يدل على أن نوع وشــكل العلاقة $\omega\,(k)$ يتحدد أساسا بنوع التركيب البللورى.

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

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

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

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

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

وفى حالة القيم الصغيرة للمتجه الموجى k فإن:

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

وبالتعويض عن قيمة ω_0^2 الخاصة بالفرع «O» والمعطاه بالعلاقة (١٠-٢٢) نحصل على:

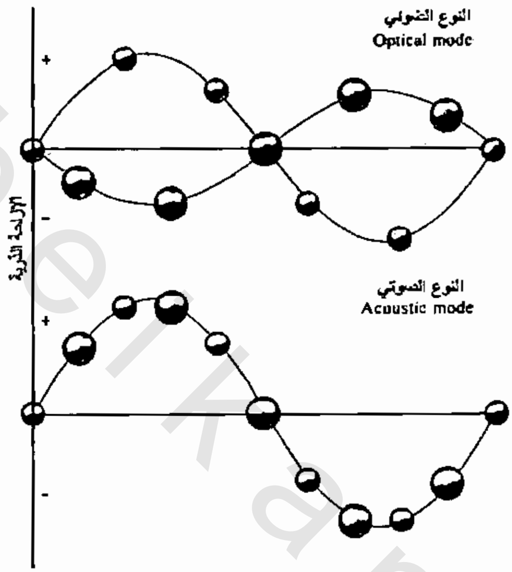
$$\frac{\zeta}{\xi} = \frac{2\beta}{2\beta - 2\beta m\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)} = -\frac{M}{m}$$

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

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

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

وهــذا يدل علــى أن حركة الذرات مــن النوعين تكون فى طور واحــد (inphase motion)، أى أن الموجة الممثلة للفرع A هى موجة طولية. وهذا يؤكد تسميته بالفرع الصوتي، حيث أن الأمواج الصوتية هى موجات طولية.



شــكــل (10-10): الموجــات المســتعرضة والطوليــة للفرعين الضوئى والصوتى على الترتيب

وعامــة، فإنه فى البللورة التى تحتوى N ذرة فى الخلية الابتدائية الواحدة تتجزأ العلاقة $\omega(k)$ إلى 3N فرعا، منها ٣ أفرع صوتية، والباقى (3N-3) ضوئية.

٥- ولقد وجد أن الأشعة تحت الحمراء ذات تأثير كبير على البللورات الآيونية مثل NaCl خاصة عند القيم الصغيرة للمتجه الموجى ويصل التأثير لأقصاه عندما $k=0$ وذلك لأن تردد الفرع الضوئى عند هذه القيمة يقع فى مدى الأشعة تحت الحمراء.

تأثير الأشعة تحت الحمراء على البللورات الآيونية

تردد الأشــعة الكهرومغناطيســية فى مدى الأشــعة تحت الحمراء يكون فى حدود 3×10^{12} Hz، وعليه فإن طول موجتها λ يكون:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3\times10^{8}}{3\times10^{12}}x10^{6} = 100\ \mu m$$

ويكون مقدار المتجه الموجى هو:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{6.28}{100x\,10^{-6}} = 628\times10^{2}\ \mathrm{m}^{-1}$$

وهـذه القيمة للمتجه الموجـى تعتبر صغيرة جدا بالمقارنة بقيمـة أكبر متجه موجى k_{max} لاهتزاز الشبكية حيث:

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

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

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

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

$$-m\omega^2 \mathcal{U}_{2r} = \beta(\mathcal{U}_{2r+1} + \mathcal{U}_{2r-1} - 2\mathcal{U}_{2r}) - e\mathbb{E}e^{-i\omega t}$$
$$-M\omega^2 \mathcal{U}_{2r+1} = \beta(\mathcal{U}_{2r+1} + \mathcal{U}_{2r} - 2\mathcal{U}_{2r+1}) + e\mathbb{E} \qquad (10 - 25)$$

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

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

وبقسمة الأولى على m والثانية على M نحصل على:

$$-\omega^2 \zeta = \frac{2\beta}{m}(\xi - \zeta) - \frac{e\mathbb{E}}{m}$$
$$-\omega^2 \xi = \frac{2\beta}{M}(\zeta - \xi) + \frac{e\mathbb{E}}{M} \qquad (10 - 26)$$

ثم بطرح الأولى من الثانية نحصل على:

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

بالتعويـض بهذه القيمة فى المعادلتين (10-26) يمكن الحصول على ζ، ξ. وبما أن أقصى تردد ω_0 للفرع الضوئى نحصل عليه عندما $k = 0$ (العلاقة 10-22) حيث:

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

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

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

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

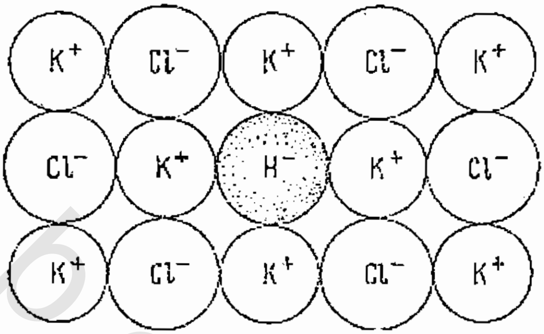
$$\mathcal{P}=Ne(\zeta-\xi)=\frac{Ne^2/u}{\omega_0^2-\omega^2}\mathbb{E} \qquad (10\text{-}28)$$

مما سبق يتضح أن أكبر سعة لحركة الذرات تحدث عندما تقترب ω من ω_0، وتمتص طاقة الحركة اللازمة للذرات حينئذٍ من طاقة الأشعة الساقطة. وكلما ازدادت سعة الحركة ازدادت درجة الامتصاص الداخلي للطاقة المستخدمة في إثارة ذبذبات الشبكية، وإذا كانت الأشعة الساقطة لها تردد يساوى تردد الفرع الضوئي عند $k=0$ فإننا نحصل على حالة الرنين وتستقطب المادة.

الفونونات الموضعية Local phonons

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

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



شكــل (11-10): الفونون الموضعى

السعة الحرارية الذرية Heat capacity

النظرية الكلاسيكية Classical theory

لقد بين ديولنج وبتى (Dulong & Petit) عمليا أن السعة الحرارية الذرية تأخذ قيمــة ثابتة لكثير من المواد وتســاوى تقريبا العــدد -٦ -، وأن الحرارة تختزن داخل المادة على شكل طاقة حركة داخلية. ولقد تمكنت النظرية الكلاسيكية من الحصول على نفس النتيجة مســتندة على مبدأ التوزيع المتســاوى للطاقة (energy equipartition principle) الذى ينص على أن طاقة المتذبذب تساوى $\frac{1}{2}k_BT$ لكل درجة من درجات الطلاقــة. لذلك، فإن الطاقة الكلية للذرة المهتــزة (طاقة حركة + طاقة وضع) لدرجات الطلاقــة الثلاثة تكون مســاوية $3k_BT$. وتكون الطاقة الكليــة E_T للجرام الذرى الواحد (للمول الواحد) الذى يحوى عددا من الذرات يساوى عدد أفوجادرو N_A هى:

$$E_T = (3k_BT)\,N_A = 3\,N_Ak_BT = 3RT$$

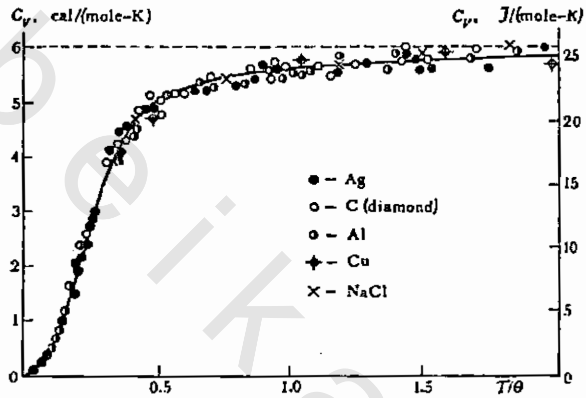
حيث R هو الثابت العام للغازات

$$\left(R = N_Ak_B = \frac{1.38\times10^{-23}}{4.18} \times 6.025 \times10^{23} \approx 2 \right)$$

وتعطى الحرارة الذرية (السعة الحرارية) c_v بالعلاقة:

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

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



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

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

نظرية أينشتين Einstein's theory

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

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

الطاقة المتوسطة للمهتز التوافقى

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

$$N = N_0 + N_0 e^{-h\nu/k_BT} + N_0 e^{-2h\nu/k_BT} + ...$$
$$= N_0 (1 + e^{-h\nu/k_BT} + e^{-2h\nu/k_BT} + ...)$$

وبوضع $x = \frac{h\nu}{k_B T}$ يكون:

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

من نظرية ذات الحدين نجد أن:

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

وهوعدد المتذبذبات فى النظام. وتعطى الطاقة الكلية للمهتزات فى النظام بمجموع طاقات هذه المهتزات (المجموع لحاصل ضرب عدد كل نوع × طاقته $\Sigma_i N_i E_i$).

$$\text{i.e}\quad E = 0.N_0 + h\nu.N_0 e^{-x} + 2h\nu.N_0 e^{-x} + ...$$
$$= h\nu.N_0 e^{-x} (1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + 4e^{-3x} + ...)$$

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

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

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

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

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

$$E = \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1}$$

ونحصل على الطاقة المتوســطة الكمية $\bar{E}$ للمهتز التوافقى إذا قسمنا الطاقة الكلية E على العدد الكلى N، أى أن:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1} \qquad (10-31)$$

اعتماد طاقة المهتز التوافقى على درجة الحرارة:

أ – عند درجات الحرارة العالية فإن $1 \gg \frac{h\nu}{k_BT}$ وباستخدام مفكوك الدالة الأسية فى هذه الحالة، فإن:

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

وبالتعويض فى العلاقة (10-31) نجد أن:

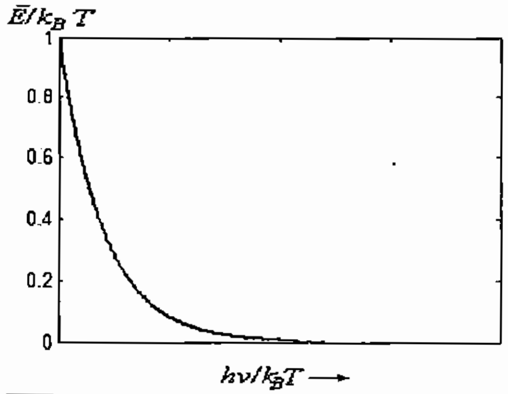
$$\bar{E} = \frac{h\nu}{1+h\nu/k_BT-1} = k_BT \qquad (10-32)$$

أى أنه فى درجات الحرارة العالية تكون قيمة الطاقة المتوســطة للمتذبذب التوافقى مساوية لقيمتها الكلاسيكية.

ب– فى مدى درجات الحرارة المنخفضة يكون $1 \ll \frac{h\nu}{k_BT}$ وبالتالى فإن $e^{-h\nu/k_BT} \ll 1$، بإهمال الواحد الصحيح فى مقام العلاقة (10-31) نجد أن:

$$\bar{E} = h\nu\, e^{-h\nu/k_BT} \qquad (10-33)$$

أى أن $\bar{E}$ تقــل بدالة أســية مع درجة الحرارة وتؤول للصفــر عندما T تؤول للصفر المطلق (شكل 10-13).



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

إيجاد السعة الحرارية CV

بمـا أنه من فروض أينشـتين أن ذرات المادة هي متذبذبـات توافقية تردد كل منها ν فإنـه للجرام الذرى الذى فيه عدد الذرات يسـاوى عدد أفوجـادرو N_A يكون عدد الذبذبـات التوافقية فى اتجاهـات الطلاقة الثلاثة مسـاوية $3N_A$. وعليه، فإن الطاقة الكلية E_T فى درجات الطلاقة الثلاثة هى:

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

$$\therefore \quad c_v = \frac{\partial E_T}{\partial T} = \frac{-3N_A h\nu[e^{h\nu/k_BT}.\left(-\frac{h\nu}{k_BT^2}\right)]}{(e^{h\nu/k_BT}-1)^2}$$

$$= 3R \,.\, \frac{(\frac{h\nu}{k_BT})^2\, e^{h\nu/k_BT}}{(e^{h\nu/k_BT}-1)^2}$$

$$= 3R\,.\,f_E\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right) = 3R\,.\,f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \qquad (10-35)$$

حيث:

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

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

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

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

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

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

وبالتعويض فى العلاقة (10-35) نجد أن:

$$C_v \approx 3R$$

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

$$f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = \frac{(\frac{hv}{k_BT})^2}{e^{hv/k_BT}} = (\frac{hv}{k_BT})^2\ e^{-\frac{hv}{k_BT}}$$

ويكـــون تأثير الدالة الأســـية فى قيمة المقدار أكبر منـــه للعامل$(\frac{hv}{k_BT})^2$. وعليه فإن $f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$ تقـل مـع درجة الحرارة تبعا للدالة الأسـية e^{-hv/k_BT} وتؤول للصفر عندما T تؤول للصفر المطلق.

من ذلك يتبين أن نظرية أينشـتين اتفقت مع النظرية الكلاسيكية فى مدى درجات الحرارة العالية فى تحديد قيمة c_v، كذلك تمكنت من تفسير نقص c_v مع درجة الحرارة وأعطـت منحنى مشـابها تقريبـا للمنحنى العملى. إلا أن قيـم c_v التى أمكن الحصول عليها بواسطة هذه النظرية كانت أقل مما أعطته التجربة وخاصة عند درجات الحرارة المنخفضة. لذلك فإن نظرية أينشـتين هذه لم يحالفها النجاح التام. ويرجع السـبب فى ذلك إلى افتراض أن كل الاهتزازات الذرية فى البللورة لها تردد واحد. وكما سـنرى أن ديباى (Debye) اسـتطاع أن يحصل على قيم مطابقة للتجربة عندما أمكنه تعديل هذا الفرض.

نموذج ديباى Debye model

وجود القوى البينية الكبيرة بين الذرات فى الأجسام الصلبة والتى لا تمكن الذرة من الحركـة منفردة دون الارتباط بالذرات المحيطة جعل ديباى يصور الحركة الذرية على أنها موجات حرارية سمى كل موجة فونونا. كما افترض أيضا أن ترددات هذه الموجات (الفونونات) المسـموح بها خلال الأجسـام الصلبة تمتد من الصفر حتى قيمة قصوى لا تتعداهـا (cut off frequency). ويكمن الفرق بين نموذجى أينشـتين وديباى فى أن ديبـاى تعامل مع الاهتـزازات فى البللورة دفعة واحدة (كطيف مسـتمر)، بينما اعتبر أينشتين أن الاهتزازات الذرية مستقلة فيما بينها ولكل منها نفس التردد.

طيف الترددات المستمر

لإيجـاد صيغـة لدالة توزيـع الـترددات $z(\nu)$ للفونونات دعنا نعتـبر اهتزازات وسـط مسـتمرعلى هيئة خيط طولى طولـه l، حيث يرتبط الطـول الموجى بطول الخيط (شكل 14.a-10) بالعلاقة التالية:

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

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

، $$\nu = \frac{c_s n}{2l} \qquad (10\text{-}37)$$

حيث C_S هى سـرعة انتشـار الموجات، n هى عدد صحيح موجب يسـاوى عدد بطون الموجة. وتبين العلاقة الأخيرة أن ν محددة بالعدد n، الذى يمكن أن يأخذ قيما مختلفة ومتتابعة إلى ∞. هذا يعنى أنه يمكن الحصول على عدد لانهائى من الاهتزازات ذات الترددات المختلفة (طيف مستمر) للخيط الطولى (شكل b. 14-10).

أما إذا كان الوسـط المسـتمر عبارة عـن مكعب طول ضلعـه(l) وأوجهه ثابتة، فإن المعادلة الموجية فى هذه الحالة (فى الأبعاد الفراغية الثلاثة) هى:

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

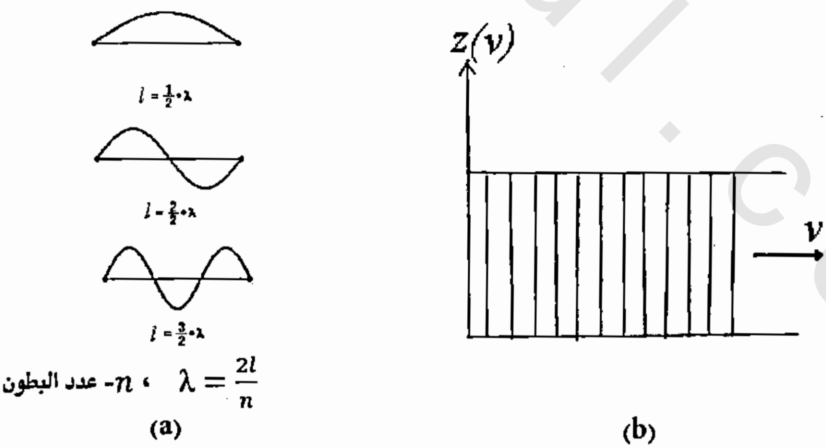
ويعطى حلها بالصورة الآتية:

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

حيث:

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

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



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

بإيجاد المشـتقة الثانية للإزاحة U بالنسـبة لكل من (x، y، z & t) ثم التعويض فى علاقة الموجة نحصل على:

$$\frac{\pi^2}{l^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)=\frac{4\pi^2\nu^2}{c_s^2}=\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \qquad (10\text{-}38)$$

وباعتبار شريحة كروية نصف قطرها R وسمكها dR فى الفراغ العددى (n_x، n_y، n_z) شكل (10-15)، فإن:

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

وباستخدام العلاقة (١٠–٣٨) فإن:

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

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

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

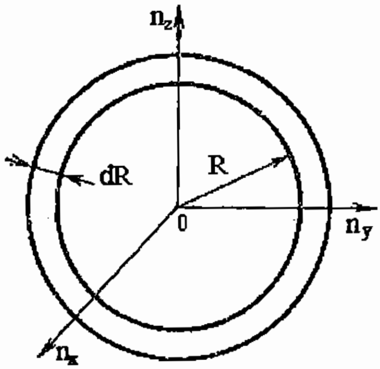
وقسـمنا علـى العـدد –٨– لأننا نعتـبر فقط نقـط الثمن الموجب (الجـزء الخاص بالمحاورالموجبـة) مـن الفراغ، حيث توجد ثمانى نقط تمثل نفـس الفونون، هذه النقط إحداثياتها هى:

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

وتعطـى عدد الصيـغ المتاحة للاهتزازات فى المدى $\nu:\nu+d\nu$ بوضع ν بدلا من R فى العلاقة (10-40) نجد أن:

$$Z(\nu)\,d\nu=\frac{4\pi l^3}{c_s^3}\,\nu^2 d\nu=\frac{4\pi V}{c_s^3}\,\nu^2 d\nu$$

حيث V – حجم الجسم الصلب.



شكل (10-15): حساب عدد الفونونات لوحدة الحجوم فى الفراغ – n

ويكون عدد الفونونات لوحدة الحجوم فى عنصر التردد $d\nu$ هو:

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

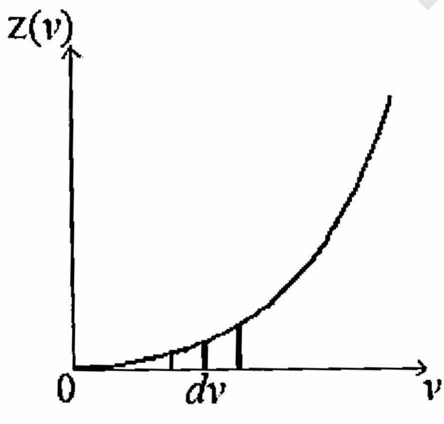
وبتمثيل هذه العلاقة كما فى شكل (10-16) نلاحظ أن الترددات فى الوسط المستمر تتغير قيمتها من0 إلى ∞، وأن عدد الذبذبات المتاحة (الفونونات) يتزايد مع مربع هذا الـتردد. ونحصـل على العدد الكلى لهذه الموجات فى وحـدة الحجوم فى المدى الكلى للتردد (من0 إلى ∞) بتكامل العلاقة (10-41) أى أن:

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

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

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

وهكـذا فإن النموذج المسـتمر لطيف الترددات يمكن تطبيقه لـكل صيغ الاهتزازات الممكنة فى البللورة.

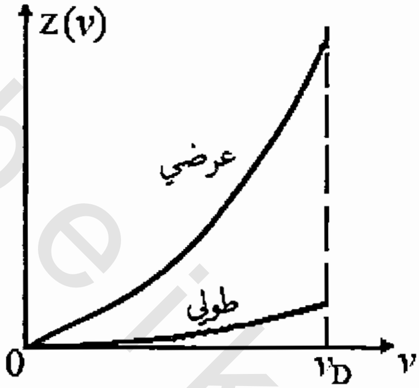


شـكل (10-16): تغير عدد الفونونات فى وحدة الحجوم مع التردد

التردد الأقصى فى البللورات المحدودة cut off frequency

لما كان عدد درجات الطلاقة لعدد N من الذرات (عدد المهتزات) محددا ويسـاوى 3N، فـإن العـدد الكلى للأمـواج (للفونونات) لابد أن يكون محدودا ويسـاوى 3N،

ومعنى ذلك أنه يجب أن يتواجد تردد معين يتوقف عنده طيف الترددات بحيث يتواءم مـع العدد الكلى للأمواج. هذا التردد سمى بتردد ديباى ν_D (شـكل 17-10)، وعليه فإن طيف الترددات المسـتمر يتوقف عند التردد ν_D ويكون عدد الموجات الكلى (طولى وعرضى) مساويا 3N.



شـكل: (17-10) الـتردد الأقصى للموجات الطولية والعرضية

والآن إذا اعتبرنـا حجم جرام ذرى من المـادة بدلا من وحدة الحجوم فإن N تصبح مساوية لعدد أفوجادرو N_A ويكون العدد الكلى للموجات فى مول واحد هو:

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

وبإجراء هذا التكامل نحصل على قيمة التردد الأقصى ν_D بالصورة التالية:

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

السعة الحرارية cv طبقا لنموذج ديباى

نوجـد الطاقة الداخلية للجرام الـذرى من المادة وذلك بإجراء التكامل من 0 إلى ν_D لحاصل ضرب طاقة المهتز التوافقى فى عدد الفونونات المتواجدة فى مدى التردد كالآتى:

$$E_T = \int_0^{\nu_D} \left[4\pi \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) \nu^2 d\nu\right] . \left(\frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T}-1}\right)$$

$$= 4\pi \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right) \int_0^{\nu_D} \left(\frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_B T}-1}\right) d\nu \qquad (10-46)$$

ومن العلاقة (10-45) نجد أن:

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

بالتعويض فى (10-46) نحصل على:

$$E_T=\frac{9N_A}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\left(\frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_BT}-1}\right)d\nu \qquad (10-47)$$

وتكون السعة الحرارية c_v هى:

$$c_v=\frac{\partial E_T}{\partial t}=\frac{9N_A}{\nu_D^3}\int_0^{\nu_D}\frac{\frac{h^2\nu^4}{k_BT^2}.e^{h\nu/k_BT}d\nu}{(e^{h\nu/k_BT}-1)^2}$$

وبوضع $\xi=\frac{h\nu}{k_BT}$ ، $x=\frac{h\nu_D}{k_BT}=\frac{\theta_D}{T}$

حيث $\theta_D=\frac{h\nu_D}{k_B}$ تسمى درجة حرارة ديباى، فإن:

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

وباستخدام صيغة التفاضل الآتية:

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

فإن العلاقة (10-48) تصبح بالصورة التالية:

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

وباستخدام قانون التكامل بالتجزىء فإن:

$$c_v=\frac{-9R}{x^3}\left\{\left[\xi^4.\frac{1}{(e^\xi-1)}\right]_0^x-\int_0^x4\xi^3.\frac{1}{(e^\xi-1)}d\xi\right\}$$

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

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

$$=3R\,.\,f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \qquad (10-50)$$

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

فى مدى درجات الحرارة المرتفعة تكون كل من ξ & x صغيرة جدا، حيث:

$$e^x\approx1+x \qquad \& \qquad e^\xi\approx1+\xi$$

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

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

بالتعويض فى العلاقة (10-50) نجد أن:

$$c_v = 3R$$

تقريب ديباى وقانون مكعب درجة الحرارة (T3 – Debye law):

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

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

وتصبح معادلة ديباى للسعة الحرارية فى مدى درجات الحرارة المنخفضة هى:

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

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

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

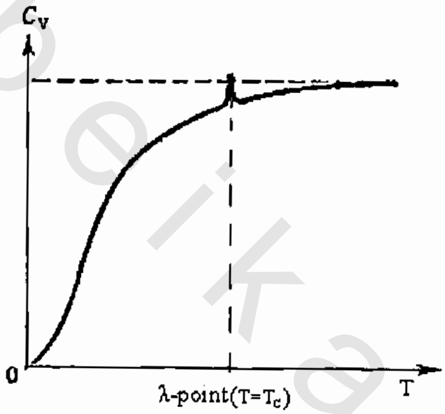
أى أن السعة الحرارية الذرية تتناسب مع مكعب درجة الحرارة المطلقة فى مدى درجات الحرارة المنخفضة. ولقد وجد أن هذه النتيجة مطابقة للنتائج العملية لكثير من المواد مما يدعم هذا النموذج.

ملحوظات على نموذج ديباى

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

قيمة c_v عند هذه الدرجة وتظهر قمة عند هذه النقطة تسـمى λ - *point* على منحنى الدالة c_v (T) كما فى شكل (10-18).

كذلك عندما تتحول بعض السـبائك من حالتها ذات الشبكية المرتبة إلى الحالة غير المرتبة (order $\rightarrow$ disorder)، فإن ذلك يستلزم مقدارا من الطاقة التى سوف تختزن فى المادة، وعند درجة الحرارة التى يتم فيها مثل هذا التحول يظهرعلى منحنى c_v(T) قمة (λ - *point*) التى عندها تشذ القيم التجريبية عن نظرية ديباى.



شكل: (10-18) الانحراف عن نموذج ديباى

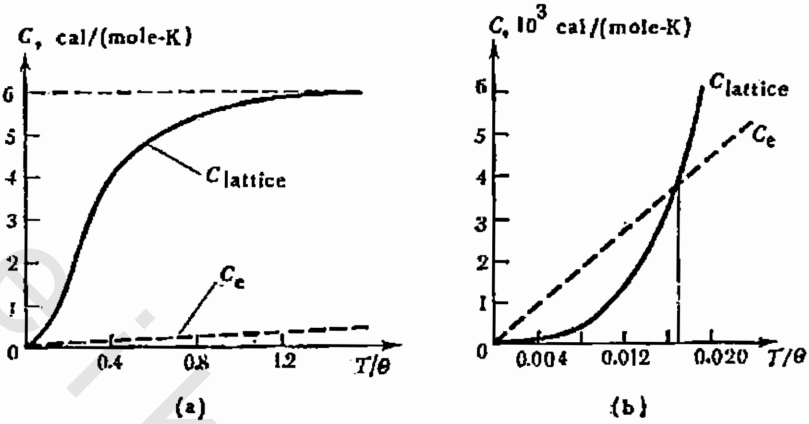
السعة الحرارية للغاز الإلكترونى Heat capacity of electron gas

تبين لنا من نموذج ديباى أن السـعة الحرارية للشـبكية تتناسـب مع T^3 فى مدى درجـات الحرارة المنخفضـة، وعندما تصبح $T \geq \theta_D$ فإن السـعة الحرارية تأخذ قيمة ثابتة تقريبا. كذلك علمنا مما سبق أن السعة الحرارية للغاز الإلكترونى فى المعادن تعطى بالعلاقة التالية:

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

وأن النسبة $0.001 \approx \frac{c_e}{C_{lattice}}$ عند درجات الحرارة العالية. أى أن السعة الحرارية للإلكترونات يمكن إهمالها بالنسـبة للسعة الحرارية للشبكية فى مدى درجات الحرارة العالية أنظر (شـكل a. 19-10). إلا أنه فى مدى درجات الحرارة المنخفضة فإن معدل نقص $C_{lattice}$ مع درجة الحرارة يكون سـريعا ($C_{lattice} \propto T^3$)، بينما يكون بطيئا جدا للسـعة الحرارية للغاز الإلكترونى ($c_e \propto T$). لذلك فإنه عند درجات الحرارة المنخفضة جدا (القريبة من الصفر المطلق) قد تكون $C_{lattice} \gg c_e$، وبالتالى فإن السعة الحرارية للغاز

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



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

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

التمدد الحرارى للأجسام الصلبة Thermal expansion

التقريب التوافقى Harmonic approximation

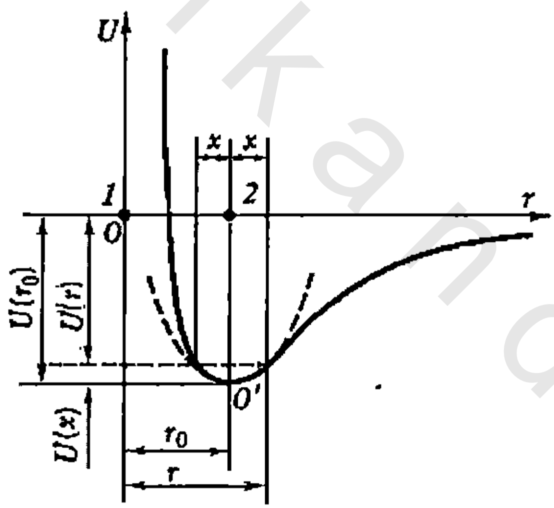
دعنا نعيد رسم علاقة طاقة الربط مع المسافة بين الذرات (شكل 20-10)، حيث يمثل 1، 2 آيونين فى وضع استقرار. عندما تحدث إزاحة للآيون 2 بعيدا عن موضع الاتزان بمقدار $\mathcal{X}$، فإن المسافة r بين الآيونين 1،2 تصبح $r = r_0 + \mathcal{X}$. ونتيجة لذلك تزداد طاقة الذرة (الآيون) لتصبح $U(r)$. ويمكن إيجاد قيمة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

$$U(x)=\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_o x+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_o x^2+\ \frac{1}{2}.\frac{1}{3}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_o x^3+\cdots \quad (10-52)$$

ونظــرا لصغــر قيم $\mathcal{X}$ فإنه يمكــن إهمال كل الحــدود بعد الحد الثانــى، ولما كان $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_o=0$ فإن:

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

والمنحنى المنقط فى شــكل (20–10) يمثل هذه العلاقة، وهو على شكل قطع مكافئ يتماثل حول المحور الرأســى من O'. وتنشــأ بين الجسيمين 2 & 1 قوة f نتيجة لتغير المســافة بينهما بالمقدار $\mathcal{X}$، هذه القوة تكون قوة رادة كما يتضح من الإشــارة السالبة فى العلاقة الآتية:



شكل (١٠–٢٠): الاهتزاز التوافقى للذرات

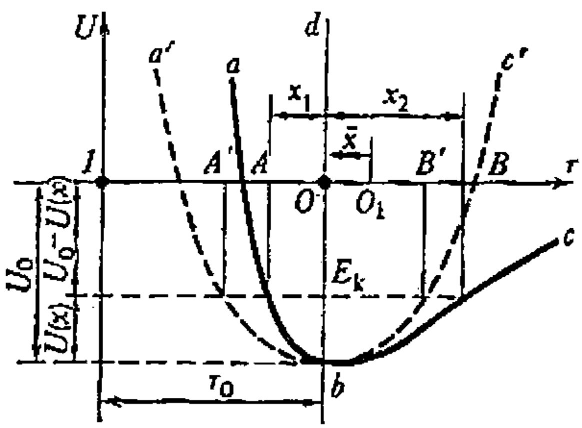
والعلاقــة (١٠–٥٤) هــى معادلــة قوة رادة إلى مركــز الحركة وتتناســب مع قيمة الإزاحــة $\mathcal{X}$، أى أنها تمثل حركة توافقية بســيطة حول موضع الاتزان، ويســمى هذا التقريب بالتقريب التوافقى Harmonic approximation. وباستخدام هذا التقريب أمكن تفسير الخواص الميكانيكية (المرونة) للأجسام الصلبة حيث تعبر العلاقة (54–10) عن قانون هوك، كذلك إســتخدم هذا التقريب كأســاس لحســاب الاهتزازات الحرارية للشبكية وكانت النتائج متفقة مع التجربة. إلا أنه لم يكن ممكنا باستخدام هذا التقريب تفسير ظاهرة التمدد الحرارى والموصلية الحرارية للأجسام الصلبة.

الاهتزاز غير التوافقى للذرات

Anharmonic thermal vibrations of atoms

عند درجة 0 K فإن الذرات تشغل مواضع الاتزان r_o المقابلة لأقل طاقة وضع (عند قاع المنحنى) شكل (21-10). وعندما ترتفع درجة الحرارة فإن الذرة تكتسب طاقة حركة وتهتز حول موضع اتزانها O. وتكون طاقة حركتها قيمة قصوى (E_K) عند المركز O. وفى أثناء حركة الذرة فى اتجاه الشمال (فى اتجاه نقص r) فإنها تنفق طاقة حركتها فى التغلب على طاقة التنافر وحينما تتحول طاقتها الحركية E_K إلى طاقة وضع تكون قد قطعت مسافة $\mathcal{X}_1$. وبالمثل فى أثناء حركتها فى اتجاه اليمين (فى اتجاه زيادة r) فإنها تنفق طاقتها E_k فى التغلب على قوة الجذب، وعندما تتحول طاقتها الحركية E_k إلى طاقة وضع تكون قد قطعت مسافة $\mathcal{X}_2$. فإذا اعتبرنا أن الذرة تهتز اهتزازة هارمونية (حركة توافقية بسيطة) كما يبين المنحنى المنقط، فإن الذرة تهتز بين الموقعين $\acute{A}\&\acute{B}$ وتكون إزاحاتاهما حول نقطة الاتزان O هما $O\acute{B} = x_2 \ \& \ O\acute{A} = x_1$ وهما متساويتان، وهذا يعنى أن موضع الاتزان لم يتغير، وبالتالى لا نستطيع تفسير التمدد الحرارى للجسم.

وباعتبار المنحنى الحقيقى فإن إزاحتى الذرة حول موضع الاتزان $\mathcal{X}_1$ & $\mathcal{X}_2$ تختلفان، حيث تكون الإزاحة فى اتجاه نقص r هى $\mathcal{X}_1 = OA$، وفى اتجاه زيادة r هى $\mathcal{X}_2 = OB$، حيث تكون $\mathcal{X}_2 > \mathcal{X}_1$، وهذا يعنى أن مركز الاهتزازة أصبح مزاحا عن O إلى O_1 بالمقدار $\bar{\mathcal{X}}$. ومعنى ذلك أنه بارتفاع درجة الحرارة تزاح الذرات عن مواضع استقرارها مسببة زيادة المسافة المتوسطة بين الذرات، مما يؤدى إلى تمدد أبعاد الجسم.



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

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

$$i.e \qquad U(\chi) = \beta\chi^2 / 2 - g\chi^3 / 3 \qquad (10 - 55)$$

حيث عندما تتحرك الذرة في اتجاه اليمين $(\chi > 0)$ فإن المقدار $g\chi^3 /3$ يطرح من المقدار $\beta\chi^2 / 2$، وعندما تتحرك في اتجاه الشمال $(\chi < 0)$ فإن الحد $g\chi^3 /3$ يضاف إلى الحد $\beta\chi^2 / 2$، أي أن $U(\chi)$ تزيد بسرعة عند نقص المسافة بين الذرات وببطء عند زيادة هذه المسافة وهو يتفق مع المنحنى abc.

وباستخدام العلاقة(10-55) نحصل على القوة المؤثرة على الحركة عندما تكون الإزاحة مقدارها χ كالتالي:

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

معامل التمدد الحراري Thermal expansion Coefficient

القيمة المتوسطة للقوة $\bar{f}$ التي تؤثر على الجسيم 2 وتسبب إزاحته عن موضع اتزانه بمسافة متوسطة قدرها $\bar{\chi}$ تعطى بالعلاقة الآتية:

$$\bar{f} = \beta\bar{\chi} + g\overline{\chi^2}$$

وعندما تكون الاهتزازة الذرية حرة (أي عندما $\bar{f} = 0$)، عند قاع المنحنى – وهي الاهتزازة الصفرية عند 0K فإن:

$$g\overline{\chi^2} = \beta\bar{\chi}$$

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

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

$$\bar{U}(\chi) = \beta\overline{\chi^2} / 2$$

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

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

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

وتكون الطاقة الكلية المتوسطة للجسيم هى:

$$\bar{E} = \bar{E}_K + \bar{U}(\mathcal{X}) = 2U(\mathcal{X}) \qquad (10 - 59)$$

بالتعويض من (10-59) فى (10-58) فإن:

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

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

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

وعند ارتفاع درجة الحرارة بالمقدار فإنه يحدث تغير فى الإزاحة المتوسطة (التمدد) مقدارها $d\bar{x}$ يعطى بالعلاقة التالية:

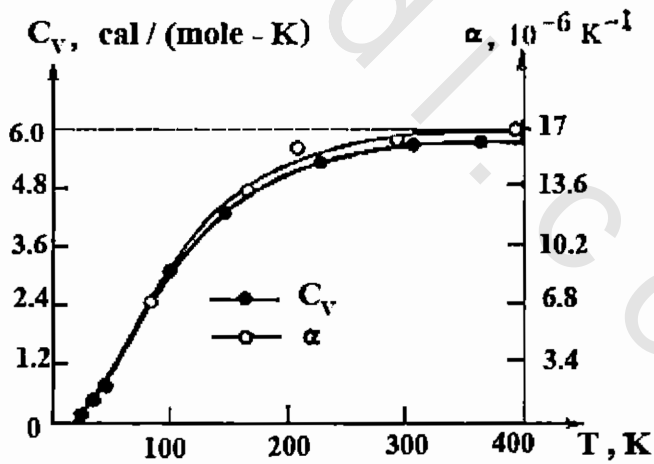
$$d\mathcal{X} = \propto r_o \, dT$$

أى أن:

$$\propto = \frac{1}{r_o} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{g}{\beta^2 r_o} \frac{d\bar{E}}{dT} = \chi \, c_V \qquad (10 - 62)$$

حيث $\propto$ - معامل التمدد الطولى (Linear expansion Coefficient)، $\chi = \frac{g}{\beta^2 r_o}$ - مقدار ثابت، C_v السعة الحرارية.

هذا يبين أن معامل التمدد الحرارى $\propto$ يتناسب طرديا مع السعة الحرارية. شكل (10-22) يوضح علاقة كل $\propto$ & C_v من بدرجة الحرارة، حيث كما نرى أنهما يبديان نفس السلوك.



شكل: (10-22) تشابه السلوك لمعامل التمدد الحرارى والسعة الحرارية للمادة مع درجة الحرارة

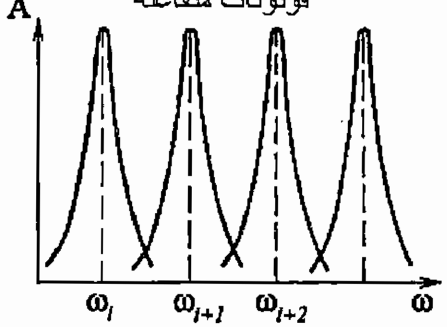
عند درجات الحرارة العالية تكون طاقة الذرة مساوية $k_B T$ والسعة الحرارية لها $cv = k_B$. ويكون معامل التمدد الحرارى لسلسلة خطية من الذرات هو:

$$\propto = \chi c_v = \frac{g k_B}{\beta^2 r_o}$$

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

الموصلية الحرارية للجوامد Heat Conductivity of solids

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



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

اتحاد فونونين لتكوين فونون ثالث. مثل هذه العمليات تسمى التشتت الفونونى – الفونونى phonon – phonon scattering. وهكذا تتفاعل الفونونات فيما بينها وتتحرك خلال البللورة ناقلة معها الطاقة الحرارية التى تؤدى فى النهاية إلى الاتزان الحرارى فى النظام.

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

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

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

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

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

$$\mathcal{K} = \lambda v\, C_V /3 \qquad (10 - 64)$$

حيث λ هو متوسط المسار الحر للجزيئات، v سرعتها الحرارية، C_V السعة الحرارية للغاز. باستخدام هذه العلاقة للغاز الفونونى و التعويض بالقيم الخاصة بحالة الفونونات نجد أن الموصلية الحرارية للشبكية البللورية هى:

$$\mathcal{K}_{\text{lattice}} = v\lambda_{ph}\, C_V /3 \qquad (10 - 65)$$

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

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

تغير الموصلية الحرارية للشبكية مع درجة الحرارة

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

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

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

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

$$\mathcal{K}_{lattice} \propto \frac{\mathrm{v}\, c_{\mathrm{v}}}{\mathrm{T}g^2} \qquad (10-68)$$

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

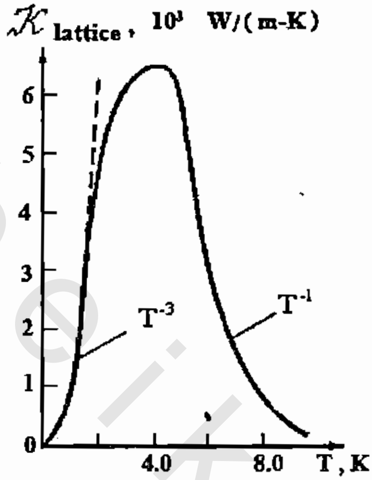
كذلك، وجد أن $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$ تعتمد بقوة على كتلة الجسيمات M، حيث تكون أقل إذا كانت M كبيرة. ولذلك فإن الموصلية الحرارية $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$ للعناصر الخفيفة التى تشغل الجزء العلوى من جدول مندليف (B, C, Si) تكون فى حدود عشرات أو مئات من الوحدات w/m.K. وتكون قيمتها للعناصر التى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

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

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

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

الفونونات n_{ph} يزداد ويكون مصحوبا بزيادة التشـــتت الفونونى – الفونونى ويؤدى ذلك إلى نقص λ_{ph}، وبالتالى تنقص $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$.



شــكل (10-24): تغـير الموصليــة الحرارية للشبكية (الياقوت – العازل) مع درجة الحرارة

وعمومــا، فإنه مع تغير درجة الحرارة يكون لدينــا عاملان، زيادة أحدهما (λ_{ph}) تســبب زيادة $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$ وزيادة الآخر (n_{ph}) تســبب نقص $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$. عند القيمة الصغيرة لتركيز الفونونات (n_{ph}) فإن الغلبة ستكون للعامل λ_{ph} وتزداد $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$ مع T. وبارتفاع درجـــة الحـــرارة أكثر يـــزداد n_{ph} (ويقل λ_{ph}) ويؤدى ذلك إلى نقـــص $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$. أى أن المقاومة الحرارية تزداد فى البداية وتمر بقيمة قصوى ثم تقل مع زيادة T ($\mathcal{K}_{\text{lattice}} \propto T^{-1}$) حيث يكون كلا العاملان (زيادة n_{ph} ونقص λ_{ph}) يعملان على نقص $\mathcal{K}_{\text{lattice}}$.

الموصلية الحرارية للمعادن Heat conductivity of metals

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

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

ويمكــن الحصول علــى الموصلية الحرارية للغاز الإلكترونــى بوضع λ_e, v_f, C_e للغاز الإلكترونــى فــى العلاقــة (10-64) بــدلا مــن λ, v, C_v للغــاز المثــالى.

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

وفيما سبق بينا أن السعة الحرارية للغاز الإلكترونى تعطى بالعلاقة:

$$c_e \simeq N\ \frac{k_B^2 T}{E_f}$$

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

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

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

$$\mathcal{K}_e = \frac{\pi^2}{3}\ \frac{N k_B^2 v_f}{E_f} \lambda_e\, T$$
$$= \frac{\pi^2}{3}\ \frac{N k_B^2}{m_n v_f} \lambda_e\, T \qquad (10-71)$$

سلوك الموصلية الحرارية مع درجة الحرارة

١- في مدى درجات الحرارة العالية:

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

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

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

٢- في مدى درجات الحرارة المنخفضة جدا:

بالقرب من درجة الصفر المطلق فإن تركيز الفونونات يكون صغيرا جدا ويكون الجزء الأساسى من تشتت الإلكترونات حادثا بواسطة الذرات الشائبة (والذرات الشائبة تكون موجودة فى المعدن أيا كانت درجة نقائه). فى هذه الحالة فإن λ_e تتناسب عكسيا مع N_i والتى لاتعتمد على درجة الحرارة.

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

بالتعويض فى العلاقة (10-71) نجد أن:

$$\mathcal{K}_e \, \alpha \, T \qquad (10 - 74)$$

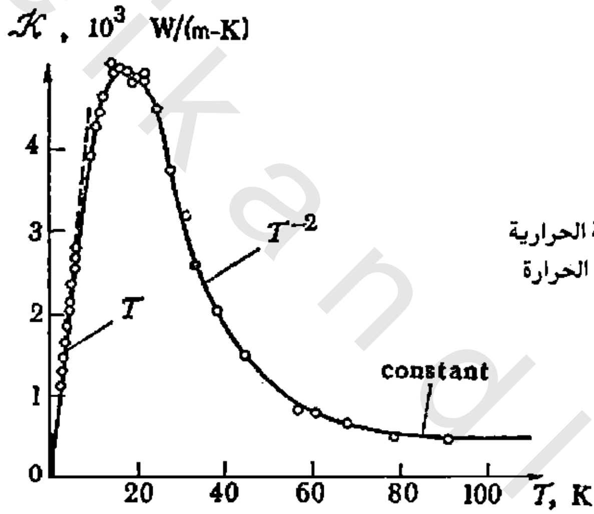
وهـــى حقيقة تجريبية. ويمكن تقديـــر قيمـــة $\mathcal{K}_e$ للمعـــادن بالتعويض فى العلاقة (10-69) عن:

$$\lambda_e = 10^{-8} m \, , Vf = 10^6 m/s$$
$$\& \; ce \approx 3 \times 10^4 J / m^3 . K$$

نجد أن:

$$\mathcal{K}_e \simeq 10^2 W/m.K$$

أى أن $\mathcal{K}_e$ للمعـــادن تأخـــذ قيمـــا فى حـــدود المئات من وحـــدة القياس $W/m.K$ (أنظر جدول 1-10).



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

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

$\mathcal{K}$ (w/m.K)	Metal المعدن	$\mathcal{K}$ (w/m.k)	Metal المعدن
210	Aluminum الالومنيوم	403	Silver الفضة
60	Nickel النيكل	384	Cupper النحاس
23	Constantan كونستنتان	296	Gold الذهب

مساهمة الموصلية الحرارية للشبكية فى الموصلية الكلية

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

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

وبالتعويض بالقيم الآتية :

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

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

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

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

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