

1.2 مقدمة:

رأينا في الفصل السابق أن مساهمة اهتزاز الشبكة في السعة الحرارية للبلور التوافقي الكلاسيكي مستقلة عن درجة الحرارة (علاقة Dulong et Petit) في حين أنه عند انخفاض درجة الحرارة فإن السعة الحرارية لكل الأجسام الصلبة تبدأ في التناقص و تتبع T^3 في العوازل و $AT + BT^3$ في المعادن. أول خطوة قامت بها النظرية الكمية هي محاولة إيجاد هذه التغيرات نظريا.

حسب النظرية الكمية فإن للهزاز التوافقي الطاقة:

$$E_i = \left(\frac{1}{2} + n_i\right) \hbar\omega_i \quad 2.1$$

حيث n_i هو العدد الكمي الرئيسي. بالنسبة لبلور توافقي بـ $3NP$ نمط إهتزاز، فإن لنمط الإهتزاز التابع للفرع s و شعاع الموجة \vec{k} الطاقة:

$$E_s(\vec{k}) = \left(\frac{1}{2} + n_s(\vec{k})\right) \hbar\omega_s(\vec{k}) \quad 2.2$$

حيث $n_s(\vec{k})$ العدد الكمي الرئيسي للهزاز التوافقي (\vec{k}, s) و الطاقة الكلية للبلور هي:

$$E = \sum_{k,s} \left(\frac{1}{2} + n_s(\vec{k})\right) \hbar\omega_s(\vec{k}) \quad 2.3$$

$n_s(\vec{k})$ يمثل درجة الإثارة للهزاز التوافقي. عندما يكون نمط الإهتزاز مثار للمستوى $n_s(\vec{k})$ يمكن أن نقول أن هناك $n_s(\vec{k})$ فونون بشعاع موجة \vec{k} من النوع s . الفونون هو كم طاقي للأمواج الناشئة عن اهتزاز الذرات حول مواضع اتزانها و له نفس مفهوم الفوتون. (الفوتون كم ضوئي و الفونون كم حراري). نعتبر الفونونات جزيئات متميزة تخضع مثل الفوتونات لإحصاء بوز-أنشتاين. معدل الفونونات ذات الطاقة $\hbar\omega_s(\vec{k})$ حسب هذا الإحصاء:

$$\langle n_s(\vec{k}) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \quad 2.4$$

2.2 السعة الحرارية:

بافتراض شبكة ثلاثية البعد بقاعدة تحتوي على p ذرة يكون لدينا $3Np$ هزاز توافقي بطاقة $E_s(k) = \left(\frac{1}{2} + n_s(\vec{k})\right) \hbar\omega_s(\vec{k})$ ، إذن كثافة الطاقة الكلية حسب التقريب التوافقي هي:

$$\begin{aligned} u &= u^{eq} + \frac{1}{V} \sum_{k,s} \left(\frac{1}{2} + n_s(\vec{k})\right) \hbar\omega_s(\vec{k}) \\ &= u^{eq} + \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{2} + \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\frac{\hbar\omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad 2.5$$

عندما تؤول درجة الحرارة للصفر يندم الحد الثالث و يبقى إضافة إلى u^{eq} الحد الثاني الذي يمثل طاقة الإهتزاز للأنماط الطبيعية عند الصفر المطلق. و بالتالي فمساهمة الإهتزاز في الحرارة النوعية تظهر مع الحد الثالث و الذي و خلافا مع النظرية الكلاسيكية لا

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

يظهر تغيرات خطية بسيطة مع درجة الحرارة. إذن فالسعة الحرارية للإهتزاز حسب النظرية الكمية متعلقة بدرجة الحرارة و بنمط التردد $\omega_s(\vec{k})$:

$$C_v = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \quad 2.6$$

(أ) *السعة الحرارية في الدرجات العالية:*

عندما ترتفع درجة الحرارة بشكل كبير و يصبح المقدار $k_B T$ أكبر من $\hbar \omega_s(k)$ فإن $\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T} < 1$ و منه يمكن إجراء نشر تايلور لدالة التوزيع كما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^x - 1} &\approx \frac{1}{x + x^2/2 + x^3/6 + \dots} \approx \frac{1}{x} \left[\frac{1}{1 + x/2 + x^2/6} \right] = \frac{1}{x} \left[1 - \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right) + \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right)^2 \right] \\ &\approx \frac{1}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + x^2 \left(-\frac{1}{6} + \frac{1}{4} \right) + O(x^3) \right] \approx \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} \end{aligned} \quad 2.7$$

نلاحظ أنه من أجل الدرجات العالية جدا $x \ll 1$ فإن:

$$\frac{1}{e^x - 1} \approx \frac{1}{x} = \frac{k_B T}{\hbar \omega_s(k)} \quad 2.8$$

و منه :

$$C_v = \frac{1}{V} \sum_{k,s} \frac{\partial k_B T}{\partial T} = \frac{1}{V} \sum_{k,s} k_B = \frac{3Nk_B}{V} \quad 2.9$$

و هي نفسها علاقة Dulong et Petit. إذن يمكن أن نعبر عن C_v بدلالة C_v^0 D&P كما يلي:

$$C_v = C_v^0 + \Delta C_v; \quad \frac{\Delta C_v}{C_v^0} = \frac{-\hbar^2}{12(k_B T)^2} \frac{1}{3N} \sum_{k,s} \omega_s^2(k) \quad 2.10$$

حيث ΔC_v يمثل حد التصحيح الكوانتي لقانون D&P في البلورة التوافقية.

(ب) *الحرارة النوعية في الدرجات المنخفضة:*

في الدرجات الحرارية الواطئة تكون التغيرات في الطاقة متقاربة بحيث يمكن اعتبارها مستمرة و بالتالي يمكن استبدال الجمع على k بالتكامل على k و منه يمكن كتابة C_v كما يلي:

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{1}{8\pi^3} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} d^3 k \quad 2.11$$

حيث يمثل $\frac{d^3 k}{8\pi^3}$ كثافة الحالات للفونونات حسب الش.ح.د لوحدة الحجم. حيث يجري التكامل على منطقة بريلوان الأولى الحاوية على كل القيم المسموحة لـ k .

$\hbar \omega_s(k)$ هي طاقة الفونون و $\frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1}$ هي دالة التوزيع للفونونات (بوز أنشطايين).

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

لما $T \ll$ و بالنسبة لأنماط الإهتزاز أو الفونونات المميزة بـ $\hbar\omega_s(k) \gg k_B T$ و بالتالي $e^{\frac{\hbar\omega_s(k)}{k_B T}} \rightarrow \infty$ فإن مساهمتها في السعة الحرارية مهملة.

و لكن الأنماط ذات أطوال الموجة الطويلة جدا ($\omega_s(k) \rightarrow 0, k \rightarrow 0$) التي تساهم بشكل معتبر في الحرارة النوعية. من أجل هذه الأنماط $\omega_s(k) = C_s(\hat{k}) \cdot k$ و بالتالي السعة الحرارية :

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d^3k}{8\pi^3} \frac{\hbar C_s(\hat{k})k}{e^{\frac{\hbar C_s(\hat{k})k}{k_B T}} - 1} \quad 2.12$$

و بإعتبار عنصر الحجم $d^3k = k^2 dk d\Omega$ في الإحداثيات الكروية حيث $d\Omega$ عنصر الزاوية المجسمة تكون عبارة السعة الحرارية كما يلي :

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int d\Omega \int_0^{k_{max}} \frac{k^2 dk}{8\pi^3} \frac{\hbar C_s(\hat{k})k}{e^{\frac{\hbar C_s(\hat{k})k}{k_B T}} - 1} \quad 2.13$$

بإجراء تغيير المتغير $x = \frac{\hbar C_s(\hat{k})k}{k_B T}$ ، نجد :

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int d\Omega \int \frac{1}{8\pi^3} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar C_s(\hat{k}))^3} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad 2.14$$

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{3}{2\pi^2} \frac{1}{3} \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar C_s(\hat{k}))^3} \int \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad 2.15$$

بوضع $\frac{1}{C^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \Omega \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{C_s(\hat{k})^3}$ و التي هي متوسط مقلوب مكعب سرعة الطور عند أطوال الموجة الطويلة للأنماط الثلاث الصوتية

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar C)^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad 2.16$$

$$x_m \rightarrow \infty ; \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

و عليه تأخذ السعة الحرارية الشكل :

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar C)^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \frac{(k_B T)^3}{(\hbar C)^3} \quad 2.17$$

و منه نلاحظ أنه بالفعل سمحت النظرية الكمية بالحصول على التغيرات T^3 في الدرجات الحرارية المنخفضة.

تمثل العلاقة 2.17 الشكل العام للسعة الحرارية للبلورة المكعبة البسيطة و ذلك من أجل أطوال الموجة الطويلة في الدرجات المنخفضة.

في حال ما إذا إحتوت القاعدة على أكثر من ذرة و ظهرت الفروع الصوتية و الضوئية فيمكن اللجوء إلى تقريبين بسيطين لتحديد السعة الحرارية ، هما تقريب ديبياي و تقريب أنشطايين.

3.2 تقريب ديبياي:

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

لبلور ثلاثي البعد بقاعدة بترتين (أو أكثر) يقرب ديباي منحني التبدد بكلا فرعيه الصوتي و الضوئي إلى منحني واحد بتغيرات خطية و لا يتوقف عند حدود م.ب.أ و لكن إلى غاية قيمة k_D تمثل نصف قطر كرة تحتوي على جميع القيم المسموحة لـ k عوض م.ب.أ. إذا كانت القاعدة تحوي أكثر من ذرتين ، فإننا نتبع لكل فرع صوتي عددا من الفروع الضوئية.

بمعنى أنه إذا عدد الفروع الصوتية D و الضوئية $D - pD$ ، فإن كل فرع صوتي D يتبعه $p - 1$ فرع ضوئي و عندما نجعلها يكون عدد الفروع p بنفس عدد الذرات في القاعدة.

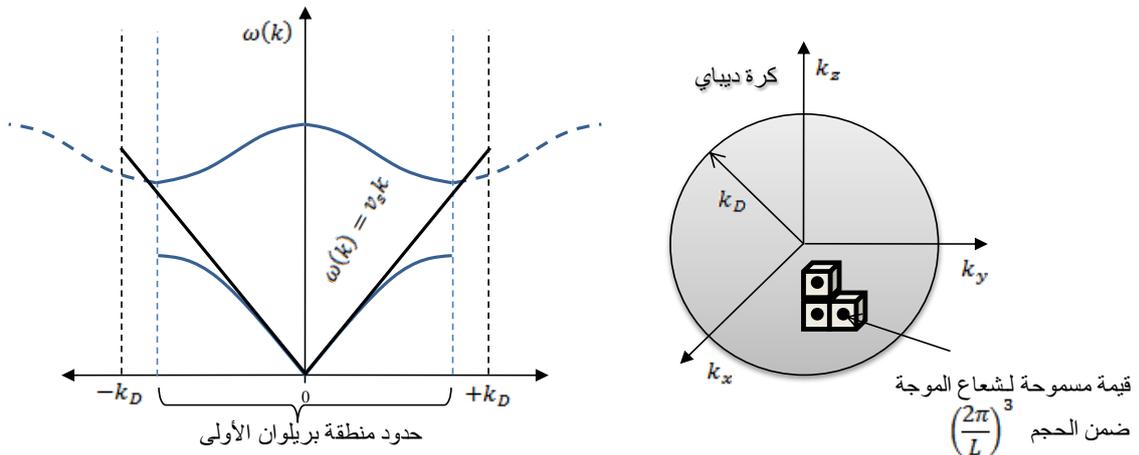
تسمى هذه الكرة التي نجمع فيها كل الأنماط الصوتية و الضوئية بكرة ديباي. و عليه فعدد جميع القيم المسموحة لـ k الذي هو بنفس عدد الذرات (و ليس الخلايا الأساسية) سيمثل النسبة بين حجم كرة ديباي وحجم قيمة مسموحة لـ k . من خلال ذلك نتمكن من تحديد نصف قطر ديباي k_D .

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k_D^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad 2.18$$

حيث N يمثل عدد الذرات . عندما تكون قيم شعاع الموجة محصورة في م.ب.أ تكون بنفس عدد الخلايا الأساسية. لكن عند جمع أنماط الفرع الصوتي و الضوئي فإن عدد القيم المسموحة لشعاع الموجة تتعدى م.ب.أ و عليه تكون بنفس عدد الذرات.

ومنه :

$$k_D^3 = \frac{N \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}{\frac{4}{3}\pi} = \frac{N}{L^3} 6\pi^2 \Rightarrow k_D = (6n\pi^2)^{1/3} \quad 2.19$$



الشكل 1 : تقريب ديباي

كذلك منحنيات التبدد الثلاث تكون متطابقة (الثلاث الفروع الصوتية ، الطولية و المستعرضة، و الضوئية التي ترافقها) و تملك نفس الميل و الذي يمثل سرعة الصوت v_s .

من خلال k_D يمكن إستنتاج التردد الأعظمي لديباي ω_D و درجة حرارة ديباي θ_D .

1.3.2 كثافة الحالات للفونونات :

حسب ديبياي فإن سطوح ثبوت التردد تكون كروية الشكل ومنه فكثافة الحالات للفونونات تحدد في الحجم العنصري للقشرة الكروية :

$$1 \rightarrow \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

$$g(k)dk \rightarrow 4\pi k^2 dk$$

$$g(k)dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk \quad 2.20$$

$$g(\omega)d\omega = g(k)dk = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 dk ; \omega = v_s k$$

$$g(\omega) = \frac{L^3}{2\pi^2} k^2 \frac{dk}{d\omega} = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} \quad 2.21$$

يمكن أن نعبر عن كثافة الحالات بدلالة تردد ديبياي :

$$k_D^3 = 6n\pi^2 \Rightarrow \omega_D^3 = v_s^3 6n\pi^2 \Rightarrow \frac{3N}{\omega_D^3} = \frac{L^3}{2\pi^2 v_s^3}$$

$$g(\omega) = \frac{L^3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3} = 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \quad 2.22$$

2.2.3 الطاقة الكلية و السعة الحرارية

لتحديد السعة الحرارية حسب ديبياي، يجب إيجاد الطاقة الكلية و التي بإهمال الطاقة الصفرية تحسب كما يلي :

$$U = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \int_0^{\omega_D} 3N \frac{\omega^2}{\omega_D^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{3N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega \quad 2.23$$

في مجال الدرجات الحرارية العالية ، $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$:

$$U = \frac{3N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}} d\omega = \frac{3N}{\omega_D^3} k_B T \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = N k_B T \quad 2.24$$

و هو ما يطابق علاقة $D&P$. هذه العلاقة تخص منحني تبدد واحد والكلية للمنحنيات الثلاث المتطابقة :

$$U^{tot} = 3N k_B T \quad 2.25$$

و عليه فالسعة الحرارية الكلية :

$$C_v^{tot} = 3N k_B \quad 2.26$$

3.3 تقريب أنشطتين:

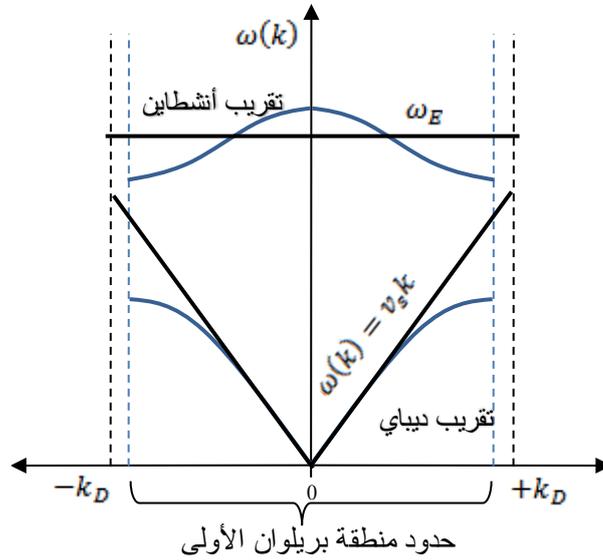
الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

يكون تقريب ديبي أكثر صلاحية لما يتساوى عدد الفروع الصوتية والضوئية أي عندما تحوي القاعدة على ذرتين لا أكثر (هذا لا يمنع من تطبيقه حتى في حالة إختلاف عدد الفروع الصوتية و الضوئية و لكن يعتبر عندها تقريبا غليظا نوعا ما).

في حالة وجود أكثر من ذرتين فإن عدد الفروع الضوئية سيتعدى عدد الفروع الصوتية . لذلك نلجأ في هذه الحالة لتقريب أنشطين و هو خاص بالفروع الضوئية فقط. أما الفروع الصوتية فتحفظ بتقريب ديبي.

بما أنه في هذه الحالة ، تم الفصل بين الفروع الصوتية و الضوئية، فإن القيم المسموحة لشعاع الموجة تعود بنفس عدد الخلايا الأساسية و ليس عدد الذرات . بالنسبة للفروع الصوتية، لتحديد نصف قطر ديبي في هذه الحالة ، نطبق نفس العلاقة السابقة لكن بإستبدال عدد الذرات بعدد الخلايا الأساسية.

في تقريب أنشطين يكون لجميع الفروع الضوئية تردد ثابت لا يتعلق بشعاع الموجة k هو تردد أنشطين ω_E .



الشكل 2 : تقريب ديبي للفروع الصوتية و أنشطين للفروع الضوئية

كل فرع ضوئي يساهم في الطاقة الداخلية بالمقدار:

$$U = N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} \quad 2.27$$

و ذلك بإهمال الطاقة الصفرية حيث N عدد الخلايا الأساسية. و إذا كان هناك مثلا P فرع ضوئي إذن فطاقة كل هذه الفروع هي:

$$U^{tot} = P \cdot N \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1} \quad 2.28$$

و السعة الحرارية هي مشتقة الطاقة بالنسبة لدرجة الحرارة:

$$C_v^{tot} = \frac{\partial U^{tot}}{\partial T} = PN\hbar\omega_E \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1}$$

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

$$C_v^{tot} = PN \frac{(\hbar\omega_E)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1\right)^2} \quad 2.29$$

نلاحظ أنه من أجل الدرجات الحرارية المنخفضة تتناقص السعة الحرارية للفروع الضوئية أسياً مع درجة الحرارة .

$$C_v^{tot} \approx PN \frac{(\hbar\omega_E)^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} \quad 2.30$$

4.3 التأثيرات اللاتوافقية - ملاحظات عامة:

إعتمد التقريب التوافقي على الافتراضين: سعة الإهتزاز ضعيفة و نكتفي بالحد التربيعي في عبارة الطاقة الكامنة التوافقية. إلا أن نظرية إهتزازت الشبكات البلورية حسب التقريب التوافقي لا يمكنها تفسير ظواهر أخرى إتزانية أهمها التمدد الحراري مع إرتفاع درجة الحرارة وخواص النقل مثل الناقلية الحرارية التي لا يمكن تحديدها بالنسبة لجسم صلب عازل إلا بالحدود اللاتوافقية (في البلور التوافقي تكون الناقلية الحرارية لا نهائية) . هذه الظواهر تتطلب أخذ بعين الإعتبار وجود الحدود اللاتوافقية.

بإعتبار الحدود اللاتوافقية فإن عبارة الطاقة الكلية للبلور تكتب كما يلي:

$$U = U^{eq} + U^{harm} + U^{anh}$$

$$U^{anh} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{R_1 \dots R_n} D_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(R_1 \dots R_n) u_{\mu_1}(R_1) \dots u_{\mu_n}(R_n) ; D_{\mu_1 \dots \mu_n}^{(n)}(R_1 \dots R_n) = \frac{\partial^n U}{\partial u_{\mu_1}(R_1) \dots \partial u_{\mu_n}(R_n)}$$

2.4 التمدد الحراري للبلورة:

لتحديد معامل التمدد الحراري ، يجب تحديد أولاً عبارة الضغط. يعطى الضغط بالعلاقة التالية:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad 4.1$$

يعبر الضغط عن مشتقة الطاقة الحرة بالنسبة للحجم مع ثبوت درجة الحرارة. الطاقة الحرة هي الفرق بين الطاقة الداخلية و الأنتروبي جداء درجة الحرارة:

$$F = U - TS \quad 4.2$$

ترتبط كل من الأنتروبي و الطاقة الداخلية بالعلاقة التالية:

$$dF|_T = dU|_T - TdS|_T = -PdV|_T \quad 4.3$$

بثبوت الحجم إذن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad 4.4$$

إذن نعبر على الضغط بالعلاقة التالية:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial V} (U - TS)_T \quad 4.5$$

ومن العلاقة 4.4 :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow S = \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} \quad 4.6$$

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left(U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} \right)_T$$

4.7

العلاقة الأخيرة تسمى بمعادلة الحالة . بالنسبة لبلورة توافقية نعلم أن الطاقة الداخلية معطاة بالعلاقة :

$$U = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) + \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1}$$

بالتعويض في معادلة الحالة نجد:

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} &= \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} \left(\sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \right) = \int_0^T \sum_{k,s} \frac{dT'}{T'} \hbar \omega_s(k) \frac{\partial}{\partial T'} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \\ &= \int_0^T \sum_{k,s} \frac{dT'}{T'} \hbar \omega_s(k) \frac{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B} \left(-\frac{1}{T'^2} \right) e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1 \right)^2} = \sum_{k,s} \int_0^T \frac{dT'}{T'} \left(\frac{1}{T'^2} \right) \frac{(\hbar \omega_s(k))^2}{k_B} \frac{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1 \right)^2} \end{aligned}$$

نضع:

$$T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} = T \int_{\infty}^{x'} \left(-\frac{dx}{x} \right) \left(-\frac{k_B}{\hbar \omega_s(k)} \right) x^2 \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{1}{x'} \int_{\infty}^{x'} x dx \frac{\partial U}{\partial x} \text{ (المكاملة بالتجزئة)}$$

$$\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T'} = x \Rightarrow -\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T'^2} dT' = dx \Rightarrow \frac{1}{T'} = \frac{k_B x}{\hbar \omega_s(k)}; \frac{dT'}{T'^2} = -\frac{k_B dx}{\hbar \omega_s(k)}; \frac{dT'}{T'} = -\frac{dx}{x}$$

$$\frac{\partial}{\partial T'} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T'} = -\frac{k_B}{\hbar \omega_s(k)} x^2 \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\sum_{k,s} \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{k_B x}{\hbar \omega_s(k)} \left(-\frac{k_B dx}{\hbar \omega_s(k)} \right) \frac{(\hbar \omega_s(k))^2}{k_B} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = -k_B \sum_{k,s} \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{x e^x dx}{(e^x - 1)^2} = k_B \sum_{k,s} \int_{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}}^{\infty} \frac{x e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

$$\int_{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}}^{\infty} \frac{x e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} x dx \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{e^x - 1} = \left[x \cdot \frac{1}{e^x - 1} \right]_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{dx}{e^x - 1}$$

$$\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T} \cdot \frac{1}{e^x - 1} - \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{dx}{e^x - 1}; \frac{1}{e^x - 1} (\infty) = 0$$

$$T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} = \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} - k_B T \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{dx}{e^x - 1}$$

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left(U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) + \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} - \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} + k_B T \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{dx}{e^x - 1} \right)$$

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left(U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) + \sum_{k,s} k_B T \int_{\infty}^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} \frac{dx}{e^x - 1} \right)$$

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

$$\begin{aligned}
 P &= -\frac{\partial}{\partial V} \left(U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) \right) - \frac{\partial}{\partial V} \sum_{k,s} k_B T \int_{\infty}^{x'} \frac{dx}{e^x - 1} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial V} \sum_{k,s} k_B T \int_{\infty}^{x'} \frac{dx}{e^x - 1} = \sum_{k,s} k_B T \left(-\frac{\partial x'}{\partial V} \right) \frac{\partial}{\partial x'} \int_{\infty}^{x'} \frac{dx}{e^x - 1} = \sum_{k,s} k_B T \left(-\frac{\partial x'}{\partial V} \right) \frac{1}{e^{x'} - 1} \\
 &= \sum_{k,s} \left(-\frac{\partial \hbar \omega_s(k)}{\partial V} \right) \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1}
 \end{aligned}$$

ومنه تكتب علاقة الضغط كما يلي:

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left(U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{k,s} \hbar \omega_s(k) \right) + \sum_{k,s} \frac{\frac{\partial \hbar \omega_s(k)}{\partial V}}{e^{\frac{\hbar \omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \quad 4.8$$

الحد الأول في العلاقة الأخيرة يمثل الضغط الصفري و الحد الثاني يمثل الضغط الإضافي عند إرتفاع درجة الحرارة و الذي يتعلق بتغير تردد الفونونات مع الحجم (ضغط الفونون الواحد جداء توزيع الفونونات). أي أن الضغط يتعلق بدرجة الحرارة إلا إذا كانت الترددات تتغير مع الحجم . بالنسبة للبلورة التوافقية يمكن إثبات أن الترددات لا تتعلق بالحجم :

الترددات $\omega_s(k)$ تتعلق بالقيم الذاتية لمصفوفة المرونة التوافقية $D(R - R')$ و التي لن تتغير حتى لو تغير الحجم.

و بالتالي فالضغط لن يتعلق بدرجة الحرارة و ينتج عن ذلك أن معامل التمدد الحراري المعطى بالعلاقة التالية :

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V^{1/3}} \left(\frac{\partial V^{1/3}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad 4.9$$

$$V \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B$$

سيكون معدوم وهو غير صحيح إطلاقاً. B يسمى معامل الإنضغاط الحجمي.

إذن حتى يكون هناك معامل تمدد حراري غير معدوم يجب إضافة الحدود اللاتوافقية و التي تسمح لمعاملات المرونة أن تحتوي على حدود إضافية تتغير مع الحجم و منها تتعلق الترددات كذلك بالحجم. بالمقابل فإن القياس التجريبي لمعامل التمدد الحراري يسمح بتقدير تقريبا قيم التصحيحات اللاتوافقية المضافة.

للتبسيط ، يمكن بشكل تقريبي الإحتفاظ بعلاقة الطاقة الكامنة التوافقية الكوانتية و وإدخال تأثيرات الحدود اللاتوافقية الكلاسيكية بإعتبار أن الترددات $\omega_s(k)$ متعلقة بالحجم.

3.4 وسيط غرينايسن Gruneisen :

بإعتبار أن ترددات الفونونات متعلقة بالحجم في حالة الإتزان، نواصل دراسة معادلة الحالة 4.8 ، بتعويض هذه العلاقة في عبارة معامل التمدد الحراري نجد :

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{3B} \sum_{k,s} \left(- \frac{\partial \hbar \omega_s(k)}{\partial V} \right) \frac{\partial n_s(k)}{\partial T} \quad 4.10$$

من جهة أخرى نعلم أن العلاقة العامة للسعة الحرارية من الشكل :

$$C_v = \sum_{k,s} \frac{\hbar \omega_s(k)}{V} \frac{\partial n_s(k)}{\partial T} \quad 4.11$$

يمكن التعبير عن معامل التمدد الحراري بدلالة السعة الحرارية و وسيط يسمى **وسيط غرينايسن** ، γ :

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{3B} \quad 4.12$$

$$\gamma = \frac{\sum_{k,s} \gamma_{k,s} C_{vs}(k)}{\sum_{k,s} C_{vs}(k)} ; \gamma_{k,s} = - \frac{V}{\omega_s(k)} \frac{\partial \omega_s(k)}{\partial V} = - \frac{\partial (\ln \omega_s(k))}{\partial (\ln V)} ; C_{vs}(k) = \frac{\hbar \omega_s(k)}{V} \frac{\partial n_s(k)}{\partial T}$$

كل من γ و B تظهران تعلق ضعيف بدرجة الحرارة ، منه تغيرات معامل التمدد الحراري α مشابهة لتغيرات C_v مع درجة الحرارة.

$$\alpha \sim T^3, T \rightarrow 0; \alpha \sim cst, T \gg \theta_D \quad 4.13$$

4.4 الناقلية الحرارية للشبكة:

كما سبق و أن رأينا في الفصول السابقة ، تخزن الطاقة الحرارية في الأنماط الطبيعية لإهتزاز البلورة. و بما أن هذه الأنماط عبارة عن أمواج مرنة، فبإمكانها نقل الطاقة الحرارية عبر شبكة الأيونات و بالمفهوم الكوانتي عبر الفونونات.

نفرض تطبيق تدرج حراري ضعيف على طول الإتجاه x لبلور عازل. مثلما هي الحال في نموذج درود ، نفرض أن التصادمات تحافظ على التوازن الترموديناميكي المحلي. و نعتبر أن الفونونات الناشئة من التصادمات في الموضع x تساهم في كثافة الطاقة خارج التوازن بمقدار متناسب مع كثافة الطاقة في حالة التوازن . كل فونون في موضع معين يساهم في كثافة التيار الحراري وفق الإتجاه x بكمية مساوية لجداء مركبة سرعته وفق x مع مساهمته في كثافة الطاقة . تكتب علاقة التيار الحراري الناتج من الفونونات :

$$j = \frac{1}{3} v_{ph} \ell \frac{\partial u}{\partial T} \left(- \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad 4.14$$

ثابت التناسب بين التدرج الحراري و التيار الحراري يمثل الناقلية الحرارية κ :

$$\kappa = \frac{1}{3} v_{ph} \ell C_v = \frac{1}{3} C_v v_{ph}^2 \tau \quad 4.15$$

تمثل السرعة المتوسطة للفونونات و هي عادة ما تعتبر ثابتة و قد تأخذ على أنها سرعة الصوت حسب تقريب ديبياي. ℓ المسار الحر الوسطي و C_v السعة الحرارية، τ زمن التصادم. بالنسبة للفونونات فالسبب الرئيسي للتصادمات هي الحدود اللاتوافقية و العيوب الشبكية. في البلورة التوافقية المثالية لا تعاني الفونونات من أي تصادم لذلك الناقلية الحرارية ستكون لا نهائية و كذا المسار الحر الوسطي.

نبدأ أولاً بتحديد بشكل نوعي فقط تعلق زمن التصادم بدرجة الحرارة. ومن ثم نحدد تغيرات الناقلية

(أ) علاقة زمن التصادم بدرجة الحرارة:

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية

في الدرجات الحرارية العالية $\theta_D \gg T$ ، العدد الكلي للفونونات الموجودة في البلور متناسب مع درجة الحرارة ، لأن دالة التوزيع للفونونات تتبسط إلى:

$$\langle n_{sk} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s(k)}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_s(k)} \quad (\text{النسبة بين الطاقة الحرارية الكلية و طاقة فونون واحد}) \quad 4.16$$

كلما زاد عدد الفونونات ، كثرت التصادمات (المصدر الأساسي للتصادمات يعود للحدود اللاتوافقية ذات الرتبة التكعيبية و الرباعية) فيما بينها و بالتالي يقل زمن التصادم، إذن هناك تقريبا تناسبا عكسيا بين زمن التصادم و عدد الفونونات و منه:

$$\tau \propto \frac{1}{T} \quad 4.17$$

بالنسبة للدرجات الحرارية المنخفضة $T \ll \theta_D$ ، الفونونات المميزة بـ $k \ll k_D, \omega \ll \omega_D$ تشكل الأغلبية. بالمقابل الفونونات المميزة بـ $\omega \sim \omega_D$ هي المسؤولة عن التصادمات التي تسمح بإسترخاء البلور. في هذه الحالة تؤول دالة التوزيع لهذه الفونونات هي:

$$\langle n_{sk} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}} - 1} \approx e^{-\frac{\theta_D}{T}} \quad 4.18$$

و من أجل هذه الفونونات ، يكون زمن التصادم من الشكل:

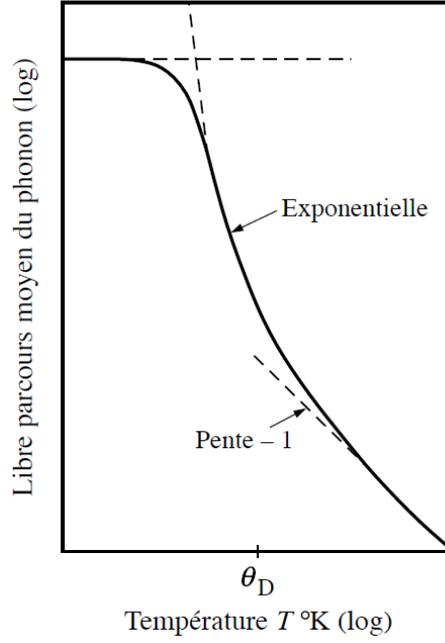
$$\tau \propto e^{\frac{T_0}{T}} \quad 4.19$$

حيث T_0 درجة حرارة من نفس رتبة درجة حرارة ديبياي.

في الدرجات الحرارية المنخفضة جدا ، بأخذ زمن التصادم أكبر قيمة له و يكون ثابتا متعلقا فقط بتركيز العيوب.

بما أننا إعتبرنا أن القيمة المتوسطة لسرعة الفونونات ثابتة (لا تتعلق بدرجة الحرارة) ، فإن المسار الحر الوسطي للفونونات سوف يتغير مثل زمن التصادم ، وعليه تكون تغيرات المسار الحر الوسطي كما هو موضح بالشكل 4.1 .

الفصل الثاني: الفونون 2 والتأثيرات اللاتوافقية



الشكل 1.4 : تغيرات المسار الحر الوسطي للفونونات مع درجة الحرارة

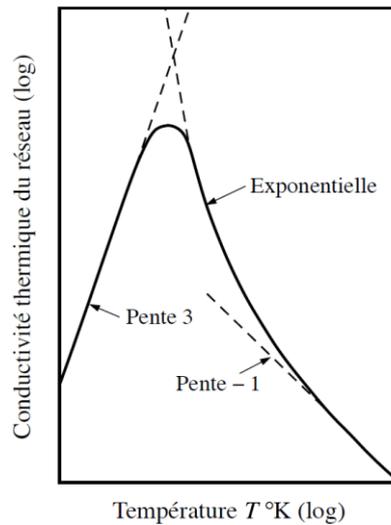
(ب) تغيرات الناقلية الحرارية مع درجة الحرارة:

بما أن لدينا الآن معلومات عن تغيرات كل من زمن التصادم و السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة يمكن إستنتاج تغيرات الناقلية الحرارية:

$$C_v \propto T^3, \tau \sim cst \Rightarrow \kappa \propto T^3, T \sim 0$$

$$C_v \sim cst, \tau \propto T^{-1} \Rightarrow \kappa \propto T^{-1}, T \gg \theta_D$$

في الدرجات المنخفضة جدا الناقلية الحرارية متزايدة، أما العالية فهي متناقصة، معنى هذا أن هذين المجالين الحديين تمر بقيمة عظمى كما هو موضح بالشكل 2.4 .



الشكل 2.4 تغيرات الناقلية الحرارية للجسم الصلب العازل مع درجة الحرارة.

تمارين الفصل الثاني :

التمرين 1:

سلسلة خطية من ذرات متماثلة كتلتها m و عددها N الفاصلة الذرية a . نطبق تقريب ديبي حيث تأخذ علاقة التبدد الشكل $\omega = v_s k$. تمثل سرعة الصوت.

1. حدد قيمة نصف قطر ديبي k_D , ω_D و درجة حرارة ديبي θ_D

2. حدد عبارة كثافة حالات الفونونات $g(\omega)$.

3. حدد عبارة الطاقة الداخلية الكلية بإهمال الطاقة الصفرية من أجل الدرجات الحرارية العالية و الواطئة.

4. إستنتج السعة الحرارية في الدرجات العالية و الواطئة.

ت.ع: $v_s = 3000 \text{ m/s}$, $a = 3 \text{ \AA}$, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J/s}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$,

نعطي $e^x \approx 1 + x, x \ll 1$, $\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}$.

التمرين 2:

شبكة مربعة ثابتها $a = 3 \text{ \AA}$ مكونة من ذرات متماثلة عددها N^2 . ندرس الفرع المستعرض.

1. بإعتبار تقريب ديبي ($\omega = v_s k$) استنتج قيمة k_D , ω_D , و درجة حرارة ديبي θ_D .

2. حدد عبارة كثافة الحالات للفونونات $g(\omega)$.

5. حدد عبارة الطاقة الداخلية الكلية بإهمال الطاقة الصفرية من أجل الدرجات الحرارية العالية و الواطئة.

6. إستنتج السعة الحرارية في الدرجات العالية و الواطئة.

ت.ع: $v_s = 3000 \text{ m/s}$, $a = 3 \text{ \AA}$, $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J/s}$, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$,

نعطي $e^x \approx 1 + x, x \ll 1$, $\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2.4$.

التمرين 3:

شبكة مكعبة ثابتها $a = 3 \text{ \AA}$ مكونة من ذرات متماثلة عددها N^3 . ندرس الفرع الطولي و الفرعين المستعرضين.

1. حدد التردد الأعظمي للموجات الطولية ω_l و التردد الأعظمي للموجات المستعرضة ω_T

2. بإعتبار البلورة متماثلة المناحي و أن $\omega = v_l k$ بالنسبة للفرع الطولي و $\omega = v_T k$ للفرعين المستعرضين . حدد عبارة كثافة

الحالات للفونونات $g_l(\omega)$ للفرع الطولي و $g_T(\omega)$ للفرعين المستعرضين .

3. حدد عبارة الطاقة الداخلية الكلية بإهمال الطاقة الصفرية من أجل الدرجات الحرارية العالية و الواطئة للفرع الطولي و الفرعين

المستعرضين .

4. إستنتج السعة الحرارية في الدرجات العالية و الواطئة للفرع الطولي و الفرعين المستعرضين . نعطي $\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$.