الفصل الأول: التركيب البلوري

مقدمة:

ليس كل مادة صلبة نراها يعني اننا يجب ان ندرسها في مادة فيزياء الحالة الصلبة. ان علم فيزياء الحالة الصلبة الحديث يهتم بدراسة صنف خاص من المواد الصلبة هي المواد البلورية (Crystalline Solid) و الجزء الأكبر من مادتنا سيتناول المواد الصلبة البلورية، كذلك سنتعرف في هذا الفصل على بعض التعريفات الأساسية المهمة المتعلقة بعلم البلورات (Crystallography) مثال على ذلك ان الزجاج والخشب والورق هي مواد صلبة ولكن دراستها تقع خارج نطاق مادتنا.

يمكن تصنيف المواد الصلبة بصورة عامة حسب التصنيفات التالية:

التصنيف الاول: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب نوع الشبيكة:

١-البلورات ذات الشبيكة البرافيزية Bravais Lattice.

٢-البلورات ذات الشبيكة الغير البرافيزية Non-Bravaise Lattice.

التصنيف الثاني: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب قابلية التوصيل الكهربائي:

١-المعادن Metals.

٢-اشباه الموصلات (شبه المعدن) Semioconductors.

٣-العوازل Insulator.

٤-انصاف المعادن Half-Metals.

التصنيف الثالث: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب قابلية الخواص المغناطيسية:

١-المواد الدايامغناطيسية Diamagnetic Materials.

٢-المواد البارامغناطيسية Paramagnetic Materials.

٣-المواد الفيرومغناطيسية Ferromagnetic Materials.

٤-المواد ضديد الفيرومغناطيسية Anti-Ferromagnetic Materials.

٥-المواد الفيريمغناطيسية Ferrimagnetic Materials.

التصنيف الرابع: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب طاقة الترابط بين ذراتها وجزيئاتها:

١-البلورات الايونية.

٢-البلورات التساهمية.

٣-البلورات الجزيئية.

٤–البلورات المعدنية.

لنبدأ بتوضيح الترابط البلوري Crystal Binding وانواعه. ونعّرف **طاقة الترابط** كما يلي:

هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى مجموعة من الذرات الحرة(أو مجموعة من الجزيئات الحرة إذا كان التركيب البلوري جزيئي).

تتشكل البلورة المستقرة بالاعتماد على عدة شروط أهمها وجود قوى تجاذب بين الذرات تكافئ قوى التنافر. والشكل المجاور يبين الحالات الممكنة للتأثير المتبادل ين ذرتين يمكنها الحركة على المحور r،

فان الطاقة الكامنة U (potential energy) للمجموعة تساوي الشغل المبذول بفعل قوة كولوم F بين الذرتين. وبالتعبير الرياضي تكون:

$$dU = -F\,dr \qquad or \qquad F = -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{dr}}$$

تكمن أهمية العلاقة أعلاه في إعطاء تصور مبدئي للوضع بين الذرتين وذلك:

عندما تكون $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{dr}} > 0$ (أي كمية موجبة) فان F تكون سالبة، أي هناك تجاذب بين الذرتين.

عندما تكون $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{dr}} < 0$ (أي كمية سالبة) فان F تكون موجبة، أي هناك تنافر بين الذرتين.

عندما تكون $\frac{dU}{dr} = 0$ فان F=0 ،وهذا يحصل عندما $r = r_o$ وهذه الحالة تسمى حالة الاستقرار لان طاقة الجهد تكون في حالة النهاية الصغرى.

ولدراسة قوى الربط بين الذرات لتشكيل البلورات سنعتمد على هذا المبدأ. فعند اقتراب الذرات بعضها من بعض لتتحد وتكون جزيئا فإنها تقع تحت تأثير قوى جديدة تختلف عن القوى الموجودة في حالة الذرة المنفردة . تؤدى قوى الجذب إلى تقارب الذرات من بعضها إلى الحد الذى تنشأ معه قوى تنافر بين الإلكترونات، وعند الاتزان تستقر الذرات على مسافة ثابتة في وضع مستقر. وبالتالي تصبح الطاقة الكامنة أقل ما يمكن ويمثل هذا الوضع حالة الاستقرار وتتكون الرابطة بين الذرتين. وعند التأثير على الرابطة بمؤثر خارجي يجعل المسافة بين الذرات أكبر من r_o فإن قوى الجذب تكون مسيطرة وتعمل على إبقاء الذرتين في حالة ترابط. ولتوضيح هذا المفهوم نعتبر طاقة الجهد لذرتين متجاورتين بينهما مسافة r تعطى بالعلاقة:

$$U(r) = \frac{\beta}{r^m} - \frac{\alpha}{r^n}$$

يمثل الحد الأول قوى التنافر والحد الثاني يمثل قوى التجاذب ، حيث الرموز في البسط و المقام هي معاملات موجبة يجب تعيينها. و لايجاد قيم الثوابت نستفيد من حقيقة انه ، عندما $r = r_o$ فان:

$$\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_o} = 0 \qquad \text{و} \qquad \left.\frac{d^2U}{dr^2}\right|_{r=r_o} = k$$

حيث k ثابت القوة للاصرة (تشبيهاً لها بالمتذبذب التوافقي) و m,n تحدّد حسب نوع الاصرة.

انواع الروابط Types of Bonds:

تتعدد أنواع الروابط بين ذرات العناصر المختلفة طبقا لأنواع الذرات وظروف الارتباط. وتؤدى الروابط إلى تراص بلايين الذرات بشكل متقارب وتكون الجسم في الحالة الصلبة. يوجد العديد من أنواع الروابط في الجسم الصلب مثل:

١. الروابط الأيونية(Ionic bond).
٢. الروابط التساهمية(Covalent bond).
٣. الروابط المعدنية(Metallic bond) .

٤. رابطة فاندر فالس(Vander walls bond) او الرابطة الجزيئية.

٥. الرابطة الهيدروجينية.

الرابطة الأيونية IONIC BOND

تتكون الرابطة الأيونية غالبا بين الفلزات و اللافلزات وتعد هذه الرابطة من أقوى الروابط الموجودة في الحالة الصلبة. تتميز ذرات الفلزات بكبر حجمها وصغر جهد تأينها (جهد التأين Ionization Energy هو مقدار الطاقة اللازمة لجعل الذرة المنفردة تفقد إلكتروناً واحداً) وبالتالي سهولة فقد الذرة إلكترونا والتحول إلى أيون موجب (كاتيون). على النقيض ،تتميز ذرات اللافلزات بصغر حجمها وكبر جهد تأينها وكبر ميلها الإلكتروني (الميل الالكتروني Affinity Energy هو مقدار الطاقة المنطلقة عندما تكتسب الذرة المنفردة إلكتروناً واحداً) وبالتالي سهولة اكتساب الذرة إلكترون واحد والتحول إلى أيون سالب (أنيون). مع العلم ان الأيونات السابقة الذكر تكون أكثر استقراراً من الذرات وذلك لأن تركيب الذرات يتحول إلى تركيب يشبه تركيب ذرات الغاز الخامل.

بعض خصائص الرابطة الأيونية:

١. الرابطة الأيونية هي رابطة تنشأ نتيجة انتقال إلكتروني من ذرة إلى أخرى.
٢. تحدث هذه الرابطة في مركبات المواد الصلبة وليست بين ذرات العنصر الواحد (بين ذرات مختلفة بالنوع).
٣. الرابطة الأيونية هي رابطة قوية ولذلك تتمتع المركبات ذات الاصرة الايونية بنقطة انصهار عالية ومعامل صلابة كبير.
٤. وحيث أن الالكترونات في الرابطة الأيونية تحتاج كمية طاقة كبيرة جدا لكي تتحرر، فإن المركبات تكون عازلة للكهرباء (ماعدا بالقرب من نقطة الانصهار) وتكون شفافة للأشعة فوق البنفسجية (UV).

الرابطة التساهمية COVALENT BOND

تنشأ الرابطة التساهمية بين الذرات عندما تساهم كل ذرة، بالتساوى، بإلكترونات تكافؤ مع بعضها البعض، حيث تكتمل الاغلفة الخارجية وتصل كل من الذرتين إلى حالة أكثر استقراراً. تحدث هذه الرابطة

بين الذرات **المتشابهه** (كما فى حالة جزيئات الغازات او جزيئات العنصر الصلب)، **كما وتحدث** بين **الذرات المختلفة** (كما فى حالة المركبات التساهمية).

يتحدد عدد الذرات التى ترتبط معا لتكوين رابطة تساهمية طبقا لنظرية الثمانيات (Octa rule) التى وضعها كوسل ولويس عام 1916. تنص هذه النظرية على أنه بخلاف (الهيدروجين والليثيوم والبريليوم) تميل ذرات جميع العناصر إلى الوصول إلى التركيب الثمانى (أى يكون فى المدار الأخير 8 إلكترونات). وبناء على ذلك فإن عدد الذرات التى تكون رابطة تساهمية يساوي (8−N)، حيث N هو عدد الإلكترونات فى المدار الاخير.

وكمثال لتكّون الروابط التساهمية سنعرض تكّون بلورة السيليكون النقى، حيث أن ذرة السيليكون ($_{14}Si^{28}$) لها التركيب الالكترونى $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \mathbf{3s^2\ 3p^2}$ وان $3s^2\ 3p^2$ يمثل المدار الخارجي وبالتالي يحتوى على أربعة إلكترونات. فعند اقتراب ذرتا سيليكون من بعضهما تنشأ بينهما رابطة تساهمية وذلك نتيجة تكون ترابط هجينى من النوع **sp** و الذي يجعل الذرتين فى أقل طاقة كامنة وتشغِل الالكترونات الثمانية هذه الحالات الجديدة.

ويمكن استخدام نظرية الثمانيات لمعرفة عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة السيليكون. وطبقا لهذه النظرية فإن عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة السيليكون هو (4 =4−8)، وبذلك، تتشارك كل ذرة سيليكون مع أربع ذرات أخرى فى الجوار بإلكترون واحد من الالكترونات الأربعة في مستوى التكافؤ، كما يوضح الشكل.

ب−تشارك إلكترونات التكافؤ مع الذرات المجاورة وتكون روابط تساهمية

أ− ذرة $_{14}Si^{28}$

تؤدى هذه المشاركة إلى وجود 8 إلكترونات تكافؤ في المدار الخارجي لكل ذرة سليكون مما يخلق حالة ثبات كيميائي في البلورة نتيجة تكون أربعة روابط تساهمية وهذه الروابط تجعل ذرات السيليكون متماسكة بعضها مع بعض داخل البلورة.

بعض خصائص الرابطة التساهمية:

١-تتكون الرابطة التساهمية عن طريق تداخل أحد المدارات الخارجية (الذى به إلكترون واحد مفرد) لأحدى الذرتين مع أحد المدارات الخارجية في الذرة الأخرى والذي به إلكترون واحد أيضا ويشار إلى هذه العملية بالتهجين

٢-يتحدد عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة اخرى طبقا لقاعدة الثمانيات.

٣-توصف الرابطة التساهمية بأنها نقية إذا ما كانت الذرتين المرتبطتين متماثلتين تماما كما في حالة بلورة السليكون والكلور والعكس صحيح.

٤-لا تعتمد طاقة الجهد للنظام الذي يتكون من روابط تساهمية على المسافة بين الذرات فقط ولكن على الزوايا المتكونة بين الروابط.

٥-تتميز المواد الصلبة التي تتكون عن طريق الروابط التساهمية بأنها تتخذ أشكالاً بلورية مختلفة عن المادة نفسها، مثل أشباه الموصلات وتعتمد خصائص المادة إلى حد كبير على الشكل البلوري الذي انتهت إليه المادة بعد ارتباطها بهذه الطريقة.

فعلى سبيل المثال، رغم أن التركيب الكيميائي لكل من الماس والجرافيت هو نفسه (كل منهما عبارة عن كربون) إلا أنه يوجد تباين كبير في خصائصهما نظراً لاختلاف الشكل البلوري لكل منهما، حيث تكون الشبيكة البلورية للماس ثلاثية الأبعاد بينما يكون الجرافيت على شكل صفائح سداسية متوازية توجد بينها قوى ربط ضعيفة.

الرابطة المعدنية (الفلزية) METALLIC BOND

عند تجمع ذرات الفلز معا في شبيكة بلورية تنشأ بين الذرات رابطة من نوع جديد (تسمى الرابطة الفلزية) تجعل هذه الرابطة أيونات الفلز الموجبة تترتب على شكل شبيكة بلورية وتجعل إلكترونات مستوى

الطاقة الخارجي تتجمع معا مكونة سحابة إلكترونية حرة الحركة تغمر كل تجمع أيونات الفلز الموجبة. وبذلك يمكن تخيل المعدن كما لو كان مكون من أيونات موجبة (مرتبة الشكل) تسبح في بحر من الإلكترونات السالبة، أي أن **الرابطة الفلزية تنتج من السحابة المتكونة من** إلكترونات التكافؤ الحرة في الفلز وايونات الفلز الموجبة وتؤدى هذه الرابطة إلى تقليل قوى التنافر بين الأيونات الموجبة في الشبيكة البلورية.

ان جودة كل من التوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري في الفلزات تُعزى إلى السحابة الإلكترونية المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة. تعتمد قوة الرابطة الفلزية على عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز، حيث تزداد قوة الربط كلما زاد عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز وبالتالي تصبح البلورة أكثر صلابة وأعلى في درجة الانصهار وفى التوصيل الكهربائي والحراري.

الرابطة الجزيئية MOLECULAR BOND

تتكون هذه الرابطة في كثير من المواد التي لا تحتوى على أي من الروابط السابقة، كما هو الحال في الغازات الخاملة. في هذه الغازات نجد أن المدار الأخير يكون ممتلأً ويكون التجاذب بينها ضئيلا جدا في درجات الحرارة والضغط العادي. لا يمكن تكثيف هذه الغازات إلا عند درجات حرارة منخفضة.

وقد أعزى بعض العلماء ذلك إلى وجود قوى ضعيفة جداً بين الذرات أو الجزيئات وتسمى قوى فان درفالز (Van Der Waal).

فقد افترض العالم فان درفال أن الذرات أو الجزيئات تكّون ما يسمى بثنائي القطب الكهربي. تنشأ قوى جاذبة بين الذرات نتيجة التجاذب الكهروستاتيكي **بين نواة ذرة ما وإلكترونات ذرة أخرى، كما توجد** قوى تنافر **بين نواة ذرة ما ونواة الذرة الأخرى.** تكون محصلة هذه القوى السابقة قوى جاذبة ضعيفة ولكنها فعالة على المدى القصير بين الذرات وتؤدى إلى ترابط ضعيف وتكوين ثنائي قطب ولذلك تكون الرابطة طويلة. من أمثلة المواد التي تتضمن هذه الروابط: الجرافيت وبلورات الغازات الخاملة، كما تتواجد هذه الروابط بين أسطح

طبقات مادة المايكا. تتميز المركبات التي تتضمن هذه الروابط بمعامل تمدد كبير. ويكون التوصيل الكهربي في المركبات الجزيئية ضعيفاً جداً ويمكن اعتبارها مواد عازلة (ما عدا بعض الاستثناءات).

تنشأ الرابطة من التجاذب بين ثنائيات القطب الكهربى

الرابطة الهيدروجينية HYDROGEN BOND

تنشأ هذه الرابطة **عند إتحاد ذرتين مختلفتين في الشحنة الكهربائية** وتكوين رابطة تساهمية. والمثال الجيد لهذه الرابطة هو عندما تتحد ذرتي الهيدروجين مع ذرة الأوكسجين لتكوين جزيئة الماء. ونظراً للاختلاف الكبير في الشحنة الكهربائية وكذلك اختلاف فى الحجم بين الذرتين المتصلين برابطة تساهمية فإن الإلكترونات المساهمة في الرابطة تقضى وقتا أكبر نسبيا حول نواة الذرة الأكثر سالبيه كهربائية (الأوكسجين في هذه الحالة)، حيث تظهر على هذه الذرة شحنة سالبة جزئيا وتظهر على الذرة الأخرى شحنة موجبة جزئيا (الهيدروجين). ونتيجة لظهور هذه الشحنات ينشأ تجاذب بين ذرات الأوكسجين و ذرات الهيدروجين وتتكون الرابطة، وفي هذه الرابطة تقوم ذرات الهيدروجين بعمل قنطرة مع ذرة الأوكسجين ولذلك تسمى هذه الرابطة، بالرابطة الهيدروجينية. ويمكن القول أن الرابطة الهيدروجينية هي رابطة ثانوية تتكون بين ثنائيات القطب الكهربي لجزيئات الماء المتجاورة.

التركيب البلوري Crystal Structure

تتألف المواد الصلبة من وحدات اساسية محددة هي الذرات او المجموعات الذرية تتوزع في التركيب البنائي للمواد غير المتبلورة بشكل عشوائي، بينما تكون الذرات او المجموعات الذرية في المواد المتبلورة موزعة بشكل منتظم. و يشار الى كل مجموعة من الذرات المرتبة في المواد المتبلورة بـ (البلورة Crystal) والتي يمكن ان تتواجد بشكل منفصل. حيث تتميز البلورات بامتلاكها شكل هندسي منتظم واسطح متشابهة و

متوازية و ملساء. يوجد العديد من انواع التراكيب البلورية التي يعتمد كل منها على هندسة الترتيب وانتظام الذرات في البلورة ككل.

الحالة المتبلورة (الحالة البلورية) Crystalline State

هي مصطلح يعبر عن ترتيب هندسي ودوري للذرات في الفضاء الثلاثي الابعاد على المدى الطويل (البلورة المثالية) وتتميز التشكيلات البلورية باستقرارها غالبا وامتلاكها لكثافة طاقة اصغرية وهذا التميز يحقق الخصائص التالية:

١- المحافظة على الاعتدال الكهربائي في المواد الصلبة البلورية.

٢- جميع الروابط بين الذرات محددة وخصوصا التساهمية.

٣- شدة التدافع الناجمة عن (ايون-ايون) اصغر مايكون.

٤- تجتمع الذرات معا لتحتل حجما اصغرياً بشكل بنى بلورية تدعى الشبكات الفضائية (الفراغية).

س/ هل يمكن الحصول على بلورة تامة perfect crystal او حالة بلورية مثالية ؟

تحتفظ البلورة التامة بصفة الدورية الى اللانهاية وبالإبعاد الثلاثة. وعمليا لا يمكن الحصول على حالة بلورية مثالية لان سطح البلورة يشكل عيبا للبلورة، للاسباب التالية:

١-ان سطح البلورة يشكل عيبا من عيوب البلورة وذلك لان الدورية التي تمتلكها سوف تضطرب على السطح فالذرات القريبة من السطح تكون في محيط يختلف عن محيط الذرات الواقعة في عمق البلورة ونتيجة لذلك تسلك سلوكا مختلفا عن العمق.

٢-الحركة الاهتزازية للذرات حول موضع استقرارها قد تؤثر على التنظيم الدوري للبلورة بدرجة كبيرة او صغيرة اعتمادا على درجة الحرارة.

٣-بالرغم من التقنيات المتقدمة لأنماء البلورات لا تزال هناك بعض الشوائب والتشوه في البلورات التامة والتي لا يمكن التخلص منها حتى في احسن عمليات الانماء البلوري وهي تؤثر على دورية الشبيكة.

واعتماداً على أساس حالة التبلور يمكن تصنيف المادة الصلبة الى:

١-غير المتبلورة (عشوائية التوزيع).

٢-متبلورة : ترتيب دوري منتظم لمدى طويل(انتظام غير محدود).

٣-متعددة التبلور(انتظام محدود) ترتيب منتظم لمدى قصير ثم يعود الى العشوائية.

بشكل عام، تختلف المواد غير المتبلورة عن المواد المتبلورة بكيفية انتظام الذرات في المادة حيث يغيب الانتظام في النوع الاول (اي تتوزع الذرات بشكل عشوائي)، بينما يوجد هذا الانتظام في النوع الثاني من المواد الصلبة. بالرغم من ان هذا المفهوم صحيح الى حد كبير الا انه يوجد في بعض المواد غير المتبلورة مزيج من العشوائية والانتظام للذرات.

يوجد نوعان من الانتظام هما الانتظام المحدود (قصير المدى) والانتظام الممتد (طويل المدى)، ففي الانتظام المحدود تكون الذرات او المجموعات الذرية مرتبة ومتكررة على المدى القصير لكنها تفقد هذا الترتيب والانتظام في المدى الطويل فعندها تسمى المادة بـ المادة الصلبة غير المتبلورة non-crystalline (امورفية amorphous) ويسمى التركيب البنائي لهذه المواد تركيبا ذا انتظاما قصير المدى.

بينما اذا اظهر التركيب البنائي لمادة صلبة انتظاما الى مدى طويل فيقال ان هذا التركيب ذا انتظاما ممتداً و تسمى المادة بـ المتبلورة او البلورية crystalline والذي يؤدي الى تكوين البلورات (كما في الاشكال a,b,c).

يوجد الكثير من المواد الصلبة التي يمكن ان تتواجد بالحالتين البلورية والامورفية وذلك اعتماداً على ظروف التحضير، وخير مثال على ذلك هي مادة رمل الصحراء، حيث منه يمكن الحصول على اكثر من شكل للمادة الصلبة مثل الزجاج (الشكل ب اعلاه مادة غير متبلورة) او الكوارتز/الماس (الشكل أ مادة متبلورة).

مما سبق، يمكن تعريف الانتظام المحدود للمجموعات الذرية بأنه انتظاماً مستمراً في المدى المكاني القصير ويغيب في المدى المكاني البعيد. يتواجد هذا النوع من الانتظام في المواد غير المتبلورة (الامورفية).

اما الانتظام الممتد فهو الترتيب الذي يتكرر على المدى الطويل ليشمل كل التركيب البنائي للمادة مكوناً الشبيكة البلورية، اي ان هذا الانتظام يتواجد فقط في المواد المتبلورة.

لذلك، يقال ان المادة الصلبة متبلورة عندما تكون ذراتها او مجموعاتها الذرية مرتبة بالشكل الذي يجعل اماكنها تتكرر بانتظام في نموذج ثلاثي الابعاد طويل المدى (هذا النموذج يسمى بـ **الشبيكة**) بحيث تكون متواجدة فيه كل ذرة او جزيئ او مجموعة ذرية في نقطة محددة وعلى بعد واتجاه محددين من جميع الذرات او المجاميع الذرية الاخرى. كما في الشكل التالي:

تمثيل ثنائي البعد لتركيب صلب متبلور وفيه تظهر جميع الذرات مرتبة بشكل دوري.

البناء البلوري لشبكة مكعبة:

يتضح من الشكل اعلاه، المسافة بين اي ذرتين متجاورتين على امتداد المحور X (مثلاً الذرتين A و B) هي a. والمسافة بين اي ذرتين متجاورتين على امتداد المحور Y (مثلاً الذرتين B و C) هي b، وليس بالضرورة ان تكون المحاور متعامدة. تحافظ البلورة التامة على هذا الانتظام (التكرار) على طول المحورين X و Y ضمن المدى من $-\infty$ الى $+\infty$، اي ان الذرات تكون متكافئة ويمكن مشاهدة البلورة عند النظر اليها من اي موقع من هذه المواقع الذرية.

<u>البلورة Crystal:</u> هي جسم صلب ذو شكل هندسي محدد ويتكون من تجمع عدد لانهائي من الوحدات المتماثلة (الذرات) التي تتكرر بشكل دوري ومنتظم في جميع الاتجاهات.

<u>القاعدة Base او الاساس Basis :</u> هي عبارة عن ذرة او مجموعة ذرية تلتصق مع نقاط الشبيكة البلورية وتمثل البناء البلوري الحقيقي. وللأساس دوراً مهماً في البناء البلوري بحيث يجب ان يكون متماثلا في البنية والاتجاه والترتيب.

الشبيكة البلورية Crystal Lattice : هي نوع من التمثيل الرياضي لنمط ترتيب الوحدة البنائية الاساسية للمادة البلورية. وهذا التمثيل يكون بعدد لانهائي من النقاط الهندسية المرتبة ترتيباً شبكياً متوازياً و يتميز بالتماثل والتكرار المنتظم (الصفة الدورية) في الفراغ.

ثابت الشبيكة: هو المسافة بين ذرتين متجاورتين في الشبيكة.

التركيب البلوري Crystal Structure: يتكون التركيب البلوري من خلال اضافة الوحدة البنائية الاساسية (الاساس او القاعدة) الى كل نقطة من نقاط الشبيكة، **التركيب البلوري = الشبيكة الفراغية + الاساس**

من الشكل المجاور نميز نوعين من الشبيكات البلورية.

الشبيكة البرافيزية Bravais Lattice وهي التي تكون فيها جميع الذرات في البلورة من نفس النوع.

الشبيكة غير البرافيزية وهي عبارة عن مزيج من شبكتين برافيزيتين (او اكثر) متداخلتين مع بعضهم.

الان لو اعدنا رسم مخطط الشبيكة المرسوم في الصفحة رقم١٢ ولكن مع اضافة نقاط اخرى هي $\acute{A}$ و $\acute{B}$ و $\acute{C}$. نجد ان النقاط A و B و C متكافئة فيما بينها و تكّون شبيكة برافيزية واحدة. وبالمثل فان النقاط $\acute{A}$ و $\acute{B}$ و $\acute{C}$ متكافئة ايضا و تكّون فيما بينها شبيكة برافيزية اخرى. لكن النقطتين A و $\acute{A}$ غير متكافئتين سواء كانتا من نفس النوع (مثلا ذرتين من الهيدروجين H) او عبارة عن ذرات مختلفة (مثلا ذرة هيدروجين H و ذرة كلور Cl).

شبيكة برافية ثنائية البعد

شبيكة غير برافية ثنائية البعد.

التناظر الانتقالي في البلورة Translation symmetry

هو تعبير اخر عن صفة الدورية في البلورة وهذا التناظر يعني : انه اذا تحركت نقطة ما بواسطة أي متجه يربط بين نقطتين، تبدو النقطة وكأنها لم تتحرك أي ان ما يجاورها لم يتغير.

متجهات الانتقال الاساسية Fundamental Translation Vectors:

تجري الانتقالات الخطية من نقطة الى نقطة اخرى ضمن الشبيكة ذاتها وفقاً لمتجه الانتقال $\vec{T}$ الذي يصل الى نقطة مكافئة للنقطة الاولى. لاحظ الشكل التالي:

التناظر الانتقالي في الشبيكة ذات البعدين

النقطة المعبر عنها بالمتجه r هي نفسها النقطة المعبر عنها بالمتجه r_1 من خلال متجه الانتقال T (اي ان النقطة انتقلت من الموقع r الى الموقع r_1) بحيث يمكن كتابة:

$$\vec{r_1} = \vec{r} + \vec{T} \quad , \quad where \qquad \vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

n_1 و n_2 و n_3 اعداد صحيحة تحقق شرط الانتقال.

a و b و c هي متجهات الاساس في البلورة (a باتجاه المحور X و b باتجاه المحور Y و c باتجاه المحور Z) وبينهما الزوايا α, β, γ وكما موضح في الشكل التالي:

هناك نوعان من المتجهات:

المتجه الاساسي البدائي Primitive Fundamental Vector: هو الذي يصل بين ذرتين متجاورتين.

المتجه الاساسي غير البدائي Non-primitive Fundamental Vector: هو الذي يصل بين ذرتين غير متجاورتين.

لناخذ شبيكة بلورية في بعدين وان النقاط A و B و C و D تشكل رؤوس متوازي الاضلاع $ABCD$ الذي يكرر انتقاله من خلال المتجهين a و b مما يؤدي الى تكوين النموذج الكلي للشبيكة البلورية وبذلك يطلق عليه اسم **وحدة الخلية**.

المتجه الانتقالي هنا هو $\vec{T} = 5\vec{a} + \vec{b}$ والذي يربط اي نقطة شبيكة في خلية الوحدة *ABCD* مع النقطة الشبيكية المكافئة لها في خلية اخرى $\acute{A}\acute{B}\acute{C}\acute{D}$.

<u>وحدة الخلية Unit Cell:</u> تسمى مساحة متوازي الاضلاع (الجزء المضلل في الشكل اعلاه) الذي له جوانب عبارة عن متجهات الاساس a و b (او الشكل المجسم في الابعاد الثلاثة a,b,c كما في الشكل المكعب اعلاه) بـ وحدة الخلية او وحدة البناء البلوري. وهي اصغر شكل هندسي يمكن بتكراره الحصول على الشبيكة البلورية. و حجم وحدة الخلية بدلالة المتجهات الأساسية (بثلاثة ابعاد) هو:

$$V = \left|(\vec{a} \times \vec{b}).\vec{c}\right| = \left|(\vec{b} \times \vec{c}).\vec{a}\right| = \left|(\vec{c} \times \vec{a}).\vec{b}\right|$$

واذا كانت الشبيكة مستوية فان وحدة الخلية تكون ببعدين و تتمثل بسطح مساحته: $S = \left|\vec{a} \times \vec{b}\right|$

يمكن اختيار اتجاهات واطوال المحاور بحيث تتفق مع اتجاهات واطوال الخلية (*a,b,c*) وعندها تسمى (*a,b,c*) بالمحاور البلورية و تسمى الزوايا α, β, γ بين هذه المحاور بالزوايا بين الوجوه/الاوجه. الزاوية α محصورة بين المحورين *b,c* (المستوي *YZ*) و الزاوية β محصورة بين المحورين *a,c* (المستوي *XZ*) و الزاوية γ محصورة بين المحورين *a,b* (المستوي *XY*). وتسمى زوايا الاوجه α, β, γ بمعاملات الشبيكة لوحدة الخلية حيث من خلالها يمكن معرفة الشكل الهندسي للخلية وحساب حجمها و سطحها.

<u>الخلية البدائية *Primitive Cell*:</u> هي الخلية التي تحتوي على ثمان ذرات في أركانها. وبما ان في الخلية البدائية كل ذرة مشتركة بين ثمان خلايا(في ثلاث ابعاد) لذا فكل ذرة سوف تعطي حصتها(والتي تساوي $\frac{1}{8}$) لكل خلية. وبذلك تحتوي الخلية البدائية على نقطة شبيكية واحدة $\left(8_{atoms\ in\ corners} \times \frac{1}{8} = 1\right)$.

الخلية غير البدائية Non−Primitive Cells:

تحتوي مثلا ذرة في مركز الخلية او في متوسط سطوحها إضافة الى ذرات أركانها وهكذا فان هناك اكثر من نقطة شبيكية واحدة في خلية الوحدة للخلية غير البدائية.

وتكون الخلية غير البدائية في الابعاد الثلاثة على ثلاثة أنواع:

١−خلية متمركزة الجسم Body−Centered Cell

ويرمز لها بالحرف (I) ويحوي هذا النوع من الخلايا على نقطة شبيكية واحدة في مركز الخلية بالاضافة الى وجود نقطة شبيكية عند كل نقطة ركنية مشتركة بين ثمان خلايا مجاورة. اذن كل خلية متمركزة الجسم تحتوي على نقطتين شبيكيتين $\left(8_{atoms\ in\ corners} \times \frac{1}{8} + 1_{center} = 2\right)$.

متمركز الجسم

٢- خلية متمركزة الأوجه Face-Centered Cell

يرمز لهذه الخلية بالحرف **(F)** ويحوي هذا النوع من الخلايا بالإضافة الى وجود نقطة شبيكية عند كل نقطة ركنية مشتركة مع ثمانية خلايا مجاورة على نقطة شبيكية عند مركز كل وجه من الأوجه الستة لمتوازي السطوح. وحيث ان كل وجه يكون مشترك بين خليتين متلاصقتين فان نصف $\frac{1}{2}$ النقطة يتبع الخلية الواحدة

بالتالي تسهم النقاط الواقعة عند مركز كل وجه بما يساوي 3 ثلاث نقاط شبيكية ($6 \times \frac{1}{2}$=3)، اذن تحتوي كل خلية متمركزة الأوجه على 4 نقاط شبيكية. $\left(8_{atoms\ in\ corners} \times \frac{1}{8} + 6_{face} \times \frac{1}{2} = 4\right)$

متمركز الوجهين

متمركز الاوجه

٣-خلية متمركزة الوجهين Base-Centered Cell

يرمز لهذه الخلية بالحرف (**C**) ويحوي هذا النوع من الخلايا بالإضافة الى وجود نقطة شبيكية عند كل نقطة ركنية مشتركة مع ثمانية خلايا مجاورة على نقطة شبيكية عند مركز وجهين متقابلين منها، وحيث ان كل وجه يكون مشترك بين خليتين متلاصقتين فان نصف $\frac{1}{2}$ النقطة يتبع الخلية الواحدة ، بالتالي تسهم النقطتين الواقعتين عند مركز الوجهين المتقابلين بما يساوي نقطة شبيكية واحدة ($2 \times \frac{1}{2}$=1)، اذن كل خلية متمركزة الوجهين المتقابلين تحتوي على نقطتين شبيكيتين. $\left(8_{\ in\ corners} \times \frac{1}{8} + 2_{face} \times \frac{1}{2} = 2\right)$

خلية ويكنر – سيتز Wigner Seitz Primitive Cell

هناك طريقة أخرى لاختيار الخلية البدائية وتعرّف بأسم مكتشف هذه الطريقة وهي خلية ويكنر– سيتز. حيث انه اقترح طريقة بسيطة يمكن بواسطتها اختيار وحدة الخلية، وذلك باجراء الخطوات التالية:

١-نرسم نقاط الشبيكة البرافيزية.

٢-نختار نقطة معينة من نقاط الشبيكة، نرسم خطوطا من هذه النقطة لتوصيلها بالنقاط المجاورة لها.

٣-نرسم خطوط عمودية و تمر بمنصفات الخطوط المرسومة في الخطوة السابقة.

٤-فنحصل على خلية ويكنر–سيتز، وهي اصغر مساحة ناتجة (في حالة البعدين) او اصغر حجم ناتج (في الابعاد الثلاثة) من التقاطعات المستحصلة اعلاه.

خلية ويكنر – سيتز في بعدين، a=b

خلية ويكنر–سيتز في الابعاد الثلاثة

مكعب متمركز الجسم BCC

مكعب متمركز الاوجه FCC

عمليات التناظر Symmetry Operations:

ان البناء البلوري الشبكي مصمم ليخضع الى عمليات انتقال او دوران او تناظر تعيده الى وضعه الاصلي. وقد تطرقنا الى موضوع الانتقال من خلال المتجه T: $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$

الا ان الانتقال (الانسحاب) قد يرافقه عمليات اخرى مثل عملية الدوران Rotation Operation وعملية الانعكاس Reflection Operator و عملية الانقلاب Inversion Operation. وكذلك يمكن تطبيق كافة هذه العمليات في آنٍ واحد على احدى العقد البلورية. فيما يلي عرض عن هذه العمليات:

١–عمليات التناظر الدوراني Rotated Symmetry Operations : و تتم بدوران الشبيكة البلورية حول محور يمر من احدى النقاط الشبيكية، ويتطلب معرفة عدد المرات التي تدورها البلورة لكي تنطبق على نفسها مجددا (تعود الى الوضع الاصلي قبل الدوران).

عدد مرات الانطباق بعد الدوران n يسمى بـ عدد الثنيات (الطيات) number of folds او رتبة التناظر او رتبة المحور. فاذا كان هناك انطباق واحد فيكون محورها من الدرجة الاولى، واذا كان هناك انطباقين فيكون المحور من الدرجة الثانية، وهكذا .....

اذا كانت الشبيكة دورية لا نهائية فانها تفتقد محاور الدرجة الخامسة والسابعة لعدم امكانية تكرار الوضع الاصلي بهذا العدد من الدورات (n=5,7) بسبب ترك فراغات فيما بين العقد البلورية وبذلك تفقد الصفة الدورية للتركيب البلوري.

تعطى الزاوية θ المناظرة لعدد الطيات بالعلاقة $\frac{2\pi}{n}$ و $n=1,2,3,4,6$. فمثلا عندما تكون n=3 فان البلورة تمتلك ثلاث انطباقات، اي ان زاوية الدوران ($\theta = \frac{360^o}{3} = 120^o$) كما في حالة المثلث متساوي الساقين.

شبكه خماسية لا تمتلك تناظر دوراني

4

$n = 4 \quad \rightarrow \theta = 90^o$

1

$n = 1 \quad \rightarrow \theta = 360^o$

6

$n = 6 \quad \rightarrow \theta = 60^o$

2

$n = 2 \quad \rightarrow \theta = 180^o$

3

$n = 3 \quad \rightarrow \theta = 120^o$

التناظر الدوراني: عدد الطيات و درجة الحور وزاوية الدوران

محور التناظر: عبارة عن مستقيم اذا ما دار الشكل حوله بزاوية معينة حل الشكل محل نفسه.

(أ) n= 1 (ب) n= 2 (ج) n= 3 (د) n= 4 (هـ) n= 6

٢-عمليات التناظر الانعكاسي Reflected Symmetry Operations: وهي عملية تناظر بالنسبة لمستوٍ يمر بعقدة واحدة من عقد الشبيكة البلورية، ويرمز لهذه العملية بالرمز m نسبة الى المرآة mirror. وغالبا ما يسمى المستوى بـ مستوى المرآة mirror plane. هذا النوع من التناظر يصح فقط للشبيكة الدورية التي تعيد نفسها بعد الانعكاس من ذلك المستوى.

واذا حصل تناظر انعكاسي بالنسبة لمستوى عمودي على المستوى الاول فاننا نرمز لهذا النوع بالرمز mm. ويلاحظ انه عندما تكون رتبة التناظر n عددا فرديا فان الشكل الهندسي لا يمتلك التناظر الانعكاسي، وعندما تكون n عددا زوجيا فهناك دوماً مجموعتان من المستويات الانعكاسية. وكما موضح بالشكل التالي:

تعتبر الشبكات البلورية المكعبة من ابسط الشبكات و هي ايضا تمتلك عناصر التناظر التالية:

مركز انعكاس — ستة محاور من الدرجة٢ — اربعة محاور من الدرجة٣ — ثلاثة محاور من الدرجة٤

٤محاور من الاركان و٢من وجهين — ٤محاور من الاركان فقط — ٣محاور من ٣ وجوه

يعيد نفسه بعد دورتين — يعيد نفسه بعد ٣ دورات — يعيد نفسه بعد ٤دورات

ثلاث مستويات تناظر موازية لوجوه المكعب

ستة مستويات للتناظر باتجاه اقطار المكعب

يسمى مجموع التناظر الدوراني والانعكاسي Roto-reflection بالزمرة النقطية للشبكة (lattice point group) وهي مجموعة عمليات التناظر التي إذا طبقت على إحدى عقد الشبكة البلورية لم تتغير .

٣-عمليات التناظر الانقلابي Inversion Symmetry Operations: و تتم هذه العملية باخذ نقطة جسمية من جهة واحدة من المستوى العمودي على مركز الخلية، ونجد نقطة في الطرف الاخر من المستوى بحيث تكون هذه النقطة مناظرة للنقطة الاولى. (للتوضيح اكثر انظر الاشكال في الملخص التالي):

انواع الشبيكة في بعدين:

توجد خمسة أشكال للشبيكة في بعدين وذلك حسب: اطوال المتجهين البدائيين للشبيكة المستوية، والزاوية المحصورة بينهما.

١-الشبيكة البدائية المربعة square lattice

$|\vec{a}| = |\vec{b}|$ $\gamma = 90$

٢-الشبيكة البدائية السداسية Hexagonal lattice

$|\vec{a}| = |\vec{b}|$ $\gamma = 120$

٣-شبيكة المستطيل البدائي Rectangle lattice (P)

$|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ $\gamma = 90$

٤-الشبيكة المستطيل المتمركز الجسم Rectangle lattice (C)

$|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ $\gamma < 90$

٥-شبيكة متوازي الاضلاع المائلة Oblique lattice (C)

$|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ $\gamma > 90$

انواع الشبيكة في الابعاد الثلاثة:

يتميز الشكل الخارجي لبلورات المواد بالسطوح المستوية الملساء والتي تسمى اوجه البلورة. ويختلف مظهر بلورات المواد المختلفة باختلاف اشكال الاوجه او باختلاف الزوايا بين الاوجه (اختلاف التماثل). المظهر الخارجي للبلورة يعكس طبيعة التركيب الداخلي لها (اشكال وحدات البناء الداخلية التي تتكون منها

البلورة). تمكن العالم برافيه عام ١٨٤٨ من ادخال مفهوم الشبيكة الى علم البلورات لتسهيل دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة. وقد تمكن من تصميم 14 شبيكة فقط تصف التراكيب البلورية لجميع المواد الصلبة مصنفةً في مجموعات رئيسية تسمى بالانظمة. يأتي هذا العدد الصغير (14 شبيكة) بسبب محدودية عدد حالات التماثل الانتقالي في الشبيكة، فمثلا، يستحيل بناء شبيكة ذات خلية بدائية خماسية الشكل (لان الشكل الخماسي لا يحقق صفة الدورية والانتظام وكما موضح في مسبقا).

في تشكيل ثنائي الابعاد نجد ان متطلبات التماثل تحدّد عدد الشبيكات الممكن بنائها و التي هي خمسة فقط (كما موضح في الفقرة السابقة n=1,2,3,4,6). بينما في الابعاد الثلاثة يبلغ عدد الشبيكات البرافيزية 14 شبيكة فقط. ويبلغ عدد الشبيكات غير البرافيزية 230 شبيكة. حيث تمتلك كل شبيكة برافيزية خلية بدائية (وحدة خلية) عبارة عن متوازي مستطيلات ابعاده هي متجهات الاساس a,b,c وله الزوايا α,β,γ وكما موضح في الجدول التالي:

الفصيلة	الخصائص	عدد الأنواع	النوع	الرمز	خصائص عناصر التماثل
فصيلة المكعبي Cubic	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	ثلاثة	مكعبي البسيط، SC مكعبي م. الجسم، BCC مكعبي م. الأوجه، FCC	P I F	أربعة محاور دوران ثلاثية الرتبة
فصيلة الرباعي القائم Tetragonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	نوعان	رباعي بسيط رباعي م. الجسم	P I	محور دوران ثلاثي الرتبة
فصيلة المستطيل القائم Orthorhombic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	أربعة أنواع	مستطيل قائم بسيط مستطيل قائم م. الجسم مستطيل قائم م. الأوجه مستطيل قائم م. القاعدتين	P I F B	ثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة
فصيلة الثلاثي Trigonal	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	نوع واحد	خلية أولية	-	محور دوران ثلاثي الرتبة
فصيلة أحادى الميل Monoclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ\neq\gamma$	نوعان	أحادى الميل البسيط أحادى الميل م. القاعدتين	-	محور دوران ثنائي الرتبة
فصيلة ثلاثي الميل Triclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	نوع واحد	ثلاثي الميل البسيط	-	لا يوجد
فصيلة السداسي Hexagonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ & $\gamma=120^\circ$	نوع واحد	السداسي البسيط	-	محور دوران ثلاثي الرتبة

==========

العيوب البلورية

يُطلَق على أي انحراف في مواقع الذرات او اختلال في ترتيبها في البلورة عما هو عليه في الشبيكة الدورية المثالية او تركيبها المثالي مصطلح: عيب **defect** او اختلال **imperfection** في تلك البلورة. و تتكون العيوب البلورية عادة، في اثناء عملية النمو البلوري حتى وان كانت المواد المستعملة في انماء البلورات نقية جدا.

ان وجود الشوائب في البلورة يولد عيوبا اضافية نتيجة احلال ذرات غريبة كيميائيا عوضا عن بعض ذرات المادة الاصلية . للعيوب البلورية تأثير كبير على الخواص الفيزيائية كالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري والخواص البصرية والميكانيكية للمواد الصلبة.

أن وجود العيوب في البلورات يؤدي، في كثير من الأحيان، إلى تحسين الكثير من الخصائص الفيزيائية لبعض المواد حيث يمكن الحصول على سبائك معدنية جديدة تتميز بمقاومة عالية للأحمال المؤثرة. كما تعود خاصية التوصيل الكهربائي في بعض أشباه الموصلات إلى وجود كمية ضئيلة من الذرات الشائبة،

وكذلك تسبب هذه العيوب مراكز لونية (color centers) في بعض المواد مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات التكنولوجية هذا بالإضافة إلى ارتباط التألق الضوئي (photo–luminescence) بهذه الشوائب.

تظهر العيوب البلورية على عدة اشكال والشائع منها وجود الفراغات في البنية البلورية وهذه ناتجة عن غياب بعض من الذرات من مواقعها في الشبيكة وكذلك وجود ذرات شائبة Impurities في البنية البلورية.

يمكن تصنيف العيوب البلورية الى اربعة انواع رئيسية وهي :

١. العيوب النقطية Point defects

٢. العيوب الخطية linear defects

٣. العيوب السطحية Surface defects

٤. العيوب الحجمية domain defects

<u>اولاً: العيوب النقطية</u>

يعرف العيب النقطي بانه انحراف او اختلال في موقع ذرة او مواقع عدد قليل من الذرات المتجاورة ويسمى هذا الخلل بالعيب النقطي والسبب في ذلك يعود لكونه يحدث في منطقة صغيرة جدا مقارنةً بحجم البلورة، وتحدث نتيجة وجود فراغات او ذرات اضافية داخل البنية البلورية.

يقصد بالثغرة Vacancies فراغ شبيكي في النسق البلوري وتنشأ هذه الثغرة عادة عندما تفقد او تزاح ذرة (او ايون) واحدة او اكثر من الذرات الاصلية (Self –atoms) للبلورة عن موقعها النظامي في الترتيب الشبيكي نحو موقع اخر تاركةً بذلك موقعا شبيكيا شاغرا.

في الواقع ان ازاحة ذرة عن موضعها الشبيكي سيولد عيوب اخرى في الوقت نفسه: الاول نشوء ثغره في البلورة، والثاني انتقال ذرة اضافية اصلية الى السطح مسببة اتساع البلورة. هذا يعني ظهور ثغرات في البلورة من دون وجود ذرات اضافية اصلية تقابل تلك الثغرات. يدعى مثل هذا العيب *<u>بعيب شوتكي</u>* . اما في حالة تحرك الذرة من موقعها الشبيكي النظامي الى مواضع بينية فان العيب سيتضمن ثغرة وذرة اضافية اصلية. ويدعى هذا العيب *<u>بعيب فرنكل</u>*.

عيب فرنكل

عيب شوتكي

والذرات البينية تكون على نوعين:

١- من نفس نوع ذرات الشبيكة، ويتم ذلك بازاحة الذرة الاصلية من موقعها الاصلي الى موقع بيني وتسمى ذرة بينية ذاتية self-interstitial

٢- من نوع اخر يختلف عن الذرات الاصلية للبنية البلورية وتسمى *شائبة* impurity وهي اما ان:

- تحتل الذرة الشائبة مكانا بين الذرات الأصلية، ويسمى العيب النقطي في هذه الحالة *بالشائبة البينية* (interstitial impurity)، كما هو مبين بالشكل، غالبا ما تكون مثل هذه الشوائب عبارة عن ذرات ذات حجم أصغر من الذرات الأم ويمكنها من شغل مكان بين المستويات الذرية للبلورة من دون إخلال ملحوظ في أبعاد البلورة، كما في حالة الهيدروجين في بلورة الكربون.
- تحل الذرة الغريبة محل ذرة أصلية في الترتيب البلوري يسمى العيب في هذه الحالة، *بشائبة تعويضية* (substitutional impurity) يحدث هذا النوع من العيوب عندما تكون حجم الذرة الشائبة كبير ويقارب حجم ذرات البلورة الأصلية، كما في حالة ذرة النيكل في بلورة الحديد. في هذه الحالة لا يضطرب الترتيب البلوري ولكن فقط نوع الذرات في الشبيكة البلورية يكون مختلف.

ثانياً: العيوب الخطية (line defects)

وهي تؤثر في صف بأكمله من صفوف ذرات الشبيكة البلورية، لذا يسمى بالعيب الخطي وتسمى أيضا هذه العيوب بالانخلاعات . والانخلاع هو عبارة عن خط منتظم من الذرات التي غابت عن مكانها **(misplaced atoms)** في الشبيكة البلورية.

وعند التأثير بقوة خارجية على بلورة فإنها تتعرض لإجهاد يحدث فيها تشوها من الممكن أن يكون هذا التشوه مرنا أو غير مرن. في حالة التشوه المرن تعود البلورة إلى شكلها الأصلي بعد إزالة القوة المؤثرة. ولكن عند تعريض البلورة لإجهاد أكبر فإنه يحدث للبلورة تشوها غير مرن (دائم) يسمى بالإنخلاع. و يمكن تقسيم الإنخلاعات إلى:

١. **<u>الانخلاع الحافي Edge dislocation:</u>** وهو نقص جزء من احدى الطبقات الذرية ثم انزياح المستويات القريبة لمليء الفراغ ويتم بتسليط جهد القص على النصف الأعلى من البلورة ومن احدى الجهات مع الحفاظ على الجانب الاخر متماسك ويتم خلالها الانزلاق لمسافة تساوي ثابت الشبيكة وينشأ نتيجة لذلك خط إضافي من الذرات في النصف العلوي يقابله عدم وجود الخط في النصف السفلي من البلورة.

٢. **<u>الانخلاع اللولبي Scraw dislocation :</u>** ان ابسط تعريف للانخلاع اللولبي هو ازاحة جزء من الشبيكة بالنسبة الى جزئها الاخر يوصف الانخلاع اللولبي على انه صف من ذرات المستوي البلوري حوله مسارا لولبيا.

ثالثاً: العيوب السطحية Surface Defects

العيوب السطحية عيوب مستوية وتشترك فيها ذرات مستوى بلوري كامل او هي العيوب الواقعة بين سطحين ،(Interfacial). يمكن تصنيف العديد من أنواع الأسطح في المواد الصلبة إلى الفئات الآتية:

١- الأسطح بين المواد الصلبة والغازات وتسمى أسطح حرة.

٢- الأسطح بين المناطق التي يوجد فيها تغير في التركيب الذرى مع الحفاظ على دورية ترتيب الذرات وتعرف هذه الأسطح بحدود المناطق (domain boundaries).

٣- الأسطح بين بلورتين أو حبيبتين لهما نفس الطور حيث يوجد فرق في اتجاه ترتيب الذرات عبر هذا السطح، وتسمى هذه الأسطح حدود الحبيبة (grain boundaries).

٤- الأسطح بين الأطوار المختلفة للمادة وتسمى حدود الطور (phase boundaries)، حيث يوجد، بشكل عام، تغير في التركيب الكيميائي والترتيب الذرى عبر السطح بين الأطوار.

<u>السطوح الحرة:</u>

تملك جميع المواد الصلبة أسطح حرة بسبب حجمها وشكلها المحدد. يختلف ترتيب الذرات على السطح الحر عن الذرات الموجودة في عمق البناء وذلك لاختلاف البيئة المحيطة بذرات السطح لعدم وجود ذرات مجاورة في أحد الجوانب. عادة، يكون للذرات القريبة من السطح نفس التركيب البلوري ولكن يوجد اختلاف صغير في متغيرات الشبيكة عنها في حالة الذرات الموجود في العمق، وهذا يمثل نوعا من التشوه

- **العيوب السطحية الخارجية** تظهر عند السطح الخارجي (حدود السطح).

- **عيوب السطح الداخلي:** هي العيوب التي تقع داخل البلورة. وهي ناتجة عن عيوب في التركيب مثل حدود الحبيبة وأخطاء التراص.

أخطاء التراص: ان عيوب السطح التي تنشأ من تغيير في تراص الذرات في المستوى أو عبر الحدود ، عندما ينتج ترتيب ABABC مثلا بدلا من الترتيب ABCABC فإننا نقول أنه حدث خطاء في الرص، كما موضح ادناه:

ABCABCABCABABCABC ,, AAAAABAAAAA ,, ABABABABABCABABAB

حدود الحبيبة GRAIN BOUNDARIES

الحبيبة هي تجمع بلوري بحيث تكون جميع وحدات خلايا الحبيبة الواحدة منتظمة في نسق إتجاهى خاص بها ولها حدود خارجية (سطح) تفصلها عن الحبيبات المجاورة وهكذا فإن حدود الحبيبة تفصل بين مناطق ذات توجيه بلوري مختلف.

حدود الحبيبية

أخطاء التراص

رابعاً: العيوب الحجمية

- العيوب الحجمية مثل التشققات تنشأ في البلورات عندما يكون هناك اختلاف صغير بين الكهربائية الساكنة للذرات محكمة الرص في المعادن.
- كما يعتبر وجود اماكن كبيرة شاغرة أو مساحة الفراغ، عندما تفقد مجموعة من الذرات باعتبارها النقص في الحجم.

تعيين تركيز وطاقة التنشيط لتكوين الفراغ

لتعيين العلاقة بين طاقة تكوين الفراغ وعدد الفراغات عند درجة حرارة معينة يجب اعتبار أن البلورة في حالة اتزان حراري ديناميكي بمعنى أن عدد الفراغات التي تتكون في البلورة في وحدة الزمن يساوى عدد الفراغات التي تختفي من البلورة في نفس الزمن تماما مثل ما يحدث لسائل فى حالة اتزان ديناميكي مع بخاره.

ويمكن كتابة عدد الفراغات على الصورة التالية: $\boldsymbol{n_d = Ne^{-\Delta H_d/KT}}$

حيث n_d هو عدد الفراغات أو العيوب (عند درجة الاتزان T)، و N هو العدد الكلى للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة. حيث يكون عدد الفراغات المتكونة صغيرا عند درجات الحرارة المنخفضة حيث $KT \ll \Delta H_d$ ويزداد هذا العدد بشكل متسارع مع زيادة درجة الحرارة.

توجد العديد من الطرق العملية لتعيين عدد الفراغات وكل هذه الطرق تعتمد على أن وجود الفراغات في عينة من المادة الصلبة المتبلورة يؤدى إلى تغير في إحدى الخصائص الفيزيائية للعينة وبقياس التغير في الخاصية الفيزيائية يمكن الحصول على كثافة الفراغات فى العينة. فعلى سبيل المثال، يسبب وجود الفراغات زيادة في حجم العينة ومن ثم يمكن قياس التغير في الحجم ومعرفة كثافة الفراغات في العينة. كذلك، يؤدى وجود الفراغات إلى تغير المقاومة النوعية الكهربية.

مثال: بينت الدراسات العملية أن النسبة بين كثافة الفراغات في المولبديوم Mo عند درجات الحرارة 500 ^oC و 900 ^oC هي 2×10^{-3}، فما قيمة طاقة تكوين فراغ فى هذا النظام.

الحل: بما أن عدد الفراغات المتكونة فى البلورة عند درجة الحرارة (T k) هو n_d يعطى بالعلاقة:

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d/KT}$$

باستخدام العلاقة السابقة والتعويض عن درجات الحرارة (بالكلفن)، فان نسبة الفراغات المتكونة عند 500 ^oC إلى الفراغات المتكونة عند 900 ^oC هي:

$$\left[\frac{n_d(500^oC)}{n_d(900^oC)}\right] = 2 \times 10^{-3} = \frac{N\, e^{-\Delta H_d/k_B \times (500+273)}}{N\, e^{-\Delta H_d/k_B \times (900+273)}}$$

$$= \frac{e^{-\Delta H_d/k_B \times (773)}}{e^{-\Delta H_d/k_B \times (1173)}}$$

بأخذ لوغارتم الطرفين :

$$ln(2 \times 10^{-3}) = \frac{-\Delta H_d}{773\, k_B} - \frac{-\Delta H_d}{1173\, k_B}$$

$$-6.215 = \frac{-400\, \Delta H_d}{1173 \times 773\, k_B} \quad \leftrightarrow \quad \Delta H_d = \frac{6.215 \times 1173 \times 733 \times 1.38 \times 10^{-23}}{400}$$

$$\Delta H_d = 1.944 \times 10^{-19}\ Joule$$

$$= 1.944 \times 10^{-19}(J) \times 6.242 \times 10^{18} = 1.21\ eV$$

==========

مثال: في الحديد Fe اذا كان مقدار الطاقة، المصاحبة لتوليد فراغ في التركيب البلوري، هو(1.05 eV). احسب درجة الحرارة المئوية لتكوين فراغ واحد لكل 10^5 ذرة.

الحل: عدد الفراغات n_d=1 وعدد الذرات N=10^5 وطاقة التكوين $\Delta H_d = \frac{1.05\ eV}{6.242\times10^{18}} = 1.68 \times 10^{-19}\ J$

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d/KT} \quad \leftrightarrow \quad 1 = 10^5\ e^{-\frac{1.68\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\ T}} \quad \leftrightarrow \quad 10^{-5} = e^{-\frac{1.68\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\ T}}$$

$$ln\left(10^{-5}\right) = -11.529 = -\frac{1.68 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}\ T}$$

$$T = \frac{1.68\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23} \times 11.529} = 1058\ ^oK$$

$$= (1058 - 273) = 785\ ^oC$$

==========

تمرين:

نظريا، تم الاستنتاج بأ طاقة التنشيط اللازمة لتكوين ذرة بينية واحدة (=فراغ واحد) من النحاس هي 4eV تقريباً. بفرض ان هذه القيمة صحيحة، احسب تركيز هذه العيوب (فراغ لكل سم^3) عند درجة الاتزان الحراري 1350 ^{o}K

الفصل الثاني: خصائص التركيب البلوري

ادلة (معاملات) ميلر للمستويات البلورية *Miller's Indices for Crystal Planes*

تختلف الظواهر الفيزيائية في المواد البلورية وبالتالي اختلاف الخصائص تبعا لاختلاف الاتجاهات او المستويات البلورية بسبب عدم التجانس في خواص البلورة ثلاثية الابعاد. لذلك، عند وصف ظاهرة فيزيائية معينة في البلورات يجب اولا تحديد الاتجاهات او المستويات البلورية التي تقاس فيها تلك الظاهرة.

يمكن وصف المستويات البلورية بواسطة مجموعة من الادلة العددية التي وضعها العالم الانجليزي ميلر عام ١٨٠٠. وعليه، ان ادلة ميلر للمستوي البلوري هي عبارة عن مجموعة مكونة من ثلاثة ارقام تصف مكان واتجاه المستوى في البلورة. ويمكن تعيين هذه الادلة باتباع الخطوات التالية:

١-نفرض ان المحاور الديكارتية (X,Y,Z) تتطابق مع متجهات الاساس للبلورة. ويكون رأس البلورة هو بمثابة نقطة الاصل للمحاور.

٢-نفرض ان نقاط تقاطع المستوى البلوري مع المحاور (X,Y,Z) على امتداد متجهات الاساس *a,b,c* هي x,y,z. من المحتمل ان تكون قيم x,y,z اعداد صحيحة او اعداد كسرية وقد تكون موجبة او سالبة او مزيج من كل هذه الاحتمالات.

٣-نأخذ مقلوب مجموعة الاعداد x,y,z. قد تكون نتيجة المقلوب تساوي اعداد صحيحة فتبقى كما هي و تمثل بذلك معاملات ميلر. او قد تكون نتيجة المقلوب اعداد صحيحة و كسرية معاً او اعداد كسرية فقط فنقوم بضرب الكسور بـ القاسم المشترك للمقام (جعل المقام =١ دائما).

٤-مجموعة الاعداد الصحيحة الناتجة من الخطوة السابقة هي ادلة ميلر و تكتب بين قوسين وبدون فارزة، اي: (h k l).

<u>مثال1</u>: جد معاملات ميلر للمستوي الذي يقطع الاحداثيات الديكارتية عند x=3 , y=2 , z=1.

١-نرسم المستوي. (الرسم كما في الشكل اعلاه)

٢-ناخذ مقلوب اعداد القطوع فنحصل على $\frac{1}{3},\frac{1}{2},\frac{1}{1}$

٣-نضرب الكسور الناتجة في القاسم المشترك (هنا =6)، اي ان:

$$\left(\frac{1}{3},\frac{1}{2},\frac{1}{1}\right)\times 6 = (2,3,6) \qquad \Rightarrow (h\ k\ l) = (2\ 3\ 6)$$

<u>مثال2</u>: جد معاملات ميلر للمستوي الذي يقطع الاحداثيات الديكارتية عند x=2 , y=2 , z=1.

١-نرسم المستوي. (واجب بيتي)

٢-ناخذ مقلوب اعداد القطوع فنحصل على $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{1}$

٣-نضرب الكسور الناتجة في القاسم المشترك (هنا =2)، اي ان:

$$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{1}\right)\times 2 = (1,1,2) \qquad \Rightarrow (h\ k\ l) = (1\ 1\ 2)$$

<u>مثال3</u>: جد معاملات ميلر للمستوي الذي يقطع الاحداثيات الديكارتية عند x=4 , y=4 , z=2.

١-نرسم المستوي. (واجب بيتي)

٢-ناخذ مقلوب اعداد القطوع فنحصل على $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$

٣-نضرب الكسور الناتجة في القاسم المشترك (هنا =4)، اي ان:

$$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}\right)\times 4 = (1,1,2) \qquad \Rightarrow (h\ k\ l) = (1\ 1\ 2)$$

<u>ملاحظة 1</u>: المستوي في المثال رقم3 له نفس معاملات ميلر للمستوي في المثال رقم2 ، لذا يقال ان المستويين يرجعان الى المجموعة نفسها. مجموعة المستويات هي مستويات لها نفس معاملات ميلر ولكنها تختلف بنقاط تقاطعها مع المحاور الديكارتية.

تمرين: اذا قطع مستوي بلوري معين مقدار نصف وحدة خلية باتجاه محور الاساس a $(x = \frac{1}{2})$ وربع وحدة خلية باتجاه محور الاساس b $(y = \frac{1}{4})$ وثلث وحدة الخلية باتجاه محور الاساس c $(z = \frac{1}{3})$. ارسم هذا المستوي.

ملاحظة 2:

١-معاملات ميلر لا ترمز الى مستوي معين فقط، بل تصف ايضا مجموعة من المستويات الموازية له.

٢-جميع الخواص متساوية بين المستويات المتوازية باتجاه معين و لها نفس معاملات ميلر.

٣-اذا قطع المستوي احد الاحداثيات بالاتجاه السالب للمحور، عندها يرمز لمعامل ميلر المقابل للاشارة السالبة بـ $\bar{h}, \bar{k}\ or\ \bar{l}$

٤-المستوي الموازي لأي احداثي والذي له فاصل يساوي ∞ سيكون له معامل ميلر يساوي صفراً.

٥-النسبة بين معاملات ميلر هي الاهم وليس قيمة المعامل نفسه، فالمستوي (622) هو نفسه المستوي (311)، المستوي (442) هو نفسه المستوي (221)، المستوي (246) هو نفسه المستوي (123).

لفهم النقاط اعلاه انظر الاشكال التالية:

تمرين:

١-ارسم المستوي الذي يقطع المحاور عند النقاط $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$. جد ادلة ميلر له.

٢-جد معاملات ميلر للمستوي الموضح في الشكل المجاور:

تعيين موقع (طريقة رسم) المستويات داخل البلورة المكعبة

يتم تعيين المستويات في البلورة المكعبة بنفس الطريقة السابقة مضافا اليها معرفة طول ضلع المكعب (خلية الوحدة).

مثال1: ارسم المستوي (111) في بلورة مكعبة طول ضلعها وحدة واحدة.

١-نرسم مكعب طول ضلعه وحدة واحدة (=1).

٢-نعيّن المحاور الديكارتية X,Y,Z.

٣-ناخذ مقلوب معاملات ميلر للمستوي البلوري و نستخدم الفارزة للدلالة على ان المعاملات قد تحولت الى ارقام تمثل نقاط تقاطع المستوي مع محاور الاحداثيات، اي ان:

$$\left(\frac{1}{1},\frac{1}{1},\frac{1}{1}\right) = (1,1,1) \qquad \Rightarrow x = 1, y = 1, z = 1$$

٤-نعيّن النقاط (0,0,1) , (0,1,0) , (1,0,0) ونوصل بينها وبذلك نحصل على المستوي المطلوب تعيينه في البلورة.

مثال2: ارسم المستوي (110) في بلورة مكعبة طول ضلعها وحدة واحدة.

$$\left(\frac{1}{1},\frac{1}{1},\frac{1}{0}\right) = (1,1,\infty) \qquad \Rightarrow x = 1, y = 1, z = \infty$$

النقاط هي (0,0,∞) , (0,1,0) , (1,0,0).

مثال3: ارسم المستوي (100) في بلورة مكعبة طول ضلعها وحدة واحدة.

$$\left(\frac{1}{1},\frac{1}{0},\frac{1}{0}\right) = (1,\infty,\infty) \qquad \Rightarrow x = 1, y = \infty, z = \infty$$

النقاط هي (0,0,∞) , (0, ∞,0) , (1,0,0).

ملاحظات:

١-علامة ∞ تعني ان المستوي لا يقطع المحور و انما يوازيه الى المالانهاية.

٢-ان معاملات ميلر لأوجه المكعب الستة هي:$(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$.
يطلق على هذه المجموعة من المستويات بـ أسرة المستويات و يرمز لها بالرمز $\{100\}$.

تمرين: ارسم المستويات $(201), (2\bar{1}0), (111), (1\bar{1}1), (110)$ في خلية المكعب البسيط.

اتجاهات المستويات البلورية:

نظرا لعدم تجانس الخواص الفيزيائية للبلورات في الاتجاهات المختلفة، وبعد وصف المستويات البلورية بادلة ميلر والتي يرمز لها بالرمز (hkl) سوف نعين **الاتجاهات في البلورة بدلالة ادلة ميلر ويرمز لها** $[\boldsymbol{hkl}]$ أي بين قوسين مربعين. بالصيغة الاتجاهية: $\vec{R} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$

ويلاحظ ان ادلة الاتجاه $[hkl]$ هي ادلة الاتجاه العمودي على المستوي (hkl) ، فيعبر عن اتجاه المستوي (111) بالمتجه $[111]$.

مثال: في خلية المكعب البسيط $\boldsymbol{a=b=c}$:

المستوي (100) يكون باتجاه المحور X ويكتب متجه المستوي بالشكل $[100]$، $\vec{R} = \vec{a}$.

المستوي (010) يكون باتجاه المحور Y ويكتب متجه المستوي بالشكل $[010]$، $\vec{R} = \vec{b}$.

المستوي (001) يكون باتجاه المحور Z ويكتب متجه المستوي بالشكل $[001]$، $\vec{R} = \vec{c}$.

عندما يتوفر لخلية الوحدة (وحدة الخلية) بعض التماثل الدوراني، فربما يوجد العديد من الاتجاهات غير المتوازية والتي تكون متكافئة بالتماثل وبالتالي نجد ان الاتجاهات المتكافئة في البلورة المكعبة هي , [100] [001] , [010]. يرمز الى الاتجاهات المتكافئة [hkl] بالرمز <hkl> .

أن الرمز <100> في البلورة المكعبة يشير الى الاتجاهات التالية:

$$[\mathbf{100}], [\mathbf{010}], [\mathbf{001}], [\bar{\mathbf{1}}\mathbf{00}], [\mathbf{0}\bar{\mathbf{1}}\mathbf{0}], [\mathbf{00}\bar{\mathbf{1}}]$$

والرمز <111> يشير الى اقطار المكعب وهو بالتاكيد لا يكافئ <100>.

مثال: ارسم المستوي (110) والمتجه [110] في المكعب البسيط.

الحل: نرسم مكعب كما تعلمنا سابقا، كما في الشكل المجاور،

تكون النقاط BFHD هي اركان المستوي (110). و المتجه $\overrightarrow{EG}$ هو المتجه العمودي على المستوي المطلوب وله الأدلة [110] ويكون مسقطه على x=1 وعلى y=1 وعلى z=∞.

المسافة البينية بين المستويات المتوازية:

تتكون البلورة من عدد من المستويات يفصل بينها مسافة بينية يرمز لها بالرمز d_{hkl} والتي يمكن حسابها للمستويات التي لها نفس معاملات ميلر (متوازية). ان معاملات ميلر للمستوي ABC الموضح بالشكل ادناه هي (hkl) .

بما ان $\overrightarrow{ON}$ عمودي على المستوي ABC وبملاحظة المثلث ONA القائم الزاوية في N فان:

$$\cos\alpha = \frac{ON}{OA} = \frac{d_{hkl}}{OA}$$

وبنفس الطريقة وبملاحظة المثلث ONB ولنفس الأسباب فان:

$$\cos\beta = \frac{ON}{OB} = \frac{d_{hkl}}{OB}$$

وكذلك المثلث ONC فان:

$$\cos\gamma = \frac{ON}{OC} = \frac{d_{hkl}}{OC}$$

وبما ان المستوي يقطع المحاور X,Y,Z بالاحداثيات x=OA, y=OB, z=OC اذن:

$$\cos\alpha = \frac{d_{hkl}}{x} \quad , \quad \cos\beta = \frac{d_{hkl}}{y} \quad , \quad \cos\gamma = \frac{d_{hkl}}{z}$$

وطبقا لقانون جيوب التمام $\mathrm{Cos}^2\alpha + \mathrm{Cos}^2\beta + \mathrm{Cos}^2\gamma = 1$

ومن المعادلات السابقة نحصل على تعبير للمسافة d_{hkl} التي تفصل بين المستويات المتوازية :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{z^2}}}$$

وحيث أن المسافات المقطوعة x و y و z ترتبط بأدلة ميلر h و k و l بالعلاقة،

$$h = n\frac{a}{x},\ k = n\frac{b}{y},\ l = n\frac{c}{z}$$

حيث n هو عامل مشترك يستخدم لاختزال الأدلة الى اصغر اعداد ممكنة وليكن n=1 . و a, b, c هي ابعاد الخلية.

$$x = \frac{a}{h}, y = \frac{b}{k}, z = \frac{c}{l}$$

بالتعويض بمعادلة حساب d_{hkl} أعلاه نحصل على:

$$\boldsymbol{d_{hkl}} = \frac{\mathbf{1}}{\sqrt{\frac{\boldsymbol{h^2}}{\boldsymbol{a^2}} + \frac{\boldsymbol{k^2}}{\boldsymbol{b^2}} + \frac{\boldsymbol{l^2}}{\boldsymbol{c^2}}}}\ , and\ for\ cubic\ cell\ a = b = c\ , \boldsymbol{d_{hkl}} = \frac{\boldsymbol{a}}{\sqrt{\boldsymbol{h^2} + \boldsymbol{k^2} + \boldsymbol{l^2}}}$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب المسافة بين المستويات بعد معرفة ادلة ميلر وابعاد البلورة.

مثال: احسب المسافة البينية في البلورة المكعبة للمستويات: (511) ,(333) ، وناقش النتيجة.

الحل: نفرض طول ضلع المكعب a $(a=b=c)$ ونستخدم العلاقة اعلاه،

$$d_{333} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3^2}{a^2} + \frac{3^2}{a^2} + \frac{3^2}{a^2}}} = \sqrt{\frac{a^2}{27}} = \frac{a}{3\sqrt{3}}$$

$$d_{511} = \frac{1}{\sqrt{\frac{25}{a^2} + \frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2}}} = \sqrt{\frac{a^2}{27}} = \frac{a}{3\sqrt{3}}$$

نلاحظ ان هذه السطوح لها نفس المسافات البينية مع اختلاف معاملات ميلر لها .

الزاوية بين المستويات:

الزاوية θ المحصورة بين المستويات تعطى بالعلاقة : $\cos\theta = \frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}}$ حيث ان:

h_1, k_1, l_1 هي معاملات ميلر للمستوي الاول و h_2, k_2, l_2 معاملات ميلر للمستوي الثاني.

مثال: احسب الزاوية بين المستويين (100) و (010).

الحل: نطبق القانون اعلاه $\cos\theta = \frac{0+0+0}{\sqrt{(1+0+0)(0+1+0)}} = \frac{0}{1} = 0 \Rightarrow \theta = \cos^{-1} 0 = 90^o$

تمرين:

١-احسب المسافة البينية في البلورة المكعبة للمستويات: (600), (422).

٢-اثبت ان المسافة بين المستويات (111) في بلورة المكعب البسيط هي $\frac{a}{\sqrt{3}}$ حيث a طول ضلع المكعب.

٣-ارسم المستويين (111) و (212) ثم احسب الزاوية المحصورة بينهما.

التركيب الذري للبلورات Atomic Structure of Crystals

تتأثر الخصائص الفيزيائية للمواد البلورية بالشكل الهندسي للبلورة و بالتركيب الذري ايضاً. و المقصود بالتركيب الذري للبلورة هو الشكل الناتج من ترتيب الذرات في النسق البلوري ، و حجم و كثافة وحدة الخلية يعتمدان على عدد الذرات في كل خلية.

عدد الذرات في وحدة الخلية:

لتعيين عدد الذرات في وحدة الخلية يجب اولاً معرفة الشكل الهندسي للخلية و نصف القطر الذري لها. نصف القطر الذري هو نصف المسافة بين مركزي اقرب ذرتين متجاورتين و متلامستين في البلورة. فيما يلي سنوضح بعض الامثلة :

١-التركيب المكعبي البسيط Simple Cubic, SC

توجد ذرة عند كل ركن من الاركان الثمانية للخلية وهذه الذرة تشارك ثمانية خلايا مجاورة، لذلك يكون نصيب كل خلية من كل ذرة بمقدار $(\frac{1}{8})$ذرة.

و بما ان لكل خلية 8 اركان، فأن عدد الذرات في وحدة الخلية هو: $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ، ذرة واحدة.

و يمكن حساب نصف القطر الذري في التركيب المكعبي البسيط من خلال التعريف السابق و الشكل اعلاه، حيث نلاحظ ان المسافة AB تمثل نصف القطر الذري. و كذلك فان:

$$.r = \frac{a}{2} \quad \Rightarrow \quad \boldsymbol{a = 2\,r}$$

a هو طول ضلع الخلية المكعبة و r نصف القطر الذري.

٢-التركيب المكعبي المتمركز الجسم Body Cubic Centered, BCC

هذا التركيب هو عبارة عن التركيب المكعبي البسيط مضافا اليه ذرة متمركزة في وسط الخلية، وعليه يكون عدد الذرات في الخلية هنا مساوياً الى: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ، ذرتين فقط.

و لحساب نصف القطر الذري ، من التعريف ومن الشكل التالي فأن الذرتين C و N مثلاً، هما اقرب الجيران المتلامسان. نلاحظ ان:

$$AC = \sqrt{\overline{AB}^2 + \overline{BC}^2} = \sqrt{\left(\sqrt{2}\,a\right)^2 + a^2} = \sqrt{3}\,a \quad \Rightarrow$$

$$r = \frac{CN}{2} = \frac{AC}{4} = \frac{\sqrt{3}\,a}{4} \quad ,or, \quad \boldsymbol{a = \frac{4\,r}{\sqrt{3}}}$$

٣-التركيب المكعبي متمركز الاوجه Face Cubic Centered, FCC

في التركيب المكعبي المتمركز الاوجه توجد ذرة واحدة في مركز كل وجه وهي متشاركة بين خليتين متجاورتين، بالاضافة الى الذرات الثمانية في اركان المكعب و التي مجموعها تساهم بتكوين ذرة واحدة، اي ان: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ اربع ذرات. انظر الشكل التالي.

خلية المكعبي المتمركز الوجه

علاقة r مع a

ان الذرتين A و C هما اقرب الجيران المتلامسان لذا يكون نصف القطر الذري r :

$$r = AD = \frac{AC}{2} = \frac{AB}{4} \qquad \because AB = \sqrt{2}\,a \qquad \longrightarrow \qquad \therefore r = \frac{\sqrt{2}\,a}{4} \quad \& \quad a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

مثال: احسب طول ضلع خلية الوحدة لشبيكة متمركزة الاوجه اذا علمت ان نصف القطر الذري للفضة هو 1.441 أنجستروم.

الحل: $a = \frac{4\,r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 1.441}{1.414} = 4.076\ A^o$ طول ضلع خلية الوحدة لشبيكة الفضة.

تمرين: اعد المثال السابق لذرة النحاس التي لها نصف قطر ذري = 1.276 أنجستروم.

** **الكثافة الذرية للمستوي البلوري= عدد الذرات الشبيكية لكل مستوي/ مساحة المستوي.**

مثال: اذا علمت ان الرصاص يتبلور بشكل مكعب متمركز الاوجه وطول ضلع خليته المكعبة =4.93 أنجستروم. احسب الكثافة الذرية للمستويات البلورية (111) ,(100).

الحل: المستوي (100) يحتوي ذرتين اثنتين $\left(4_{corners} \times \frac{1}{4} + 1_{face\ centered} = 2\right)$. لذا فأن الكثافة الذرية $\rho_{(100)}$ تساوي عدد الذرات مقسوما على المساحة (مساحة هذا الوجه = مساحة المربع). وعليه فأن:

$$\rho_{(100)} = \frac{2\ \text{atoms}}{(a\ \text{mm})^2} = \frac{2\ \text{atoms}}{\left(4.93\times10^{-7}\right)^2\ \text{mm}^2}$$

$$= 8.23\text{x}10^{12}\ \ \text{atoms/mm}^2$$

المستوي (111) يحتوي ذرتين اثنتين $\left(3_{corners} \times \frac{1}{6} + 3_{face\ centered} \times \frac{1}{2} = 2\right)$ للمثلث في الشكل ادناه، لذا فأن الكثافة الذرية $\rho_{(111)}$ تساوي عدد الذرات مقسوما على المساحة (مساحة هذا الوجه = مساحة المثلث). وعليه فأن: طول ضلع المكعب = a

قطر كل وجه من وجوه المكعب يحسب حسب نظرية فيثاغورس وبالتالي فانه يساوي $\sqrt{2}\ a$. في الشكل المجاور فان $\boldsymbol{\sqrt{2}\ a}$ **تمثل طول قاعدة المثلث.**

ارتفاع المثلث h يحسب من قانون الجيب تمام (المجاور / الوتر)، اي ان **الارتفاع** = $\boldsymbol{h = \sqrt{2}\ a\ \cos 30^o}$. وعليه فان **مساحة هذا الوجه** (مساحة المثلث= نصف القاعدة x الارتفاع) تساوي: $\frac{1}{2} \times \sqrt{2}\ a\ \times \sqrt{2}\ a\ \times \frac{\sqrt{3}}{2} = \boldsymbol{\frac{\sqrt{3}}{2}\ a^2}$ لذلك فالكثافة لهذا الوجه تكون:

$$\rho_{(111)} = \frac{2\ atoms}{\frac{\sqrt{3}}{2}\ a^2} = \cdots\ = 9.5 \times 10^{12}\ atoms/mm^2$$

وللتوضيح اكثر انظر الشكل التالي:

تمرين:١- اعد المثال السابق باحتساب الكثافة الذرية للوجه(110) لمادة الرصاص ايضاً.(الاشكال كما في اعلاه من اليمين)

٢- بعد كل هذا الشرح ، ما الفائدة من معاملات ميلر؟

عدد التناسق للذرات في البلورة:

يمثل عدد التناسق لعقدة الشبيكة (الذرة) مدى قدرة تراص الذرات في الشبيكة البلورية. **ويعرف بانه:**

عدد اقرب العقد في الشبيكة بالنسبة الى عقدة معينة، أي عدد اقرب العقد المجاورة لتلك العقدة.

المكعب البسيط (SC)

عدد التناسق= 6 ⟷

المكعب المتمركز الجسم (BCC)

عدد التناسق= 8 ⟷

المكعب المتمركز الاوجه (FCC)

عدد التناسق= 12 ⟷

مواضع النقاط داخل خلية الوحدة: تحدد النقاط داخل خلية الوحدة بواسطة احدثيات الشبيكة، بأن تؤخذ نقطة الاصل (0,0,0) عند ركن خلية الوحدة ويعبر عن الموضع بالاحداثيات x,y,z:

- احداثيات نقطة تتوسط خلية الوحدة (خلية متمركزة الجسم BCC)هى $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$
- احداثيات مراكز الاوجه هى ، $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$,. ... , ... , ... اكمل الفراغ.
- احداثيات الأركان هي: $(0,0,0),(1,0,0),(1,1,0),(1,1,1)$,. ... , ... , ... اكمل الفراغ.

بعض خصائص الشبيكة المكعبة

الخصائص	المكعبى البسيط	المكعبى المتمركز الجسم	المكعبى المتمركز الأوجه
حجم خلية الوحدة	a^3	a^3	a^3
حجم الخلية الأولية	a^3	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{a^3}{4}$
عدد العقد لكل وحدة خلية	1	2	4
عدد العقد لوحدة الحجم	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
العدد التناسقى	6	8	12
عدد العقد المجاورة للجوار المباشر	12	6	6
المسافة بين أقرب عقدتين	a	$\frac{\sqrt{3}\,a}{2} = 0.86a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0.7a$

مقارنة بين الانظمة البلورية من حيث خلية الوحدة (موقع الذرة ومشاركتها و مقدار المشاركة)		
موقع الذرة في الخلية	الذرة متشاركة مع	مقدار مساهمة الذرة في بناء الخلية
في احد اركان الخلية	8 خلايا	1/8
في مركز الخلية BCC	1 خلية (غير متشاركة. في خليتها فقط)	1
في مركز الوجه FCC	2 خلية (خليتها و خلية متجاورة)	1/2
في مركز احد الوجهين BCC	2 خلية (خليتها و خلية متجاورة)	1/2

مقارنة بين الانظمة البلورية من حيث خلية الوحدة (عدد الذرات للخلية)	
نوع الشبيكة	عدد الذرات لكل خلية
(SC) P (Primitive)	$\left(8_{corners}\times\frac{1}{8}\right)=1\ \frac{atom}{unit\ cell}$
I (BCC)	$\left(8_{corners}\times\frac{1}{8}+\ 1_{body\ centered}\right)=2\ \frac{atom}{unit\ cell}$
F (FCC)	$\left(8_{corners}\times\frac{1}{8}+\ 6_{face\ centered}\ \times\frac{1}{2}\right)=4\ \frac{atom}{unit\ cell}$
C (SCC)	$\left(8_{corners}\times\frac{1}{8}+\ 2_{base\ centered}\ \times\frac{1}{2}\right)=2\ \frac{atom}{unit\ cell}$

تركيب الربط المحكم/ المتلاصق Closed–Packed Structure:

عند وضع كرات مشابهة (لها نصف قطر =r) في وعاء كبير، فأن مراكز هذه الكرات تمثل نقاط فراغية لتكوين الشبيكة. ولكي ترص الكرات جيداً يجب ان يكون الفراغ المتروك (الحجم الخالي) بين الكرات اقل مايمكن. نرتب في البداية مجموعة من الكرات لتكوين طبقة متراصة نسميها الطبقة A، بحيث تتماس كل كرة مع ستة كرات متجاورة. ثم نقوم بتعبئة طبقة ثانية من الكرات (طبقة B) فوق الطبقة الاولى (طبقة A) مع ملاحظة ان كل كرة من الطبقة B ستقع فوق الفراغات بين كرات الطبقة A و تتماس مع ثلاث كرات من كرات A.

عند وضع طبقة ثالثة (طبقة C) فوق كرات الطبقة B، هناك احتمالان لترتيب الطبقة C:

الاول: ان تشغل كرات الطبقة C كل الفراغات المتبقية من الطبقتين A و B. وبالتالي ستقع كرات الطبقة الرابعة فوق كرات الطبقة A تماما. اي اننا بذلك نحصل على ترتيب لطبقات الكرات كالاتي: A B C A B ..... C و الذي يكّون وحدة خلية مكعبة متمركزة الاوجه. وتسمى هذه الخلية بالعبوة المكعبة المتلاصقة التراص. ويسمى بالرص المكعبي المحكم.

الثاني: ان تقع كرات الطبقة C فوق كرات الطبقة A تماماً وبذلك يمكننا ان نسميها طبقة A مباشرة دون ملأ الفراغات بين الطبقتين الاوليتين. اي اننا بذلك نحصل على ترتيب لطبقات الكرات كالاتي: ..... A B A B و الذي يكّون وحدة خلية سداسية الشكل لذا فانه يسمى بـ (الرص السداسي).

كثافة التراص (Packing Density (PD: تعرّف بانها النسبة بين الحجم الفعلي المشغول بالذرات الى حجم الخلية. فمثلاً، في التركيب المكعبي المتمركز الاوجه فان وحدة الخلية تحتوي اربع ذرات و نصف القطر الذري لها هو $r = \frac{\sqrt{2}}{4}\, a$ ، وباعتبار الذرة كروية الشكل و ان حجم الكرة = $\frac{4}{3}\,\pi\, r^3$ ، فأن الحجم الفعلي للذرات الاربعة:

$$4 \times \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\, a\right)^3 = 0.74\, a^3$$

و عليه، فأن كثافة الرص في المكعبي المتمركز الاوجه ستكون مساوية الى:

$$PD = \frac{\text{الحجم الذي تشغله الذرات}}{\text{حجم وحدة الخلية}} = \frac{0.74\, a^3}{a^3} = 0.74 \quad or \quad 74\%$$

تمرين: جد كثافة التراص في حالة: ١- المكعب البسيط SC. ٢- المكعب متمركز الجسم BCC.

==========

أمثلة على بعض البنى البلورية البسيطة الشائعة الاستخدام:

ان معظم البلورات المعدنية تنتمي الى الشبيكات المكعبة و السداسية. وفيما يلي اكثر البلورات انتشاراً:

١-**بلورة ملح الطعام/ كلوريد الصوديوم (*NaCl*):** ان ايونات الصوديوم Na^+ تشكّل رؤوس المكعب ومراكز وجوهه في حين تشكل ايونات الكلور Cl^- منصفات اضلاع ومركز المكعب او العكس. ويمكن تصور البلورة على انها مؤلفة من شبكتين من النوع *FCC* احدهما شبكة الصوديوم والأخرى شبكة الكلور وكل واحدة منهما مزاحة عن الأخرى بمقدار $\frac{a}{2}$ ويمكن تصور بنية هذا الملح على شكل كرات متراصة من *Cl−* وتحتل كرات *Na+* الفراغات الكائنة بينها.

أ- البلورة مرسومة في بعدين

ب- بلورتين متمركزتين الأوجه متداخلتين

٢-**بلورة كلوريد السيزيوم CsCl**: وهو على شكل شبيكة مكعبة متمركزة الجسم *BCC* يحتل ايون الكلور مركز المكعب ويحاط بثمانية ايونات موجبة من السيزيوم ووحدة الخلية تحوي جزيء واحد من *CsCl*. وبلورة كلوريد السيزيوم هي بلورة غير برافيزية تتكون من بلورتين من نوع المكعب البسيط تبعد كل منهما عن الاخرى بمسافة نصف قطر المكعب.

أ- بلورة كلوريد السيزيوم

ب- خلية الوحدة

٣-**تركيب الماس *Diamond* :** بنية الماس على شكل شبيكة مكعبة متمركزة الأوجه *FCC* بحيث تشكل ذرات الكاربون رؤوس المكعب ومراكز وجوهه وتقسّمه الى ثمانية مكعبات صغيرة وتحتل اربع ذرات كاربون مراكز أربعة من هذه المكعبات وفي هذه الحالة تحاط كل ذرة كربون بأربع ذرات مجاورة. ويمكن تصور شبيكة الماس المكعبة على انها تتكون من شبيكتين *FCC* متماثلتين ومتداخلتين. تتكون الشبيكة الاولى من الذرات المظللة (في الشكل التالي) و الشبيكة الثانية من الذرات غير المظللة.

تمارين:

١-عيّن ادلة ميلر للمتجهات الموضحة بالشكل المجاور:

٢-اختر الجواب الصحيح موضحاً السبب: أيٌ من المتجهات الاتية يقع على المستوي (110):

$$[2\bar{1}1], [9\bar{8}\bar{8}], [112], [110], [001]$$

٣-ارسم المستويات والمتجهات التالية في وحدة الخلية المكعبة: $[434], (112), [122], [1\bar{1}2]$.

٤-جد البعد بين المستويات الاتية المتوازية في بلورة الحديد ذات الخلية المكعبة التي طول ضلعها a=0.2886 nm: (111), (212), (201), (423)

٥- اذا كان a=b=c=8 A^o، جد المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية (123).

٦-اذا كان a=b=7 A^o and c=9 A^o ، جد المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية (123).

٧-اذا كان طول ضلع وحدة الخلية المكعبة للألمنيوم 4.04 A^o فما قيمة كل من $d_{111}, d_{200}, d_{220}$.

٨-اكتب معاملات ميلر للذرات المتمركز في اوجه المكعب.

٩-اثبت ان كثافة التراص في حالة المكعبي المتمركز الجسم تساوي: $\frac{\sqrt{3}\ \pi}{8}$. (0.68).

١٠- اثبت ان كثافة التراص في حالة المكعبي المتمركز الاوجه تساوي: $\frac{\sqrt{2}\ \pi}{6}$. (0.74).

١١-اذا علمت ان بلورة الحديد من نوع مكعبة متمركزة الاوجه (a=0.29 nm) احسب ما يلي للمستويين (111) و (222) :

١- الكثافة الذرية. ٢- المسافة الفاصلة بين المستويين. ٣- الزاوية المحصورة بينهما.

١٢-ما المقصود بالمصطلحات التالية:

١-خلية الوحدة/وحدة الخلية. ٢- عدد التناسق.

٣-كثافة التراص. ٤- الكثافة الذرية للمستوي البلوري.

٥-الشبيكة البرافيزية. ٦- التماثل.

٧-معاملات ميلر. ٨- نصف القطر الذري.

٩-التركيب المتراص المكعبي المحكم . ١٠-التركيب المتراص السداسي المحكم.

الفصل الثالث: الحيود في البلورات

١ –مقدمة:

تناولنا في الفصل السابق موضوع الشبيكات البلورية حيث تبين ان اهم صفة للبلورة هي صفة التماثل الانتقالي مما يستوجب ان تكون جميع الخصائص البلورية خصائصاً دوريةً تكرر نفسها وفقا للاتجاهات البلورية المختلفة المحددة بمتجه في الشبيكة البلورية.

سنتطرق في هذا الفصل الى موضوع دورية الشبيكة وكيفية تعيين الشكل البلوري من خلال انموذج حيود الاشعة الساقطة على البلورة. يحدث الحيود فقط في اتجاهات محددة تماما مثلما يحدث للضوء بواسطة محزز الحيود. و من قياس اتجاهات الحيود وشدة الاشعة المحادة، يمكن الحصول على معلومات مفيدة لدراسة التركيب البلوري المسبب للحيود.

تستخدم ثلاثة انواع من حزم الاشعة لدراسة الحيود:

١–الاشعة السينية.

٢–حزم النيوترونات.

٣–حزم الالكترونات.

تكون المعالجة الرياضية للانواع الثلاثة متشابهة تقريبا و لذلك سوف نفحص بالتفصيل حالة الاشعة السينية فقط.

يتم التعامل مع الجسيمات المادية وفقاً لفرضية دي برولي (اي انها ذات طبيعة مزدوجة جسيم + موجة) ويتعين الطول الموجي بالعلاقة التالية:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

ان شرط حيود الاشعة اثناء اختراقها للبلورة، هو ان يكون طولها الموجي مقاربا للمسافة البينية بين ذرات البلورة، اي بحدود اطوال المتجهات الاساسية a,b,c.

٢-حيود الاشعة السينية وقانون براغ:

الشكل المجاور يبين مقطع من بلورة مكونة من مستويات متوازية و المسافة العمودية الفاصلة بين المستويات هي d_{hkl} . سقوط اشعة سينية متوازية بزاوية مقدارها θ على المستويات الذ المفترض انها تخترق الطبقات (المستويات) المختلفة. لكن في الواقع ان دخول الاشعة الى اعماق البلورة يؤدي الى ظهور كم هائل من الاشعة المنعكسة عن المستويات الذرية، القسم الاكبر منها تضعف شدته نتيجة لعمليات التداخل الاتلافي والقسم الاخر تزداد شدته نتيجة التداخل البنّاء **الذي يتحقق عندما يكون فرق المسار Δ بين الاشعة الساقطة والمنعكسة يساوي عدداً صحيحاً من طول الموجة الساقطة λ .**

$$\Delta = n\lambda \quad , \quad n = 1, 2, 3, \ldots..$$

كان براغ Bragg اول من وضع شروطاً هندسية يجب ان تتحقق لكي يحدث الحيود في البلورة. حيث اعتبر شعاعاً احادي الطول الموجي من الاشعة السينية يسقط على البلورة وكما موضح في الشكل التالي:

ان الذرات التي هي مراكز التشتت لمجموعة المستويات المتوازية يعمل كل منها كمرآة تعكس الاشعة.

لكي تتداخل الاشعة تداخلاً بناءاً يجب ان تكون في طور واحد، يعني تمتلك نفس جبهة الموجة بعد مغادرتها سطح

البلورة، يعني ان تكون الاشعة الساقطة والمنعكسة بنفس الطور. و من الشكل اعلاه يتضح ان هناك فرقاً بين مسارات الاشعة (الشعاعين 1 و 2) ولكي نحصل على التداخل البناء يجب ان يكون هذا الفرق مساوياً الى مضاعفات صحيحة للطول الموجي. يمكن توضيح ذلك من الرسم اعلاه وكما يلي:

ننزل عمود من النقطة D على الشعاع رقم2 عند النقطة A لكي نحصل على جبهة موجة موّحدة للشعاعين 1 و 2. كذلك ننزل عمود من النقطة D الى النقطة C الواقعة على الشعاع رقم 2 المنعكس من النقطة الذرية B لكي نحصل على جبهة موجة مشتركة للشعاعين المنعكسين. وبذلك نحصل على المثلثين ABD و CBD القائمة الزاوية في A و C. وعليه فأن، فرق المسار بين الشعاعين 1 و 2 هو:

$$\Delta = \overrightarrow{AB} + \overrightarrow{BC} = n\,\lambda$$

$$\sin\theta = \frac{\left|\overrightarrow{AB}\right|}{d} \quad and \quad \sin\theta = \frac{\left|\overrightarrow{BC}\right|}{d} \Rightarrow \left|\overrightarrow{AB}\right| = \left|\overrightarrow{BC}\right| = d \quad \sin\theta$$

$$\Delta = 2\left|\overrightarrow{AB}\right| = 2\,d \quad \sin\theta \;\Rightarrow \boxed{2\,d \quad \sin\theta = n\,\lambda}$$

العلاقة اعلاه تمثل قانون براغ لحيود الاشعة السينية.

من تعريف معاملات ميلر، تكون المستويات (nh nk nl) موازية للمستويات (hkl) ولكن بمسافات بينية اكبر بمقدار مساوٍ لرتبة الحيود n ، لذا يمكن اعتبار الانعكاس من اي مرتبة = الانعكاس من المرتبة الاولى (n=1) بدلالة المسافة البينية $\boldsymbol{d = d_{hkl}}$ ، وعليه يمكن كتابة قانون براغ كالاتي:

$$\boxed{2\,d_{hkl}\sin\theta = \lambda}$$

ان **شرط الحيود لبراغ** هو: الطول الموجي للاشعة الساقطة على احد المستويات البلورية، **<u>اصغر من او يساوي</u>** ضعف المسافة البينية d_{hkl} لأي مستويين متتالين، اي ان :

$$\boxed{\lambda \le 2\,d_{hkl}}$$

<u>ملاحظات على قانون براغ:</u>

١-عندما n=1 فان الفرق في المسار $\Delta = n\lambda$ للشعاعين المنعكسين يساوي طول موجي واحد، اي ان الانعكاس حدث من المستويين الاول و الثاني. وعندما n=2 فان الفرق في المسار $\Delta = n\lambda$ للشعاعين المنعكسين يساوي 2λ، اي ان الانعكاس حدث من المستويين الاول و الثالث. وهكذا ...

٢-لطول موجي معين و قيمة محددة لـ d هناك قيم متعددة لزوايا السقوط $\theta_1, \theta_2, \theta_3, ...$ و التي تحقق شرط الحيود من مراتب مختلفة، لكل قيمة n هناك قيمة لـ θ_n .

٣-ان المسافة البينية d_{hkl} للمستويات الذرية لاغلب المواد هي بحدود طول موجة الاشعة السينية ، تقريبا 3 انجستروم او اقل من ذلك. لذا فان الطول الموجي يجب ان يكون اقل من او يساوي 6 انجستروم.

٤-للحصول على انعكاسات براغ من مستويات ذات معاملات ميلر كبيرة، نحتاج الى اشعة سينية ذات اطوال موجية قصيرة (اشعة ذات طاقات عالية).

٥-يمكن حساب الطول الموجي لفوتون الاشعة السينية كما يلي:

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} \ldots\ldots \qquad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{12.4 \quad (A^o.KeV)}{E \qquad (KeV)} \qquad (H.W)$$

طاقة فوتون الاشعة السينية تكون بحدود (10 – 50 KeV) و تعطي طول موجي بحدود(0.4 – 1.2 A^o).

س/ لدراسة الحيود في البلورات هل نستطيع استخدام الاشعة فوق البنفسجية بدلا عن الاشعة السينية ؟ و لماذا ؟

ج/ لا يمكن استخدام الاشعة فوق البنفسجية لدراسة الحيود في البلورات. لان طولها الموجي كبير جدا (500 انجستروم) ولا يحقق شرط براغ للحيود. و كذلك لا يمكن استخدام الضوء المرئي.

<u>معرفة نمط الحيود (زاوية الحيود وشدة الاشعة المحادة):</u>

يمكن إيجاد علاقة لمعرفة زاوية الحيود من خلال العلاقة بين ثوابت الشبيكة والمسافة البينية للمستويات بدلالة معاملات ميلر، وكما يلي:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

ومن شرط براغ للحيود $2\,d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ فان:

$$\lambda = \frac{2\sin\theta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}}$$

وعليه فان

$$\boldsymbol{\sin\theta = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

ولحالة الخلية المكعبة $a=b=c$:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

ولطول موجي معين وثابت شبيكة معين فان العلاقة أعلاه تعطي فكرة عن جميع زوايا الحيود للمستويات (hkl)

$$\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}\right)$$

==========

مثال 1: بلورة الرصاص تتبلور بشكل مكعب متمركز الأوجه، ثابت الشبيكة a=4.93 A^o احسب زاوية الحيود للمستويات (111) ,(110)، في حال اسقطت عليها اشعة سينية ذات طول موجي 0.152 nm

الحل:

$$\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}\right)$$

$$\theta_{111} = sin^{-1}\left(\frac{0.152\times10^{-9}}{2\times4.93\times10^{-10}}\sqrt{1+1+1}\right)$$

$$\theta_{111} = sin^{-1}\left(\frac{1.52}{2\times4.93}\times\sqrt{3}\right) = \sin^{-1}0.267 = 15.5^o$$

$$\theta_{110} = sin^{-1}\left(\frac{1.52}{2\times4.93}\times\sqrt{2}\right) = \sin^{-1}0.218 = 12.6^o$$

==========

مثال 2: احسب ثابت الشبيكة لبلورة مكعبة سقطت عليها اشعة سينية ذات طول موجي 1.54 A^o بزاوية 11.1^o فحققت انعكاسات (حيود براغ) من الرتبة الاولى من المستوي (110).

الحل: يمكن الحل بطريقتين: الاولى من قانون براغ(H.W) والطريقة الثانية من علاقة جيب الزاوية وكما يلي:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

$$a = \frac{\lambda}{2\ \sin\theta}\sqrt{h^2+k^2+l^2} = \frac{1.54\ A^o}{2\ \sin 11.1^o}\sqrt{1^2+1^2+0} = 4\sqrt{2}\ A^o = 5.67\ A^o$$

ملاحظة: في المثالين السابقين (1 و 2) نلاحظ ان شرط الحيود متحققاً من خلال العلاقة $\lambda \leq 2\, d_{hkl}$. حيث في المثال الاول كان الطول الموجي $1.52\ A^o$ و المسافة البينية بين المستويات $2.85\ A^o$ و في المثال الثاني كان الطول الموجي $1.54\ A^o$ و المسافة البينية $4.01\ A^o$

==========

٣-الطرق التجريبية لحيود الاشعة السينية من المستويات البلورية

في هذه الفقرة سنوضح كيف يمكن استخدام تقنية حيود الاشعة السينية للاغراض التالية:

١-التعرف على التراكيب البلورية للمواد.

٢-تعيين ثابت الشبيكة.

٣-التعرف على المستويات و الاتجاهات في البلورة.

ان المبدأ الاساس في الطرق التجريبية هو تطبيق قانون براغ للحيود $\lambda = 2\, d_{hkl} \sin\theta$ ، حيث يمكن تحقيقه بأخذ قيمة محددة للمسافة البينية d_{hkl} والتحكم بتغيير الطول الموجي تارةً و زاوية سقوط الاشعة تارةً اخرى. اي ان جميع الطرق المختبرية مبنية على اساس تثبيت احد المتغيرين (λ, θ) و تغيير قيمة الاخر. ومن اهم هذه الطرق التجريبية هي:

١- طريقة فون لاوي

هي طريقة سريعة ومجدية لكشف توجهات البلورة و كشف العيوب البلورية، حيث تتعرض البلورة الى حزمة من الاشعة السينية البيضاء و بطيف مستمر يتراوح بين $0.2-3\ A^o$ لتغطية كافة الاحتمالات الممكنة للابعاد الذرية (ثابت الشبيكة و المسافة البينية) اذ ان كل مستوي انعكاس للبلورة يختار طولاً موجياً متناسباً مع الابعاد الذرية للمستوي بحيث يتحقق شرط و قانون براغ للحيود.

الهدف من هذه الطريقة: تحديد التناظر واتجاه المستويات في البلورة المفردة المعلومة التركيب والتعرف على مستويات او اتجاهات معينة، كما و تستخدم احيانا في تحديد التشوهات والعيوب التي تنشأ عند المعالجة الحرارية او الميكانيكية للبلورات.

الطريقة:

تسلط الاشعة السينية على العينّة (البلورة) باتجاه ثابت و يوضع غشاء فوتوغرافي مسطح واحد في طريق الاشعة أمام البلورة و لوح اخر خلف البلورة.

حزمة الاشعة الساقطة تغطي مجالاً واسعاً من الاطوال الموجية، لذلك فأن لكل مجموعة من المستويات البلورية المتوازية (d_{hkl}) طولاً موجياً ملائماً لتحقيق قانون براغ للحيود بزاوية θ_{hkl}. و نتيجة للانعكاسات من كافة مجاميع المستويات المتوازية، سيظهر نموذج الحيود والذي يكون بهيئة بقع (تلطخات) على اللوح الفوتوغرافي خلف البلورة.

==========

٢- طريقة البلورة الدوراة Rotating Crystal Method

في هذه الطريقة، يتم استخدام بلورة احادية صغيرة ابعادها بحدود 1mm مثبته على محور يكون عمودياً على اتجاه الاشعة السينية احادية اللون، يدور المحور حول نفسه بسرعة زاوية ω. توضع البلورة بحيث يكون احد متجهاتها الاساسية (مثلاً a) موازياً لمحور الدوران. ويثبت لوح تصوير لاستقبال الاشعة المنعكسة على السطح الداخلي لغرفة التشتت الاسطوانية. انظر الشكل التالي:

ب- الاشعة المنعكسة على لوح التصوير أ- غرفة التشتت

الطريقة: عند سقوط الاشعة السينية على البلورة، فانها تنعكس من المستويات البلورية المتوازية مكونة اشكال مخروطية فوق و تحت خط الاتزان للبلورة، مكونة بذلك نماذج حيود بهيئة بقع على لوح التصوير.

الشعاع المستخدم: اشعة سينية احادية الطول الموجي (λ ثابتة) و θ متغيرة، وبما ان لكل زاوية انعكاس يوجد d_{hkl} لذلك فانه يعتبر متغيراً ايضاً. غالباً ما يستعاض عن تدوير البلورة بتغيير زاوية سقوط الاشعة الساقطة على البلورة والحصول على نفس النتائج.

٣- طريقة المسحوق (طريقة ديباي – شرر)

تستخدم هذه الطريقة تجمع اكبر عدد ممكن من البلورات في مكان واحد و تصبح كل بلورة مصدرا لتحقيق قانون براغ وذلك من خلال الحصول على العديد من الانعكاسات وبالتالي الحصول على العديد من نماذج الحيود (التي تمثل الابعاد البلورية). يستخدم في هذه الطريقة الافلام التي تصور كافة الحالات المتحقق فيها شرط الحيود.

الشعاع المستخدم: طول موجي ثابت وزاوية سقوط متغيرة بسبب المسحوق.

٤- طرق تجريبية اخرى:

بعد فرضية دي برولي ظهرت الحاجة الى تقصي حقيقة الموجة المرافقة للجسيم المادي ولهذا الغرض اجريت تجارب هدفها الحصول على طول الموجة المرافقة للجسيم وذلك من معرفة البعد بين ذرات البلورة. و بعد ذلك استخدمت تلك الجسيمات في دراسة البنية البلورية للأجسام الصلبة ، ومن هذه الطرق:

١-تجارب دافيسون – جيرمر على الالكترونات.

٢-تجارب ثومسون على الالكترونات.

٣-تجارب حزم النيوترونات عالية الدقة و كذلك حزم من الذرات عبر قنوات خاصة في المفاعلات النووية والمعجلات (المسرعات).

ملاحظات:

١-احيانا تستخدم عدادات الكترونية لتسجيل طيف الحيود وجهاز راسم بدل الواح التصوير.

٢-للحصول على طول موجي احادي اللون، توضع بلورة تعمل كمرشح في طريق الاشعة السينية الساقطة.

٣-يمكن استخدام طريقة تدوير البلورة وطريقة المسحوق معاً وذلك بأن يوضع المسحوق (مجاميع من البلورات) داخل كبسولة التجربة وتدوير الكبسولة.

٤-ممكن المقارنة بين الطرق كما يلي:

ت	الطريقة المستخدمة	الطول الموجي	زاوية سقوط الاشعة
١	طريقة لاوي	متغير	ثابتة
٢	طريقة تدوير البلورة	ثابت	متغيرة جزئيا
٣	طريقة المسحوق	ثابت	متغيرة

مثال: اشعة سينية ذات طول موجي $1.5\ A^o$ تنعكس من المستويات (222) في بلورة مكعبة بثابت شبيكة $a=5\ A^o$ ، احسب زاوية براغ.

الحل:

$$\boldsymbol{\theta_{hkl} = sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}\right)}$$

$$\theta_{222} = sin^{-1}\left(\frac{1.5\times10^{-10}}{2\ \times5\times10^{-10}}\sqrt{2^2+2^2+2^2}\right) = sin^{-1}\left(\frac{1.5}{10}\sqrt{12}\right)$$

$$= sin^{-1}(0.52) = 31.3^o$$

للاستفادة: ممكن حساب المسافة البينية و مقارنتها بالطول الموجي.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow\ d_{222} = \frac{5}{\sqrt{2^2+2^2+2^2}} = \frac{5}{\sqrt{12}} = 1.44\ A^o$$

حيث شرط الحيود متحققاً $\lambda(=1.5) < 2d_{222}(=2.88)$

٥-حيود الالكترونات

لقد اشرنا سابقا بان هناك أنواعا أخرى من الحزم إضافة الى الاشعة السينية استخدمت لفحص التركيب البلوري مثل: الحزم الالكترونية والحزم النيوترونية. ومن متطلبات الحزم المستخدمة لدراسة البلورات:

أولا: يجب ان يكون لها خاصية موجية وذلك لتداخل الحزم الحايدة بصورة متشاكهة وإعطاء معلومات عن تركيب المادة.

ثانيا: ان الطول الموجي للحزمة المستخدمة يجب ان يكون مقاربا من طول ثابت الشبيكة للبلورة.

والحزمة الالكترونية تملك هاتين الخاصيتين. فعند سقوط الحزمة الالكترونية على البلورة فانها تعاني انعكاس براك وتطبق عليها نفس القوانين المطبقة للاشعة السينية.

الالكترونات تمتلك خاصية موجية وان طاقتها تتناسب عكسيا مع مربع طول موجتها وفق العلاقة:

$$E = \frac{h^2}{2m_e\lambda^2}$$

حيث m_e كتلة الالكترون المستقر ويمكن كتابة المعادلة بالشكل التالي: $\lambda = \frac{12}{\sqrt{E(eV)}}$

ان التفاعل المسؤول عن استطارة الالكترونات هو التفاعل الناتج بين الالكترونات والمجال الموجود حول كل ذرة داخل المادة الصلبة، ومنشأ المجال حول الذرة هو نواة الذرة او الالكترونات المدارية. وبما ان الالكترونات جسيمات مشحونة فانها تتفاعل بشدة مع المواد وتخترقها مسافة قصيرة نسبيا داخل سطح المادة وهذا يجعل دراسة تركيب المواد الصلبة بواسطة الحزمة الالكترونية مقتصرا على سطح المعادن والاغشية الرقيقة مثل:

١-دراسة سطوح المعادن او السبائك في الصناعات.

٢-دراسة العناصر الخفيفة العالقة على سطوح المعادن الثقيلة مثل الاوكسجين والهيدروجين على سطح النيكل وغيرها.

٣-دراسة الاهتزازات الحرارية للذرات في سطوح المعادن.

٤-دراسة التاكل والتقشيط وتأكسد سطوح المعادن واشباه الموصلات.

٦-حيود النيوترونات:

يتم الحصول على النيوترونات الحرارية ذات موجة أحادية التردد عادة في قناة من اقنية المفاعل النووي لأغراض دراسات الحيود. وطاقة النيوترون تتناسب عكسيا مع مربع طول موجته وفق العلاقة:

$$E = \frac{h^2}{2m_n\lambda_d^2}$$

حيث m_n كتلة النيوترون المستقر ويمكن كتابة المعادلة بشكل الوحدات مختبرية: $\lambda = \frac{0.28}{\sqrt{E(eV)}}$

ويستخدم جهاز يسمى المحيد النيوتروني *Neutron Diffraction* لدراسة الحيود في البلورات.

يفضل دراسة البلورات بواسطة حيود النيوترونات على دراستها بواسطة الاشعة السينية للأسباب الاتية:

١-يمكن دراسة الجزيئات الخفيفة مثل الهيدروجين بواسطة حيود النيوترونات بدقة كبيرة، بينما تكون دراسة هذه العناصر الخفيفة بالأشعة السينية مفتقرة الى الدقة بسبب قلة الالكترونات في مدارها الخارجي.

٢-من خلال دراسة الحيود بالنيوترونات بالامكان التمييز بين النظائر المختلفة الموجودة في تركيب الصلب بينما لا يمكن تمييز ذلك بالأشعة السينية.

٣-من اهم تطبيقات حيود النيوترونات، هي دراسة الخواص المغناطيسية للمواد الصلبة المغناطيسية وبدرجة كبيرة من الدقة حيث يمتلك النيوترون خاصية البرم وكذلك الالكترونات لها برما مغناطيسيا، وعليه تستطيع النيوترونات الاستطارة مغناطيسيا. لذا يمكن استخدامها للكشف عن نوع المغناطيسية في البلورات.

٤-حيود النيوترونات يعطي معلومات ادق من الاشعة السينية عند استخدامها لدراسة اهتزاز الشبيكة للبلورات.

ان الصعوبة التي ترافق تقنية حيود النيوترونات هي، حاجتها الى وجود مفاعلات نووية والتي من الصعوبة توفرها في كثير من المختبرات. وكذلك وبسبب كون النيوترونات جسيمات متعادلة فان الكشف عنها اصعب من الالكترونات والاشعة السينية.

==========

٧-الشبيكة المقلوبة Reciprocal Lattice

عندما ننظر الى البلورة بطريقة مباشرة فاننا نشاهد البنية البلورية الحقيقية، وهذا يختلف عما نحصل عليه من الاشعة السينية المنعكسة (المحادة/ المشتتة) حيث تستقبل هذه الاشعة على لوح تصوير فوتوغرافي بعد حيودها من البلورة و تعطي صورة عبارة عن بقع او نقاط تمثل الشبيكة المقلوبة. اي ان:

الصورة المجهرية للبلورة = بُنية الشبيكة الحقيقة

صورة نموذج الحيود من البلورة = بُنية الشبيكة المقلوبة

الشبيكة المقلوبة: هي من المفاهيم الاساسية في علم البلورات و تستخدم للتعبير عن كل الظواهر التي تنتج من تفاعل الموجات مع المواد الصلبة البلورية، مثل الحيود و الاستطارة و نظرية الحزم وغيرها.

في تجربة حيود براغ للاشعة السينية ان الاشعة تنعكس من المستويات الواقعة ضمن مجموعة ما من المستويات البلورية المتوازية ومن الصعب تعقب مصدر كل استطارة من اي مستوٍ حدثت، لذلك يستخدم مفهوم الشبيكة المقلوبة لإظهار كل مجموعة متوازية من المستويات بدلالة نقطة واحدة (تسمى نقطة الشبيكة المقلوبة) تمثل العمود على تلك المستويات و**طول هذا العمود يساوي مقلوب المسافة البينية** بين تلك المستويات. وبالتالي يمكن مقارنة نموذج الفلم الفوتوغرافي ذي البقع السوداء مع النموذج النظري للشبيكة المقلوبة والذي هو عبارة عن تحويلات فورير للشبيكة الحقيقة.

تعتمد تحويلات فورير على نقاط او موجات تعيد نفسها بشكل دوري، وبما ان المستويات البلورية المتوازية تعيد نفسها بشكل دوري بمسافة بينية d، لذلك كتابة دالة فورير لأي مستوٍ بالشكل التالي:

$$F(r) = F(r + d)$$

وكما هو معلوم، ان دالة فورير تتكون من مركبتين : $\sin(\alpha\, r)$ و $\cos(\alpha\, r)$، لذلك يمكن كتابة دالة فورير بالشكل $e^{i\,\alpha\, r}$ حيث ان $\alpha = \frac{2\,\pi\, n}{d}$ و n عدد صحيح. فالشكل النهائي لدالة فورير للشبيكة المقلوبة:

$$F(r) = \int f(r) e^{i\frac{2\,\pi\, n}{d} r} dr$$

في الحقيقة ان تسمية الشبيكة المقلوبة كما وضحناها في اعلاه، ايضا تظهر هنا حيث نرى ان d يظهر بصورة مقلوبة (في المقام) في المعادلة اعلاه. و بما ان بعد اي نقطة من نقاط الشبيكة المقلوبة يُمثل بمقلوب المسافة d ، لذا فانه يعتبر متجها و يطلق عيه متجه الشبيكة المقلوبة ويعرف كالاتي:

$$\vec{G} = \frac{A}{d_{hkl}}$$

A يمثل معامل مقياس الرسم و قيمته بين 1 و 2π

==========

٨-طريقة بناء الشبيكة المقلوبة

ان كل مجموعة من المستويات المتوازية في البلورة تمثّل بمتجهات من نقطة الاصل للشبيكة المقلوبة وكل متجه يكون عمودياً على المستويات التي يمثلها و ان قيمة المتجه هذا تساوي مقلوب المسافة البينية بين تلك المستويات، اي ان النقاط الواقعة في نهايات المتجهات العمودية تشكّل نقاط الشبيكة المقلوبة.

لذلك، سنوضح طريقة بناء الشبيكة المقلوبة في بعدين وكالاتي:

١-نرسم شبيكة حقيقية مستوية ونحدد وحدة الخلية.

٢-نرسم من نقطة الاصل خطوط عمودية على جانبي وحدة الخلية لتعيين المتجهات الاساسية.

٣-نعّين المسافة العمودية من نقطة الاصل الى نهاية اوجه وحدة الخلية d_{100} و d_{010}

٤-ناخذ مقلوب المسافات العمودية للحصول على المتجهات الاساسية للشبيكة المقلوبة، اي ان:

$$A = \frac{1}{d_{100}} \quad \text{and} \quad B = \frac{1}{d_{010}}$$

٥-نثبت نقاط تقاطعات الاعمدة مع المستويات حيث انها ستمثل نقاط الشبيكة المقلوبة.

في الشبيكة المقلوبة يتم استخدام فضاء الطور (فضاء متجه الموجه) $\vec{K}$ بدلاً من الطول الموجي λ ، لان الطول الموجي كمية عددية ولا يملك خواص المتجهات. و ان ابعاد متجه الموجه هي مقلوب الطول الموجي و كما يلي:

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

==========

<u>مثال:</u> يبين الشكل التخطيطي التالي مجموعة الخطوط المستقيمة التي تمثل مستويات (تابعة لخلية مكعبة) ذات احداثيات (210) ,(110) ,(010) ,(100) مرسومة في بعدين. عيّن مواقع نقاط الشبيكة المقلوبة التي تناظر هذه المستويات.

مجموعة من الخطوط المستقيمة تمثل مستويات ذرية.

تمثيل مجاميع المستويات في بلورة مكعبة بنقاط شبيكة مقلوبة.

٩-خواص الشبيكة المقلوبة

١-للشبيكة المقلوبة متجهات أساسية مثل الشبيكة الحقيقية واحداثيات أي نقطة في فضاء الشبيكة المقلوبة تعطى بالعلاقة: $\vec{G} = \nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}$

حيث $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$ المتجهات الأساسية للشبيكة المقلوبة و ν_1,ν_2,ν_3 اعداد صحيحة . وان $\vec{G}$ هو متجه الانتقال في الشبيكة المقلوبة، وحيث ان متجه الانتقال هو عمودي على المستويات (hkl) في الشبيكة الحقيقية فيمكن كتابته بالشكل: $\vec{\boldsymbol{G}}_{\boldsymbol{hkl}} = \boldsymbol{h}\vec{\boldsymbol{A}} + \boldsymbol{k}\vec{\boldsymbol{B}} + \boldsymbol{l}\vec{\boldsymbol{C}}$ حيث (h, k, l) موقع نقطة في الشبيكة المقلوبة بدلالة معاملات ميلر.

٢-ناتج ضرب متجهات الشبيكة المقلوبة بمتجهات الشبيكة الحقيقية يعطي النتائج الاتية:

$$\vec{A}.\vec{a} = 2\pi \qquad \vec{A}.\vec{b} = 0 \qquad A.\vec{c} = 0$$
$$\vec{B}.\vec{b} = 2\pi \qquad \vec{B}.\vec{a} = 0 \qquad \vec{B}.\vec{c} = 0$$
$$\vec{C}.\vec{c} = 2\pi \qquad \vec{C}.\vec{a} = 0 \qquad \vec{C}.\vec{b} = 0$$

ويلاحظ من هذه العلاقات ان المتجه A عمودي على المستوي $(\vec{b} \times \vec{c})$ وكذلك المتجه B عمودي على المستوي $(\vec{c} \times \vec{a})$ والمتجه C عمودي على المستوي $(\vec{a} \times \vec{b})$. وكما موضح بالشكل التالي:

٣-ترتبط متجهات الشبيكة المقلوبة A,B,C مع متجهات الشبيكة الحقيقية a,b,c بما يلي:

$$\vec{A} = 2\pi\frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})} \qquad \vec{B} = 2\pi\frac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{b}.(\vec{c}\times\vec{a})} \qquad \vec{C} = 2\pi\frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{c}.(\vec{a}\times\vec{b})}$$

حيث ان المقادير $\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})$, $\vec{b}\cdot(\vec{c}\times\vec{a})$, $\vec{c}\cdot(\vec{a}\times\vec{b})$ تمثل حجم الخلية البدائية للشبيكة الحقيقية. والمتجهات $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$ لها وحدات مقلوب وحدات الطول.

٤-تدعى الشبيكة اللانهائية المبنية من المتجهات الأساسية $\vec{A},\vec{B},\vec{C}$ بالشبيكة المقلوبة ويدعى متوازي السطوح المقام على هذه المتجهات بالخلية البدائية للشبيكة المقلوبة.

٥-عند تدوير البلورة بزاوية ما فان كلا الشبيكتين (الحقيقية والمقلوبة) تدوران معا بنفس الزاوية.

٦-يجب ملاحظة ان الشبيكة البلورية (العادية/الاعتيادية) الحقيقية هي شبيكة في الفضاء الحقيقي بينما الشبيكة المقلوبة هي في فضاء فورير وبعبارة ادق في فضاء كمية الحركة (الزخم) $\vec{p}=\hbar\vec{k}$ او فضاء متجه الموجة $\vec{k}$.

٧-حجم وحدة الخلية في الشبيكة المقلوبة:

$$\vec{A}.(\vec{B}\times\vec{C})=\frac{(2\pi)^3}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})}=\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$$

حيث (Ω_0) حجم الخلية في الشبكة العادية.

مثال : جد المتجهات الاساسية للشبيكة المقلوبة لشبيكة المكعب البسيط SC حيث ان:

$\vec{a}=\hat{\imath}a\,,\vec{b}=\hat{\jmath}a\,,\vec{c}=\hat{k}a$ تمثل المتجهات الأساسية. والزوايا الأساسية $\alpha=\beta=\gamma=\frac{\pi}{2}$

الحل:

$$\vec{A}=2\pi\frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b}\times\vec{c})}\qquad \vec{B}=2\pi\frac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{b}.(\vec{c}\times\vec{a})}\qquad \vec{C}=2\pi\frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{c}.(\vec{a}\times\vec{b})}$$

$$\vec{A}=2\pi\frac{a^2(\hat{\jmath}\times\hat{k})}{a^3(\hat{\imath}\cdot(\hat{\jmath}\times\hat{k}))}\ ,\quad \vec{B}=2\pi\frac{a^2(\hat{k}\times\hat{\imath})}{a^3(\hat{\jmath}\cdot(\hat{k}\times\hat{\imath}))}\ ,\quad \vec{C}=2\pi\frac{a^2(\hat{\imath}\times\hat{\jmath})}{a^3(\hat{k}\cdot(\hat{\imath}\times\hat{\jmath}))}$$

$$\vec{A}=2\pi\frac{\hat{\imath}}{a(\hat{\imath}\cdot\hat{\imath})}\ ,\qquad \vec{B}=2\pi\frac{\hat{\jmath}}{a(\hat{\jmath}\cdot\hat{\jmath})}\ ,\qquad \vec{C}=2\pi\frac{\hat{k}}{a(\hat{k}\cdot\hat{k})}$$

$$\boldsymbol{\vec{A}=\frac{2\pi}{a}\hat{\imath}}\quad,\quad \boldsymbol{\vec{B}=\frac{2\pi}{a}\hat{\jmath}}\quad,\quad \boldsymbol{\vec{C}=\frac{2\pi}{a}\hat{k}}\quad \textbf{,so,}\quad \boldsymbol{|\vec{A}|=|\vec{B}|=|\vec{C}|=\frac{2\pi}{a}}$$

مما سبق نستنتج ان وحدة الخلية في الشبيكة المقلوبة للمكعب البسيط هي مكعب بسيط أيضا طول ضلعه $\frac{2\pi}{a}$.

مثال : جد المتجهات الاساسية للشبيكة المقلوبة لشبيكة المكعب المتمركز الجسم BCC حيث ان:

$\vec{a}=\frac{a}{2}(\hat{\imath}+\hat{\jmath}-\hat{k})\ ,\ \vec{b}=\frac{a}{2}(-\hat{\imath}+\hat{\jmath}+\hat{k})\ ,\ \vec{c}=\frac{a}{2}(\hat{\imath}-\hat{\jmath}+\hat{k})$ تمثل المتجهات الأساسية. والزوايا الأساسية $\alpha=\beta=\gamma=90^o=\frac{\pi}{2}$

الحل:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a}.(\vec{b} \times \vec{c})}$$

$$\vec{b} \times \vec{c} = \frac{a}{2}\left(-\hat{\imath} + \hat{\jmath} + \hat{k}\right) \times \frac{a}{2}\left(\hat{\imath} - \hat{\jmath} + \hat{k}\right) = \frac{a^2}{4}\begin{vmatrix} \hat{\imath} & \hat{\jmath} & \hat{k} \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \frac{a^2}{4}(2\hat{\imath} + 2\hat{\jmath}) = \frac{a^2}{2}(\hat{\imath} + \hat{\jmath})$$

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \frac{a}{2}\left(\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k}\right) \cdot \frac{a^2}{2}(\hat{\imath} + \hat{\jmath}) = \frac{a^3}{4}(1 + 1 + 0) = \frac{a^3}{2}$$

$$\Rightarrow \quad \vec{A} = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\hat{\imath} + \hat{\jmath})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath} + \hat{\jmath})$$

By the same way, we get:

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b}.(\vec{c} \times \vec{a})} \qquad \Rightarrow \qquad \vec{B} = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\hat{\jmath} + \hat{k})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{\jmath} + \hat{k}\right)$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c}.(\vec{a} \times \vec{b})} \qquad \Rightarrow \qquad \vec{C} = 2\pi \frac{\frac{a^2}{2}(\hat{\imath} + \hat{k})}{\frac{a^3}{2}} = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{k} + \hat{\imath}\right)$$

$$\Rightarrow \ |\vec{A}| = |\vec{B}| = |\vec{C}| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{1^2 + 1^2} = \frac{2\sqrt{2}\ \pi}{a}$$

اي ان وحدة الخلية في الشبيكة المقلوبة للمكعب المتمركز الجسم هي ايضا مكعب ولكن متمركز الاوجه وطول ضلعه $\frac{2\sqrt{2}\ \pi}{a}$

واجب 1: اذا علمت ان المتجهات الاساسية للشبيكة ذات وحدة الخلية نوع المكعب متمركز الاوجه FCC تعطى بالعلاقات التالية: $\vec{a} = \frac{a}{2}(\hat{\imath} + \hat{\jmath})\ ,\ \vec{b} = \frac{a}{2}\left(\hat{\jmath} + \hat{k}\right)\ ,\ \vec{c} = \frac{a}{2}\left(\hat{\imath} + \hat{k}\right)$

اثبت ان المتجهات الاساسية للشبيكة المقلوبة لنفس نوع وحدة الخلية تعطى بما يلي:

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k})\ ,\ \vec{B} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{\imath} + \hat{\jmath} + \hat{k})\ ,\ \vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath} - \hat{\jmath} + \hat{k})$$

واجب 2: جد متجهات الشبيكة المقلوبة لشبيكة متجهاتها الأساسية الحقيقية هي:

$\vec{a} = 2\hat{\imath},\ \vec{b} = \hat{\imath} + 2\hat{\jmath}\ ,\ \vec{c} = \hat{k}$ والزوايا الأساسية $\alpha = \beta = \gamma = 90^o = \frac{\pi}{2}$

١٠-مناطق بريليون ***Brillion Zones***

ان الكثير من ظواهر فيزياء الحالة الصلبة تفسر بواسطة فضاء الشبيكة المقلوبة. بما ان الفضاء المقلوب كبيراً جداً، لذلك قام العالم بريليون بتقسيم هذا الفضاء الى مناطق تحيط احداها الاخرى و المنطقة الاولى تدعى منطقة بريليون الاولى و المنطقة المحيطة بالمنطقة الاولى تدعى منطقة بريليون الثانية وهكذا.

تعرّف منطقة بريليون الاولى: هي اصغر حجم في الفضاء المقلوب يحيط بنقطة واحدة من نقاط الشبيكة المقلوبة بحيث تكون النقطة متمركزة في داخل هذا الحجم (انظر الشكل المجاور). ويحاط هذا الحجم بمجموعة من الخطوط العمودية على منتصف المسافات الرابطة بين هذه النقطة المتمركزة بالنقاط الشبيكية المجاورة. وبذلك فان منطقة بريليون الاولى في الشبيكة المقلوبة تقابل خلية ويكنر – سيتز في الشبيكة الحقيقة. وحجم منطقة بريليون الاولى يمثل حجم الخلية الاولية في الفضاء المقلوب. ويكون حجم الخلية الاولية في الفضاء الانقلابي هو حجم خلية بريليون:

$$\boldsymbol{V_p = \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C})}$$

لايجاد حجم وحدة الخلية للشبيكة المقلوبة في حالة المكعب البسيط *SC* (بالاستفادة من المثال السابق في ص٦٤) :

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}\hat{\imath}\ ,\vec{B} = \frac{2\pi}{a}\hat{\jmath}\quad ,\vec{C} = \frac{2\pi}{a}\hat{k}$$

$$V_p = \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \hat{\imath} \cdot (\hat{\jmath} \times \hat{k}) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 (\hat{\imath} \cdot \hat{\imath}) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$$

وهذه تمثل مكعب طول ضلعه $\frac{2\pi}{a}$ وحجمه $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$

المنطقة الأولى هي المنطقة المحددة بالمستويات المنصفة للمتجهات الأساسية. أي ان منطقة بريليون الأولى تحاط بالمستويات الستة المنصفة للمتجهات $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$

$$\pm\frac{1}{2}\vec{A} = \pm\frac{\pi}{a}\,\hat{\imath}\ , \qquad \pm\frac{1}{2}\,\vec{B} = \pm\frac{\pi}{a}\,\hat{\jmath}\ \ ,\ \ \pm\frac{1}{2}\,\vec{C} = \pm\frac{\pi}{a}\,\hat{k}$$

وهي منطقة مكعبة طول ضلعها $\frac{2\pi}{a}$ وحجمها $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$.

==========

مثال: جد المتجهات الانتقالية الأساسية للشبيكة المقلوبة لحالة شبيكة متمركزة الجسم *BCC* ثم حدد ثابت الشبيكة وحدود مناطق بريليون، ثم جد متجه الشبيكة المقلوبة $\vec{G}$. اذا كانت المتجهات الأساسية في الشبيكة الحقيقية هي:

$$\vec{a} = \frac{a}{2}(\hat{\imath}+\hat{\jmath}-\hat{k})\ \ ,\ \ \vec{b} = \frac{a}{2}(-\hat{\imath}+\hat{\jmath}+\hat{k})\ \ ,\ \ \vec{c} = \frac{a}{2}(\hat{\imath}-\hat{\jmath}+\hat{k})$$

الحل: (لايجاد المتجهات الأساسية للشبيكة المقلوبة لحالة شبيكة متمركزة الجسم *BCC* نتبع نفس خطوات المثال السابق لحالة *BCC* في ص٦٥) وعليه،

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath}+\hat{\jmath})\ ,\ \vec{B} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\jmath}+\hat{k})\ ,\ \vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath}+\hat{k})$$

حجم الخلية في الشبيكة المقلوبة: $V_p = \vec{A}\cdot(\vec{B}\times\vec{C})$

$$\vec{B}\times\vec{C} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2\begin{vmatrix}\hat{\imath} & \hat{\jmath} & \hat{k}\\ 0 & 1 & 1\\ 1 & 0 & 1\end{vmatrix} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2(\hat{\imath}+\hat{\jmath}-\hat{k})$$

$$V_p = \vec{A}\cdot(\vec{B}\times\vec{C}) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3(\hat{\imath}+\hat{\jmath})\cdot(\hat{\imath}+\hat{\jmath}-\hat{k}) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3(1+1+0) = 2\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$$

(من المتجهات الأساسية نلاحظ: الشبيكة المقلوبة لمكعب متمركز الجسم *BCC* هي شبيكة من نوع مكعب متمركز الأوجه *FCC*) طول ضلعه $\sqrt{2}\frac{2\pi}{a}$ وحجمه $2\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ وهو حجم منطقة بريليون الأولى V_{BZ}

اما متجه الانتقال لهذه الشبيكة المقلوبة فهو: $\vec{G} = \nu_1\vec{A}+\nu_2\vec{B}+\nu_3\vec{C}$

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a}\left(\nu_1(\hat{\imath}+\hat{\jmath})+\nu_2(\hat{\jmath}+\hat{k})+\nu_3(\hat{\imath}+\hat{k})\right)$$

$$\vec{G} = \frac{2\pi}{a}\left(\hat{\imath}(\nu_1+\nu_3)+\hat{\jmath}(\nu_1+\nu_2)+\hat{k}(\nu_2+\nu_3)\right)$$

المنطقة الأولى لبريليون هي المستويات المنصفة للمتجهات الاساسية. وان المتجهات التي تحدد منطقة بريليون الأولى هي:

$$\pm\tfrac{1}{2}\vec{A} = \tfrac{\pi}{a}(\pm\hat{\imath}\pm\hat{\jmath})\ ,\ \pm\tfrac{1}{2}\vec{B} = \tfrac{\pi}{a}(\pm\hat{\jmath}\pm\hat{k})\ \ ,\ \ \pm\tfrac{1}{2}\vec{C} = \tfrac{\pi}{a}(\pm\hat{\imath}\pm\hat{k})$$

وبذلك تحدد منطقة بريليون الأولى لهذه الحالة بـ 12 متجه.

مثال: جد المتجهات الانتقالية الأساسية للشبيكة المقلوبة لحالة شبيكة متمركزة الاوجه *FCC* ثم حدد ثابت الشبيكة وحدود مناطق بريليون، ثم جد متجه الشبيكة المقلوبة $\vec{G}$. اذاكانت المتجهات الأساسية في الشبيكة الحقيقية هي:

$$\vec{a} = \frac{a}{2}(\hat{\imath} + \hat{\jmath}) \ , \ \vec{b} = \frac{a}{2}(\hat{\jmath} + \hat{k}) \ , \ \vec{c} = \frac{a}{2}(\hat{\imath} + \hat{k})$$

الحل: كما مر سابقا نجد ان المتجهات الاساسية للشبيكة المقلوبة هي

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k}) \ , \ \vec{B} = \frac{2\pi}{a}(-\hat{\imath} + \hat{\jmath} + \hat{k}) \ , \ \vec{C} = \frac{2\pi}{a}(\hat{\imath} - \hat{\jmath} + \hat{k})$$

ويكون حجم الخلية الأولية في الشبيكة المقلوبة مساوي لحجم منطقة بريليون الأولى

$$V_{BZ} = \vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 (\hat{\imath} + \hat{\jmath} - \hat{k}) \cdot (2\hat{\imath} + 2\hat{\jmath} + 0\hat{k})$$
$$= \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 (2 + 2 + 0) = 4\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$$

اما المستويات التي تحدد منطقة بريليون الأولى فهي المستويات التي تنصف المتجهات *A,B,C* وهي اقصر متجهات الشبيكة المقلوبة.

==========

١١-الحيود في الشبيكة المقلوبة

نظرية الحيود بينت بأن الشبيكة البلورية والموجات (موجات: الالكترونات، البروتونات، الفوتونات .....) يتفاعلان مع بعضهما بنفس طريقة تفاعل الموجات مع بعضها البعض .ومن المفيد أن نفكر بالشبيكة البلورية كاضطراب شبه موجي، وأن نستخدم فضاء متجهة الموجة بدلا من طول الموجة التي لا تمتلك خواص المتجه، وبالتحديد جبهة انتشار الموجة حيث أن المتجهات يمكن تحليلها إلى مركباتها الفضائية، حيث أن قيمة متجهة الموجة تعطى بالعلاقة: $k = \frac{A}{\lambda}$ (A اما ان تساوي 1 او تساوي 2π) والتي تبين أن أبعادها مقلوب طول، فنحن ملزمين وفقا للتصورالجديد أن ننتقل من فضاء الشبكة العادية إلى فضاء متجهة الموجة $\vec{k}$، أو ما يسمى بفضاء فورييه ، وهذا الفضاء يمكننا من تعريف الشبيكة المقلوبة (كما مر سابقاً في موضوع الشبيكة المقلوبة).

أن الذرات في البلورة تكون مرتبة بشكل دوري وخصوصا عند الانتقال من مستوي بلوري إلى آخر، وعليه يمكننا اعتبار الجهد الدوري للبلورة كموجة ساكنة طول موجتها λ يساوي المسافة بين المستويات البلورية d ومتجه تلك الموجة $\vec{K}$ يكون عمودياً على المستويات البلورية وقيمته $\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda}$ ولا ننسى المتجهة $\vec{G} = \frac{2\pi}{d}$ ، متجه الشبيكة المقلوبة.

و لكي يتم الحيود وفق شرط براغ يجب أن تكون الطاقة محفوظة قبل وبعد التفاعل أو ما يسمى بالتفاعل المرن. أن الطاقة بدلالة متجه الموجة تعطى بالعلاقة: (من التعاريف الاساسية، اشتق العلاقة التالية للطاقة)

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

وهذه الطاقة هي نفسها قبل وبعد التفاعل فذلك يعني أن القيمة العددية لمتجه الموجة $\vec{k}$ لا يتغير، ولكن الذي يتغير هو الاتجاه فقط.

١٢-اشتقاق لاوي لسعة الموجة المستطيرة (المُحادة)

قام العالم لاوي بأيجاد اتجاهات الموجة المستطيرة الخارجة من البلورة بالنسبة الى الموجة الساقطة كما يلي:

إفتَرضَ ان التفاعل بين الاشعة الساقطة والبلورة هو من النوع الخطي أي ان، $\acute{\omega} = \omega$ حيث ω تردد الموجة الساقطة $\acute{\omega}$ تردد الموجة الحائدة و $\omega = ck$ حيث c سرعة الضوء في الفراغ و k العدد الموجي بهذا يكون $\acute{k} = k$. ولايجاد الموجة الحائدة $\vec{\acute{k}}$ بدلالة الموجة الساقطة $\vec{k}$ والمتجهات الأساسية $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ للشبيكة البلورية الحقيقة، نفرض ان النقطة P هي نقطة شبيكية في الشبيكة الحقيقية ومعرفة بالمتجه: $\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ الذي ينطلق من نقطة الأصل O حيث n_1, n_2, n_3 اعداد صحيحة، كما في الشكل التالي:

احدى مركبات المجال الكهربائي للموجه الساقطة على البلورة في النقطة P تعطى بالعلاقة:

$\boldsymbol{E(\vec{r}) = A\, e^{i\,(\vec{K}\cdot\vec{r}-\omega\, t)}}$ ، حيث A تمثل سعة الموجة و t تمثل زمن تاثير الاشعاع على البلورة. فاذا فرضنا ان t=0 عند لحظة سقوط الاشعة، فأن:

$$\boldsymbol{E(\vec{r}) = A\, e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{r}}}$$

ان سعة الموجة المستطارة من النقطة P (داخل البلورة) والمارة بالنقطة PP (خارج البلورة) تتضمن على:

عامل الطور $e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{r}}$ للموجة الساقطة على P ، وعامل الطور للموجة المستطارة عند PP هو $e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{R}}$ ، وعليه فأن عامل الطور الكلي عند النقطة PP يعطى بالعلاقة:

$$\boldsymbol{Phase\ Factor = e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{r}}\, e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{R}}}$$

ومن الشكل اعلاه نحصل على: $R = G - r\ \cos(\theta_{rG})$ ، ونعوضها في العلاقة اعلاه:

$$\boldsymbol{P.F. = e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{r}}\, e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{G}} e^{-i\,\vec{K}\,r\,\cos\theta}}$$

باعتبار ان استجابة البلورة للاشعاع هي استجابة خطية ، اي ان التردد الزاوي للموجة المستطارة $\acute{\omega}$ يساوي التردد الزاوي للموجة الساقطة ω اي ان: K=K' ، لذلك فأن: $K\,r\ \cos\theta = \acute{K}\,r\ \cos\theta = \overrightarrow{K'}\cdot\vec{r}$

ونعوضها في علاقة عامل الطور الكلي فنحصل على:

$$\boldsymbol{P.F. = e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{r}}\, e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{G}} e^{-i\,\overrightarrow{K'}\cdot\vec{r}} = e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{G}}\ e^{-i\left(\overrightarrow{K'}-\vec{K}\right)\cdot\vec{r}} = e^{i\,\vec{K}\cdot\vec{G}}\ e^{-i\,\overrightarrow{\Delta K}\cdot\vec{r}}}$$

حيث ان $\boldsymbol{\overrightarrow{\Delta K} = \overrightarrow{K'} - \vec{K} = \vec{G}}$ يمثل فرق المسار، وهو التغير الحاصل في متجه الموجة المستطارة والموجة الساقطة يساوي متجة الانتقال في فضاء الطور (وهو شرط الحيود في الشبيكة المقلوبة)، وكما موضح بالشكل التالي:

و لايجاد محصلة سعة الموجة المستطارة عن كل نقطة شبيكية وعند النقطة PP ، فيجب جمع معاملات الطور للموجات المستطارة (علاقة عامل الطور الكلي)

بعد اهمال الحد الثابت ($e^{i\vec{K}\cdot\vec{G}}$)، وهكذا فان محصلة سعة الموجات تكتب كما يلي:

$$\vec{\Omega} = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i\,\overrightarrow{\Delta K}\cdot\vec{r}}$$

حيث ان: $\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ ، لذا فأننا نكتب صيغة سعة الموجات بالشكل التالي:

$$\vec{\Omega} = \sum_{n_1} e^{-i(n_1\vec{a}\cdot\overrightarrow{\Delta K})} \sum_{n_2} e^{-i(n_2\vec{b}\cdot\overrightarrow{\Delta K})} \sum_{n_3} e^{-i(n_3\vec{c}\cdot\overrightarrow{\Delta K})}$$

للحصول على اعظم قيمة لـ $\vec{\Omega}$ يجب ان يكون المجموع لعوامل الطور اكبر ما يمكن، وهذا يصح فقط عندما:

$$\vec{r}_{n_1n_2n_3}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\varepsilon \qquad \text{,or,} \qquad \vec{r}_{n_1n_2n_3}\cdot\vec{G} = 2\pi\varepsilon$$

حيث ε عدد صحيح ، لذا فأن: $(n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c})\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\varepsilon$ وهذا يعني ان :

$$n_1\vec{a}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\varepsilon \quad , \quad n_2\vec{b}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\varepsilon \quad , \quad n_3\vec{c}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\varepsilon$$

ويمكن حذف الاعداد الصحيحة من المعادلات أعلاه وتوحيدها برمز اخر بحيث المعادلة تصبح بالشكل التالي:

$$\vec{a}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\nu_1 \qquad ,\vec{b}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\nu_2 \qquad ,\vec{c}\cdot\overrightarrow{\Delta k} = 2\pi\nu_3$$

حيث ν_1 , ν_2, ν_3 اعداد صحيحة. **<u>وهذه هي معادلات لاوي للنهايات العضمى للحيود.</u>**

من الضروري معرفة الحل الامثل لمعادلات لاوي ومواصفات $\overrightarrow{\Delta k}$ لكي نحصل على عملية الحيود للاشعة السينية. ويكون حل معادلات لاوي سهلا اذا كانت المحاور الأساسية $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ في البلورة متعامدة مع بعضها كما هو الحال في الانظمة البلورية المكعبة و الرباعية والمعينية القائمة، وبذلك تصبح معادلات لاوي بالشكل:

$$\overrightarrow{\Delta k} = \hat{\imath}\frac{\nu_1}{a} + \hat{\jmath}\frac{\nu_2}{b} + \hat{k}\frac{\nu_3}{c}$$

حيث ان $\hat{k}, \hat{\jmath}, \hat{\imath}$ تمثل الوحدات الاتجاهية باتجاه المحاور البلورية $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

وهكذا نرى الحاجة للتعامل مع الشبيكة المقلوبة حيث ابعاد المتجهات في الشبيكة المقلوبة (فضاء k) هي مقلوب الطول في الفضاء الحقيقي (الشبيكة الحقيقة). ولاثبات ذلك نستخدم المفاهيم السابقة وكما يلي:

ان النقطة في الشبيكة الحقيقية يعبر عنها بالمتجه $\vec{r} = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c})$ ، والنقطة في الشبيكة المقلوبة يعبر عنها بالمتجه $\vec{G} = \nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}$ و عليه فأن:

$$\vec{r}\cdot\vec{G} = (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c})\cdot(\nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C})$$
$$= n_1\nu_1(\vec{a}\cdot\vec{A}) + n_2\nu_2(\vec{b}\cdot\vec{B}) + n_3\nu_3(\vec{c}\cdot\vec{C})$$

ومن خصائص الشبيكة المقلوبة (الصفحة رقم ٦٣ النقطة رقم ٢) نجد ان:

$$\vec{r}\cdot\vec{G} = n_1\nu_1(2\pi) + n_2\nu_2(2\pi) + n_3\nu_3(2\pi)$$
$$= 2\pi(n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3) = 2\pi\varepsilon$$

وهكذا فعندما $\vec{r}\cdot\vec{G} = 2\pi\varepsilon$ ، فان $\vec{G}$ يحقق شرط الحيود في الشبيكة المقلوبة $\vec{G} = \overrightarrow{\Delta k}$ ، حيث ان:

$$n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3 = \varepsilon$$

==========

١٣-كرة ايوالد لتفسير ظاهرة الحيود

ربط العالم ايوالد فكرة الشبيكة المقلوبة مع فكرة كرة الانعكاس والتي اطلق عليها كرة ايوالد لتفسير النتائج التجريبية لحيود الاشعة السينية من المستويات البلورية ، حيث يمكن معرفة المستوي الذي يعمل على استطارة الاشعة السينية من معرفة اتجاه وقيمة الطول الموجي للاشعة الساقطة.

ويمكن رسم كرة ايوالد كما يلي:

١-نحدد الطول الموجي λ للموجة الساقطة واتجاهه.

٢-نعين نقطة اصل O لفضاء الشبيكة المقلوبة .

٣-نرسم متجه طوله $\frac{1}{\lambda}$ واتجاهه باتجاه الاشعة الساقطة، وليكن $\overrightarrow{OA}$

٤-نرسم دائرة نصف قطرها $\overrightarrow{OA}$ ومركزها يقع عند نقطة الأصل O على شرط ان يمر محيط الدائرة بعدد من نقاط الشبيكة المقلوبة. حيث ان كل نقطة تقع على سطح الكرة تحقق شرط الحيود.

$\vec{\mathrm{K}}$ متجه الموجة الساقطة ، $\vec{\acute{\mathrm{K}}}$ متجه الموجة الحائدة ، $\vec{\acute{\mathrm{K}}} - \vec{\mathrm{K}} = \overrightarrow{\Delta\mathrm{K}} = \vec{G}$ ، $\vec{G}$ متجه الانتقال في الشبيكة المقلوبة، ويمكن كتابة K' كالاتي: $\vec{\acute{\mathrm{K}}} = \vec{G} + \vec{\mathrm{K}}$ وبتربيع الطرفين:

$$\vec{\acute{K}}\cdot\vec{\acute{K}} = (\vec{G}+\vec{K})\cdot(\vec{G}+\vec{K}) \quad \Rightarrow \quad |\vec{\acute{K}}|^2 = |\vec{G}|^2 + |\vec{K}|^2 + 2\vec{G}\cdot\vec{K}$$

وبما ان $|\vec{\acute{K}}| = |\vec{K}|$ (كلاهما نصف قطر) ، لذا فان:

$$|\vec{G}|^2 + 2\vec{G}\cdot\vec{K} = 0$$ **<u>وهي معادلة براغ في الشبيكة المقلوبة</u>**

مما سبق يمكن استنتاج معادلة حيود براغ للشبيكة الحقيقية كما يلي: بما ان شرط الحيود في الشبيكة المقلوبة هو: $\overrightarrow{\Delta K} = \vec{G} = \frac{1}{d_{hkl}}$ و $\vec{K} = \frac{1}{\lambda}$ ، ومن القوانين الهندسية فان المثلث ABC قائم الزاوية في B، وعليه:

$$\sin\theta = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}} = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

س/ اثبت ان معادلة براغ في الشبيكة المقلوبة تكافئ معادلة براغ في الشبيكة الحقيقية.

==========

١٤- عامل التركيب للاساس (عامل التركيب الهندسي) *Structure factor Calculation*

من المعروف ان شدة الحزمة المستطارة تعتمد على:

- محتويات مركز الاستطارة (الأساس) أي على عدد الذرات الموجودة في الأساس
- موضع الذرة
- توزيع الالكترونات على هذه الذرة.

<u>ولايجاد علاقة رياضية بين شدة الحزمة المستطارة ومواقع الذرات داخل الأساس ،</u> نفرض ان وحدة خلية لبلورة معينة تحتوي على S من الذرات وان موقع الذرة الواحدة يعرف بالمتجه $\vec{\rho}_j$ من نقطة أصل وحدة الخلية الى الذرة j ، وحدة الخلية معرفة بالمتجه $\vec{\rho}_{mnp}$ المحدد من نقطة الأصل الرئيسية للبلورة 0,0,0 حيث ان:

$$\vec{\rho}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$$

$$\vec{\rho}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$$

من المعلوم ان الالكترونات لا تتركز في نقطة واحدة بل تتوزع حول النواة لذا يمكن التعبير عن توزيع الالكترونات داخل البلورة بالشكل الاتي، فاذا كانت $n_j(\vec{\rho}-\vec{\rho}_j)$ يمثل مساهمة الذرة j بالكثافة الالكترونية

في نقطة معينة محددة بالمتجه $\vec{\rho}$ ، والكثافة الالكترونية الكلية الناتجة من مساهمة كل الذرات في الخلية تعطى:

$$n_j(\vec{\rho}) = \sum_{j=1}^{S} n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j)$$

وعندما يكون شرط الحيود متحقق $\overrightarrow{\Delta \mathbf{K}} = \vec{\boldsymbol{G}}$ يمكن تعريف **سعة الموجة المستطيرة** $\boldsymbol{F_G}$ لعدد N من وحدات الخلية داخل البلورة وفقا للعلاقة الاتية:

$$F_G = N \int dV\, n_j(\vec{\rho}) e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{\rho}}$$

حيث ان التكامل أعلاه على وحدة خلية واحدة ،وهو يمثل **عامل التركيب** $\boldsymbol{S_G}$ ويمكن كتابة المعادلة أعلاه،

$$F_G = NS_G$$

ومن تعريف $n_j(\vec{\rho})$ تصبح المعادلة،

$$F_G = N \int dV \sum_{j=1}^{S} n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j)\, e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{\rho}}$$

$$F_G = N \sum_{j=1}^{S} \int dV\, n_j(\vec{\rho} - \vec{\rho}_j) e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{\rho}}$$

نفرض ان: $\vec{R} = \vec{\rho} - \vec{\rho}_j$ ، فيمكن كتابة معادلة F_G بالشكل:

$$F_G = N \sum_{j=1}^{S} \int dV\, n_j(\vec{R}) e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{R}} e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{\rho}_j} = N \sum_{j=1}^{S} f_j\, e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{\rho}_j} = N\, S_G$$

ويعرف عامل التشكيل الذري *Atomic form factor* $f_j = \int dV\, n_j(\vec{R}) e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{R}}$

هذا التكامل يكون على كل الفضاء للبلورة. وهكذا يمكن إعادة كتابة عامل التركيب للاساس وكما يلي:

$$S_G = \sum_{j=1}^{S} f_j e^{-i\vec{\boldsymbol{G}}\cdot\vec{\rho}_j}$$

$$\vec{\rho}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c} \qquad \vec{G} = \nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}$$

$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = \left(x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}\right) \cdot \left(\nu_1\vec{A} + \nu_2\vec{B} + \nu_3\vec{C}\right)$$

باستخدام خصائص الشبيكة المقلوبة.

$$\vec{\rho}_j \cdot \vec{G} = 2\pi\left(x_j\nu_1 + y_j\nu_2 + z_j\nu_3\right)$$

وعليه

$$\boldsymbol{S_G = \sum_{j=1}^{S} f_j e^{-i2\pi(x_j\nu_1+y_j\nu_2+z_j\nu_3)}}$$

وعليه تكون S_G بدلالة ν_1, ν_2, ν_3 ، $S_G = S_{\nu_1\nu_2\nu_3}$ ، و xj,yj,z_j احداثيات موقع الذرة في الخلية.

ملاحظة:

- لاتكون S_G بالضرورة مقدار حقيقي.
- سعة الاستطارة تحسب من العلاقة $F = S_G^* S_G$.
- عندما تكون $S_G = 0$ فان شدة الاستطارة تساوي صفر أيضا.
- $(\nu_1\nu_2\ \nu_3) \equiv (hkl)$ حيث hkl هي معاملات ميلر
- فاذا تكلمنا عن ν_1, ν_2, ν_3 فاننا نتكلم عن اعداد ميلرواستخدمنا هذه الرموز لغرض التعميم.
- وأيضا متجه الانتقال في الشبيكة الحقيقية $\vec{T} \equiv \vec{\rho}_{mnp}$.

مثال 1: ان ابسط وحدات الخلية في البلورة هي تلك التي فيها ذرة واحدة ذات احداثيات *(0,0,0)*. جد عامل التركيب وشدة الاستطارة لها.

$$S_G = S_{\nu_1\nu_2\nu_3} = \sum_{j=1}^{1} f_{000} e^{-2\pi i\,(0\nu_1+0\nu_2+0\nu_3)} = f$$

$$S_G^2 = ff^* = f^2$$ شدة الاستطارة

مثال 2: وحدة خلية مكعبة متمركزة الجسم *BCC* تحتوي على ذرتين من نوع واحد احداثياتهما:

$x_1 = y_1 = z_1 = 0$ و $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ احسب عامل التركيب.

الحل:

$$S_G = \sum_{j=1}^{2} f_j e^{-2\pi i(x_j\nu_1+y_j\nu_2+z_j\nu_3)}$$

$$= f_{000} e^{-2\pi i(0)} + f_{\frac{111}{222}} e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)}$$

وبما ان هناك نوع واحد من الذرات فان، $f_{000} = f_{\frac{111}{222}} = f$

$$S_G = f(1 + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_2+\nu_3)})$$

فاذا كان حاصل الجمع = عدد زوجي فان $S_G = f(1 + e^{-\pi i(even)})$

$$S_G = 2f \quad \leftrightarrow \quad |S_G|^2 = 4f^2$$

فاذا كان حاصل الجمع = عدد فردي فان $S_G = f\left(1 + e^{-\pi i(odd)}\right) = 0$

$S_G^2 = 0$ وهذا يعني انه لا تحدث عملية انعكاس

مثال 3: وحدة خلية مكعبة متمركزة الاوجه *FCC* تحتوي على *4* ذرات من نوع واحد احداثياتهما:

$(0,0,0), \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ احسب عامل التركيب وشدة الاستطارة.

الحل:

$$S_G = \sum_{j=1}^{4} f_j e^{-2\pi i(x_j\nu_1+y_j\nu_2+z_j\nu_3)}$$

$$= f_{000}e^{-2\pi i(0)} + f_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}}e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + f_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}}e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0}e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}\right)}$$

وبما ان هناك نوع واحد من الذرات فان، $f_{000} = f_{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = f_{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}} = f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}0} = f$

$$S_G = f(e^{-2\pi i(0)} + e^{-\pi i(\nu_2+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_2)})$$

فاذا كانت $\nu_2 + \nu_3 = \text{even}\,,\ \nu_1 + \nu_3 = \text{even}\,,\ \nu_1 + \nu_2 = \text{even}$

$$S_G = f(1 + 1 + 1 + 1) = 4f \qquad \Rightarrow \qquad S_G^2 = 16f^2$$

اما اذا كانت ν_1, ν_2, ν_3 من النوع المختلط زوجي وفردي فان عامل التركيب $S_G = 0$ وكذلك شدة الاستطارة. وهذا يعني عدم حدوث انعكاس. مثلا ν_1, ν_2 اعداد زوجية و ν_3 عدد فردي فان:

$$S_G = f(e^{-2\pi i(0)} + e^{-\pi i(odd)} + e^{-\pi i(\text{odd})} + e^{-\pi i(\text{even})})$$

$$S_G = f(1 - 1 - 1 + 1) = 0$$

مثال 4: تركيب بلوري متمركز الأوجه FCC يحتوي على المستويات (100), (110), (111), (200), (210), (220) (112)، بين أي من هذه المستويات يحدث عنها انعكاس؟.

الحل: من المثال الخاص بوحدة خلية *FCC* وجدنا ان: لكي يحدث الانعكاس يجب ان يكون (ν_1, ν_2, ν_3) او (hkl) جميعها اعداد فردية odd او جميعها اعداد زوجية even . اذن تكون المستويات التي يحدث منها انعكاس هي: (111), (200), (220) فقط .

مثال 5: احسب عامل التركيب الأساسي و شدة الاستطارة لوحدة خلية بلورة كلوريد الصوديوم *NaCl* .

الحل: من المعروف ان وحدة خلية بلورة كلوريد الصوديوم عبارة عن مكعب متمركز الأوجه يحتوي على *4* ذرات *Na* و *4* ذرات *Cl* . ووحدة الخلية مكونة من مكعبين متمركزي الأوجه كل مكعب يحتوي على نوع واحد من الذرات (*Na* او *Cl*) هذين المكعبين مزاح احدهما عن الاخر بمقدار $\frac{1}{2}$ وحدة.

احداثيات المكعب الأول (*Na*): $(0,0,0), \left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$

احداثيات المكعب الثاني (*Cl*): $\left(\frac{1}{2},0,0\right), \left(0,\frac{1}{2},0\right), \left(0,0,\frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$

$$S_G = \sum_{j=1}^{8} f_j e^{-2\pi i(x_j\nu_1 + y_j\nu_2 + z_j\nu_3)}$$

$$= f_{Na}\left\{e^{-2\pi i(0)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}\right)}\right\}$$

$$+ f_{Cl}\left\{e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_2}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_3}{2}\right)} + e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)}\right\}$$

$$= f_{Na}\left\{1 + e^{-\pi i(\nu_2+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_3)} + e^{-\pi i(\nu_1+\nu_2)}\right\}$$

$$+ f_{Cl}\left\{e^{-\pi i(\nu_1)} + e^{-\pi i(\nu_2)} + e^{-\pi i(\nu_3)} + e^{-i\pi(\nu_1+\nu_2+\nu_3)}\right\}$$

قيمة S_G تعتمد على قيم ν_1, ν_2, ν_3 فيما اذا كانت فردية ام زوجية:

١- عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 كلها اعداد صحيحة فردية فان:

$$S_G = f_{Na}\{1+1+1+1\} + f_{Cl}\{-1-1-1-1\}$$

$$S_G = 4(f_{Na} - f_{Cl}) \qquad \Rightarrow \qquad S_G^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2$$

٢-عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 كلها اعداد صحيحة زوجية فان:

$$S_G = f_{Na}\{1+1+1+1\} + f_{Cl}\{1+1+1+1\}$$

$$S_G = 4(f_{Na} + f_{Cl}) \qquad \Rightarrow \qquad S_G^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2$$

بالمقارنة بين شدة الاستطارة في حالة الاعداد كلها الفردية odd وحالة الاعداد كلها الزوجية even نجد ان:

$$S_{odd}^2 = 16(f_{Na} - f_{Cl})^2 \qquad < \qquad S_{even}^2 = 16(f_{Na} + f_{Cl})^2$$

معنى ذلك ان الشدة في حالة الاعداد كلها الفردية مثل *(111),(311)* اضعف مما هي في حالة الاعداد كلها الزوجية مثل *(200),(222)*

٣-عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 اعداد صحيحة مختلطة زوجية وفردية مثلا: ν_1 فردي و ν_2, ν_3 زوجية لكلا الذرتين فان، $S_G = f_{Na}\{1+1-1-1\} + f_{Cl}\{-1+1+1-1\}$

$$S_G = 0 \qquad\qquad S_G^2 = 0$$

وهذا يعني عندما تكون ν_1, ν_2, ν_3 اعداد صحيحة مختلطة زوجية وفردية مثل(211),(100) لا يحدث انعكاس والشدة تساوي صفر.

مثال 6: احسب عامل التركيب الأساسي و شدة الاستطارة لوحدة خلية بلورة كلوريد السيزيوم *CsCl* وهي من نوع مكعب متمركز الجسم حيث توجد في كل وحدة خلية ايون سيزيوم موضوع عند (0,0,0) وايون كلور عند $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

الحل:

$$S_G = f_{Sc} e^{-2\pi i(0)} + f_{Cl} e^{-2\pi i\left(\frac{\nu_1}{2}+\frac{\nu_2}{2}+\frac{\nu_3}{2}\right)}$$

فاذا كان حاصل الجمع $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ = عدد زوجي فان $S_G = f_{Sc} + f_{Cl} e^{-\pi i(even)} = \cdots$

$$|S_G|^2 = \cdots$$

فاذا كان حاصل الجمع $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ = عدد فردي فان $S_G = f_{Sc} + f_{Cl} e^{-\pi i(odd)} = \cdots$

$$S_G^2 = \cdots$$

ناقش الحل ..... . وماذا ستكون نتائج الشدة وعامل التركيب في حالة كون $f_{Sc} = 3f_{Cl}$ ؟

الفصل الرابع: حركية الشبيكة Lattice Dynamics

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

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

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

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

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

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

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

إزاحات شبيكة أحادية الذرة أحادية البعد

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

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

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

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

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

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

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

$$U_n = U_o \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathrm{k}x_n - \omega \mathrm{t})}$$

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

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

نعوض المعادلة الاخيرة بمعادلة رقم (1) فنحصل على،

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

$$-m\omega^2 U_o \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathrm{nk}a-\omega \mathrm{t})} = -\alpha(2U_o \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathrm{nk}a-\omega \mathrm{t})} - U_o \mathrm{e}^{\mathrm{i}((\mathrm{n}+1)\mathrm{k}a-\omega \mathrm{t})} - U_o \mathrm{e}^{\mathrm{i}((\mathrm{n}-1)\mathrm{k}a-\omega \mathrm{t})})$$

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

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

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

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

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

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

فتصبح العلاقة (2)،

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\cancel{\omega_m^2} \cancel{a^2}}{\cancel{4}} = Y \cancel{a^3}^{1} \frac{\cancel{\omega_m^2}}{\cancel{4}\alpha} \quad \Longrightarrow \boldsymbol{\alpha = aY}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

سرعة الطور وسرعة مجموعة الأمواج:

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

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

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

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

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

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

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

علاقة التفريق كما بينا سابقا هي:

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

اذن

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

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

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

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

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

اذن $$v_{ph} = v_g = v_s$$

اما عندما $k = \pm\frac{\pi}{a}$ فان

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

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

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

العلاقة بين سرعة الطور وسرعة المجموعة والعدد الموجي

اهتزاز الشبيكة ثنائية الذرة في بعد واحد

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

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

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

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

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

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

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

نفرض ان حل المعادلتين اعلاه يأخذ الصيغ الاتية:

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

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

واذا عوضنا هذه الحلول في معادلتي الحركة نحصل على،

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

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

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

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

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

وباستخدام طريقة المصفوفات في حل المعادلتين الانيتين أعلاه نجد ان،

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

او

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

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

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

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

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

وهكذا فان حلول معادلة التفريق هي أربعة :

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

ان الترددات المسموحة للانتشار تنقسم الى فرعين:

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

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

ملاحظات:

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

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

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

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

مقارنة بين الفرع السمعي والفرع البصري

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$-2\alpha A + 2\alpha\left(1-\left(1+\frac{M}{m}\right)\right)B = 0$$

$$A = -\frac{M}{m}B \qquad or \quad \frac{A}{B} = -\frac{M}{m}$$

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

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

عكسية الطور

نمط ضوئي

في الفرعين البصري و السمعي تكون سرعة المجموعة $v_g = 0$.

==========

تمارين:

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

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

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

الخصائص الحرارية للمواد الصلبة

مراجعة في الميكانيك الاحصائي والحرارة

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

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

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

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

يعطى قانون ماكسويل – بولتزمان للاحصاء للجسيمات المتميزة بالعلاقة التالية:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الفونون:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

==========

السعة الحرارية النوعية (الحرارة النوعية):

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

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

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

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

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

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

ملاحظات:

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

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

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

أولا: النظرية الكلاسيكية

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

حيث $\omega = \sqrt{\frac{\mu}{m}}$

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

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

$$\text{متوسط الطاقة} = \frac{\text{الطاقة الكلية لجميع الذرات}}{\text{العدد الكلي الذرات}} \qquad \langle \boldsymbol{E} \rangle = \int_0^\infty \frac{\boldsymbol{E}\langle \boldsymbol{n} \rangle}{\langle \boldsymbol{n} \rangle} = \frac{\int_0^\infty \boldsymbol{E}\boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/\boldsymbol{K_BT}}\, \boldsymbol{dE}}{\int_0^\infty \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{E}/\boldsymbol{K_BT}}\, \boldsymbol{dE}}$$

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

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

فأن البسط يصبح:

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

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

اذن:

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle = \frac{(\boldsymbol{K_BT})^2}{(\boldsymbol{K_BT})} = \boldsymbol{K_BT}$$

ثانيا: نموذج اينشتاين

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

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

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

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

$$\boldsymbol{E_n = n\hbar\omega}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<u>س/ هل يتفق نموذج اينشتاين مع النتائج العملية؟</u>

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

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

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

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

والحرارة النوعية تساوي:

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

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

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

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

والحرارة النوعية تصبح:

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

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

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

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

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

==========

ثالثا: نموذج ديباي

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

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

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

وتعطى طاقة التذبذب للشبيكة ككل وفقا للعلاقة الاتية،

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

من علاقة تردد ديباي نجد ان:

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

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

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

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

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

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

، $R = N_A K_B$ فيصبح التكامل،

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

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

<u>ولمناقشة هذه المعادلة،</u>

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

التوصيل الحراري *Thermal Conductivity*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

معامل التوصيل الحراري للغاز الفونوني يعطى بالعلاقة التالية:

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

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

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

١- تصادم فونون مع فونون اخر.

٢- تصادم فونون مع العيوب البلورية.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

الفصل الخامس : نموذج الالكترون الحر

تعرف المعادن من وجهة نظر الفيزيائيون على انها المواد التي تتميز بامتلاكها سطح فيرمي. وهي مواد قابلة لطرق والسحب وجيدة التوصيل. اما من وجهة نظر الكيمياويين فهي العناصر التي تتميز بميولها للتفاعل مع العناصر الاخرى وتشغل اعمدة خاصة في الجدول الدوري.

ان الخواص الشائعة للمعادن تتمثل بالتوصيل الكهربائي و الحراري، حيث ان المقاومة النوعية الكهربائية للمعادن عند درجة حرارة الغرفة تتراوح بين $1.5\ \mu\Omega.cm$ (هذه القيمة للفضة و تعتبر موصل جيد) و $0.4\ \mu\Omega.cm$ (وهذه القيمة للبلوتونيوم وهو موصل ردئ). ان المقاومة النوعية في المعادن تزداد بزيادة درجة الحرارة بينما تظهر المقاومة النوعية في اشباه الموصلات سلوكاً معاكساً، حيث تنخفض المقاومة النوعية بارتفاع درجة الحرارة.

أن تميز الفلزات بالخصائص الفيزيائية يرجع إلى تمتعها بتركيب ذرى وبلوري يجعلها غنية بتركيز عالي من الإلكترونات الحرة والتي تعتبر أساس مناقشة مختلف الخصائص الفيزيائية.

ونموذج الإلكترونات الحرة يفترض أن الإلكترونات تكون ضعيفة الارتباط بذراتها وتتحرك داخل الفلز بحرية دون التأثر بوجود ذرات المادة ولا تتفاعل مع أيونات البلورة.

منشأ إلكترونات التوصيل

إلكترونات التوصيل هي عبارة عن إلكترونات التكافؤ فى الفلزات البسيطة. نفرض ذرة معزولة في عنصر معدني، شحنة نواتها $(e\,Z_a)$ حيث Z_a يمثل العدد الذري، e شحنة الالكترون. يحيط بهذه النواة عدد من الالكترونات يساوي Z_a والشحنة الكلية للذرة $(-e\,Z_a)$، هناك عدد قليل من هذه الالكترونات مقدارها z تكون مقيدة بصورة ضعيفة نسبيا مع النواة وتسمى الكترونات التكافؤ، اما الالكترونات المتبقية $(Z_a - z)$ فتكون مرتبطة بالنواة بصورة كبيرة ولا تلعب دورا مهما في التفاعلات الكيميائية ويطلق عليها الكترونات اللب او القلب، وعندما تقترب الذرات المعزولة بعضها من بعض لتكوين المعدن فان الكترونات اللب تبقى مقيدة

بالنواة لتكوين الايون المعدني بينما تتجول الالكترونات التساهمية بصورة حرة بعيدا عن الذرات التي انفصلت عنها في المعدن ويطلق على هذه الالكترونات بالكترونات التوصيل.

على سبيل المثال، تحتوى ذرة الصوديوم ($_{23}Na^{11}$) على 11 إلكترون تتوزع حول النواة فى مستويات الطاقة على النحو:

$\mathbf{1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1}$، وبالتالي يحتوى المدار الأخير (3S) على إلكترون واحد يسمى إلكترون التكافؤ.

عندما تتقارب ذرات الصوديوم لتكوين بلورة أحادية فإن مدارات إلكترونات التكافؤ فى الذرات المختلفة تتداخل، وتصبح إلكترونات التكافؤ أكثر حرية وتتحرك داخل البلورة وكأنها لا تتبع ذرة بعينها وبالتالي يمكن اعتبارها إلكترونات حرة. فى هذه الحالة، يمكن تخيل أن كل ذرة صوديوم تظهر على شكل جزئين:

<u>الجزء الأول</u> هو اللب او القلب الداخلي للذرة ويحتوى النواة بالإضافة إلى 10 إلكترونات موجودة فى المدارات الثلاثة الأولى ($\mathbf{1S^2\ 2S^2\ 2P^6}$)

<u>الجزء الثاني</u> عبارة عن الإلكترون الحر الموجود فى المدار الأخير (3S).

مما سبق يمكن القول بأن الإلكترونات الحرة لا تتبع ذرة بعينها بل تتبع البلورة ككل حيث يمكنها أن تتحرك داخل البلورة وتحمل التيار الكهربي، فى حين تكون إلكترونات لب الذرة مقيدة فى مكانها داخل الذرة ولا تكون حرة.

(ب) (أ)

مما سبق يمكننا أن نلخص بأنه طبقا لنظرية غاز الإلكترونات الحرة، يمكننا أن نتخيل أن الفلز كما لو انه يتكون من أيونات موجبة موزعة بشكل هلامي منتظم وتسبح في بحر من الشحنات السالبة وبذلك لا يوجد تفاعل بين الإلكترونات والأيونات.

النموذج الكلاسيكي لغاز الإلكترونات الحرة (نموذج درود)

استخدم درود النظرية الحركية للغازات لتطبيقها على غاز الكترونات التوصيل، حيث وضع درود نظرية للتوصيل الحراري والكهربائي للمعادن باستخدام هذه النظرية.

اهم الفرضيات التي استخدمها درود:

١-تم اهمال التصادمات بين الالكترونات بعضها مع بعض، وبين الالكترونات والايونات في حالة عدم وجود مجال كهرومغناطيسي خارجي، فإن إلكترونات التوصيل تتحرك داخل العينة بصورة منتظمة وبخط مستقيم وبدون تصادمات، ماعدا الانعكاس العرضي عند السطح، تماما كما فى حالة جزيئات الغاز المثالي، لذلك نطلق على إلكترونات التوصيل غاز الإلكترونات الحرة.

٢-في حالة وجود مجال خارجي فان الالكترونات تتحرك تبعا لقوانين نيوتن في الحركة ويمكن وصف حركة كل جسيم (كل إلكترون) باحداثيات الموقع ومركبات السرعة.

٣-ان عملية تصادم الالكترونات في نظرية درود تؤدي الى تغير سرعة الالكترونات بصورة فجائية (كما في النظرية الحركية للغازات) وعزى هذا التغير في سرعة الالكترون الى ارتداده من الايونات.

٤-افترض درود ان الالكترون يعاني تصادم (أي تغير مفاجيء في سرعته) وباحتمالية لوحدة الزمن تساوي $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ وان الزمن τ يسمى بزمن الاسترخاء او معدل الزمن الحر وهو معدل الفترة الزمنية بين تصادمين متعاقبين وهو لا يعتمد على موقع وسرعة الالكترون، وهو يلعب دورا مهما في عملية التوصيل في المعادن.

٥-افترض درود ان الالكترونات تحقق التوازن الحراري عن طريق التصادمات. أي ان سرعة الالكترون بعد التصادم مباشرة لا تساوي سرعته قبل التصادم، لكن الالكترونات بعد التصادم تتحرك بصورة

عشوائية وبسرعة تتناسب مع درجة الحرارة عند منطقة التصادم، وان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زيادة سرعة الالكترونات حال تركه هذه المنطقة.

س/ بماذا يختلف غاز الإلكترون الحر فى الفلزات عن الغاز العادي؟

ج/ الاختلاف يكون فى بعض النواحي المهمة. والتي منها:

أولا: يكون غاز الإلكترون الحر مشحونا على خلاف الغاز العادي (الذي يكون عبارة عن جزيئات متعادلة). فى الحقيقة، يمكن تشبيه غاز الإلكترونات الحر بالبلازما (plasma).

ثانيا: يكون تركيز الإلكترونات فى الفلزات كبيرا جدا ، 10^{29} electron/cm^3 ، بينما يكون الغاز العادي فى حدود 10^{25} electron/cm^3، وبمقارنة حجم عدد الإلكترونات (أو الجزيئات) مع حجم البلورة (أو الإناء فى حالة الغاز العادي) نجد انه يمكن إهمال حجم الإلكترونات.

ثالثا: يشبه غاز الإلكترونات الحرة الغاز العادي فى كثير من الأوجه منها: أنه يمكن إهمال حجم مكوناته (حجم الإلكترونات) مقارنة بالحجم الكلى الذي يشغله الغاز، ويمكن إهمال القوى المتبادلة بين الإلكترونات الحرة.

التوصيلية الكهربية للفلزات طبقا للنموذج الكلاسيكي

نجحت نظرية غاز الإلكترونات الحرة في تفسير العديد من الظواهر الفيزيائية وعلى رأسها قانون أوم (Ohm’s law) للتوصيل الكهربائي في الفلزات. ينص هذا القانون على انه " عند تطبيق فرق جهد كهربائي، V، على سلك معدني فإن فرق الجهد يسبب مرور تيار كهربائي، I، داخل السلك طبقا للعلاقة،

$$I = \frac{V}{R}$$

حيث R المقاومة الكهربية للسلك. وعند أخذ أبعاد السلك فى الاعتبار (الطول ،مساحة المقطع، يمكن الحصول على كثافة التيار الكهربي، المجال الكهربائي والمقاومة الكهربائية على النحو التالي،

$$J = \frac{I}{A} \quad \& \quad E = \frac{V}{L} \quad \& \quad R = \frac{L\rho}{A}$$

حيث J كثافة التيار الكهربائي و E شدة المجال الكهربائي و R المقاومة الكهربائية و ρ المقاومة النوعية لمادة السلك. وتعرف التوصيلية النوعية، σ، بأنها مقلوب المقاومة النوعية،ρ ، بمعنى أن، $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ، وهى كمية فيزيائية تصف الخصائص الكهربائية للمادة. ومن العلاقات أعلاه نحصل على،

$$J = \sigma E$$

أي أن كثافة التيار فى الموصل تتناسب مع شدة المجال الكهربائي المتكون عبر الموصل وهذا أيضا هو شكل من أشكال قانون أوم. يكون ثابت التناسب هو عبارة عن التوصيلية الكهربائية ،σ.

ويمكن إثبات أن التوصيلية الكهربائية ترتبط بإلكترونات التوصيل في الفلز وكما يلي،

عندما يتحرك إلكترون واحد فى مجال كهربائي شدته E فإنه يتاثر بقوة مقدارها $-eE$، حيث $-e$ شحنة الإلكترون. ونظرا لتصادمات الإلكترون مع مكونات الوسط، فسوف تتولد قوة احتكاك مقدارها $(-m^* \frac{v}{\tau})$، حيث ν معدل سرعة الإلكترون و τ زمن التصادم و m^* هي الكتلة الفعالة للإلكترون. أن تأثير التصادم في صورة الاحتكاك أو قوة اللزوجة يميل إلى تخفيض السرعة. باستخدام قانون نيوتن الثاني نحصل على،

$$m^* \frac{d\nu}{dt} = -e\,E - m^* \frac{\nu}{\tau} \qquad \dots\dots\dots\dots\dots (*)$$

سوف نحل المعادلة أعلاه في حالة الاستقرار، أي عندما $\frac{dv}{dt} = 0$ ، وقد افترضنا سابقا ان الالكترونات تتحرك بصورة عشوائية بعد التصادم، وعليه فان معدل سرعة الالكترون في حالة الاستقرار،

$$v = -\frac{e\tau}{m^*}E$$

وهذه تسمى بالسرعة الإنجرافية (drift velocity) v_d. وتكون فى عكس اتجاه المجال نظرا للشحنة السالبة للإلكترون. و تتراكب هذه السرعة على سرعة أخرى اكبر بكثير وتعرف بالسرعة العشوائية (random velocity) v_r وتنتج عن الحركة العشوائية للإلكترون، $v_d \ll v_r$ ، تماما كما فى حالة الغاز العادي فإن للإلكترونات حركة عشوائية حتى فى غياب المجال الخارجي وتكون ناتجة عن حقيقة أن الإلكترونات تتحرك وتتصادم ويتغير اتجاهها.

(أ) تطبيق مجال كهربائي على سلك معدني بواسطة مصدر جهد والسرعة الانجرافية للإلكترونات.

(ب) بيان للسرعة العشوائية للالكترونات، حيث تمثل الدوائر مراكز تشتت

بما أن الشحنة الكلية هي $-Ne$ لكل وحدة حجم وحيث أن سرعة الإنجراف للإلكترون هي $v = -\frac{e\tau}{m^*}E$ ، فإن كمية الشحنة التى تعبر وحدة المساحة من المقطع فى وحدة الزمن (كثافة التيار) تعطى بالعلاقة،

$$J = (-N\,e)\,v_d = (-N\,e)\left(-\frac{e\,\tau}{m^*}\,E\right) = \frac{N\,e^2\,\tau}{m^*}\,E$$

بمقارنة المعادلة الأخيرة مع القانون ($J = \sigma E$) يمكن الحصول على التعبير الأتي للتوصيلية الكهربائية.

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*}$$

يتضح من هذه المعادلة أن التوصيلية تزداد بزيادة تركيز الإلكترونات، N. كما يتضح أيضا أن التوصيلية تتناسب عكسيا مع m^* وهذا منطقي لأنه كلما زادت كتلة الجسيم كلما كان تحركه صعبا داخل الشبيكة. وحيث ان τ هو الزمن بين تصادمين متتالين، أي متوسط الزمن الحر، نلاحظ انه كلما كان τ اكبر فإن الإلكترون يحتاج زمن اكبر للتعجيل بواسطة المجال بين التصادمات وتكون سرعة الإنجراف اكبر وبالتالي تزداد التوصيلية (في حالة وجود المجال E).

يمكن حساب التوصيلية الكهربائية بواسطة المعادلة أعلاه وذلك من معرفة قيم المتغيرات فى الطرف الأيمن. يسمى، τ ، متوسط الزمن الحر و أيضا بزمن الاسترخاء (relaxation time) ولمعرفة سبب هذه التسمية، دعنا نفترض انه تم تطبيق مجال كهربائي لفترة طويلة كافية لتتكون السرعة الإنجرافية، v_{d_o} ، ثم تم إزالة المجال فجأة.

بعد إزالة المجال (أي E=0) فإن معادلة قانون نيوتن الثاني تتبع العلاقة: $m^* \frac{dv}{dt} = - m^* \frac{v}{\tau}$

يكون حل هذه المعادلة مناسباً للشروط الابتدائية وكما يلي:

$$v_d(t) = v_{d_o} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

تبين هذه المعادلة أن السرعة الإنجرافية تتناقص عند زيادة زمن الاسترخاء (عند عدم وجود المجال E). و للحصول على بعض الملامح الفيزيائية بوضوح، يمكن كتابة زمن الاسترخاء على الصورة التالية،

$$\tau = \frac{1}{v_r}$$

حيث l المسافة بين تصادمين متتاليين و v_r هي السرعة العشوائية. و طبقا لذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية على الصورة،

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{m^* v_r}$$

وعليه، يمكن تفسير التباين الكبير فى قيم التوصيلية الكهربية للمعادن والمواد شبه الموصلة، حيث يرجع ذلك إلى اختلاف كل من تركيز الإلكترونات N ومتوسط طول المسار الحر l والسرعة العشوائية للإلكترونات v_r.

في هذا الفصل، تم إدخال زمن الاسترخاء فى المعالجة الرياضية نتيجة لوجود قوى الاحتكاك التى تعيق حركة الإلكترون. وتعزى قوى الاحتكاك هذه إلى وجود تصادمات للإلكترونات مع أيونات الفلز أثناء حركته داخل الشبيكة البلورية تؤدى إلى تخفيض كمية حركه الإلكترونات.

يظهر هذا النموذج عدم اتفاق مع العديد من الحقائق التجريبية، وعلى سبيل المثال، يمكن حساب متوسط طول المسار الحر بواسطة المعادلة : $\tau = \frac{l}{v_r}$ وبوضع $v_r = 10^6 m/s$ و $\tau = 10^{-14} s$ نجد ان $l = 10^{-8} m = 10^2 A^o$. وهذا يعني، ان الالكترون يسير مسافة قدرها ٢٠ مرة بقدر المسافة البينية للذرات وتكون هذه المسافة اكبر بكثير من المسافة المتوقعة فيما إذا كانت الإلكترونات تصطدم حقا مع الأيونات عندما تمر بها، خاصة فى التراكيب المتراصة والتى فيها يتوقع أن الإلكترونات لا تسير مسافة كبيرة بين التصادمات. يمكن شرح هذا التناقض بواسطة المفاهيم الكمية فقط.

اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة:

تتغير التوصيلية الكهربية للفلز مع درجة حرارته ويوصف هذا التغير عادة بتغير المقاومة النوعية ρ مع درجة الحرارة

اعتماد المقاومة النوعية لفلز الصوديوم على درجة الحرارة: (أ) فى مدى درجات الحرارة المنخفضة، (ب) فى مدى درجات الحرارة المرتفعة.

لتفسير هذا السلوك، نستخدم التعبير الرياضي للمقاومة النوعية: $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{Ne^2\tau} \quad \ldots\ldots(1)$

فى الحقيقة، أن زمن التصادم τ هو مقدار احتمالية تشتت الإلكترون (بواسطة التصادم) فى وحدة الزمن، بمعنى لو أن $\tau = 10^{-16}s$ فإن الإلكترون يتعرض لـ 10^{16} تصادما في الثانية الواحدة. ولكن كما بينا من قبل أن الإلكترون يعانى من التصادمات بسبب عدم كمال البناء البلوري وبسبب وجود الشوائب، حيث يمكن تقسيم اسباب عدم كمال البناء البلوري إلى صنفين:

الصنف الأول هو نتيجة اهتزاز أيونات الشبيكة (الفونونات) حول مواضع اتزانها نتيجة الإثارة الحرارية للأيونات.

الصنف الثاني هو تعددية العيوب الساكنة مثل الشوائب الغريبة والعيوب البلورية.

مما سبق يتضح أن احتمال تشتت الإلكترون هو مجموع احتمالات تصادم الإلكترون مع فونون واحتمال تصادمه مع عيب بلوري وبالتالي يمكن كتابة زمن التصادم على الصورة،

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ph}} \quad \ldots\ldots\ldots(2)$$

حيث يكون الحد الأول فى هذه المعادلة نتيجة الشوائب وهو لا يعتمد على درجة الحرارة. و الحد الثاني نتيجة الفونونات والذي يعتمد على درجة الحرارة T. وبالتعويض عن المعادلة ٢ في المعادلة ١:

$$\frac{m^*}{N\,e^2}\frac{1}{\tau_i} + \frac{m^*}{N\,e^2}\frac{1}{\tau_{ph}} = \rho_i + \rho_{ph}(T) = \rho \quad \ldots\ldots\ldots(3)$$

وهكذا نلاحظ أن المقاومة النوعية عبارة عن جزئين:

الجزء الأول (ρ_i) يكون نتيجة التشتت بواسطة الشوائب (وهو لا يعتمد على درجة الحرارة) **ويسمى المقاومة النوعية المتبقية (المتاخرة).** اما الجزء الأخر من المقاومة النوعية فينتج من التشتت بواسطة الفونونات وهذا الجزء يعتمد على درجة الحرارة ويسمى **المقاومة النوعية المثالية**، والذي يعني المقاومة النوعية للعينة النقية.

هذه القاعدة المتمثلة في معادلة المقاومة النوعية اعلاه تسمى بـ قاعدة ماتثيزين (Matthiessen rule).

فعند درجات الحرارة المنخفضة فإن التشتت بواسطة الفونونات يكون صغيرا ويمكن إهماله وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_i$ وهى قيمة ثابتة. و مع ارتفاع درجة الحرارة فإن التشتت بواسطة الفونونات يصبح ذا قيمة فعالة وبالتالي فإن $\rho_{ph}(T)$ تزداد وهذا يسبب زيادة فى المقاومة الكلية. بينما عندما تكون درجة الحرارة عالية بالقدر الكافي يصبح هذا التشتت سائدا وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_{ph}$ ، أي ان، فى مدى درجات الحرارة المرتفعة تزداد المقاومة النوعية زيادة خطية مع درجة الحرارة.

و من المتوقع أن المقاومة النوعية نتيجة الشوائب، ρ_i، تزداد مع زيادة تركيز الشوائب N_i، حتى لو كان هذا التركيز صغيرا. مع العلم أن $\rho_{ph} \gg \rho_i$ عند التركيز الواطئ للشوائب ماعدا عند درجات الحرارة المنخفضة.

السعة الحرارية وفقاً لأنموذج الالكترون الحر:

في نموذج غاز الالكترون الحر يتم التعامل مع الكترونات التوصيل كجسيمات حرة تخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي. و حسب النظرية الحركية للغازات فأن الجسيم الحر المتزن عند درجة الحرارة T يمتلك متوسط طاقة مقدارها $\left(\frac{3}{2}k_BT\right)$. لذلك فأن متوسط الطاقة لكل مول يكون: $\left(\langle\bar{E}\rangle = N_A\left(\frac{3}{2}\right)k_BT = \frac{3}{2}R\,T\right)$

(N_A) عدد افوكادرو، $(R=N_A k_B)$ الثابت العام للغازات. وعليه، تكون السعة الحرارية للإلكترونات بالشكل:

$$C_e = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}R$$

ويمكن كتابة السعة الحرارية الكلية للمعدن متضمنة الفونونات بالصورة: $C=C_{ph}+C_e$

عند درجات الحرارة العالية تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي: $C = 3R + \frac{3}{2}R = 4.5\,R$

تبين النتائج العملية ان السعة الحرارية للمعدن تساوي$(3R)$ تقريبا عند درجات الحرارة العالية تماما كما في حالة المواد العازلة، بينما تبين القياسات الدقيقة (والتي تستبعد مشاركة الالكترونات في السعة الحرارية

الكلية) ان (C_e) تكون اقل من القيمة التقليدية $(\frac{3}{2}R)$ بمعامل قدره 10^{-2} ، ولكشف هذا التناقض يجب التحول الى بعض المفاهيم الكمية (استخدام الميكانيك الكمي).

النظرية الكمية للالكترونات الحرة:

تعالج هذه النظرية وضع الالكترون الموجود في بئر جهد لانهائي طاقة الجهد له داخل المعدن ثابتة او تساوي صفر والطاقة الكلية تساوي الطاقة الحركية. حيث يعتبر المعدن هنا كصندوق جهد يتحرك داخله الغاز الالكتروني الحر وطاقة الكتروناته تكون مكممة وفقاً لحلول معادلة شرودنكر.

استطاع سمرفيلد استخدام مبدأ الانفراد (الاستبعاد) لباولي لحل المشكلات التي عانت منها نظرية درود ، والاختلاف الرئيسي بين النظريتين هو:

النظرية الكلاسيكية لـ درود استخدمت طاقة الالكترون على أساس توزيع ماكسويل–بولتزمان، من العلاقة التالية:

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/KT}}$$

بينما النظرية الكمية لسمرفيلد اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي ديراك، كما يلي:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/KT} + 1}$$

طبقا لميكانيك الكم فان طاقة الالكترون في المعدن تكون مكممة (عند درجة حرارة $0\ ^oK$) وحسب مبدأ باولي للاستبعاد، فان الكترونين اثنين فقط يختلفان بالعزم المغزلي يشغلان كل مستوي طاقة كما في الشكل

التالي(أ). والمعادلة توزيع فيرمي تخضع لمبدأ باولي للانفراد، ويدعى اعلى مستوي طاقة مشغول بالالكترونات بمستوي فيرمي E_F وحسب علاقة فيرمي أعلاه فان:

$$If: \quad T = 0 \ , \ E < E_F \ \leftrightarrow \quad f(E) = 1$$

$$If: \quad T = 0 \ , \ E > E_F \ \leftrightarrow \quad f(E) = 0$$

$$If: \quad T = 0 \ , \ E = E_F \ \leftrightarrow \quad f(E) = \frac{1}{2}$$

قيم دالة فيرمي تدل على ان مستويات الطاقة التي تقع اسفل مستوى فيرمي E_F تكون ممتلئة تماما بينما تكون المستويات اعلى مستوي فيرمي فارغة تماما كما في الشكل التالي(ب).

أ- مليء مستويات الطاقة بالالكترونات طبقا لمبدأ باولي

ب- دالة توزيع فيرمي للطاقة عند الصفر المطلق وعند درجة حرارة اعلى من الصفر المطلق

تسمى طاقة اعلى مستوي مشغول بطاقة فيرمي Fermi energy ومستوي الطاقة بمستوي فيرمي Fermi level ويتم وصف توزيع الالكترونات بدلالة الطاقة بدالة تسمى دالة توزيع الطاقة energy distribution function وهي تمثل احتمال وجود الالكترونات عند طاقة معينة. عندما ترتفع درجة حرارة النظام $(T > 0\ ^oK)$ فان الطاقة الحرارية تثير الالكترونات ويتغير شكل دالة التوزيع حسب دالة توزيع فيرمي-ديراك أعلاه كما في الشكل (ب)

تكون هذه الدالة شبيهة بدالة التوزيع عند الصفر المطلق ما عدا بالقرب من مستوي فيرمي حيث يتم اثارة عدد صغير من الالكترونات اسفل من مستوي فيرمي وتنتقل الى مستويات أعلى من مستوي فيرمي، ولا يشمل هذا المستويات البعيدة الى الأسفل مما يدل على ان الحرارة لا تتوزع بالتساوي على الالكترونات كما

في النظرية الكلاسيكية. ويمكن استخدام دالة التوزيع أعلاه لحساب الطاقة الحرارية وبالتالي يمكن حساب السعة الحرارية للإلكترونات وكما يلي:

بما ان الالكترونات التي تقع في المدى kT من مستوى فيرمي هي فقط التي تثار، فاننا يمكننا ان نخلص بأن عددها يكون kT/E_F . لهذا، فأن عدد الالكترونات التي تثار لكل مول في حدود $N_A(kT/E_F)$. و حيث ان كل الكترون يمتص متوسط طاقة مقداره kT، فانه الطاقة الممتصة لكل مول تكون تقريبا في حدود

$$\bar{E} = \frac{N_A(kT)^2}{E_F}$$

فتكون السعة الحرارية بالشكل:

$$C_e = 2R\frac{kT}{E_F}$$

تعرف درجة حرارة فيرمي T_F من العلاقة $E_F=kT_F$ ، وباستخدام هذا التعريف يمكن كتابة السعة الحرارية على الصورة التالية:

$$C_e = 2R(\frac{T}{T_F})$$

سطح فيرمي

ان الالكترونات في المعدن تكون في حالة حركة عشوائية مستمرة ويمكن اعتبارها جسيمات حرة لذلك فان طاقة الالكترونات تعتبر كلها طاقة حركية يمكن كتابتها بالشكل: $E = \frac{1}{2}m^*v^2$ ، حيث v سرعة الجسيم و m^* هي الكتلة الفعالة للجسم. ولفهم وتعريف سطح فيرمي سوف ندرس الكترونات التوصيل في فضاء السرعة (v_x, v_y, v_z) وبما ان الالكترونات تتحرك بسرع عشوائية مختلفة فيمكن تمثيلها بفضاء العدد الموجي لمفهوم سطح فيرمي كما في الشكل ادناه :

يكون نصف قطر هذه الكرة (الشكل أ) هو سرعة فيرمي والتي ترتبط بطاقة فيرمي: $E_F = \frac{1}{2}m^*v_F^2$

ب- فضاء العدد الموجي أ- فضاء السرعة

تكون سرعة فيرمي كبيرة جداً، فعند التعويض في المعادلة السابقة بالطاقة $E_F=5\ eV$ نجد ان:

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} \approx 10^6\ m/sec$$

وهي اصغر من سرعة الضوء بمائة مرة. وهكذا فأن الالكترونات الموجودة عند سطح فيرمي تتحرك بسرعة كبيرة جداً، بالاضافة الى ان سطح فيرمي لا يعتمد عللا درجة الحرارة.

تتعين طاقة فيرمي اساسا بواسطة تركيز الالكترونات، فكلما زاد التركيز كلما ارتفع مستوي الطاقة الاعلى اللازم لتسكين كل الالكترونات وبالتالي تكون طاقة فيرمي اعلا. ويمكن كتابة طاقة فيرمي بالشكال التالي:

$$E_F = \frac{\hbar}{2m^*}\left(3\pi^2 N^{2/3}\right)$$

تاثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية

لدراسة تاثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية ومقارنتها مع الصورة التقليدية في غياب المجال الكهربائي تتمركز كرة فيرمي عند نقطة الاصل، كما في الشكل (أ) اعلاه، وبسبب عشوائية الحركة للإلكترونات وفي جميع الاتجاهات تكون محصلة التيار الكهربائي صفر في حالة غياب المجال الكهربائي.

عند تطبيق مجال كهربائي بالاتجاه الموجب لمحور x مثلا فان كل الكترون يكتسب سرعة انجرافية (ازاحية) مقدارها $v_d = -\left(\frac{e\tau}{m^*}\right)E$ ، لذا يمكن كتابة معادلة الحركة حسب قانون نيوتن الثاني كما يلي:

$$m^*\frac{dv}{dt} = -e\,E - m^*\frac{v}{\tau}$$

و تؤدي هذه السرعة الى إزاحة سطح فيرمي عكس اتجاه المجال المطبق وهذه الازاحة تكون صغيرة وان معظم الالكترونات يلغي تأثير بعضها بعضا ولكن يوجد عدد قليل من تأثير الالكترونات لا يتلاشى (الجزء

المضلل من الشكل ب أعلاه) وبالتالي ينتج التيار الكهربائي الذي يكون مسؤول عن التوصيلية. وتركيز هذه الالكترونات هو $-eN$ وسرعة كل الكترون هي v_d ، لذا فان كثافة التيار الناتج هي : $\boldsymbol{J = - e N v_F}$

و بالتعويض عن سرعة فيرمي من قانون سرعة الانجراف: $v_d = -\left(\frac{e\,\tau}{m^*}\right)E$ ، فنحصل على:

$$J = \frac{N\,e^2\,\tau_F}{m^*}\,E_F$$

حيث τ_F هو زمن تصادم الالكترون الموجود عند سطح فيرمي. لذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية بالصورة:

$$\sigma = \frac{N\,e^2\,\tau_F}{m^*} \quad \ldots\ldots..(**)$$

المعادلة السابقة هي معادلة تقريبية و لا تختلف عن المعادلة التي حصلنا عليها بالطريقة التقليدية (المعادلة **) فيما عدا انه تم استبدال زمن التصادم τ بزمن فيرمي للتصادم τ_F . وهكذا يتبين ان الصورة الحقيقية للتوصيلية الكهربائية تختلف قليلاً عن الصورة التقليدية التي يفترض فيها ان جميع الالكترونات تتحرك بسرعة v_d وجميعها تشارك بالتساوي في حمل التيار، في حين ان التيار يحمل بواسطة عدد قليل فقط من الحاملات وهي (الالكترونات) التي تتحرك بسرعة عالية. ومن الواضح ان، كلا الصورتين تعطي نفس النتيجة ولكن التصور الاخير (المعادلة **) هو الاكثر دقة .

يتضح الان اهمية سطح فيرمي في ظواهر النقل، حيث ان التيار الكهربائي يحمل بواسطة الالكترونات التي تقع فقط بالقرب من سطح فيرمي، وليس للإلكترونات البعيدة عن سطح فيرمي دوراً بالتوصيل الكهربائي.

التوصيلية الحرارية الالكترونية في المعدن

تتدفق الطاقة الحرارية من الطرف الاعلى درجة حرارة الى الطرف الاقل ويتناسب التيار الحراري مع الميل الحراري، أي ان: $Q = -K\frac{dT}{dx}$

حيث K يمثل التوصيلية الحرارية. ففي المواد العازلة تنتقل الحرارة اساسا بواسطة الفونونات، ولهذا يمكن كتابة التوصيلية الحرارية كمجموع مشاركة كل من الالكترونات والفونونات وكما يلي:

$$K = K_e + K_{ph}$$

K_e : التوصيلية الحرارية للالكترونات، K_{ph}: التوصيلية الحرارية للفونونات. و في معظم المعادن تكون مشاركة الالكترونات هي الغالبة و اكبر من مشاركة الفونونات $(K_e \approx 100\, K_{ph})$، لذا سنهمل تاثير الفونونات في المعالجة الحالية. و يمكن توضيح كيف تحدث عملية التوصيل الحراري بواسطة الالكترونات من خلال الشكل التالي:

مخطط يوضح فيزياء التوصيل الحراري وفيه تقوم الإلكترونات ذات الطاقة الأعلى (الموجودة على اليسار) بنقل الطاقة الحرارية إلى الطرف الأيمن.

عند الطرف الساخن(الطرف الايسر) T_2 تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ما عدا جزء معين منها يتحرك الى اليمين ويحمل الطاقة الحرارية الى الطرف البارد (الطرف الايمن) T_1.

و بالمثل، عند الطرف البارد T_1 تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ماعدا جزء معين منها يتحرك نحو اليسار و يحمل الطاقة الحرارية الى الطرف الساخن. وبالرغم من ان عدد الالكترونات التي تتحرك في اتجاهين متضادين يكون متساويا، الا انه في الوسط تكون طاقة الالكترونات التي تتحرك من اليسار الى اليمين (من الحار الى البارد) اكبر من طاقة الالكترونات المتحركة بالاتجاه المعاكس، وبالتالي فان المحصلة النهائية هي انتقال الطاقة الى اليمين مسببة تياراً حرارياً. مع ملاحظة ان الطاقة الحرارية تنتقل بواسطة تلك الالكترونات القريبة من سطح فيرمي و ذلك لان الالكترونات الاخرى (الالكترونات الموجودة في العمق) تلغي وتلاشي تاثير بعضها بعضاً.

لحساب التوصيلية الحرارية نستخدم العلاقة التالية:

$$K = \frac{1}{3} C_V \, l \, v \quad \ldots\ldots (1)$$

، حيث C_V الحرارة النوعية عند حجم ثابت و v سرعة الالكترونات و l متوسط طول المسار الحر للالكترونات. وسوف نعرض حساب التوصيلية الحرارية من خلال علاقة السعة الحرارية C_V طبقا للطريقتين الكلاسيكية (نظرية درود) والكمية (نظرية سمرفيلد) :

اولاً: حسب النظرية الكلاسيكية:

من علاقة التوصيلية الكهربائية نعوض عن طول المسار الحر كالاتي: $l = \frac{m^* v}{N e^2} \sigma \quad \ldots\ldots\ldots (2)$

والسعة الحرارية هي للالكترونات لذا نستخدم علاقة C_e و هي كما يلي: $C_e = \frac{3}{2} N K_B \ldots\ldots (3)$

بتعويض المعادلات (٢) و (٣) في (١): $K_e = \frac{K_B m^* \sigma}{2e^2} v^2 \quad \ldots\ldots\ldots (4)$ (H.W.)

من النظرية الحركية للغازات: $\frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{3}{2} K_B T$ ومنها نحصل على: $v^2 = \frac{3 K_B T}{m^*} \ldots (5)$

و بعد تعويض المعادلة(٥) في المعادلة (٤)، نحصل على قانون وايدمان– فرانز:

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{K_B}{e}\right)^2 T \quad \ldots\ldots (6) \qquad H.W.$$

كما ويمكن اعادة كتابة المعادلة اعلاه للحصول على ثابت لورنتز L، وكما يلي:

$$L = \frac{K_e}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left(\frac{K_B}{e}\right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} \, watt. \frac{\Omega}{(\,^{o}K)^2} \quad \ldots (7)$$

وفي الواقع ان هذه القيمة لثابت لورنتز اقل من القيمة العملية، والسبب يعود هو افتراض النظرية الكلاسيكة ان الالكترونات تساهم في التوصيل الحراري عند درجة حرارة الغرفة، وهذا يناقض الواقع.

ثانيا: حسب النظرية الكمية:

هنا ، يجب استبدال كل من: v و l و C_v في العلاقة(١) اعلاه بـ: v_F و l_F و C_e على التوالي:

$$K_e = \frac{1}{3} C_e \, l_F \, v_F \quad \ldots\ldots\ldots (8)$$

و باستخدام تعاريف هذه الرموز:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N K_B \frac{T}{T_F} \quad , \quad T_F = \frac{E_F}{K_B} \quad , \quad E_F = \frac{1}{2} m^* v_F^2 \quad , \quad l_F = \tau_F \, v_F \quad \ldots (9)$$

وبعد تعويض العلاقات من معادلة(٩) في المعادلة (٨)، نجد ان التوصيلية الحرارية للالكترونات هي:

$$K_e = \frac{\pi^2 N K_B^2 T}{3m^*}\,\tau_F \quad \ldots\ldots (10) \qquad \text{H.W.}$$

ولايجاد قانون وايدمان –فرانز و ثابت لونتز، نقسم المعادلة(١٠) على قيمة التوصيلية المعرفة طبقا للنموذج الكمي $(\sigma = \frac{N\,e^2}{m^*}\,\tau_F)$، نحصل على:

$$L = \frac{K_e}{\sigma\,T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{K_B}{e}\right)^2 = 2.44 \times 10^{-8}\, watt.\frac{\Omega}{(\,^oK)^2} \quad \ldots. (11) \qquad \text{H.W.}$$

فشل نموذج الالكترون الحر:

اكثر اهم الصعوبات التي تواجه هذا النموذج، هي:

(أ) يفترض النموذج ان التوصيلية الكهربائية تتناسب مع تركيز الالكترونات. و لكن المعادن ثنائية التكافؤ تمتلك توصيلية اقل من توصيلية المعادن احادية التكافؤ.

(ب) الدراسات العملية لسطح فيرمي بينت انه ليس كروي الشكل، وهذا مناقضاً لهذا النموذج .

(ج) ان بعض المعادن مثل الزنك تظهر قيم موجبة لثابت هال (الذي سنوضحه لاحقاً)، بدلاً من القيم السالبة المفترضة من قبل هذا النموذج.

حركة الالكترونات فى المجال المغناطيسي ELECTRON MOTION IN A MAGNETIC FIELD

يولد تطبيق مجال مغناطيسي على المعدن العديد من التأثيرات والتى تنتج من إلكترونات التوصيل، مثل تأثير هال (Hall's effect) والذي يستخدم فى فحص خصائص إلكترونات التوصيل.

تأثير هال HALL'S EFFECT

عندما يمر تيار كهربائي كثافته J_x، فى سلك بأتجاه محور x تحت تأثير مجال مغناطيسي عمودي على هذا الاتجاه شدته B_z يتولد مجال كهربائي عمودي على كل من التيار الكهربائي والمجال المغناطيسي، أي فى اتجاه محور y . تعرف الظاهرة السابقة بتأثير هال ويمكن توضيحها بالشكل الاتي:

رسم تخطيطي لتأثير ومجال هال

لفهم هذا التأثير نفترض أولا حالة ماقبل تطبيق المجال المغناطيسي. فى هذه الحالة يتدفق التيار الكهربائي فى الاتجاه الموجب لمحور x وهذا يعنى أن إلكترونات التوصيل تتحرك بسرعة انجراف v فى الاتجاه السالب لمحور x . عند تطبيق المجال المغناطيسي فإن الإلكترونات تقع فى نفس الوقت تحت تأثير قوة لورنتز (Lorentz force) مقدارها $\vec{F} = -\,e(\vec{v} \times \vec{B})$ وتسبب هذه القوة انحناء لحركة الإلكترونات فى الاتجاه الأسفل كما هو مبين بالشكل اعلاه. ومع مرور الوقت تتكدس الإلكترونات على السطح السفلى وتتولد نتيجةً للاستقطاب شحنات موجبة مساوية على السطح العلوي. يولد تراكم الشحنات السالبة والموجبة على السطحين السفلى والعلوي مجالا كهربائيا يسمى مجال هال.

لحساب مجال هال افترض أن قوة لورنتز التى تؤدى إلى تراكم الشحنات فى المكان الأول تكون فى الاتجاه السالب لمحور y وتعطى بالعلاقة: $F_L = e\, v_x\, B_z$

اختفاء الإشارة السالبة (نتيجة الضرب الاتجاهي) من المعادلة السابقة يعنى أن F_L تكون سالبة وذلك لان v_x فى الاتجاه السالب لمحور x ، كما موضح في الشكل السابق. ينتج المجال المتكون، من الشحنة الموجودة على السطح، قوة تعاكس قوة لورنتز. تستمر عملية تراكم الشحنة حتى تتساوى قوة هال (F_H) تماما مع قوة لورنتز ونحصل على حالة اتزان. عند هذه الحالة تكون $F_L = F_H$ وبالتالي نحصل على،

$$-F_H = -\,e\, v_x\, B_z \quad ,so,\ dividing\ by\ -e, \quad E_H = v_x\, B_z$$

ويسمى هذا المجال بمجال هال.

أحيانا يكون من المفيد التعبير عن هذا المجال بكميات قابلة للقياس ولذلك يتم التعبير عن السرعة v_x بدلالة كثافة التيار:

$$J_x = N(-e)v_x$$

وهذا يؤدى إلى ان المجال:

$$E_H = \frac{-1}{Ne} J_x B_z$$

يتضح من معادلة مجال هال انه يتناسب طرديا مع كل من كثافة التيار وشدة المجال المغناطيسي ويعرف ثابت التناسب $\left(\frac{E_H}{J_x B_z}\right)$ هذا بثابت هال ويرمز له عادة بالرمز R_H. وهكذا يكون ثابت هال على الصورة:

$$R_H = -\frac{1}{N\,e}$$

تعتبر النتيجة السابقة مهمة جدا من الناحية العملية. وبما أن ثابت هال يتناسب عكسيا مع كثافة الإلكترونات (N) فإن هذا يعنى أننا يمكننا تعيين N بواسطة قياس جهد هال عمليا وتعتبر هذه الطريقة هي الطريقة القياسية لتعيين تركيز الإلكترونات فى المادة. ومن الناحية العملية فان هذه التقنية ذات اهمية عملية لأنه، بخلاف N ، فان الكمية الأخرى التى يعتمد عليها ثابت هال هي شحنة الإلكترون (e −) وهى ثابت فيزيائي أساسي وقيمته معروفة بدقة.

من السمات الأخرى المفيدة لثابت هول والتى تعطى معلومات إضافية عن المادة هي أن إشارة الثابت تحدد نوع حاملات التيار، حيث تدل الإشارة السالبة على حاملات التيار هي الإلكترونات (كما في الفلزات)، بينما تدل الإشارة الموجبة على أن حاملات التيار هى الفجوات الموجبة (كما في اشباه الموصلات) حيث يمكن كتابة معامل هال للفجوات التي تركيزها P كما يلي:

$$R_H = \frac{1}{P\,e}$$

يبين التحليل السابق سمة مهمة لعملية انتقال الإلكترونات فى وجود المجال المغناطيسي وهى أن التيار نفسه المتدفق فى اتجاه محور x لا يتاثر بالمجال المغناطيسي. ولهذا فإن المقاومة الكهربائية لا تعتمد على المجال المغناطيسي.

المعدن	ثابت هال	المعدن	ثابت هال
Na	*-2.50*	*Au*	*-0.72*
Li	$-1.7x10^{-10}$	*Cd*	*+0.60*
Cu	*-0.55*	*Zn*	*+0.30*
Ag	*-0.84*	*Al*	*-0.30*

قيم ثابت هال بوحدات فولت.م^{٣} / أمبير.ويبر مقاسه فى درجة حرارة الغرفة لبعض المعادن الشائعة

الفصل السادس

نظرية الانطقة (الحزم) و التوصيل الفائق (المفرط)

تخبرنا ميكانيكا الكم، أنه توجد مدارات (اغلفة) تكون فيها كثافة الاحتمال مسموحة للالكترون. حيث تم تعريف هذه الأغلفة بواسطة مجموعة من الأعداد الكمية تدل على متغيرات الحركة الإلكترونية ومنها:

١- العدد الكمي الأساسي، (principal quantum number, **n**)، والذي يرتبط بطاقة الإلكترون أو حجم الغلاف. ويأخذ القيم $n=1,2,3\ldots$ ويرمز لها بالرموز K, L, M, N

٢- العدد الكمي المدارى (orbital quantum number, $\boldsymbol{\ell}$) ويرتبط بالعزم الزاوي للمدارات الفرعية الموجودة ضمن الغلاف الواحد ويأخذ القيم $\ell = 0,1,2 \ldots (n-2), (n-1)$, ويرمز إلى المدارات الفرعية بالرموز s, p, d, f، أي ان عدد قيم l مساوٍ للعدد الكمي n.

٣- العدد الكمي المغناطيسي، (magnetic quantum number, $\boldsymbol{m}$) ويحدد عدد حالات الطاقة (الإلكترونات) في المدار الفرعي و يأخذ القيم $-\boldsymbol{\ell}, \ldots -2, -1, 0, 1, 2 \ldots \boldsymbol{\ell}$. بحيث يكون عدد القيم الممكنة له (عدد المدارات الفرعية) مساوياً لـ $(\boldsymbol{2l+1})$

٤- العدد الكمي المغزلي (spin quantum number, $\boldsymbol{s}$) و ينشأ من العزم المغزلي الذاتي للإلكترون و يأخذ القيم $\left(\pm\frac{1}{2}\right)$ بناء على اتجاه الدوران.

وهكذا نجد أن هذين العددين ($\boldsymbol{s}$, $\boldsymbol{m}$) يصفان حالات طاقة الإلكترون الموجود خلال المدارات الفرعية. تنشأ هذه الأعداد الكمية الأربعة من حل معادلة شرودنجر (Schrödinger) و مبدأ باولي (Pauli) لاستبعاد وجود أكثر من إلكترون له نفس الأعداد الكمية الأربعة فى نفس الوقت.

تسمى الإلكترونات التي تحتل المدارات الخارجية بإلكترونات التكافؤ (valence electrons) وتكون هذه الإلكترونات هي المسئولة عن الربط بين الذرات لتكوين جزيئات أو بلورات. الأعداد والرموز السابقة تستخدم لوصف حالات (مستويات) الطاقة الإلكترونية فى الذرة حيث يدل كل رمز على حالة طاقة معينة.

حالات الطاقة في المدارات الالكترونية

العدد الكمي الرئيسي n	المدار الاساسي	قيم l (n من القيم)	المدار الفرعي	عدد المدارات الفرعية (الاوربيتال) $(2l+1)$	عدد الالكترونات في المدار: الفرعي $2(2l+1)$	عدد الالكترونات في المدار: الاساسي
1	K	0	s	1	2	2
2	L	0 1	s p	1 3	2 6	8
3	M	0 1 2	s p d	1 3 5	2 6 10	18
4	N	0 1 2 3	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	32

رأينا في الفصل السابق مدى النجاح الذي حققه نموذج الالكترون الحر فى تفسير العديد من الخصائص الطبيعية للمواد الصلبة مثل التوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري وبعض الخصائص الاخرى وبالرغم من ذلك لم يتمكن هذا النموذج من تفسير الفروق فى الخصائص الكهربائية بين المعادن والمواد العازلة وأشباه الموصلات. بالاضافة إلى هذا لم يتمكن نموذج الالكترون الحر من تفسير ظهور قيم موجبة لمعامل هال وكذلك العلاقة بين الكترونات التوصيل في الفلز والكترونات التكافؤ في الذرات الحرة .

فى الفصل السابق، تكلمنا عن حركة الالكترون فى الصلب مستخدمين نموذج الالكترون الحر والذي يعتبر نموذج مبسط جدا نظرا لاهمال جهد البلورة. ولكن لا يمكن غض النظر عن هذا الجهد عند شرح النتائج العملية بطريقة كمية أو عند الحديث عن بعض الخصائص الالكترونية للصلب. لذلك باتت الحاجة ملحة إلى نموذج جديد أو نظرية جديدة تأخذ تأثير جهد البلورة فى الاعتبار وهذا ما جاءت به و حققته نظرية حزم الطاقة للمواد الصلبة.

١- منشأ حزم الطاقة

لفهم منشأ حزم الطاقة فى المواد الصلبة نجد أنه من المفيد أن نستعرض طيف الطاقة لالكترون فى الذرة الحرة وسنرى كيف أن هذا الطيف يتعدل بالتدريج عند اضافة الذرات بعضها إلى بعض لتكوين جسم صلب. لبيان ذلك، سنعتبر الليثيوم كمثالا محددا.

فى ذرة الليثيوم الحرة يدور الالكترون فى بئر جهد، كما هو مبين بالشكل (أ) ادناه، عند حل معادلة شرودينجر نحصل على سلسلة من مستويات الطاقة المتفردة يرمز لها بالرموز $2p\ 2s^1 1s^2$ حيث تحتوي ذرة الليثيوم على ٣ الكترونات.

نعتبر حالة ذرتي ليثيوم يكونان جزيئة ليثيوم، Li_2 وفى هذه الحالة فإن الجهد الذي يرى بواسطة الالكترون يكون عبارة عن بئر جهد مزدوج، كما يبين الشكل (ب). حيث أن كل مستوى ذرى من المستويات $2s^1,1s^2$ قد إنشق إلى مستويين متقاربين. والان يمكننا الحديث عن مستويات الطاقة $2p\ 2s^1 1s^2$ فى الجزيئة بنفس الطريقة ولكن آخذين فى الاعتبار أن كل مستوى من هذه المستويات يتكون من مستويين فرعيين.

مخطط يبين تحول شكل طيف الطاقة من ذرة الليثيوم إلى جزيئة ثم إلى حالة معدنية (مادة صلبة)

يعتمد مقدار الانشقاق على مسافة التفاعل بين نويات الذارت فى الجزيئة، حيث يكون الانشقاق أكبر كلما اقتربت المسافة بين النويات والعكس صحيح. كما يعتمد الانشقاق على نوع المدار الذري $2p\ 2s\ 1s$ حيث يكون الانشقاق فى المستوى 2p أكبر منه فى حالة المستوى 2s والذي بدوره يكون اكبر منه فى حالة

المستوى 1s. و بالتالى يمكن النظر إلى الليثيوم الصلب كما لو كان جزيئ ليثيوم ضخم يحتوي على عدد كبير جدا من الذارت.

ولمعرفة شكل طيف الطاقة فى الحالة الصلبة نتخيل أن كل مستوى طاقة فى الذرة انشق إلى عدد N من المدارات الفرعية المتقاربة، حيث N هو عدد الذرات فى الصلب ، كما في الشكل (ج)، فإن المستويات الفرعية المنبثقة تكون متناهية القرب من بعضها البعض وتكّون حزمة من الطاقة (شريط أو نطاق طاقة energy band). و أن طيف الطاقة فى الحالة الصلبة يتكون من مجموعة من حزم الطاقة يفصل فيما بينها ما يسمى بفجوات طاقة energy gaps. فجوات الطاقة هذه هى مناطق (حزم) طاقة ممنوعة، أى لا يمكن أن تشغل بالالكترونات، تماما مثل المناطق التى تفصل بين مستويات الطاقة المتفردة فى الذرة الحرة والتى تعتبر مناطق محرمة على الالكترونات.

يعتبر أتساع مستويات الطاقة المنفردة (نتيجة الانشقاق) لتكوين حزم الطاقة من اهم الخصائص الاساسية للجسم الصلب. ويمكن القول أن حزمة الطاقة الاعلى تكون أكبر اتساعا وذلك بسبب أن مستوى الطاقة الاعلى (الذي كوّن هذه الحزمة) يكون ذو نصف قطر أكبر وبالتالى يتأثر بقوة جذب اصغر، وعلى النقيض، فإن مستويات الطاقة السفلى المقابلة لمدارات تكون مرتبطة بقوة كبيرة جدا نتيجة صغر نصف قطر المدار. يبين الشكل التالي حزم الطاقة 2s و 2p لفلز الليثيوم مرسومة كدالة لثابت الشبيكة a. نلاحظ من الرسم أن اتساع الحزمة يزداد مع تناقص a.

مخطط حزم الطاقة فى بلورة الليثيوم

٢- تصنيف المواد الصلبة

إن الصفات الكهربائية للمواد الصلبة تتحدد بتركيب حزم طاقتها ومدى إنشغالها بالالكترونات. وتنقسم المواد الصلبة إلى صنفين رئيسيين هما المعادن والمواد العازلة. المعدن هو صلب يسرى فيه التيار عند تطبيق مجال كهربائي عليه، بينما المادة العازلة لا تسمح بمرور التيار.

يمكن التمييز بين الصنفين استنادا إلى مفهوم ودور حزم الطاقة فى التوصيل الكهربائي. ينص هذا المفهوم على أن حزمة الطاقة الممتلئة تماما لا تحمل التيار الكهربائي حتى فى وجود المجال الكهربائي. وبناء على ذلك، فإن الصلب يسلك سلوك المعدن عندما تكون بعض حزم الطاقة ممتلئة جزئيا. وحيث أن إشغال الالكترونات لحزم الطاقة يتم وفقا لمبدأ "باولى" للاستبعاد فإن كل حزمة طاقة سوف تمتلئ بنفس كيفية امتلاء مستويات الطاقة فى الذرة الحرة.

تسمى أعلى حزمة طاقة مشغولة بالالكترونات بنطاق التكافؤ valance band بينما تسمى الحزمة الخالية بنطاق التوصيل conduction band (الشكل أ ادناه). إذا لم يكن نطاق التكافؤ ممتلئا تماما بالالكترونات يطلق عليه نطاق توصيل أو نطاق التكافؤ حيث يكون متداخل مع نطاق التوصيل (الشكل ب) وفى هذه الحالة يكون من السهل رفع الكترونات التكافؤ إلى النطاق الاعلى ومن ثم تقوم بالتوصيل عند تطبيق مجال كهربائي. تسمى المواد التى لها التركيب السابق لحزم الطاقة بالموصلات conductors مثل المعادن وبعض الفلزات مثل الليثيوم والصوديوم.

تركيب حزم الطاقة فى المادة الصلبة

اما فى المواد العازلة فيكون نطاق التكافؤ ممتلئ تماما ويكون نطاق التوصيل خال تماما بالاضافة إلى وجود فجوة طاقة كبيرة تفصل بين النطاقين (الشكل ج) الامر الذي معه يتعذر انتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل إلا عند تطبيق مجال كهربائي متناهى فى الكبر، لذلك تسمى هذه المواد بالعازلة أو رديئة التوصيل insulator من أمثلة هذه المواد يوجد الماس وفية يبلغ مقدار فجوة الطاقة حوالى 6 eV.

وبشكل عام، تكون فجوة الطاقة فى المواد العازلة أكبر بكثير من ٤ الكترون فولت. ولكن توجد بعض المواد العازلة مثل السيليكون والجرمانيوم، على سبيل المثال، لها تركيب يشبه تركيب الماس مع وجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا (حوالي 1eV)(الشكل د). لذلك تكون هذه المواد رديئة التوصيل عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجة حرارة الغرفة فإن نسبة قليلة من الالكترونات تكتسب طاقة حركية نتيجة التهيج الحراري وتتمكن من القفز من نطاق التكافؤ عبر فجوة الطاقة إلى نطاق التوصيل عند تطبيق مجال كهربائي مسببة تيار ملموس، لذلك تسمى مثل هذه المواد بأشباه الموصلات semiconductors حيث تقع قيمة توصيليتها الكهربائية بين المواد الموصلة والمواد العازلة.

٣- نظرية بلوخ لحزم الطاقة BLOCH THEOREM FOR ENERGY BANDS

افترض العالم بلوخ أن الالكترونات تتحرك فى المواد المتبلورة تحت تأثير بئر جهد دورى ناتج عن تفاعل الالكترون مع كل الذارت الموجودة فى الصلب وكذلك مع باقى الالكترونات الاخرى. لذلك يمكن تعيين سلوك الالكترون فى البلورة من دراسة معادلة شرودنكر:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]\psi(r) = E\,\psi(r)$$

حيث ان $\psi(r)$ هي دالة الحالة و E طاقة الالكترون و $V(r)$ هو جهد البلورة وهو عبارة عن بئر جهد دوري يتضمن تفاعل الالكترون مع كل الذرات الموجودة في الصلب بالاضافة الى تفاعلة مع باقي الالكترونات الاخرى. و لهذا الجهد نفس التمثيل الانتقالي للبلورة، اي ان: $V(r+R) = V(r)$ حيث R هو متجة الانتقال الشبيكي، وكما موضح بالشكل ادناه.

مخطط لجهد البلورة بالنسبة للإلكترون $V(r) \propto \frac{-1}{r}$

مقارنة بين مخطط طيف الطاقة لذرة الصوديوم و صلب الصوديوم

يكون حل معادلة شرودنكر طبقا لنظرية بلوخ للجهد الدورى V (r) على الصورة الاتية:

$$\psi(r) = e^{i\,k\cdot r}\,u_k(r)$$

حيث يكون للدالة $u_k(r)$ نفس التماثل الانتقالي للشبيكة، وبالتالي فأن: $u_k(r+R) = u_k(r)$ و المتجه k هو كمية ترتبط بكمية حركة (زخم) الجسيم.

تعرف دالة الحالة $\psi(r) = e^{i\,k\cdot r}\,u_k(r)$ بدالة بلوخ وهي دالة لها العديد من الخصائص:

أولا، لهذه الدالة شكل موجة مستوية متحركة، كما هو ممثل بالعامل $e^{ik.r}$، مما يعنى أن الالكترون ينتشر خلال البلورة مثل الجسيم الحر. يكون تأثير الدالة $u_k(\boldsymbol{r})$ هو تعديل هذه الموجة لكى تتذبذب السعة بشكل دورى من خلية إلى أخرى، كما هو مبين بالشكل ادناه ومع ذلك فإن السلوك الاساسى لدالة الحالة لا يتأثر، كما هو الحال فى الموجة المتحركة.

دالة بلوخ. يمثل الخط المتقطع الموجة $e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ التى تم تعديلها بواسطة $u_k(\mathbf{r})$ كدالة ذرية.

اذا كان حقاً الالكترون حراً تماماً فان دالة الحالة ناخذ الصيغة التالية: $\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\,k\cdot r}$

مما يعني ان الدالة $u_k(\boldsymbol{r})$ كمية ثابتة. لكن في الحقيقة ان الالكترون ليس حراً نظراً لتفاعله مع الشبيكة وهذا التفاعل يحدد الطابع الخاص للدالة الدورية $u_k(\boldsymbol{r})$.

ثانياً: نظراً لان الالكترون يتصرف كموجة لها المتجه k، فأن للإلكترون موجة $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ حسب قاعدة دي برولي و بالتالي يمتلك زخماً مساوياً لـ $\vec{p} = \hbar\,\vec{k}$ وهذا يسمى بـ زخمم البلورة للالكترون.

ثالثاً: دالة بلوخ $\psi(r)$ تمثل المدار البلوري و تكون دالة غير متمركزة خلال الصلب كله و غير متمركزة حول اي ذرة معينة. وهكذا يكون الالكترون مشترك بواسطة البلورة ككل. وهذا يتفق مع البند اولاً الذي وصفنا فيه ان الالكترون يسلك سلوك الموجة المتحركة.

الان، نعيد كتابة معادلة شرودينجر بدلالة الطاقة وذلك بالتعويض فى المعادلة عن الدالة ψ_k بدالة بلوخ وحذف العامل $e^{i\boldsymbol{k}.\boldsymbol{r}}$ وبعد اجراء العمليات اللازمة نحصل على:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla + i\,\vec{k}\right)^2 + V(r)\right] u_k(r) = E_k u_k(r)$$

وهذه المعادلة فى الحقيقة تمثل معادلة الموجة للدالة الدورية $u_k(\boldsymbol{r})$. وبحل هذه المعادلة نحصل على القيم الذاتية للطاقة. لاحظ أن المؤثر داخل الاقواس المربعة يكون دالة صريحة فى **k** وبالتالى فإن كلا الدالتين الذاتيتين والقيم الذاتية تعتمد على **k** .

لا تؤدى معادلة القيمة الذاتية إلى حل واحد ولكن تؤدى إلى حلول عديدة، حيث يوجد لكل قيمة من قيم **k** العديد من الحلول التى تمثل مجموعة من الطاقات المنفردة E_{1k}, E_{2k}،.....، كما يبين الشكل التالي.

وحيث أن هذه الطاقات تعتمد على **k** فإنها تتغير بشكل متواصل عند تغير **k** على مدى قيمها. وينتج عن كل مستوى طاقة حزمة طاقة، كما هو مبين بالشكل. سنشير من الان فصاعدا إلى القيمة الذاتية للطاقة بالرمز $E_n(\mathbf{k})$ ، حيث يشير الدليل n إلى رقم الحزمة.

لاحظ أن عدد حزم الطاقة يكون كبير (عادة مالانهاية) ولكن نجد أن الحزم السفلية فقط تكون مشغولة بالالكترونات وتغطى كل حزمة مدى معين من الطاقة يمتد من اقل قيمة تأخدها إلى أعلى قيمة عند رسمها

فى فضاء **k**. تكون الفترات المحصورة بين الحزم ممثلة لفجوات الطاقة وهى مناطق طاقة ممنوع شغلها بالالكترونات. لاحظ أيضا أن أهمية رسم طيف الطاقة فى فضاء **k** تكمن فى أنه يمكن تصنيف حالات الالكترون خلال الحزمة طبقا لكمية الحركة (الزخم) الذي يكون دالة في **k**.

حزم وفجوات الطاقة.

الان، نتحول بالدراسة إلى الجهد البلوري V(**r**) وتأثيره على الالكترون. يتكون هذا الجهد من جزئين: الاول، هو تفاعل الالكترون مع القلب الايونية المكونة للشبيكة والجزء الثانى هو تفاعله مع الالكترونات الاخرى التى تتحرك خلال الشبيكة، وبالتالى يمكن كتابة الجهد V(**r**) على هيئة مجموع جهدين على الصورة،

$$V(r) = V_i(r) + V_e(r)$$

حيث يمثل الحد الاول تفاعل الالكترون مع القلوب الايونية ويمثل الحد الثانى التفاعل مع الالكترونات. يمكن كتابة الحد الايونى على الصورة: $V_i(r) = \sum_i v_i(\vec{r} - \overrightarrow{R_J})$ حيث ان: $v_i(\vec{r} - \overrightarrow{R_J})$ هو جهد الايون الموضوع عند متجه الشبيكة $\overrightarrow{R_J}$ كما مبين في الشكل التالي. اما علامة المجموع فتعني الجمع على كل الايونات. و من الواضح ان لـ $V_i(r)$ نفس دورية الشبيكة.

تفاعل الالكترون مع القلوب الأيونية.

يسمى الجهد $V_e(r)$ بتفاعل الكترون – الكترون و يسبب العديد من العقبات ويجعل المعالجة النظرية صعبة جدا للاسباب التالية:

اولاً: يمكن حساب هذا الجهد فقط اذا علمنا كل حالات الالكترونات الاخرى (وهذه الحالات غير معلومة بشكل واضح).

ثانياً: هذا الجهد لا يمتلك صفة الدورية، و ذلك لان الالكترونات لا تكون في حركة ثابتة فسي الشبيكة.

ثالثاً: لغرض المعالجة الصحيحة لهذا الجهد، يجب الاخذ بالاعتبار حركية كل الالكترونات في نفس الوقت، وليس حركة الكترون واحد في زمن معين. وهذا الامر اكثر صعوبة في الوقت الحاضر.

بناءً على ما ذكر من الصعوبات، ولأن تفاعل الكترون – الكترون يعتبر تفاعلاً ضعيفاً للاسباب المذكورة في الموضوع السابق، لذا يكون التاثير السائد لهذا التفاعل هو ان الالكترونات تنشر نفسها حول الايونات بحيث تحجبها عن الالكترونات الاخرى مما يجعل تفاعل الكترون – الكترون اكثر ضعفاً حتى الى المدى الطويل.

الان يمكن كتابة تعبير مقرب للجهد البلوري الكلي كما يلي:

$$V(r) = \sum_j v_s\left(\vec{r} - \overrightarrow{R_J}\right)$$

حيث $v_s\left(\vec{r} - \overrightarrow{R_J}\right)$ هو جهد الايون المحجوب المتمركز عند نقطة الشبيكة $\overrightarrow{R_J}$. ونظراً لكونه جهداً دورياً، فأنه يحقق متطلبات نظرية بلوخ.

٤– عدد الحالات في حزمة الطاقة:

لحساب عدد الحالات في حزمة الطاقة سوف نعتبر حالة البعد الواحد لغرض التبسيط، حيث في هذه الحالة ستكون دالة بلوخ كما يلي:

$$\psi(r) = e^{i\,kx}\, u_k(x)$$

واذا فرضنا ان هذه الدالة تحقق شرط الحدود الدورية فان القيم المسموحة لـ k تاخذ الصيغة التالية:

$$k = n\frac{2\pi}{L} \qquad \ldots\ldots\ldots.(H.W)$$

حيث $n = 0, \pm1, \pm2, \ldots..$ ، مع ملاحظة ان الدالة $u_k(x)$ هي من يمتلك صفة الدورية، اي ان: $u_k(x+L) = u_k(x)$.

وكما علمنا سابقاً بأن القيم المسموحة لـ k تشكل شبكة منتظمة طولها L بفاصلة بينية مقدارها $\frac{2\pi}{L}$ ، لذا يمكن الحصول على عدد الحالات داخل المنطقة الاولى التي طولها $\frac{2\pi}{a}$ كما يلي:

$$\frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{L}} = \frac{L}{a} = N$$

a هي المسافة بين الذرات، N عدد خلايا الوحدة. وهذا يؤكد ان كل حزمة طاقة تحتوي على N من المستويات في المنطقة الاولى، و طبقاً لمبدأ باولي للاستبعاد فأن كل مستوي يملأ بألكترونين متعاكسين بالبرم فبالتالي يكون اقصى عدد من الالكترونات يمكن ان يشغل الحزمة الواحدة هو 2N

٥- الكتلة الفعالة Effective mass:

عندما يتعرض الالكترون داخل البلورة الى قوة خارجية نتيجة تسليط مجال كهربائي، فأن هذه القوة ستمثل معدل التغير في زخم البلورة $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ وان الالكترون يتحرك بتعجيل مقداره يعطى بما يلي:

$$a_i = \frac{dv_i}{dt} = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{j=1}^{3}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_i \partial k_j}F_j \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

و بمقارنة العلاقة اعلاه بقانون نيوتن الثاني: $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{1}{m}\vec{F}$ ، حيث يتضح من العلاقتين انه لا يمكن تطبيق معادلة قانون نيوتن بشكلها الحالي، لان الالكترون داخل البلورة يعاني من تاثيرات قوى اخرى اضافة الى القوة الناتجة بسبب المجال الكهربائي. لذا، يجب استخدام مفهوم اخر وهو ان تكون كتلة الالكترون متغيرة و يرمز لها بالرمز m^*، ومعادلة قانون نيوتن تصبح بالشكل: $\vec{a} = \frac{1}{m^*}\vec{F}$ بحيث عند مقارنتها مع العلاقة (1) اعلاه نجد ان:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث نلاحظ ان الكتلة العددية الثابتة القيمة قد استبدلت بالكتلة الفعالة m^*. وانه لغاية في الاهمية استخدام مفهوم الكتلة الفعالة لمعرفة مسار الالكترون خلال حزمة الطاقة في بلورة نقية جدا.

كذلك، لكي نفهم سبب مرور التيار في البلورة على اساس تكون الحزم فلابد من الاشارة الى ما يلي:

١-اذا كانت الحزمة مملوءة جزئيا فان الالكترونات تنزاح باتجاه المجال المسلط، وبذلك تكون الكتلة الفعلية موجبة و عدد الالكترونات التي تتحرك باتجاه المجال اكثر من عدد الالكترونات المتحركة بعكس اتجاه المجال، لذلك يتولد التيار في البلورة.

٢-عندما تكون الحزمة مملوءة كليا، فان الالكترونات لا تنزاح و عليه فلا يتولد تيار (التيار يساوي صفر)، اي ان متجه الموجة $(\vec{k} = 0)$.

٦-مفهوم الفجوات الموجبة:

اذا كانت حزمة الطاقة مملوءة كليا (انظر النقطة ٢ اعلاه) ماعدا الحالة الالكترونية التي تمتلك متجه موجة $\vec{k} \neq 0$، فيمكن القول انه توجد فجوة hole عند تلك الحالة ومتجه موجتها يساوي $\overrightarrow{k'}$. وان هذه الفجوة تتحرك في المجال بكتلة فعالة معاكسة للكتلة الفعالة للالكترون، اي ان: $m_h^*(\vec{k}) = -m_e^*(\vec{k})$

ان الفجوات تتولد عند الحافات العليا لحزمة الطاقة حيث تكون الكتلة الفعالة للالكترونات ذات اشارة سالبة، وعندها فان كتلة الفجوات تكون موجبة.

٧- كثافة الحالات في ثلاثة ابعاد:

نفرض وجود بلورة مكعبة طول ضلعها يساوي L و نفرض ان توزيع انماط الاهتزاز المسموحة في فضاء الطور k مشابهة لتوزيع انماط الاهتزاز في سلسلة خطية احادية الذرات طولها L على طول المحاور الديكارتية للفضاء k (k_x, k_y, k_z). وهذا يعني تطبيق الشروط الحدودية الدورية على N^3 من الذرات داخل

المكعب وبذلك فأن متجه الموجة k في الفضاء يمتلك المركبات k_x, k_y, k_z . و لايجاد كثافة الحالات يجب ان نعبر عن الحركة الموجية في الابعاد الثلاثة على النحو التالي:

$$U(x,y,z) = U_o\, e^{i\,(k_x\,x + k_y\,y + k_z\,z)} \qquad \dots\dots\dots\ eq.1$$

$$U(x+L, y+L, z+L) = U_o\, e^{i\,(k_x\,(x+L) + k_y\,(y+L) + k_z\,(z+L))}$$

$$U(x+L, y+L, z+L) = U_o\, e^{i\,(k_x\,x + k_y\,y + k_z\,z)}\ e^{i\,(k_x\,L + k_y\,L + k_z\,L)} \qquad \dots\dots\ eq.2$$

و بأستخدام الشروط الدورية الحدودية للمعادلتين اعلاه (١) و (٢):

$$U(x+L, y+L, z+L) = U(x,y,z)$$

$$U_o\, e^{i\,(k_x\,x + k_y\,y + k_z\,z)}\ e^{i\,(k_x\,L + k_y\,L + k_z\,L)} = U_o\, e^{i\,(k_x\,x + k_y\,y + k_z\,z)}$$

$$e^{i\,(k_x\,L + k_y\,L + k_z\,L)} = 1$$

So, $\quad k_x = n\frac{2\pi}{L} \quad , \quad k_y = m\frac{2\pi}{L} \quad , \quad k_z = l\frac{2\pi}{L}$

حيث ان n, m, l هي اعداد صحيحة. و المسافة بين كل نقطتين متجاورتين تساوي $\frac{2\pi}{L}$. فاذا رسمنا القيم المسموحة لـ k_x, k_y, k_z في فضاء k فسوف تتشكل شبيكة ثلاثية الابعاد كما موضح بالشكل ادناه.

القيم المسموحة لـ k للموجة تنتقل في ثلاثة ابعاد. القشرة الدائرية المضللة تستخدم لحساب عدد الانماط

ان كل نقطة في الشبيكة المتكونة هي تمثل نمطاً اهتزازياً واحداً. ان الهدف الاساس الان هو ايجاد عدد الانماط في داخل كرة نصف قطرها k و حجمها يساوي $\frac{4}{3}\pi k^3$ ، و بما ان كل نقطة في الشبيكة تشغل حجماً مقداره $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ لذا يكون عدد الانماط الكلية داخل هذه الكرة مساوياً لـ:

$$N_{T\ modes} = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{4}{3}\pi k^3 \frac{V}{(2\pi)^3} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots eq.3$$

حيث ان L^3 يساوي V حجم البلورة. فالمعادلة اعلاه تعطي عدد جميع الموجات المسموحة التي تنتقل في جميع الاتجاهات. و للحصول على عدد الانماط في القشرة الكروية المحصورة بين k و $k+dk$ وذلك بأخذ المشتقة للمعادلة (٣) بالنسبة الى k:

$$dN_{T\ modes} = 4\,\pi\,k^2 \frac{V}{(2\pi)^3} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots eq.4$$

اما عدد الانماط الواقعة بين الترددات ω و $\omega+d\omega$ والذي يعرف بـ كثافة الحالات $g(\omega)d\omega$ فنحصل عليه من تحويل المتغير k الى المتغير ω من خلال استخدام التعريف $\omega=v_{ph}k$، و بذلك المعادلة (٤) تصبح كما يلي:

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\,\pi \left(\frac{\omega}{v_{ph}}\right)^2 \frac{1}{v_{ph}} d\omega \qquad \ldots\ldots\ldots\ eq.5$$

و عليه، فأن عدد الانماط $g(\omega)$ هو:

$$g(\omega) = \frac{V}{2\,\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{ph}^3} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ eq.6$$

هذه المعادلة تستخدم ايضاً في نموذج ديباي للحرارة النوعية. ومن خلال هذه المعادلة ايضا نرى ان عدد الانماط $g(\omega)$ يزداد مع ω^2 خلافاً لحالة $g(\omega)$ في بعد واحد حيث تكون كمية ثابتة.

٨-كثافة الحالات للشبيكة:

ان كثافة الحالات تلعب دوراً مهماً في بعض الظواهر الفيزيائية المتعلقة باهتزازات الشبيكة و على الخصوص الحرارة النوعية. والان سنناقش الدالة المناسبة للشبيكة الحقيقية ومن الممكن استخدام هذه النتيجة للحصول على النتيجة الدقيقة للحرارة النوعية.

و من دون التطرق الى التفاصيل، فقد تم اشتقاق معادلة كثافة الحالات والحصول على الصيغة التالية:

$$g(\omega) = \frac{2L}{a\,\pi\,\omega_m\left|cos\frac{k\,a}{2}\right|} = \frac{2L}{a\,\pi\,\omega_m\left|\sqrt{1-sin^2\frac{k\,a}{2}}\right|}$$

$$= \frac{2L}{a\,\pi\,\omega_m\left|\sqrt{1-\frac{\omega^2}{\omega_m^2}}\right|} = \frac{2L}{a\,\pi\left|\sqrt{\omega_m^2-\omega^2}\right|}$$

حيث ان $g(\omega)$ عند $\omega=0$ تكون $\frac{2L}{a\,\pi\,\omega_m^2} = const.$ ثم تزداد بزيادة ω الى ان يصل $\omega = \omega_m$ فأن $g(\omega_m)=\infty$. و عندما تكون $\omega > \omega_m$ فأن تتلاشى لان قيمة التردد هذه تقع خارج حدود منطقة برليون.