

فيزياء

الحالة الصلبة وتطبيقاتها

المرجع الشاهل

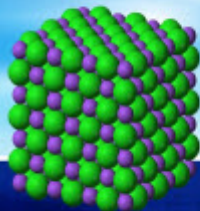
تأليف

أ.د. يسري مصطفى أ.د. احمد الفاوي

جامعة القاهرة - مصر

جامعة أم القرى

1434 هـ



مركز النشر العلمي
جامعة الملك عبد العزيز
<http://spckau.edu.sa>

فيزياء الحالة الصلبة وتطبيقاتها

مكتبة الفريد الإلكترونية

أ.د. يسري مصطفى
أ.د. احمد الفاوي

فيزياء الحالة الصلبة وتطبيقاتها

المرجع الشامل (طبعة منقحة وشاملة)

تأليف

أ.د. احمد الغامدى

أ.د. يسرى مصطفى

جامعة الملك عبد العزيز

جامعة أم القرى

1434 هـ

مقدمة

أن التحدي الحقيقي الذي تواجهه الشعوب العربية هو الاهتمام باللغة العربية والهروب من بئر الحصار الثقافي الذي نعيشه اليوم وذلك بتعريب مختلف العلوم حتى تتحقق الاستفادة المرجوة والتحول من دور المتلقي إلى دور المنتج وبالتالي نفتح الباب أمام المبدعين. ولا يغيب عن الكثيرين منا أن حركة التعريب تسير متباطئة جداً وربما تحارب أحيانا من قبل الغرب وخاصة في مجال العلوم الأساسية حتى وصل الأمر إلى خلو المكتبة العربية من المراجع العربية في معظم تخصصات الفيزياء اللهم إلا من عدد قليل جداً من محاولات بعض العلماء المخلصين الذين نالوا شرف المسؤولية والسير على الدرب الصحيح.

يرجع الفضل في النهضة العلمية التي نعيشها الآن إلى التقدم الذي أحرزه العلماء في مجال فيزياء الحالة الصلبة وما ترتب على ذلك من ظهور علم المواد الذي استفاد من مختلف المواد في تصميم العديد من المواد التي لها تطبيقات تكنولوجية أدت إلى قفزة عملاقة في مختلف مناحي الحياة فقد نال علم فيزياء الحالة الصلبة اهتماما كبيراً لتتنوع تطبيقاته وتعدد مجالاته.

أساس هذا الكتاب هو محاضرات لمقررات فيزياء الحالة الصلبة أعطيت من قبل المؤلف الأول لطلاب السنوات الأخيرة بقسم الفيزياء بكلية العلوم وقد وضع هذا الكتاب بشكل ملائم للطلبة الجامعيين ولا يدعى الأصالة في المحتوى أو في شكل العرض ولكن تم اختيار مادته لكي تؤكد الطرق الأساسية لدراسة الخصائص الفيزيائية للمادة الصلبة واعتماد هذه الخصائص على التركيب البنائي للمادة، حيث تم عرض محتوياته بشكل تربوي شيق ليسهل تناول مادته العلمية وليكون مرجعاً مفيداً لطلاب الفيزياء والكيمياء بكليات العلوم وأيضاً للطلاب المهتمين بدراسة علوم المواد في كليات الهندسة أو المعاهد الفنية العليا.

ظهر الجزء الأول من هذا الكتاب (الطبعة الأولى، والتي تتضمن الأبواب من 1 إلى 8) بواسطة الدار الأكاديمية للطباعة و التأليف و الترجمة والنشر -طرابلس- الجماهيرية العظمى عام 2007 و نظراً لتأخر طباعة الجزء الثاني منفصلاً (والذي يتضمن الأبواب من 9 إلى 16) جاءت فكرة ضم الجزئين معاً للتسهيل على القارئ تناول المواضيع المختلفة. هذا بالإضافة الى تنقيح الكثير من المواضيع وإضافة الباب السابع عشر والذي يتناول بعض التفاصيل التجريبية للعديد من الخصائص الفيزيائية ليصبح هذا الكتاب مرجعاً شاملاً.

ويتميز هذا الكتاب باستهلال كل باب بالأهداف التي يجب أن يحققها الطالب بعد استكمال دراسة الباب، كما

يتميز بغزارة مادته، وتكامل معلوماته، وشمول عرضه، وعمق تناوله ووفرة رسومه التوضيحية وكثرة الأمثلة المحولة، كما تم تذييل كل باب بملخص مبسط بالإضافة إلى المسائل والتمارين في نهاية الباب.

يحتوى هذا الكتاب على سبعة عشر باب تغطى جميعها معظم مجالات فيزياء الحالة الصلبة يشمل الباب الأول مراجعة مختصرة لبعض المفاهيم التي يحتاجها الدارس مثل الارتباط الذرى ونظرية الأنطقة كما يعالج قوى الربط بين الذرات و أنواع الروابط و حركية التنوى و الطرق المعملية لإنماء البلورات ويعالج البابان الثاني والثالث خصائص التركيب البلوري للحالة الصلبة والأنظمة والاتجاهات البلورية وأمثلة لتركييب بعض المواد المهمة يعالج الباب الرابع أنواع العيوب التركيبية فى المواد المتبلورة ويشمل الباب الخامس دراسة حيود الأشعة السينية، النيوترون والإلكترون فى البلورات ومختلف الطرق المعملية لدراسة التشتت كما يعالج الباب السادس اهتزازات الشبكة بواسطة الموجات المرنة وحساب أنماط الاهتزاز وكثافة الحالات فى الشبكة ثم دراسة امتصاص الأشعة تحت الحمراء بواسطة البلورة يهتم الباب السابع بالخصائص الحرارية للشبكة مثل الحرارة النوعية والسعة الحرارية والتوصيل والتمدد الحرارى وأخيرا يعالج الباب الثامن النظرية التقليدية لغاز الإلكترون الحر فى الفلزات ودراسة الخصائص الكهربائية للمعادن

يشمل الباب التاسع على مناقشة منشأ ونظرية حزم الطاقة فى المواد الصلبة، بينما يعرض الباب العاشر طرق حساب ودراسة خصائص هذه الحزم يناقش الحادي عشر خصائص العزل الكهربى فى المواد الصلبة، بينما يعالج الباب الثانى عشر الخصائص المغناطيسية وتصنيف المواد الصلبة يناقش الباب الثالث عشر ظاهرة التوصيل الفائق فى المواد الصلبة وبعض التطبيقات للمواد فائقة التوصيل وفى الباب الرابع عشر تمت دراسة المواد الصلبة شبه الموصلة وبعض تطبيقات هذه المواد

فى البابين الخامس عشر و السادس عشر تم الربط بين فيزياء الحالة الصلبة وبعض المجالات الأخرى مثل الكيمياء و الاحياء، حيث تم فى الباب لخامس عشر مناقشة كيمياء الحالة الصلبة و التي استفادت من نظريات الفيزياء بشكل مباشر مثل دراسة التركيب و الخصائص لكل من الزجاج والبوليمرات والبلورات السائلة وفى الباب السادس عشر تم مناقشة الفيزياء الحيوية للحالة الصلبة وعرض المواد الصلبة التى لها نشاط و توافق حيوي و التي حظيت بتطبيق واسع الانتشار، مع دراسة الخصائص الالكترونية لبعض المواد الحيوية

تم تخصيص باب مستقل (الباب السابع عشر) لتقديم نبذة مختصرة عن بعض التفاصيل التجريبية لقياس بعض الظواهر والكميات الفيزيائية و التي تساعد فى تأسيس معمل فيزياء الحالة الصلبة فى الجامعات والمعاهد البحثية إن هذا الباب

لا يعين الدارس في هذا المجال فقط بل يمد يد العون الى الباحثين و طلاب الدراسات العليا أيضا.

سيجد الدارس في نهاية الكتاب مسرد للمصطلحات العلمية و التي يتجاوز عددها الخمسمائة مصطلح، مرتبة طبقا للأبجدية العربية، هذا بالإضافة إلى بعض الملاحق المفيدة و التي تخدم الدارس وهي مراجعة على ميكانيكا الكم وعلى الميكانيكا الإحصائية و بعض التكاملات القياسية والتقريبات الرياضية و ملخص للوحدات الأساسية طبقا للنظام الدولي للوحدات SI وبعض العلاقات وقيم الثوابت الفيزيائية

مما لا شك فيه أن هذا الكتاب يسد حاجة ماسة في المكتبة العربية في مجال الفيزياء، وأرجو من الله أن نكون قد قدمنا لأبنائنا الطلاب يد العون من خلال هذا الجهد المتواضع وأن نكون قد أضفنا لبنة في صرح تعريب العلوم والله الموفق

المؤلفون

موقع الفريد في الفيزياء

جدول محتويات

1	<u>الباب الأول النظرية الذرية وقوى الربط</u>
4	1-1 مقدمة
5	2-1 مراجعة للتركيب الذري
6	1-2-1 تركيب الذرات
7	2-2-1 ذرة الهيدروجين
10	3-2-1 الشكل المدارى والأعداد الكمية
12	4-2-1 الذرات المتعددة الإلكترونات والجدول الدورى
16	5-2-1 وحدة الكتلة الذرية
17	6-2-1 المول
17	7-2-1 بعض الحسابات البسيطة
18	8-2-1 الميل الإلكتروني
19	9-2-1 السالبية الكهربية
19	3-1 الارتباط الذرى ونظرية الأنطقة
20	4-1 قوى الربط بين الذرات
22	1-4-1 حسابات طاقة الشبكة
25	2-4-1 دورة بورن-هابير
26	5-1 أنواع الروابط
26	1-5-1 الرابطة الأيونية
31	2-5-1 الرابطة التساهمية
34	3-5-1 الرابطة الفلزية
36	4-5-1 الرابطة الجزيئية
37	5-5-1 الرابطة الهيدروجينية
39	6-1 حركية التئوى والنمو البلورى
42	1-6-1 التئوى المتجانس
45	2-6-1 التئوى المتباين التجانس
48	3-6-1 الإنماء البلورى و معدل التحول الطورى
50	7-1 الطرق المعملية للإنماء البلورى
51	1-7-1 طريقة بريدجمان
52	2-7-1 طريقة التئمية من المصهور
53	3-7-1 طريقة الصهر النطاقى
55	4-7-1 طريقة نمو الغشاء المحدد الحدود بواسطة تغذية
57	ملخص الباب

60	أسئلة وتمارين
61	<u>الباب الثاني التركيب البلوري</u>
64	1-2 الانتظام المحدود والانتظام الممتد
67	2-2 الحالة المتبلورة
69	3-2 تعريفات أساسية
68	2-3-1- الشبكة الفراغية
70	2-3-2 متجهات الأساس
71	3-3-2 الشبكة البلورية
73	4-3-2 خلية الوحدة
74	5-3-2 الخلايا الأولية وغير الأولية
76	6-3-2 متغيرات الشبكة لوحدة الخلية
77	4-2 الأنظمة البلورية السبعة
79	5-2 خلية فيجنر-زائتس الأولية
81	6-2 عناصر التماثل في البلورات
81	1-6-2 محور التماثل
83	2-6-2 مستوى التماثل
84	3-6-2 مركز التماثل
84	4-6-2 مركز الانقلاب
84	5-6-2 مستوى الانعكاس
85	6-6-2 محور الدوران
85	7-6-2 مستوى الانزلاق
85	8-6-2 حول رتبة التماثل
87	7-2 أنظمة المستويات المهمة في فصيلة المكعبية
90	8-2 أدلة ميلر
90	1-8-2 أدلة ميلر للمستويات البلورية
97	2-8-2 أدلة ميلر في فصيلة السداسي
99	ملخص الباب
101	أسئلة وتمارين
105	<u>الباب الثالث الخصائص البلورية</u>
108	1-3 الاتجاهات البلورية
110	2-3 المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية
112	3-3 العلاقة بين المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية وثابت الشبكة للمكعب
114	4-3 النطاق ومحور النطاق

118	5-3 الزوايا بين النطاقات
119	6-3 التركيب الذري للبلورات
119	1-6-3 عدد الذرات في وحدة الخلية
123	2-6-3 الكثافة الذرية لمستويات البلورة
125	3-6-3 عدد التناسق للذرة
126	4-6-3 العوامل التي تؤثر على تركيب
130	7-3 العتبة المتراسة المكعبية والسداسية
135	8-3 خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم
135	9-3 التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة
142	10-3 حول طاقة الترابط فى البلورة الأيونية
147	ملخص الباب
149	أسئلة وتمارين
153	<u>الباب الرابع العيوب التركيبية في البلورات</u>
156	1-4 مقدمة
157	2-4 العيوب النقطية
159	1-2-4 العيوب النقطية وترميزها
163	2-2-4 الديناميكا الحرارية لتكون العيب النقطى فى البلورات العنصرية
166	3-4 العيوب النقطية في البلورات الأيونية
168	1-3-4 فراغات شوتكى
171	2-3-4 فراغات فرنكل
179	4-4 تفاعلات العيب
191	5-4 العيوب الخطية
195	1-5-4 انخلاع الحافة
195	2-5-4 الانخلاع اللولبي
196	3-5-4 متجه ودائرة بيرجر
197	6-4 العيوب المستوية
197	1-6-4 الأسطح الحرة
198	2-6-4 حدود الحبيبة
200	3-6-4 حدود الطور
202	4-6-4 عيوب الرص
202	7-4 تعيين تركيز وطاقة التنشيط لتكوين الفراغ
206	8-4 تعيين طاقة تكون الفراغ عمليا

210	ملخص الباب
212	أسئلة وتمارين
215	<u>الباب الخامس حيود الأشعة السينية في البلورات</u>
218	1-5 مقدمة
218	2-5 الأشعة المستخدمة لدراسة التركيب البلوري
221	3-5 توليد وخصائص الأشعة السينية
221	1-3-5 توليد الأشعة السينية
223	2-3-5 خصائص طيف الأشعة السينية
226	4-5 تشتت الأشعة السينية من ذرة
232	5-5 تشتت الأشعة السينية من بلورة
233	1-5-5 عامل التركيب البنائي للشبيكة
237	6-5 الشبيكة الانقلاية
239	1-6-5 خلية بريليون الأولى
240	2-6-5 خلية بريليون الأولى للمكعب البسيط
245	7-5 استخدام الأشعة السينية في التحليل البنائي للمادة الصلبة
245	1-7-5 الحيود وقانون براغ
248	2-7-5 قواعد الاختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة
250	8-5 الطرق العملية لحيود الأشعة السينية
251	1-8-5 طريقة لاو
253	2-8-5 طريقة المسحوق
259	3-8-5 طريقة البلورة الدوارة
261	4-8-5 طريقة مطياف الحيود
263	أمثلة عامة
267	ملخص الباب
271	أسئلة وتمارين
275	<u>الباب السادس اهتزازات الشبيكة البلورية</u>
278	1-6 مقدمة
279	2-6 الموجات المرنة
283	3-6 أنماط الاهتزاز وكثافة الحالات للوسط المتصل
283	1-3-6 حالة البعد الواحد
286	2-3-6 حالة الأبعاد الثلاثة
289	4-6 الفونون
292	5-6 التشتت المرن والتشتت غير المرن

294	6-6 موجات الشبكة أحادية الذرة أحادية البعد
294	1-6-6 علاقة الانتشار
297	2-6-6 مدى الأمواج الطويلة
299	3-6-6 سرعة الطور والمجموعة
301	4-6-6 التماثل في فضاء q : منطقة بريليون الأولى
303	5-6-6 عدد الأنماط في المنطقة الأولى
304	7-6 أنماط اهتزاز الشبكة ثنائية الذرة أحادية البعد
308	8-6 أنماط اهتزاز الشبكة ثلاثية الأبعاد
311	9-6 كثافة الحالة في الشبكة
314	10-6 امتصاص البلورات للأشعة تحت الحمراء
316	ملخص الباب
319	أسئلة وتمارين
321	<u>الباب السابع الخصائص الحرارية للشبكة البلورية</u>
324	1-7 الحرارة النوعية
326	1-1-7 نموذج اينشتاين للحرارة النوعية
330	2-1-7 نموذج ديبي للحرارة النوعية
338	3-1-7 نقد نظرية ديبي
341	2-7 الحرارة النوعية طبقاً للنظرية الكاملة
342	3-7 السعة الحرارية للجسم الصلب
345	4-7 السعة الحرارية للغاز الإلكتروني
348	5-7 التوصيلية الحرارية للجسم الصلب
355	6-7 التمدد الحراري
356	ملخص الباب
360	أسئلة وتمارين
363	<u>الباب الثامن نظرية الإلكترون الحر في الفلزات</u>
367	1-8 مقدمة
368	2-8 منشأ الكثرونات التوصيل
369	3-8 النموذج التقليدي لغاز الإلكترونات الحرة
372	4-8 التوصيلية الكهربائية للفلزات طبقاً للنموذج التقليدي
378	5-8 اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة
382	6-8 السعة الحرارية طبقاً لنموذج غاز الإلكترونات الحرة
385	7-8 سطح فيرمي

387	8-8 تأثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية
389	9-8 التوصيلية الحرارية في المعادن
391	10-8 حركة الإلكترونات في المجال المغناطيسي
391	1-10-8 تأثير هول
394	2-10-8 رنين السيكلوترون
395	11-8 التوصيلية الكهربائية المترددة والخصائص الضوئية
400	12-8 الانبعاث الأيوني الحراري
403	13-8 فشل نموذج الإلكترون الحر
403	ملخص الباب
407	أسئلة وتمارين
409	<u>الباب التاسع نظرية الحزم في المواد الصلبة</u>
412	1-9 مقدمة
412	2-9 حزم الطاقة في المواد الصلبة
412	1-2-9 منشأ حزم الطاقة
416	2-2-9 تصنيف المواد الصلبة
418	3-9 نظرية بلوخ لحزم الطاقة
423	4-9 خصائص تماثل حزم الطاقة في فضاء-K
424	1-4-9 مناطق بريليون
426	2-4-9 خصائص التماثل
429	3-4-9 عدد الحالات في حزمة الطاقة
430	5-9 نموذج كرونيج و بيني لحساب حزم الطاقة
436	6-9 نموذج الإلكترون شبه-الحر لحساب حزم الطاقة
437	1-6-9 نموذج الشبكة الفارغة
439	2-6-9 نموذج الإلكترون شبه-الحر
445	3-6-9 فجوة الطاقة وانعكاس براغ
447	7-9 نموذج الترابط الوثيق
456	ملخص الباب
457	أسئلة وتمارين
459	<u>الباب العاشر طرق حساب وخصائص حزم الطاقة</u>
462	1-10 مقدمة
462	2-10 طرق حساب حزم الطاقة
463	1-2-10 الطريقة الخلوية
465	2-2-10 طريقة الأمواج المستوية المدموجة

466	10-2-3 طريقة الجهد الشبيه
468	10-3 كثافة الحالات
472	10-4 سطح فيرمي في الفلزات
478	10-5 تعيين سرعة إلكترون بلوخ في المواد الصلبة
481	10-6 حركة الإلكترون في مجال كهربائي والكتلة الفعالة
483	10-7 منشأ الكتلة الفعالة
486	10-8 الزخم البلوري
488	10-9 الفجوة والتوصيلية الكهربائية
494	10-10 رنين السيكلوترون وتأثير هول
494	10-10-1 رنين السيكلوترون
495	10-10-2 تأثير هول
497	10-11 نقد نظرية حزم الطاقة
501	ملخص الباب
503	أسئلة وتمارين
505	الباب الحادي عشر خصائص العزل الكهربائي في المواد الصلبة
508	11-1 مقدمة
509	11-2 علاقات عامة في الكهربائية الساكنة
509	11-2-1 سعة المكثف
510	11-2-2 عزم ثنائي القطب الكهربائي
512	11-2-3 الاستقطاب
515	11-2-4 قانون كولوم والمجال الكهربائي
516	11-3 الاستقطاب و الاستقطابية
519	11-4 المجال الموضعي
525	11-5 مصادر وأنواع الاستقطابية
526	11-5-1 الاستقطابية الإلكترونية
529	11-5-2 الاستقطابية الأيونية
531	11-5-3 استقطابية ثنائيات القطب (القطبية)
535	11-6 تصنيف المواد الصلبة والسائلة طبقاً لثابت العزل
535	11-6-1 مواد قطبية
538	11-6-2 مواد أيونية غير قطبية
538	11-6-3 مواد غير أيونية غير قطبية (إلكترونية)
538	11-7 خصائص المواد العازلة مع المجال المتردد

538	11-7-1 فقد العزل
541	11-7-2 الإستقطابية المترددة
548	11-8 الكهروحيديية
552	11-9 الظاهرة الكهروضغطية
555	ملخص الباب
558	أسئلة وتمارين
561	<u>الباب الثاني عشر الخصائص المغناطيسية للمواد الصلبة</u>
564	12-1 بعض المفاهيم الأساسية
564	12-1-1 المجال المغناطيسي
566	12-1-2 الفيض المغناطيسي
567	12-1-3 العزم المغناطيسي
568	12-1-4 ثنائي القطب المغناطيسي
569	12-2 منشأ المغناطيسية في المواد الصلبة
572	12-3 التقبيلية المغناطيسية
573	12-4 تصنيف المواد المغناطيسية
576	12-5 المواد الدايمغناطيسية ونظرية لانجفين
580	12-6 المواد البارامغناطيسية
587	12-7 التقبيلية المغناطيسية لبأولى
590	12-8 المواد الحديدومغناطيسية
594	12-9 تقسيم المواد الحديدومغناطيسية
597	12-10 المناطق المغناطيسية
597	12-10-1 تعريف المناطق المغناطيسية
601	12-10-2 منحني التخلف المغناطيسي
604	12-11 بعض التطبيقات المغناطيسية
605	12-11-1 الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني
605	12-11-2 الرنين النووي المغناطيسي
608	12-11-3 الرنين الحديدومغناطيسي
609	12-11-4 التبريد باستخدام الأملاح البارامغناطيسية
612	ملخص الباب
614	أسئلة وتمارين

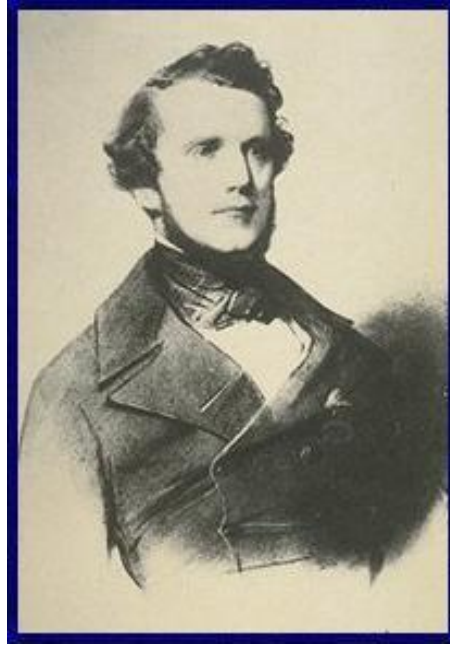
617	<u>الباب الثالث عشر الموصلية الفائقة</u>
620	1-13 مقدمة
622	2-13 خصائص الموصل الفائق
622	1-2-13 التوصيلية التامة
623	2-2-13 تأثير ميزنر
626	3-2-13 ظاهرة الرفع
627	4-2-13 المجالات الحرجة
631	3-13 تكماً الفيض المغناطيسي في الموصل الفائق
632	4-13 الخصائص الديناميكية الحرارية للموصل الفائق
640	5-13 نظرية التوصيل الفائق
644	6-13 تأثير جوزيفسن
648	7-13 بعض تطبيقات المواد الفائقة
650	ملخص الباب
654	أسئلة وتمارين
655	<u>الباب الرابع عشر أشباه الموصلات: النظرية و التطبيق</u>
659	1-14 مقدمة
660	2-14 التركيب البلوري لأشباه الموصلات
662	3-14 حزم الطاقة
666	4-14 تركيز حاملات الشحنة الذاتية
668	5-14 أشباه الموصلات المانحة و المتقبلة
674	6-14 حركية الإلكترونات في شبه الموصل
677	7-14 المقاومة والتوصيلية النوعية لشبه الموصل
681	8-14 التوصيلية الضوئية
684	9-14 التألق الضوئي
684	10-14 الوصلة p-n
693	11-14 ترانزيستور الوصلة ثنائي القطبية
695	12-14 عمليات التوليد وإعادة الاتحاد في الدايودات الضوئية
698	13-14 ترانزيستور تأثير المجال الأكسي-معدني ذو الطبقة العازلة
705	14-14 تصنيع الدائرة المتكاملة
707	ملخص الباب
711	أسئلة وتمارين

713	<u>الباب الخامس عشر كيمياء الحالة الصلبة</u>
716	1-15 مقدمة
716	2-15 الزجاج الأكاسيدي
717	1-2-15 التعريف والتركيب
723	2-2-15 بعض خصائص الزجاج الأكاسيدي
729	3-15 البوليمرات
729	1-3-15 التركيب البنائي
735	2-3-15 بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات
737	4-15 البلورات السائلة
737	1-4-15 التركيب البنائي والتعريف
740	2-4-15 أنواع البلورات السائلة
742	3-4-15 أطوار البلورات السائلة
745	4-4-15 تطبيقات البلورات السائلة
748	ملخص الباب
752	أسئلة وتمارين
753	<u>الباب السادس عشر الفيزياء الحيوية للحالة الصلبة</u>
756	1-16 مقدمة
757	2-16 المواد الحيوية
759	3-16 الزجاج الحيوي
759	1-3-16 الاكتشاف والتركيب
761	2-3-16 أنواع وخصائص الزجاج النشط حيوياً
766	3-3-16 العظام كنسيج حي
768	4-3-16 ميكانيكية الربط في المواد النشطة حيوياً
770	4-16 خصائص التركيب الإلكتروني للجزيئات الحية
770	1-4-16 الإلكترونات المتمركزة
773	2-4-16 الأحماض النووية
776	3-4-16 البروتينات
782	4-4-16 التوصيل الكهربائي الإلكتروني في البروتينات
785	ملخص الباب
788	أسئلة وتمارين
789	<u>الباب السابع عشر تفاصيل تجريبية</u>
827	<u>ملاحق الكتاب</u>

الباب الثاني التركيب البلوري

Crystalline Structure





العالم الفرنسي أوجست برافيه 1850-1863

الباب الثاني

التركيب البلوري

Crystalline Structure

المحتوى

- 1-2 الانتظام المحدود والانتظام الممتد للذرات.
- 2-2 الحالة المتبلورة.
- 3-2 تعريفات أساسية.
- 4-2 الأنظمة البلورية السبعة.
- 5-2 خلية فيجنر-زائتس الأولية.
- 6-2 عناصر التماثل في البلورات.
- 7-2 أنظمة المستويات المهمة في فصيلة المكعبى.
- 8-2 أدلة ميلر للمستويات البلورية.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادراً على:

- ☐ تعريف والمقارنة بين المادة غير المتبلورة والمادة المتبلورة.
- ☐ التمييز بين الشبكة البرافية والشبكة غير البرافية.
- ☐ التفريق بين الخلية الأولية وغير الأولية.
- ☐ تقسيم الأنظمة البلورات إلى سبعة أنظمة تتكون من أربع عشرة شبكة برافية مختلفة.
- ☐ تعريف وتعيين خلية فيجنر-زائتس الأولية.
- ☐ تعريف عناصر التماثل الداخلية والخارجية في البلورة.
- ☐ تحديد مجموعات المستويات المهمة في فصيلة المكعبى.
- ☐ وصف المستويات البلورية بواسطة أدلة ميلر.

مقدمة

كما ذكرنا في الباب السابق، يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى نوعين: مواد صلبة متبلورة كما هو الحال في المعادن وأغلب المركبات الكيميائية والسبائك ومواد صلبة غير متبلورة كالزجاج والشمع. كما أن بعض المواد السائلة والغازية تتحول إلى مواد متبلورة عند تجمدها مثل الثلج والغازات الخاملة. تتكون المواد الصلبة من وحدات أساسية محددة هي الذرات أو المجموعات الذرية. تتوزع هذه الذرات أو هذه المجموعات الذرية في التركيب البنائي للمواد غير المتبلورة بشكل عشوائي، بينما تكون الذرات أو المجموعات الذرية في المواد المتبلورة موزعة بشكل منتظم. يشار إلى كل مجموعة من الذرات أو المجموعات الذرية المرتبة في المواد المتبلورة بالبلورة والتي يمكن أن توجد على شكل منفصل. تتميز البلورات بأن لكل منها شكل هندسي منتظم وأسطح متشابهة ومتوازية وملساء. يوجد العديد من أنواع التراكيب البلورية يعتمد كل منها على هندسة الترتيب وانتظام الذرات في كل البلورة وهذا يؤثر بشكل كبير في الخصائص الفيزيائية المختلفة للجسم الصلب.

سنتعرف في هذا الباب، بشكل مفصل، على أنواع الانتظام الذري في المواد المتبلورة كما سنتعرف على معنى التركيب البلوري وعلى الأنظمة البلورية المختلفة وعناصر التماثل في التركيب البلوري وبعض التعبيرات الرياضية التي تستخدم في وصف هذه التراكيب البلورية. هذا بالإضافة إلى دراسة تعريف وكيفية تحديد خلية فيجنر-زايتس الأولية ووصف المستويات البلورية بواسطة أدلة ميلر و تحديد مجموعات المستويات المهمة في فصيلة المكعب.

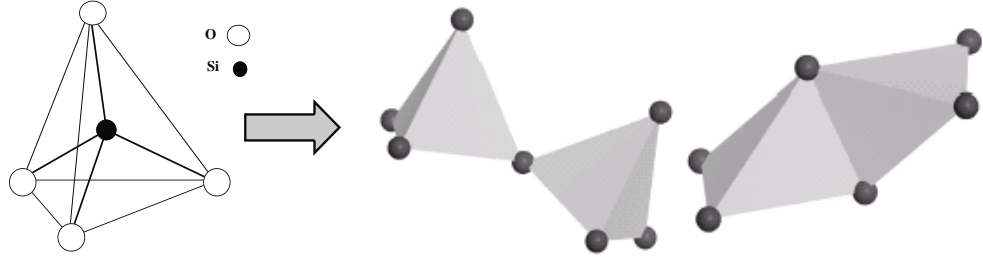
1-2 الانتظام الممتد والانتظام المحدود LONG RANGE AND SHORT RANG ORDER

بشكل عام، تختلف المواد غير المتبلورة عن المواد المتبلورة في شكل انتظام الذرات في المادة حيث يغيب الانتظام في النوع الأول (أي تتوزع الذرات بشكل عشوائي)، بينما يوجد هذا الانتظام في النوع الثاني من المواد الصلبة. بالرغم أن هذا المفهوم صحيح إلى حد كبير إلا أنه يوجد في بعض المواد غير

المتبلورة مزيج من العشوائية والانتظام للذرات. يوجد نوعان من الانتظام هما الانتظام من النوع المحدود (أي قصير المدى) والانتظام الممتد (أي طويل المدى). في الانتظام المحدود تكون الذرات أو المجموعات الذرية موجودة على هيئة مرتبة ومتكررة على المدى القصير، أما على المدى الطويل فإن التركيب البنائي يظهر توزيعاً غير منتظم ويغيب الانتظام الشامل وتسمى المادة الصلبة في هذه الحالة بمادة غير متبلورة (noncrystalline) أو أمورفية (amorphous)، ويسمى التركيب البنائي في مثل هذه المواد تركيباً ذا انتظاماً قصير المدى أو محدود.

على الجانب الآخر، إذا أبدت المادة الصلبة انتظاماً في توزيع الذرات أو المجموعات الذرية ويمتد هذا الانتظام إلى مدى طويل فإنه يقال أن تركيب المادة ذا انتظاماً ممتداً ويؤدي مثل هذا الانتظام إلى تكوين البلورات. يوجد الكثير من المواد الصلبة التي يمكن أن تتواجد على الحالة المتبلورة أو على الحالة غير المتبلورة و يعتمد ذلك على ظروف التحضير. المثال الجيد لمثل هذه المواد، والذي يمكن فيه عمل مقارنة بين الانتظام المحدود والانتظام الممتد هو رمل الصحراء المألوف لنا جميعاً. رمل الصحراء هو ثاني أكسيد السليكون، الذي بواسطته يمكن الحصول على أكثر من شكل للمادة الصلبة مثل الزجاج (وهو مادة غير متبلورة) أو الكوارتز (وهو مادة متبلورة).

تتكون الوحدة البنائية لثاني أكسيد السليكون في الحالة الصلبة من ذرة سليكون رباعية التكافؤ ترتبط مع أربع ذرات أكسجين مكونة شكل هرمي يمثل وحدة التركيب البنائي للجسم الصلب. في هذه الوحدة البنائية تحتل ذرة السليكون قلب الهرم الثلاثي بينما تكون ذرات الأكسجين عند رؤوس الهرم، مكونة أربع روابط تساهمية مع ذرة السليكون. تتصل الوحدات البنائية بعضها مع بعض عند رؤوس الهرم أو الحواف فقط، كما هو موضح في الشكل 1-2.



الشكل 2-1 يتكون جزئ ثاني أكسيد السيليكون من ذرة سيليكون يحاط بها أربعة ذرات أكسجين مكونة هرم ثلاثي.

عند صهر ثاني أكسيد السيليكون وتبريده يتحول المصهور إلى مادة صلبة ذو تركيب بنائي

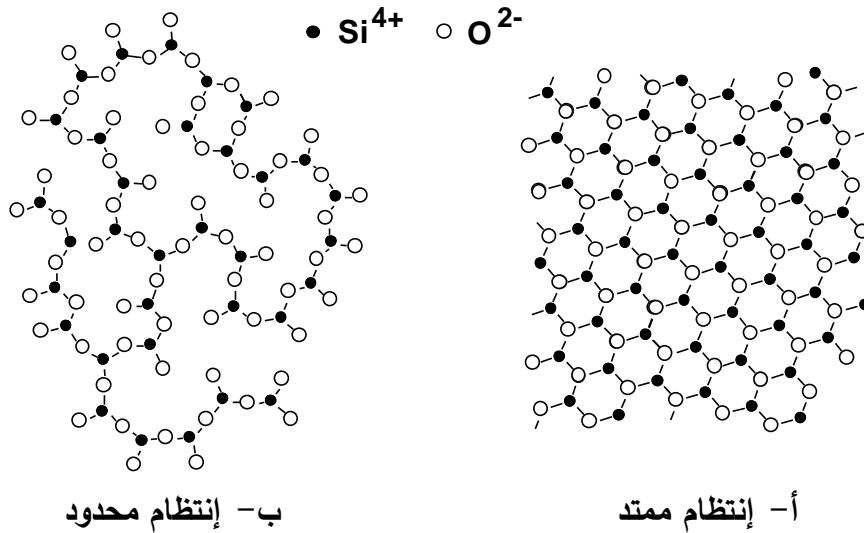
يختلف باختلاف معدل التبريد، على النحو الآتي: 1- عند التبريد البطيء للمصهور تتكون مادة صلبة

متبلورة وتعرف هذه المادة بالكوارتز، يكون لها تركيب بنائي منتظم وممتد على المدى الطويل، كما هو

مبين في الشكل 2-2 (أ). 2- عند التبريد المفاجئ للمصهور تتكون مادة صلبة غير متبلورة، تعرف هذه

المادة بالزجاج، يكون لها تركيب بنائي عشوائي يتخلله انتظام محدود أي قصير المدى، كما هو موضح

في الشكل 2-2 (ب).



ب- إنتظام محدود

أ- إنتظام ممتد

الشكل 2-2 التركيب البنائي للكوارتز والزجاج، حيث يظهر انتظاماً ممتداً أو انتظاماً محدوداً.

في ضوء ما سبق، يمكن تعريف الانتظام المحدود للذرات بأنه انتظام يكون موجوداً في المدى القصير

ويغيب على المدى الطويل. يتواجد هذا النوع من الانتظام في المواد غير المتبلورة (الأمورفية). على

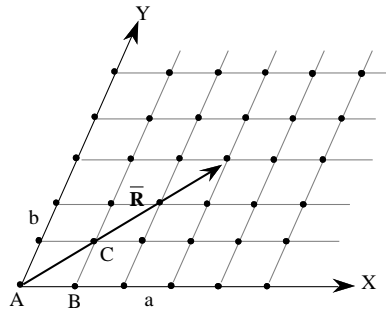
الجانب الآخر، يكون الانتظام الممتد للذرات هو الترتيب الذي يتكرر على المدى الطويل ليشمل كل

التركيب البنائي للمادة مكونا ما يسمى بشبكة بلورية، ويتواجد هذا النوع من الانتظام في المواد المتبلورة.

2-2 الحالة المتبلورة THE CRYSTALLINE STATE

بدأ الاهتمام الفعلي لدراسة البلورات عام 1912 على يد مجموعة من العلماء (لاو Lau، فريدريك Friedrich وكنبنج Knipping) والذين أكدوا إمكانية دراسة التركيب الداخلي للبلورات بواسطة تشتت الأشعة السينية. وبعد فترة وجيزة ظهر علم البلورات الذي يعرف بأنه العلم الذي يختص بدراسة التركيب الهندسي والخصائص الفيزيائية المختلفة للأجسام الصلبة المتبلورة وذلك بواسطة العديد من التقنيات على رأسها الأشعة السينية والأشعة الالكترونية والنيوترونية وتقنيات أخرى.

يقال أن المادة الصلبة متبلورة عندما تكون فيها الذرات أو الجزيئات مرتبة بالشكل الذي يجعل أماكنها تتكرر بانتظام تام في نموذج ثلاثي الأبعاد طويل المدى (يسمى بالشبيكة)، بحيث تكون فيه كل ذرة أو جزيء أو مجموعة ذرات متواجدة في نقطة محددة وعلى بعد واتجاه محددين من جميع الذرات أو الجزيئات أو المجموعات الذرية الأخرى المحيطة به، كما يبين الشكل 2-3.



الشكل 2-3 تمثيل ثنائي البعد لتركيب صلب متبلور وفيه تظهر جميع الذرات مرتبة بشكل دوري.

في الشكل 2-3 يتضح المبدأ السابق، حيث تكون المسافة بين أي ذرتين متجاورتين على امتداد المحور X هي a وعبر المحور Y هي b وليس بالضرورة أن تكون المحاور متعامدة. تحافظ البلورة التامة على هذا الانتظام (بالتكرار) على مدى المحورين X و Y من $-\infty$ إلى $+\infty$. ينتج من هذا الانتظام أن تكون الذرات A و B و C متكافئة، ويمكن القول بأن البلورة تظهر للناظر كما هي تماما عند النظر إليها من أي موضع من هذه المواضع الذرية. يمكن التعبير عن الفكرة نفسها بالقول بأنه يمكن

تمثيل البلورة بشبكة فراغية تظهر تماثل انتقالي في جميع الاتجاهات، بمعنى أنه إذا انتقلت البلورة بواسطة أي متجه (\vec{R} مثلاً) فإن البلورة تبدو تماماً كما كانت قبل الانتقال، كما هو واضح في الشكل.

لا يمكن تجهيز بلورة تامة التبلور (نموذجية) نظراً للعديد من الصعوبات التي تواجه ذلك، فمثلاً، يعتبر سطح البلورة نوع من أنواع التشوه وذلك بسبب تعطل التكرار عند السطح، حيث ترى الذرات القريبة من السطح بيئة محيطة مختلفة عن الذرات الموجودة في عمق البلورة وبالتالي تسلك سلوكاً مختلفاً.

المثال الثاني لذلك هو الاهتزاز الحراري للذرات حول مواضع اتزانها عند درجة حرارة أكبر من الصفر المطلق، حيث يسبب هذا الاهتزاز تشوهاً للبلورة (على هيئة تغير مواضع الذرات بسبب الاهتزاز) بدرجة تعتمد على درجة الحرارة. والمثال الثالث هو وجود الشوائب. لاحظ أن البلورة غالباً تحتوى على بعض الذرات الغريبة (الشوائب) حتى عند تحضيرها بواسطة أفضل وسائل النمو البلوري تبقى بعض الشوائب (بتركيز $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) داخل البلورة وهذه الشوائب تجعل من الصعب تعيين التركيب البلوري.

3-2 تعريفات أساسية BASIC DEFINITIONS

لكي نتحدث بدقة عن التراكيب البلورية يجب أن ندخل بعض المفاهيم (التعريفات) الأساسية في هذا المجال والتي سوف تخدم الدراسة كنوع من المصطلحات اللغوية في علم البلورات. فيما يلي، نقدم هذه التعريفات بشئ من التفصيل.

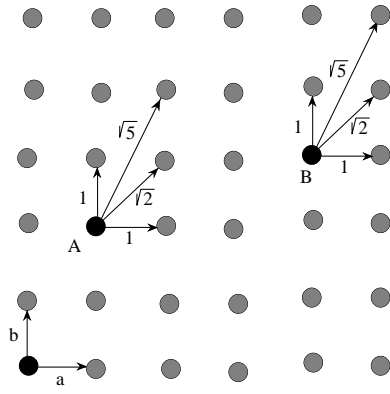
1-3-2 الشبكة الفراغية SPACE LATTICE

يكون التركيب الداخلي لكافة بلورات المواد المتبلورة عبارة عن توزيع فضائي للذرات أو الجزيئات أو تجمعاتها. فالذرة الواحدة أو الجزء الواحد أو التجمع الذري الواحد أو التجمع الجزيئي الواحد عند تكراره في الفضاء يكون طرازاً أو نموذجاً نطلق عليه التركيب البلوري. إن وحدة الطراز التي عند تكرارها تكون الطراز كله تسمى الأساس (أو القاعدة basis). يختلف شكل و تركيب الأساس من بلورة إلى بلورة أخرى. من الممكن للقاعدة أن تحتوى على ذرة واحدة كما في حالة بلورات المعادن مثل النحاس والذهب والفضة

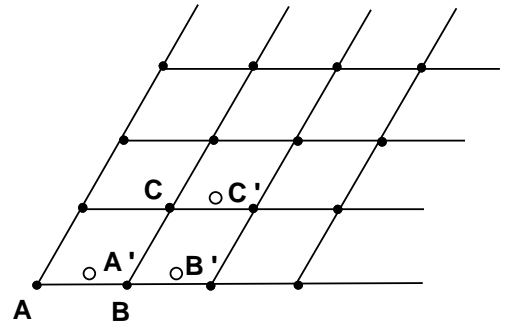
والغازات الخاملة. ومن الممكن أن يحتوى الأساس على عدد كبير من الذرات (قد تربو على الألف)، كما هو الحال في المواد الكيميائية والعضوية. على كل حال، يوجد الأساس في الفراغ عند نقاط محددة تسمى نقاط الشبكة الفراغية التي تتميز بخصائص تماثل تظهر فيما يلي. يوجد نوعين من شبكات النقاط الفراغية هما: شبكات براهية (نسبة إلى العالم براهيه Bravais) و شبكات غير براهية. يوصف التركيب البلوري للأجسام الصلبة في معظم الأحيان بشبكات براهية.

إذا ترتب في الفراغ عدد لانهائي من النقاط بحيث يكون لكل نقطة نفس الجيران فإنها تكون شبكة فراغية. في هذه الشبكة يكون لكل نقطة نفس عدد الجيران على نفس الأبعاد والاتجاهات. فمثلا باعتبار ترتيب ثنائي الأبعاد من النقاط، كما هو موضح بالشكل 2-4، فإنه من الواضح أن النقطة A والنقطة B لهما نفس الجيران وهذا صحيح أيضا لكل النقاط الأخرى الموجودة في هذا الترتيب ثنائي البعد وهذا يحقق التعريف السابق للشبكة الفراغية ولكن في بعدين. وبناء على ما سبق، يمكن تعريف الشبكة البراهية بأنها تركيب دوري لانهائي يتكون من عقد (نقاط فراغية) منفصلة موزعة في فضاء الشبكة بأسلوب منتظم. وبالتالي، في الشبكات البراهية تكون كل نقاط الشبكة متعادلة وبناء على ذلك تكون كل الذرات المكونة للبلورة من نفس النوع. أما في الشبكة غير البراهية فتكون بعض نقاط الشبكة غير متعادلة، كما يتضح في الشكل 2-4.

في الشكل 2-4 نجد أن النقاط A و B و C تكون متكافئة فيما بينها وتكون شبكة براهية واحدة وبالمثل تكون النقاط A' و B' و C' متكافئة فيما بينها وتكون شبكة براهية أخرى. نلاحظ أن النقطتين A و A' غير متكافئة سواء كانتا عبارة عن ذرات مختلفة (مثل H و Cl مثلا) أو كانتا من نفس نوع الذرات (ذرتين H مثلا).



الشكل 2-5 شبكة برافية ثنائية البعد



الشكل 2-4 شبكة غير برافية ثنائية البعد.

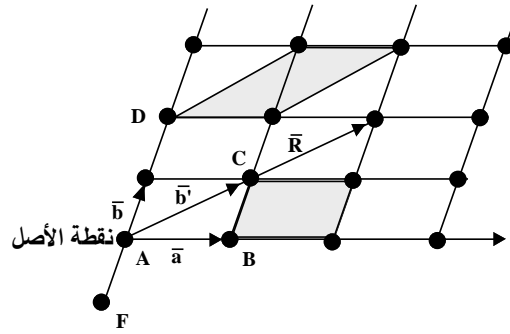
يشار أحياناً إلى الشبكة غير البرافية بالشبكة ذات الأساس. كما ذكرنا من قبل، يشير مصطلح "الأساس" إلى مجموعة الذرات التي توجد بالقرب من كل نقطة من نقاط الشبكة البرافية. يمكن اعتبار أن الشبكة غير البرافية هي اتحاد شبكتين برافيتين أو أكثر لهما اتجاهات ثابتة بالنسبة إلى بعضهما بعض. يمثل الشكل 2-4 شبكة غير برافية مرسومة في بعدين، بينما يمثل الشكل 2-5 شبكة برافية مرسومة في بعدين، أيضاً.

2-3-2 متجهات الأساس BASIS VECTORS

لتوضيح مفهوم متجهات الأساس، نفترض شبكة كالمبينة بالشكل 2-6. دعنا نختار نقطة أصل الإحداثيات عند نقطة معينة في الشبكة ولتكن النقطة A. الآن يمكن كتابة متجه الموضع لأي نقطة من نقاط الشبكة على الصورة:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \quad 1-2$$

حيث \vec{a} و \vec{b} هما متجهين، كما هو مبين بالشكل و (n_1, n_2) هما زوج أعداد تعتمد قيمتهما على هندسة الشبكة النقطية. هكذا تكون إحداثيات النقطة B هي $(n_1, n_2) = (1, 0)$ والنقطة D هي $(n_1, n_2) = (0, 2)$ والنقطة F هي $(n_1, n_2) = (0, -1)$.

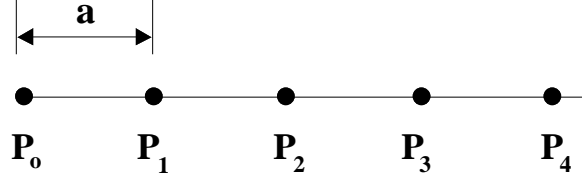


الشكل 6-2 المتجهين \vec{a} و \vec{b} هما متجهان أساس.

يكون المتجهين \vec{a} و \vec{b} (الواجب عدم كونهما على استقامة واحدة) مجموعة من المتجهات تسمى متجهات الأساس في الشبكة، وبدلالتها يمكن التعبير بشكل مناسب عن مواضع كل نقطة من نقاط الشبكة باستخدام التعبير الرياضي كما في المعادلة 1-2. ويقال عادة أن الشبكة لها تماثل انتقالي لكل الانتقالات الموصوفة بواسطة متجهات الشبكة \vec{R}_n . لا يكون اختيار متجهات الأساس السابق هو الاختيار الأوحى، ويمكن أخذ المتجهات \vec{a} و \vec{b}' بدلا من المتجهات \vec{a} و \vec{b} حيث $\vec{b}' = \vec{a} + \vec{b}$. من الواضح أن هذا الاختيار هو أحد الاختيارات الممكنة. عادة يكون الاختيار طبقا للصلاحيية والأكثر مناسبة.

3-3-2 الشبكة البلورية CRYSTAL LATTICE

غالبا، يوصف التركيب البلوري بواسطة شبكة بلورية عبارة عن شبكة برافية تتمتع بخاصيتين أساسيتين هما: الانتظام اللانهائي للعقد (النقاط) في الفراغ، والتماثل الانتقالي. وفيما يلي توضيح لهذا المفهوم. تتركب البلورة المثالية من ذرات مرتبة في شبكة ويمكن تحديد كل ذرة بثلاث متجهات انتقالية أساسية هي \vec{a} و \vec{b} و \vec{c} . فعلى سبيل المثال نفترض أن المطلوب هو تحريك النقطة p_0 في الشكل 7-2 على امتداد خط مستقيم بمسافة انتقالية \vec{a} إلى المواضع p_1 و p_2 و p_3 الخ، فإنه يمكن تمثيل المسافة الانتقالية \vec{a} بمتجه له اتجاه محدد وقيمة عددية تساوى a وهذه القيمة العددية تسمى فترة الانتقال. من الواضح أن متجه الانتقال \vec{a} يمكن استخدامه لتمييز انتقالات أخرى موازية مثل $2\vec{a}$ و $3\vec{a}$ و.... و $n\vec{a}$ وهكذا.



الشكل 2-7 انتقال في بعد واحد.

بنفس الأسلوب يمكن التأثير على النقطة p_0 بمتجهي انتقال \vec{a} و \vec{b} فنحصل على الشبكة

المستوية (في بعدين)، كما هو موضح بالشكل 2-8، ويمكن تحديد موضع أي نقطة في الشبكة

بالمجموع الإتجاهي $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b}$ ، حيث n_1 و n_2 هي أعداد صحيحة تتضمن الصفر. وإذا كان

التأثير على النقطة p_0 بثلاث متجهات انتقالية مختلفة مثل \vec{a} و \vec{b} و \vec{c} فإننا نحصل على شبكة في

الفراغ ويمكن تحديد موضع أي نقطة فيها بالمجموع الإتجاهي $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$.

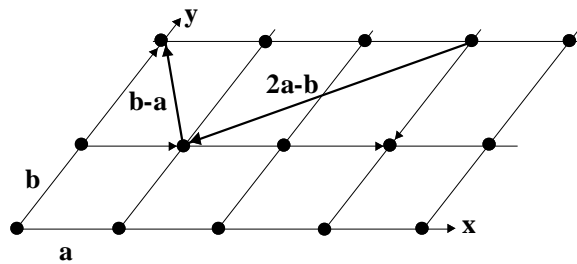
إذا استبدلنا كل ذرة في الشبكة البلورية بنقطة فإن كل هذه النقاط الناتجة تسمى بالشبكة

النقطية. يمكن الحصول على التركيب البلوري وذلك بوضع نفس الأساس (القاعدة) من الذرات عند كل

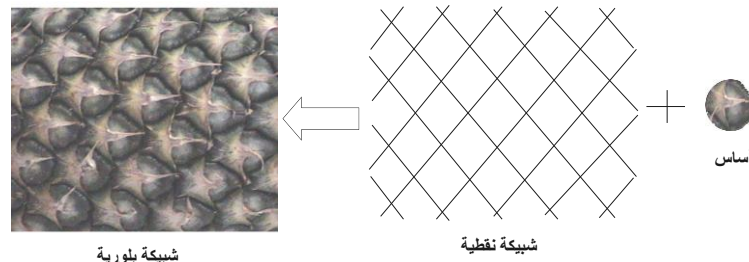
نقطة من نقاط الشبكة وبذلك يمكن كتابة العلاقة بين الشبكة النقطية والأساس والتركيب البلوري على

النحو الآتي: شبكة نقطية + أساس = شبكة بلورية (تركيب بلوري). يمكن توضيح هذا المفهوم من

خلال الشكل 2-9 والمثال التالي.



الشكل 2-8 انتقال في بعدين (في مستوى واحد).



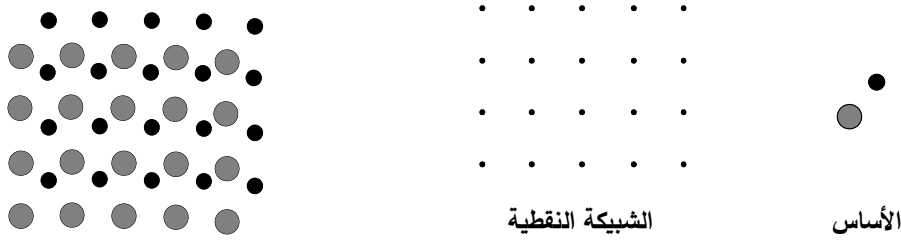
الشكل 2-9 مفهوم العلاقة بين الشبكة النقطية والأساس والتركيب البلوري

مثال 2-1

إذا كان الأساس عبارة عن أيونين مختلفين والشبكة النقطية المبينة بالشكل 2-10، عين الشبكة البلورية التي تمثل هذا النظام (التركيب البلوري)؟

الحل

بتطبيق العلاقة السابقة التي تنص على " شبكة نقطية + الأساس = تركيب بلوري " نحصل على التركيب البلوري كما هو موضح بالشكل 2-11.



الشكل 2-10

الشكل 2-11 التركيب البلوري للشبكة الموصوفة.

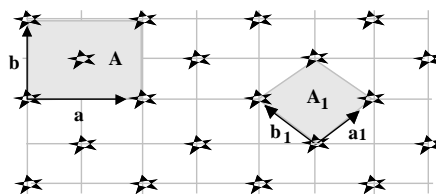
4-3-2 خلية الوحدة UNIT CELL

تسمى مساحة متوازي الأضلاع الذي له جوانب عبارة عن متجهات الأساس \vec{a} و \vec{b} (أو الشكل المجسم الذي نحصل عليه، في الأبعاد الثلاثة، بمتجهات الأساس: \vec{a} و \vec{b} و \vec{c}) خلية الوحدة أو وحدة البناء البلوري وتكون هذه الوحدة، عادة، أصغر شكل هندسي يمكن تكراره الحصول على الشبكة البلورية. لا يكون اختيار خلية الوحدة لنفس الشبكة الواحدة اختياراً وحيداً وذلك بسبب وجود أكثر من اختيار لمتجهات الأساس، كما ذكرنا من قبل. بالرجوع إلى الشكل 2-6 نجد أن أي من المناطق المظلة في الشكل تصلح كخلية وحدة. ولذلك توجد بعض الملاحظات يجب أخذها في الاعتبار عند اختيار خلية الوحدة نلخصها كالآتي: 1- كل خلايا الوحدة لها نفس المساحة، أي أن مساحة خلية الوحدة هو مقدار فريد حتى لو لم يكن الشكل وحيداً. 2- إذا كنت مهتماً بعدد نقاط الشبكة في خلية الوحدة، فإن خلية الوحدة المتكونة في بعدين تحتوى على أربع نقاط عند أركان الشكل وتشارك كل نقطة في أربع خلايا مجاورة أي أن كل خلية وحدة تحتوى على نقطة واحدة. (وكذلك، فإن خلية الوحدة المتكونة في ثلاثة أبعاد

تحتوى على ثماني نقاط عند رؤوس متوازي المستطيلات وكل نقطة تشارك في ثماني خلايا مجاورة أي أن كل خلية وحدة تحتوى على نقطة واحدة أيضا.)

2-3-5 الخلايا الأولية وغير الأولية PRIMITIVE AND NONPRIMITIVE CELLS

من الممكن أن تكون خلية الوحدة التي تمت مناقشتها من قبل خلية أولية أو غير أولية، حيث يكون من المفيد أحيانا اختيار خلية وحدة كبيرة تظهر بعض خصائص الشبكة (مثل التماثل) بشكل أوضح. في هذه الحالة، لا تكون خلية الوحدة هي الخلية الأولية. ولتوضيح ذلك نعتبر الشبكة البرافية المبينة في الشكل 2-12. تكون خلية الوحدة هي الخلية ذات متجهات الأساس \vec{a} و \vec{b} وتكون لها المساحة A . لاحظ أن هذه الخلية تحتوى على نقطة شبكة في المركز بالإضافة إلى النقاط عند الرؤوس (أي أن العدد الكلى للنقاط داخل الخلية لا يساوى واحد). وبالرغم انه بتكرار هذه الخلية يمكن الحصول على الشبكة البرافية (أي أنها خلية وحدة) إلا إنها خلية غير أولية. وعند اختيار خلية أخرى ذات متجهات الأساس \vec{a}_1 و \vec{b}_1 ، مثلاً، نحصل على خلية وحدة أخرى تحتوى على أربع نقاط عند الرؤوس ولها المساحة A_1 . بتكرار هذه المساحة يمكن تغطية كل الشبكة البرافية. أيضاً، لاحظ أن هذه الخلية لا تحتوى على نقاط شبكية بداخلها، أي أنها تحتوى فقط على أربعة نقاط عند الأركان تشارك الخلايا المجاورة ويكون نصيب هذه الخلية هو نقطة واحدة فقط. تسمى هذه الخلية (A_1) بخلية أولية، بينما تسمى الخلية A بخلية غير أولية. وبناء على ما سبق، يمكن تعريف خلية الوحدة الأولية بأنها أصغر خلية وحدة يمكن بتكرارها تغطية الشبكة البرافية وتحتوى على عقدة واحدة (نقطة واحدة).



الشكل 2-12 الخلية A_1 هي خلية أولية، بينما A هي خلية غير أولية، بالرغم أن كل منهما تمثل خلية الوحدة.

تذكر أنه بالإمكان دائما اختيار خلية أولية (تحقق التماثل الانتقالي وتنتمي لها عقدة ذرة أو

مجموعة ذرات) واحدة ولها أصغر حجم يمكن اختياره. يحدث أحيانا أن يكون تماثل الخلية الأولية لا يماثل تماثل الشبكة الأم وفي هذه الحالة ربما نكون مجبرين على اختيار خلية وحدة أخرى (تحتوى على عقد بداخلها وليس عند الأركان) بحيث تحقق هذه الخلية تماثل متماثل مع الشبكة الأم. تكون الخلية في هذه الحالة غير أولية، وعلى كل حال عند اختيار خلية وحدة تعبر عن الشبكة يجب اخذ الملاحظات الآتية في الاعتبار:

1- تكون مساحة الخلية غير الأولية مضاعف صحيح لمساحة الخلية الأولية.

2- لا يجب رسم خطوط توصيل بين الخلايا غير الأولية والخلايا غير البرافية. يشير التعبير الأول إلى اختيار معين لمتجهات الأساس (ويكون أحيانا اختيارا عشوائياً)، بينما يشير التعبير الثاني (غير برافية) إلى الحقيقة الفيزيائية للمواقع غير المتكافئة لنقاط الشبكة.

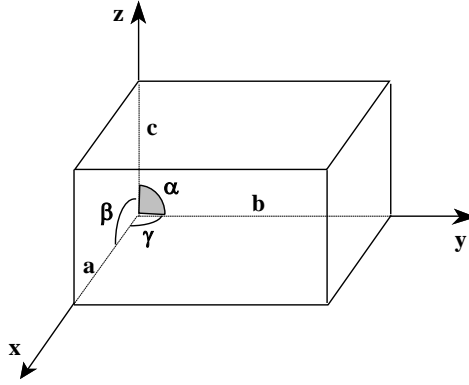
3- يكون حجم الخلية الأولية في الأبعاد الثلاثة والمحددة بمتجهات الأساس \vec{a}_1 و \vec{b}_1 و \vec{c}_1 هو

$$V = |\vec{a}_1 \times \vec{b}_1 \cdot \vec{c}_1| = |\vec{b}_1 \times \vec{c}_1 \cdot \vec{a}_1| = |\vec{c}_1 \times \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1| \quad 2-2$$

6-3-2 متغيرات الشبكة لوحدة الخلية LATTICE PARAMETERS OF A UNIT CELL

لكي تتحدد البلورة في الفراغ بشكل صحيح، لابد وأن تكون ثلاثة أوجه منها مسندة إلى مجموعة من المحاور الإحداثية تتقاطع عند أحد أركان البلورة أو عند مركزها، ويمكن اختيار اتجاهات وأطوال المحاور بحيث تتفق مع اتجاهات وأطوال أحرف الخلية a و b و c . تسمى a و b و c بالمحاور البلورية كما تسمى الزوايا بين هذه المحاور، α و β و γ ، بالزوايا بين الأوجه، كما هو موضح بالشكل 2-13.

تكون الزاوية α محصورة بين المحورين b و c وتكون الزاوية β محصورة بين المحورين a و c والزاوية γ محصورة بين المحورين a و b . تسمى المحاور a و b و c والزوايا α و β و γ بمعاملات الشبكة لوحدة الخلية والتي يمكن بواسطتها معرفة شكل الخلية الهندسي وحساب حجمها، كما سوف نبين لاحقاً.



الشكل 2-13 متغيرات الشبكة لوحدة الخلية.

2-4 الأنظمة البلورية السبعة THE SEVEN CRYSTAL SYSTEMS

يتميز الشكل الخارجي لبلورات المواد بأسطحها المستوية والملساء والتي تسمى أوجه البلورة. ويختلف مظهر بلورات المواد المختلفة باختلاف أشكال الأوجه أو باختلاف الزوايا بين هذه الأوجه وبالتالي باختلاف تماثلها. ويعكس المظهر الخارجي للبلورة طبيعة التركيب الداخلي أو وحدات البناء الداخلية التي تكون هذه البلورة. والآن سوف ندرس، بشئ من التفصيل، التركيب البنائي لأنواع المختلفة للشبكات الفراغية لبلورات المواد الصلبة.

تمكن العالم برافيه (Bravais) عام 1848 من إدخال مفهوم الشبكة إلى علم البلورات وذلك لتسهيل دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة. وقد تمكن برافيه من تصميم أربع عشرة شبكة فقط تصف التراكيب البلورية لجميع المواد الصلبة مصنفة في مجموعات رئيسة أو أنظمة. يأتي هذا العدد الصغير (14 شبكة) بسبب أن عدد حالات التماثل الانتقالي في الشبكة يكون محدوداً، فمثلاً يستحيل بناء شبكة ذات خلية وحدة لها شكل خماسي منتظم. تأتي الاستحالة من أنه بالرغم من إمكانية رسم الشكل الخماسي المنتظم بسهولة إلا أنه لا يمكن تغطية مساحة معينة تماماً بتكرار هذا الشكل الخماسي المنتظم. وبالتالي نجد أن متطلبات التماثل الانتقالي في بعدين اثنين (على سبيل المثال) تحدد عدد الشبكات الممكن بنائها إلى خمسة فقط هم: متوازي الأضلاع المائل، المربع القائم، السداسي، المعيني البسيط والمعيني المتمركز. في الأبعاد الثلاثة، يبلغ عدد الشبكات البرافيه أربع عشرة شبكة فقط، بينما يبلغ عدد الشبكات

غير البرافية 230 شبكة. في الأبعاد الثلاثة تكون كل شبكة برافية خلية وحدة عبارة عن متوازي مستطيلات له جوانب تكون عبارة عن متجهات الأساس \vec{a} و \vec{b} و \vec{c} وله الزوايا α و β و γ ، كما هو موصوف في الجدول 1-2.

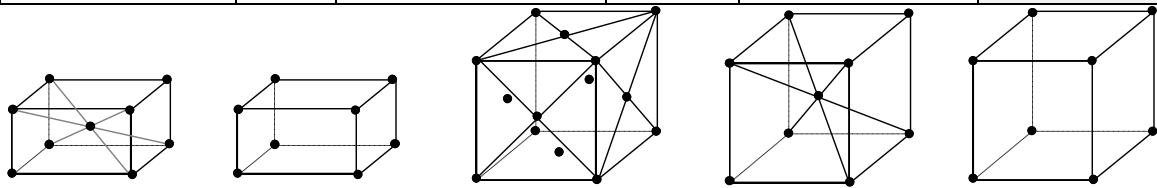
تصنف الأربع عشرة شبكة البرافية إلى سبع أنظمة (مجموعات أو فصائل) هي : المكعبي، الرباعي القائم، المعيني القائم، ثلاثي التماثل، أحادي الميل، ثلاثي الميل والسداسي. توجد أنواع مختلفة من الشبكات منها البسيط وغير البسيط.

في الشبكة البسيطة (simple) تكون النقاط عند رؤوس الشكل فقط، وبذلك تمثل الخلية البسيطة خلية وحدة أولية. بينما في الشبكة المتمركزة الجسم (م. الجسم body centered) توجد نقطة إضافية عند مركز الجسم بينما في الشبكة المتمركزة الأوجه (م. الأوجه face centered) توجد نقطة في مركز كل وجه وفي الشبكة المتمركز القاعدتين توجد نقطة في مركز كل قاعدة، هذا بالإضافة إلى النقاط الموجودة عند الرؤوس في كل الأنواع السابقة . تذكر انه في الشبكات غير البسيطة تكون خلية الوحدة غير أولية. يبين الجدول 1-2 والشكل 2-14 الوصف التفصيلي والخصائص الهندسية لكل نظام من الأنظمة السبعة. وكما سوف نرى فيما بعد، يمكن تحويل بعض الإشكال إلى أشكال أخرى، فعلى سبيل المثال، يمكن تحويل الرباعي القائم المتمركز القاعدتين إلى رباعي قائم بسيط عند اعتبار خلية وحدة جديدة، كما هو مبين بالشكل 2-15، ويمكن معالجة بعض الحالات الأخرى بالمثل.

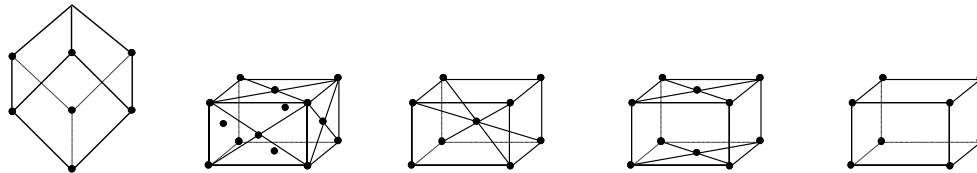
الجدول 1-2 الخصائص التركيبية لوحد الخلية للأربعة عشر شبكة برافية.

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

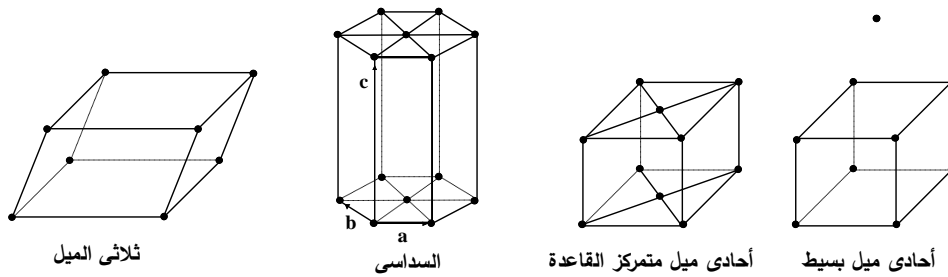
محور دوران ثلاثي الرتبة	P I	رباعي بسيط رباعي م. الجسم	نوعان	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	فصيلة الرباعي القائم Tetragonal
ثلاثة محاور دوران ثنائية الرتبة	P I F B	مستطيل قائم بسيط مستطيل قائم م. الجسم مستطيل قائم م. الأوجه مستطيل قائم م. القاعدتين	أربعة أنواع	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	فصيلة المعيني القائم Orthorhombic
محور دوران ثلاثي الرتبة	-	خلية أولية	نوع واحد	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	فصيلة الثلاثي Trigonal
محور دوران ثنائي الرتبة	-	أحادي الميل البسيط أحادي الميل م. القاعدتين	نوعان	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	فصيلة أحادي الميل Monoclinic
لا يوجد	-	ثلاثي الميل البسيط	نوع واحد	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	فصيلة ثلاثي الميل Triclinic
محور دوران ثلاثي الرتبة	-	السداسي البسيط	نوع واحد $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$ & $\gamma = 90^\circ$	$a = b = c \neq w$ $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$ & $\gamma = 90^\circ$	فصيلة السداسي Hexagonal



رباعي متمركز الجسم رباعي بسيط مكعب متمركز الأوجه مكعب متمركز الجسم مكعب بسيط

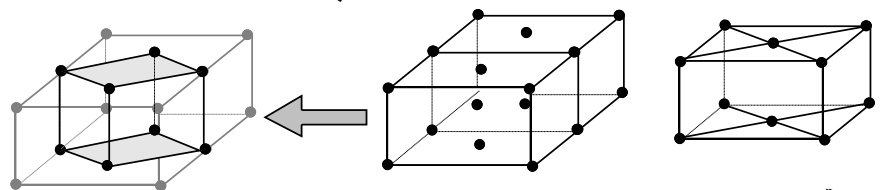


ثلاثي التناظر المستطيل متمركز الأوجه مستطيل متمركز الجسم مستطيل متمركز القاعدتين مستطيل بسيط



ثلاثي الميل السداسي أحادي ميل متمركز القاعدة أحادي ميل بسيط

الشكل 2-14 أشكال برافيس الأربعة عشرة.



خلية وحدة رباعي
قائم بسيط

زوج خلايا الوحدة

خلية وحدة رباعي
قائم متمركز القاعدتين

الشكل 2-15 تحويل الرباعي القائم المتمركز القاعدتين إلى رباعي قائم بسيط وذلك باختيار خلية وحدة جديدة.

5-2 خلية فيجنر-زايتس الأولية WIGNER SEITZ PRIMITIVE CELL

سبب دراستنا للخلايا غير الأولية من دون الخلايا الأولية هو تفضيلنا للتعامل مع الخلايا التي لها تماثل يشابه تماثل الشبكة قيد الدراسة. فمثلا في حالة المكعبى المتمركز الأوجه يتم التعامل مع خلية غير أولية وهى عبارة عن مكعب يحتوى على عقد في مراكز الأوجه وذلك بسبب تشابه التماثل مع شبكة المكعبى. على الجانب الآخر، تكون الخلية الأولية للشبكة المتمركزة الأوجه عبارة عن متوازي سطوح مائل لا يملك تماثل شبكة المكعبى. والسؤال الذي يطرح نفسه هو، أليس من الممكن اختيار خلية أولية بحيث يكون لها تماثل يشابه تماثل الشبكة التي هي جزء منه؟ الجواب: نعم يوجد مثل هذا الاختيار، والخلية الأولية التى نحقق ذلك تسمى خلية فيجنر-زايتس.

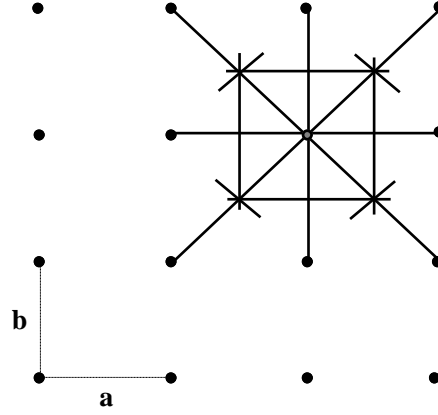
أقترح العالم فيجنر-زايتس طريقة بسيطة يمكن بواسطتها اختيار وحدة الخلية ويتم ذلك باتباع

الخطوات الآتية :

- 1- نرسم الشبكة النقطية التي تمثل الشبكة البرافية.
- 2- نعتبر نقطة معينة في الشبكة، ثم نرسم خطوطا تصل هذه النقطة بكل نقاط الشبكة المحيطة والأقرب إلى هذه النقطة، كما هو موضح بالشكل 2-16.
- 3- عند منتصف الخطوط المرسومة نرسم خطوط أو مستويات متعامدة.
- 4- تكون أصغر مساحة (في حالة البعدين) أو أصغر حجم (في حالة الأبعاد الثلاثة) ينتج بهذه الطريقة هو وحدة خلية فيجنر-زايتس وهى خلية تحتوى على نقطة شبكية (عقدة) واحدة بداخلها. وقد وجد أن شكل خلية فيجنر-زايتس هو دائما سداسي الشكل ماعدا في حالة الشبكة المستطيلة والمربعة تكون الخلية فيهما مربعة، كما يبين الشكل 2-16.

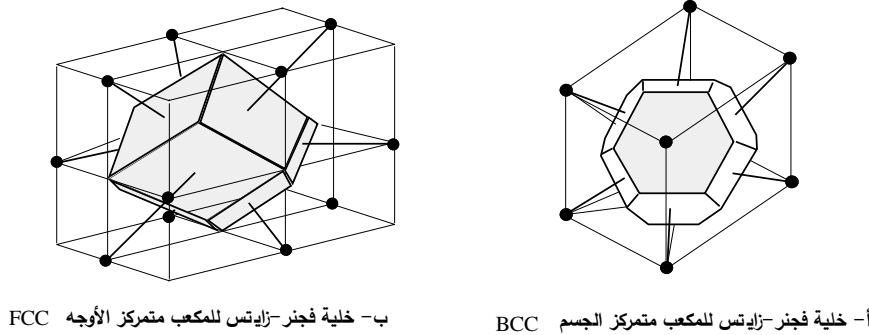
تبدو خلية فيجنر-زايتس للشبكة المكعبة المتمركزة الجسم، BCC، على هيئة جسم ثماني

الأوجه مشذب (مقطوع)، أي له ثماني وجوه عبارة عن أشكال سداسية منتظمة وستة وجوه مربعة الشكل كما هو مبين بالشكل 17-2 (أ) ويكون كل وجه سداسي عموديا على المستقيم الواصل من الرأس إلى الخلية المتمركزة.



الشكل 16-2 خلية فيجنر-زائتس في بعدين متعامدين و $a = b$.

أما خلية فيجنر-زائتس للبلورة المتمركز الأوجه، FCC، فتكون على هيئة معيني اثني عشري (Rhombic dodecahedron)، أي له اثني عشر سطحاً على شكل معين، كما هو موضح بالشكل 17-2 (ب). في هذا الشكل لم تظهر الخلية الأولية للشبيكة، فالمكعب المرسوم المحيط بخلية فيجنر-زائتس ليس خلية أولية. تكون كل الأوجه الإثني عشر متطابقة ويكون كل وجه عموديا على المستقيم الواصل بين الذرة الموجودة وسط خلية فيجنر-زائتس والذرات الإثني عشر الموجودة وسط أضلاع المكعب المرسوم.



ب- خلية فيجنر-زائتس للمكعب متمركز الأوجه FCC

أ- خلية فيجنر-زائتس للمكعب متمركز الجسم BCC

الشكل 17-2 خلية فيجنر-زائتس للمكعب المتمركز الجسم وللمكعب المتمركز الأوجه.

6-2 عناصر التماثل في البلورات SYMMETRY ELEMENTS OF CRYSTALS

يأتى اختلاف بلورات المواد الصلبة من تباين شكل الشبكات البلورية لها. وينتج هذا التباين من اختلاف أبعاد وزوايا وحدات التركيب البلوري. ولكي يمكن تصنيف الشبكات البلورية يجب أخذ مبدأ التماثل في الاعتبار. والتماثل هو تحول الشيء بطريقة أو بأخرى لكي ينطبق على نفسه مرة أخرى. ويعتبر التماثل أهم الخصائص الهندسية التي تميز خلايا الوحدة للجسم الصلب المتبلور، حيث تتميز كل خلية بنوع واحد أو أكثر من أنواع التماثل الهندسي.

تنشأ عناصر التماثل الهندسي في الأجسام المتبلورة بسبب تكرار الوحدات البنائية بشكل منتظم وبالتالي يمكن وصف انتظام التوزيع البنائي للبلورة بدلالة عناصر تماثل توجد منها عناصر خارجية وأخرى داخلية. عناصر التماثل الخارجية ثلاث هي: مركز التماثل، محور التماثل، ومستوى التماثل بينما تكون عناصر التماثل الأخرى داخلية مثل الدوران والانقلاب والانعكاس والمستوى المنزلق. سوف نناقش كل من هذه العناصر بشئ من التفصيل فيما يلي.

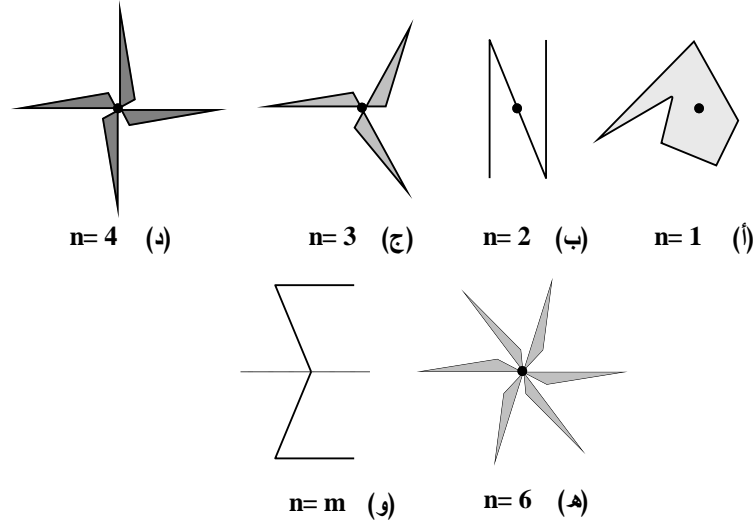
1-6-2 محور التماثل AXIS OF SYMMETRY

يعرف محور التماثل بأنه محور تخيلي يمر بمركز البلورة أو الخلية، بحيث إذا دارت حوله الخلية بزاوية 360° فإنها تكرر نفسها (أي تحتل نفس الوضع في الفراغ)، من حيث الشكل عددا من المرات. تتحدد رتبة التماثل للمحور بعدد المرات (n) التي تكرر فيها البلورة وضعها خلال دورة كاملة. فعلى سبيل المثال، إذا أدركنا أي جسم غير متماثل حول أي محور فإن الجسم سوف يعود إلى وضعه الأصلي (وضع مماثل) بعد 360° ، أي بعد دورة واحدة ويسمى محور التماثل، في هذه الحالة، محور تماثل من الرتبة الأولى ($n=1$). ويقال أن محور التماثل من الرتبة الثانية إذا تكرر وضع الجسم أو البلورة مرتين عند الدوران حوله دورة كاملة وهكذا، كما هو مبين بالشكل 2-18. تعرف رتبة التماثل بأنها عدد المرات التي يكرر الجسم أو البلورة نفسها عند دورانها حول المحور دورة كاملة، أي أن $n = \frac{2\pi}{\theta}$ ،

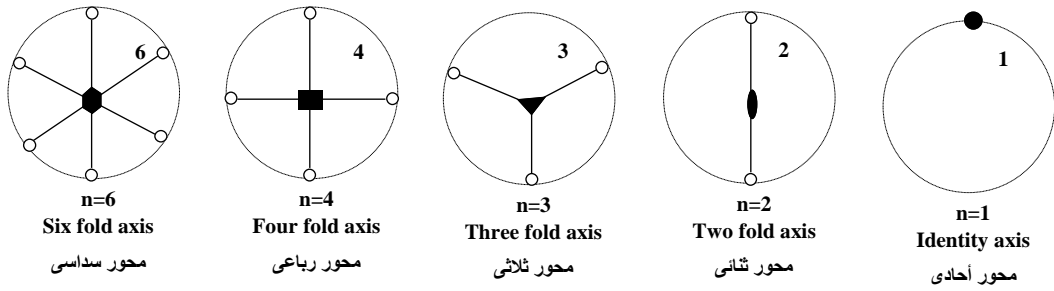
حيث θ هي الزاوية التي يكرر الجسم نفسه عندها.

وقد وجد أن رتبة التماثل، n ، تأخذ فقط قيم عددية صحيحة (1، 2، 3، 4 و 6 فقط). لاحظ

غياب الرقم 5. يبين الشكل 2-19 أنواع ورموز محاور التماثل ذات الرتب المختلفة.



الشكل 2-18 تماثل الجسم حول محور.



الشكل 2-19 أنواع ورموز محاور التماثل البلوري.

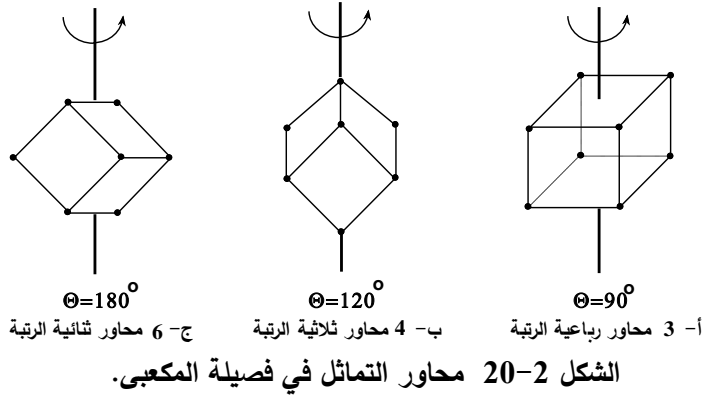
وفي ضوء ما سبق، يكون لفصيلة المكعبي ثلاثة عشر محور تماثل، كما هو مبين الشكل 2-

20، وبياناتها كالآتي :

- عدد 3 محاور من الرتبة الرابعة يصل كل منها بين مراكز الأوجه المتقابلة (الجزء أ من الشكل 2-20).

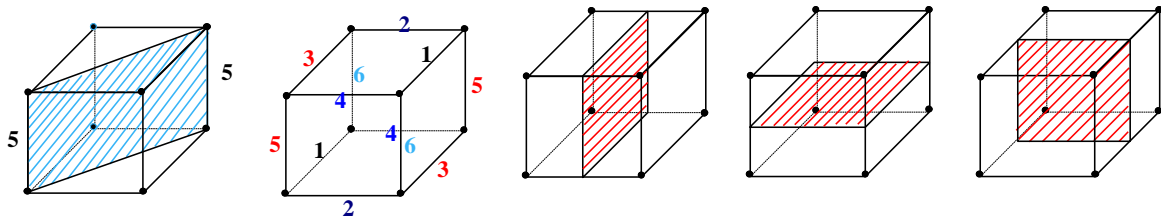
- عدد 4 محاور من الرتبة الثالثة يصل كل منها بين زاويتين مجسمتين متقابلتين (الجزء ب من الشكل 2-20).

- عدد 6 محاور من الرتبة الثانية يصل كل منها بين النقطتين المنصفتين لحرفين متقابلين (الجزء ج من الشكل 2-20).



2-6-2 مستوى التماثل PLANE OF SYMMETRY

يعرف مستوى التماثل بأنه المستوى الذي يقسم البلورة إلى نصفين متساويين ومتشابهين بشرط أن يكون أحد النصفين صورة مرآة للنصف الآخر. ويلاحظ أن كل نقطة أو حرف أو وجه أو زاوية مجسمة على أحد جانبي مستوى التماثل يقابلها نقطة أو حرف أو وجه أو زاوية مجسمة على الجانب الآخر من مستوى التماثل. وفي ضوء ما سبق فإنه يكون لفصيلة المكعبى تسعة مستويات تماثل، كما هو مبين بالشكل 2-21، وبيانها كالآتي:



ب- ستة مستويات تماثل

أ- ثلاث مستويات تماثل

الشكل 2-21 مستويات التماثل في فصيلة المكعبى.

- عدد ثلاث مستويات تمر بمركز البلورة وتوازي أوجه المكعب، كما في الشكل 2-21(أ).

- عدد ستة مستويات تمر بمركز البلورة وكل مستوى منها يصل بين حرفين متقابلين، كما بالشكل 2-

21(ب).

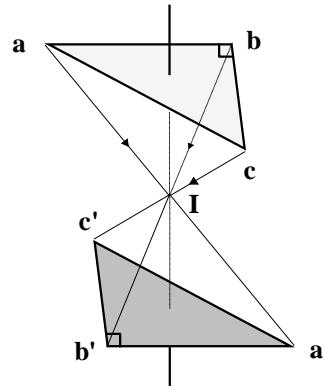
3-6-2 مركز التماثل CENTER OF SYMMETRY

مركز التماثل هو نقطة وهمية متوسطة في البلورة تتميز بأن أي وجهين أو حرفين أو زاويتين

مجسمتين تتماثلان عبر هذه النقطة.

2-6-4 مركز الانقلاب CENTER OF INVERSION

يقال أن للبلورة مركز انقلاب إذا وجدت فيها نقطة تماثل انقلابي بشرط أن تظل الخلية كما هي عند إجراء الانتقال الرياضي $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ عليها. يبين الشكل 2-22 أن المثلث abc ينطبق على نفسه بعملية انقلاب عبر مركز الانقلاب I فيتحول إلى المثلث $a'b'c'$. يقال في هذه الحالة أن المثلث متماثل تماثلاً انقلابياً عبر مركز التماثل I. تكون جميع الشبكات البرافية متماثلة الانقلاب ويمكن رؤية هذه الحقيقة بالرجوع إلى الشكل 2-22 أو بملاحظة أن لكل متجه انتقالي $\vec{R}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ يوجد متجه معكوس $\vec{R}_n = -\vec{R}_n = -n_1\vec{a} - n_2\vec{b} - n_3\vec{c}$. كما يمكن أن يوجد مركز انقلاب للشبكة غير البرافية ويعتمد ذلك على تماثل الأساس.



الشكل 2-22

2-6-5 مستوى الانعكاس PLANE OF REFLECTION

مستوى الانعكاس في البلورة هو المستوى الذي يمكن أن يحدث (إجراء) عنده انعكاس للبلورة وتظل كما هي. لاحظ أن المستوى m ، في الشكل 2-18 (و) هو مستوى تماثل انعكاسي، أي أن الجسم ينطبق على نفسه بواسطة عملية انعكاس على هذا المستوى. ويمكن القول أن مستوى الانعكاس هو في الحقيقة مستوى تماثل. لاحظ أن ثلاثي الميل ليس له مستوى انعكاس، بينما يكون لأحادي الميل مستوى واحد في منتصف المسافة بين القاعدتين وموازيا لهما ويكون للمكعب تسعة مستويات انعكاسية كما بينا من قبل.

6-6-2 محور الدوران AXIS OF ROTATION

يعرف محور الدوران بأنه المحور الذي إذا دارت حوله البلورة بزوايا ما تظل البلورة كما هي، تماماً كما في حالة محور التماثل. أي أن كل محور تماثل هو محور دوراني.

7-6-2 مستوى الانزلاق SLIPPING PLANE

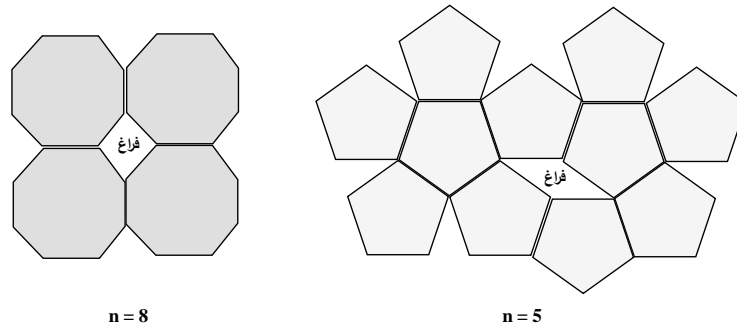
يوجد مستوى الانزلاق في البلورة عندما يتحدد مستوى الانعكاس بالانتقال الموازي لهذا المستوى بحيث يصل التركيب إلى تطابق ذاتي بواسطة الحركة والانعكاس عبر مستوى معين. ومما سبق يمكن القول بأن للمكعب 23 عنصر تماثل وبياناتها كالآتي :-

- عدد 13 محور تماثل: 3 محاور رباعية، 4 محاور ثلاثية و 6 محاور ثنائية.
- عدد 9 مستويات تماثل: 3 عمودية على الأوجه و 6 قطرية تصل بين الأحرف.
- مركز تماثل واحد.

8-6-2 حول رتبة التماثل ABOUT SYMMETRY ORDER

في الشبكات البلورية لوحظ عدم وجود محاور تماثل (تماثل) ذات الرتبة 5، 7 أو 8... الخ. التماثل الخماسي ($n=5$)، مثلاً، يمكن أن يكون موجوداً للجزيئات أو لأشياء أخرى خلاف الشبكات البلورية. يرجع ذلك إلى عدم إمكانية ملئ أي مستوى بلوري بخلايا أولية خماسية أو سباعية أو ثمانية الأضلاع من دون ترك فواصل فارغة فيما بينها أو من دون تراكبها بعضها على بعض، كما يتضح في الشكل 2-23. فلكي يغطي المستوى البلوري بمضلعات (خلايا أولية) عدد أضلاع أي منها n يجب أن تكون الزاوية المحصورة بين أي ضلعين عدد صحيح من 2π (أي تساوى $\frac{2\pi}{p}$ ، حيث p عدد صحيح). وبما أن زاوية المضلع تساوى $\frac{\pi(n-2)}{n}$ ، إذن $\frac{\pi(n-2)}{n} = \frac{2\pi}{p}$ ، وبالتالي نجد $p = \frac{2n}{n-2}$ وتكون p عدد صحيح عندما تكون $n=3, 4, 6$ (أو عندما لا تساوى 5، 7، أو 8). وبناء على هذا

فليست كل أنواع محاور التماثل موجودة في الشبكات.



الشكل 2-23

يمكن إثبات أن رتبة التماثل n تأخذ القيم 1، 2، 3، 4 و 6 فقط وذلك باعتبار شبكة نقطية في

بعدين كما هو موضح بالشكل 2-24.

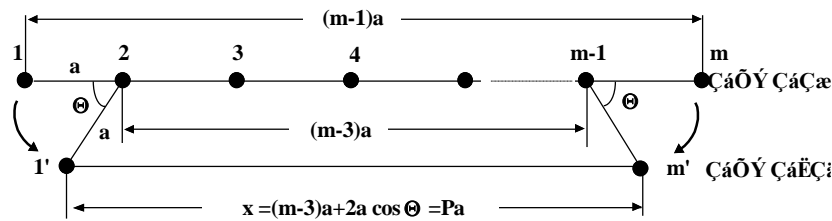
يتضح من الشكل أن الذرات تحتل مواضع النقاط الشبكية بحيث أن المسافة بين أي ذرتين هي

a وبالتالي تكون المسافة بين الذرة رقم (1) والذرة رقم (m) في الصف الأول هي $(m-1)a$. فإذا كانت

الزاوية θ هي زاوية الدوران المسموح به طبقاً لتماثل هذه الشبكة فهذا يعني أن الذرة رقم (1) إذا دارت

عكس عقارب الساعة حول الذرة رقم (2) فإنها تصبح في الصف الثاني عند موضع الذرة

رقم ($1'$)، كما يتضح في الشكل.



الشكل 2-24 شبكة نقطية في بعدين.

بالمثل، إذا دارت الذرة (m) مع عقارب الساعة حول الذرة رقم ($m-1$) بنفس الزاوية θ فإنها

تصبح في الصف الثاني عند موضع الذرة رقم (m'). وبالتالي تكون المسافة x بين الذرتين ($1'$)

و (m') مساوية للمقدار Pa ، حيث P عدد صحيح. ومن الشكل السابق نجد أن،

$$x = (m-3)a + 2a \cos \theta = Pa$$

$$\therefore \cos \theta = \frac{3 + (P - m)}{2},$$

حيث $P < m$. وبما أن P عدد صحيح و m عدد صحيح أيضاً، إذن $(P-m)$ يكون عدداً صحيحاً. لا تتحقق المعادلة السابقة خلال دورة كاملة إلا في الحالات الآتية المبينة بالجدول (2-2).

الجدول 2-2

رتبة الدوران n	θ	$\cos \theta$	$(P-m)$
1	0°	1	-1
6	$\pi/3=60^\circ$	$1/2$	-2
4	$\pi/2=90^\circ$	0	-3
3	$2\pi/3=120^\circ$	$-1/2$	-4
2	$\pi=180^\circ$	-1	-5

ويمكن تمييز الفصائل البلورية السبعة طبقاً لمحاور التماثل التي تخص كل منها فقط كما يلي:

- 1- فصيلة المكعبية وتتميز بوجود أربعة محاور ثلاثية.
- 2- فصيلة الرباعي وتتميز بوجود محور ثلاثي واحد يميل بمقدار ثابت على المحاور البلورية.
- 3- فصيلة المعينية القائم وتتميز بوجود ثلاث محاور ثنائية فقط.
- 4- فصيلة الثلاثي وتتميز بوجود محور رباعي واحد فقط.
- 5- فصيلة أحادي الميل وتتميز بوجود محور ثنائي واحد فقط ولا يوجد محور تماثل برتبة أكبر من ذلك.
- 6- فصيلة ثلاثي الميل وتتميز بعدم وجود أي محور تماثل.
- 7- فصيلة السداسي وتتميز بوجود محور سداسي واحد فقط.

7-2 أنظمة المستويات المهمة في فصيلة المكعبية CRYSTALS

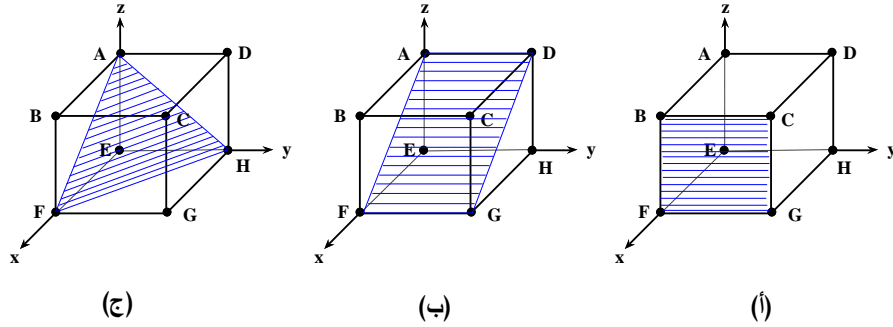
يوجد في فصيلة المكعبية ثلاث أنظمة من المستويات الذرية المهمة، حيث تتميز بأنها غنية جداً بالذرات وبالتالي يكون انعكاس الأشعة السينية (طبقاً لقانون براج) على هذه المستويات أكثر كثافة لانعكاس الأشعة من غيرها من المستويات، كما سنبين في باب لاحق. يتكون كل نظام من هذه الأنظمة من مجموعة من المستويات المتوازية تتفصل عن بعضها بمسافة ثابتة تعتمد على أبعاد البلورة وتختلف من مجموعة مستويات إلى مجموعة أخرى، كما هو مبين بالشكل 2-25. نتلخص خصائص مجموعات

المستويات المهمة في المكعب في الآتي:

(أ) - المجموعة الأولى: تتكون من أسطح المكعب (مثل المستوى ABCD على سبيل المثال)

والمستويات التي توازيها، كما هو موضح بالجزء (أ) من الشكل. تكون المسافة بين هذه المستويات هي

$d_1 = a$ ، حيث a هو طول ضلع المكعب.



الشكل 2-25 المستويات المهمة في فصيلة المكعب.

(ب) - المجموعة الثانية: هي مجموعة المستويات المتوازية التي تمر بمركز المكعب وتصل بين حرفين

متقابلين في المكعب، مثل AFGD كما هو موضح بالجزء (ب) من الشكل. تميل هذه المستويات بزاوية

45° على المستويات المناظرة في المجموعة الأولى. تكون المسافة بين هذه المستويات هي d_2 .

(ج) - المجموعة الثالثة: هي مستويات مثلثية متوازية مثل المستويات التي توازي المستوى AFH

المبين في الجزء (ج) من الشكل. المسافة بين هذه المستويات تساوي d_3 .

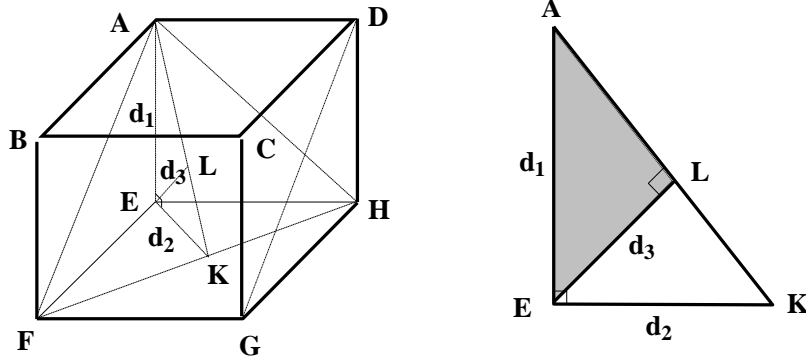
يمكن تعيين المسافات d_1 ، d_2 و d_3 بالرجوع إلى الشكل 2-26، على النحو التالي : بما أن

المسافة بين مستويات الأوجه مثل ABCD و EFGH هي d_1 فإن المسافة بين المستويات المتوازية

مثل AFGD والتي تميل بزاوية 45° على مستويات المجموعة الأولى هي d_2 ، حيث

$$d_2 = \frac{d_1}{\sqrt{2}}.$$

2-3



الشكل 2-26 إيجاد المسافات بين المستويات.

يمثل المثلث AFH مستويات المجموعة الثالثة حيث تكون المسافة بين مستويات هذه

المجموعة المتوازية هي d_3 . يمكن إيجاد المسافة d_3 برسم المثلث AEK كما بالشكل السابق، حيث

EK يكون عمودياً على FH، و $EL = d_3$ يكون عمودياً على AK.

من تشابه المثلثين ELK و AEK نجد أن

$$\frac{EL}{EK} = \frac{AE}{AK}$$

وبالتالي

$$\frac{d_3}{d_2} = \frac{d_1}{\sqrt{(d_1^2 + d_2^2)}}$$

أو

$$d_3 = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_1^2 + d_2^2)}}$$

$$\therefore d_2 = \frac{d_1}{\sqrt{2}}$$

مما سبق نحصل على

$$d_3 = \frac{d_1^2}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{\left(d_1^2 + \frac{1}{2}d_1^2\right)}} = \frac{d_1}{\sqrt{3}}$$

4-2

ويمكن كتابة النسب بين المسافات الثلاثة d_1 و d_2 و d_3 على النحو الآتي،

$$\frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

5-2

وبنفس الطريقة السابقة، في حالة المكعب المتمركز الجسم، BCC، يمكن إثبات أن

$$\frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3} \quad 6-2$$

وفى حالة المكعب المتمركز الأوجه، FCC، يمكن إثبات أن

$$\frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2} \quad 7-2$$

وقد تمكن العالم براج بواسطة تجارب تشتت الأشعة السينية باستخدام بلورات مختلفة من إثبات صحة العلاقات السابقة، وقد استخدمت هذه العلاقات للتعرف على شكل الخلايا المكعبة وتحديد ما إذا كانت خلايا بسيطة أم متمركزة الجسم أو الأوجه.

8-2 أدلة ميلر MILLER'S INDICES

تختلف الظواهر الفيزيائية في المواد البلورية (وبالتالي الخصائص) تبعاً لاختلاف الاتجاهات أو المستويات البلورية وذلك نظراً لعدم تجانس خواص البلورة في الأبعاد الثلاثة. لذلك، فإنه من المهم عند وصف ظاهرة فيزيائية معينة أن نحدد الاتجاهات أو المستويات البلورية التي تقاس فيها الظاهرة. وقد أمكن وصف المستويات البلورية والاتجاهات بأدلة عددية تسمى أدلة ميلر (نسبة العالم الانجليزي ميلر ويشار إلى هذه الأدلة أحياناً بالمعاملات أو القرائن). سنعرض فيما يلي طريقة تعيين أدلة ميلر وسنبين كيف أنه بواسطة هذه الأدلة، يمكن رسم أو تمييز مستوى معين في البلورة عن مستوى آخر.

1-8-2 أدلة ميلر للمستويات البلورية MILLER'S INDICES FOR CRYSTAL PLANES

يمكن وصف المستويات البلورية بواسطة مجموعة من الأدلة العددية وضعها العالم الإنجليزي ميلر عام 1800. يمكن تعريف أدلة ميلر للمستوى بأنها مجموعة مكونة من ثلاثة أرقام تصف مكان واتجاه المستوى في البلورة. يمكن تعيين أدلة ميلر بإتباع الخطوات التالية وبالإشارة إلى الشكل 2-27 :-

1- نفترض أن المحاور الكارتيزية تتطابق مع متجهات الأساس للبلورة (أحرف البلورة) ويكون رأس البلورة هو بمثابة نقطة الأصل للمحاور، كما بالشكل.

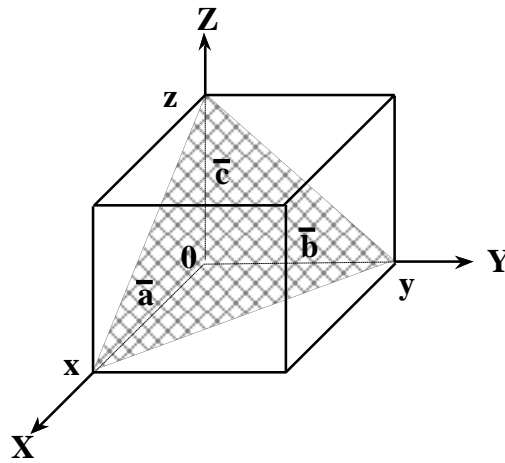
2- نفترض أن نقاط تقاطع المستوى مع المحاور على امتداد متجهات الأساس $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ هي x و y و

z . تكون x عبارة عن مضاعف كسرى من a وتكون y عبارة عن مضاعف كسرى من b وتكون z عبارة عن مضاعف كسرى من c .

3- نكون مجموعة الأعداد الكسرية على النحو $(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c})$.

4- نأخذ مقلوب مجموعة الأعداد السابقة لنحصل على $(\frac{a}{x}, \frac{b}{y}, \frac{c}{z})$ ، ثم نختزل هذه المجموعة إلى

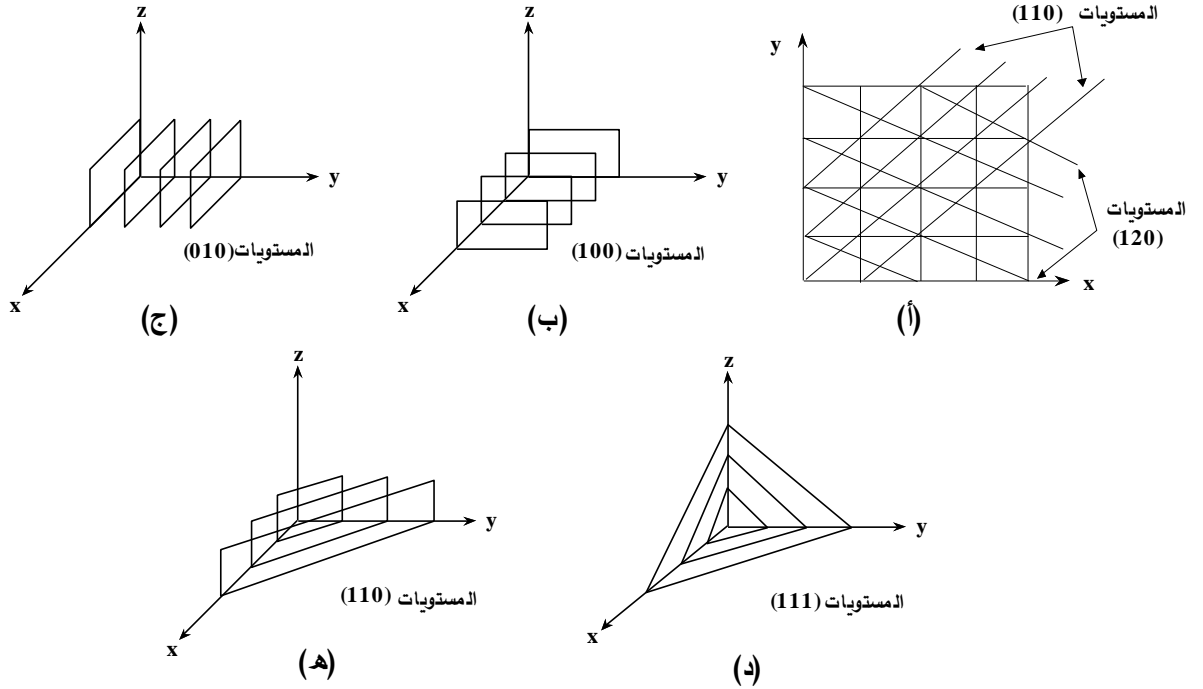
اصغر قيم للإعداد وذلك بالضرب في اصغر عامل مشترك للمقام.



الشكل 2-27

5- تسمى المجموعة الأخيرة التي نحصل عليها بأدلة ميلر للمستوى وتكتب على الصورة (hkl) . يبين

الشكل 2-28 العديد من الأمثلة لتعيين أدلة ميلر للمستويات البلورية الموضحة بالشكل.



الشكل 28-2 أمثلة لتعيين أدلة ميلر لمستويات بلورية.

عند وصف المستويات البلورية بواسطة أدلة ميلر يجب اخذ الملاحظات الآتية في الاعتبار :

- 1- جميع الخواص تكون متساوية بين المستويات المتوازية ذات اتجاه معين ويكون لها نفس أدلة ميلر.
- 2- لا تحدد أدلة ميلر مستوى معين فقط بل تصف أيضا مجموعة المستويات الموازية له.
- 3- المستوى الموازي لأي إحداثي والذي له فاصل يساوي ∞ يكون له معامل ميلر على هذا المحور يساوي صفر.

4- النسبة بين الأدلة هي العامل المهم وليس قيمة المعامل نفسه، فالمستوى (622) هو نفسه المستوى (311).

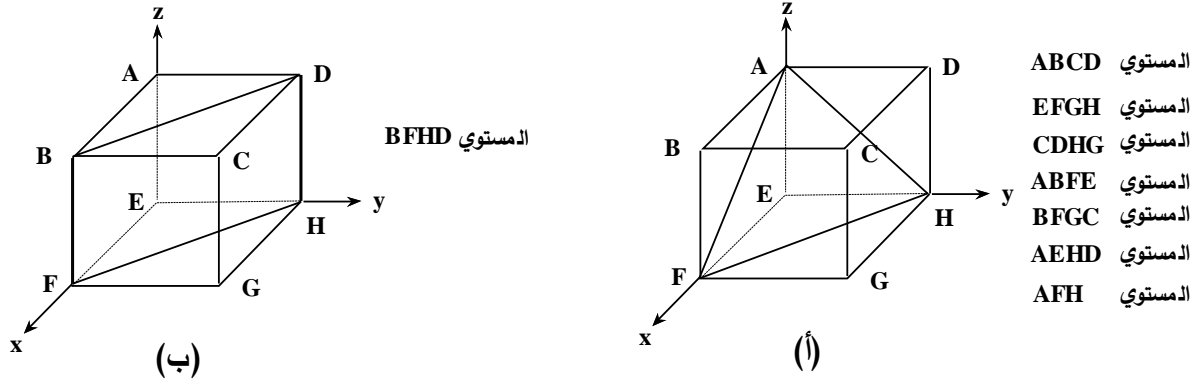
5- تقطع المستويات المتوازية والموازية لمستوى معين المحاور الثلاثة في مضاعفات صحيحة لتقاطع هذا المستوى، وبالتالي يكون لهذه المستويات نفس أدلة ميلر للمستوى الأول وتكتب على الصورة $\langle hkl \rangle$.

6- تدل الإشارة السالبة التي توضع أعلى المعامل على أن الأجزاء المقطوعة من المحاور تكون في

الاتجاه السالب من نقطة الأصل.

مثال 2-2

عين أدلة ميلر للمستويات المبينة في الشكل 2-29.

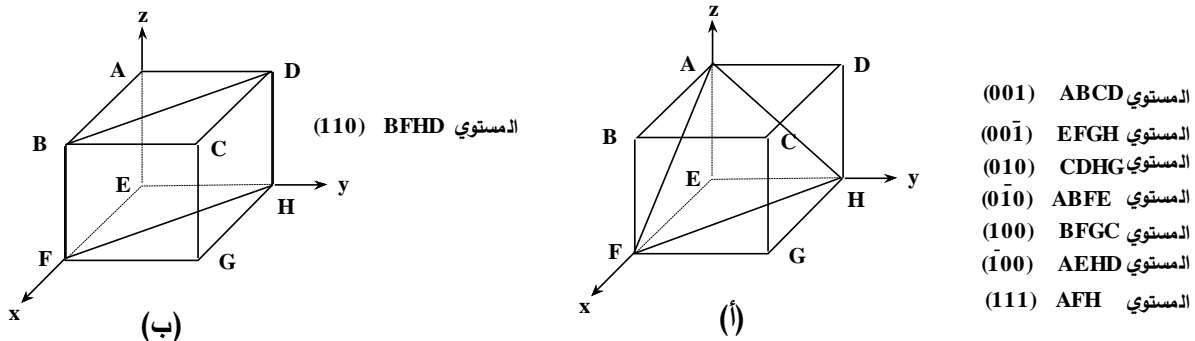


الشكل 2-29

الحل

باتّباع نفس الخطوات المذكورة في السابق يمكن تعيين أدلة ميلر على النحو المبين في الشكل

30-2.



الشكل 30-2

مثال 3-2

عين أدلة ميلر للمستوى المبين في الشكل 31-2.

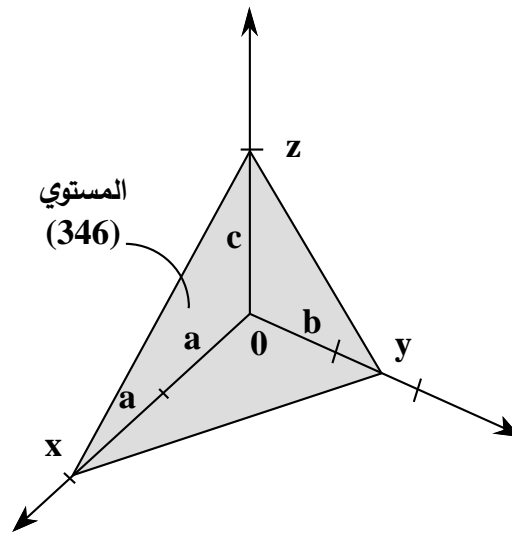
الحل

بالرجوع إلى الشكل 31-2 نجد أن $x = 2a$ و $y = \frac{3}{2}b$ و $z = c$. لتعين أدلة ميلر (hkl)

للمستوى المبين، نكون أولاً مجموعة الأعداد $\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right) = \left(2, \frac{3}{2}, 1\right)$ ، ثم نعكسها فنحصل على

$\left(\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, 1\right)$ ، وأخيراً نضربها في اصغر عامل مشترك للمقام (وهو 6) نحصل على أدلة ميلر للمستوى

على النحو $(hkl) = (346)$.



الشكل 31-2

مثال 4-2

إذا كان مستوى يقطع المحاور الثلاثة عند القيم $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{3c}{4}$ ، أوجد أدلة ميلر لهذا المستوى.

الحل

تكون النسب العددية هي $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ وتكون مقلوبات هذه النسب هي $2, 2, \frac{4}{3}$ أو (664) وهي

تكافئ (332)، وتكتب أدلة ميلر لهذا المستوى على الصورة (332).

مثال 5-2

إذا قطع مستوى ما في البلورة نصف وحده خلية في اتجاه محور الأساس a و ربع وحده خلية

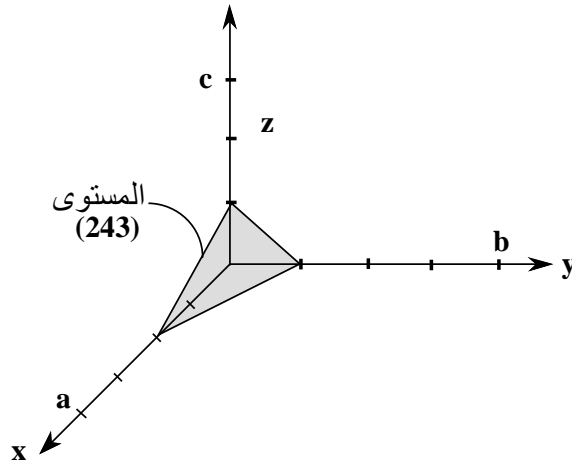
في اتجاه محور الأساس b و ثلث وحده خلية في اتجاه محور الأساس c . أرسم هذا المستوى ثم أوجد أدلة ميلر له.

الحل

تكون الأجزاء المقطوعة من المحاور الثلاثة هي $\frac{1}{2}a, \frac{1}{4}b, \frac{1}{3}c$ ، وبإتباع نفس الخطوات المذكورة

في المثال السابق، تكون الأدلة العددية هي 2, 4, 3 وبذلك تكون أدلة ميلر هي (243). يبين الشكل 2-

32 رسماً للمستوى المطلوب.



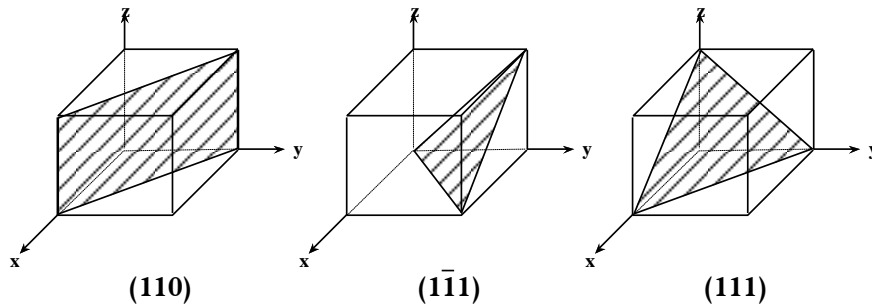
الشكل 2- 32 رسم للمستوى (243).

مثال 2-6

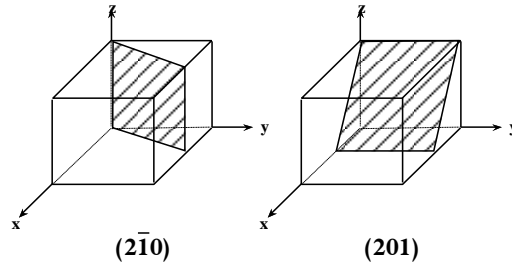
أرسم المستويات (110)، $(1\bar{1}1)$ ، $(11\bar{1})$ ، و (201) في خلية المكعب البسيط.

الحل

تكون المستويات المطلوبة كما هي مبينة في الشكل 2-33.



الشكل 2- 33 رسم للمستويات المطلوبة في المثال 2-6.



تابع الشكل 2-33 رسم للمستويات المطلوبة في المثال 2-6.

مثال 2-7

وضعت بلورة احد الخامات من فصيلة المكعبى في مطياف الأشعة السينية فكانت فواصل (المسافات الفاصلة بين) أوجه البلورة a, b, c مقاسه بالانجستروم على النحو المبين بالجدول 2-3. أوجد أدلة ميلر لهذه الأوجه.

الجدول 2-3

الأوجه	a	b	c
1	0.287	1.0	0.251
2	-0.287	1.0	∞
3	∞	3.0	0.125
4	0.287	∞	∞
5	0.899	2.0	0.125
6	0.574	∞	0.125

الحل

نظرا لأن فواصل أوجه البلورة تكون مضاعفات أو قواسم للمستوى العشوائي (111) فإنه تكون الفواصل a, b, c للبلورة هي 0.287 و 1.0 و 0.251 على نحو الترتيب ويمكن، كالعادة، كتابة الفواصل a, b, c المسجلة في الجدول السابق على النحو التالي في الجدول 2-4.

الجدول 2-4

الأوجه	a	b	c
1	1	1	1
2	-1	1	∞
3	∞	3.0	$\frac{1}{2}$
4	1	∞	∞
5	3	2.0	$\frac{1}{2}$
6	2	∞	$\frac{1}{2}$

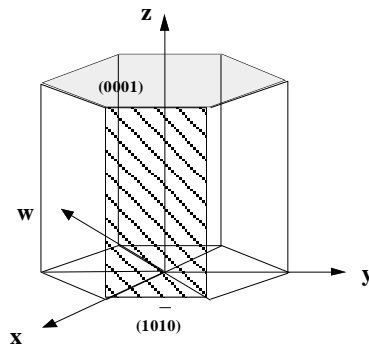
وتكون مقلوبات هذه الأرقام والتي تمثل أدلة ميلر على النحو التالي:

الأوجه	a	b	c	أدلة ميلر
1	1	1	1	(111)
2	-1	1	0	($\bar{1}$ 10)
3	0	1/3	2	(016)
4	1	0	0	(100)
5	1/3	1/2	2	(23 12)
6	1/2	0	2	(104)

2-8-2 أدلة ميلر في فصيلة السداسي

لفصيلة السداسي أربعة محاور بلورية: ثلاث منها في مستوى واحد (مستوى السطح العلوي أو مستوى القاعدة) والمحور الرابع عمودي على هذا المستوى. وبالتالي يرسم الشكل السداسي في الفراغ بدلالة محاور أربعة هي x و y و w و z وتكتب أدلة ميلر على الصورة $(hkil)$. الأدلة h و k و i و l تمثل المحاور x و y و w و z على وجه الترتيب. وحيث انه يمكن إثبات العلاقة $h+k+i=0$ ، وأن السطح العلوي للشكل السداسي يقطع المحاور x, y, w في ما لانهاية ويقطع محور z بمقدار وحدة الخلية، فإن أدلة ميلر لهذا السطح تكون (0001) . وعلى سبيل المثال، تكون أدلة ميلر لهذا السطح السفلي (القاعدة) هي $(000\bar{1})$ ، كما هو مبين بالشكل 2-34.

الوجه الجانبي المظلل في الشكل يقطع المحاور x, y, w, z في $1, \infty, -1, \infty$ على وجه الترتيب، ولهذا فإن أدلة ميلر لهذا الوجه تكون $(10\bar{1}0)$.



الشكل 2-34 أدلة ميلر لفصيلة السداسي.

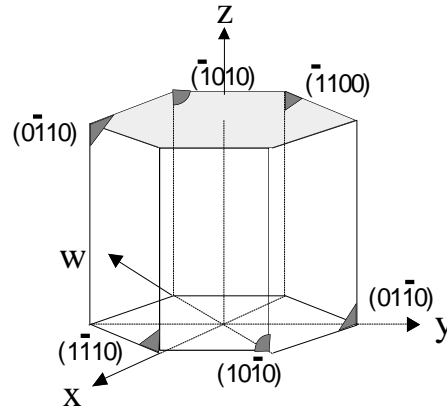
مثال 2-8

عين أدلة ميلر للأوجه الستة الرأسية للشكل السداسي.

الحل

بإتباع نفس الطريقة السابقة تكون أدلة ميلر للأوجه الرأسية في الشكل السداسي كما هي مبينة

في الشكل 2-35.



الشكل 2-35

مثال 2-9

أثبت أنه عند استخدام أدلة ميلر لفصيلة السداسي (hkil) يكون $h+k+i=0$.

الحل

بالرجوع إلى الشكل 2-36 يتضح أن، مساحة المثلث OAC + مساحة المثلث OBC =

مساحة المثلث OAB (باستخدام حساب المتجهات، حيث أن مساحة المثلث المتكون من متجهين

\vec{A} و \vec{B} بينها زاوية θ تساوى $\frac{1}{2}|\vec{A} \times \vec{B}| = \frac{1}{2}|\vec{A}||\vec{B}|\sin\theta$ فإننا نحصل على،

$$\therefore \frac{1}{2} \left(-\frac{a}{i} \right) \left(\frac{a}{h} \right) \sin 60^\circ + \frac{1}{2} \left(-\frac{a}{i} \right) \left(\frac{a}{k} \right) \sin 60^\circ = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{k} \right) \left(\frac{a}{h} \right) \sin 120^\circ.$$

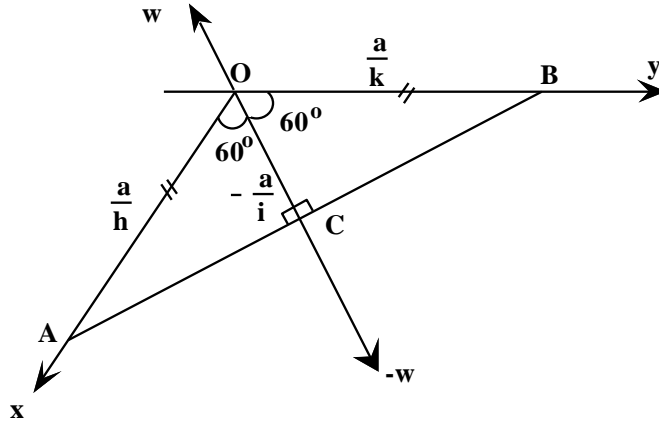
$$\therefore -\frac{1}{i} \left[\frac{1}{h} + \frac{1}{k} \right] = \frac{1}{hk}$$

$$\therefore h+k+i=0$$

بالضرب في ihk نحصل على

ويمكن الحصول على نفس النتيجة عند تصور أن طول الضلع OC يساوى $-\frac{a}{i}$ لأنه على امتداد المحور

W في الاتجاه السالب.



الشكل 2-36

ملخص الباب

- ✗ يعرف الانتظام المحدود للذرات بأنه الانتظام قصير المدى والذي يغيب على المدى الطويل.
- ✗ يعرف الانتظام الممتد للذرات بأنه الترتيب الذي يتكرر على المدى الطويل، ويتواجد هذا النوع من الانتظام في المواد المتبلورة.
- ✗ يقال أن المادة الصلبة متبلورة عندما تكون فيها الذرات أو الجزيئات مرتبة بالشكل الذي يجعل أماكنها تتكرر بانتظام تام في نموذج ثلاثي الأبعاد (يسمى بالشبيكة) وعلى المدى الطويل.
- ✗ توجد الذرات أو المجموعات الذرية في المادة المتبلورة في الفراغ عند نقاط محددة تسمى نقاط الشبيكة الفراغية التي تتميز بخصائص تماثل وتماثل معينة.
- ✗ يوجد نوعين من الشبيكات النقطية الفراغية هما: الشبيكات البرافية والشبيكات غير البرافية.
- ✗ في الشبيكات البرافية تكون كل نقاط الشبيكة متعادلة أي تكون كل الذرات المكونة للبلورة من نفس النوع ومتكافئة.
- ✗ أما في الشبيكة غير البرافية فتكون بعض نقاط الشبيكة غير متعادلة.
- ✗ متجهات الأساس في الشبيكة هي مجموعة من المتجهات يمكن بدالاتها التعبير بشكل مناسب عن مواضع كل نقاط الشبيكة باستخدام التعبير الرياضي.

- ✗ الشبكة البلورية عبارة عن شبكة برافية تتمتع بخاصيتين أساسيتين هما: الانتظام اللانهائي للعقد في الفراغ، ولها تماثل انتقالي للعقد ويمكن تعريف الشبكة البلورية بأنها شبكة نقطية + قاعدة.
- ✗ تكون خلية الوحدة، عادة، أصغر شكل هندسي يمكن بتكراره الحصول على الشبكة البلورية.
- ✗ تعرف خلية الوحدة الأولية بأنها أصغر خلية وحدة يمكن بتكرارها تغطية الشبكة البرافية وتحتوى على عقدة واحدة (نقطة واحدة).
- ✗ تسمى المحاور a و b و c و الزوايا α و β و γ بمتغيرات الشبكة لوحدة الخلية والتي يمكن بواسطتها معرفة شكل الخلية الهندسي وحساب حجمها.
- ✗ تمكن برافيس من تصميم أربع عشرة شبكة فقط تصف التراكيب البلورية للمواد مصنفة في سبع مجموعات رئيسية هي : المكعبى، الرباعي القائم، المعينى القائم، ثلاثي التماثل، أحادى الميل، ثلاثي الميل و السداسي.
- ✗ التماثل هو تحول الشئ لكي ينطبق على نفسه مرة أخرى.
- ✗ في الشبكات البلورية توجد ثلاث عناصر تماثل خارجية هي: مركز التماثل، محور التماثل و مستوى التماثل، وتوجد عناصر تماثل داخلية مثل الدوران والانقلاب والانعكاس والمستوى المنزلق.
- ✗ يعرف محور التماثل بأنه محور وهمي يمر بمركز البلورة أو الخلية، بحيث إذا دارت حوله البلورة دورة كاملة فإنها تكرر نفسها مرة أو أكثر.
- ✗ تتحدد رتبة التماثل للمحور بعدد المرات التي تكرر فيها البلورة وضعها خلال دورة كاملة.
- ✗ يعرف مستوى التماثل بأنه المستوى الذي يقسم البلورة على نصفين متساويين ومتشابهين بشرط أن يكون أحد النصفين صورة المرآة للنصف الآخر.
- ✗ مركز التماثل هو نقطة وهمية متوسطة في البلورة تتميز بأن أي وجهين أو حرفين أو زاويتين

مجسمتين تتماثلان عبر هذه النقطة.

✕ مستوى الانعكاس في البلورة هو المستوى الذي يمكن أن يحدث عنده انعكاس للبلورة وتظل كما

هي.

✕ يعرف محور الدوران بأنه المحور الذي إذا دارت حوله البلورة بزاوية ما تظل البلورة كما هي.

✕ يمكن إثبات أن رتبة التماثل n تأخذ القيم 1، 2، 3، 4 و 6 فقط.

✕ يوجد في فصيلة المكعبي ثلاث أنظمة من المستويات الذرية المهمة، حيث تتميز بأنها غنية جدا

بالذرات وبالتالي يكون انعكاس الأشعة السينية (طبقا لقانون براج) على هذه المستويات أكثر

كثافة لانعكاس الأشعة من غيرها من المستويات.

✕ يمكن وصف المستويات البلورية بواسطة أدلة ميلر للمستوى وهي عبارة عن مجموعة مكونة من

ثلاث أرقام تصف مكان واتجاه المستوى في البلورة.

أسئلة وتمارين

1- عرف كل من : الخلية الأولية، التماثل، خلية الوحدة، الشبكة، خلية فيجنر-زايكس و أدلة ميلر؟

2- بين كيف يمكن للبلورة المكعبة المتمركزة الجسم أن تتجزأ إلى بلورتي مكعب بسيط ثم بين أن البلورة

المكعبة المتمركزة الأوجه يمكن أن تتجزأ إلى أربع بلورات فرعية مكعبة بسيطة.

3- بفرض أن متجهات الأساس لخلية أولية للشبكة هي: $\vec{a} = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{i} + \vec{j})$ و $\vec{b} = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{j} + \vec{k})$ و

$\vec{c} = \left(\frac{a}{2}\right)(\vec{k} + \vec{i})$ ، حيث \vec{i} و \vec{j} و \vec{k} هي متجهات الوحدة المعتادة على امتداد المحاور الكارتيزية،

فما نوع الشبكة البرافية؟

4- بين كيف لا تظهر الشبكة ثنائية البعد تماثل من الرتبة الخامسة.

5- أثبت حقيقة أن عدد الشبكات البرافية ثنائية البعد هو خمسة فقط: المائلة، المربعة، السداسية،

المعنى البسيط و المعنى المتمركز الجسم.

6- أثبت حقيقة أن الجسم الذي له مستويين تماثل انعكاسي يتقاطعان عند $\frac{\pi}{4}$ ، يظهر أيضا محور تماثل

من الرتبة الرابعة يقع حيث يتقاطع المستويين.

7- أثبت أن النسب بين المسافات الفاصلة بين مجموعات المستويات المهمة في حالة المكعب المتمركز

$$\text{الجسم، BCC، هي على النحو } \frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}$$

8- ما هي الشبكة البرافية وما هي أدلة ميلر؟ بين أن المستوى (001) يكون عموديا على المستوى

(110) في بلورة المكعب البسيط.

9- عين أدلة ميلر للمستويات المبينة بالشكل 2-37. (الحل: أ- (210)، ب- (110)، ج- $(\bar{1}\bar{1}0)$ ، د-

(201)، هـ- (111)).

10- أثبت أن النسب بين المسافات الفاصلة بين مجموعات المستويات المهمة في حالة المكعب

$$\text{المتمركز الأوجه، FCC، هي على النحو } \frac{1}{d_1} : \frac{1}{d_2} : \frac{1}{d_3} = 1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$$

11- ارسم خلية الوحدة لتركيب مكعبي بسيط وبين المستويات (111) الأربعة فيها.

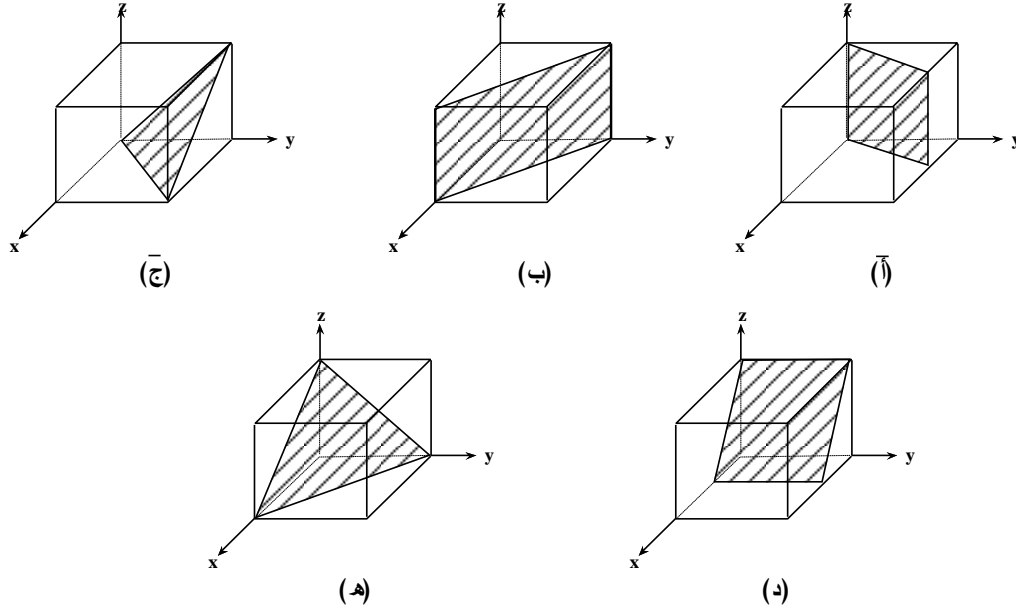
12- عين أدلة ميلر لمجموعات المستويات المتوازية المبينة بالشكل 2-38. (الحل: أ- $(\bar{1}\bar{1}0)$ ، ب-

(100)، ج- (112)).

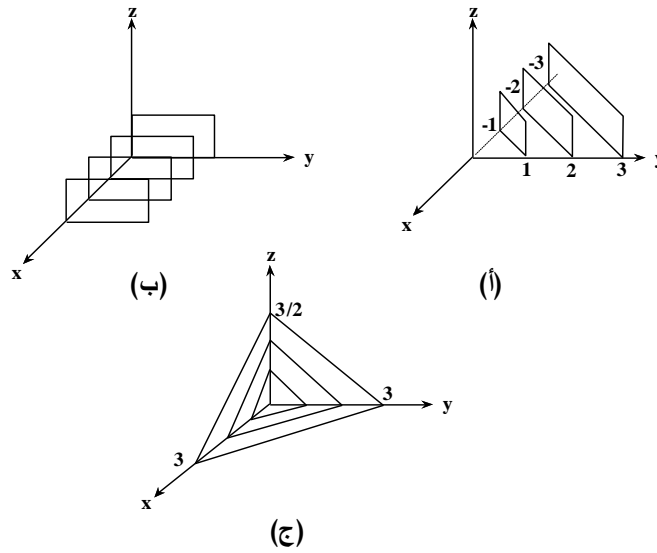
13- حدد نوع الفصيلة التي تنتمي لها الخلية التي لها:

$$\text{أ- } a = 10.8 \text{ \AA} \text{ و } b = 9.47 \text{ \AA} \text{ و } c = 5.20 \text{ \AA} \text{ و } \alpha = 41^\circ \text{ و } \beta = 83^\circ \text{ و } \gamma = 93^\circ.$$

$$\text{ب- } a = b = 10.73 \text{ \AA} \text{ و } c = 14.3 \text{ \AA} \text{ و } \alpha = \beta = 90^\circ \text{ و } \gamma = 120^\circ.$$



الشكل 37-2



الشكل 38

14- أثبت أن حجم الخلية الأولية تساوي ربع حجم خلية الوحدة للمكعبى المتمركز الأوجه وتساوى نصف

خلية الوحدة للمكعبى المتمركز الجسم.

15- أرسم المستوى (111) لبلورة النحاس المتمركزة الأوجه ثم احسب المسافة الفاصلة بين المستويات

المتوازية مع هذا المستوى. (الجواب $d_{111} = 1.66 \text{ \AA}$).

16- ارسم المستويات (110) و (111) في بلورة المكعب البسيط.

17- عرف الخلية الأولية في بعدين؟ أرسم خلية الوحدة لتركيب مكعبي بسيط وبين المستويات (111)

الأربعة فيها وما عدد الذرات التي تنتمي لخلية الوحدة هذه.

18- عرف مصطلح "نصف القطر الذري" وبين كيف يمكن تعيينه بمعرفة أبعاد (متغيرات) شبكة

مكعبة.

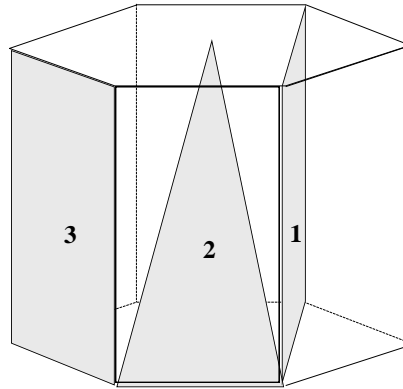
19- عين نصف قطر أكبر ذرة يمكن أن توضع في فراغات بلورة الحديد المتمركزة الجسم من دون

رسم،

(أستعن بما يلزم من الخصائص الآتية للحديد، $a = 2.86 \text{ \AA}$ و الكتلة الذرية تساوى 55.84

جم/جزئ والكثافة 7.9 جم/سم³). (الجواب 0.3 أنجستروم).

20- عين أدلة ميلر للمستويات المظللة بالشكل 2-39. (الإجابة 1- $(12\bar{1}0)$ ، 2- $(10\bar{1}0)$ ، 3- $(\bar{1}\bar{1}10)$)



الشكل 2-39

الباب الثالث

خصائص البلورات

Crystals Properties



الباب الثالث

خصائص البلورات

Crystals Properties

المحتوى

- 3-1 الاتجاهات البلورية.
- 3-2 المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية.
- 3-3 العلاقة بين المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية وثابت الشبكة المكعبة.
- 3-4 النطاق ومحور النطاق
- 3-5 الزوايا بين النطاقات.
- 3-6 التركيب الذرى للبلورات.
- 3-7 العبوة المتراسة المكعبة والسداسية.
- 3-8 خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم.
- 3-9 التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة.
- 3-10 تعيين طاقة ترابط البلورة الأيونية.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يكون الدارس قادراً على:-

- ☐ وصف الاتجاهات البلورية بواسطة أدلة ميلر.
- ☐ تعيين المسافة بين المستويات المتوازية بدلالة أبعاد الخلية.
- ☐ تعريف النطاق ومحور النطاق وحساب الزوايا بين النطاقات.
- ☐ حساب عدد الذرات في البلورة وتعيين نصف القطر الذرى.
- ☐ فهم معنى عدد التناسق للذرة وكيفية حسابه.
- ☐ معرفة خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم.
- ☐ شرح التركيب البلوري للعبوة المتراسة المكعبة والسداسية.
- ☐ شرح التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة وحساب كثافة الرص لها.
- ☐ استنتاج الصيغة الرياضية لطاقة الترابط فى البلورة الأيونية.

CRYSTAL DIRECTIONS

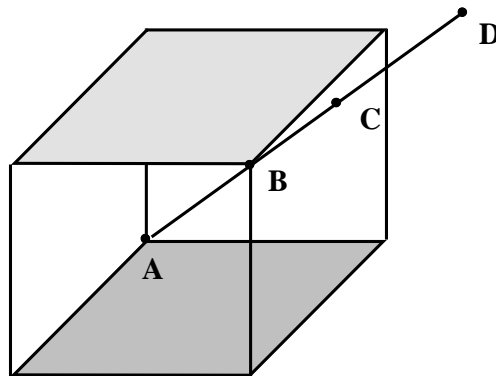
1-3 الاتجاهات البلورية

نظرا لعدم تجانس الخواص الفيزيائية للبلورات في الاتجاهات البلورية المختلفة، فإنه من الواجب إيجاد طريقة لتعيين الاتجاهات في البلورة وتحديد مسميات لها. في الباب السابق، تم وصف المستويات البلورية بأدلة ميلر، وفي هذا الفصل سنعين أدلة ميلر للاتجاهات في البلورة.

يمكن تحديد الاتجاه في البلورة كما يلي. افترض أن خط مستقيم يمر عبر نقط الشبكة A و B و C، كما هو مبين بالشكل 1-3. لتحديد هذه النقط، نختار نقطة من نقط الشبكة ونعتبرها نقطة الأصل ولتكن النقطة A. ثم نختار متجه الشبكة الذي يصل النقطة A بأي نقطة على الخط ولتكن النقطة B، وهكذا. يمكن التعبير عن هذا المتجه بواسطة متجهات الأساس على الصورة،

$$\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad 1-3$$

يتحدد الاتجاه، الآن، بمجموعة من الأعداد هي $[n_1, n_2, n_3]$. يجب حذف العامل المشترك بين هذه الأعداد إن وجد، بمعنى يجب أن تكون هذه المجموعة هي أصغر الأعداد التي لها نفس النسبة. وهكذا، يكون الاتجاه المبين في الشكل 1-3 ويرمز له بدلالة أدلة ميلر على النحو $[111]$.

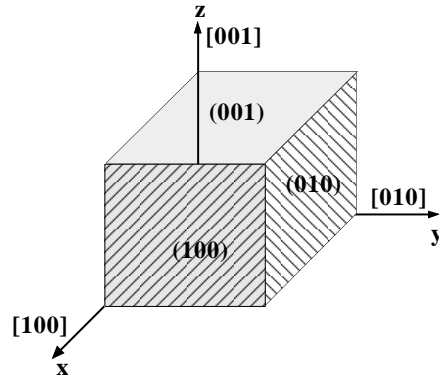


الشكل 1-3 المتجه البلوري.

يلاحظ أن أدلة الاتجاه لاتجاه معين هي نفسها أدلة ميلر للمستوى العمودي على هذا الاتجاه، فمثلا الأدلة $[321]$ هي أدلة الاتجاه العمودي على المستوى (321) .

عندما يتوفر لخلية الوحدة بعض التماثل الدوراني، فربما يوجد العديد من الاتجاهات غير المتوازية والتي تكون متكافئة من وجهه نظر التماثل، وبالتالي نجد أن الاتجاهات $[100]$ و $[010]$ و

$[001]$ في البلورة المكعبة متكافئة. يشار إلى جميع الاتجاهات المتكافئة مع الاتجاه $[n_1 n_2 n_3]$ بالرمز $\langle n_1 n_2 n_3 \rangle$ ذي الأقواس الزاوية وهكذا، فإن الرمز $\langle 100 \rangle$ في نظام المكعب يشير إلى الاتجاهات الستة التالية، $[010]$ ، $[100]$ ، $[001]$ ، $[0\bar{1}0]$ ، $[\bar{1}00]$ ، $[00\bar{1}]$. تدل الإشارة السالبة فوق العدد إلى القيمة السالبة للعدد، وبالمثل فإن الرمز $\langle 111 \rangle$ يشير إلى أقطار المكعب، الذي لا يكافئ الاتجاه $\langle 100 \rangle$ بالطبع. يبين الشكل 2-3 أدلة ميلر لثلاثة أوجه في المكعب وأدلة ميلر للاتجاهات العمودية عليها.



الشكل 2-3 الاتجاهات الأساسية في المكعب.

مثال 1-3

أرسم المستوى (110) والمتجه $[110]$ في المكعب البسيط.

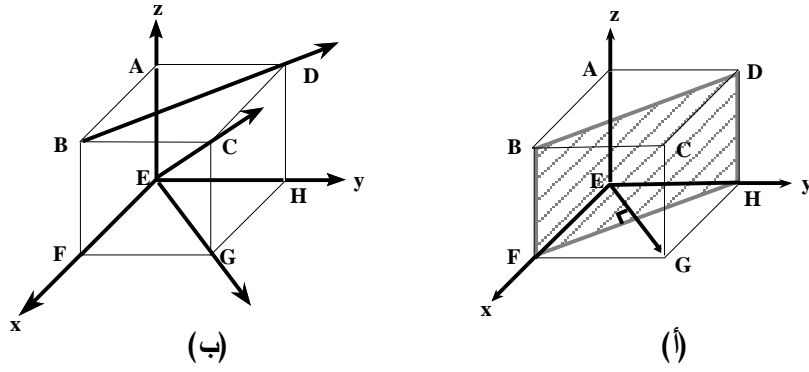
الحل

من الشكل 3-3 (أ) يكون المستوى **BFHD** هو المستوى (110) حيث تكون تقاطعات هذا

المستوى مع المحاور هي $\frac{1}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{0}$ أي $1, 1, \infty$. المتجه \vec{EG} هو المتجه العمودي على المستوى السابق

وله الأدلة $[110]$ ويكون مسقطه على محور x يساوي 1 وعلى المحور y هو 1 ومسقطه على محور z

هو 0.



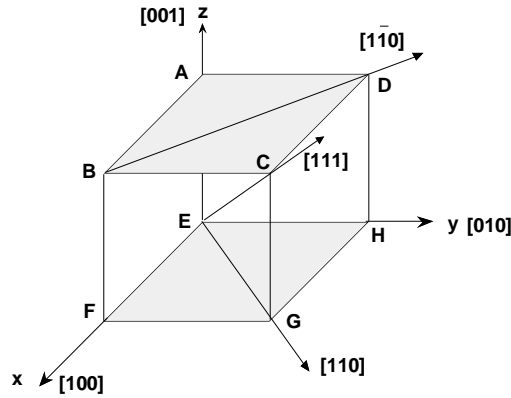
الشكل 3-3

مثال 2-3

عين أدلة ميلر للمتجهات المحددة في الشكل 3-3 (ب).

الحل

تكون أدلة ميلر للمتجهات المبينة بالشكل 3-3 (ب) كما هو مبين بالشكل 4-3.



الشكل 4-3

2-3 المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية

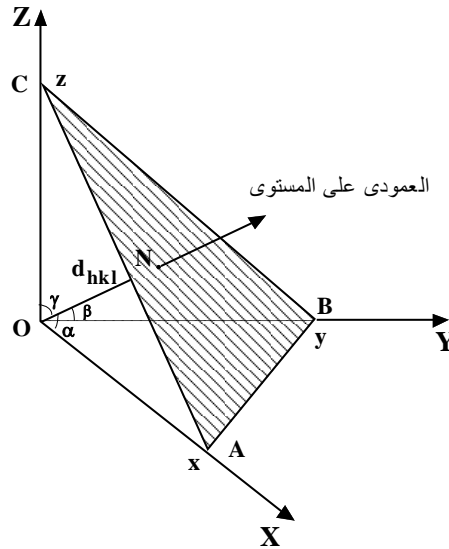
في تشتت الأشعة السينية بواسطة البلورة يحتاج المرء لمعرفة المسافة الفاصلة بين المستويات

المتوازية (التي يكون لها نفس أدلة ميلر، (hkl)). دعنا نرمز لهذه المسافة بين المستوى (hkl) ونقطة

الأصل بالرمز d_{hkl} . تعتمد المعادلة الحقيقية التي تعبر عن هذه المسافة على التركيب البلوري، حيث

سنعتبر فيما يلي فقط الحالة التي تكون فيها المحاور متعامدة، بهدف التبسيط (وسوف ندرس حالة

المكعبى بالتفصيل في فصل لاحق). يمكننا حساب تلك المسافة وذلك بالرجوع إلى الشكل 3-5.



الشكل 5-3 إيجاد المسافة بين المستويات.

ينتمي المستوى المظلل إلى مجموعة المستويات $\langle hkl \rangle$. نتخيل مستوى آخر موازى للمستوى المظلل ويمر بنقطة الأصل. وهكذا فإن طول العمود ON المرسوم من نقطة الأصل على هذا المستوى يمثل المسافة d_{hkl} التي تفصل بين هذه المجموعة من المستويات المتوازية. نفترض أن هذا العمود يصنع زوايا α و β و γ مع المحاور X و Y و Z وأن المستوى يقطع هذه المحاور في النقاط x و y و z، على وجه الترتيب. يتضح من الشكل 5-3 أن:

$$d_{hkl} = x \cos \alpha = y \cos \beta = z \cos \gamma. \quad 2-3$$

وحيث أنه طبقا لقانون جيب تمام الزاوية يكون

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1. \quad 3-3$$

من المعادلتين السابقتين 2-3 و 3-3 وبعد التعويض عن جيب التمام للزوايا نحصل على تعبير للمسافة

d_{hkl} التي تفصل بين المستويات المتوازية $\langle hkl \rangle$ على الصورة الآتية،

$$\therefore d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{x^2} + \frac{1}{y^2} + \frac{1}{z^2}}} \quad 4-3$$

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

$$h = n \frac{a}{x}, \quad k = n \frac{b}{y}, \quad l = n \frac{c}{z}, \quad 5-3$$

حيث n هو عامل مشترك يستخدم لاختزال الأدلة إلى أصغر أعداد ممكنة و a و b و c هي أبعاد الخلية.

بالتعويض بهذه المعادلة في المعادلة 3-4 وبحذف x و y و z نحصل على العلاقة،

$$\therefore d_{hkl} = \frac{n}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad 6-3$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب المسافة بين المستويات بمعرفة أدلة ميلر وفواصل البلورة (أبعادها).

3-3 العلاقة بين المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية وثابت الشبكة المكعبة

لتعيين العلاقة بين المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية (d) وثابت الشبكة للمكعب (a)

نفرض أن المستوى المظلل في الشكل 6-3 ينتمي إلى مجموعة المستويات $\langle hkl \rangle$.

يمثل العمود ON المرسوم من نقطة الأصل على هذا المستوى المسافة d التي تفصل بين هذه

المجموعة من المستويات المتوازية. نفترض أن هذا العمودي يصنع زوايا α' و β' و γ' مع المحاور x

و y و z على وجه الترتيب. وحيث أن مسافات تقاطع هذا المستوى مع المحاور هي $OA = \frac{a}{h}$ و

$OB = \frac{a}{k}$ و $OC = \frac{a}{l}$ وحيث أن $ON = d$ ، إذن يتضح من الشكل 6-3 أن:

$$\cos \alpha' = \frac{d}{OA} = \frac{dh}{a}$$

$$\cos \beta' = \frac{d}{OB} = \frac{dk}{a}$$

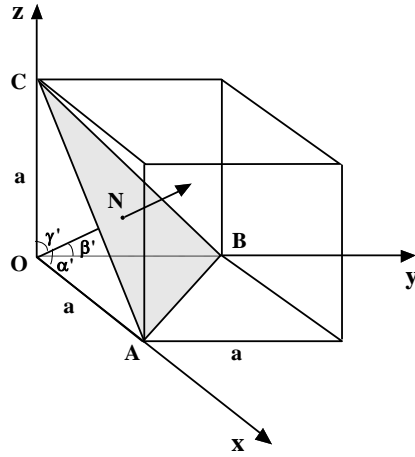
$$\cos \gamma' = \frac{d}{OC} = \frac{dl}{a}$$

وحيث أنه طبقا لقانون جيب تمام الزاوية يكون

$$\cos^2 \alpha' + \cos^2 \beta' + \cos^2 \gamma' = 1$$

$$\therefore \left(\frac{dh}{a} \right)^2 + \left(\frac{dk}{a} \right)^2 + \left(\frac{dl}{a} \right)^2 = 1$$

$$\therefore \frac{d^2}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) = 1$$



الشكل 6-3

أو

$$\therefore d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\therefore d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

7-3

وهكذا، نجد أن المسافة بين المستويات (111) في بلورة المكعب البسيط هي $d = \frac{a}{\sqrt{3}}$ ، حيث a هو طول

ضلع المكعب.

مثال 3-3

إذا كان التركيب البلوري للرصاص هو FCC ونصف القطر الذري للرصاص هو 1.746 وحدة

ذرية (au). أوجد المسافة بين مجموعة المستويات $\langle 200 \rangle$.

الحل

كما سنبين لاحقاً، أن العلاقة بين نصف قطر الذرة وطول ضلع المكعب المتمركز الأوجه،

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}, \text{ FCC، فإنه في حالة بلورة الرصاص نحصل على،}$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 1.746}{\sqrt{2}} = 4.93 \text{ au .}$$

وحيث أن لمجموعات المستويات $\langle 200 \rangle$ يكون لها قيم المعاملات $h = 2$ و $k = 0$ و $l = 0$ ، فإن

المسافة بين هذه المستويات تكون،

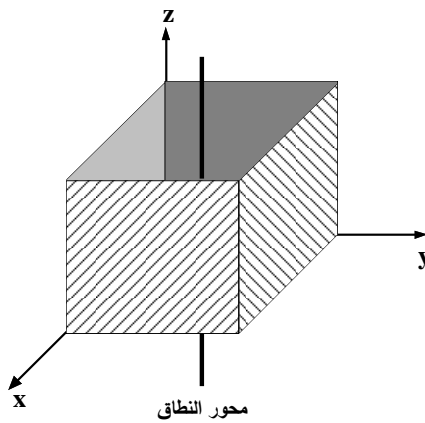
$$\therefore d_{200} = \frac{4.93 \text{ au}}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = 2.456 \text{ au} .$$

4-3 النطاق ومحور النطاق

ZONE AND ZONE AXIS

تقع بعض أوجه البلورة غالباً في مجموعة ويقال أن هذه المجموعة من الأوجه موجودة في نطاق واحد والاتجاه الموازي لهذه المجموعة يسمى محور النطاق ويمر بمركز البلورة. فمثلاً، المستويات الرأسية الأربعة في المكعب (جوانب المكعب) تقع في نطاق واحد (رأسي)، كما هو مبين بالشكل 3-7. وعندما يتلاقى مستويان يقعان في نطاق واحد ويكونان غير متوازيين فإن اتجاه تقاطعهما يكون موازياً لمحور النطاق [uvw] ومن ثم يمكن تعيين اتجاه محور النطاق باستخدام قانون فايس (Weiss) الآتي ذكره.

تعرف العلاقة بين أدلة ميلر (uvw) للمستوى وأدلة اتجاه محور النطاق [uvw] بقانون فايس. ينص قانون فايس على أنه إذا كان [uvw] هو اتجاه محور النطاق وكانت (hkl) هي أدلة ميلر لمستوى في النطاق فإن $hu + kv + lw = 0$. يمكن استخدام هذا القانون لإيجاد أدلة الاتجاه لمتجه يقع في مستويين، كما يتبين في المثال التالي.



الشكل 3-7

مثال 4-3

بفرض أن المتجه [uvw] يقع في كل من المستوى $(h_1 k_1 l_1)$ والمستوى $(h_2 k_2 l_2)$ والمطلوب

إيجاد أدلة هذا المتجه بدلالة أدلة ميلر للمستويين.

الحل

طبقا لقانون فايس وحيث أن المتجه $[uvw]$ يقع في المستوى $(h_1 k_1 l_1)$ فإن،

$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0 \quad 8-3$$

وبالمثل، بما أن المتجه $[uvw]$ يقع في المستوى $(h_2 k_2 l_2)$ نحصل على

$$h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \quad 9-3$$

بحل المعادلتين السابقتين يمكن الحصول على أدلة الاتجاه $[uvw]$.

من الواضح انه لا يمكن حل المعادلتين السابقتين بالطرق المعتادة نظرا لوجود معادلتين فقط

وثلاثة مجاهيل ورغم ذلك يمكن تعيين الحل بطريقة مبسطة وذلك بكتابة أدلة ميلر للمستوى الأول مرتين

في صف واحد وأدلة ميلر للمستوى الثاني مرتين في صف ثاني وبإجراء عملية الضرب تبعا للأسهم

الموضحة في المعادلة التالية ويمكن إيجاد $[uvw]$.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} h_1 \quad k_1 \\ h_2 \quad k_2 \end{array} & \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array} & \begin{array}{c} h_1 \quad k_1 \\ h_2 \quad k_2 \end{array} \\ \hline (k_1 l_2 - k_2 l_1) & (h_2 l_1 - h_1 l_2) & (h_1 k_2 - h_2 k_1) \\ u & v & w \end{array} \quad 10-3$$

لاحظ أن قيمة أدلة الاتجاه لا تعتمد على أي من المستويين كتب أولا فإن ذلك لا يغير سوى

إشارة أدلة الاتجاه من $[uvw]$ لتصبح $[\bar{u} \bar{v} \bar{w}]$ وهي نفسها أدلة تحقق (تصف) الاتجاه ذاته.

يمكن باستخدام قانون فايس أيضا إيجاد أدلة ميلر لمستوى بمعلومية اتجاهين لمحوري نطاق

يجمعهما ذلك المستوى، كما يتضح من المثال التالي.

مثال 3-5

إذا كان لدينا اتجاهين لمحوري نطاقين لهما أدلة ميلر $[u_1 v_1 w_1]$ و $[u_2 v_2 w_2]$ ، أوجد أدلة

ميلر للمستوى الذي يجمعهما (hkl) .

الحل

نفرض أن أدلة ميلر للمستوى المذكور هي (hkl).

طبقا لقانون فايس يكون

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0$$

$$hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0$$

وبحل المعادلتين نحصل على أدلة ميلر للمستوى المذكور كما يلي:

$$\begin{array}{c|cc} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{array}$$

$$\frac{(v_1 w_2 - v_2 w_1) (w_1 u_2 - w_2 u_1) (u_1 v_2 - u_2 v_1)}{h \quad k \quad l}$$

مثال 3-6

أوجد أدلة ميلر للوجه المشترك مع النطاقين [134,100] و [010,323].

الحل

نعين اتجاه محور النطاق الأول كما يلي:

$$\begin{array}{c|cc} 1 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 1 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 1 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 0 \end{array}$$

$$\frac{[0 \ 4 \ \bar{3}]}{[0 \ 4 \ \bar{3}]}$$

وبالتالي تكون أدلة ميلر لاتجاه محور النطاق الأول هي $[04\bar{3}]$.

بالمثل، نعین اتجاه محور النطاق الثاني كما يأتي:

$$\begin{array}{c|cc} 0 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 3 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 0 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 3 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 0 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 3 \end{array}$$

$$\frac{[3 \ 0 \ \bar{3}]}{[3 \ 0 \ \bar{3}]}$$

وبالتالي يكون اتجاه محور النطاق الثاني هو $[30\bar{3}]$. ثم نعین أدلة ميلر للوجه المشترك مع

النطاقين كما يلي:

$$\begin{array}{c|cc} 0 & 4 & \bar{3} \\ 3 & 0 & \bar{3} \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 0 & 4 \\ 3 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \bar{3} \\ \bar{3} \end{array}$$

$$[\bar{1}2 \bar{9} \bar{1}2]$$

وعلى ذلك تكون أدلة ميلر للوجه المشترك مع النطاقين هي $[\bar{1}2 \bar{9} \bar{1}2]$ وهذه الأدلة تكافئ

[434].

مثال 3-7

إذا علمت أن أدلة الشكل السداسي هي (hkil). أوجد أدلة الوجه المشترك بين النطاقين

$[12\bar{3}3, 20\bar{2}1]$ و $[01\bar{1}0, 32\bar{5}3]$.

الحل

بإهمال المعامل i (مؤقتاً) في السداسي يمكن إيجاد اتجاه محور النطاق الأول كما يلي:

$$\begin{array}{c|cc} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 0 & 1 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 3 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} 3 \\ 1 \end{array}$$

$$[2 \ 5 \ \bar{4}]$$

وبالتالي تكون أدلة اتجاه محور النطاق الأول هي $[25\bar{4}]$.

وبنفس الطريقة يمكن إيجاد اتجاه محور النطاق الثاني كما يلي:

$$\begin{array}{c|cc} 0 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 3 \end{array} \quad \begin{array}{c|cc} 0 & 0 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{array} \quad \begin{array}{c} 0 \\ 3 \end{array}$$

$$[3 \ 0 \ \bar{3}]$$

وبالتالي تكون أدلة اتجاه محور النطاق الثاني هي $[30\bar{3}]$.

ثم نعين الأدلة hkl للوجه المشترك بين الاتجاهين كالآتي:

$$\begin{array}{c|c} 2 & 5 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \bar{4} \\ \searrow \bar{3} \end{array} \begin{array}{c|c} 2 & 5 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \bar{4} \\ \searrow \bar{3} \end{array} \begin{array}{c|c} 2 & 5 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \bar{4} \\ \searrow \bar{3} \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} 3 & 0 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \bar{4} \\ \searrow \bar{3} \end{array} \begin{array}{c|c} 3 & 0 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \bar{4} \\ \searrow \bar{3} \end{array} \begin{array}{c|c} 3 & 0 \end{array} \begin{array}{c} \nearrow \bar{4} \\ \searrow \bar{3} \end{array}$$

$$[\bar{15} \bar{6} \bar{15}]$$

فتكون الأدلة hkl للوجه المشترك في حالة السداسي هي $\bar{15}\bar{6}\bar{15}$ التي هي $52\bar{5}$ أو 525 .

ولإيجاد المعامل i ، الذي أجلاه في بداية الحل، نعلم انه في حالة السداسي يكون $h+k+i=0$

وبالتالي فإن $i = -(h+k) = -(5+2) = -7$ ويكون $i = -7$. وعلى ذلك تكون أدلة ميلر للوجه المشترك بين

النطاقين المذكورين في هذا المثال هي $(52\bar{7})$.

ANGLES BETWEEN ZONES

3-5 الزوايا بين النطاقات

يمكن إيجاد الزاوية θ بين الاتجاهين $[u_1v_1w_1]$ ، $[u_2v_2w_2]$ بواسطة العلاقة الآتية،

$$\cos\theta = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} \quad 11-3$$

وحيث أن أدلة الاتجاه للعمودي على المستوى الذي له الأدلة العددية (hkl) تكون $[hkl]$ ، فإنه يمكن

إيجاد الزاوية بين المستويين $(u_1v_1w_1)$ و $(u_2v_2w_2)$ بالعلاقة السابقة.

مثال 3-8

في وحدة خلية المكعبى البسيط SC، أوجد الزاوية بين العمودين على الوجهين الذين لهما أدلة

ميلر للوجهين هي (100) و (010) .

الحل

باستخدام المعادلة 11-3 نحصل على

$$\cos \theta = \frac{1 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 0}{(1^2 + 0^2 + 0^2)^{\frac{1}{2}} (0^2 + 1^2 + 0^2)^{\frac{1}{2}}} = 0$$

$$\therefore \theta = \cos^{-1} 0 = 90^\circ$$

6-3 التركيب الذري للبلورات ATOMIC STRUCTURE OF CRYSTALS

تتأثر الخصائص الفيزيائية للمواد البلورية بالشكل الهندسي للبلورة وكما تتأثر أيضا بالتركيب الذري لها. يقصد بالتركيب الذري للبلورة شكل ترتيب الذرات فيها بالإضافة إلى عدد الذرات في وحدة الخلية والتي تؤثر بشكل كبير في حجم وكثافة الخلية وبالتالي معظم الخصائص البلورية.

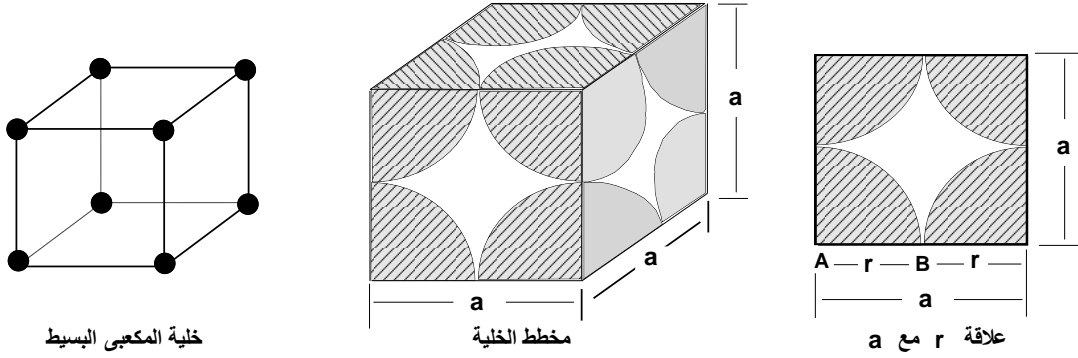
1-6-3 عدد الذرات في وحدة الخلية

لتعيين عدد الذرات في وحدة الخلية يجب معرفة الشكل الهندسي للخلية ونصف القطر الذري لها. يعرف نصف القطر الذري على أنه نصف المسافة بين أقرب ذرتين متجاورتين في بلورة عنصر نقي مع مراعاة أن أقرب ذرتين متجاورتين يجب أن تلامس كل منهما الأخرى، كما سنبين لاحقا. تأتي أهمية دراسة شبكات المكعبى بوجه عام والمتمركز الجسم والأوجه بوجه خاص لأن أغلب عناصر الجدول الدوري تتبلور مكونة شبكة بلورية مكعبة، ولهذا سنولى هذه الفصيلة مزيدا من الاهتمام في هذا الفصل.

أ - المكعبى البسيط SIMPLE CUBIC, SC

في حالة المكعبى البسيط، SC، توجد ذرة عند كل ركن من أركان الخلية الثمانية وتشارك هذه الذرة ثمانية خلايا مجاورة. يكون نصيب كل خلية من هذه الذرة هو $\frac{1}{8}$ ذرة. وحيث أن لكل خلية 8 أركان فإن عدد الذرات في وحدة الخلية في هذه الحالة هو $1 = 8 \times \frac{1}{8}$ أي ذرة واحدة. ويمكن حساب نصف قطر الذرة في المكعبى البسيط، بالرجوع إلى الشكل 3-8 كالاتي. طبقا للتعريف، تكون المسافة AB هي

نصف القطر الذري، ومن الشكل يتضح أن $r = \frac{a}{2}$ ، حيث a هو طول ضلع الخلية المكعبة.



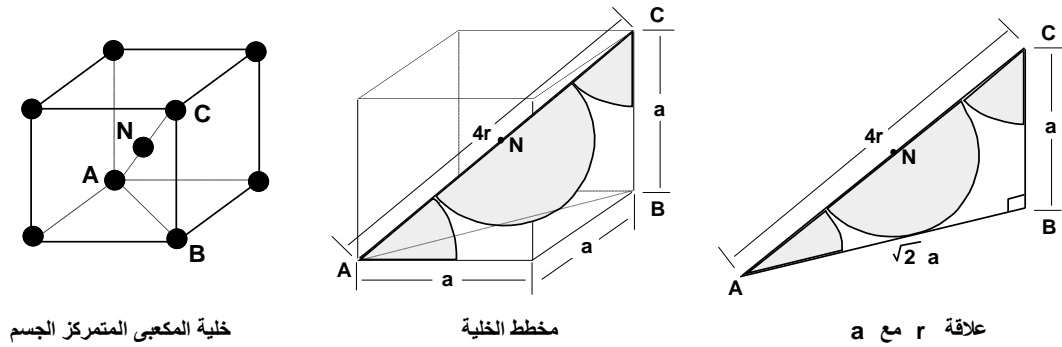
الشكل 3-8 شكل الذرات في خلية المكعبى البسيط

ب- المكعبى المتمركز الجسم BODY CANTERED CUBIC, BCC

في هذه الحالة، بالإضافة إلى الثماني ذرات الموجودة عند الأركان توجد ذرة كاملة عند مركز الخلية وعلى ذلك يكون عدد الذرات في وحدة الخلية هو $2 = 1 + 8 \times \frac{1}{8}$ ، أي ذرتين فقط. ولحساب نصف القطر الذري في هذه الحالة نشير إلى الشكل 3-9. يتضح من الشكل أن الذرتين C و N هما أقرب

الجيران كل منهما للأخر. ومن هندسة الشكل نجد أن $r = \frac{CN}{2}$ وحيث أن

$$AC = \sqrt{AB^2 + BC^2} = \sqrt{(\sqrt{2}a)^2 + a^2} = \sqrt{3}a$$



الشكل 3-9 شكل الذرات في خلية المكعبى المتمركز الجسم

ويكون نصف القطر الذري هو

$$r = \frac{CN}{2} = \frac{AC}{4} = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

أو

ج- المكعبى المتمركز الأوجه FACE CENTERED CUBIC, FCC

في المكعبى المتمركز الأوجه توجد ذرة واحدة في مركز كل وجه وتكون هذه الذرة مشاركة بين خليتين متجاورتين، هذا بالإضافة إلى الثماني ذرات الموجودة عند الأركان. مما سبق يتضح أن عدد الذرات في وحدة الخلية في هذه الحالة هو $4 = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$ ، أي أربع ذرات.

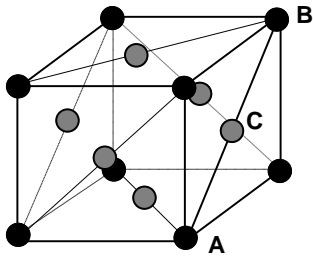
من الشكل 10-3 يمكن تعيين العلاقة بين نصف القطر الذرى وأبعاد الخلية كما يلي: يتضح

أن الذرتين A و C هما أقرب الجيران كل منهما للآخر وبالتالي يكون نصف القطر الذرى هو

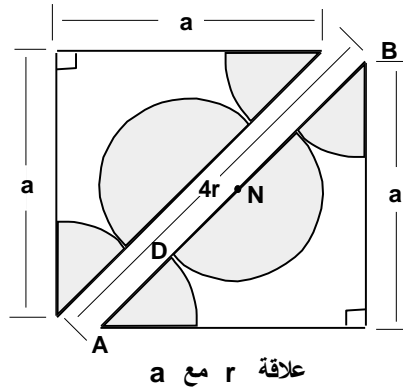
$$r = AD = \frac{AC}{2} = \frac{AB}{4}$$

$$\therefore AB = \sqrt{2} a$$

$$\therefore r = \frac{\sqrt{2} a}{4} \quad \& \quad a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$



خلية المكعبى المتمركز الأوجه



علاقة r مع a

الشكل 10-3 شكل الذرات في المكعبى المتمركز الأوجه

من الشكل 10-3 يتضح أن القطر AB يساوى أربعة أمثال نصف القطر الذرى. من الدراسة

السابقة (في الباب السابق)، نلاحظ أن الخلايا الأولية لشبكات المكعبى المتمركزة الأوجه والمتمركزة الجسم ليس لها تماثل (تناظر) المكعب أو أن تماثلها أقل من تماثل المكعب. وطالما أن تماثل المكعب هو نفس تماثل الشبكة المكعبة سواء كانت متمركزة الأوجه أو الجسم فإنه عادة يتم التعامل مع خلايا الوحدة غير الأولية لأنها مكعبة الشكل. في الجدول 1-3 نوجز بعض الخصائص المهمة للشبكة المكعبة.

الجدول 1-3 بعض خصائص الشبكة 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	$\frac{\sqrt{3}}{2} a = 0.86a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0.7a$

مثال 3-9

إذا كان الوزن الجزيئ للحديد هو ($W = 55.85$) وكثافته هي 7.86 جم/سم³ أوجد طول ضلع

الخلية إذا كان الحديد يتواجد في صورة مكعبى متمركز الجسم. (عدد أفوجادرو

$$N = 6.02 \times 10^{23} \text{ /gm/mole}.$$

الحل

يكون عدد ذرات الحديد لوحدة الخلية هو $n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$. ومن العلاقة $a^3 \rho = \frac{WA}{N}$

حيث ρ هو الكثافة و W هو الوزن الجزيئ و n هو عدد الذرات لوحدة الخلية و a هو طول ضلع الخلية

نحصل على،

$$a^3 \times 7.86 = \frac{2 \times 55.85 W}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$a = 2.87 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2.87 \text{ \AA}$$

مثال 3-10

أحسب طول ضلع خلية الوحدة لكل من :

- (أ) شبكة الفضة المتمركز الأوجه إذا كان نصف قطر ذرة الفضة هو 1.441 أنجستروم.
- (ب) شبكة النحاس المتمركز الأوجه إذا كان نصف قطر ذرة النحاس هو 1.276 أنجستروم.

الحل

(أ) في حالة الفضة يكون

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 1.441}{\sqrt{2}} = 3.078 \text{ Å}$$

(ب) في حالة النحاس يكون

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 1.276}{\sqrt{2}} = 3.08 \text{ Å}$$

2-6-3 الكثافة الذرية لمستويات البلورة ATOMIC DENSITY OF CRYSTAL PLANES

لدراسة الخصائص الميكانيكية (وخاصة السلوك اللدن) لبلورات المعادن، يجب معرفة كثافة الذرات الواقعة على المستويات البلورية المختلفة وذلك لتحديد إمكانية انزلاق المستويات على بعضها بعض من عدمه. تعرف الكثافة الذرية للمستوى البلوري بأنها عدد الذرات لوحدة المساحات في مستوى بلوري معين. يمكن توضيح كيفية حساب الكثافة الذرية للمستوى بواسطة الأمثلة الآتية:

مثال 11-3

في بلورة الرصاص، أحسب الكثافة الذرية للمستويات: أ- (100)، ب- (111) و ج- (110)، إذا علمت أن الرصاص يتبلور على شكل مكعبي متمركز الأوجه وله $a = 4.93 \text{ Å}$.

الحل

(أ) في المستوى (100) يكون توزيع الذرات كما هو مبين بالشكل 11-3 (أ). يحتوى هذا المستوى على ذرتين اثنتين $\left(2 = 1 + 4 \times \frac{1}{4}\right)$ وبالتالي تكون الكثافة الذرية لهذا المستوى $\rho_{(100)}$ ، بأنها تساوى عدد

الذرات مقسوم على المساحة، أي

$$\rho_{(100)} = \frac{2 \text{ atoms}}{(a \text{ mm})^2} = \frac{2 \text{ atoms}}{(4.93 \times 10^{-7})^2 \text{ mm}^2} = 8.23 \times 10^{12} \text{ atoms/mm}^2$$

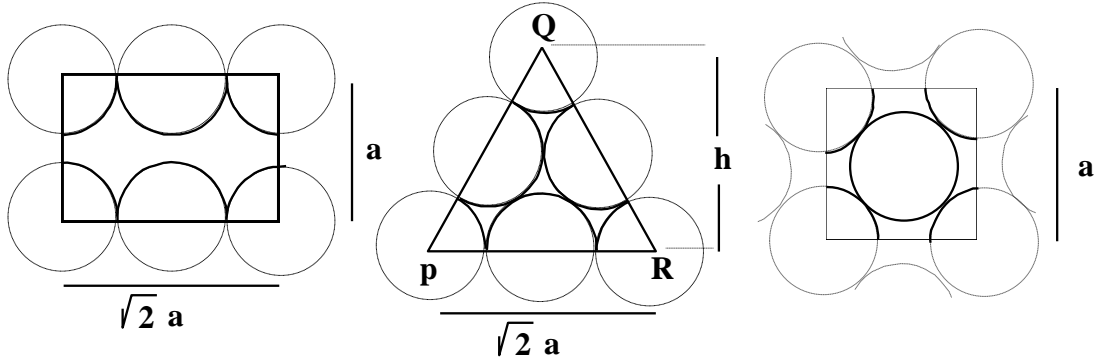
(ب) في المستوى (111) يكون توزيع الذرات كما هو مبين بالشكل 11-3 (ب). يحتوى هذا المستوى على

ذرتين اثنتين $\left(2 = 3 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{2}\right)$ لكل مثلث PRQ، ارتفاعه $h = \sqrt{2} a \cos 30^\circ$ وطول قاعدته تساوى

$\sqrt{2} a$ وبالتالي تكون مساحته تساوى $\frac{1}{2} \times \sqrt{2} a \times \sqrt{2} a \times \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$ وتكون الكثافة الذرية لهذا

المستوى تساوى

$$\rho_{(111)} = \frac{4 \text{ atoms}}{\sqrt{3} a^2} = \frac{4 \text{ atoms}}{\sqrt{3} (4.93 \times 10^{-7})^2 \text{ mm}^2} = 9.5 \times 10^{12} \text{ atoms/mm}^2$$



ج- المستوى (110)

ب- المستوى (111)

أ- المستوى (100)

الشكل 11-3 توزيع الذرات في المستويات المطلوبة.

(ج) في المستوى (110) يكون توزيع الذرات كما هو مبين بالشكل 11-3 (ج). يحتوى هذا المستوى على

ذرتين اثنتين $\left(2 = 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}\right)$ لكل وجه من أوجه خلية الوحدة وبالتالي تكون الكثافة الذرية لهذا

المستوى هي

$$\rho_{(110)} = \frac{2 \text{ atoms}}{\sqrt{2} a^2 \text{ mm}^2} = \frac{2 \text{ atoms}}{\sqrt{2} (4.93 \times 10^{-7})^2 \text{ mm}^2} = 5.82 \times 10^{12} \text{ atoms/mm}^2$$

3-6-3 عدد التناسق للذرة ATOMIC COORDINATION NUMBER

يمثل عدد التناسق لعقدة في الشبكة (الذرة) مدى قدرة تراص الذرات في الشبكة البلورية ويعرف

بأنه عدد أقرب العقد في الشبكة بالنسبة لعقدة معينة، أي أنه عدد أقرب العقد المجاورة لتلك العقدة. وحيث أن العقد في الشبكة البرافية متماثلة من ناحية التوزيع الفضائي مع ما يحيط بكل عقدة من بقية العقد فإن عدد التناسق يكون هو نفسه لكل عقد شبكة معينة أو يكون خاصية من خصائص تلك الشبكة. في المكعبى البسيط نجد أن عدد التناسق هو ستة، كما يتبين في الشكل 3-12. كذلك، يكون عدد التناسق في المكعبى المتمركز الجسم هو 8 ، بينما يكون 12 في المكعبى المتمركز الأوجه.

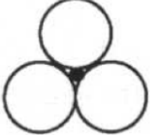

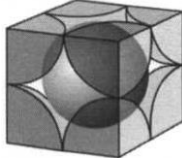
نعلم أن المركبات الأيونية تتركب من ايونات مختلفة حيث يرتبط كل كاتيون مع أنيون وهكذا. يتكرر هذا الشكل من الارتباط وتتكون بلورات هذه المواد. لذلك فإن للمركبات الأيونية عدنان للتناسق، يكون العدد الأول عدد التناسق للكاتيونات ويكون الثاني عدد التناسق للأنيونات. وبشكل عام، يزداد عدد التناسق في المركبات الأيونية مع زيادة النسبة بين نصف قطر الكاتيون ونصف قطر الأنيون $(\frac{r_{cation}}{r_{anion}})$ ، بمعنى كم من الأنيونات يمكنك ترتيبها حول الكاتيون. يبين الشكل 3-12 المفهوم السابق وبعض أمثلة التركيب.

3-6-4 العوامل التي تؤثر على تركيب

ثلاثة عوامل تكون حرجة في تقرير التركيب البنائي لبعض المواد الصلبة مثل المركبات

السيراميكية: الأستكيومترية (قياس الاتحاد العنصرى أو الصيغة الكيميائية، stoichiometry) البلورية، نسبة

نصف القطر، والنزعة للتساهمية وللتناسق الرباعي-السطوح.

عدد التناسق	ترتيب الايونات حول الايون المركز	مدى نسبة r_c/r_a	التركيب البنائي
3	أركان مثلث	≥ 0.115	
4	أركان رباعي-سطوح	≥ 0.225	
6	أركان ثمانى-سطوح	≥ 0.414	
8	أركان مكعب	≥ 0.732	
12	أركان مكعبى-ثمانى-سطوح	≈ 1.00	

الشكل 3-12 نسب نصف القطر الحرج لأعداد التناسق المختلفة. إن التركيب الأكثر استقرار يكون فى العادة هو التركيب الذى له أقصى عدد تناسق مسموح بواسطة نسبة نصف القطر.

الأستكيومترية البلورية

إن أي بلورة يجب أن تكون متعادلة بشكل كهربائي؛ بمعنى أن: مجموع الشحنات الموجبة يجب

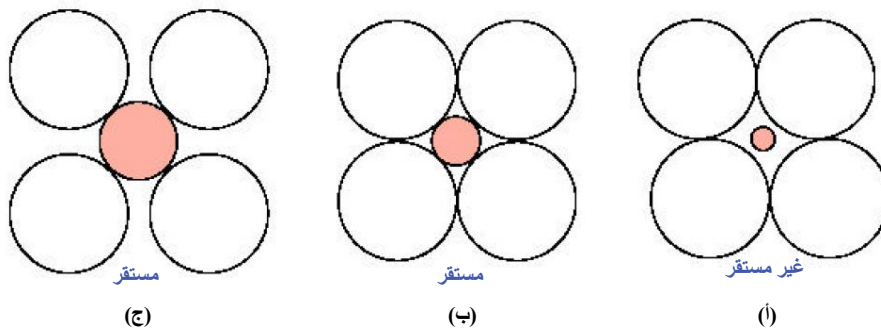
أن يوازن بعدد مساوي من الشحنات السالبة، وهى حقيقة تنعكس في صيغتها الكيميائية (الأستكيومترية).

على سبيل المثال، في الألومينا، كل اثنين من الكاتيونات Al^{3+} يجب أن توازن بثلاثة أنيونات O^{2-} ، لذلك

تكون الصيغة الكيميائية هي Al_2O_3 . يضع هذا المتطلب قيود صارمة على نوع تركيب الأيونات الممكن افتراضه. على سبيل المثال، لا يمكن أن يتبلور المركب AX_2 في تركيب الملح الصخري لأن استكيومترية الأخير هي AX ، والعكس بالعكس.

نسبة نصف القطر

للتحقيق حالة أقل طاقة، فإن الكاتيونات والأنيونات سوف تميل إلى جعل التجاذب قيمة عظمى وجعل التنافر قيمة صغرى. تكون التجاذبات قيمة عظمى عندما يحيط كل كاتيون بأكثر عدد ممكن من الأنيونات، مع شرط عدم التلامس بين الكاتيونات والأنيونات. للتوضيح، أعتبر الأربعة أنيونات التي تحيط الكاتيونات مع زيادة أنصاف أقطار كما يبين الشكل 3-13. يكون الترتيب الذري في الشكل 3-13 غير مستقرًا بسبب تنافر الأنيون-أنيون الواضح. لكن يكون الترتيب في الشكل 3-13 ج بواسطة التجاذب المتبادل بين الكاتيونات والأنيونات. عندما تماس الأنيونات بالكاد (الشكل 3-13 ب)، فإن الترتيب يسمى بالمستقر بشكل-حرج ويستعمل لحساب أنصاف الأقطار الحرجة والتي عندها يصبح التركيب غير-مستقر فيما يتعلق بالآخر.



الشكل 3-13 معيار الاستقرار المستخدمة لتعيين نسب نصف-القطر الحرج.

بما أن الكاتيونات تكون عادة أصغر من الأنيونات، فإن التركيب البلوري يتحدد في العادة بأقصى عدد للأنيونات يمكن تعبئته حول الكاتيونات، الذي، في حالة حجم معطى للأنيون، سوف يزداد مع زيادة حجم زيادات الكاتيون.

هندسياً، هذا يمكن التعبير عن هذا بدلالة نسبة نصف القطر r_c/r_a ، حيث r_c و r_a هي أنصاف الكاتيون والأنيون على الترتيب. يبين الشكل 3-12 نسب نصف القطر الحرج لأعداد التناسق المختلفة. حتى الكاتيون لأصغر يمكن أن يحاط باثنين من الأنيونات الأمر الذي يؤدي إلى ترتيب خطي (غير مبين بالشكل). مع زيادة حجم الكاتيون، بمعنى: مع زيادة r_c/r_a ، فإن عدد الانيونات الذي يمكن أن تسكن حول كاتيون معطى يزيد إلى 3 ويصبح الترتيب مثلثي مستقر (الشكل 3-12). عند $r_c/r_a > 0.225$ ، يصبح الترتيب رباعي-سطوح مستقراً، وهلم جرا.

النزعة للتساهمية وللتناسق الرباعي-السطوح

في العديد من المركبات، يلاحظ تناسق رباعي-السطوح على الرغم من حقيقة أن نسبة نصف القطر تتوقع غير ذلك. على سبيل المثال، ما يزال الكثير المركبات التي لها نسب نصف القطر أكبر من 0.414 تبلور في تراتيب رباعية-السطوح مثل خليط الزنك، الفورتريت. تظهر هذه الحالة بشكل نموذجي عندما يتحسن الطابع التساهمي للرابطة، مثل عندما:

- ترتبط كاتيونات ذات قدرة استقطاب عالية ((على سبيل المثال، Cu^{2+} ، Al^{3+} ، Zn^{2+} ، Hg^{2+}) مع أيونات تكون قابلة للاستقطاب بسهولة (I^- ، S^{2-} ، Se^{2-}). كما تمت مناقشته في الباب 4 بتفصيل أكبر، هذا الاتحاد يميل إلى زيادة الطابع للرابطة ويفضل التناسق الرباعي-السطوح.
- تميل الذرات التي تفضل التهجين sp^3 ، مثل Si، C، و Ge إلى استقرار التناسق الرباعي-السطوح لأسباب ظاهرة.

مثال 3-12

بناءً على نصف القطر الأيوني المسجل في الجدول التالي، ما التركيب البلوري الذي تتوقعه

لأكسيد الحديد، FeO ؟

موقع الفريد في الفيزياء

الباب الثالث - الخصائص البلورية

نصف القطر الأيوني للأنيونات $a_{anion}(nm)$	نصف القطر الأيوني للكاتيونات $r_{cation}(nm)$
0.140	O^{2-}
0.181	Cl^{-}
0.133	F^{-}
--	---
	0.100
	Ca^{2+}

الحل

بالتعويض عن أنصاف الأقطار وتعيين النسبة نجد

$$\frac{r_{cation}}{r_{anion}} = \frac{r_{Fe}}{r_O} = \frac{0.077}{0.140} = 0.55.$$

بناءً على النسب المعطاة في الشكل 3-12 يكون العدد التناسقي 6 ويكون التركيب البلوري

مماثل لتركيب بلورة كلوريد الصوديوم، أي مكعبي متمركز الوجه.

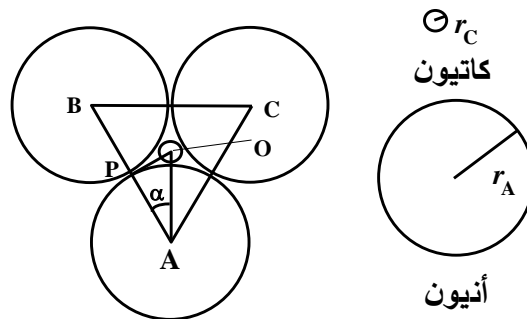
مثال 3-13

اثبت أن أقل نسبة بين نصف قطر الكاتيون ونصف قطر الأنيون للعدد التناسقي 3 هي

0.155.

الحل

بفرض أن نصف قطر الكاتيون هو r_C ونصف قطر الأنيون هو r_A كما يبين الشكل 3-13



الشكل 3-14

$$\therefore \overline{AP} = r_A \text{ \& } \overline{AO} = r_A + r_C$$

$$\therefore \frac{\overline{AP}}{AO} = \frac{r_A}{r_A + r_C} = \cos \alpha = \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\therefore \frac{r_C}{r_A} = \frac{1 - \frac{\sqrt{3}}{2}}{\frac{\sqrt{3}}{2}} = 0.155$$

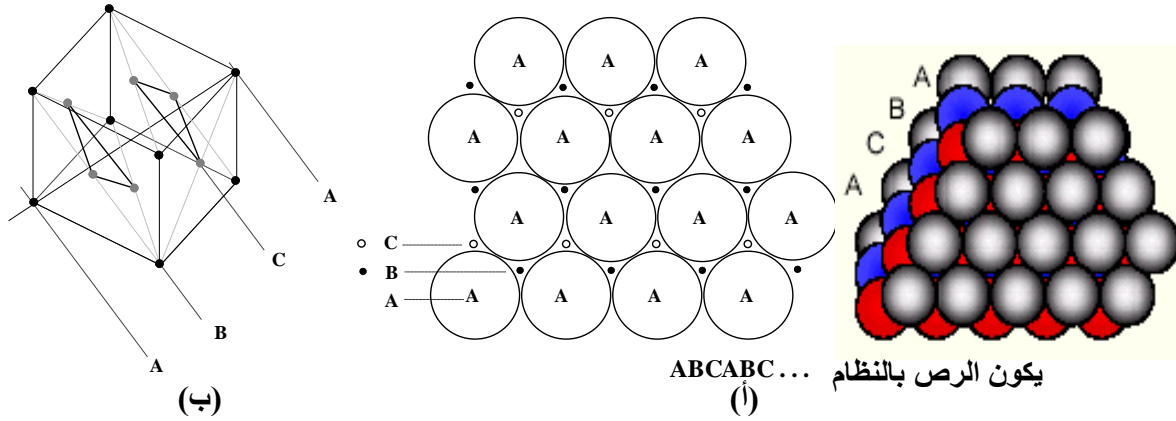
7-3 العبة المتراسة المكعبة والسداسية CUBIC AND HEXAGONAL CLOSE-PACKED

لدراسة التركيب البلوري للمواد يتم استبدال الذرات أو المجموعات الذرية بنقط فراغية أو عقد ليتكون هيكل نظري يعتبر بمثابة الشبكة البرافية. الفرق بين هذه الشبكة النظرية والتركيب البلوري الحقيقي هو أن الذرات لا تمثل نقط منفصلة ولكنها تكون مرتبة بالشكل الذي يملأ فراغ البلورة كما إنها تكون قريبة بعضها من بعض بحيث تبدو كأنها متلامسة. سندرس الآن نموذجاً نظرياً للتركيب البلوري وسنفترض أن الذرات كرات مصمتة غير قابلة للانضغاط.

عند تعبئة كرات متشابهة (لها نصف القطر r) في وعاء كبير، فإن مراكز هذه الكرات تكون بمثابة نقط فراغية وتكون شبكة، ولكي يكون الرص جيداً يجب أن يكون الفراغ المتروك (الحجم الخالي) بين الكرات أقل ما يمكن، نرتب في البداية مجموعة من الكرات لتكون طبقة متراسة نسميها الطبقة A، كما بالشكل 3-15 (أ)، بحيث تتماس كل كرة مع ستة كرات مجاورة. نقوم بتعبئة طبقة ثانية من الكرات (B) فوق الطبقة الأولى. لاحظ أن كل كرة من الطبقة B ستقع في الفجوات بين الكرات A وتتماس مع ثلاث كرات من الطبقة A. عند وضع الطبقة الثالثة على الطبقة الثانية هناك احتمالان لترتيب الطبقة الثالثة:

الأول : أن تشغل كرات الطبقة C (التي تقع فوق كرات الطبقة B) موقعا يقع مباشرة فوق الفجوات (بين كرات الطبقة A). تقع كرات الطبقة الرابعة تماماً فوق كرات الطبقة A، وهكذا نحصل على توزيع للكرات على الصورة (ABCABC...) الذي يكون وحدة خلية مكعبة متمركزة الأوجه. تشغل طبقات

الكرات المستويات العمودية على القطر الجسمي للمكعب (الاتجاه (111))، كما هو مبين بالشكل 3-15 (ب). تسمى هذه الخلية المكعبة بالعبوة المكعبة المتلاصقة الرص.



الشكل 3-15

تعرف كثافة الرص (Packing Density, PD) بأنها النسبة بين الحجم المشغول بالذرات إلى

حجم الخلية. في المكعبى المتمركز الأوجه تحتوى الخلية على أربع ذرات $(4 = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2})$ ويكون

نصف القطر الذرى هو $\frac{\sqrt{2}}{4}a$ ، وحيث أن حجم الذرة هو $\frac{4}{3}\pi r^3$ فإن الحجم الفعلي للذرات الأربعة يكون

$4 \times \frac{4}{3}\pi (\frac{\sqrt{2}}{4}a)^3 = 0.74 a^3$. بناء على ما سبق، نجد أن كثافة الرص في المكعبى المتمركز الأوجه هي،

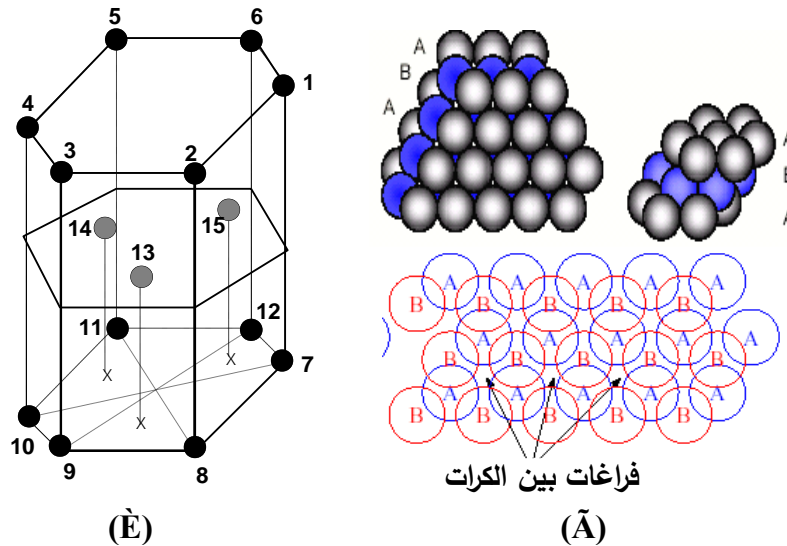
$$PD = \frac{0.74a^3}{a^3} = 0.74 \quad \text{or} \quad 74\%$$

الثاني: أن تشغل كرات الطبقة الثالثة (C) مكانا يقع تماما فوق كرات الطبقة A، ولذلك تسمى

الطبقة الثالثة A أيضا. نلاحظ في هذه الحالة وجود فراغات بين الكرات، كما يتبين من الشكل 3-16

(أ). بهذا الأسلوب نحصل على توزيع للكرات على الصورة (ABABAB...) وهذا النوع من الرص يكون

وحدة خلية سداسية الشكل، كما هو مبين بالشكل 3-16 (ب).



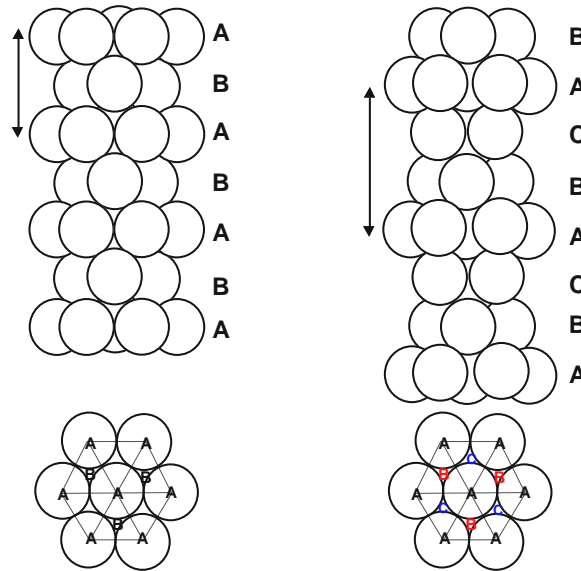
الشكل 3-16

تسمى هذه الخلية المتكونة بهذه الصورة بالعبوة السداسية المتلاصقة الرص. تحتوى هذه العبوة

على أربع ذرات $(4 = 12 \times \frac{1}{12} + 3 \times 1)$ وتكون كثافة الرص لهذه الخلية هي نفسها كما في الحالة الأولى

وتساوى 74 % تقريبا. يبين الشكل 3-17 مقارنة بين تركيب المكعب المتلاصق الرص والسداسي

المتلاصق الرص.



الشكل 3-17 مقارنة بين تركيب المكعب المتلاصق الرص والسداسي المتلاصق الرص.

ولاستنتاج الخلية الأولية في السداسي نتبع الأسلوب التالي: من نموذج رص الكرات نجد العلاقة

بين ارتفاع الخلية السداسية، c ، (المسافة بين أقرب طبقتين متشابهتين) وطول ضلع القاعدة، a ، تكون

على النحو،

$$c = \left(\frac{8}{3}\right)^{\frac{1}{2}} a = 1.633a \quad 12-3$$

نلاحظ أن الخلية السداسية تمثل ثلاث خلايا وحدة غير أولية كل منهم عبارة عن الجزء المظلل بالشكل 18-3 (أ). تكون خلية الوحدة التي تم اختيارها متشابهة مع الشبكة السداسية، من ناحية التناظر. بالرجوع إلى الشكل، نجد أن شبكة التركيب السداسية لا تمثل شبكة برفية لسبيين: أولهما، لأنها تختلف عن بعضها من ناحية التوزيع الفضائي لما يحيط بكل عقدة من بقية العقد. والسبب الثاني، لأنه لا يمكن ضبط المتجه الانتقالي الأصلي (الذي يمثل شبكة السداسي) بالشكل $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ الذي يمكنه أن يعين كل عقد الشبكة. ولكن يمكن أن نعبر عن شبكة السداسي كشبكة برفية باختيار قاعدة (أساس) جديدة بحيث تتكون كل قاعدة من عقدتين. لتحقيق ذلك، نأخذ المتجهات \vec{a} و \vec{b} و \vec{c} كمتجهات أساسية بحيث تكون الزاوية بين \vec{a} و \vec{b} تساوي 120° وأطوالها هي a و b و c على وجه الترتيب، بحيث $a = b \neq c$ والمتجه \vec{c} عمودي على المتجهين الآخرين، كما هو موضح بالشكل 18-3 (ب). وبناء على الافتراض السابق فإن القاعدة تتكون من العقدتين (000) و $\left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}\right)$. نجد الشبكة المتكونة بواسطة هذه القواعد العقدية تكون شبكة سداسي برفية وهي عبارة عن شبكة خليتها الأولية سداسي بسيط، كما هو موضح بالشكل 18-3 (ب).

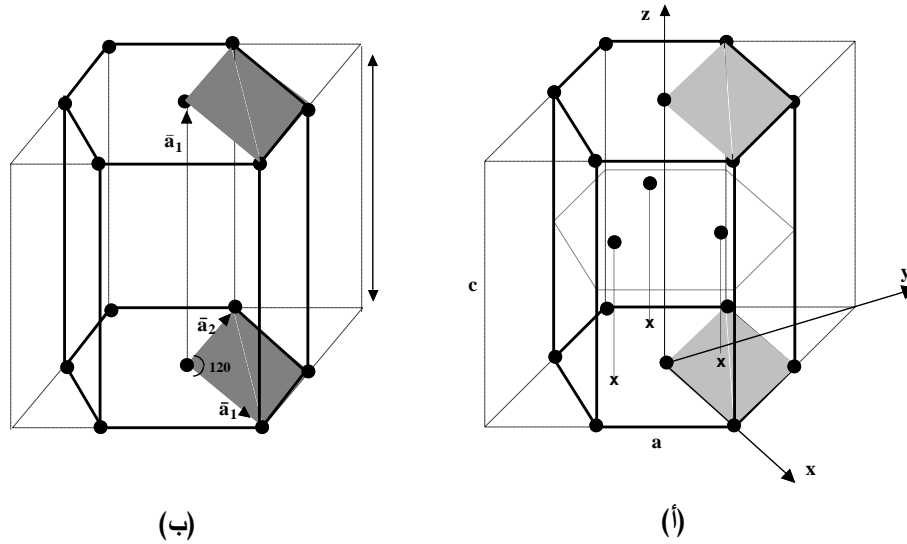
يمكن تحليل المتجهات الأساسية \vec{a} و \vec{b} و \vec{c} بدلالة الإحداثيات الكارتيزية الموضحة بالشكل

17-3 (أ). ويمكن الحصول على متجهات الأساس الجديدة التي تصف الخلية الأولية كالاتي،

$$\vec{a}_1 = a\vec{i}, \quad \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\vec{j} - \frac{a}{2}\vec{i}, \quad \vec{a}_3 = c\vec{k} \quad 13-3$$

ومن المعادلة 13-3 فإن حجم الخلية الأولية يساوي

$$v = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \sqrt{2} a^3 \quad 14-3$$



الشكل 3-18

أن الأسلوبين الذين أتبعنا في الرص في هذه الدراسة ليس الأسلوبين الوحيدين للتعبئة، بل توجد أساليب أخرى ينتج عن احدهم شبكة مكعبة بسيطة ذات كثافة تعبئة (كثافة رص) تساوي 0.52 أو شبكة مكعبة متمركزة الجسم ذات كثافة تعبئة 0.68 وهذا يفسر كثافة الرص للمكعب المتمركز الأوجه الكبيرة (0.74).

مثال 3-14

أحسب كثافة الرص في حالة المكعب البسيط.

الحل

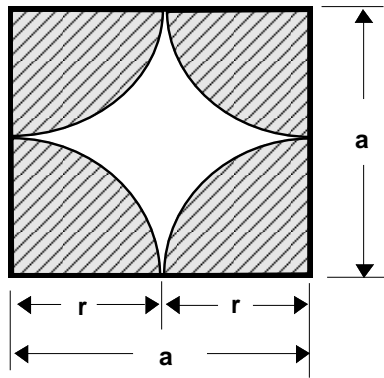
بما أن عدد الذرات لوحدة الخلية في المكعب البسيط يساوي ذرة واحدة وحجم الذرة هو $\frac{4}{3}\pi r^3$ ،

حيث r هو نصف القطر الذري ويساوي $\frac{a}{2}$ ، كما هو مبين بالشكل 3-19. فإن حجم الذرة يكون،

$$v = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 = \frac{\pi a^3}{6}$$

وحيث أن حجم وحدة الخلية المكعبة هو $V = a^3$ فإن كثافة الرص، PD، تكون

$$PD = \frac{v}{V} = \frac{\pi a^3}{6a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52 = 52\%$$

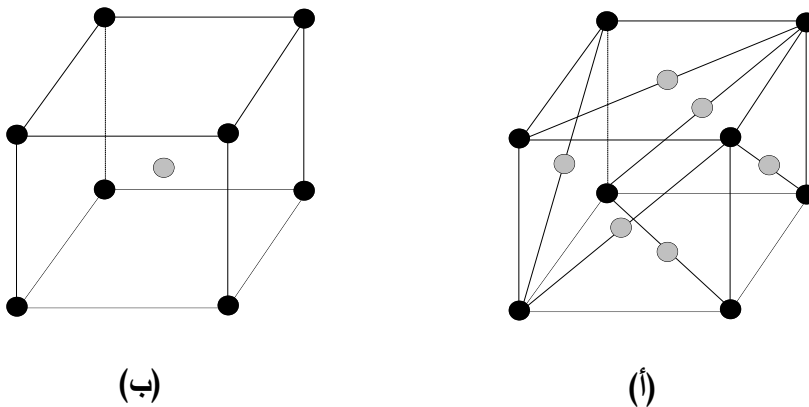


الشكل 3-19

3-8 خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم

CHARACTERISTIC OF FCC AND BCC STRUCTURE

تتبلور معظم العناصر الكيميائية على هيئة شبكات غير معقدة فيوجد حوالي 20 عنصرا على شكل المكعبى المتمركز الأوجه (fcc). تحتوى وحدة الخلية في المكعبى المتمركز الأوجه على 4 ذرات: ذرة واحدة مشاركة في الرؤوس الستة و 3 ذرات مشاركة في الأوجه الستة، كما هو مبين بالشكل 3-20 (أ).



(ب)

(أ)

الشكل 3-20 شكل البناء :- (أ) FCC، (ب) BCC.

كما يتبلور حوالي 14 عنصر على شكل شبكة مكعبى متمركز الجسم (bcc). تحتوى وحدة الخلية على ذرتين اثنتين: ذرة تشارك الرؤوس الستة وذرة في مركز المكعب، كما هو مبين في الشكل 3-20 (ب). الجدول 3-2 يبين طول ضلع الخلية المكعبة لبعض هذه العناصر.

الجدول 3-2 طول ضلع الخلية المكعبة (بالانجستروم) لبعض العناصر

عناصر تتبلور على شكل BCC				عناصر تتبلور على شكل FCC			
a	العنصر	a	العنصر	a	العنصر	a	العنصر
3.31	Ta	2.88	Cr	5.30	Ag	5.26	Ar
3.02	V	3.15	Mo	3.52	Ni	4.05	Al
3.16	W	2.87	Fe	4.95	Pb	5.58	Ca
5.02	Ba	3.30	Nb	3.92	Pt	3.61	Cu

3-9 التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة

يتبلور حوالي 28 من العناصر على شكل بناء العنبر السداسية المتراسة، hcp. يبين الجدول

3-3 خصائص بعض هذه العناصر.

الجدول 3-3 أبعاد الخلية (بالانجستروم) ذات البناء hcp لبعض العناصر.

العنصر	a	c	العنصر	a	c
Be	2.29	3.58	La	3.75	6.07
Cd	2.98	5.62	Mg	3.21	5.21
a-Co	2.51	4.07	Sc	3.31	5.27
Er	3.56	5.59	Tb	3.60	5.69
Gd	3.64	5.78	Y	3.65	5.73
He	3.57	5.83	Zn	2.66	4.95
Mo	3.58	5.62	Zr	2.23	5.15

(أ) تركيب بلورة كلوريد الصوديوم NaCl

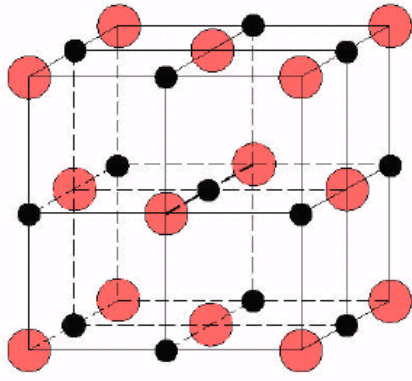
يتبلور كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) على شكل شبكة مكعبية وفيها تتبادل أيونات الصوديوم

والكلور الأماكن على امتداد الاتجاهات الأساسية، كما هو مبين بالشكل 3-21(أ). يبين الشكل 3-

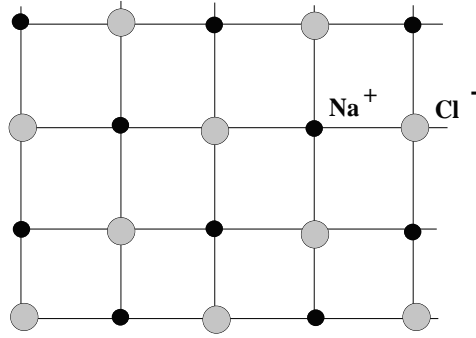
20(ب) خلية الوحدة في الأبعاد الثلاثة. نلاحظ أن الخلية تكون من النوع المتمركز الأوجه وتكون مواضع

أيونات الصوديوم الأربعة هي 000 و $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ، بينما تتواجد أيونات الكلور الأربعة في

المواضع $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ و $00\frac{1}{2}$ و $\frac{1}{2}00$ و $0\frac{1}{2}0$ (تشير الأعداد إلى الإحداثيات بدلالة كسور ضلع المكعب).



ب- بلوريتين متمركزتين الأوجه متداخلتين



أ- البلورة مرسومة في بعدين

الشكل 3-21 تركيب بلورة كلوريد الصوديوم.

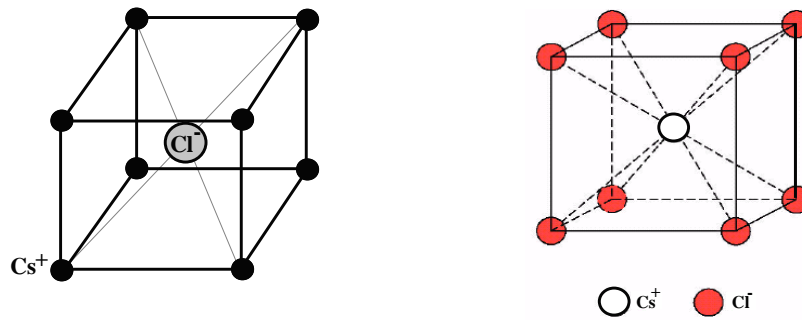
يمكن القول بأن بلورة كلوريد الصوديوم هي شبكة غير برفية تتكون من شبكتين جزئيتين متداخلتين من النوع *fcc*. تتكون الشبكة الأولى من أيونات الصوديوم وتتكون الشبكة الأخرى من أيونات الكلور وتزاح احد الشبكتين عن الأخرى بمقدار $\frac{a}{2}$. ينطبق نفس التركيب السابق على العديد من البلورات الأيونية. يبين الجدول 3-4 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد الصوديوم.

الجدول 3-4 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد الصوديوم (بالانجستروم).

المركب	a	المركب	a
AgCl	5.55	LiF	4.02
MgS	5.20	NaCl	5.64
CaSe	5.91	KF	6.35
BaS	6.39	RbF	5.64
MgO	4.21	NaF	4.62

(ب) تركيب بلورة كلوريد السيزيوم CsCl

يتبلور كلوريد السيزيوم على شكل مكعبي وفيها تتبادل أيونات الكلور مواضعها على خطوط مستقيمة على امتداد أقطار المكعب الأربعة، كما هو مبين بالشكل 3-22(أ). هكذا تكون وحدة الخلية على هيئة مكعبي متمركز الجسم، كما هو مبين بالشكل 3-22(ب).



ب- خلية الوحدة

أ- بلورة كلوريد السيزيوم

الشكل 3-22 بلورة كلوريد السيزيوم.

توجد في كل وحدة خلية أيون سيزيوم واحدة موضوعة عند النقطة 000 وإيون كلور عند

$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. ولهذا فإن بلورة كلوريد السيزيوم هي بلورة غير برفافية تتكون من بلورتين مكعب بسيط تبعد كل

منهما عن الأخرى بمسافة تساوي نصف قطر المكعب. يبين الجدول 3-5 أبعاد بلورة بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد السيزيوم.

الجدول 3-5 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد السيزيوم (بالانجستروم).

المركب	a	المركب	a
CsCl	4.12	TlCl	3.83
CsBr	4.29	TlBr	3.97
CsI	4.57	TlI	4.20

(ج) تركيب بلورة الماس DIAMOND CRYSTAL STRUCTURE

الماس هو كربون متبلور بسبب الضغط ودرجة الحرارة المرتفعين لفترات زمنية كبيرة. تكون

شبكة الماس على هيئة معكبي وهي شبكة ليست برفافية، كما يبين الشكل 3-23(أ). تحتوي الخلية

الأولية على 8 ذرات، كما هو مبين في الشكل 3-23 (ب)، وفيها يتكون الأساس من ذرتين من الكربون

مصاحبتين لكل عقدة (نقطة) عند الإحداثيات : 000 و $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. ويمكن تصور شبكة الماس المكعبة

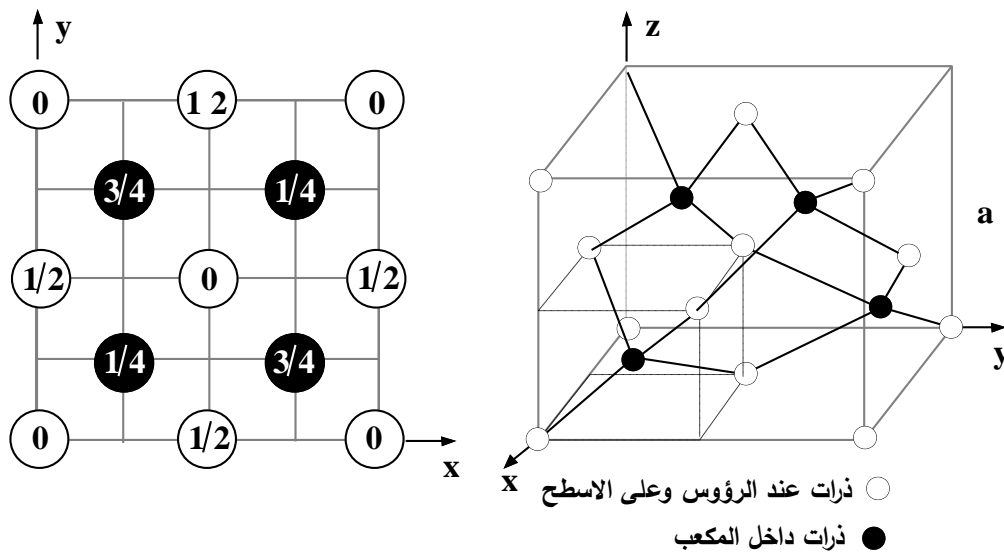
على أنها تتكون من شبكيتين (fcc) متماثلتين ومتداخلتين. تتكون الشبكة الأولى من الذرات المظلمة في

الشكل (ب) وتتكون الشبكة الثانية من الذرات غير المظلمة. تكون هاتين الشبكيتين مزاحتان عن

بعضهما باتجاه ربع القطر الجسمي للشبكة المكعبة بمقدار ربع قطر المكعب. تكون كل ذرة محاطة

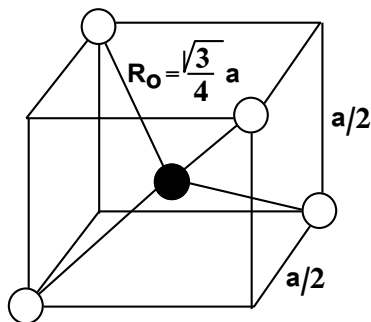
بأربع ذرات في الجوار على مسافات متساوية وواقعة على رؤوس شكل رباعي السطوح منتظم، كما يبين الشكل 3-23 (ج). وحيث أن التوزيع الفضائي للذرات التي تحيط ذرة معينة يختلف من ذرة إلى أخرى لذلك نقول أن الشبكة ليست بمرافية، كما ذكرنا من قبل.

بالرغم أن عدد التناسق لذرة الكربون هو 4، كما يتضح من التركيب البلوري للماس، إلا أن الخلية الأولية للماس لا تنتمي إلى مجموعات التعبئة (الرص) المتراصة لأن كثافة الرص لها تساوى 0.34 فقط وهذه قيمة منخفضة. ورغم ذلك تظهر بلورة الماس خصائص ميكانيكية جيدة حيث تظهر مقاومة عالية للخدش ويرجع ذلك إلى دقة انتظام البلورة من ناحية وإلى قوة الروابط التساهمية بين ذرات الكربون من ناحية أخرى.



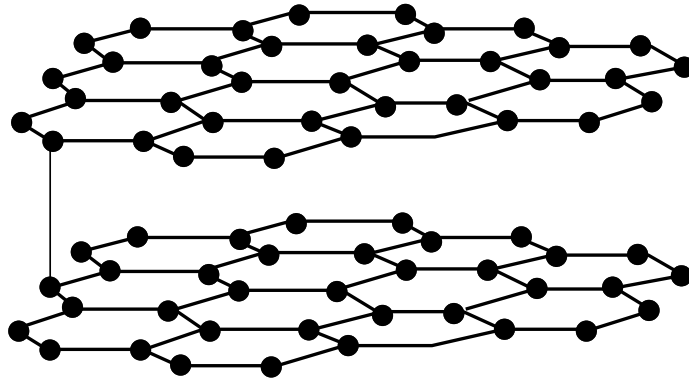
ب إحداثيات مساقط الذرات على المستوى الأفقى

أ - تركيب بلورة الماس



ج - توضيح العدد التناسقى

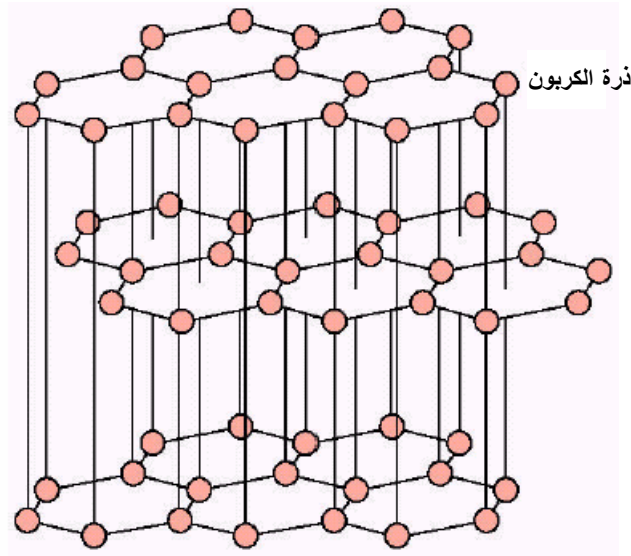
الشكل 3-23 تركيب بلورة الماس.



الشكل 3-24 تركيب الجرافيت (سداسي بسيط).

يمكن أن تتبلور ذرات الكربون أيضاً (كما في حالة الماس) لتعطي بلورة جرافيت (سداسي

بسيط)، كما هو مبين بالشكل 3-24.



الشكل 3-25 شبكة الجرافيت في الأبعاد الثلاثة.

تكون الشبكة البلورية للجرافيت غير برفية وتتكون من شبكتي سداسي بسيط متداخلتين، كما

هو مبين بالشكل 3-25. تختلف الخواص الفيزيائية لكل من الجرافيت والماس اختلافاً كبير فالماس

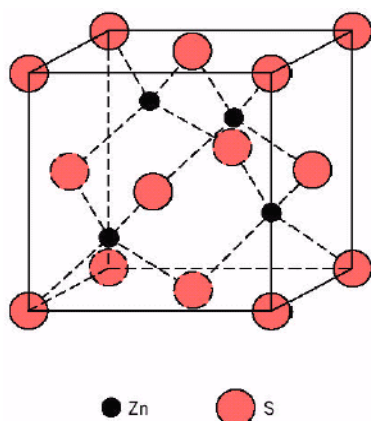
صلب جداً وشفاف وكثافته تساوي 3.5 جم/سم³ ويعتبر عازلاً جيداً للكهرباء. على الجانب الآخر، يكون

الجرافيت: ليناً جداً وأسوداً وكثافته تساوي 2.1 جم/سم³ وموصلاً جيداً للكهرباء. وبذلك نلاحظ أن اختلاف

التركيب البلوري يعطي خواص فيزيائية متباينة وتسمى هذه خاصية تعدد الأشكال (polymorphism).

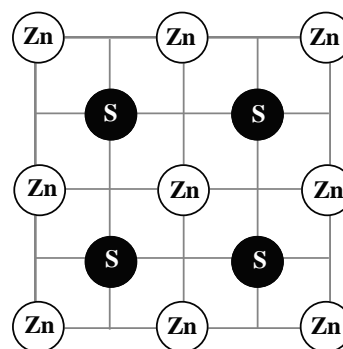
(د) تركيب بلورة كبريتيد الزنك ZnS

يشبه تركيب بلورة كبريتيد الزنك تركيب بلورة الماس، التي سبق شرحه، مع فارق وحيد وهو أن الذرتين اللتين تكونان الأساس هما ذرتان مختلفتان. هنا يكون الأساس مكوناً من ذرة زنك وذرة كبريت. تحتوى كل خلية وحدة على أربعة جزيئات من كبريتيد الزنك (ZnS) وتوجد ذرة الزنك أو الكبريت في مركز شكل رباعي متكون من ذرات النوع المخالف، كما هو مبين بالشكل 3-26. تتبلور كثيراً من المواد شبه الموصلة على صورة بلورة كبريتيد الزنك. يبين الجدول 3-6 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة ZnS.



● Zn ● S

ب- التركيب في الأبعاد الثلاثة



أ- التركيب في بعدين

الشكل 3-26 تركيب بلورة كبريتيد الزنك.

الجدول 3-6 أبعاد بلورة بعض المركبات التي تتبلور على صورة ZnS (بالانجستروم).

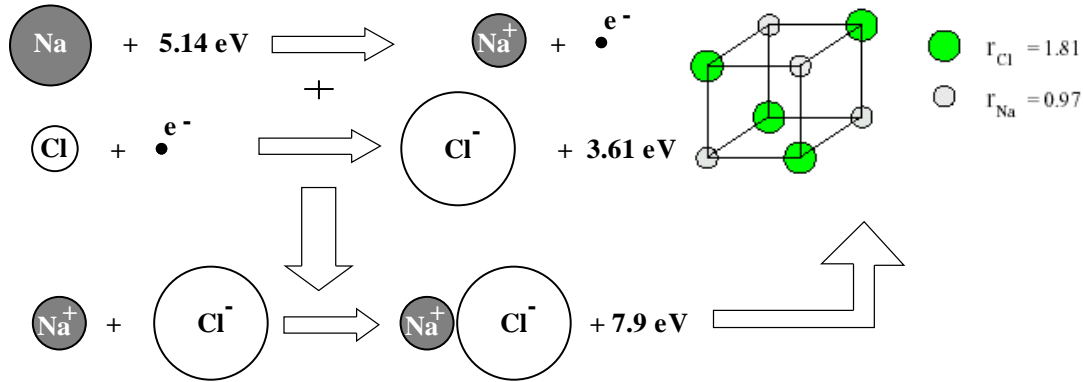
المركب	a	المركب	a
CuCl	5.41	CdS	5.82
AgI	6.47	HgSe	6.08
BeSe	5.07	AlSb	5.62
ZnS	5.41	GaAs	5.65
ZnTe	6.09	SiC	4.35

يتضمن الشكل 3-27 جدول التركيب البلوري للعديد من العناصر الفلزية على غرار الجدول

الدوري للعناصر مما يسهل الكشف عن التركيب البلوري للفلزات.

الشكل 3-27 جدول التركيب البلوري للفلزات.

142



الشكل 3-28 تكون الطاقة لكل جزئ في بلورة كلوريد الصوديوم $(7.9 - 5.1 + 3.6) \text{ eV} = 6.4 \text{ eV}$ أقل من طاقة الذرات المتعادلة المنفصلة. تكون طاقة التماسك بالنسبة للأيونات المنفصلة 7.9 eV لكل وحدة جزئ. كل القيم المعطاة في الشكل هي قيم عملية.

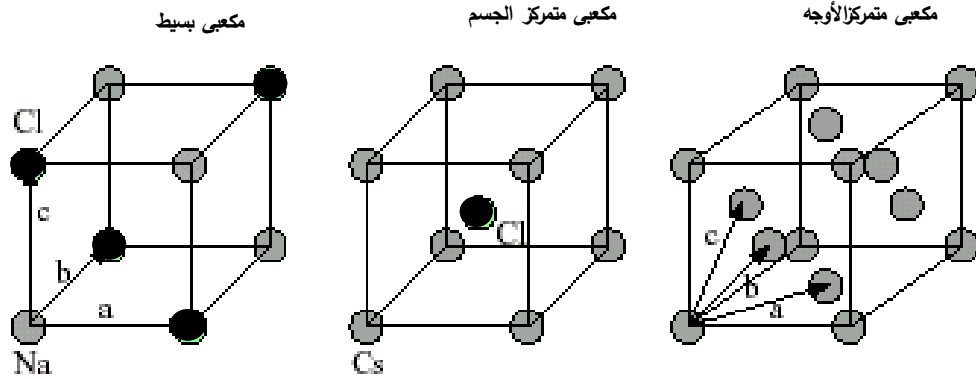
على كل حال، تكون هذه الحسابات، في كثير من الأحوال، تكون كافية لتعيين طاقة الترابط. ومن الواضح أن المواد الصلبة الأيونية تكون عازلة كهربياً، حيث أن كمية الطاقة اللازمة لكي يتحرك الإلكترون بحرية تكون كبيرة جداً، $\sim 10 \text{ eV}$.

تتعين طاقة الترابط بشكل التركيب البلوري للبلورات الأيونية، أى بواسطة مسافات الاتزان بين الشحنات. ففي الأنظمة التي تكون فيها أنصاف أقطار الأيونات متقاربة (مثل كلوريد السيزيوم، CsCl، $r_{Cs} \approx 1.60 \text{ \AA}$ ، $r_{Cl} \approx 1.81 \text{ \AA}$) يكون التركيب المكعبى المتمركز الجسم (bcc) هو المفضل فى الرص، أنظر الشكل 3-29. على الجانب الآخر، في الأنظمة ذات أنصاف الأقطار المختلفة مثل NaCl، يكون التركيب المكعبى البسيط هو المفضل وذلك بسبب أن ذرات الكلور ذات حجم أكبر وتحتاج إلى متسع من المكان. فإذا اقتربت قلوب الذرات (قلب الذرة هو عبارة عن النواة والالكترونات عدا الموجودة فى المدارات الخارجية منها) بعضها من بعض لمسافة أقل من أنصاف الأقطار يحدث تداخل بين المدارات الخارجية وتتكون حينئذ رابطة تساهمية تتضمن كل من قوى تجاذب وتنافر.

يبين الشكل 3-29 الاحتمالات الممكنة لشكل بلورة الملح. في حالتى المكعبى البسيط والمكعبى المتمركز الجسم تكون أقرب جيران لذرة ما عبارة عن ذرات من النوع المخالف لها ويكون تكوين هذه

الشبكات الأيونية مشجعة للتعبئة. على كل حال، نجد أنه من المستحيل تكوين شبكة مكعبية متمركزة الأوجه باستخدام كميات متساوية من كل عنصر.

عند تعيين طاقة الترابط يجب أخذ جميع القوى بين الشحنات في الاعتبار. تكون طاقة الترابط الكلية للتركيب الأيوني على صورة مجموع ماديلونج (وهو عبارة عن قوى التجاذب الكولومبي الناشئة بين الشحنات المختلفة + قوى التنافر الناشئة بين أنوية الذرات المتشابهة وبين الإلكترونات كل ذرة مع الإلكترونات الذرة الأخرى).



الشكل 3-29

تعتبر عملية حساب طاقة التنافر المشاركة في الطاقة الكلية عملية معقدة للغاية وتحتاج إلى ميكانيكا الكم، بينما، يمكن حساب طاقة التجاذب الكولومبي بسهولة. للتسهيل، يمكن وضع صورة طاقة التنافر على صورة أسية. وباعتبار بلورة كلوريد الصوديوم (fcc)، يكون لكل أيون ستة جيران مخالفة و 12 جار من نفس النوع، كما هو مبين بالشكل 3-29. كما يمكن تقريب طاقة الوضع الكلية بين أيونين متجاورين i و j باستخدام معادلة مي (Mie). في هذه الحالة تكتب طاقة الوضع الكلية (طاقة الترابط) على الصورة،

$$\phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}, \quad 15-3$$

حيث يصف الحد الأول في هذه المعادلة الفعل الكولومبي حيث تدل الإشارة نوع الفعل بين الشحنات المتشابهة والشحنات المختلفة. بينما يصف الحد الثاني في هذه المعادلة، بشكل تقريبي، التنافر

الناشئ عن تداخل السحابات الالكترونية ويحتوى على المتغيرين n و B . (يمكن تقريب الحد الثاني ووضعه على الصورة الأسية $Be^{(-r_{ij}/\rho)}$ ، حيث ρ كثافة الشحنة الحجمية). وبفرض أن المسافة الفاصلة بين أقرب جيران هي a فإن المسافة بين أي أيونين تكون $r_{ij} = ap_{ij}$ وبالتالي يمكن كتابة طاقة الوضع الكلية على الصورة،

$$\phi = N\phi_i = N \left[-\frac{e^2}{a} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{a^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right], \quad 16-3$$

حيث N هو عدد أزواج الأيونات في البلورة. يعرف المقدار $A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}$ بثابت ماديلونج

(Madelung) وتعتمد قيمته على نوع الشبكة فقط (وليس على حجمها، فعلى سبيل المثال، يكون $A_{NaCl} = 1.748$ و $A_{CsCl} = 1.763$). ونظرا للمدى القصير للوضع $1/p_n$ ، فإن الحد الثاني في المعادلة السابقة يمكن تقريبه بمجموع أقرب جار.

مثال 3-15

إذا علمت أن طاقة الوضع بين ذرات جزئ ثنائي تتغير طبقا للعلاقة $\phi(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}}$ ،

حيث r هي المسافة بين الذرتين و a ، b ثوابت، عين قيمة r عند طاقة الوضع الصفرية، وقيمة r عند أقل طاقة وضع والقوة بين الذرتين ومقدار الطاقة اللازمة لتحلل الجزئ.

الحل

$$\phi(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}} = 0 \quad \text{عند طاقة الوضع الصفرية نجد أن}$$

$$r_{\phi=0} = \sqrt[6]{a/b} \quad \text{وبالتالي تكون قيمة } r \text{ عند طاقة الوضع الصفرية هي}$$

وتكون طاقة الوضع أقل ما يمكن عندما تساوى المشتقة الصفر وبالتالي نحصل على،

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = \frac{6b}{r_o^7} - \frac{12a}{r_o^{13}} = 0 \quad \& \quad \therefore r_o = \sqrt[6]{\frac{2a}{b}}$$

$$F = -\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = -\frac{6b}{r^7} + \frac{12a}{r^{13}}$$

تعرف القوة بين الذرتين على النحو التالي

يتضح من هذه المعادلة أن القوة تساوى صفرا عند مسافة تساوى ما لانهاية.

يبين الشكل 3-30 اعتماد كل من دالة طاقة الوضع والقوة بين الذرتين على المسافة بينهما.

من الشكل السابق يتضح أن القوة تكون موجبة عندما تكون المسافة بين الذرات أقل من $\sqrt[6]{\frac{2a}{b}}$ وتتناقص

الذرتين، والعكس صحيح.

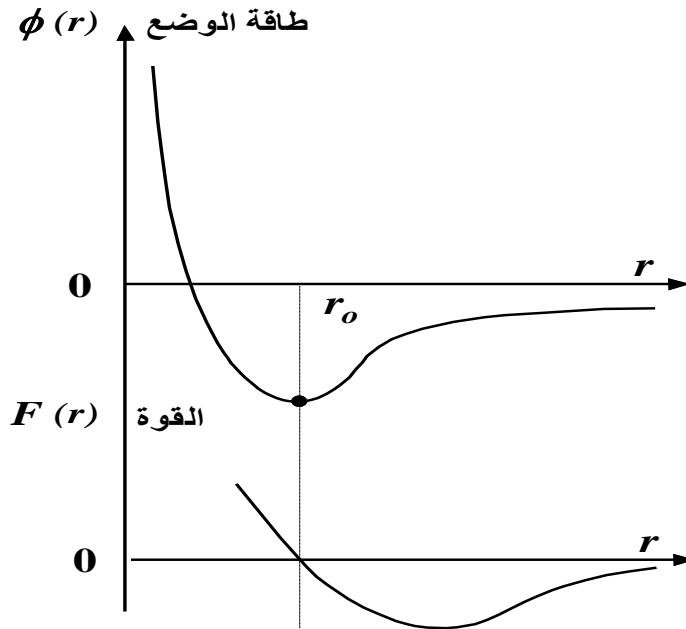
تعرف طاقة تحلل الجزيء بأنها الشغل المبذول لفصل مكونات الجزيء إلى مسافة ما لانهاية.

وبالتالي يمكن كتابة طاقة التحلل على صورة الفرق بين طاقة الوضع عند ما لانهاية وعند النهاية

الصغرى (بالتعويض عن $r = (2a/b)^{1/6}$ في معادلة الطاقة)، أي على الصورة،

$$E_D = \phi_{\infty} - \phi_{\min} = 0 - \left(\frac{a}{4a^2/b^2} - \frac{b}{2a/b} \right) = \frac{b^2}{4a},$$

حيث يبدأ تحلل الجزيء عندما تصل طاقة حركة الذرات في قاع البئر الجهدى إلى قيمة أكبر من E_D .



الشكل 3-30

ملخص الباب

✗ يمكن تحديد الاتجاه في البلورة بواسطة أدلة ميلر على النحو $[n_1, n_2, n_3]$ وتكون أدلة الاتجاه

لاتجاه ما في البلورة هي نفسها أدلة ميلر للمستوى العمودي على هذا الاتجاه.

✗ يشار إلى جميع الاتجاهات المتكافئة مع الاتجاه $[n_1 n_2 n_3]$ بالرمز $\langle n_1 n_2 n_3 \rangle$.

✗ تكون المسافة بين المستويات التي لها أدلة ميلر $\langle hkl \rangle$ في البلورة التي لها فواصل a و b

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

✗ تعرف العلاقة بين أدلة ميلر (uvw) للمستوى وأدلة اتجاه محور النطاق $[uvw]$ بقانون فايس.

✗ تعين الزاوية θ بين الاتجاهين $[u_1 v_1 w_1]$ ، $[u_2 v_2 w_2]$ بواسطة العلاقة

$$\cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

✗ لتعيين عدد الذرات في وحدة الخلية يجب معرفة الشكل الهندسي للخلية ونصف القطر

الذري.

✗ يعرف نصف القطر الذري على أنه نصف المسافة بين أقرب ذرتين متجاورتين في بلورة

عنصر نقي مع مراعاة أن أقرب ذرتين متجاورتين يجب أن تلامس كل منهما الأخرى.

✗ تعرف الكثافة الذرية للمستوى البلوري بأنها عدد الذرات لوحدة المساحات في مستوى بلوري

معين.

✗ يعرف العدد التناسقي بأنه عدد أقرب العقد في الشبكة بالنسبة لعقدة معينة، أي أنه عدد

أقرب العقد المجاورة لتلك العقدة.

✗ في المركبات الأيونية يزداد العدد التناسقي مع زيادة نسبة نصف قطر الكاتيون إلى نصف

$$\text{قطر الأنيون } \left(\frac{r_{\text{cation}}}{r_{\text{anion}}} \right).$$

✕ تعرف كثافة الرص بأنها النسبة بين الحجم المشغول بالذرات إلى حجم الخلية.

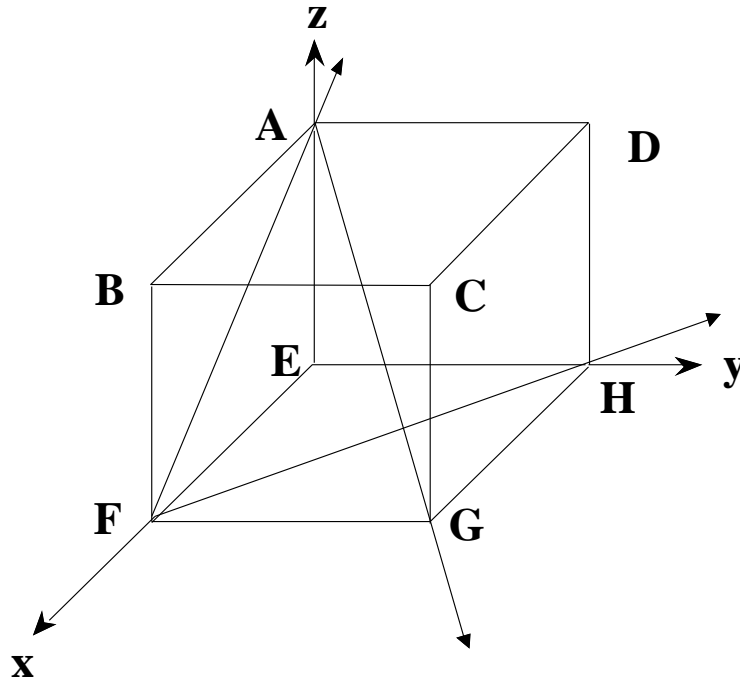
✕ يمكن تصور شبكة الماس المكعبة على أنها تتكون من شبكيتين (fcc) متماثلتين ومتداخلتين.

✕ يشبه تركيب بلورة كبريتيد الزنك تركيب بلورة الماس مع فارق وحيد وهو أن الذرتين اللتين تكونان القاعدة (الأساس) تكونان مختلفتين.

أسئلة وتمارين

1. أي من المتجهات الآتية تقع على المستوى (110) :- $[001]$ ، $[110]$ ، $[112]$ ، $[9\bar{8}\bar{8}]$ ، $[2\bar{1}1]$.
2. أرسم المستويات والمتجهات التالية في وحدة الخلية المكعبة :- $[434]$ ، $[122]$ ، $(\bar{1}12)$ و $[\bar{1}\bar{1}2]$.
3. أوجد البعد بين المستويات المتوازية الآتية في بلورة الحديد ذات الخلية المكعبة التي لها $a = 0.2886 \text{ nm}$:- (111) و (212) و (423) و (201) .
4. إذا كان $a = b = c = 8 \text{ \AA}$ ، أوجد المسافة الفاصلة d بين المستويات المتوازية ذات معاملات ميلر (123).
5. أحسب المسافة الفاصلة لنفس المستويات في المسألة السابقة لبلورة لها خلية وحدة ذات $a = b = 7 \text{ \AA}$ و $c = 9 \text{ \AA}$.
6. إذا كان طول خلية الوحدة للألومونيوم هو 4.04 أنجستروم ، وكانت الخلية مكعبة الشكل فما قيمة كل من :- d_{220} ، d_{111} و d_{200} . (1.43 ، 2.33 و 2.02 أنجستروم ، على وجه الترتيب).
7. عين أدلة ميلر للمتجهات المبينة بالشكل 3-30.
8. إذا علمت أن كلوريد الصوديوم يتبلور على صورة مكعبي متمركز الوجه ، وأن وزنه الجزيئي هو 58.2 وكثافته 2180 كيلوجرام/المتر المكعب. أوجد المسافة بين أقرب ذرتين متجاورتين. (2.815 أنجستروم).
9. تتكون الشبكة المتمركزة الأوجه من ذرات كرية نصف قطرها R . أحسب الكثافة الذرية للمستويات :

(أ) (110) و (ب) (100) و (ج) (111).



الشكل 3-30

10. عين أدلة ميلر للذرات المتمركزة في أوجه المكعب.
11. برهن على أن الاتجاه $[hkl]$ في البلورة المكعبة يكون دائماً عمودياً على المستوى (hkl) الذي يملك نفس أدلة ميلر.
12. أثبت أن كثافة الرص النسبية في حالة المكعبى المتمركز الجسم تساوى $\frac{\sqrt{3} \pi}{8}$.
13. أثبت أن كثافة الرص النسبية في حالة المكعبى المتمركز الأوجه تساوى $\frac{\sqrt{2} \pi}{6}$. ثم قارن بين كثافة الرص في المكعبى المتمركز الأوجه والمكعبى المتمركز الجسم.
14. تعرف كثافة الرص بأنها النسبة بين الحجم الذي تحتله الذرات في الخلية إلى الحجم الكلى للخلية. أثبت أن أعلى قيم لكثافة الرص هي على النحو التالي : 0.52 للمكعب البسيط ، 0.68 للمكعب المتمركز الجسم و 0.74 للمكعب المتمركز الأوجه. افترض أن الذرات عبارة عن كرات متماثلة ومتمركزة حول نقاط المكعب.

15. إذا علمت أن للنحاس تركيب بلوري مكعبي متمركز الأوجه وأن نصف القطر الذري هو 1.278

أنجستروم، أوجد كثافة النحاس إذا علمت أن الوزن الذري للنحاس يساوي 63.54. (الجواب 8.98 جم/سم³).

16. إذا كان التركيب البلوري للفضة هو شبكية مكعبي متمركز الأوجه وأن طول المكعب هو 4.07 أنجستروم وأن الكتلة الذرية للفضة هي 107.88 و.ك.ذ. أحسب كثافة الفضة.

17. أحسب الكثافة الذرية للمستويات: - أ-(100)، ب-(110) و ج-(111) في بلورة النحاس إذا علمت أن البلورة مكعب متمركز الأوجه ونصف القطر الذري هو 1.27 أنجستروم.

18. ما المقصود بالمصطلحات الآتية:

(أ) خلية الوحدة

(ب) رقم التناسق

(ج) كثافة الرص

(د) الكثافة الذرية للمستوى البلوري

(هـ) الشبيكة البرافية

(و) التماثل

(ز) نصف القطر الذري.

19. أحسب الكثافة الذرية للمستوى (222) أو (111) في بلورة الحديد المكعبة المتمركزة الأوجه ثم أحسب

المسافة الفاصلة بين المستويين السابقين. (الجواب 2.10×10^{13} ذرة/مم²، $d_{111} = 2.05 \text{ Å}$).

20. يكون التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم مكعبياً وفيه تتبادل أيونات الكلور المواضع مع أيونات

الصوديوم. فإذا علمت أن كثافة كلوريد الصوديوم هي 2.156 جم/سم³ وأن عدد أفوجادرو =

6.025×10^{23} ذرة/مول، أوجد المسافة الفاصلة بين أقرب أيونين متجاورين. (الجواب 2×10^{-10} متر).

21. إذا كان تركيب الماس يمكن النظر إليه كشبيكتين مكعبية متمركزة الأوجه متداخلتين وأن طول

ضلع المكعب هو 3.56 أنجستروم. بين أن الكثافة الذرية للماس هي 1.77×10^{23} سم⁻³، ومن

هذه النتيجة أحسب كثافة الماس وقارنها مع كثافة الماس المعروفة (3.5 جم/سم³) علماً بأن

الكتلة الذرية للماس تساوي 12.2 و.ك. ذ. (الجواب 3.54 جم/سم³).

الباب التاسع

نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة

Energy Band Theory in Solids



صورة العالم براغ

الباب الأول

نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة

Energy Band Theory in Solids

المحتوى

1-9 مقدمة.

2-9 منشأ حزم الطاقة.

3-1 نظرية بلوخ لحزم الطاقة.

4-9 خصائص تماثل الحزم في فضاء متجه الموجة.

5-1 نموذج كرونيج وبنى لحساب حزم الطاقة.

6-9 نموذج الإلكترون شبه الحر.

7-1 نموذج الترابط الوثيق.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يستطيع الدارس أن:

- يشرح كيفية تكون حزم الطاقة في الحالة الصلبة.
- يبين خصائص تماثل حزم الطاقة في فضاء المتجه الموجي ومناطق بريليون
- إستنتاج عدد الحالات في حزمة الطاقة.
- يتعرف على نموذج الترابط الوثيق ونموذج الإلكترون شبه الحر.
- يفسر ظهور فجوة الطاقة بين الحزم.
- يرى كيف أن إستخدام كل من نموذج الإلكترون شبه الحر ونموذج الترابط الوثيق يؤدي إلى نفس النتائج الكيفية.

9-1 مقدمة

فى الباب السابق، رأينا مدى النجاح الذى حققه نموذج الإلكترون الحر فى تفسير العديد من الخصائص الطبيعية للمواد الصلبة مثل التوصيل الكهربى والتوصيل الحرارى وبعض الخصائص الأخرى وبالرغم من ذلك لم يتمكن هذا النموذج من تفسير الفروق فى الخصائص الكهربائية بين المعادن والمواد العازلة وأشباه الموصلات. بالإضافة إلى هذا لم يتمكن نموذج الإلكترون الحر من تفسير ظهور قيم موجبة لمعامل هول والعلاقة بين إلكترونات التوصيل فى الفلز وإلكترونات التكافؤ فى الذرات الحرة إلى آخره.

فى الباب السابق، أيضاً، تكلمنا عن حركة الإلكترون فى الصلب مستخدمين نموذج الإلكترون الحر والذى يعتبر نموذج مبسط جداً نظراً لإهمال جهد البلورة. ولكن لا يمكن غض النظر عن هذا الجهد عند شرح النتائج العملية بطريقة كمية أو عند الحديث عن بعض الخصائص الإلكترونية للصلب. لذلك باتت الحاجة ملحة إلى نموذج جديد أو نظرية جديدة تأخذ تأثير جهد البلورة فى الاعتبار فكانت نظرية حزم الطاقة فى المواد الصلبة.

فى هذا الباب، سنرى أن طيف الطاقة الإلكتروني فى البلورة يتكون من حزم متصلة (شرائط أو انطقة) على خلاف حالة الذرة التى فيها يكون على هيئة مجموعة من مستويات طاقة محددة. كما سنناقش الخصائص والدوال الموجية المقابلة لهذه الحزم حتى يمكننا بواسطة نظرية حزم الطاقة تصنيف المواد الصلبة إلى فلزات وأشباه فلزات ومواد عازلة وأشباه موصلات. هذا بالإضافة إلى إمكانية شرح خصائص هذه المواد استناداً إلى معرفة تركيب حزم الطاقة الذى يعين اوضاع حزم الطاقة المختلفة لكل عنصر أو مركب.

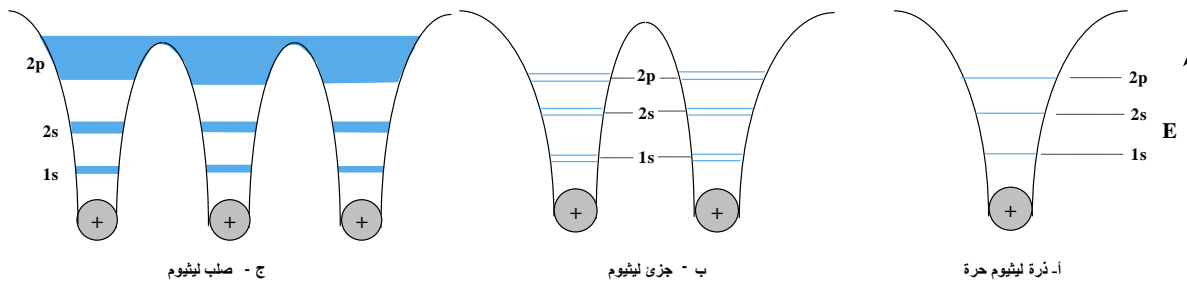
ENERGY BANDS IN SOLIDS

2-9 حزم الطاقة في المواد الصلبة

1-2-9 منشأ حزم الطاقة

لفهم منشأ حزم الطاقة في المواد الصلبة نجد أنه من المفيد أن نستعرض طيف الطاقة للإلكترون في الذرة الحرة وسنرى كيف أن هذا الطيف يتعدل بالتدريج عند إضافة الذرات بعضها إلى بعض لتكون جسم صلب. لبيان ذلك، سنعتبر الليثيوم كمثالاً محدداً.

في ذرة الليثيوم الحرة يدور الإلكترون في بئر جهدي، كما هو مبين بالشكل 1-9 (أ). عند حل معادلة شرودينجر نحصل على سلسلة من مستويات الطاقة المتفرقة يرمز لها بالرموز $1s$ ، $2s$ ، $2p$ ، ... حيث تحتوي ذرة الليثيوم على 3 إلكترونات اثنين منهم يشغلا الغلاف $1s$ (وبذلك يعتبر ممتلئ تماماً) ويشغل الإلكترون الثالث الغلاف الفرعي $2s$. والآن نعتبر حالة ذرتي ليثيوم يكونان جزئ ليثيوم، Li_2 وفي هذه الحالة فإن الجهد الذي يرى بواسطة الإلكترون يكون عبارة عن بئر جهد مزدوج، كما يبين الشكل 1-9 (ب). نلاحظ أن طيف الطاقة الجديد يتكون من مجموعة من الثنائيات، حيث أن كل مستوى ذري من المستويات $1s$ ، $2s$ ، $2p$ قد إنشق إلى مستويين متقاربين. والآن يمكننا الحديث عن مستويات الطاقة $1s$ ، $2s$ ، $2p$ في الجزئ بنفس الطريقة ولكن آخذين في الاعتبار أن كل مستوى من هذه المستويات يتكون من مستويين فرعيين.



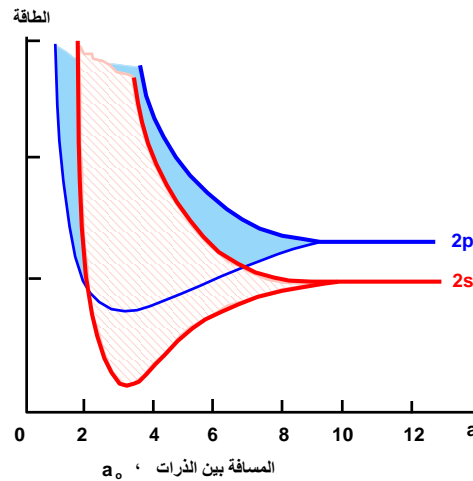
الشكل 1-9 مخطط يبين تحول شكل طيف الطاقة من ذرة إلى جزئ الليثيوم ثم إلى المادة الصلبة.

يعتمد مقدار الانشقاق بقوة على مسافة التفاعل بين نويات الذرات في الجزئ، حيث يكون الانشقاق أكبر كلما اقتربت المسافة بين النويات والعكس صحيح. كما يعتمد الانشقاق أيضاً على نوع المدار الذري، حيث يكون الانشقاق في المستوى $2p$ أكبر منه في حالة المستوى $2s$ والذي بدوره يكون أكبر منه في حالة المستوى $1s$. والسبب في ذلك أن نصف قطر المدار $1s$ يكون صغيراً جداً ويكون المدار مرتبطاً بإحكام بنواة الذرة التابع لها وبذلك لا يتأثر بشكل كبير بالإضطراب الناتج عن وجود نواة قريبة. ولكن تكون المدارات $2s$ و $2p$ على غير ذلك حيث أن لهما انصاف أقطار أكبر ويكونا مرتبطان بالنواة ربطاً ضعيفاً وبالتالي يكون الانشقاق الناتج فيهما كبيراً. ويمكن تعميم المفاهيم السابقة لتشمل جزئ الليثيوم المتعدد الذرات والذي يحتوى على أى عدد اختياري من الذرات. وبناء على ذلك فإن الجزئ الذي يحتوى على 3 ذرات فإن كل مستوى ينشق إلى ثلاثة وفي الجزئ الذي يتكون من 4 ذرات ينشق مستوى الطاقة إلى أربعة وهكذا. وبالتالي يمكن النظر إلى الليثيوم الصلب كما لو كان جزئ ليثيوم ضخم يحتوى على عدد كبير جداً من الذرات. ولمعرفة شكل طيف الطاقة في الحالة الصلبة نتخيل أن كل مستوى طاقة في الذرة انشق إلى عدد N من المدارات الفرعية المتقاربة، حيث N هو عدد الذرات في الصلب. وحيث أن N عدد كبير جداً ($\sim 10^{23}$)، فإن المستويات الفرعية المنبثقة تكون متناهية القرب من بعضها البعض لدرجة الاندماج وتكوين حزمة من الطاقة (شريط أو نطاق طاقة energy band). وهكذا فإن المستويات $1s$ ، $2s$ ، $2p$... تؤول إلى الحزم $1s$ ، $2s$ ، $2p$... على وجه الترتيب، كما هو موضح بالشكل 9-1(ج).

لبيان مدى تقارب المستويات الفرعية المتكونة نفترض أن عرض الحزمة 4.5eV وعلى ذلك تكون فترة الطاقة بين مستويين فرعيين متجاورين في حدود $4.5 \times 10^{-23} \text{ eV}$. وحيث أن هذه القيمة متناهية

الصغر لذا لا يمكن تمييز المستويات الفرعية المنفصلة وبالتالي يمكن اعتبار أن المستويات تنتشر على شكل حزمة متصلة من الطاقة. مما سبق يمكن استخلاص أن طيف الطاقة في الحالة الصلبة يتكون من مجموعة من حزم الطاقة مفصولة فيما بينها ما يسمى بفجوات طاقة (energy gaps). فجوات الطاقة هذه هي مناطق (حزم) طاقة ممنوعة، أي لا يمكن أن تشغل بالإلكترونات، تماماً مثل المناطق التي تفصل بين مستويات الطاقة المتفردة في الذرة الحرة والتي تعتبر مناطق محرمة على الإلكترونات.

يعتبر إتساع مستويات الطاقة المنفردة (نتيجة الانشقاق) لتعطي حزم طاقة من أهم الخصائص الأساسية للجسم الصلب. يتغير اتساع الحزمة من حزمة إلى أخرى وبشكل عام يمكن القول أن حزمة الطاقة الأعلى تكون أكبر اتساعاً وذلك مرجعه أن مستوى الطاقة الأعلى (الذي كون هذه الحزمة) يكون ذو نصف قطر أكبر وبالتالي يتأثر (يضطرب) بقوة. على النقيض، فإن مستويات الطاقة السفلى المقابلة لمدارات تكون مرتبطة بقوة، الأمر الذي يجعلها تتأثر بشكل أقل. يبين الشكل 2-9 حزم الطاقة $2s$ و $2p$ لفلز الليثيوم مرسومة كدالة في ثابت الشبكة a .



الشكل 2-9 مخطط حزم الطاقة في بلورة الليثيوم.

نلاحظ من الرسم أن اتساع الحزمة يزداد مع تناقص a ، كما هو متوقع، حيث أن المسافة

الأصغر بين الذرات تؤدي إلى اضطراب أكبر. كما نلاحظ أيضاً أنه عند $a < 6a_0$ ، حيث a_0 هو نصف قطر بوهر، فإن الحزم $2s$ و $2p$ تتسع لدرجة التداخل وبالتالي تتلاشى فجوة الطاقة بينهما.

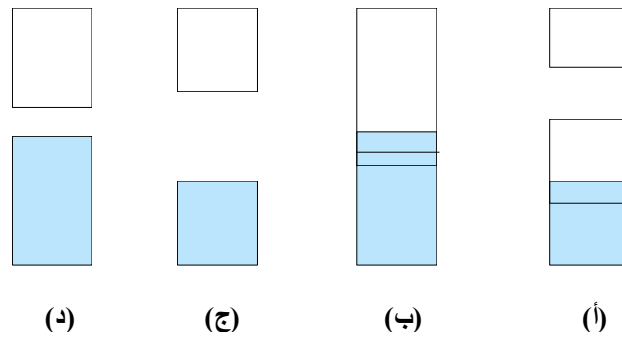
2-2-9 تصنيف المواد الصلبة CLASSIFICATION OF SOLIDS

إن الصفات الكهربائية للمواد الصلبة تتحدد بتركيب حزم طاقتها ومدى إنشغالها بالإلكترونات. تنقسم المواد الصلبة إلى صنفين رئيسيين هما المعادن (الموصلات) والمواد العازلة. المعدن هو صلب يسرى فيه التيار الكهربى عند تطبيق مجال كهربى عليه، بينما المادة العازلة لا تمرر التيار. ويمكن التمييز بين الصنفين استناداً إلى مفهوم ودور حزم الطاقة فى التوصيل الكهربى. ينص هذا المفهوم على أن حزمة الطاقة الممتلئة تماماً لا تحمل التيار الكهربى حتى فى وجود المجال الكهربى. وبناء على ذلك، فإن الصلب يسلك سلوك المعدن عندما تكون بعض حزم الطاقة ممتلئة جزئياً. وحيث أن إشغال الإلكترونات لحزم الطاقة يتم وفقاً لمبدأ "باولي" للاستبعاد فإن كل حزمة طاقة سوف تمتلئ بنفس كيفية امتلاء مستويات الطاقة فى الذرة الحرة. فعلى سبيل المثال، تمتلئ مناسيب الطاقة فى ذرة الصوديوم (Na^{11}) حتى المستوى $3s$ ويكون التركيب الإلكتروني لها على النحو $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$. وحيث أن المستوى $3s$ يحتوى على إلكترون واحد فإن هذا المستوى فى ذرة الصوديوم يكون ممتلئاً جزئياً (نصف ممتلئ أو نصف خال). وعلى نفس الوتيرة تكون حزمة الطاقة الأخيرة فى صلب الصوديوم ممتلئة جزئياً.

تسمى أعلى حزمة طاقة مشغولة بالإلكترونات بنطاق التكافؤ (valance band)، بينما تسمى الحزمة الخالية التالية بنطاق التوصيل (conduction band)، كما هو مبين بالشكل 3-9(أ). إذا لم يكن نطاق التكافؤ ممتلئاً تماماً بالإلكترونات يطلق عليه نطاق توصيل أو أن نطاق التكافؤ يكون متداخلاً مع نطاق الأعلى (التوصيل)، كما يبين الشكل 3-9(ب) وفى هذه الحالة يكون من السهل رفع إلكترونات

التكافؤ إلى النطاق الأعلى ومن ثم تقوم بالتوصيل عند تطبيق مجال كهربى. تسمى المواد التى لها بالتركيب السابق لحزم الطاقة بالموصلات (conductors) مثل المعادن وبعض الفلزات مثل الليثيوم والصوديوم وغيرها.

فى المواد العازلة يكون نطاق التكافؤ ممتلئاً تماماً ويكون نطاق التوصيل خالياً تماماً بالإضافة إلى وجود فجوة طاقة كبيرة تفصل بين النطاقين، كما هو مبين بالشكل 9-3(ج)، الامر الذى معه يتعذر إنتقال الإلكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل إلا عند تطبيق مجال كهربى متناهى فى الكبر، لذلك تسمى هذه المواد بالعازلة أو رديئة التوصيل (insulators). من أمثلة هذه المواد يوجد الماس وفيه يبلغ مقدار فجوة الطاقة حوالى 6 eV. على كل حال تكون فجوة الطاقة فى المواد العازلة أكبر بكثير من 4 إلكترون فولت.



الشكل 9-3 تركيب حزم الطاقة فى المادة الصلبة

توجد بعض المواد العازلة مثل السيليكون والجرمانيوم، على سبيل المثال، لها تركيب يشبه تركيب الماس مع وجود فجوة طاقة صغيرة نسبياً (حوالى 1eV)، كما يبين الشكل 9-3(د). لذلك تكون هذه المواد رديئة التوصيل عند درجات الحرارة المنخفضة. وعند درجة حرارة الغرفة فإن نسبة قليلة من الإلكترونات تكتسب طاقة حركية نتيجة التهييج الحرارى وتتمكن من القفز من نطاق التكافؤ عبر فجوة الطاقة إلى نطاق التوصيل عند تطبيق مجال كهربى مسببة تيار كهربى ملموس، لذلك تسمى مثل هذه المواد بأشباه

الموصلات (semiconductors) حيث تقع قيمة توصيليتها الكهربيه بين المواد الموصلة والمواد العازلة.

9-3 نظرية بلوخ لحزم الطاقة BLOCH THEOREM FOR ENERGY BANDS

افترض العالم بلوخ أن الإلكترونات تتحرك في المواد المتبلرة تحت تأثير بئر جهد دورى ناتج عن تفاعل الإلكترون مع كل الذرات الموجودة في الصلب وتفاعل الإلكترون مع باقى الإلكترونات الأخرى. لذلك يمكن تعيين سلوك الإلكترون في البلورة من دراسة معادلة شرودينجر على الصورة الآتية،

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad 9-1$$

حيث $V(\mathbf{r})$ هو جهد البلورة الذى يُرى بواسطة الإلكترون و $\psi(\mathbf{r})$ هى دالة الحالة و E طاقة الإلكترون. كما ذكرنا من قبل فإن $V(\mathbf{r})$ هو بئر جهد دورى يتضمن تفاعل الإلكترون مع كل الذرات الموجودة في الصلب بالإضافة إلى تفاعله مع باقى الإلكترونات الأخرى. للجهد $V(\mathbf{r})$ نفس التمثل الإنتقالى للبلورة، أى أن،

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad 9-2$$

حيث \mathbf{R} هو متجه الشبكة. يبين الشكل 9-4 مخطط توضيحي لشكل هذا الجهد.

يكون حل المعادلة 9-1 طبقاً لنظرية بلوخ للجهد الدورى $V(\mathbf{r})$ على الصورة الآتية،

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}), \quad 9-3$$

حيث يكون للدالة $u_k(\mathbf{r})$ نفس الثمائل الإنتقالى للشبكة وبالتالي فإن،

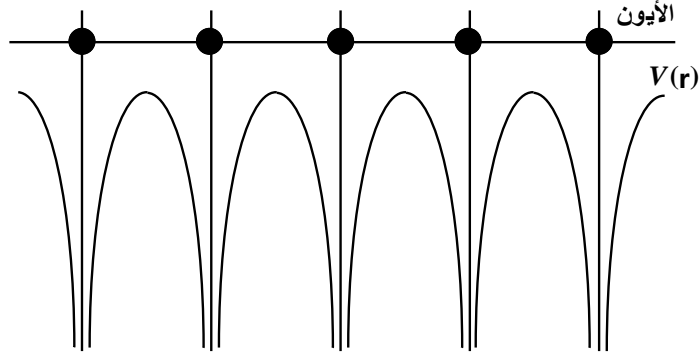
$$u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}). \quad 9-4$$

المتجه \mathbf{k} هو كمية يرتبط بكمية حركة (زخم) الجسم، كما سنرى فيما بعد.

وفيما يلى نقدم برهان لنظرية بلوخ بالشكل الذى يظهر المفاهيم الفيزيائية. يمكن كتابة حل

المعادلة 9-1 على الصورة،

$$\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) u(\mathbf{r})$$



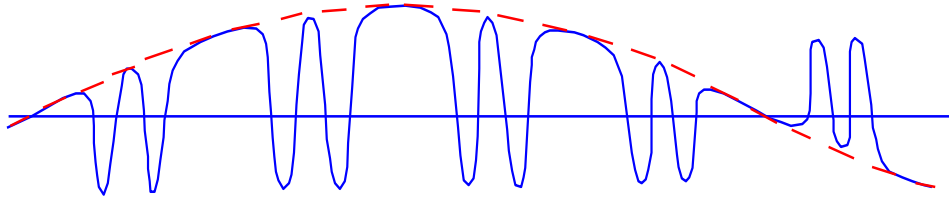
الشكل 9-4 مخطط لجهد البلورة كما يُرى بواسطة الإلكترون

حيث $u(\mathbf{r})$ دالة دورية كما هي مبينة بالشكل 9-5 والذي فيه يمكن تعيين الدالة $f(\mathbf{r})$. وحيث أن الجهد $V(\mathbf{r})$ هو جهد دورى فإن ذلك يتطلب أن تكون جميع الكميات الملحوظة المصاحبة للإلكترون دورية أيضا. على وجه الخصوص، فإن الكمية $|\psi(\mathbf{r})|^2$ ، والتي تعطى احتمالية الإلكترون، يجب أن تكون كمية دورية أيضا وهذا يفرض الشرط الأتى على الدالة $f(\mathbf{r})$:

$$|f(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |f(\mathbf{r})|^2.$$

والدالة الوحيدة التى تحقق هذا المطلب لكل قيم \mathbf{R} هي أحد الصور الآسية على الشكل $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ وهذا يبين أن حل معادلة شرودينجر يكون على صورة بلوخ (3-9) كما قررنا إثباته. تعرف دالة الحالة على الصورة 9-3 بدالة بلوخ وهى دالة لها العديد من الخصائص الشيقة:

أولا، لهذه الدالة شكل موجة مستوية متحركة، كما هو ممثل بالعامل $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ ، مما يعنى أن الإلكترون ينتشر خلال البلورة مثل الجسم الحر. يكون تأثير الدالة $u_k(\mathbf{r})$ هو تعديل هذه الموجة لى تتذبذب السعة بشكل دورى من خلية إلى أخرى، كما هو مبين بالشكل 9-5 ومع ذلك فإن السلوك الأساسى لدالة الحالة لا يتأثر، كما هو الحال فى الموجة المتحركة.



الشكل 9-5 دالة بلوخ. يمثل الخط المتقطع الموجة $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ التي تم تعديلها بواسطة $u_k(\mathbf{r})$ كدالة ذرية.

إذا كان الإلكترون حراً تماماً حقاً فإن دالة الحالة ψ_k سوف تعطى بالمقدار $(1/V^{1/2})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ مما يعنى أن الدالة $u_k(\mathbf{r})$ ثابت، ولكن فى الحقيقة الإلكترون غير حر نظراً لتفاعله مع الشبكة وهذا التفاعل يحدد الطابع الخاص للدالة الدورية u_k .

ثانياً، نظراً لأن الإلكترون يتصرف كموجة لها المتجه k فإن له طول موجة دى برولى $\lambda = 2\pi/k$ وبالتالي زخم، طبقاً لمعادلة دى برولى، يعطى على الصورة،

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} . \quad 9-5$$

يطلق على هذا المتجه زخم البلورة للإلكترون (كمية حركة الإلكترون) وسوف يدرس بالتفصيل لاحقاً.

ثالثاً، تمثل دالة بلوخ ψ_k مدار بلورى تكون دالة غير متمركزة (delocalized) خلال الصلب كله وغير متمركزة حول أى ذرة معينة. وهكذا يكون الإلكترون مشاركاً بواسطة البلورة ككل. وهذا يتفق مع البند أولاً الذى وصفنا فيه أن الإلكترون يسلك مسلك الموجة المتحركة.

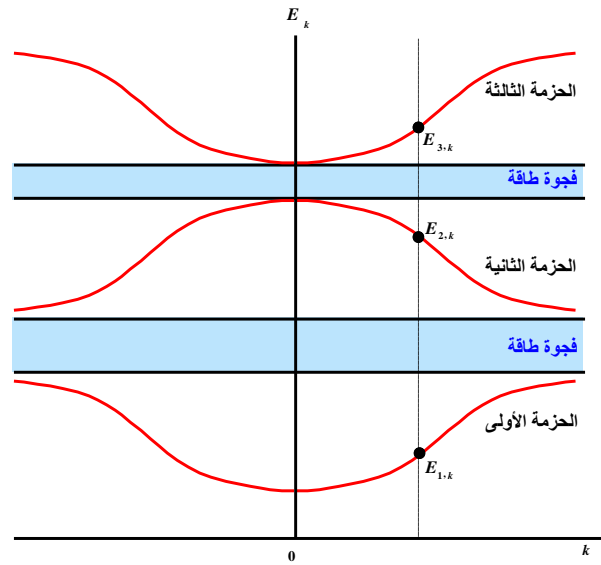
الآن، نعيد كتابة معادلة شرودينجر (9-1) بدلالة الطاقة وذلك بالتعويض فى المعادلة عن الدالة

ψ_k بدالة بلوخ (9-3) وحذف العامل $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ وبعد إجراء العمليات اللازمة نحصل على،

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right] u_k(\mathbf{r}) = E_k u_k(\mathbf{r}) , \quad 9-6$$

وهذه المعادلة فى الحقيقة تمثل معادلة الموجة للدالة الدورية $u_k(\mathbf{r})$. وبحل هذه المعادلة نحصل على

القيم الذاتية للطاقة. لاحظ أن المؤثر داخل الأقواس المربعة يكون دالة صريحة في k وبالتالي فإن كلا الدالتين الذاتيتين والقيم الذاتية تعتمد على k . لا تؤدي معادلة القيمة الذاتية إلى حل واحد ولكن تؤدي إلى حلول عديدة، حيث يوجد لكل قيمة من قيم k العديد من الحلول التي تمثل مجموعة من الطاقات المنفردة $E_{1,k}, E_{2,k}, \dots$ ، كما يبين الشكل 9-6. 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 الآن فصاعداً إلى القيمة الذاتية للطاقة بالرمز $E_n(k)$ ، حيث يشير الدليل n إلى رقم الحزمة.



الشكل 9-6 حزم وفجوات الطاقة.

لاحظ أن عدد حزم الطاقة يكون كبيراً (عادة مالا نهاية) ولكن نجد أن الحزم السفلية فقط تكون مشغولة بالإلكترونات وتغطي كل حزمة مدى معين من الطاقة يمتد من أقل قيمة تأخذها إلى أعلى قيمة عند رسمها في فضاء k . تكون الفترات المحصورة بين الحزم فجوات الطاقة وهي مناطق طاقة ممنوع شغلها بالإلكترونات. لاحظ أيضاً أن أهمية رسم طيف الطاقة في فضاء k تكمن في أنه يمكن

تصنيف حالات الإلكترون خلال الحزمة طبقاً لكمية الحركة (الزخم) الذي يكون دالة في \mathbf{k} .

الآن، نتحول بالدراسة إلى الجهد البلوري ($V(\mathbf{r})$) وتأثيره على الإلكترون. يتكون هذا الجهد من جزئين: الأول، هو تفاعل الإلكترون مع القلوب الأيونية المكونة للشبيكة والجزء الثاني هو تفاعله مع الإلكترونات الأخرى التي تتحرك خلال الشبيكة. فعلى سبيل المثال، في معدن الصوديوم يتفاعل الإلكترون الموجود في الحزمة 3s مع أيونات الصوديوم (Na^+) المكونة للتركيب المكعبى المتمركز الجسم ويتفاعل أيضاً مع الإلكترونات الأخرى في هذه الحزمة، وبالتالي يمكن كتابة الجهد $V(\mathbf{r})$ على هيئة مجموع جهدين على الصورة،

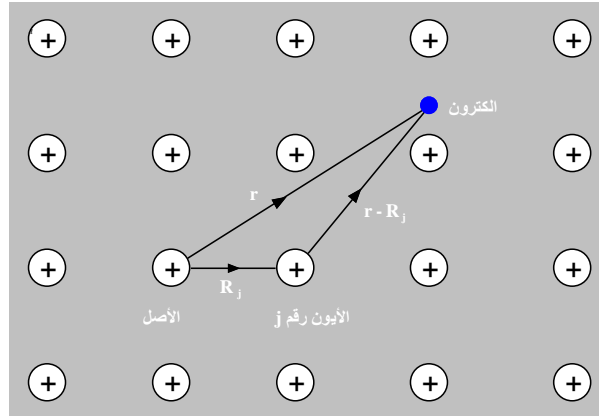
$$V(\mathbf{r}) = V_i(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}), \quad 9-7$$

حيث يمثل الحد الاول تفاعل الإلكترون مع القلوب الأيونية ويمثل الحد الثانى التفاعل مع الإلكترونات. يمكن كتابة الحد الأيونى على الصورة،

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_j v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad 9-8$$

حيث أن $v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ هو جهد الأيون الموضوع عند متجة الشبيكة \mathbf{R}_j ، كما هو مبين 7-9 والمجموع على كل الأيونات. من الواضح أن للجهد $V_i(\mathbf{r})$ نفس دورية الشبيكة.

يسمى الجهد $V_e(\mathbf{r})$ بتفاعل الإلكترون-الإلكترون ويسبب العديد من العقبات ويجعل المعالجة النظرية صعبة جداً. أولاً، يمكننا حساب هذا الحد فقط إذا علمنا كل حالات الإلكترونات الأخرى مع العلم أن هذه الحالات غير معلومة بشكل جلى.

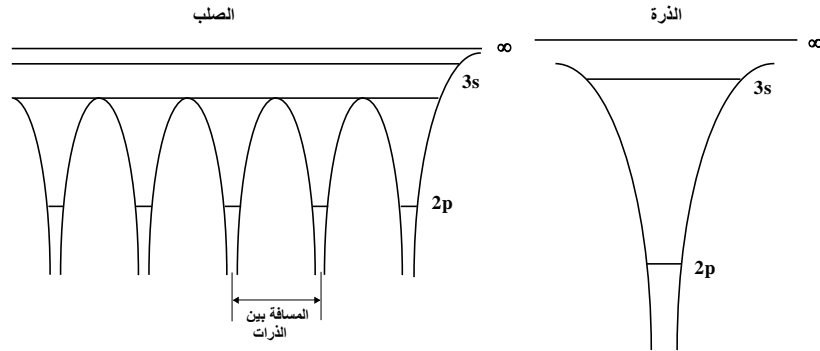


الشكل 9-7 تفاعل الإلكترون مع القلوب الأيونية.

ثانياً، لا يكون الجهد عندما $V_e(r)$ على شكل دورى تماماً وذلك لأن الإلكترونات لا تكون في حركة ثابتة في الشبكة. ثالثاً، في المعالجة الصحيحة يجب بشكل فعلى إعتبار ديناميكية كل الإلكترونات في نفس الوقت وليس إلكترون واحد في زمن معين، وهذا أمر صعب اعتباره في الوقت الحالى. فى ضوء هذه الصعوبات، ومن حسن الحظ أن تفاعل الإلكترون-الإلكترون هو تفاعل ضعيف للأسباب التى ذكرناها فى الباب السابق. التأثير السائد لهذا التفاعل هو أن الإلكترونات تنشر نفسها حول الأيونات بالشكل الذى يحجب هذه الأيونات عن الإلكترونات الأخرى فى المقام الأول ولهذا تأثير اضافى لجعل تفاعل الإلكترون-أيون تفاعلاً ضعيفاً حتى على المدى الطويل وهذا يجعلنا محظوظين مرة أخرى. والآن، يمكننا كتابة تعبير مقرب للجهد على الصورة،

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad 9-9$$

حيث $v_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ هو جهد الأيون المحجوب المتمركز (الموضوع) عند نقطة الشبكة \mathbf{R}_j . ونظراً لأن هذا الجهد يكون دورياً فإنه يحقق متطلبات نظرية بلوخ. يبين الشكل 9-8 الجهد البلوري للصوديوم.



الشكل 8-9 مقارنة بين مخطط طيف الطاقة في ذرة الصوديوم وصلب الصوديوم.

لاحظ أن الإتساع في المستوى 3s أدى إلى نشوء الحزمة 3s وأن هذه الحزمة تقع غالباً بالكامل فوق الجهد الحاجز للذرات مما يسهل عدم تركز الإلكترونات داخل هذه الحزمة. وعلى خلاف ماسبق، نجد إلكترونات الحزمة 2p تكون مقيدة بقوة بالحاجز وبذلك تكون متمركزة (متمركزة تعني موضوعة في مكانها الصحيح).

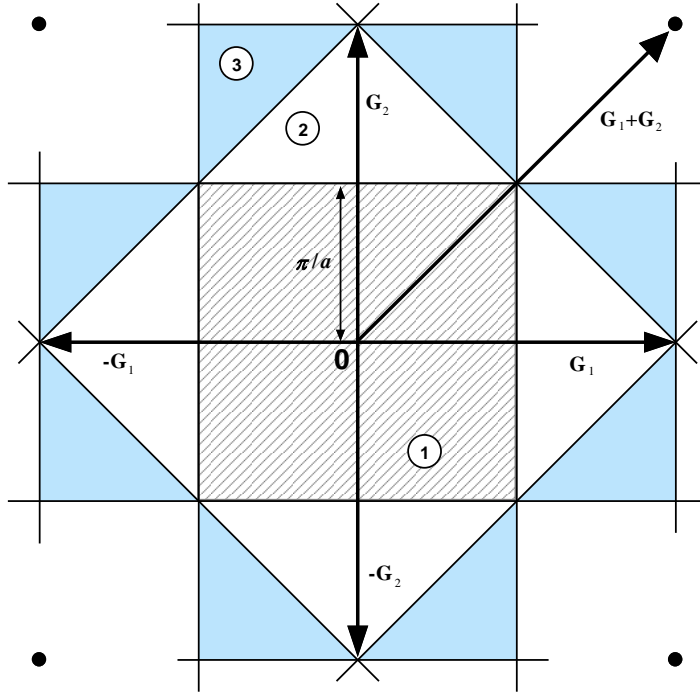
4-9 خصائص تماثل حزم الطاقة في فضاء K

ENERGY BANDS SYMMETRY PROPERTIES IN K-SPACE

كما ذكرنا من قبل، عند رسم حزم الطاقة في فضاء k يظهر العديد من خصائص التماثل المفيدة لقيم الطاقة الذاتية، $E_n(\mathbf{k})$. وقبل الخوض في هذا الموضوع دعنا نسترجع بعض المعلومات المفيدة عن مناطق بريليون (Brillouin zones).

1-4-9 مناطق بريليون BRILLOUIN ZONES

كما درسنا من قبل، عند رسم المستويات العمودية المنصفة لمتجهات الشبكة الانقلابية التي تصل الذرة مع الذرات المجاورة فإن المناطق المحصورة بين المستويات تكون مناطق بريليون. فعلى سبيل المثال نعتبر شبكة مربعة كالمبينة في الشكل 9-9.

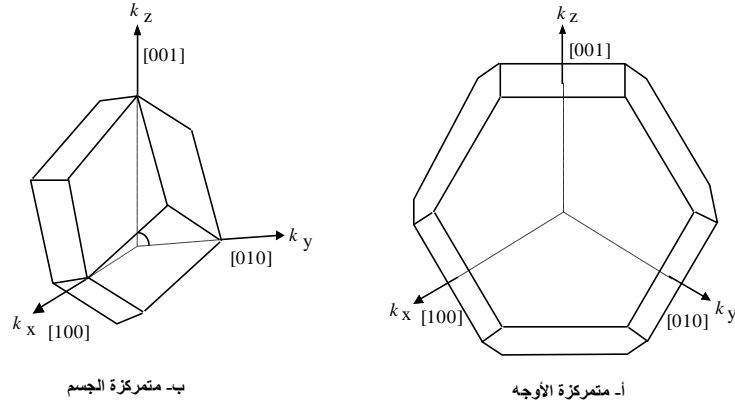


الشكل 9-9 مخطط يبين مناطق بريليون الثلاثة الاولى في شبكة مربعة.

لاحظ أن الشبكة الانقلابية للشبكة المذكورة تكون مربعة أيضا ولها طول ضلع يساوي $2\pi/a$. يبين الشكل أن المتجهات الانقلابية للشبكة هي G_1 ، $-G_1$ ، G_2 و $-G_2$ ، الخ. تكون أصغر منطقة مغلقة متمركزة حول نقطة الأصل هي منطقة بريليون الأولى، كما هو موضح بالشكل (المنطقة المخططة). يبين الشكل أيضا كل من منطقة بريليون الثانية (الأربع أنصاف المربعات الغير مظلمة) ومنطقة بريليون الثالثة (الثمانى أنصاف المربعات الملونة). لاحظ أن جميع مناطق بريليون متساوية في المساحة $(2\pi/a)^2$ وإن أصبحت أكثر تعقيدا. تتحقق خاصية تساوى المساحة لمناطق بريليون لجميع الشبكات المستوية وليس للشبكات المربعة فقط. في الأبعاد الثلاثة تكون المناطق عبارة عن حجوم ثلاثية الأبعاد.

يبين الشكل 9-10 منطقة بريليون الاولى لشبكة مكعبة متمركزة الوجه وأخرى متمركزة الجسم. المناطق الأعلى في هذه الشبكات تكون أكثر تعقيدا ويصعب إظهارها. في الفصل التالى سنناقش العلاقة

بين مناطق بريليون وتركيب حزم الطاقة.



الشكل 10-9 منطقة بريليون الاولى في الشبكة المكعبة متمركزة الأوجه والمتمركزة الجسم.

9-4-2 خصائص التماثل SYMMETRY PROPERTIES

يمكننا أن نرى أن كل حزمة من حزم الطاقة، $E_n(\mathbf{k})$ ، تحقق خصائص التماثل الآتية:

10-9

$$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k}). \quad (\text{أ})$$

وتبين هذه الخاصية أن الدالة $E_n(\mathbf{k})$ تكون دالة دورية ولها زمن الدورة يساوي متجه الشبكة الإنقلابية، بمعنى أى نقطتين في فضاء \mathbf{k} ترتبطتان مع بعضهما بواسطة متجه إزاحة تساوي متجه الشبكة الإنقلابية يكون لهما نفس الطاقة. في الشكل 11-9 (أ) تكون للنقط p_1 ، p_2 و p_3 نفس الطاقة لأن النقطة p_2 ترتبط مع النقطة p_1 بواسطة متجه إنتقال يساوي $-\mathbf{G}_2$ والنقطة p_3 ترتبط بالنقطة p_1 بواسطة إنتقال $-\mathbf{G}_1$ وكلا $-\mathbf{G}_1$ و $-\mathbf{G}_2$ عبارة عن متجهات الشبكة الإنقلابية.

يبين الشكل 11-9 (ب) كيف أنه بإستخدام هذا التماثل الإنتقالى، بواسطة متجهات الشبكة

الإنقلابية، يمكن نقل الأجزاء المختلفة لمنطقة بريليون الثانية لتتطبق بدقة على المنطقة الأولى، حيث أن كل مساحتين متصلتين بسهم متكافئتين. ويمكن عمل نفس الشئ على المناطق الأعلى حيث أن جميع

المناطق متكافئة في المساحة، لذلك فإننا نهتم بالمنطقة الأولى فقط طالما تعطينا المعلومات الضرورية.

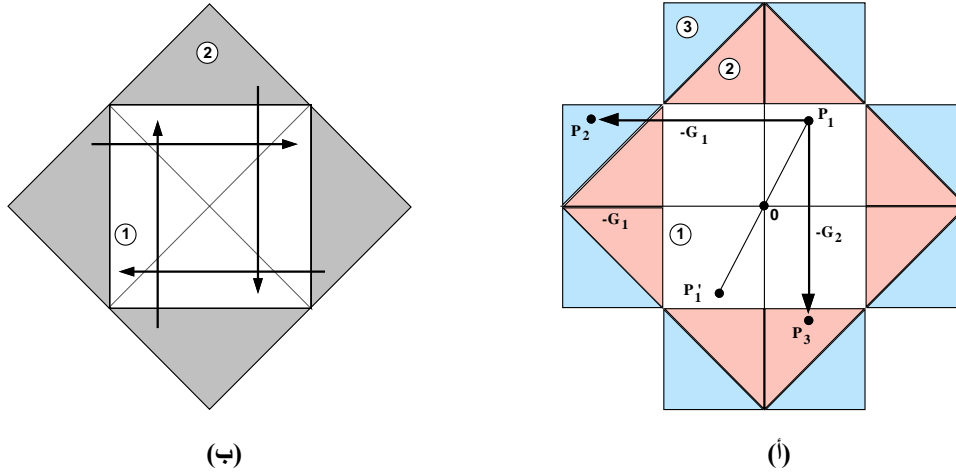
11-9

$$E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) \quad (\text{ب})$$

وهذه المعادلة تمثل خاصية التماثل الانعكاسي وتبين أن حزمة الطاقة تكون متماثلة بالنسبة إلى الانعكاس

حول نقطة الأصل ($\mathbf{k} = 0$). وبالتالي فإن طاقة النقطة p_1' تساوى طاقة النقطة p_1 ، كما يبين الشكل

11-9(أ).



الشكل 11-9 (أ) التماثل الإنتقالي للطاقة $E(\mathbf{k})$ للشبيكة المربعة في فضاء \mathbf{k} و (ب) مخطط يبين تحول المنطقة الثانية إلى المنطقة الأولى بالإنتقال.

للدالة $E_n(\mathbf{k})$ نفس التماثل الدوراني مثل الشبيكة الحقيقية وهذه الخاصية تجزم بأن لحزمة الطاقة

نفس المائل الدوراني مثل الشبيكة الحقيقية. فعلى سبيل المثال، في الشبيكة المربعة يجب أن تظهر حزمة

الطاقة التماثل الدوراني للمربع. وحيث أن المربع يكون متماثلاً عند الدوران بزاوية $\pi/2$ (ومضاعفاتها)

فإنه يترتب على ذلك أن تكون الطاقات عند النقط Q_1 ، Q_2 و Q_3 في الشكل 12-9 (أ) مساوية للطاقة

عند النقطة p_1 لأنه يمكن الحصول على هذه النقط من النقطة p_1 بالتماثل الانعكاسي. لاحظ أن النقطة

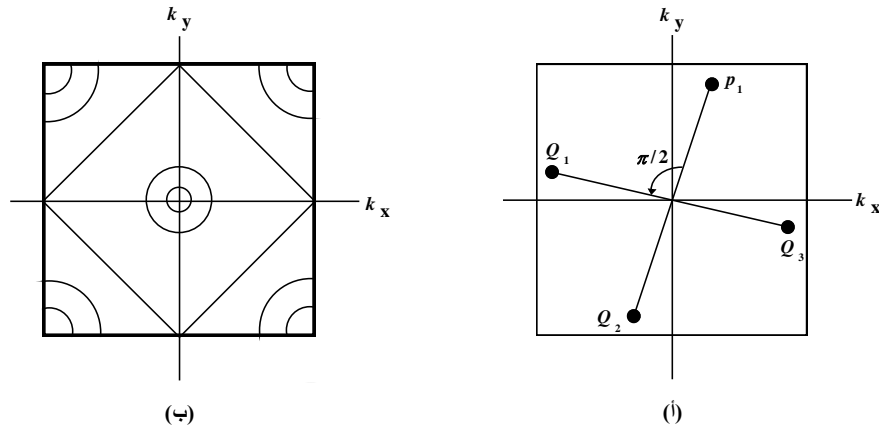
Q_2 تماثل النقطة p_1' في الشكل 11-9(أ)، بالرغم من أن هذا صحيح في الشبيكة المربعة إلا إنه

لا يتحقق في الشبيكات الأخرى.

يبين الشكل 9-12 (ب) محيطات الطاقة (وهي منحنيات تساوى الطاقة energy contours)

مرسومة للحزمة في منطقة بريليون الأولى للشبكة المربعة وهذا الشكل يحقق مختلف خصائص التماثل السابقة.

تعتبر خصائص التماثل من الخصائص المهمة لأنه يمكن إستخدامها لإختزال المجهود المبذول لحساب حزم الطاقة. فعلى سبيل المثال، بواسطة التماثل الإنعكاسى نحتاج فقط معرفة الطاقة فى نصف المنطقة الأولى. هذا بالإضافة إلى أن التماثل الدورانى عادة يمكننا من إختزال هذا المجهود أيضاً، فمثلاً، فى حالة الشبكة المربعة، نحتاج فقط تعيين $\frac{1}{8}$ المنطقة بشكل منفصل ويمكن استكمال باقى المنطقة بواسطة التماثل. وفيما يلى سوف نقدم برهاناً مختصراً للخصائص السابق ذكرها.



الشكل 9-12 (أ) التماثل الدورانى للطاقة $E(k)$ فى الشبكة المربعة فى فضاء k و (ب) مخطط يبين محيطات الطاقة فى منطقة بريليون الأولى.

بالنسبة لخاصية التماثل الإنتقالى (أ) يمكن كتابة دالة بلوخ عند النقطة $k + G$ على الصورة،

$$\psi_{k+G} = e^{i(k+G) \cdot r} u_{k+G} = e^{i k \cdot r} (e^{i G \cdot r} u_{k+G}). \quad 9-12$$

لاحظ أن المعامل الموجود داخل الأقواس فى الطرف الأيمن يكون دالة دورية فى فضاء r وله

زمن دورى يساوى متجه الشبكة. وبالرمز لهذا العامل بالرمز $v(r)$ يمكننا كتابة،

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r})$$

ويتأتى هذا من حقيقة أن دالة دورية و أن $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$ ، حيثما $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = n2\pi$ ، حيث n يكون بعض العدد الصحيح. للحد الموجود بين الاقواس في المعادلة 9-12 نفس سلوك الدالة $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ الموجودة في المعادلة 9-3. وهكذا يتضح أن لدالة الحالة $\psi_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$ نفس شكل الدالة $\psi_{\mathbf{k}}$ وبالتالي يكون للدالتين نفس الطاقة، حيث لا توجد فروق فيزيائية بينهما.

يمكن إثبات الخاصية الثانية (ب) بملاحظة أن معادلة شرودينجر الشبيهة بالمعادلة 9-3 والتي تقابل النقطة $-\mathbf{k}$ تكون مثل المعادلة التي يمكن الحصول عليها بكتابة المرافق المركب للمعادلة 9-6. وهذا يعنى أن القيم الذاتية المقابلة تكون متساوية، بمعنى أن، $E_n(-\mathbf{k}) = E_n^*(-\mathbf{k})$. وحيث أن الطاقة $E_n(\mathbf{k})$ هي عدد حقيقى فإن $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$ وهذا التعبير هو الخاصية الثانية.

يمكن استنتاج الخاصية الثالثة (ج) بملاحظة أنه إذا دارت الشبكة الحقيقية بواسطة عملية تماثل فإن الجهد $V(r)$ يبقى دون تغيير وبالتالي فإن دالة الحالة الجديدة التي نحصل عليها يجب أن يكون لها نفس طاقة دالة الحالة الأصلية.

9-4-3 عدد الحالات في حزمة الطاقة NUMBER OF STATES IN THE BAND

لحساب عدد الحالات في حزمة الطاقة سوف نعتبر حالة البعد الواحد بغرض التبسيط. في هذه الحالة تكون دالة بلوخ على الصورة،

$$\psi_{\mathbf{k}}(x) = e^{ikx} u_{\mathbf{k}}(x) \quad 9-13$$

وإذا افترضنا أن هذه الدالة تحقق شرط الحدود الدورية فإن ذلك يؤدي إلى أن القيم المسموحة لـ k تكون على الصورة،

$$k = n \frac{2\pi}{L}, \quad 9-14$$

حيث $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ الخ. لاحظ أن $u_k(x)$ دالة دورية بذاتها، ولهذا فإن الشرط $u_k(x+L) = u_k(x)$ يتحقق بشكل تلقائي. وكما درسنا آنفاً، فإن القيم المسموحة لـ k تكون شبكة منتظمة لها مسافة بينية مقدارها $2\pi/L$. يمكن الحصول على عدد الحالات داخل المنطقة الأولى التي لها طول $2\pi/a$ على الصورة،

$$\left(\frac{2\pi}{a}\right)\left(\frac{2\pi}{L}\right) = \frac{L}{a} = N,$$

حيث N هو عدد خلايا الوحدة وهذا يتفق مع التأكيد السابق. وهذا يبين أن كل حزمة تحتوى على N من المستويات في المنطقة الأولى. وحيث أنه طبقاً لمبدأ باولي للاستبعاد أن كل مستوى يشغل بعدد إثنين من الإلكترونات المتعاكسة في اللف فإن أقصى عدد يمكن أن يشغل الحزمة الواحدة هو $2N$ من الإلكترونات.

9-5 نموذج كرونيج وبينى لحساب حزم الطاقة

KRONIG-PENNEY MODEL FOR CALCULATING ENERGY BANDS

لبيان تأثير دورية توزيع الأيونات على حركة الإلكترونات وبيان حزم الطاقة المسموحة للإلكترونات وفجوات الطاقة (الحزم الممنوعة) طرح العالمان كرونيج وبنى نموذجاً دورياً في بعد واحد يماثل دورية الشبكة البلورية. أعتبر هذا النموذج شبكة بلورية ذات ثابت شبكة مقداره $2a$ وجهد دورى مقداره V_0 وبناء على هذا التصور فإن جهد الشبكة يبدو على شكل سلسلة من الآبار والمرتفعات تمثل الذرات وتأثيرها. بفرض أن إتساع البئر الجهدى الذى يتحرك فيه الإلكترون هو a وبفرض أن المسافة التى تفصل بين بئرين هي a وهى تمثل سمك الجهد الحاجز (المسافة بين الذرتين) فإن المسافة بين أى

ذرتين متتاليتين (دورة التركيب) تكون $a+a$ ، كما يبين الشكل 9-13.

بإستخدام نظرية بلوخ نحصل على،

$$\left. \begin{aligned} \psi_k(x+2a) &= e^{2iak} \psi_k(x) \\ \frac{d}{dx} \psi_k(x+2a) &= e^{2iak} \frac{d}{dx} \psi_k(x) \end{aligned} \right\} \quad 9-15$$

وحسب الميكانيكا التقليدية فإن الإلكترون يظل محصوراً داخل جدار البئر الجهدى إذا كانت طاقته أقل

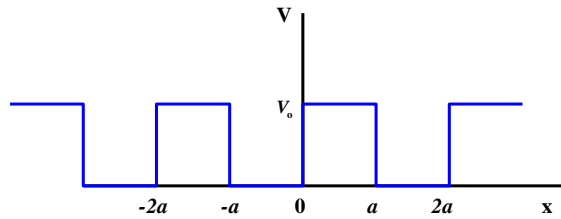
من V_0 ، أما إذا كانت طاقته أكبر من V_0 فإن سرعة الإلكترون داخل البئر تساوى $\left(\frac{\varepsilon}{m_0}\right)^{1/2}$ وسرعته

عند جدار البئر تساوى $\left(2\frac{\varepsilon-V_0}{m_0}\right)^{1/2}$ ولكن حسب النظرية الكمية فإن الإلكترون يكون موجوداً خارج

الجدران بالرغم من أن طاقته تكون أقل من V_0 . وبناءً على ذلك يكون حل هذه المعادلة السابقة عبارة

عن دالتين: الدالة الاولى هى ψ_1 وهى دالة الحالة التى تصف حركة الإلكترون داخل البئر الجهدى

$(-a \leq x \leq 0)$ ، والدالة الثانية هى ψ_2 وتصف حالة الإلكترون خارج البئر الجهدى $(0 \leq x \leq a)$.



الشكل 9-13 مخطط للبئر الجهدى الدورى فى البلورة فى بعد واحد.

بحل معادلة شرودينجر فى المدى $-a \leq x \leq 0$ نحصل على،

$$\psi_1 = A \cos q_0 x - B \sin q_0 x, \quad 9-16$$

حيث $q_0 = \frac{2m_0 \varepsilon}{\hbar}$ و A و B ثوابت يمكن تعيين قيمتها بتطبيق الشروط الحدية.

بالمثل بحل معادلة شرودينجر فى المدى $0 \leq x \leq a$ نحصل على،

$$\psi_2 = C \cos qx - D \sin qx, \quad 9-17$$

حيث $q^2 = \frac{2m_0(\varepsilon - V_0)}{\hbar^2}$ ويكون مقدار q كمية تخيلية عندما $\varepsilon < V_0$ و C و D ثوابت يمكن تعيين

قيمتها بتطبيق الشروط الحدية أيضا.

بتطبيق الشروط الحدية والدورية نلاحظ أن الدالة ψ ومشتقتها $\frac{d}{dx}\psi$ تكونا مستمرتان $x=0$

وكذلك

$$\left. \begin{aligned} \psi(+a) &= e^{2iak} \psi(-a) \\ \frac{d}{dx}\psi(+a) &= e^{2iak} \frac{d}{dx}\psi(-a) \end{aligned} \right\} \quad 9-18$$

من هذا الشروط نحصل على ،

$$\psi_2(0) = C \quad \& \quad \frac{d}{dx}\psi_2(0) = qD$$

بالتعويض في المعادلة 9-17 نجد أن،

$$\left. \begin{aligned} \psi_2(+a) &= \cos(qa)\psi_2(0) + \frac{1}{q}\sin(qa)\frac{d}{dx}\psi_2(0) \\ \frac{d}{dx}\psi_2(+a) &= -q\sin(qa)\psi_2(0) + \cos(qa)\frac{d}{dx}\psi_2(0) \end{aligned} \right\} \quad 9-19$$

وبالمثل نحصل على

$$\begin{aligned} \psi_1(-a) &= \cos(q_0 a)\psi_1(0) - \frac{1}{q_0}\sin(q_0 a)\psi_1(0) \\ \frac{d}{dx}\psi_1(-a) &= q_0 \sin(q_0 a) + \cos(q_0 a)\frac{d}{dx}\psi_1(0) \end{aligned}$$

ومنها نحصل على،

$$\left. \begin{aligned} \psi_1(0) &= \cos(q_0 a)\psi_1(-a) + \frac{1}{q_0}\sin(q_0 a)\frac{d}{dx}\psi_1(-a) \\ \frac{d}{dx}\psi_1(0) &= -q_0 \sin(q_0 a)\psi_1(-a) + \cos(q_0 a)\frac{d}{dx}\psi_1(-a) \end{aligned} \right\} \quad 9-20$$

وحيث أن

$$\frac{d}{dx}\psi_1(0) = \frac{d}{dx}\psi_2(0) \quad \& \quad \psi_1(0) = \psi_2(0)$$

بالتعويض بهذه المعادلة والمعادلة 20-9 في المعادلة 19-9 نحصل على،

$$\left. \begin{aligned} \psi_2(+a) &= b_{11}\psi_1(-a) + b_{12}\frac{d}{dx}\psi_1(-a) \\ \frac{d}{dx}\psi_2(+a) &= b_{21}\psi_1(-a) + b_{22}\frac{d}{dx}\psi_1(-a) \end{aligned} \right\}, \quad 9-21$$

حيث:

$$\begin{aligned} b_{11} &= \cos(qa) \cos(q_0a) - \frac{q_0}{q} \sin(qa) \sin(q_0a) \\ b_{12} &= \frac{1}{q_0} \cos(qa) \sin(q_0a) - \frac{1}{q} \sin(qa) \cos(q_0a) \\ b_{21} &= -q \sin(qa) \cos(q_0a) \cos(qa) - q_0 \cos(qa) \sin(q_0a) \\ b_{22} &= -\frac{q}{q_0} \sin(qa) \sin(q_0a) + \cos(qa) \cos(q_0a) \end{aligned}$$

وحيث أن المعادلتين 21-9 يجب أن تحققا المعادلتين 18-9 فإننا نحصل على العلاقة الآتية المستنتجة

من نظرية بلوخ،

$$\therefore \psi_2(a) = e^{2iak} \psi_2(-a) = e^{2iak} \psi_1(-a)$$

وبالتالى نحصل على،

$$(b_{11} - e^{2iak})\psi_1(-a) + b_{12}\frac{d}{dx}\psi_1(-a) = 0$$

و

$$b_{21}\psi_1(-a) + (b_{22} - e^{2iaq})\frac{d}{dx}\psi_1(-a) = 0$$

ولكى يكون حل هذه المعادلات ذو معنى يجب أن تساوى محددة المعاملات الصفر، أى أن،

$$\begin{vmatrix} b_{11} - e^{2iak} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} - e^{2iaq} \end{vmatrix} = 0 \quad 9-22$$

وبحل هذه المحددة نحصل على،

$$e^{2iaq} = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22}) \pm i \left[1 - \frac{1}{4}(b_{11} + b_{22})^2 \right]^{1/2}$$

وبتحقيق المساواة للجزيئين الحقيقيين فقط نحصل على

$$\cos(2ka) = \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22}) = \cos(qa)\cos(q_0a) - \frac{q^2 + q_0^2}{2qq_0}\sin(qa)\sin(q_0a) \quad 9-23$$

ولما كانت q و q_0 تتضمنان الطاقة ε فإن المعادلة 9-23 تمثل علاقة الإنتشار التي تربط بين كل من الطاقة ورقم الموجة. ويوجد للمعادلة السابقة حلولاً مقبولة فيزيائياً فقط إذا لم تتجاوز القيمة للطرف الأيمن الواحد (لأن $|\cos 2ka| \leq 1$)، ومن هذا الشرط تنشأ حزم وفجوات الطاقة.

ولكى نرى كيف تنشأ حزم الطاقة نفترض أن طاقة الإلكترون أقل من عمق البئر الجهدى ($\varepsilon < V_0$) فى هذه الحالة نجد أن q مقدار تخيلى يكتب على الصورة $q = ip$ وبالتالي تصبح المعادلة 9-23 على الصورة،

$$\cos(2ka) = \cosh(pa)\cos(q_0a) - \frac{q_0^2 - p^2}{2pq_0}\sinh(pa)\sin(q_0a) \quad 9-24$$

وللحصول على حل مبسط نفترض أن عمق البئر الجهدى كبير جداً ($\varepsilon \ll V_0$) وسمك البئر صغير جداً مقارنة بالمسافة a وبالتالي فإن الدوال القطعية ستتساوى ($\sinh(pa) \approx \cosh(pa)$) وسيهمل q_0 مقارنة مع p وتصبح المعادلة السابقة على الصورة،

$$\cos(2ka) = \cosh(pa) \left\{ \cos(q_0a) + \frac{p}{2q_0}\sin(q_0a) \right\} \quad 9-25$$

وهذه المعادلة لا تتحقق إلا فى مجال ضيق من الطاقات المقابلة لقيم صغيرة للمقدار $\sin(q_0a)$ إذ أن هذا الحد مضروب بعدد كبير ($\frac{p}{2q_0}$) فيعطى هذا الشرط تقريباً، $\sin(q_0a) \approx 0$ ، أى أن $q_0a = n\pi$ وباستخدام

$$\text{العلاقة } q_o^2 = \frac{2m\varepsilon_n}{\hbar^2} \text{ نجد أن،}$$

$$\varepsilon_n = n \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad 9-26$$

وتمثل هذه العلاقة قيم الطاقة المسموحة في البئر الجهدى للذرة والذى لايتسع كثيرا في حالة البلورة. ومن هنا يتضح وجود مناطق مسموح بها وأخرى غير مسموح بها، كما يبين الشكل 9-14. وهكذا نجد الجهد الدورى لذرات الشبكة قد أملى وجود مناطق ممنوعة من الطاقة الإلكترونية (تسمى فجوات طاقة) وكلما إزداد ارتفاع البئر الجهدى يقل اتساع هذه الفجوات.

برسم العلاقة بين طاقة الإلكترون ومقلوب طول الموجة المصاحب نحصل على الشكل السابق والتي تظهر فيه حزم الطاقة والمناطق الممنوعة. من الشكل السابق ننتبين أنه:

1- مدى المتجه الموجى $0 < k < \frac{\pi}{a}$ أو من $-\frac{\pi}{a} < k < 0$ تتزايد طاقة الإلكترون بإستمرار. وعند

$$k = \pm \frac{\pi}{a} \text{ يحدث الانقطاع الأول.}$$

2- مدى المتجه الموجى $\frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$ أو من $-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}$ تتزايد طاقة الإلكترون بأستمرار. وعند

$$k = \pm \frac{2\pi}{a} \text{ يحدث الانقطاع الثانى.}$$

3- مدى المتجه الموجى $\frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a}$ أو من $-\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a}$ تتزايد طاقة الإلكترون بأستمرار.

$$\text{وعند } k = \pm \frac{3\pi}{a} \text{ يحدث الإنقطاع الثالث. وهكذا}$$

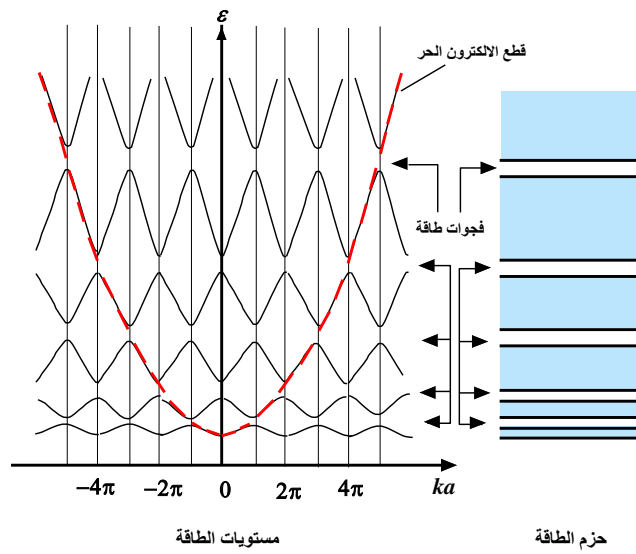
وتوضح الإنقطاعات وجود حزم ممنوعة على الإلكترونات عند $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ حيث n أى عدد

صحيح. وبالتعويض عن k بدلالة الطول الموجي ، $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ نحصل على $\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{a}$ وبالتالي

$n\lambda = 2a$ وهى نفس علاقة براغ فى حالة السقوط العمودى وهذا يعنى أنه إذا كان للإلكترون طاقة تسمح

له بدخول الحزمة الممنوعة فإنه لا يلبث أن يستطار ليخرج من هذه الحزمة وبالتالي لا يمكن أن يتواجد

فيها.



الشكل 9-14 حزم وفجوات الطاقة فى الشبكة البلورية.

9-6 نموذج الإلكترون شبه-الحر لحساب حزم الطاقة

THE NEARLY-FREE ELECTRON MODEL FOR DETERMINING ENERGY BANDS

فى الفصول السابقة ورغم التبسيط الشديد (حيث تمت المعالجة فى بعد واحد) لم نتمكن من إيجاد

حلول جذرية تصف حركة الإلكترون فى الشبكة البلورية بشكل محكم. فى هذا الفصل نقدم نموذج

تقريبى جديد مختصر الحسابات ويوضح الخصائص العامة للحزم ألا وهو نموذج الإلكترون شبه-الحر.

فى هذا النموذج تم إفتراض أن الجهد البلوري يكون صغيراً جداً مقارنةً بطاقة حركة الإلكترون،

الأمر الذى معه يمكن اعتبار أن الإلكترون يتصرف مثل الإلكترون الحر. فى هذه الحالة يمكن معالجة

الجهد البللوري باستخدام نظرية الاضطراب التي تستخدم الأمواج المستوية. وهذا يعنى أن هذا النموذج يخدم كتقريب أولى لحزم التكافؤ في المعادن البسيطة مثل Na، K، Al، ... وغيرها.

في الفصل التالى، سنعالج نموذج الترابط الوثيق (tight binding) والذي تكون الجهود الذرية فيه قوية جداً، الأمر الذى يجعل الإلكترون يتحرك بشكل أساسى حول ذرة واحدة، بإستثناء وجود تفاعل صغير مع الذرات المجاورة والذي يمكن معالجته كاضطراب. يقع هذا النموذج على الجانب الآخر من نموذج الإلكترون شبه-الحر من حيث شدة الجهد البللوري المتضمن ويجب أن يخدم كتصحيح أولى للحزم العميقة الضيقة في الصلب (مثل 3d في المعادن الإنتقالية).

9-6-1 نموذج الشبكة الفارغة THE EMPTY-LATTICE MODEL

في نموذج الإلكترون شبه-الحر تبدأ المعالجة بحل معادلة شرودينجر مع اعتبار أن الجهد البللوري ساوى صفراً، بمعنى أن الإلكترون يكون حراً تماماً. ومع ذلك، نحتاج أيضاً أن تحقق الحلول الناتجة خصائص التماثل، التى تحدثنا عنها من قبل، والتى يفرضها التماثل الإنتقالى للشبكة الحقيقية. تسمى المعالجة بهذه الفروض نموذج الشبكة الفارغة.

باعتبار شبكة في بعد واحد فإن دوال الحالة والطاقات طبقاً لهذا النموذج تكون على الصورة،

$$\psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad 9-27$$

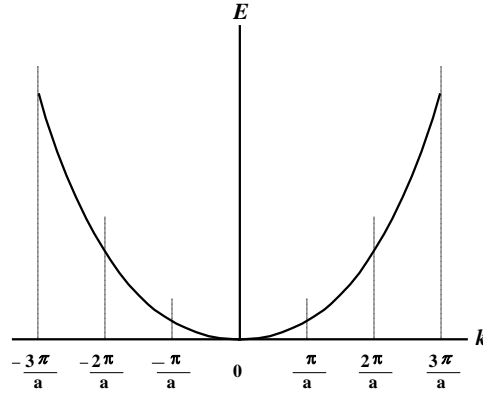
و

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad 9-28$$

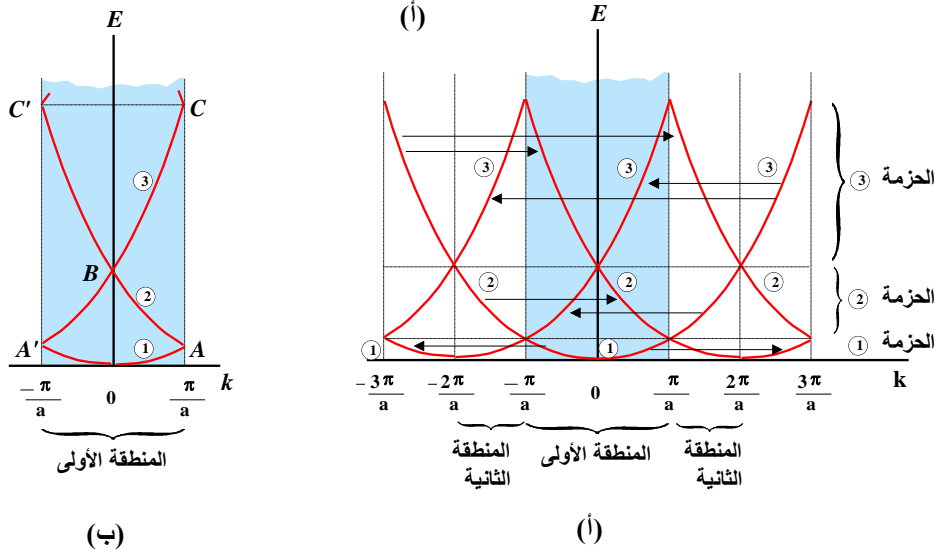
حيث يشير الدليل 0 إلى أن الحلول ترجع للحالة الغير مضطربة.

يبين الشكل 9-15 رسم الطاقة $E_k^{(0)}$ كدالة في k . يظهر هذا الشكل منحنى على هيئة قطع

مكافئ معتاد.



الشكل 9-15 منحنى الإنتشار للجسيم الحر وهو على هيئة قطع مكافئ.



الشكل 9-16 (أ) منحنيات الإنتشار لنفس الجسيم في الشبكة الفارغة تبين تحقق التماثل الإنتقالى والحزم المختلفة و (ب) منحنيات الإنتشار في نموذج الشبكة الفارغة (المنطقة الأولى فقط).

يبين الشكل 9-16 (أ) منحنيات الإنتشار لنفس الجسيم في الشبكة الفارغة عند تطبيق التماثل

الإنتقالى على الحزم المختلفة، وفيها يتم تقطيع أجزاء القطع المكافئ، المبين في الشكل 9-15، عند

حواف الحزم المختلفة ونقلها بمقدار مضاعفات المتجه الذى طوله $G = 2\pi/a$ لكى نتأكد أن أى نقطتين

متكافئتين يكون لهما نفس الطاقة (بمعنى أن التماثل الإنتقالى يتحقق). يظهر الشكل 9-16 (ب) شكل

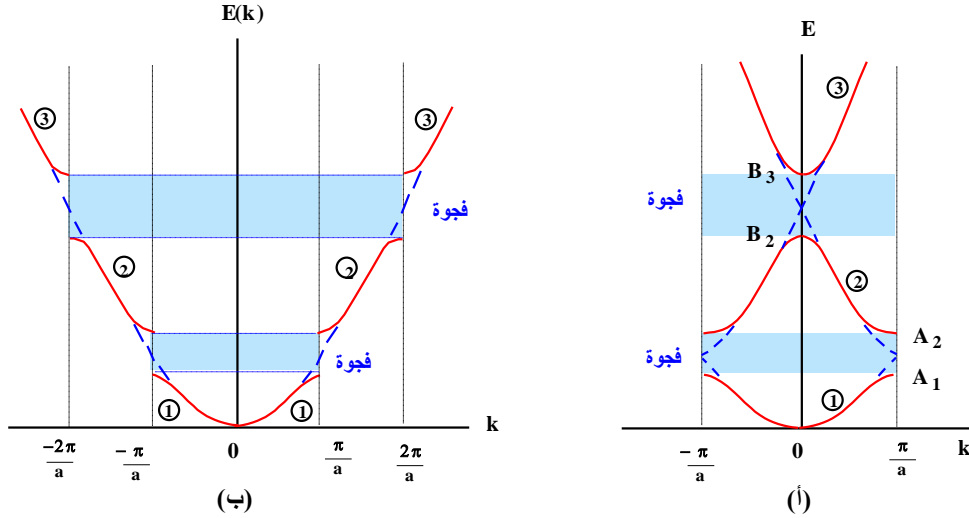
طيف الطاقة في منطقة بريليون الاولى فقط.

2-6-9 نموذج الإلكترون شبه-الحر NEARLY-FREE ELECTRON MODEL

عندما نأخذ الجهد البللوري في الاعتبار فإن طيف الطاقة في الشكل 9-16 (ب) سيتغير حيث تنشأ فجوات طاقة عند حدود المناطق المختلفة أولاً يحدث انشقاق بين المناطق عند النقط AA' و CC' وتظهر فجوات بين المنطقة الاولى والثانية وبين الثالثة والمنطقة التي تليها وثانياً عند نقطة تقاطع المنطقة الثانية والثالثة (النقطة B). وبشكل عام في نموذج الشبكة الفارغة تتولد فجوات الطاقة في فضاء k حيثما تتقاطع المناطق ويحدث ذلك إما في وسط أو عند حدود منطقة بريليون، ويمكن القول أن عرض الحزم ينكمش عند حدود مناطق بريليون وتتولد الفجوات وبالتالي فإن شكل طيف الطاقة يتغير تغيراً جديراً بواسطة جهد البلورة الذي يفترض أنه صغير، أما في باقى أجزاء الطيف يتأثر شكل الطيف تأثيراً صغيراً جداً. في هذا السياق فإن الحزم في فضاء k تحتفظ بالشكل الدورى الموروث من نموذج الشبكة الفارغة في الشكل 9-16 (ب) ويتصرف الإلكترون أساساً كإلكترون حر. يبين الشكل 9-17 هيئة طيف الطاقة الجديد. بمقارنة الشكل 9-16 (ب) والشكل 9-17 (أ) نلاحظ أن التركيب الحزمى يبقى غالباً حتى في نموذج الشبكة الفارغة عدا أن الفجوات تتلاشى وتتلامس حدود المناطق. ويبين الشكل 9-17 (ب) تركيب الحزم لنموذج الإلكترون شبه-الحر وهو يشبه تركيب الحزم في نموذج الإلكترون الحر عدا وجود فجوات طاقة.

وللبرهان على المناقشة السابقة سنستخدم مفهوم الإضطراب. أفترض أننا نريد تعيين تأثير جهد البلورة على الحزمة الاولى في الشكل 9-16 (ب). عندما نعالج الجهد $V(x)$ كإضطراب فإن الطاقة المضطربة $E_1(k)$ حتى الرتبة الثانية تكون على الصورة،

$$E_1(k) = E_1^{(0)}(k) + \langle E_{1,k}^{(0)} | V | E_{1,k}^{(0)} \rangle + \sum_{k',n} \frac{|\langle n, k' | V | 1, k \rangle|^2}{E_1^{(0)}(k) - E_n^{(0)}(k')}. \quad 9-29$$



الشكل 9-17 (أ) منحنيات الإنتشار في نموذج الإلكترون شبه الحر مرسومة على هيئة مخطط المنطقة المختزل . (ب) نفس المنحنيات مرسومة على هيئة مخطط المنطقة الممتد.

يشير الدليل 9 إلى المنطقة الاولى وهى المنطقة التى نعالجها ويشير الدليل 0 إلى نموذج الشبكة الفارغة التى توصف بالمعادلات 9-27 و 9-28. يكون الحد الثانى فى المعادلة 9-29، والذي هو عبارة عن تقريب من الدرجة الاولى، عبارة عن القيمة المتوسطة للجهد. يتضمن الحد الثالث من المعادلة المجموع على كل الحالات n و k غير أنه فى هذه المعالجة يساوى الحالة 1 و k قيد الدراسة. نلاحظ أن التقريب من الدرجة الاولى يساوى،

$$\langle E_{1,k}^{(0)} | V | E_{1,k}^{(0)} \rangle = \frac{1}{L} \int e^{-ikx} V(x) e^{ikx} dx = \frac{1}{L} \int V(x) dx, \quad 9-30$$

وهو عبارة عن القيمة المتوسطة للجهد على مدى كل البلورة ولا يعتمد على k أى أنه مقدار ثابت تقريباً. يكون تأثير هذا الجهد على الطيف المبين فى الشكل 9-16 (ب) عبارة عن إزاحة للطيف بمقدار ثابت دون التأثير فى شكل طيف الطاقة. وحيث أن هذا الحد لا يدخل ضمن اهتمامنا الآن فإننا نسنعيز عنه بالصفر ويتم ذلك بإزاحة المستوى الصفرى للطاقة. ولهذا يجب أن نعتبر التقريب من

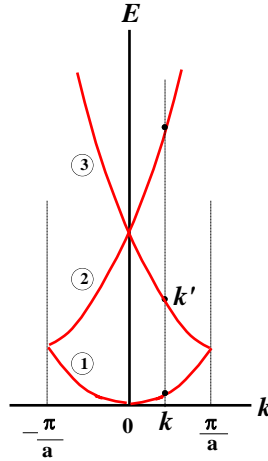
الدرجة الثانية للمعادلة 9-29. يجب أولاً أن نبين أن الكمية $\langle n, k' | V | 1, k \rangle$ يمكن أن تتلاشى فيما عدا عند $k' = k$ ، حيث كلاً من k و k' يكون مقصوراً على المنطقة الأولى. وهذا يعنى أن حالات الطاقة التى تفرق مع الحالة k ، بواسطة الإضطراب تكون تلك التى تقع مباشرة فوق هذه الحالة، كما يبين الشكل 9-18. وقبل الخوض قدما فى هذه المعالجة نعطي لمحة سريعة على مفكوك الجهد.

يمكن عادة التعبير عن أى جهد اختياري $V(x)$ بمفكوك على شكل متسلسلة فوريير على النحو،

$$V(x) = \sum_k V_k e^{ikx}$$

حيث يكون المجموع على كل القيم المسموحة لـ k . يتم التعبير عن معامل فوريير، V_k بالصورة،

$$V_k = \frac{1}{L} \int_0^L V(x) e^{-ikx} dx.$$



الشكل 9-18 الحالات التى تقع فى فضاء k فوق الحالة تكون معها بالإضطراب.

ولكن إذا كان الجهد $V(x)$ دورياً، كما فى حالة البلورة، فإن القيم التى تشارك فى المجموع السابق تكون

$k = G$ ، بمعنى أن $V_k = 0$ لكل القيم $k \neq G$. وبالتالي يكون مفكوك الجهد الدورى على الصورة،

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx}.$$

ويمكننا أن نرى أن الأقواس الموجودة فى مقام المعادلة 9-29 عبارة عن معامل فوريير $V_{k'-k}$

وبالتالى تتلاشى الأقواس فيما عدا عند $k'-k = G$.

الآن نعود مرة أخرى إلى المعالجة الحالية. بما أن فرق الطاقة فى مقام الحد الثالث من المعادلة

9-29 يتزايد بسرعة كلما ارتفعت الحزمة فإن التأثير البارز فى الحزمة 1 ينشأ من إرتباطها مع الحزمة

2. ولهذا يمكننا كتابة الطاقة على الصورة،

$$E_1(k) \cong E_1^{(0)}(k) + \frac{|V_{-2\pi/a}|^2}{E_1^{(0)}(k) - E_2^{(0)}(k)}, \quad 9-31$$

حيث $V_{-2\pi/a}$ هو مركبة فوريير للجهد، أى أن،

$$V_{2\pi/a} = \frac{1}{L} \int V(x) e^{+i(2\pi/a)x} dx.$$

يمكن الحصول على تعبير واضح للطاقة $E_1(k)$ بالتعويض بقيم الطاقة: $E_1^{(0)}(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$

و $E_2^{(0)}(k) = \hbar^2 (k - 2\pi/a)^2 / 2m$. لاحظ أنه عند $0 < k < \pi/a$ فإنه يمكن الحصول على الحزمة الثانية

بواسطة نقل جزء منحنى الإلكترون-الحر الذى يقع فى الفترة $-2\pi/a < k < -\pi/a$ ، كما هو مبين

بالشكل 9-16 (أ)، وبالتالى صيغة $E_2^{(0)}(k)$ السابقة. لكن فى الحقيقة، يكون هذا غير ضرورياً لأنه إذا

كان الجهد صغيراً فإن $|V_{-2\pi/a}|^2$ يكون صغيراً جداً ويمكن إهمال الحد الثانى فى المعادلة 9-31 بالمقارنة

مع الحد الأول. بمعنى أن $E_1(k) \approx E_1^{(0)}(k)$ ويكون تأثير جهد البلورة صغير ويمكن اهماله.

مع ذلك، توجد نقطة واحدة فى فضاء k لا ينطبق عليها الإستنتاج السابق وهى النقطة

عند $k = \pi/a$ عند حافة المنطقة. عند هذه النقطة تتساوى الطاقات $E_1^{(0)}(k)$ و $E_2^{(0)}(k)$ ويتلاشى مقام حد

الإضطراب فى المعادلة 9-31 وبالتالى يكون تصحيح الإضطراب كبيراً جداً. وحيث أن نظرية

الإضطراب السابقة تفترض أن يكون التصحيح صغيراً، فإنه يترتب على ذلك أنه لايمكن تطبيق هذه

النظرية بشكل فعلى على منطقة جوار حافة المنطقة. وبدلاً من ذلك يجب إستخدام نظرية الإضطراب

المنحل والتي فيها يتم معالجة كل من الحزم 1 و 2 معاً في نفس الوقت. قام العالم زيمان (Ziman) 1963 بتعيين قيم الطاقة طبقاً لهذه النظرية على النحو التالي،

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left(E_1^{(0)}(k) + E_2^{(0)}(k) \pm \left[E_2^{(0)}(k) - E_1^{(0)}(k)^2 + 4|V_{-2\pi/a}|^2 \right]^{1/2} \right), \quad 9-32$$

حيث تشير الإشارة الموجبة إلى الحزمة المشوهة العليا (الحزمة 2 قرب حافة المنطقة) وتشير الإشارة السالبة إلى الحزمة المشوهة السفلى (الحزمة 1).

بالتعويض بقيم $E_1^{(0)}(k)$ و $E_2^{(0)}(k)$ في المعادلة 9-32 ورسم $E_+(k)$ و $E_-(k)$ في جوار حافة المنطقة، نحصل على الطيف المبين في الشكل 9-17(أ). وعلى وجه الخصوص، فإن فجوة الطاقة E_g تساوى الفرق $E_-(k) - E_+(k)$ المحسوب عند النقطة $k = \pi/a$. باستخدام المعادلة الأخيرة نجد أن،

$$E_g = -2|V_{-2\pi/a}|. \quad 9-33$$

وهذا يعنى أن فجوة الطاقة تساوى ضعف مركبة فوريير للجهد البلورى. ويكون التأثير الناتج هو تخفيض الحزمة 1 بمقدار يساوى $|V_{-2\pi/a}|$ ورفع الحزمة 2 بنفس المقدار وبالتالي تتولد فجوة الطاقة المعطاه بالمعادلة 9-33.

يمكن استخدام المعادلة 9-32 أيضاً في تعيين فجوة الطاقة التى تتولد فى منتصف المنطقة عند تقاطع الحزمتين 2 و 3 وذلك باستبدال $E_1^{(0)}(k)$ و $E_2^{(0)}(k)$ بالطاقات $E_2^{(0)}(k)$ و $E_3^{(0)}(k)$ على الترتيب واستبدال حد الجهد بالمقدار $V_{-4\pi/a}$. يؤدى هذا إلى انفصال الحزم 2 و 3، كما يبين الشكل 9-17(أ)، وظهور فجوة طاقة مقدارها $2|V_{-4\pi/a}|$.

وحيث أن أقصى تأثير للجهد البلورى يحدث بالقرب من النقط (فى فضاء k) التى تتماس عندها

الحزمتين، فإننا سنلقى نظرة عن قرب على هذا التأثير. عند تطبيق معادلة الإضطراب المنحل (9-29)

على الحزم المنشقة 2 و 3 عند مركز المنطقة نجد أنه، لقيم k الصغيرة ($k \ll \pi/a$)،

$$E_3(k) = E_B + |V_{-4\pi/a}| + \frac{\hbar^2}{2m_0} \alpha k^2, \quad 9-34$$

و

$$E_2(k) = E_B - |V_{-4\pi/a}| - \frac{\hbar^2}{2m_0} \alpha k^2, \quad 9-35$$

حيث يمكن كتابة المعامل α على الصورة،

$$\alpha = 1 + \frac{4E_B}{E_g}, \quad 9-36$$

و $E_B = \hbar^2 (2\pi/a)^2 / 2m_0$ هو طاقة النقطة B في الشكل 9-16 (ب). تعتبر هذه النتائج مهمة جداً

للعديد من الأسباب منها:-

1- تبين المعادلة 9-34 أن طاقة الإلكترون الموجود بالقرب من قاع الحزمة الثالثة هي $E \approx k^2$ (باهمال

الحدين الأولين حيث أنهما مقادير ثابتة) وهي صورة تشبه علاقة الانتشار للإلكترون الحر الذي له

طاقة فعالة m^* تعطى بالمعادلة،

$$m_* = m_0 / \alpha,$$

والتي تختلف عن الكتلة الساكنة. بالرجوع إلى المعادلة 9-36 يمكننا أن نرى أن الكتلة الفعالة تزداد

مع زيادة فجوة الطاقة، E_g . العلاقة بين m^* و E_g هي علاقة مألوفة في دراسة أشباه الموصلات.

2- تبين المعادلة 9-35 أن أن طاقة الإلكترون الموجود بالقرب من قمة الحزمة الثانية هي $E \approx -k^2$

وهي مثل طاقة الإلكترون الحر عدا شئ مدهش وهو أن الكتلة الفعالة تكون سالبة وهو ما يخالف

حالة الإلكترون الحر ويكمن سبب ذلك في جهد البلورة وهذه الظاهرة شائعة الحدوث في المعادن وعلى وجه الخصوص في أشباه الموصلات، كما سنرى لاحقاً.

3-6-9 فجوة الطاقة وانعكاس براغ

ENERGY GAP AND THE BRAGG'S REFLECTION

في هذا الفصل سوف ندرس كيف أن الإضطراب لا يغير قيم الطاقة فقط (كما رأينا من قبل عند دراسة الإلكترون شبه- الحر) بل يغير دوال الحالة أيضاً.

عند تطبيق نظرية الأضراب على شبكة فارغة في بعد واحد نجد أن دالة الحالة للحزمة الاولى في الشكل 9-17 (أ) تعطى على الصورة،

$$\psi_{1,k} = \psi_{1,k}^{(0)} + \frac{V_{-2\pi/a}}{E_1^{(0)}(k) - E_2^{(0)}(k)} \psi_{2,k}^{(0)}, \quad 9-37$$

حيث أنه بسبب شكل الجهد وفرق الطاقة الموجود في المقام فإن مجموع الإضطراب قد أختزل إلى حد واحد فقط يتضمن دالة الحالة للحزمة الثانية $\psi_{2,k}^{(0)}$.

تشير دوال الحالة $\psi_{1,k}^{(0)}$ و $\psi_{2,k}^{(0)}$ إلى الإلكترون الحر وتمثل الدالة $\psi_{2,k}^{(0)} \approx e^{ikx}$ موجة متحركة إلى اليمين، بينما $\psi_{2,k}^{(0)} \approx e^{i(k-2\pi/a)x}$ تمثل دالة متحركة إلى اليسار. يكون تأثير جهد الشبكة حينئذ هو ادخال موجة جديدة متحركة إلى اليسار بالإضافة إلى الموجة الساقطة للإلكترون الحر. تتولد هذه الموجة الجديدة نتيجة تشتت الإلكترون بواسطة الجهد البلورى. إذا كان المتجه k غير قريب من حافة المنطقة فإنه يمكن إهمال معامل $\psi_{2,k}^{(0)}$ في المعادلة 9-37، وبالتالي نحصل على،

$$\psi_{1,k} \cong \psi_{1,k}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad 9-38$$

ويتصرف الإلكترون مثل الإلكترون الحر، وهنا، تكون تأثيرات الجهد مهمة وهذا يتفق مع الاستنتاجات

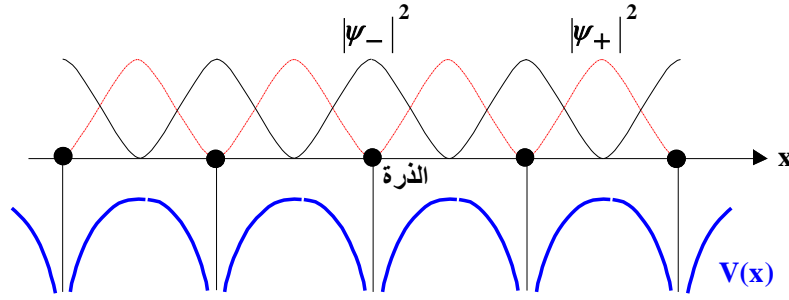
التي قدمت في الفصل السابق.

على كل حال، بالقرب من حافة المنطقة، تصبح مقام الطاقة في حد التصحيح في المعادلة 9-37 صغيراً جداً ويصبح حد الإضطراب كبيراً، الأمر الذي معة، تصبح هذه المعادلة غير صالحة. وكما ذكرنا في الفصل السابق يجب حينئذ استخدام نظرية الإضطراب المنحل ويتم فيها معالجة دوال الحالة $\psi_{1,k}^{(0)}$ و $\psi_{2,k}^{(0)}$ معاً على قدم وساق. في هذه الحالة، عند حافة المنطقة نفسها نجد،

$$\psi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1,\pi/a}^{(0)}(x) \pm \psi_{2,\pi/a}^{(0)}(x)] = \frac{1}{\sqrt{2}L} (e^{i(\pi/a)x} \pm e^{-i(\pi/a)x}). \quad 9-39$$

تتناسب الدالة $\psi_{+}(x) \approx \cos(\pi/a)x$ وبالتالي تتناسب الاحتمالية مع $|\psi_{+}(x)|^2 \approx \cos^2(\pi/a)x$. توزع دالة الحالة هذه الإلكترون كما لو كان الإلكترون مكمواً بالدرجة الاولى عند النواة (تذكر أن نقطة الأصل $x=0$ تكون عند مركز الأيون)، كما هو مبين بالشكل 9-19. وحيث أن الجهد هناك يكون أقصى سالبيه فإن هذا التوزيع يكون ذا طاقة أقل. ولهذا فإن الدالة $\psi_{+}(x)$ تقابل الطاقة عند قمة المنطقة 1 (بمعنى النقطة A في الشكل 9-17 أ).

على عكس ماسبق، غالباً تضع الدالة $\psi_{-}(x) \approx \sin(\pi/a)x$ الإلكترون الخاص بها بين الأيونات (كما يبين الشكل 9-19) عند قاع الحزمة 2 في الشكل 9-17 أ)، أي عند النقطة A_2 . ولهذا تنشأ الفجوة نتيجة التوزيعين المختلفين لنفس قيمة $k = \pi/a$ (حيث أن للتوزيعين طاقات مختلفة). وعند تدقيق النظر في المعادلة 9-39 من وجهة نظر التشتت، نرى أنه عند حافة المنطقة، $k = \pi/a$ ، يكون التشتت قوياً للغاية للدرجة التي تجعل للموجة المنعكسة نفس السعة مثل الموجة الساقطة. وكما وجدنا من قبل، يمثل الإلكترون هناك بموجة موقوفة ($\cos(\pi/a)x$ أو $\sin(\pi/a)x$) بالإختلاف كلية عن الجسم الحر وهذه نتيجة شائعة (أن يكون الإلكترون على هيئة موجة موقوفة وله سرعة مقدارها الصفر عند $k = \pi/a$).



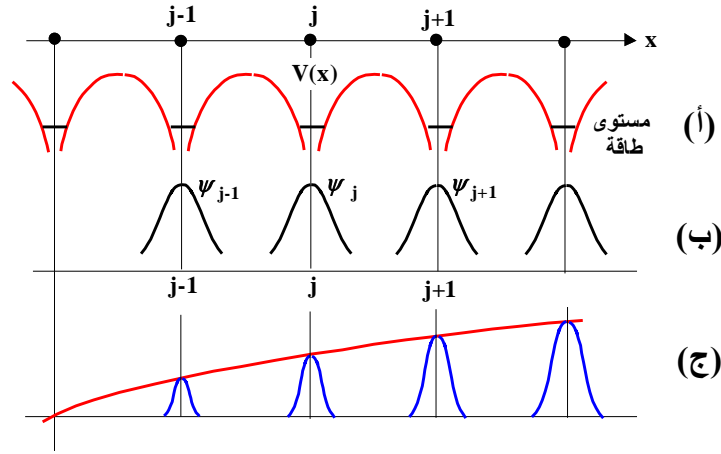
الشكل 9-19 التوزيعات المكانية للإلكترونات الموصوفة بالدوال $\psi_+(x)$ و $\psi_-(x)$. $|\psi_-|^2$

من المناقشة السابقة يتبين أن الجهد الدورى يسبب تشتت قوى عند $k = \pi/a$. وكما ذكرنا من قبل فى موضوع إهتزازات الشبكة أن هذا التشتت القوى ينشأ كنتيجة لحيود براغ عند حافة المنطقة. فى الحالة الراهنة، تكون الموجة المشتتة موجة إلكترون لها الطول الموجى $\lambda = 2\pi/k$.

7-9 نموذج الترابط الوثيق THE TIGHT-BINDING MODEL

على عكس النماذج السابقة والتي تقترض أن الجهد البللوري يكون صغيراً يفترض نموذج الترابط الوثيق أن الجهد البللوري يكون قوياً، كما هو الحال فى حالة الجهود الأيونية. بناءً على هذا الافتراض فإن الإلكترون يقضى معظم وقته حول الأيون المقابل ويقضى وقتاً قصيراً بين الأيونات. وهكذا، فإن احتمال ترك الإلكترون للأيون والتسرب عبر حاجز الجهد العالى عن طريق النفق إلى الأيون التالى يكون احتمالاً صغيراً. هذا النموذج يلائم وصف حزم الطاقة الضيقة (التي توجد فى المواد ذات نصف القطر الذرى أقل بكثير من ثابت الشبكة) والعميقة (نتيجة الجهد البللوري الكبير).

فى مثل هذه المواد نجد أن المدارات الذرية فى الذرة تتأثر بشكل طفيف بالذرات المجاورة، فلا يحدث إلا تعديلاً صغيراً فى المدارات نتيجة وجود باقى الذرات التى تكون الصلب، كما هو مبين فى الشكل 9-20(أ). والمثال المهم لهذا هو الحزمة 3d فى المعادن الإنتقالية.



الشكل 9-20 نموذج الترابط الوثيق: (أ) الجهد البللوري، (ب) دوال الامواج الذرية و (ج) دالة بلوخ المقابلة.

ولكى نختبر تأثيرات وجود الذرات الأخرى فى الصلب على ذرة معينة نبدأ باختبار دالة المدار

الذرى $\phi(x)$ والتي لها طاقة فى الذرة الحرة E_v (هى القيم الذاتية للطاقة وتنتج من حل معادلة شرودينجر)، حيث أن الدليل الحرفى v يميز المدار الذرى. ومن أجل التبسيط سنعتبر حالة البعد الواحد.

بإستخدام الدالة المدارية يجب اختيار شكل لدالة بلوخ مناسب وليكن على الصورة،

$$\psi_k(x) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=1}^N e^{ikX_j} \phi_v(x - X_j), \quad 9-40$$

حيث يمتد المجموع فى هذه المعادلة ليشمل كل الذرات فى الشبكة. الاحداثيات X_j تحدد موضع الذرة

رقم j وهذا يعنى أن $X_j = ja$ ، حيث أن a ثابت الشبكة. الدالة $\phi_v(x - X_j)$ تمثل مدار ذرى يتركز

حول الذرة j وتكون هذه الدالة كبيرة فى جوار النقطة X_j ولكنها تضمحل بسرعة عندما يبتعد المدار عن

هذه النقطة وتصبح الدالة صغيرة ويمكن اهمالها، كما يبين الشكل 9-20(ب).

ويمكن كتابة الدالة 9-40 مرة أخرى لتحقق خصائص دالة بلوخ بصدق، أى التى تصف إنتشار

موجة الإلكترون، على الصورة،

$$\psi_k(x) = \frac{1}{N^{1/2}} e^{ikx} \sum_{j=1}^N e^{-ik(x-X_j)} \phi_v(x-X_j),$$

وبالقرب من مركز الأيون رقم z تؤول الدالة السابقة إلى الصورة،

$$\psi_k(x) \cong e^{ikx_j} \phi_v(x-X_j) \cong \phi_v(x-X_j). \quad 9-41$$

وهذه المعادلة تبين أن دالة بلوخ تتناسب مع المدار الذرى وأن هذه الدالة توفر المتطلب الرياضى لنظرية بلوخ والفرض الأساسى لنموذج الترابط الوثيق وسوف نستخدم هذه الدالة فى حساب طاقة الحزمة. وطبقاً لهذه الدالة يمكن كتابة متوسط طاقة الإلكترون على الصورة،

$$E(k) = \langle \psi_k | \mathbf{H} | \psi_k^* \rangle, \quad 9-42$$

حيث أن H هو دالة هاملتون للإلكترون (وهو عبارة عن مؤثر كمى يمثل الطاقة الكلية للجسيم). بالتعويض بالدالة ψ_k من المعادلة 9-40 نحصل على،

$$E(k) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} e^{ik(X_j-X_{j'})} \langle \phi_v(x-X_{j'}) | \mathbf{H} | \phi_v^*(x-X_{j'}) \rangle, \quad 9-43$$

حيث يمتد المجموع المزدوج z و z' ليشمل كل الذرات فى الشبكة. لاحظ أن كل حد فى المجموع يكون دالة فى الفرق $X_j - X_{j'}$ وليس فى X_j و $X_{j'}$ مستقلين، ولهذا فإن لكل إختيار خاص لـ z' يعطى نفس نتيجة المجموع على z وعلى هذا يكون لدينا N من الحدود المتساوية، وهكذا يمكننا اعتبار أن $X_{j'} = 0$ وبالتالى نحصل على،

$$E(k) = N \frac{1}{N} \sum_{j=N/2}^{j=+N/2} e^{ikX_j} \langle \phi_v(x) | \mathbf{H} | \phi_v(x-X_{j'}) \rangle. \quad 9-44$$

بعزل الحد $j=0$ عن بقية الحدود، نظراً لأن الدالة الموجية عنده تكون كبيرة جداً، يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة على الصورة،

$$E(k) = \langle \phi_v(x) | \mathbf{H} | \phi_v^*(x) \rangle + \sum_j e^{ikX_j} \langle \phi_v(x) | \mathbf{H} | \phi_v(x-X_{j'}) \rangle. \quad 9-45$$

يعطى الحد الأول شكل تقريبي لطاقة الإلكترون كما لو كان يقضى معظم الوقت حول النواة، بينما يتضمن الحد الثانى تأثير تسرب الإلكترون بواسطة النفق إلى الذرات الأخرى. تكون هذه الحدود ذات قيمة ملموسة بالنسبة إلى الذرات المجاورة فقط وذلك نظراً للصغر الشديد للدالة الموجية عندما نبتعد عن الأيون، لذلك نعتبر الحدين المقابلين لـ $j=1$ و $j=-1$ بدلاً من المجموع لأنهما المسؤولين عن التركيب الحزمى للمادة.

ولإستكمال حساب الطاقة $E(k)$ طبقاً للمعادلة 9-45 نحتاج أن نختبر دالة هاملتون H عن

قرب. يتم التعبير عن H بالمعادلة،

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad 9-46$$

حيث $V(x)$ هو الجهد البلوريويمكن كتابته على صورة مجموع جهود ذرية كالاتى،

$$V(x) = \sum_j v(x - X_j). \quad 9-47$$

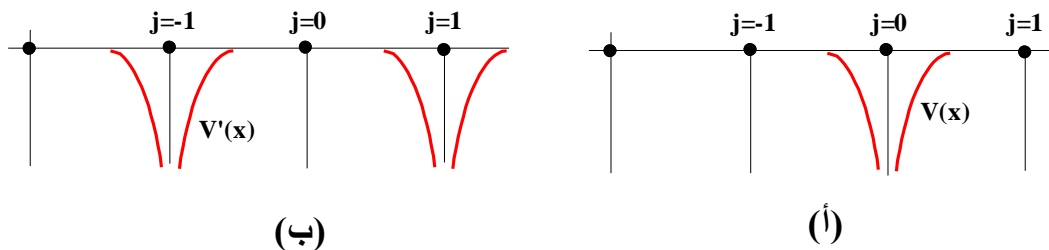
وعند إستخدام هذا الجهد لحساب الحد الأول من المعادلة 9-45 سنجد أنه من الأفضل فصل $V(x)$ إلى

مجموع حدين على الصورة،

$$V(x) = v(x) + V'(x), \quad 9-48$$

حيث يمثل $v(x)$ الجهد الذرى الناتج عن ذرة واحدة عند نقطة الاصل و $V'(x)$ يمثل الجهد الناتج عن

بقية الذرات. يبين الشكل 9-21 رسم تخطيطى لهذه الجهود.



الشكل 9-21 رسم تخطيطى يبين انقسام الجهد البلوريالى (أ) جهد الذرة و (ب) الجهد الناتج عن باقية

البلورة.

لاحظ أن الجهد $V'(x)$ يكون صغيراً في جوار نقطة الاصل. الآن، يمكن كتابة الحد الأول من المعادلة 9-45 على النحو،

$$\langle \phi_v(x) | H | \phi_v(x) \rangle = \left\langle \phi_v(x) \left| \left[-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \right] \right| \phi_v(x) \right\rangle + \langle \phi_v(x) | V'(x) | \phi_v(x) \rangle, \quad 9-49$$

وحيث أن المؤثر يتضمن دالة هاملتون للذرة الحرة فإن الحد الأول من المعادلة السابقة يمثل الطاقة الذرية E_v . الحد الثاني هو عبارة عن تكامل يمكن حسابه وسوف نرمز له بالثابت $-\beta$ ، حيث،

$$\beta = -\int \phi_v^*(x) V'(x) \phi_v(x) dx, \quad 9-50$$

حيث تم ادخال الإشارة السالبة لكي نجعل β عدد موجب (التكامل في المعادلة 9-50 سالب لأن $V'(x)$ سالب، أنظر الشكل 9-21 ب)). نلاحظ أن β مقدار صغير إذ أن قيمة ϕ_v كبيرة عند نقطة الأصل وصغيرة جداً بجوار الذرات الأخرى في حين أن $V'(x)$ عكس ذلك. ووفقاً لذلك يكون،

$$\langle \phi_v(x) | H | \phi_v(x) \rangle = E_v - \beta. \quad 9-51$$

والآن ننتقل إلى حساب الحد الثاني من المعادلة 9-49 باستخدام الحدين $j = \pm 1$ ، أي عند

$$X_{+1} = a \text{ و } X_{-1} = -a.$$

أولاً بالنسبة لـ $j = +1$ نحصل على،

$$\begin{aligned} \langle \phi_v(x) | H | \phi_v(x-a) \rangle &= \left\langle \phi_v(x) \left| \left[-\frac{h^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x-a) \right] \right| \phi_v(x-a) \right\rangle. \\ &+ \langle \phi_v(x) | [V'(x-a)] | \phi_v(x-a) \rangle \end{aligned} \quad 9-52$$

إن الحد الأول في هذه المعادلة ليس إلا $E_v \langle \phi_v(x) | \phi_v(x-a) \rangle$ وهذه كمية صغيرة بسبب عدم التطابق

الكبير بين الدالتين $\phi_v(x)$ و $\phi_v(x-a)$ وسنرمز للحد الثاني بالرمز $-\gamma$ ، أي أن،

$$\gamma = -\int \phi_v^*(x) V'(x-a) \phi_v(x-a) dx. \quad 9-53$$

ورغم أن قيمة هذا المقدار صغيرة إلا أنه لا يساوى الصفر لأن $V'(x-a)$ كبير بسبب أن $\phi_v(x-a)$ كبير ويسمى هذا المقدار بتكامل التداخل (Overlap integral).

ثانياً، بالنسبة للحد المقابل لـ $j = -1$ ، نلاحظ أن التكاملات لها القيمة نفسها وعلى ذلك تصبح

المعادلة 9-49 على الصورة،

$$\begin{aligned} E(k) &= E_v - \beta - \gamma \sum_{j=-1}^{j=+1} e^{ikX_j} = E_v - \beta - \gamma \{e^{ika} + e^{-ika}\} \\ &= E_v - \beta - 2\gamma \cos(ka) \end{aligned} \quad 9-54$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة على الصورة،

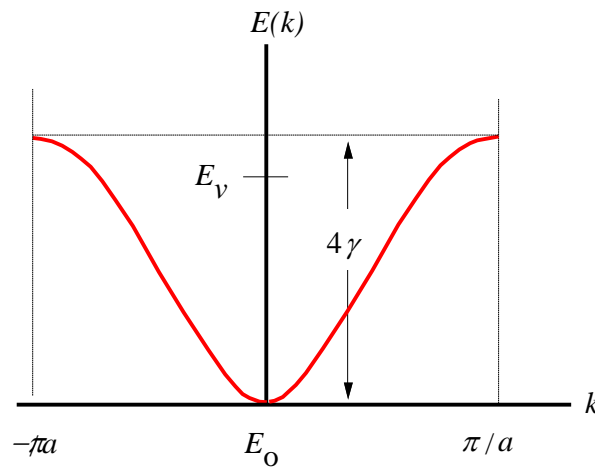
$$E(k) = E_0 + 4\gamma \sin^2 \frac{ka}{2} \quad 9-55$$

حيث ،

$$E_0 = E_v - \beta - 2\gamma .$$

والعلاقة 9-55 هي علاقة الإنتشار التي تحدد الطاقة E بدلالة k والتي يكون لها الشكل المبين في 9-

22 مرسومة للمنطقة الأولى.



الشكل 9-22 علاقة الإنتشار طبقاً لنموذج الترابط الوثيق في المنطقة الأولى.

وشكل العلاقة 9-55 يشبه علاقة الإلكترون الحر، فعندما يكون الإلكترون بالقرب من قاع الحزمة

(عندما تكون k صغيرة) يمكننا كتابة التقريب $\sin ka/2 \approx ka/2$ وبالتالي

$$E(k) - E_0 = \hbar^2 k^2, \quad 9-56$$

وهي نفس علاقة إنتشار الإلكترون الحر، أى أن الإلكترون يتصرف كإلكترون حر له كتلة فعالة تعطى بالعلاقة،

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2} \frac{1}{\gamma}, \quad 9-57$$

وهكذا نجد أن الكتل الفعالة تتناسب عكسياً مع تكامل التداخل γ . كما نجد أن عرض الحزمة له علاقة مباشرة مع تكامل التداخل حيث يساوى 4γ ، وهذا يعنى أنه كلما ازداد التداخل بين الذرات كبر عرض الشريط والعكس صحيح.

عند حساب تكامل التداخل نأخذ معادلة الجهود $V(x)$ و $V'(x-a)$ على شكل جهد كولومى محجوب (screened coulomb potential)، وتكون الدوال الموجية معروفة حيث أنها ستكون دوال الذرات الحرة وبذلك نتمكن من حساب كل من β و γ ويدخل مدى التداخل أو مدى الحجب كوسيط يمكن تحديد الطاقة الكلية قيمة صغرى.

مما سبق نستنتج أن كل من نموذج الإلكترون شبه الحر ونموذج الترابط الوثيق يؤدي إلى نفس النتائج الكيفية بالرغم من أن النموذج الأول يبدأ من النقطة العكسية للنموذج الثانى. على كل حال، تبدأ طريقة الترابط الوثيق من إلكترون شبه متمركز حول الذرة ثم يتم دراسة التعديلات التى تدخل على الدالة الموجية نتيجة اقتراب الذرات لتكوين الصلب وهي طريقة متبعة في حساب تركيب الحزم في المواد العازلة وشبه الموصلة وحتى في المواد الأمورفية. أما طريقة الإلكترون شبه الحر فتعتبر مثالا للطرق المتبعة في

الفلزات وتبدأ من الصفة الموجية العامة للإلكترون في البلورة ثم يتم إدخال تأثير الجهد البللوريولذى يعتبر ذات تأثير صغير.

المثال 9-1

أثبت أنه في شبكة بللورية مربعة الشكل (في بعدين) تكون طاقة الإلكترون الحر عند أحد أركان منطقة بريليون الأولى أكبر منها عند منتصف الوجه بمقدار الضعف.

الحل

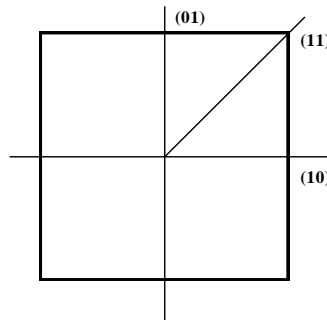
نرسم منطقة بريليون الأولى في الشبكة المذكورة كما هو مبين بالشكل 9-23، ونأخذ المتجهين

الموجبين $k(10)$ و $k(11)$.

تكون الأطوال الموجية لموجة دبرولى المصاحبة للإلكترون هي:

$$\lambda_{10} = \frac{2\pi}{k(10)} = \frac{2\pi}{\sqrt{(1)^2 + (0)^2}} = 2\pi \quad 9-58$$

$$\lambda_{11} = \frac{2\pi}{k(11)} = \frac{2\pi}{\sqrt{(1)^2 + (1)^2}} = \frac{2\pi}{\sqrt{2}} \quad 9-59$$



الشكل 9-23 مخطط منطقة الأولى في الشبكة المربعة.

من المعادلتين السابقتين نجد أن:

$$\frac{\lambda_{11}}{\lambda_{10}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

ولكن من فرض دى برولى نجد أن:

$$p_{11} = \frac{h}{\lambda_{11}} = mv_{11} \quad 9-60$$

حيث m و v هما كتلة وسرعة الإلكترون. وأيضا

$$p_{10} = \frac{h}{\lambda_{10}} = mv_{10} \quad 9-61$$

من المعادلتين 9-60 و 9-61 نحصل على،

$$\frac{v_{11}}{v_{10}} = \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{10}} = \sqrt{2}$$

وبالتالى تكون النسبة بين الطاقات هي،

$$\frac{E_{11}}{E_{10}} = \frac{\frac{1}{2}mv_{11}^2}{\frac{1}{2}mv_{10}^2} = \frac{v_{11}^2}{v_{10}^2} = 2 \quad 9-62$$

أى أن طاقة الإلكترون الحر عند أحد أركان منطقة بريليون الأولى تكون أكبر منها عند منتصف الوجه بمقدار الضعف.

المثال 9-2

ماذا تكون عليه قيمة النسبة 9-62 فى المثال السابق فى حالة الشبكة البلورية المكعبة (ثلاثية الأبعاد).

الحل

$$\frac{k_{111}}{k_{010}} = \frac{\sqrt{(1)^2 + (1)^2 + (1)^2}}{\sqrt{(1)^2 + (0)^2 + (0)^2}} = \sqrt{3}$$

وبإتباع نفس خطوات الحل كما فى المثال السابق نحصل على ،

$$\frac{E_{111}}{E_{100}} = 3$$

ملخص الباب

✕ في نظرية بلوخ تم افتراض أن دالة الموجة للإلكترون تتحرك في جهد دوري مثل الجهد الموجود في البلورة ويمكن

كتابة هذه الدالة على شكل دالة بلوخ على الصورة،

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}),$$

حيث يكون للدالة $u_k(\mathbf{r})$ نفس دورية الجهد. للدالة ψ_k شكل موجة مستوية لها المتجه \mathbf{k} والذي تعدل بواسطة

الدالة الدورية u_k . بالرغم من أن الدالة ψ_k دالة غير دورية في حد ذاتها إلا أن كثافة الاحتمالية للإلكترون $|\psi_k|^2$

تكون دورية، وهذا يعنى أن الإلكترون غير متمركز وموجود بشكل دوري في كل مكان من البلورة.

✕ يتكون طيف الطاقة من مجموعة من الحزم المتصلة والتي تتفصل بعضها عن بعض بطاقات ممنوعة تسمى فجوات

الطاقة. يرمز عادة لطاقة الإلكترون بالرمز $E_n(\mathbf{k})$ ، حيث يشير n إلى دليل الحزمة. وباعتبار أن الطاقة

$E_n(\mathbf{k})$ دالة في المتجه \mathbf{k} فإنها تحقق العديد من خصائص التماثل لدالة الطاقة التماثل الإنتقالى،

$E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k})$ ، وهذا يساعدنا على حصر اهتمامنا في منطقة بريليون الأولى فقط. لدالة الطاقة أيضاً

تماثل إنعكاسى، $E_n(-\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})$ ، وتماثل دورانى في فضاء k .

✕ في نموذج الإلكترون شبه الحر يفترض أن الجهد البللوريضعيف جداً. يبين حل معادلة شرودينجر أن الإلكترون

يتصرف أساساً كجسيم حر، ماعداً عندما يكون متجه الموجة \mathbf{k} عند أو قريب جداً من حدود المنطقة. بالقرب من

حدود المنطقة يؤدي الجهد إلى إيجاد فجوة طاقة، وتعطى الفجوة الأولى على الصورة $E_g = 2|V_{-2\pi/a}|$ ، حيث

$V_{-2\pi/a}$ هو مركبة فورير للجهد البللورى. توصف الدوال الموجية عند حدود المنطقة بموجات موقوفة تنتج عن

إنعكاس براغ قوى لموجة الإلكترون بواسطة الشبكة.

✕ في نموذج الترابط الوثيق يفترض أن يكون الجهد البللوريقوياً، وهذا يؤدي إلى نفس الاستنتاجات العامة لنموذج

الإلكترون شبه الحر، بمعنى أن طيف الطاقة يتألف من مجموعة من الحزم المتصلة. يبين نموذج الترابط الوثيق أن

عرض الحزمة يتسع وتصبح قابلية التحرك للإلكترون أكبر عند زيادة التداخل بين الدوال الذرية المتجاورة.

أسئلة وتمارين

- 1- اشرح خصائص الدالة الموجية للإلكترون بلوخ.
- 2- قارن بين نموذج الإلكترون شبه الحر ونموذج الترابط الوثيق وبين كيف أن النتائج العامة لكلا النموذجين متشابهة.
- 3- اشرح نموذج الشبكة الفارغة لحزم الطاقة.
- 4- اشرح باختصار مفهوم حزم وفجوات الطاقة في المواد الصلبة.
- 5- يبين الشكل 9-9 مناطق بريليون الثلاثة الأولى في شبكة مربعة.
 - (أ) بين أن مساحة المنطقة الثالثة تساوي مساحة المنطقة الأولى، وذلك بتحريك الأجزاء المختلفة للمنطقة الثالثة بشكل مناسب حتى تغطي أجزاء المنطقة الأولى بالكامل؟
 - (ب) ارسم المنطقة الرابعة وبين أن مساحتها تساوي أيضا مساحة المنطقة الأولى؟
- 6- في نموذج الشبكة الفارغة بين أن طاقات الحزم الثلاثة الأولى تمتد على طول المسافات :

$$E_1 : 0 \text{ to } \pi^2 \hbar^2 / 2m_0 a^2 ; \quad E_2 : \pi^2 \hbar^2 / m_0 a^2 \text{ to } 2\pi^2 \hbar^2 / 2m_0 a^2$$

$$E_3 : 2\pi^2 \hbar^2 / m_0 a^2 \text{ to } 9\pi^2 \hbar^2 / 2m_0 a^2$$
- 7- افترض أن الجهد البللوري في شبكة في بعد واحد يتكون من سلسلة من الآبار المستطيلة التي تحيط الذرة. افترض أن عمق كل بئر هو V_0 وإتساعه هو $a/2$.
 - (أ) بإستخدام نموذج الإلكترون شبه الحر احسب قيم فجوات الطاقة الثلاثة الأولى وقارن بين قيم هذه الفجوات.
 - (ب) احسب هذه الفجوات عندما يكون $V_0 = 5 \text{ eV}$ و $a = 4 \text{ \AA}$.
- 8- بفرض أن القيم المسموحة لـ k في شبكة أحادية البعد تعطى بالعلاقة $k = n(2\pi/L)$ ، بين أن كثافة حالات الإلكترون في شبكة ذات وحدة الطول تعطى بالعلاقة،

$$g(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{dE}{dk} \right)$$
- 9- احسب كثافة الحالة في المسألة السابقة مستخدما نموذج الترابط الوثيق وارسم العلاقة البيانية بين E و $g(E)$.

10- احسب كثافة الحالة للمنطقة الأولى لشبكة مكعب بسيط طبقا لنموذج الشبكة الفارغة.

(أ) وارسم العلاقة البيانية بين $g(E)$ و E وعين الطاقة التي عندها تكون $g(E)$ قيمة عظمى.

(ب) أشرح بشكل كيفى سلوك المنحنى الذي رسمته.

الباب الثالث عشر

خصائص التوصيل الفائق للمواد الصلبة

Superconducting Properties of Solids



علماء ساهموا في اكتشاف وتطوير المواد الفائقة التوصيل



ديفيد لي



دوغلاس أوشيروف



روبرت ريتشاردسون



جون باردين



ليون كوبر



روبرت شريف

الباب الثالث عشر

خصائص التوصيل الفائق للمواد الصلبة

Superconducting Properties of Solids

المحتوى

1-13 مقدمة

2-13 خصائص الموصل الفائق.

3-13 تكمم الفيض المغناطيسي في الموصل الفائق.

4-13 الخصائص الديناميكية الحرارية للموصل الفائق.

5-13 نظرية التوصيل الفائق.

6-13 تأثير جوزيفسن .

7-13 بعض التطبيقات.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادراً على:

- ☒ تعريف الموصل الفائق ودرجة الحرارة الحرجة.
- ☒ الإلمام ببعض خصائص المادة الصلبة فائقة التوصيل مثل التوصيلية التامة وظاهرة الرفع.
- ☒ شرح ظاهرة ميزنر وتعريف المجال الحرج للتوصيلية الفائقة وتصنيف المواد الفائقة التوصيل طبقاً للمجال الحرج.
- ☒ شرح تكمم الفيض المغناطيسي في الموصل الفائق.
- ☒ بيان كيف أن الخصائص الديناميكية الحرارية تتنبأ بالتحول من التوصيل المعتاد إلى التوصيل الفائق.
- ☒ فهم النظريات المختلفة لتفسير التوصيل الفائق في المواد الصلبة وكيفية تكون وخصائص زوج كوبر.
- ☒ فهم منشأ تأثير جوزيفسن وبعض التطبيقات التكنولوجية للمواد فائقة التوصيل.

1-13 مقدمة INTRODUCTION

كما نعلم من دراستنا السابقة حول النظرية الحركية أنه لا يوجد موصل تام ($\rho = 0$) في الظروف الطبيعية وذلك نظراً للعديد من الاسباب مثل وجود الفونونات و العيوب التركيبية و تفاعل الإلكترون-الإلكترون. تؤدي هذه الأسباب بعضها أو كلها إلى تناقص مقاومة المعدن تدريجياً مع إنخفاض درجة الحرارة وتصبح لها قيمة محددة (ρ^*) عند درجة الصفر المطلق ($T = 0 K$)، كما هو مبين في الشكل 1-13. تتعين هذه القيمة المحددة بواسطة تشتت الإلكترونات في المعدن بواسطة الشوائب والعيوب النقطية الموجودة في الشبكة ويمكن كتابة اعتماد المقاومة النوعية للمادة على الصورة،

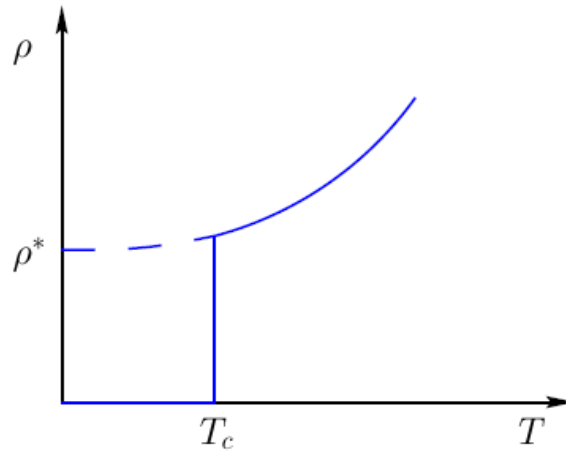
$$\rho = \rho^* + AT^5, \quad 1-13$$

حيث A مقدار ثابت.

لا يوجد، حتى الآن، معدن أو مادة تظهر توصيل تام عند الصفر المطلق. في عام 1911 إكتشف العالم كاميرلينغ أونيس (Kamerlingh Onnes) تحول معدن الزئبق من حالة التوصيل المعتادة إلى حالة توصيل فائق عند درجة حرارة $T_c = 4.15^\circ K$. عند هذه الدرجة وجد العالم ميزنر أن مقاومة الزئبق تتلاشى بالكامل وسميت هذه الدرجة بدرجة التحول أو بدرجة الحرارة الحرجة، T_c . وبالتالي أمكن تعريف حالة التوصيل الفائق في المادة بأنها حالة تختلف تماماً عن حالة التوصيل المعتاد ويمكن الوصول اليها عن طريق تحول طوري من الحالة المعتادة عند درجة حرارة حرجة، T_c إلى حالة التوصيل الفائق، كما هو مبين بالشكل.

وبالرغم من أنه قد وجد بالتجربة العملية أن كثير من المعادن وبعض المواد الأخرى تتحول إلى مواد فائقة التوصيل عند درجات حرارة حرجة تختلف باختلاف المادة، كما يبين الجدول 1-13، إلا أن

العلماء لم يستطيعوا حتى الآن الحصول على الطور الفائق التوصيل في بعض المعادن النبيلة مثل النحاس (Cu) والذهب (Au) والفضة (Ag).



الشكل 1-13 تغير المقاومة النوعية للمعدن مع درجة الحرارة.

الجدول 1-13 درجة الحرارة الحرجة لبعض الموصلات الفائقة.

المادة	T_c (°K)	المادة	T_c (°K)
Al	1.1	In	3.4
Sn	3.7	La	4.9
Pb	7.2	Ta	4.48
Nb	9.25	Tc	7.77
Hg	4.15	Pa	1.4

تتمتع المواد فائقة التوصيل بالكثير من الخصائص التي تميزها عن المواد المعتادة مثل التوصيلية

التامة وتأثير ميزنر والمجالات الحرجة وظاهرة الرفع وفيما يلي سندرس كل من هذه الخصائص. يلخص

الشكل 2-13 الجدول الدوري للعناصر التي تظهر خصائص التوصيل الفائق.

H																	He
Li	Be 0.03											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al 1.19	Si 5.7	P 4.5	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti 0.39	V 5.3	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 0.9	Ga 1.09	Ge 5.4	As 0.5	Se 6.9	Br	Kr
Rb	Sr	Y 0.5	Zr 0.55	Nb 8.8	Mo 0.92	Tc 7.9	Ru 0.5	Rh .009	Pd	Ag	Cd 0.55	In 3.7	Sn 5.3	Sb 5.6	Te 4.8	I 2.5	Xe
Cs	Ba 1.8	La 4.8	Hf 4.4	Ta 4.4	W 0.01	Re 1.7	Os 0.65	Ir 0.14	Pt	Au	Hg 4.15	Tl 1.45	Pb 7.2	Bi 1.9	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce 1.7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 0.1	
			Th 1.97	Ba 1.8	U 0.8	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

الشكل 13-2 الجدول الدوري للعناصر التي تظهر توصيل فائق (مظللة باللون الرصاصي أما التظليل الأزرق يعنى أن الطور الفائق يكون عند ضغط عالى فقط). تمت كتابة درجة الحرارة الحرجة باللون الأحمر.

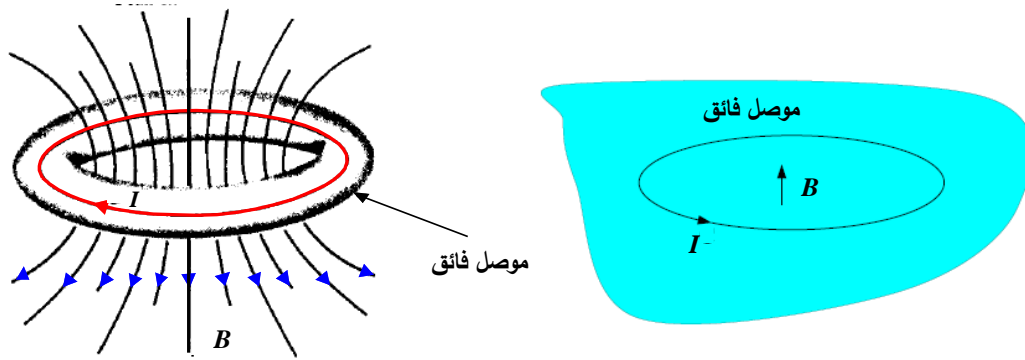
13-2 خصائص الموصل الفائق PROPERTIES OF SUPERCONDUCTOR

13-2-1 التوصيلية التامة PERFECT CONDUCTIVITY $R = 0$

يتصف الموصل الفائق بأن له توصيلية تامة وهذا يعنى أن المقاومة الكهربائية تكون صفراً ($R = 0$). فإذا مر تيار كهربى في دائرة مغلقة مصنوعة من موصل فائق فإن التيار يستمر (يدوم) في المرور بعد فصل مصدر الجهد الخارجى طالما دامت الموصلية الفائقة للدائرة، لذلك يسمى التيار في هذه الحالة بالتيار الدائم، كما هو مبين بالشكل 13-3. من الأشياء الجديرة بالذكر، أنه كنتيجة للتوصيلية التامة إذا مر تيار في حلقة فائقة التوصيل فإن التيار سوف يدوم بالمرور بشكل غير محدد وبدون إضمحلال، كما أن كثافة التيار الذي يحمله الموصل الفائق تكون محدودة ولا تستطيع تجاوز قيمة كثافة تيار حرجة (J_c) التى فوقها يرجع الموصل مرة أخرى إلى الحالة الطبيعية (موصل معتاد).

نجح العلماء في أحد المعامل في بقاء مرور التيار الدائم بدون إنقطاع لعدة سنوات دون مصدر جهد خارجي. توقف التيار عن السريان فقط عند توقف عملية تبريد الدائرة المغلقة وتحولها من موصل

فائق إلى موصل معتاد له مقاومة تسببت في وقف التيار.



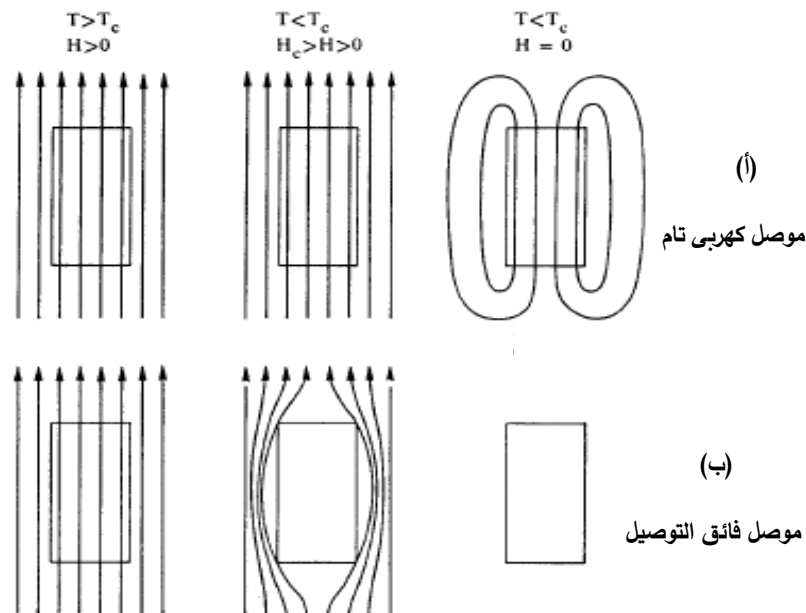
الشكل 3-13 تيار مداوم يمر في موصل فائق. تشير الأسهم إلى اتجاه التيار وخطوط المجال المغناطيسي المتولد.

2-2-13 تأثير ميزنر MEISSNER EFFECT

بالإضافة إلى خاصية التوصيلية التامة التي تتميز بها المواد الفائقة التوصيل فإنها تتمتع أيضاً بصفة الدايامغناطيسية التامة، وهذا يعنى أنه عند تطبيق مجال مغناطيسي منتظم على المادة فائقة التوصيل تكون شدة المجال داخل المادة صفراً ($B = 0$) ويتم طرد الفيض المغناطيسي خارج المادة الفائقة التوصيل. تم إكتشاف هذه الظاهرة لأول مرة عام 1933 على يد العالم الألماني ميزنر، لذلك سميت بتأثير ميزنر. ولإلقاء مزيداً من الضوء على تأثير ميزنر نعتبر المقارنة المبينة في الشكل 4-13 بين موصل كهربى تام وموصل فائق التوصيل عند ظروف مختلفة من درجة الحرارة وشدة المجال الخارجي المطبق. هنا، يمكن تعريف الموصل الكهربى التام على أنه معدن مثالي له مقاومة صفر أسفل درجة الحرارة الحرجة T_c (الشكل 4-13(أ))، بينما يكون المعدن عبارة عن موصل فائق أسفل T_c (في الشكل 4-13(ب)).

كما سوف نرى لاحقاً، يوجد اعتماد أسى لإضمحلال الفيض المغناطيسي عند سطح الموصل

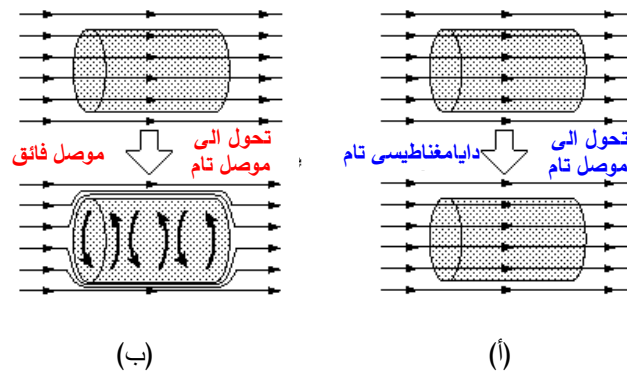
الفائق ($e^{-z/\lambda}$)، و يوصف هذا الإضمحلال بعمق إختراق الفيض المغناطيسي للموصل الفائق λ . على الجانب الآخر وكما يتضح من الشكل السابق، لا يخترق الفيض الموصل الفائق عند درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة ($T < T_c$) أو عند شدة مجال خارجي أكبر من المجال الحرج ($H > H_c$)، بغض النظر عن كون التبريد تم في وجود المجال أم لا، وهذا يعتبر مؤشراً على أن المادة تعتبر فائقة التوصيل أكثر من إعتبارها موصل تام.



الشكل 13-4 مقارنة بين الموصل الكهربي التام والموصل الفائق. (أ) لايطرد الموصل التام خطوط الفيض، بينما (ب) يطرد الموصل الفائق خطوط الفيض عندما يتوفر شرط التوصيلية الفائقة والدايماغناطيسية التامة.

كما هو مبين في الشكل 13-4(أ)، نجد أن خطوط المجال المغناطيسي تخترق الموصل الكهربي التام عند الظروف المختلفة من درجة الحرارة وشدة المجال الخارجي المطبق، بينما تخترق خطوط المجال الموصل الفائق فقط عند درجة حرارة أكبر من الدرجة الحرجة (أى عندما لا يكون فائق) وبينما يطرد الموصل الفائق خطوط المجال ولايسمح لها بالمرور داخله عندما تكون درجة حرارته أقل من الدرجة

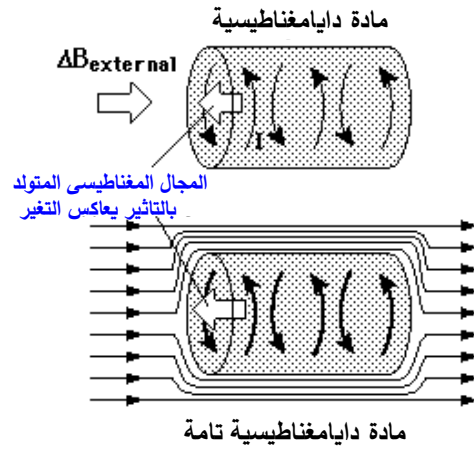
الدرجة حتى لو كان المجال الحرج أكبر من المجال المطبق، كما هو مبين في الشكل 13-4 (ب). مما سبق نخلص بأنه عند تطبيق مجال مغناطيسي على موصل فائق فإن المجال الكهربائي داخله ينعدم عندما يتوفر شرطان هما الدايامغناطيسية التامة والتوصيلية التامة معا وبالتالي فإن خطوط القوى المغناطيسية تطرد خارج الموصل ولا تستطيع إختراقه. يلخص الشكل 13-5 هذه النتيجة من خلال المقارنة بين سلوك المجال في كل من الدايامغناطيسية التامة (أ) و الموصل الفائق (ب).



الشكل 13-5 سلوك المجال في كل من (أ) الدايامغناطيسية التامة و (ب) الموصل الفائق.

مما سبق يتبين أنه، بالإضافة إلى خاصية التوصيل التام لا يكفي تحول المادة إلى دايامغناطيسية تامة لكي تصبح موصل فائق لكن يجب طرد خطوط الفيض المغناطيسي خارج المادة. لبيان ذلك وطبقاً لقانون لينز، نعلم أن الموصل يعمل على معاكسة التغير في المجال المغناطيسي الخارجي، وذلك نتيجة تولد تيارات تأثيرية تعاكس بناء المجال المغناطيسي في الموصل وتكون هذه التيارات كافية لإلغاء المجال داخل الموصل، وعندئذ يكون الموصل الفائق بمثابة مادة دايامغناطيسية تامة ($\chi = -1$). وهذا يعنى أن التيارات المتولدة بالتأثير لاتعانى من أى مقاومة وبالتالي فإنها تداوم في السريان بالقيمة الضرورية لكي تلاشى بالكامل التغير في المجال. لذلك يقال أن الموصل الفائق هو مادة

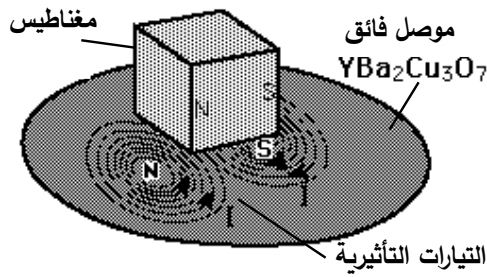
دايامغناطيسية مثالية ولكن بشرط أن تطرد خطوط المجال خارج المادة كما يوضح الشكل 13-6. وفي هذا المقال من المفيد تذكر مقولة العالم ليندنفلد (Lindenfeld) بأن " المغناطيسية والتوصيل الفائق أعداء طبيعيين".



الشكل 13-6 تحول المادة الدايامغناطيسية إلى موصل فائق وذلك عند طرد خطوط المجال.

13-2-3 ظاهرة الرفع LEVITATION EFFECT

تحدث في المواد فائقة التوصيل ظاهر مثيرة تسمى ظاهرة الرفع (نسبة إلى رفع الأشياء). تنتج هذه الظاهرة عن التيارات الدوامية المتولدة في دوائر الموصلات الفائقة والتي بدورها تولد مجالات مغناطيسية تتنافر مع الأجسام الأخرى والتي تظهر كما لو كانت معلقة في الهواء فوق الموصل الفائق. فإذا أسقطنا مثلاً مغناطيساً صغيراً فوق موصل فائق ينشأ مجال مغناطيسي تأثيري نتيجة تكون تيارات الدوامية على سطح الموصل وتكون التيارات التأثيرية صورة مرآة للأقطاب على سطح الموصل وبالتالي تتنافر مع أقطاب المغناطيس وتقاوم هذا المجال حركة السقوط. عند إقتراب المغناطيس من الموصل تزداد قوة التنافر حتى تتساوى مع وزن المغناطيس فيعلق في الهواء فوق الموصل الفائق وكأنه مرفوع. يبين الشكل 13-7 صورة لظاهرة الرفع (أ) وتكون التيارات التأثيرية على سطح الموصل (ب).



(ب)



(أ)

الشكل 7-13 (أ) ظاهرة الرفع في الموصلات الفائقة، (ب) التيارات التأثيرية.

تم الاستفادة من ظاهرة الرفع في تقليل حركة الإحتكاك في القطارات فتم تصميم القطار بدون إحتكاك حيث يتحرك مرفوعاً فوق القضبان بواسطة الوسائد المغناطيسية والموصلات الفائقة وبالتالي تكون سرعته عالية نظراً لإنعدام الإحتكاك.

4-2-13 المجالات الحرجة CRITICAL FIELDS

عند تطبيق مجال مغناطيسي على موصل فائق فإن الموصل يحتفظ بخاصية التوصيل الفائق حتى قيمة معينة لشدة هذا المجال والتي تسمى المجال الحرج H_C . عندما يزيد المجال عن القيمة الحرجة فإن الموصل الفائق سوف يفقد خاصية التوصيل الفائق ويعود إلى حالته الطبيعية ويكون له مقاومة نوعية محددة (لا تساوى الصفر). يعرف المجال الحرج بأنه أقل مجال مغناطيسي يفقد عنده الموصل خاصية التوصيل الفائق أو هو المجال اللازم للتخلص من حالة التوصيل الفائق. يسجل الجدول 2-13 المجال الحرج لبعض المواد فائقة التوصيل. تتوقف قيمة المجال الحرج على درجة الحرارة، فعند $T = T_C$ تكون شدة المجال الحرج هي الصفر.

الجدول 2-13 قيم المجال الحرج لبعض المواد فائقة التوصيل.

المادة	H_C (gauss)	المادة	T_C (gauss)
--------	---------------	--------	---------------

293	In	99	Al
798	La	305	Sn
830	Ta	803	Pb
1410	Tc	1980	Nb

يوجد نوعان من المواد فائقة التوصيل يسمى النوع الاول النوع I ويتميز بوجود مجال حرج واحد

H_c ، بينما يتصف النوع الثاني بوجود قيمتين للمجال الحرج (مجالين حرجين) يسمى هذا النوع بالنوع II.

في هذا النوع I يظل المجال المغناطيسي داخل المادة صفراً ($B=0$) بزيادة شدة المجال المطبق

حتى قيمة المجال الحرج. يقابل المجال الحرج H_c درجة حرارة حرجة T_c وعندهما تكون المادة موصل

فائق. ومع خفض درجة الحرارة تزداد شدة المجال الحرج لتصل إلى أقصى قيمة لها عند الصفر المطلق.

على كل حال، تتغير قيمة المجال الحرج مع درجة الحرارة الحرجة وفقاً لمنحنى التمثيل المبين الشكل

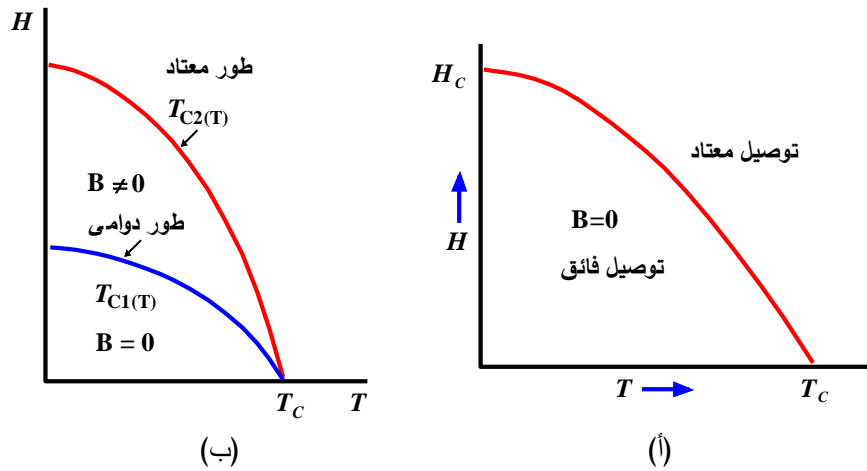
8-13(أ).

من الشكل السابق يتضح أن شدة المجال الحرج تقل مع زيادة درجة الحرارة الحرجة طبقاً للعلاقة،

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad 2-13$$

حيث $H_c(T)$ هو المجال الحرج عند درجة الحرارة T و $H_c(0)$ هو المجال الحرج عند الصفر

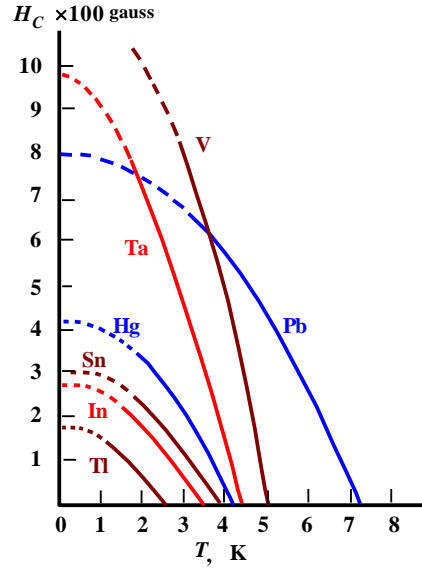
المطلق. تنطبق المعادلة السابقة تقريباً على العديد من المواد الصلبة، كما هو مبين بالشكل 9-13.



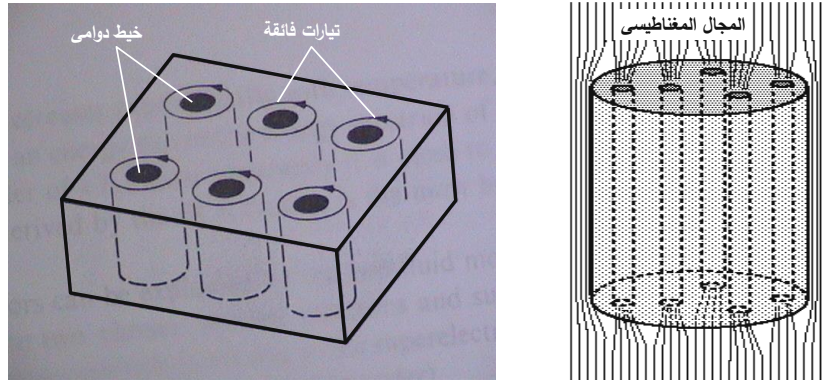
الشكل 8-13 منحني التمتع للمواد فائقة التوصيل (أ) النوع I، (ب) النوع II.

في النوع II من المواد فائقة التوصيل يظل المجال الداخلى صفراً فقط عند القيم الصغيرة نسبياً لشدة المجال الخارجي، أى عندما $H < H_{C1}$ ، كما هو مبين بالشكل 8-13 (ب). يسمى H_{C1} بالمجال الحرج الأول. وعندما تكون شدة المجال الخارجي أكبر من المجال الحرج H_{C1} فإن الفيض المغناطيسي يدخل الموصل الفائق على هيئة دوامات (vortices). يكون لهذه الدوامات قلب من المادة في الحالة الطبيعية يسمى خط دوامى أو الفتيلة (يكون من مادة طبيعية ليسمح بمرور خطوط القوى المغناطيسية داخله) وحول الفتيلة تدور التيارات الفائقة والتي تسمى حالة دوامية، كما هو مبين في الشكل 10-13.

عند زيادة شدة المجال الخارجي تزداد كثافة الخطوط الدوامية حتى تصل شدة المجال إلى القيمة الحرجة العليا (أو الثانية) H_{C2} والتي عندها تتداخل قلوب الخطوط الدوامية وتعم كل المادة وبالتالي تصبح المادة بالكامل في حالة التوصيلية المعتادة (انعدام الخاصية الفائقة)، كما يبين المنحنى بالشكل 8-13 (ب).



الشكل 9-13 اعتماد المجال الحرج على درجة الحرارة لبعض المواد فائقة التوصيل.



الشكل 9-13 تكون الخطوط الدوامية في الموصل الفائق.

تكون معظم المواد فائقة التوصيل ذات التطبيقات المهمة من النوع II، حيث تكون قيم المجالات

الدرجة H_{C2} كبيرة وفي مدى التسلا. المتغيرات الحرجة التي تصف النوع II من المواد فائقة التوصيل

هي T_c ، H_{C2} ، و j_c ، حيث أن j_c هي الكثافة الحرجة للتيار. عندما تزيد كثافة التيار في الموصل

الفائق عن القيمة j_c فإن الموصل يتلف ويعود إلى حالة التوصيلية المعتادة. في التطبيقات العملية

يفضل أن تكون قيم هذه المعاملات الحرجة الثلاثة كبيرة.

3-13 تكماً الفيض المغناطيسي في الموصل الفائق

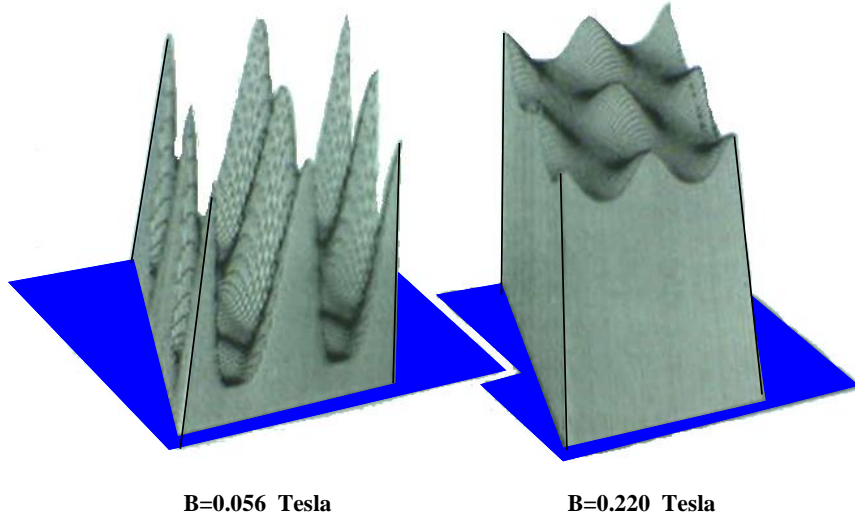
MAGNETIC FLUX IN SUPERCONDUCTOR

عندما يتولد تيار مداوم (غير مضمحل) في حلقة موصل فائق (كما بالشكل 13-3) قد لوحظ أن كثافة الفيض في الحلقة تكون كمأة بوحدة $\phi_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{2e}$ و التي تساوى $2.0678 \times 10^{-7} \text{ gauss.cm}^2$ أو $2.0678 \times 10^{-15} \text{ tesla.m}^2$ وقد تم تأكيد ذلك معملياً لأول مرة عام 1961. كنتيجة لذلك تكون هناك خطوط دوامية في النوع II من الموصلات الفائقة وكل خط دوامي يحتوى على كمية واحدة من الفيض المغناطيسي مقدارها ϕ_0 ، كما سوف نستنتج لاحقاً. وبناء على هذه الملاحظة، يعتقد بشدة أن التوصيلية في هذه الحالة ظاهرة ترتبط بميكانيكا الكم. أوضحت التجارب العملية بإستخدام تشتت النيوترونات إمكانية قياس المجال المغناطيسي غير المنظور للطور الدوامي في موصل فائق من النوع II وقد تبين أن توزيع الطيف يؤكد فكرة التكمم، كما هو مبين بالشكل 13-10 من قياسات تشتت النيوترونات في الموصل الفائق.

يمكن التأكد من أن كل خط دوامي يحتوى على كمية واحدة من الفيض المغناطيسي مقدارها ϕ_0 بواسطة تجربة بسيطة تعتمد على الخطوط المغناطيسية للخطوط الدوامية (الفتائل). في هذه التجربة، يتم وضع محلول غروى يحتوى على مسحوق مادة مغناطيسية على سطح أملس من مادة فائقة التوصيل من النوع II.

يتم التأثير على الموصل بمجال مغناطيسي تقع شدته بين المجال الحرج الأول H_{C1} و المجال الحرج الثانى H_{C2} (أى في المنطقة التى تتكون فيها الخطوط الدوامية). ينتج عن تأثير المجال أن تتجذب ذرات مسحوق المادة المغناطيسية لنهايات الخطوط الدوامية (حيث يمر المجال المغناطيسي)

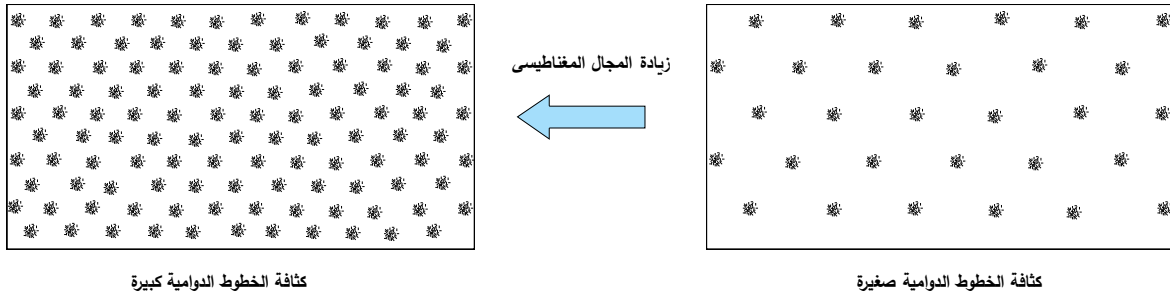
فيظهر المسحوق على هيئة ترتيب منتظم من تجمعات المسحوق الأسود اللون. عند زيادة شدة المجال الخارجي فإن الكثافة العددية للتجمعات تزداد مع المحافظة على حجم كل تجمع، كما يبين الشكل 13-11.



الشكل 10-13 نتائج التشتت النيوتروني تبين تكتم الفيض المغناطيسي في الموصلات الفائقة مع زيادة شدة المجال لا تندمج التجمعات أبداً ولكن يزداد عددها (كثافتها) حتى تتحول المادة إلى موصل معتاد عندما تتجاوز شدة المجال القيمة الحرجة الثانية، H_{c2} . بمعرفة عدد التجمعات عند شدة مجال مغناطيسي معين (بين H_{c1} و H_{c2}) يمكن حساب كثافة الفيض المغناطيسي لكل خط دوامي وإثبات أنها تساوى ϕ .

13-4 الخصائص الديناميكية الحرارية للموصل الفائق

لإلقاء الضوء على التحول من التوصيل المعتاد إلى التوصيل الفائق يكون من المفيد دراسة الخصائص الديناميكية الحرارية للمادة.



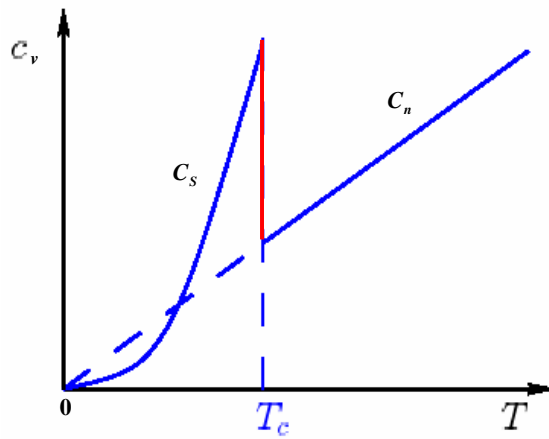
الشكل 11-13 زيادة كثافة الخطوط الدوامية مع زيادة المجال المغناطيسي.

يبين الشكل 12-13 تغير الحرارة النوعية مع درجة الحرارة لمادة فائقة التوصيل. يدل وجود قمة

للحرارة النوعية أسفل درجة التحول T_c على أنه توجد زيادة في الفوضى (entropy) مع زيادة درجة الحرارة نحو درجة الحرارة T_c ويصبح التحول إلى الحالة المعتادة وشيكاً.

وقد بينت التجارب عند درجات الحرارة المنخفضة جداً أن الحرارة النوعية للإلكترونات في هذا المدى تتناقص أسياً مع درجة الحرارة، أي أن،

$$C_v = ae^{-b(T/T_c)} \quad 3-13$$



الشكل 12-13 اعتماد الحرارة النوعية لموصل فائق، C_v ، على درجة الحرارة. يبين الخط المنقطع يمثل إستنباط للحرارة النوعية في الحالة، C_n ، المعتادة عند $T < T_c$.

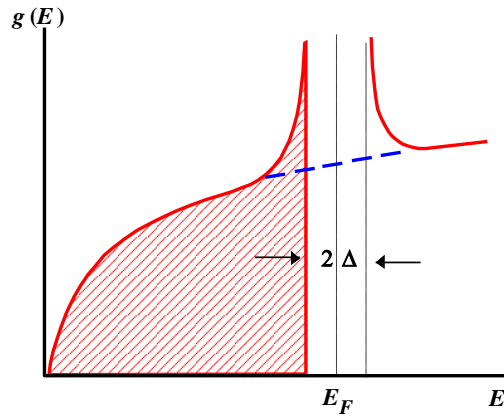
يدل الإعتماد الأسى على وجود قمة طاقة في طيف الطاقة للإلكترونات وتقع هذه الفجوة عند

مستوى فيرمي، كما هو مبين بالشكل 13-13. هذه الفجوة تمنع الإلكترونات من الإثارة بسهولة. كما أن وجود هذه الفجوة تؤدي إلى حرارة نوعية صغيرة جداً. يجب أن يكون سمك هذه الفجوة Δ في حدود المقدار kT_c لأنه عندما ترفع درجة حرارة المادة إلى T_c تصبح المادة في الحالة العادية ويمكن إثارة إلكتروناتها بسهولة.

وهكذا،

$$\Delta \cong kT_c. \quad 4-13$$

بالتعويض عن $T_c = 5^\circ K$ نجد القيمة الفعلية للفجوة $\Delta \cong 10^{-4} \text{ eV}$. وهنا يظهر أن هذه القيمة تكون صغيرة جداً بالمقارنة لقيمة فجوة الطاقة في أشباه الموصلات، ولهذا السبب فإن التوصيلية الفائقة تظهر فقط عند درجات الحرارة المنخفضة جداً.



الشكل 13-13 منحني كثافة حالات الطاقة للإلكترونات. (تم تكبير فجوة الطاقة لمجرد التوضيح). تمثل المنطقة المظلمة المنطقة المشغولة بالإلكترونات عند الصفر المطلق.

لقد لاحظنا أن حالة التوصيل الفائقة تملك درجة ترتيب (انتظام) أعلى منها في الحالة المعتادة. ومن الممكن أن نرى أن الموصل الفائق يشبه عملية تكثيف البخار ليتحول إلى حالة أكثر ترتيباً وهي الحالة السائلة. وبالمثل يمكن أن نتوقع بأن طاقة النظام نقل كنتيجة للتحويل. يمكننا بيان ذلك من حساب

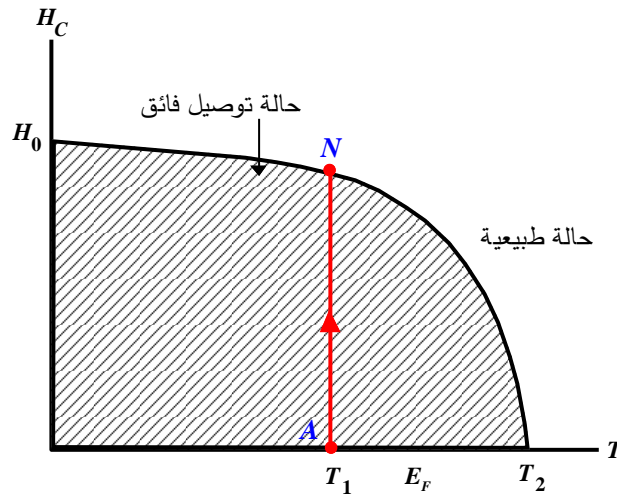
طاقة التكثيف (أو الطاقة الكامنة) المصاحبة بتحول الموصل الفائق.

يمثل الشكل 13-14 رسماً للمجال الحرج H_C مع درجة الحرارة. ينقسم الرسم إلى جزئين: الأول يعبر عن الحالة المعتادة والثاني يمثل حالة التوصيل الفائق. بفرض أن العينة توجد عند درجة حرارة $T_1 < T_C$. عندما تبدأ العينة من النقطة A وتسلق السمار الرأسى AN ، ذلك بزيادة المجال تدريجياً، فإن العينة تصبح في الحالة المعتادة عند النقطة N . بالتالى فإن طاقة التكثيف تكون،

$$\Delta E = E_N - E_A. \quad 5-13$$

وحيث أن العينة تسلك سلوك المادة الدايمغناطيسية التامة على مدى المسار AN هذه الطاقة (المعادلة 5-13) تكون عبارة عن طاقة إزالة التماغنط لوحدة الحجم وتحسب كالاتى،

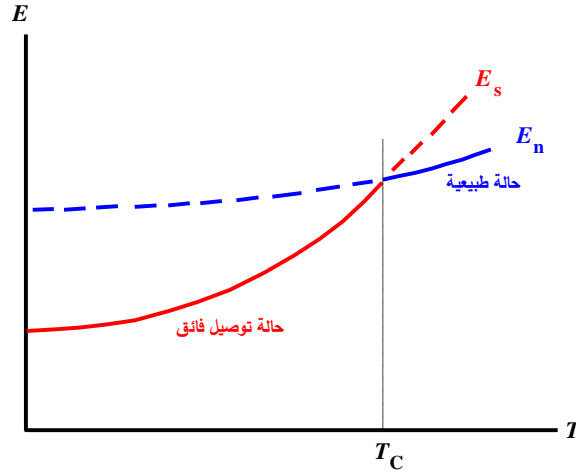
$$\Delta E = -0 \int^H B dM = -\mu_0 \int^H H(-dH) = \frac{1}{2} \mu_0 H_C^2. \quad 6-13$$



الشكل 13-14 تغير المجال الحرج مع درجة الحرارة وحساب طاقة (تكثيف) التوصيل الفائق.

تمثل المعادلة السابقة مقدار الطاقة اللازمة ليتحول من الحالة الفائقة إلى الحالة المعتادة وفي المقابل تمثل كمية الطاقة التى يفقدها النظام ليتحول من الحالة المعتادة إلى الحالة الفائقة (حيث أن

النظام يبحث دائماً عن أقل طاقة ممكنة، ويترتب على ذلك أن الحالة الفائقة تكون أكثر إستقراراً عند $T < T_c$ ، كما هو مبين بالشكل 13-15.



الشكل 13-15 اعتماد طاقة (تكثيف) الموصل الفائق على درجة الحرارة.

تكون أقصى قيمة لطاقة التكثيف هي،

$$\Delta E = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(0), \quad 6-13$$

وتحدث طبعاً عند $T = 0^\circ \text{K}$. عند التعويض عن قيمة $H_c(0) = 500 \text{ G}$ نجد أن $\Delta E = 10^3 \text{ J/m}^3$.

في المعالجة السابقة تم حساب طاقة التكثيف بدلالة شدة المجال، والآن سوف نوجد علاقة مفيدة

تربط المجال الحرج مع درجة الحرارة الحرجة وذلك بإعتبار أن جزء فقط (وليس كل) من الإلكترونات

(تسمى الإلكترونات الفعالة) تقع خلال قشرة الطاقة kT_c داخل مستوى فيرمي هي التي تتأثر بالتحول.

وهذا بسبب أن الإلكترونات التي تقع في عمق كرة فيرمي تحتاج كمية طاقة أكبر بكثير لكي تثار. يمكن

كتابة تركيز الإلكترونات الفعالة على الصورة،

$$n_{\text{eff}} \approx n \frac{kT_c}{E_F}, \quad 7-13$$

حيث n هو التركيز الكلى للإلكترونات التوصيل. يحتاج كل إلكترون فعال كمية إضافية من الطاقة في حدود kT_C لكى يثار ويعبر الفجوة. ولهذا نحصل على،

$$\Delta E \approx n_{eff} kT_C = n \frac{(kT_C)^2}{E_F}, \quad 8-13$$

وهى نفس الطاقة التى حصلنا عليها في المعادلة 6-13. من المعادلتين 6-13 و 8-13 نحصل على،

$$H_C(0) \approx \left(\frac{2nk^2}{\mu_0 E_F} \right)^{1/2} T_C. \quad 9-13$$

يتضح من هذه المعادلة أن المجال الحرج يتناسب مع درجة الحرارة الحرجة، أى أن، كلما زادت درجة حرارة التحول فإن ذلك يتطلب مجال أكبر لتدمير التوصيلية الفائقة.

من المعادلة 9-13 يمكن تعيين $H_C(0)$ بمعلومية T_C أو T_C بمعلومية $H_C(0)$ ، فعلى سبيل المثال، بفرض أن $T_C = 5^\circ \text{K}$ و $E_F = 5 \text{ eV}$ و $n = 10^{29} \text{ m}^{-3}$ نجد أن $B_C = 0.01 \text{ W/m}^2$ والتي تساوى 100 G وهذه القيمة تتفق جيداً مع النتائج المعملية.

من أجل تفسير الخصائص الديناميكية الحرارية للموصلات الفائقة بشكل كامل وضع العالمان جورتر و جازيمير (Gorter & Casimir) عام 1934 نموذج السائلين للتوصيلية الفائقة (two-fluids model). طبقاً لهذا النموذج يتم تصنيف إلكترونات التوصيل في الموصل الفائق إلى صنفين هما: إلكترونات فائقة وإلكترونات عادية. تسلك الإلكترونات العادية سلوك إلكترونات التوصيل المعتادة، بينما تتصف الإلكترونات الفائقة بعدة صفات جديدة والتي تعطى الموصل الفائق صفاته المتميزة. هذه الإلكترونات لا تنتشت ولها فوضى تساوى الصفر (zero entropy، أى تامة الترتيب)، كما أن لها طول مسار متوائم طويل (في حدود 10^4 \AA).

يعتمد تركيز الإلكترونات الفائقة على درجة الحرارة ويمكن كتابته على الصورة،

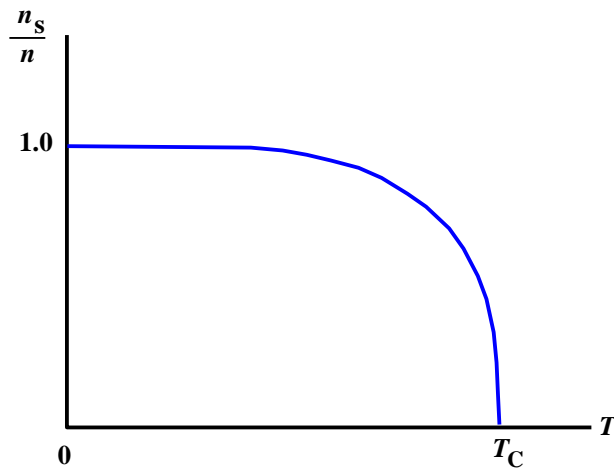
$$n_s = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]. \quad 10-13$$

يبين الشكل 13-16 اعتماد التركيز على درجة الحرارة ومن الشكل يتضح أنه عند درجة حرارة

$T = 0 \text{ } ^\circ\text{K}$ تكون كل الإلكترونات في المادة من النوع الفائق ومع زيادة درجة الحرارة يتناقص عدد

الإلكترونات الفائقة ويتلاشى تماماً عند درجة الحرارة الحرجة T_C ، وبالتالي تتحول كل الإلكترونات إلى

الحالة المعتادة عند $T = T_C$.



الشكل 13-16 اعتماد تركيز الإلكترونات الفائقة على درجة الحرارة.

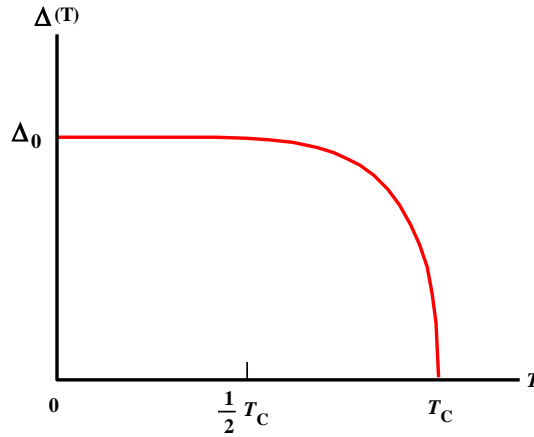
يمكن ربط هذا النموذج بسهولة بفجوة الطاقة التي ناقشناها. تكون كل الإلكترونات الموجودة أسفل

الفجوة في حالة تجمد في مستويات طاقتها استناداً إلى الفجوة وبالتالي تكون إلكترونات فائقة، كما هو

مبين بالشكل 13-13، بينما تكون الإلكترونات الموجود أعلى الفجوة إلكترونات عادية. يبين الشكل 13-13

17 أن فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة درجة الحرارة وتتلاشى تماماً عند $T = T_C$ ومن ثم تصبح كل

الإلكترونات عادية .

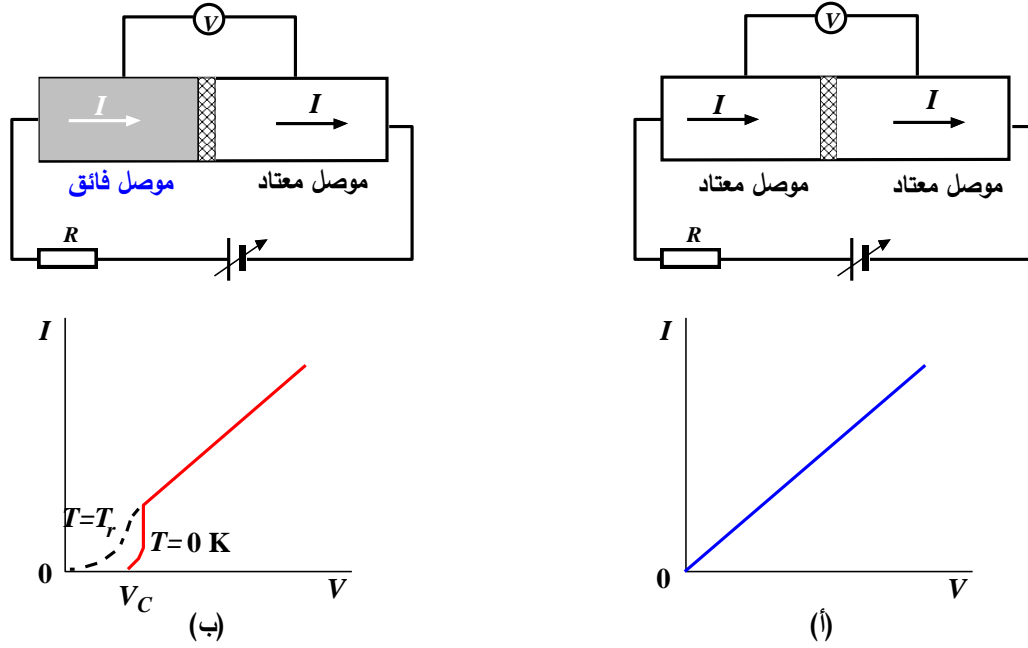


الشكل 13-17 اعتماد فجوة الطاقة الفائقة على درجة الحرارة.

يمكن قياس فجوة الطاقة في الموصل الفائق بطريقة عملية وذلك من التجربة الآتية. عند عمل وصلة كهربية من موصلين عاديين بينهما طبقة رقيقة من مادة عازلة، كما هو مبين بالشكل 13-18 (أ)، وطبقنا على هذه الوصلة فرق جهد وتم قياس التيار فإننا نحصل على علاقة خطية بين الجهد والتيار تمثل قانون أوم. أما إذا كان أحد طرفي الوصلة عبارة عن موصل فائق فإن التيار لا يمر في الدائرة عند زيادة فرق الجهد إلا عند قيمة حرجة V_C ، كما هو مبين بالشكل 13-18 (ب). في هذه الحالة يكون،

$$V_C = \frac{\Delta}{2e}. \quad 11-13$$

تم استخدام المعامل 2 حيث إننا بصدد إلكترون واحد من زوج كوبر يخترق الطبقة العازلة بواسطة نظرية الأنفاق، أي أنه عندما تكون الطاقة أكبر من أو تساوي المقدار eV_C فإن زوج كوبر ينكسر ويتحول الموصل الفائق إلى موصل معتاد.



الشكل 13-18 قياس فجوة الطاقة في الموصل الفائق.

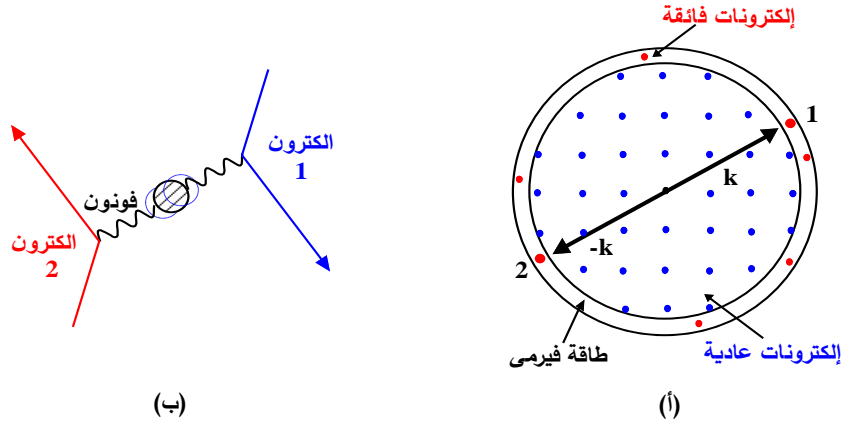
5-13 نظرية التوصيل الفائق SUPERCONDUCTION THEORY

تم الإعلان لأول مرة عن النظرية الحديثة للتوصيل الفائق عام 1957 بواسطة العلماء: جون باردين (Bardeen)، ليون كوبر (Cooper) و روبرت شريفر (Schrieffer)، لذلك يشار لهذه النظرية بالإختصار BCS نسبة إلى هؤلاء العلماء. استطاعت نظرية BCS تفسير كل الظواهر المتعلقة بالتوصيلية الفائقة مثل التوصيل التام وظاهرة ميزنر وغيرها وذلك بإستخدام المعالجة بواسطة ميكانيكا الكم المتقدمة. تقترض هذه النظرية أن عملية التوصيل الفائق تتم على أساس الفعل البيني بين الإلكترونات الحرة وفونونات الشبكة وإمكان تكون أزواجاً من الإلكترونات تسمى أزواج كوبر (Cooper pairs). نظراً لتعقيد المعالجة الرياضية ومن أجل تبسيط المفهوم سوف نقدم في هذا الفصل المفاهيم الأساسية لهذه النظرية بشكل كفي ومختصر.

من المعلوم أن المقاومة التي يظهرها المعدن عند درجات الحرارة المنخفضة تنتج عن تصادم

إلكترونات التوصيل مع ذرات الشوائب الموجودة في المادة. ولا توجد وسيلة يمكن بواسطتها تعديل نظرية إلكترونات التوصيل لتقليل هذه التصادمات مع الشوائب والحصول على مقاومة تساوى الصفر وذلك لأن الشوائب والعيوب التركيبية موجودة في كل الأحيان ودائماً تتصادم مع الإلكترونات وتكون مسؤولة عن التوصيل الكهربى. وعليه لابد من استخدام نظرية أخرى تفسر سبب إنعدام المقاومة وظهور التوصيلية الفائقة. تبنى هذه النظرية على أساس تجمع الإلكترونات في شكل أزواج تسمى أزواج كوبر بواسطة قوة جذب من نوع خاص وبالتالي يمكن تفسير ظاهرة إنعدام المقاومة. ولفصل هذه الأزواج وتحويلها إلى إلكترونات توصيل عادية يحتاج الأمر إلى الإمداد بالطاقة وهذا يتعذر عند درجات الحرارة المنخفضة. ويمكن القول أنه توجد في زوج إلكترونات كوبر قوة ترابط بين الإلكترونين وتختلف هذه القوة عن القوة التى تمليها النظرية الكلاسيكية (من قوة تنافر كولومى بين الشحنات المتشابهة). تعتبر أزواج كوبر بمثابة حاملات الشحنة في الموصل الفائق وهى التى تسبب التيارات الدوامية وظاهرة التوصيل الفائق.

ولإلقاء الضوء على تركيب زوج كوبر، نفترض معدن تقع إلكترونات التوصيل فيه داخل كرة فيرمى ونفترض أن إلكترونين يقعان بالقرب من سطح فيرمى تماماً (الشكل 13-19 أ)). يحدث تنافر بين هذين الإلكترونين بسبب تشابه الشحنة وبالتالي توجد قوة كولوم. وبسبب الحجب الذى تسببه الإلكترونات الأخرى الموجودة بين هذين الإلكترونين فإن قوة تنافر كولوم يمكن أن تتناقص وعند أخذ هذا الحجب في الاعتبار فإن قوة التنافر بين الإلكترونين تختفي تماماً بالرغم من صغر حجم كرة فيرمى.



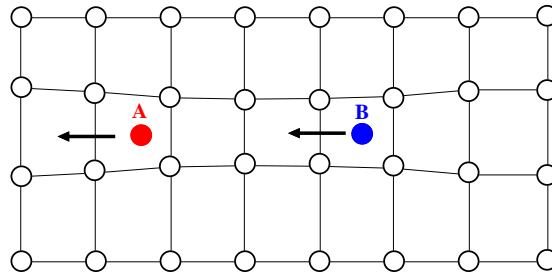
الشكل 13-19 (أ) التفاعل بين الإلكترونين الموجودان بالقرب من سطح فيرمي، (ب) مخطط فاينمان لتبادل الفونون.

إفترض العالم كوبر أن الإلكترونين في زوج كوبر يكونان حالة إرتباط فيما بينهما وهذا الإرتباط يكون منهما نظاماً واحداً وبالتالي ترتبط حركة أحدهما بالآخر ويتفكك زوج كوبر فقط عندما يأخذ النظام كمية طاقة تساوى طاقة الربط بين الإلكترونين.

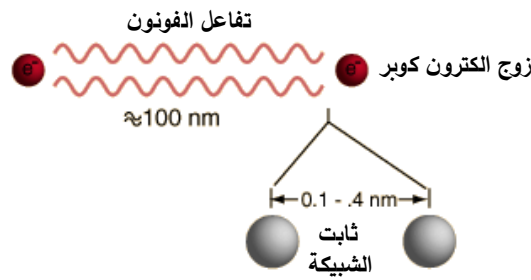
فسر كوبر منشأ قوة الترابط في زوج الإلكترونات على أساس وجود قوة جذب ولفترة وجيزة وتؤثر في إهتزاز الأيون الموجب الذى يمر بالقرب منه الإلكترون (الشكل 13-19 (ب) ويجذبه نحوه. وبالتالي ينتج تجمع (إستقطاب) للأيونات الموجبة بالقرب من الإلكترون المار وهذا الاستقطاب يسبب ظهور جذب إضافي بين الإلكترون والإلكترون الآخر وبالتالي يتولد زوج كوبر، كما هو مبين في الشكل 13-20.

تسمى قوة الارتباط بين إلكترونى زوج كوبر بتفاعل الفونون وتكون طاقة الإرتباط في الزوج أكثر قوة عندما تكون عزوم و لف الإلكترونين متعاكسة، بمعنى $k \uparrow$ و $-k \downarrow$. بناء على ذلك يمكن القول أن كل الإلكترونات الموجودة بالقرب من سطح فيرمي تتكثف في الحالة الأرضية وتكون أنظمة من أزواج كوبر. يبين الشكل 13-21 هذا المفهوم، كما يوضح أيضا كيف أن أزواج كوبر ترتبط معا على مسافة مئات النانومتر أى على مسافة أكبر من ثابت الخلية بألف مرة ويكون سلوكها مثل سلوك البوزونات

(boson) وتتكتف في الحالة الأرضية. في ضوء نظرية كوبر يمكن القول أن المعدن يتحول من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة على هيئة تكثيف للإلكترونات في الحالة الأرضية، أى التى يكونوا فيها أسفل فجوة الطاقة.



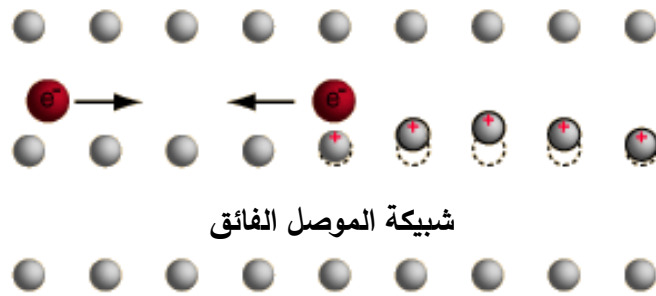
الشكل 13-20 حركة زوج كوبر.



الشكل 13-21 التفاعل البينى في زوج كوبر ومقارنة مسافة الارتباط مع ثابت الشبكة.

نظراً لإختلاف إتجاه اللف للإلكترونى كوبر وحيث أن كمية تحرك كليهما متساوية في المقدار ومضادة في الإتجاه فإن كمية التحرك الكلية لزوج كوبر تساوى الصفر ويكون اللف الكلى للزوج يساوى صفر أيضاً وبذلك يعمل الزوج عمل البوزونات وليس كالإلكترونات العادية والتى يكون لها لف $\pm 1/2$ والتى تعمل كفرميونات. وبالتالي يمكن تمثيل الإلكترونات في جميع أزواج كوبر بدالة موجية واحدة لها تماثل كروى واحادية الطور وتشمل كل اجزاء الموصل الفائق. كما يمكن اعتبار إلكترونى زوج كوبر على انهما موجتان متساويتان في السعة ومختلفتان في الطور بمقدار π ولذلك فهما يكونان موجة موقوفة.

يجب ملاحظة أن زوج كوبر لا يحدث له تشتت كما يحدث للإلكترونات العادية وذلك لأنه إذا أثرت الشبكة على أحد الإلكترونات وتغيرت كمية تحركه بمقدار معين فإن الشبكة ذاتها تغير كمية تحرك الإلكترون الآخر في الاتجاه المعاكس بنفس المقدار، أي أن التغير الكلى لكمية تحرك الزوج تكون صفراً، كما يوضح الشكل 13-22.



الشكل 13-22 ارتباط وتحرك زوج كوبر في الشبكة.

ومما سبق نستخلص، وكما ذكرنا من قبل، أنه ليس للشبكة أى تأثير على زوج كوبر وبذلك يكون حر الحركة تماماً ولا يعانى أى مقاومة عند تحركه في الموصل الفائق.

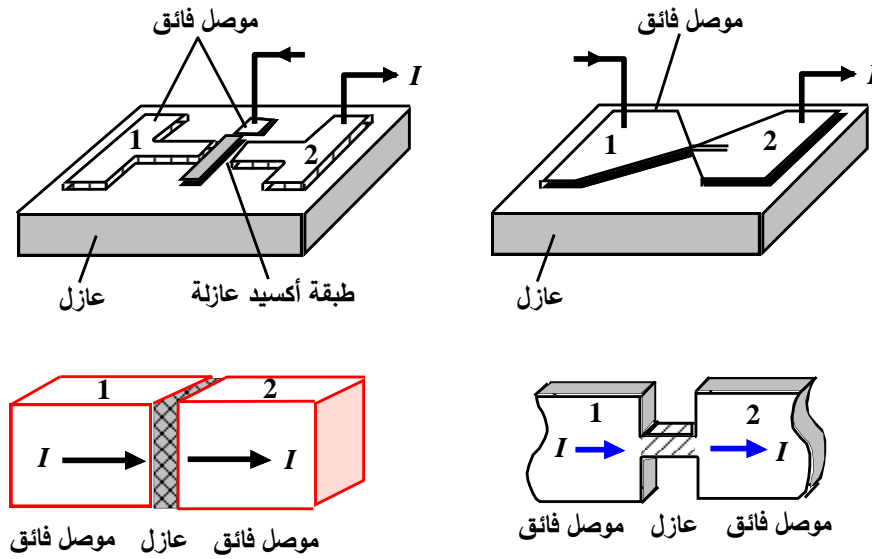
يمكن تخيل حركة الإلكترونات الفائقة مثل حركة متسلقوا الجبال الذين يربطون بعضهم ببعض بحبل، فإذا ترك أحد الإلكترونات موضعه بسبب فوضى المنطقة الناتجة عن الإهتزازات الحرارية لذرات الشبكة فإن جيرانه ستجذبه ليعود إلى مكانه. تجعل هذه الخاصية منظومة أزواج كوبر ذات قابلية صغيرة للتشتت (وربما تنعدم) وتبعاً لذلك، إذا تحرك الأزواج تحت تأثير قوة خارجية سوف يستمر سريان التيار في الموصل الفائق إلى ما لا نهاية حتى يتوقف العامل المسبب له (التبريد حتى الدرجة الحرجة).

13-6 تأثير جوزيفسن JOSEPHSON EFFECT

تمكن العالم جوزيفسن من عمل وصلة تتركب من موصلان فائقان بينهما طبقة رقيقة جداً (1-2)

نانومتر) من مادة عازلة، كما هو مبين بالشكل 13-23.

وجد جوزيفسن أنه بدون التأثير على الوصلة بمصدر جهد خارجي يتولد تيار فائق يمر عبر الوصلة بتأثير عملية الأنفاق وسميت هذه الظاهرة بأثر جوزيفسن ، كما سميت هذه الوصلة بوصلة جوزيفسن (Josephson junction). كما وجد جوزيفسن أن شدة التيار تزداد بزيادة مساحة التلامس في الوصلة وتقل بزيادة سمك الطبقة العازلة. وقد نجحت ميكانيكا الكم في تفسير تأثير جوزيفسن حيث تم إفتراض أن أزواج كوبر تتمكن من إختراق الطبقة العازلة بتأثير ظاهرة الأنفاق والتي تعنى أن الدوال الموجية لأزواج كوبر في منطقتي الموصل الفائق من الممكن أن تتداخل وتولد إرتباطاً بين المنطقتين أو بإعتبار أن المنطقتين تشكلان مناطق فائقة قوية تتصل معاً بواسطة منطقة فائقة ضعيفة.



الشكل 13-23 مخططات توضيحية لنماذج مختلفة لوصلات جوزيفسن .

وطبقاً لميكانيكا الكم، نفترض أن الدالة الموجية لزوج كوبر تكون على الصورة،

$$\psi = \psi_0 e^{i\phi},$$

12-13

حيث ϕ هي زاوية الطور وهي أحادية القيمة لجميع أزواج كوبر في الموصل الفائق الواحد. وبفرض أن

طور الموصلين الفائقين على جانبي الوصلة هما ϕ_1 و ϕ_2 ، يكون التيار المار في الوصلة على الصورة،

$$I_s = I_0 \sin(\phi_2 - \phi_1) = I_0 \sin(\delta), \quad 13-13$$

حيث I_0 هو أكبر تيار يمر في الوصلة عندما لا يؤثر عليها بأي جهد خارجي.

عند التأثير على الوصلة بفرق جهد مستمر يتكون في الوصلة في الحال تيار متردد يعطى

بالعلاقة،

$$I = I_0 \sin(\delta - 2\pi f(t)), \quad 14-13$$

حيث δ هو الطور عند زمن صفر ($t=0$) و f هو تردد جوزيفسن والذي يكون على الصورة،

$$f = \frac{2eV}{h}, \quad 15-13$$

حيث h ثابت بلانك و e شحنة الإلكترون. ويتبين من المعادلة السابقة أنه عند تطبيق فرق جهد

متناهي في الصغر على وصلة جوزيفسن فإنه يتولد تيار كهربى ذات تردد عالى جداً، فعلى سبيل المثال،

عند تطبيق واحد ميكرو فولت يتولد تيار له تردد $f = 483.6 \text{ MHz}$. ونظراً لإمكانية قياس كل من الجهد

والتردد بدقة عالية فقد أمكن تعيين النسبة e/h بدقة لم يصل اليها العلماء من قبل.

تمكن العلماء من الاستفادة من وصلة جوزيفسن في تصميم مولد نبضات يسمى السكويد

(Superconducting QUantum Interference Device, SQUID). يتكون هذا المولد من وصلتي

جوزيفسن تتصلان على التوازي، كما هو مبين بالشكل 13-24 وتشكلان حلقة لإستشعار الفيض

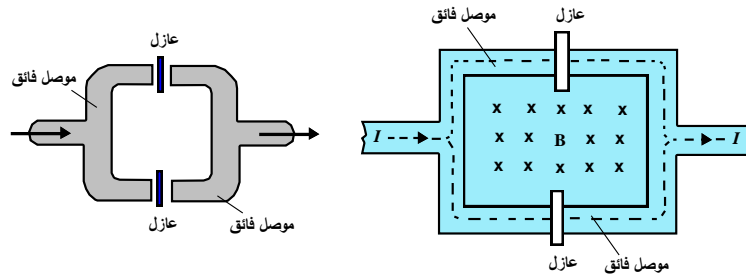
المغناطيسي.

تأتى الحساسية الفائقة لأجهزة السكويد من إمكانية قياس المجال المغناطيسي المصاحب لكمة

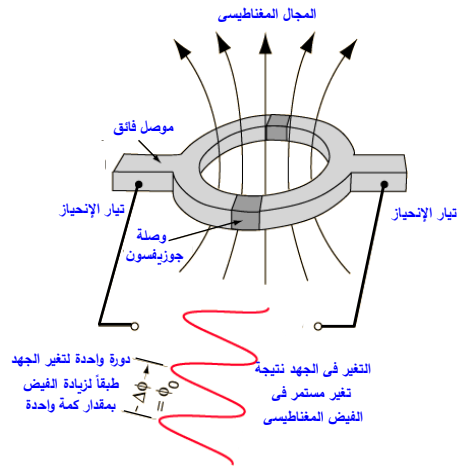
فيض واحدة، والتي تم كشف اللثام عنها بإحدى الإكتشافات المصاحبة لوصلات جوزيفسن وهى تكمم

الفيض المغناطيسي حيث تكون شدة الكمة الواحدة.

$$\phi_0 = \frac{2\pi \hbar}{2e} \cong 2.0678 \times 10^{-15} \text{ Tesla.m}^2$$



الشكل 13-24 مخططات مختلفة لتركيب جهاز السكويد (وصلتي جوزيفسن).



الشكل 13-25 شكل الجهد المتولد في جهاز السكويد.

عند تطبيق إنحياز مستمر على جهاز السكويد يتولد جهد متذبذب (متردد) في نفس الطور في وصلتي جوزيفسن ويعتمد هذا الجهد على التغير في الفيض المغناطيسي. وبمعرفة عدد الذبذبات يمكن حساب التغير الحادث في الفيض. يبين الشكل 13-25 علاقة الفيض المغناطيسية بالجهد الناتج في جهاز السكويد.

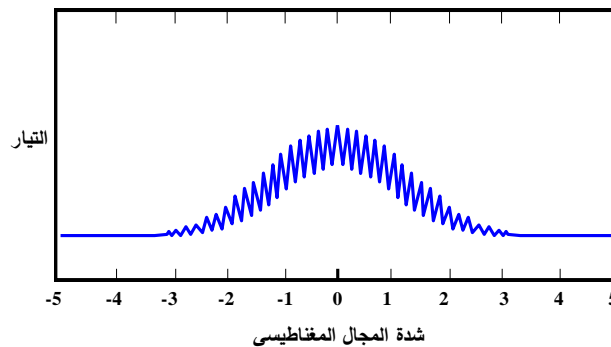
7-13 بعض تطبيقات المواد الفائقة

بالإضافة إلى تطبيقات ظاهرة الرفع في تكنولوجيا القطارات السريعة يوجد العديد من التطبيقات

نلخص بعضها فيما يلي.

عند تطبيق مجال مغناطيسي على السكويد يتولد تيار في جهاز السكويد و تتوقف شدة التيار على الفيض المغناطيسي الذي يلف الحلقة ويكون التيار الناتج تياراً متردداً وتتغير سعته بالشكل الذي يعكس تكمم الفيض المتولد داخل الوصلة، كما هو مبين بالشكل 13-26. المثير في هذا التطبيق هو أنه يمكن قياس التيار (الجهد) الناتج بسهولة (شدته ملموسة) عند تطبيق كميات متناهية في الصغر من الفيض المغناطيسي.

تمت الاستفادة من هذا الجهاز (السكويد) في قياس المجالات المغناطيسية المتناهية في الصغر في الأعضاء الحية والتي تكون في حدود 10^{-14} Tesla. قارن بين هذه القيمة مع شدة مجال المغناطيسية الأرضية (10^{-5} Tesla). بالإضافة إلى التطبيق السابق تم استخدام السكويد في قياس المجال المغناطيسي في الفم والمخ (10^{-13} T) والقلب (10^{-10} T). بالإضافة إلى ماسبق تم استخدام أجهزة السكويد في شرائح تخزين المعلومات الدقيقة وأجهزة الغلق السريعة (ذات زمن تحول في حدود البيكو ثانية). ونظراً للطاقة المتبددة الصغيرة التي تميز هذه الأجهزة فإنه يمكن استخدامها في دوائر أجهزة الحاسبات السريعة ولكن ذلك يتطلب التبريد.



موقع الفريد في الفيزياء

الباب الثالث عشر - خصائص التوصيل الفائق للمواد الصلبة

الشكل 13-26 شكل نبضة تيار جوزيفسن تمر في السكويد.

في ختام هذا الباب نقدم نبذة عن الأعمال التي حازت على جوائز نوبل في مجال التوصيل

الفائق.

حصل على جائزة نوبل عام 1913 لقيامه بدراسة خصائص المادة في درجات الحرارة المنخفضة والتي أدت مع أمور أخرى إنتاج الهيليوم السائل.



هيكى كاميرلينغ أونيس

حصل على جائزة نوبل عام 1962 لنظرياته الرائدة عن الحالة المكثفة للمادة وخاصة الهيليوم السائل.



ليف دافيدوفيتش لانداو

حصلوا معاً على جائزة نوبل عام 1972 لنظريتهم المتطورة BSC لتفسير التوصيل الفائق.



جون بارددين ليون كوبر روبرت شريفير

حصلوا على جائزة نوبل عام 1973: إيفار جيايفير لإكتشافاته التجريبية بخصوص ظاهرة الأنفاق في الموصلات الفائقة. وبرايين جوزيفسن لتنبؤاته النظرية لخصائص التيار الفائق خلال مانع نفقى وعلى وجه الخصوص الظاهرة التي تعرف بتأثير جوزيفسن .



إيفار جيايفير براين جوزيفسن

حصل على جائزة نوبل عام 1978 لإختراعاته الأساسية وإكتشافاته في مجال فيزياء درجة الحرارة المنخفضة.



بيوتر لونيوفيتش كابرزا

حصلوا على جائزة نوبل عام 1996 لإكتشافهم التوصيلية الفائقة في الهيليوم-3.



ديفيد نى دوغلاس أوشيروف روبرت ريتشاردسون

ملخص الباب

- ✗ اكتشف العالم كاميرلينغ أونيس إمكانية تحول معدن الزئبق من حالة التوصيل المعتادة إلى حالة توصيل فائق عند درجة حرارة منخفضة تسمى بدرجة الحرارة الحرجة. ويمكن تعريف حالة التوصيل الفائق في المادة بأنها حالة تختلف تماما عن حالة التوصيل المعتادة ويمكن الوصول إليها عن طريق تحول طوري من الحالة المعتادة عند درجة الحرارة الحرجة، T_c إلى حالة التوصيل الفائق.
- ✗ تتمتع المواد فائقة التوصيل بالكثير من الخصائص التي تميزها عن المواد المعتادة مثل التوصيلية التامة وتأثير ميزنر والمجالات الحرجة وظاهرة الرفع.
- ✗ عند تطبيق مجال مغناطيسي على موصل فائق فإن المجال الكهربى داخله ينعدم عندما يتوفر شرط الدايامغناطيسية التامة والتوصيلية الفائقة معا وبالتالي فإن خطوط القوى المغناطيسية تطرد خارج الموصل ولا تستطيع إختراقه.
- ✗ تحدث في المواد فائقة التوصيل ظاهر الرفع وتنتج هذه الظاهرة عن التيارات الدوامية المتولدة في دوائر الموصلات الفائقة والتي بدورها تولد مجالات مغناطيسية تتنافر مع الأجسام الأخرى والتي تظهر كما لو كانت معلقة في الهواء فوق الموصل الفائق.
- ✗ يعرف المجال الحرج بأنه أقل مجال مغناطيسي يفقد عنده الموصل الفائق خاصية التوصيل الفائق أو هو المجال اللازم للتخلص من حالة التوصيل الفائق. تتوقف قيمة المجال الحرج على درجة الحرارة.
- ✗ يوجد نوعان من المواد فائقة التوصيل: يسمى النوع الاول النوع I ويتميز بوجود مجال حرج واحد H_c ، بينما يتصف النوع الثانى بوجود قيمتين للمجال الحرج (مجالين حرجين) يسمى هذا النوع بالنوع II.

✕ في هذا النوع I يظل المجال المغناطيسي داخل المادة صفراً ($B=0$) بزيادة شدة المجال المطبق حتى قيمة المجال الحرج. ومع خفض درجة الحرارة تزداد شدة المجال الحرج وتصل إلى أقصى قيمة لها عند الصفر المطلق.

✕ في النوع II من المواد فائقة التوصيل يظل المجال الداخلي صفراً فقط عند القيم الصغيرة نسبياً لشدة المجال الخارجي، أي عندما $H < H_{C1}$. يسمى H_{C1} بالمجال الحرج الأول. وعندما تكون شدة المجال الخارجي أكبر من المجال الحرج H_{C1} فإن الفيض المغناطيسي يدخل الموصل الفائق على هيئة دوامات. يكون لهذه الدوامات قلباً من المادة في الحالة الطبيعية يسمى خط دوامى أو الفتيلة وحول الفتيلة تدور التيارات الفائقة والتي تسمى حالة دوامية. عند زيادة شدة المجال الخارجي تزداد كثافة الخطوط الدوامية حتى تصل شدة المجال إلى القيمة الحرجة العليا (أو الثانية) H_{C2} والتي عندها تتداخل قلوب الخطوط الدوامية وتعم كل المادة وبالتالي تصبح المادة بالكامل في حالة التوصيلية المعتادة.

✕ تكون معظم المواد فائقة التوصيل ذات التطبيقات المهمة من النوع II، حيث تكون قيم المجالات الحرجة H_{C2} كبيرة وفي مدى التسلا.

✕ عندما يتولد تيار مداوم (غير مضمحل) في حلقة الموصل الفائق قد لوحظ أن كثافة الفيض في الحلقة تكون كمماً بوحدات ϕ_0 .

- ⊗ تم استخدام نموذج السائلين للتوصيلية الفائقة لتفسير الخصائص الديناميكية الحرارية للموصلات الفائقة. طبقاً لهذا النموذج يتم تصنيف إلكترونات التوصيل في الموصل الفائق إلى صنفين هما: إلكترونات فائقة وإلكترونات عادية. تسلك الإلكترونات العادية سلوك إلكترونات التوصيل المعتادة، بينما تتصف الإلكترونات الفائقة بعدة صفات جديدة حيث أنها لا تنتشت ولها فوضى تساوى الصفر (zero entropy، أى تامة الترتيب)، كما أن لها طول مسار متوأم طويل (في حدود 10^4 \AA).
- ⊗ تفترض نظرية BCS أن التوصيل الفائق تتم على أساس الفعل البيني بين الإلكترونات الحرة وفونونات الشبكة وإمكان تكون أزواجاً من الإلكترونات تسمى أزواج كوبر و التى تعتبر بمثابة حاملات الشحنة في الموصل الفائق وهى التى تسبب التيارات الدوامية وظاهرة التوصيل الفائق.
- ⊗ يفترض العالم كوبر أن الإلكترونين في زوج كوبر يكونان حالة إرتباط فيما بينهما وهذا الإرتباط يكون منهما نظاماً واحداً وبالتالي ترتبط حركة أحدهما بالآخر ويتفكك زوج كوبر فقط عندما يأخذ النظام كمية طاقة تساوى طاقة الربط بين الإلكترونين.
- ⊗ نظراً لإختلاف إتجاه اللف لإلكترونى كوبر وحيث أن كمية تحرك كليهما متساوية في المقدار ومضادة في الإتجاه فإن كمية التحرك الكلية لزوج كوبر تساوى الصفر ويكون اللف الكلى للزوج يساوى صفر أيضاً وبذلك يعمل الزوج عمل البوزونات.

✗ تتركب وصلة جوزيفسن من موصلان فائقان بينهما طبقة رقيقة جداً (1-2 نانومتر) من مادة عازلة. وجد جوزيفسن أنه بدون التأثير على الوصلة بمصدر جهد خارجي يتولد تيار فائق يمر عبر الوصلة بتأثير عملية الأنفاق وسميت هذه الظاهرة بأثر جوزيفسن ، كما سميت هذه الوصلة بوصلة جوزيفسن . كما وجد جوزيفسن أن شدة التيار تزداد بزيادة مساحة التلامس في الوصلة وتقل بزيادة سمك الطبقة العازلة.

✗ عند تطبيق فرق جهد متناهي في الصغر على وصلة جوزيفسن فإنه يتولد تيار كهربى ذات تردد عالى جداً. ونظرا لإمكانية قياس كل من الجهد والتردد بدقة عالىة فقد أمكن بإستخدام هذه الوصلة تعيين النسبة e/h بدقة لم يصل اليها العلماء من قبل.

✗ يتركيب السكويد من وصلتي جوزيفسن تتصلان على التوازي، وتشكلان حلقة لإستشعار الفيض المغناطيسي.

✗ تمت الإستفادة من السكويد في قياس المجالات المغناطيسية المتناهية في الصغر في الأعضاء الحية والتي تكون في حدود 10^{-14} Tesla. كما تم إستخدام السكويد في شرائح تخزين المعلومات الدقيقة وأجهزة الغلق السريعة.

أسئلة وتمارين

1- عرف كل مما يأتي:

(أ) التوصيلية التامة. (ب) الدايمغناطيسية التامة. (ج) الموصل الفائق. (د) درجة الحرارة الحرجة. (هـ) المجال المغناطيسي الحرج. (ز) زوج كوبر

2- اشرح كيف يمكن التخلص من التوصيل الفائق بواسطة المجالات المغناطيسية؟

- 3- إشرح كيف تمكنت نظرية باردن-كوبر-شريفر من تفسير ظاهرة التوصيل الفائق؟
- 4- اشرح كيف أن النظريات الكلاسيكية لم تستطع تفسير ظاهرة التوصيل الفائق؟
- 2- اشرح المقصود بأزواج كوبر؟
- 3- اشرح ما يحدث لأزواج كوبر عند التأثير عليها بمجال كهربى خارجي ؟
- 4- اكتب نبذة مختصرة عن الإستخدامات العملية للموصلية الفائقة ؟
- 13- اشرح ما هو تأثير جوزيفسن وكيف أمكن توظيفه في التطبيقات التكنولوجية؟
- 6- ما هو تأثير ميزنر؟ وكيف يطبق هذا التأثير في حالة موصلين فائقين من النوع I و النوع II؟
- 7- اشرح ما هو التيار المداوم وكيف يمكن ايجاده في موصل فائق ؟
- 8- كيف تفسر ظاهرة الرفع في الموصلات الفائقة ؟
- 9- إشرح بإختصار الخصائص التى تميز الموصلات الفائقة؟
- 10- وضعت فولتية ثابتة (d.c) قدرها $V=0.5 \text{ mV}$ على وصلة جوزيفسن . أوجد التيار الفائق الناتج في الوصلة؟
- 11- أذكر الخصائص الفيزيائية لزوج إلكترونات كوبر؟
- 12 اذكر كيف تم الاستفادة من الموصلية الفائقة في التطبيقات التكنولوجية وأى أنواع الموصلات الفائقة أكثر شيوعاً ولماذا.
- 13- اشرح تجربة لإثبات أن الفيض المغناطيسي في الموصل الفائق هو فيض مكمأ؟
- 14- وضح لماذا تنخفض درجة حرارة المواد عندما تتلاشى خاصية التوصيل الفائق عند درجة الصفر المطلق.

الباب الخامس عشر كيمياء الحالة الصلبة

Solid State Chemistry



الباب الخامس عشر

كيمياء الحالة الصلبة

Solid State Chemistry

المحتوى

1-15 مقدمة.	2-15 الزجاج الأكاسيدي
3-15 البوليمرات	4-15 البلورات السائلة

الأهداف

بعد إكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادراً على:

- ⊗ تعريف مفهوم الزجاج.
- ⊗ المقارنة بين الأنواع المختلفة من الأكسيد التي تدخل في تركيب الزجاج ودور كل منها في التركيب البنائي لها.
- ⊗ فهم منشأ الخصائص الضوئية للزجاج وإعتمادها على التركيب.
- ⊗ وصف إنتشار الأيونات المعدنية إلى الزجاج والعوامل التي تتوقف عليها.
- ⊗ بيان إعتدال التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة.
- ⊗ وصف منشأ العزل الكهربى فى الزجاج وإعتماده على التركيب.
- ⊗ تعريف مادة البوليمر ووصف التركيب البنائي لها.
- ⊗ التعرف على أنواع البوليمرات وبعض الخصائص الفيزيائية لها.
- ⊗ دراسة تركيب البلورات السائلة وبيان الخصائص الفيزيائية لها.
- ⊗ مقارنة الأنواع المختلفة من البلورات السائلة.
- ⊗ التعرف على الأطوار المختلفة لمواد البلورات السائلة.
- ⊗ الإلمام ببعض التقنيات التي تستخدم البلورات السائلة مثل مقاييس الحرارة والتصوير الضوئى وغيرها.

1-15 مقدمة INTRODUCTION

حقق علم فيزياء الحالة الصلبة خلال ربع القرن الماضي تقدم كبير بفضل أدوات ميكانيكا الكم التي بواسطتها تمكن العلماء من تفسير العديد من الظواهر الفيزيائية والكيميائية. وكان من الضروري أن يتكاتف الفيزيائيون والكيميائيين في العمل معاً حيث تقتضى الضرورة إلى فهم الخصائص الفيزيائية والطبيعة الكيميائية للمواد المختلفة والتي لا يمكن أن تتفصل وخاصة في الحالة الصلبة.

في الفصول القادمة سوف نناقش بعض المواد الحديثة والتي لها أهمية تكنولوجية مثل: الزجاج الأكاسيدي، البوليمرات، البلورات السائلة. كما سوف نناقش بعض أدوات فحص الخصائص الفيزيائية والتركيب الدقيق والتي أصبحت لاغنى عنها في مجال الكيمياء مثل: الرنين النووي المغناطيسي (NMR)، الرنين الإلكتروني المغزلي (ESR) وتأثير الموسباور (Mossbauer effect).

2-15 الزجاج الأكاسيدي OXIDE GLASSES

بالرغم من أن هذه المادة موجودة منذ أزمان غابرة، فقد وجدت حول البراكين المتكونة، إلا أن الانسان نجح في تصنيعها والوقوف على أسرارها منذ آلاف السنين، كما فعل فراعنة مصر. وقد تمكن العلماء في الماضي القريب من تفسير الخصائص الفيزيائية للزجاج ووضعوا نظريات مختلفة لتركيب هذه المادة، وبالتالي قد تمكنوا من إستخدامها في العديد من التطبيقات الحديثة والمهمة حتى غدت في مكانة بارزة من الناحية التكنولوجية. يوجد كم هائل من الأنواع المختلفة من الزجاج كل يتصف بخصائص معينة فمنه، على سبيل المثال لا الحصر، الزجاج الذي يناسب التطبيقات الضوئية (الألياف الضوئية وصناعة الليزر) ومنه ما يستخدم في مصادر القدرة ذات سعة التخزين العالية (البطاريات الجافة) ومنه ما يستخدم بسبب صلابته (الزجاج المضاد للكسر) ومنه ما يستخدم كبديل للعظام والأسنان (الزجاج الحيوي)، هذا

بالإضافة إلى الزجاج المقاوم للحرارة والذي يستخدم في تغليف مقدمة مكوك الفضاء. ومن هنا تأتي أهمية هذه المادة الصلبة الذي تجمع بين الكثير من الصفات المتناقضة والتي توفر له إستخداماً في كل مجال تقريباً.

15-2-1 التعريف والتركيب DEFINITION AND STRUCTURE

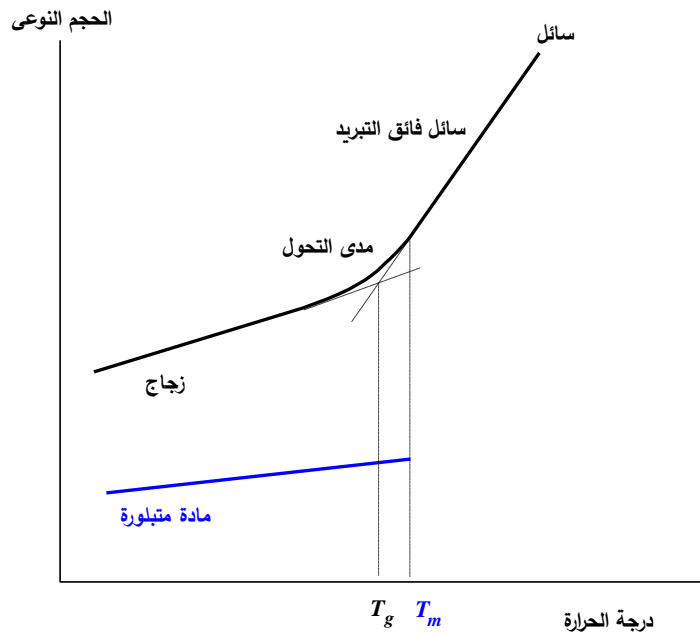
للزجاج العديد من التعريفات أبسطها أنه "منتج غير عضوي لمصهور تم تبريده بالشكل الذي معه تكون المادة الصلبة ذات تركيب أمورفي" (غير متبلورة). لتحقيق هذا، يجب أن يكون يتم التبريد بشكل فجائي. بناءً على ذلك، يمكن إعتبار أن الزجاج سائل تم تبريده أسفل نقطة التجمد بدون أن يحدث له تبلور.

عند دراسة تغير الحجم النوعي لمصهور الزجاج مع درجة الحرارة نجد أن المصهور يتحول إلى زجاج عند درجة حرارة معينة تسمى بدرجة التحول، T_g ، كما يبين الشكل 1-15. لا توجد درجة حرارة معينة يحدث عندها التحول من السائل إلى الصلب ولكن درجة التحول تقع في المدى الحراري بين السائل والصلب وتتعين بتقاطع المنحنيين.

يمكن الحصول على كل من المادة المتبلورة والزجاج عن طريق تبريد المصهور بمعدلات مختلفة. أسفل نقطة الانصهار، T_m ، إذا تم تبريد المصهور ببطء فإن المنتج يكون مادة متبلورة، بينما إذا تم التبريد بشكل مفاجئ يكون المنتج عبارة عن مادة الزجاج.

توجد مواد معينة يمكن أن تكون زجاجاً بمفردها بواسطة التبريد المفاجئ مثل SiO_2 ، B_2O_3 ، V_2O_5 ، P_2O_5 . وغيرها وتسمى هذه الأكاسيد بأكسيد مكونة للزجاج (glass formers). ويشير مصطلح

"مكون" إلى مكون للهيكل البنائي للمادة أو للشبيكة. وتوجد مواد أخرى تضاف إلى مكون الزجاج لتغيير خصائصه الفيزيائية مثل Li_2O ، Na_2O ، K_2O ، Ag_2O ، BaO وغيرها، وتسمى هذه الأكاسيد بأكاسيد معدلة (glass modifiers).



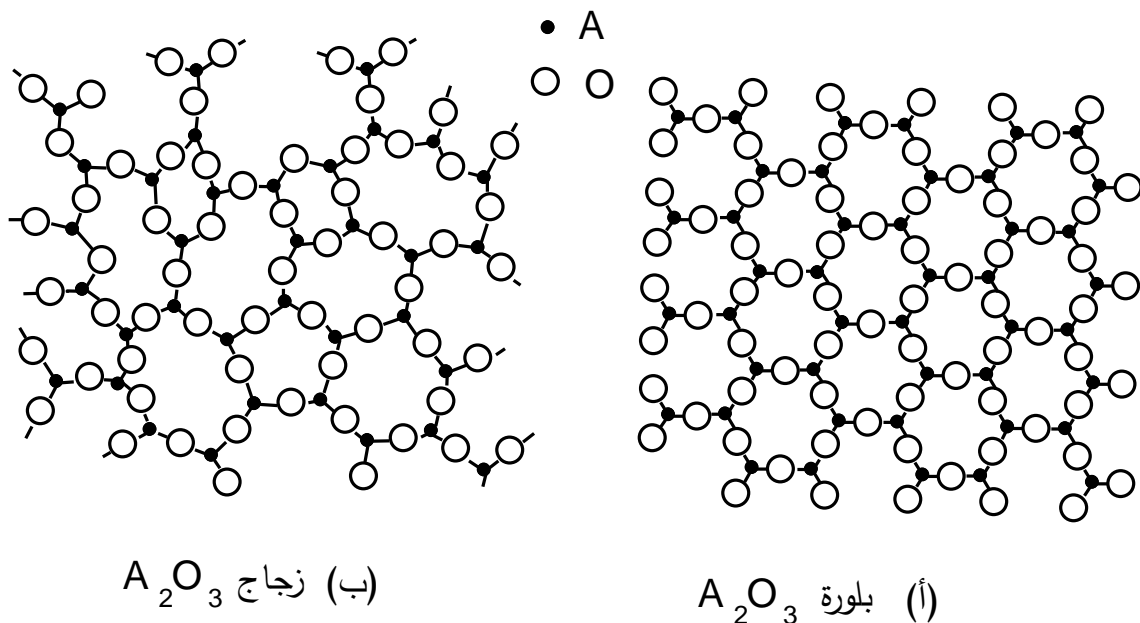
الشكل 1-15 تغير الحجم النوعي للمادة مع درجة الحرارة.

أخيراً، توجد بعض الأكاسيد التي لا تستطيع بمفردها تكوين شبيكة ولكن عندما تضاف إلى الأكسيد المكون فإنها تحل محل المعدل في الشبيكة وعندما تضاف إلى المعدل فإنها فإنها تحل محل المعدل مثل PbO ، MgO ، Al_2O_3 ، وغيرها وتسمى مثل هذه الأكاسيد أكاسيد وسطية (intermediate). يسمى الزجاج الذي يتكون أساساً من أكاسيد المواد بـزجاج أكاسيدي (oxide glass). بالإضافة إلى النوع السابق يمكن الحصول على زجاج عن طريق صهر وتبريد بعض المعادن ويسمى في هذه الحالة زجاج معدني (metallic glass) وهذا النوع لا يحتوي على أكاسيد مواد. في هذا الفصل سنهتم فقط بالنوع الأول من أجل التبسيط والاختصار نظراً لإتساع الموضوع.

السؤال الذى يطرح نفسه هو لماذا تكون بعض الأكاسيد زجاج (A_mO_n)، حيث ترمز A للفلز و O للأكسجين) بينما لا تفعل الأكاسيد الأخرى؟ جاءت الإجابة على هذا السؤال لأول مرة عام 1932 على يد العالم زاكارياسن (Zachariasen)، والذي بدأ بفكرة أن الذرات فى الزجاج يجب أن ترتبط بقوى إرتباط تماماً مثل الموجودة فى الحالة البلورية ومن ثم تهتز الذرات حول مواضع محددة للإتزان. أيضاً، كما هو الحال فى الحالة البلورية، يجب أن تكون الذرات شبكة ممتدة فى الأبعاد الثلاثة وبشرط أن تكون هذه الشبكة عشوائية (أى غير منتظمة الترتيب). لا يمكن أن تكون هذه الشبكة عشوائية كلياً وهذا يعنى أن الشبكة تكون غير منتظمة على المدى الطويل ويوجد إنتظام على المدى القصير (إنتظام محدود).

إقترح زاكارياسن شرطاً نهائياً لتكوين زجاج وهو " أن المادة يمكن أن تكون شبكة ينقصها الترتيب تمتد فى الأبعاد الثلاثة ولها طاقة داخلية مثل طاقة الشبكة البلورية المقابلة". يفرض هذا الشرط أن يكون عدد التناسق (coordination number) للذرة A تقريباً مثله فى الحالة البلورية. فعلى سبيل المثال، فى كل من السيليكا (SiO_2 متبلور) وزجاج السيليكات (SiO_2 غير متبلور) تكون ذرة السيليكون دائماً محاطة بأربع ذرات أكسجين مكونة ما يسمى SiO_4 رباعى السطوح، لذلك يمكن توقع أن تركيب كل من السيليكا وزجاج السيليكات يتكون من SiO_4 رباعى السطوح.

يبين الشكل 15-2 كيف أن الأكسيد الافتراضى A_2O_3 يمكن أن يكون إما بلورة أو زجاج والذين يتكونان من مجموعات AO_3 على شكل مثلثات ورباعى سطوح فى الأبعاد الثلاثة. فى الحالة البلورية يكون إنتظام الجزئيات (المجموعات التركيبية) تام الترتيب وفى حالة الزجاج فإن التشوة الموجود فى الزوايا بين الروابط يعطى تركيباً عشوائياً بدون إنتظام طويل المدى.

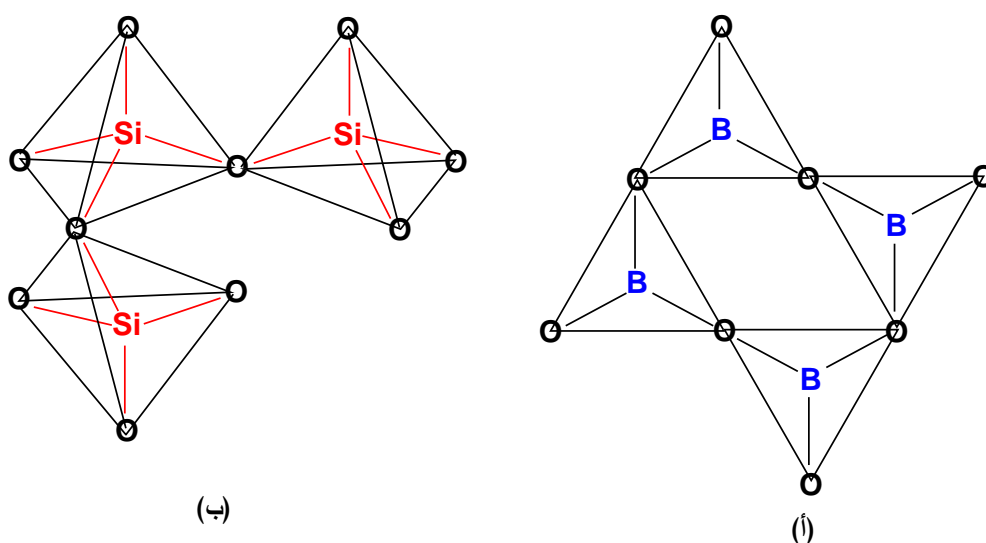


الشكل 2-15 (أ) مخطط في بعدين يمثل مادة بلورية A_2O_3 . (ب) تركيب زجاجي لنفس المادة.

على الجانب الآخر، في الأكاسيد AO تتطلب النسبة 1:1 من الذرات A و B أن تشترك أحرف المجموعات البنائية وهكذا تؤدي الحتمية إلى تكوين تركيباً بلورياً، منتظماً، صلباً، ودورياً. من المناقشة السابقة يمكن تلخيص الفروض التي وضعها زاكارياسن لتكون الزجاج في النقاط التالية: 1- لا تتصل ذرة الأوكسجين بأكثر من ذرتين، 2- يجب أن يكون عدد ذرات الأوكسجين التي تحيط الذرة A صغيراً، 3- تتشارك رباعيات الأسطح التي تحتوى ذرات الأوكسجين في الزوايا وليس الحواف أو الأسطح، و 4- على الأقل ثلاثة زوايا من كل رباعي أسطح الأوكسجين يجب أن تشترك.

لا تستطيع الأكاسيد ذات التركيب الكيميائي A_2O و AO (مثل Li_2O ، BaO ، PbO وغيرها) تحقيق الشروط السابقة لذلك فهي لا تكون زجاج بمفردها، بينما تستطيع الأكاسيد A_2O_3 (مثل B_2O_3 ،.... وغيرها)، إذ تكون ذرات الأوكسجين مثلثاً حول الذرة A (AO_3)، كما هو مبين الشكل 3-15 (أ). كما تستطيع الأكاسيد AO_2 (مثل SiO_2 ، GeO_2 ،.... وغيرها) تكوين زجاج حيث

تكون ذرات الأوكسجين هرمًا رباعياً حول الذرة A (AO_3)، كما هو مبين الشكل 15-3 (ب). أيضاً، تستطيع الأكاسيد A_2O_5 (مثل P_2O_5) تكوين زجاج. الأكاسيد التي لا تستطيع تكوين زجاج بمفردها يمكن إضافتها إلى مكونات الزجاج وتلعب الدور المعدل والذي يؤدي إلى تغيير الخصائص الفيزيائية للزجاج أو تلعب دور الأكاسيد الوسيطة.



الشكل 15-3 (أ) الوحدة البنائية AO_3 على شكل مثلثات مستوية في زجاج B_2O_3 ، (ب) الوحدة البنائية AO_4 على شكل هرم رباعي السطوح في زجاج.

وضع زاكارياسن ملاحظات مهمة يمكن بواسطتها تعميم تكوين الزجاج الذي يحتوي على أكاسيد أخرى غير مكونة وهي أنه لكي يتكون زجاج أكاسيدي: 1- يجب أن تحتوي العينة على نسبة مئوية كبيرة من الكاتيونات والتي تكون محاطة بمثلثات أو رباعيات السطوح المكونة من الأوكسجين، 2- تتصل هذه المثلثات أو رباعيات السطوح فقط من الزوايا مع بعضها البعض، 3- ولهذا ترتبط ذرات الأوكسجين فقط مع إثنين من هذه الكاتيونات ولا تعمل روابط أخرى مع الكاتيونات الأخرى. هذا بالإضافة أن الزجاج يجب أن يحتوي على كمية مناسبة من أكسيد Si، P، As، أو Ge.

كانت نظرية هان صن (Han Sun) لقوة الرابطة (bond strength) من أهم النظريات التي تلت نظرية زاكارياسن للتركيب البنائي للزجاج. أدخل صن مفهوم قوة الرابطة الواحدة والتي تعرف بأنها طاقة التفكك لكل جرام من الذرات من الكاتيون A المصاحبة لمكافئها من الأوكسجين مقسومة على عدد التناسق. هنا طاقة التفكك هي الطاقة اللازمة لتفكيك المادة إلى ذرات في الحالة الغازية وعدد التناسق هو عدد ذرات الأوكسجين المحيطة بالكاتيون. يسجل الجدول 1-15 أمثلة لتصنيف الكاتيونات وطاقة التفكك وعدد التناسق وبعض البيانات الأخرى. من الشيق أن نلاحظ من الجدول أن الأكاسيد المكونة للزجاج هي التي تكون فيها قوة الرابطة كبيرة، كما أنه يمكن للألومونيوم أن يكون زجاج عندما يساوى رقم التناسق 4، بينما يكون وسطى عندما يكون رقم التناسق 6، وبمقارنة قوة الرابطة في الحالتين نجد أنها في الحالة الأولى أكبر بكثير من الحالة الثانية، وقد أثبتت التجارب أنه يمكن الحصول على كميات صغيرة من زجاج الألومونيوم بواسطة التبريد السريع.

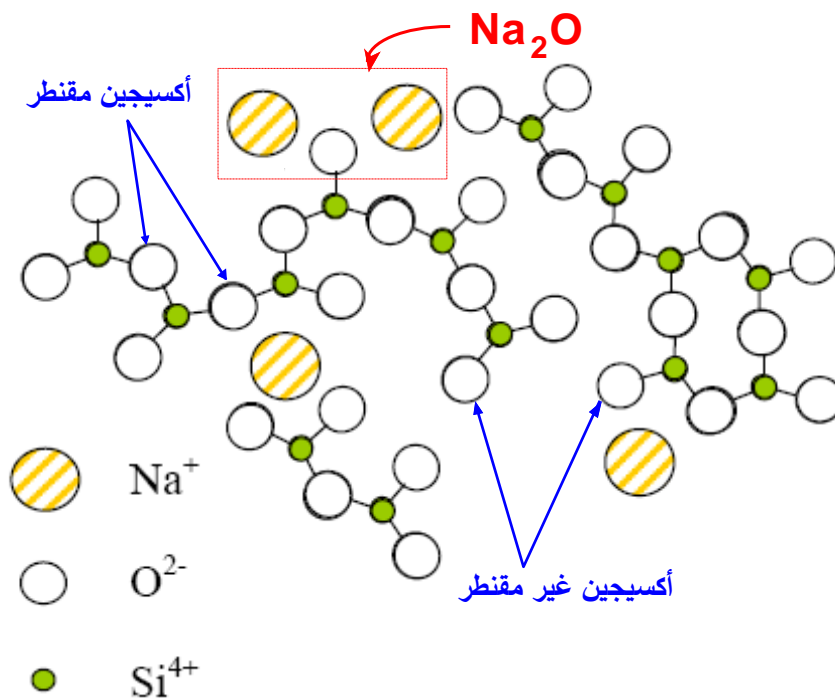
عند إضافة أحد الأكاسيد المعدلة إلى الأكسيد المكون للزجاج فإن الكاتيونات المعدلة تكسر بعض روابط الأوكسجين المقنطرة (bridging، B – O – B مثلاً) وتحولها إلى روابط أوكسجين غير مقنطرة (non bridging) على الصورة B – O O – B وتحتل الكاتيونات مكاناً في فراغات الشبكة، كما هو مبين في الشكل 4-15، لزجاج سيليكات الصوديوم.

موقع الفريد في الفيزياء

الباب الخامس عشر - كيمياء الحالة الصلبة

الجدول 1-15 قيم طاقة التفكك لبعض مكونات الأكاسيد.

الكاتيون في الأكسيد	التكافؤ	طاقة التفكك لكل AO_x (k.cals)	عدد التناسق	قوة الرابطة الواحدة (k.cals)
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431	4	108
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88-111
Al	3	317-402	4	79-101
Pb	2	145	2	73
Zn	2	144	2	72
Ti	4	435	6	73
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	2	60
Li	1	144	4	36
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Pb	2	145	4	36
Cd	2	119	6	20



الشكل 15-4 مخطط توضيحي يبين تركيب زجاج سيليكات الصوديوم في بعدين. لا تظهر ذرة الأوكسجين الرابعة في الرسم بغرض التوضيح.

15-2-2 بعض خصائص الزجاج الأكاسيدي

معامل الانكسار

ربما من المتوقع أن تعطى معاملات الانكسار للزجاج دلالات عن التركيب البنائي لها، كما يمكن الحصول على معلومات مفيدة من حساب معامل إنكسارية الضوء في الزجاج، R (refractivity) بواسطة معامل الانكسار، n ، والكثافة D . يمكن كتابة إنكسارية الضوء في الزجاج طبقاً لمعادلة لورنتز-لورنتز على الصورة،

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}, \quad 15-1$$

حيث M الوزن الجزيئي. بين العالمان رندال وجي (Randal & Gee) أنه يجب حساب الإنكسارية من المجموع الجبري لإنكسارية الأيونات المنفصلة المكونة للزجاج. فعلى سبيل المثال، في حالة زجاج $x \text{Na}_2\text{O} \cdot z \text{SiO}_2$ نجد أن،

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D} = g_{O_B} A_{O_B} + g_{O_N} A_{O_N} + g_{Si} A_{Si} + g_{Na} A_{Na}, \quad 15-2$$

حيث g تمثل عدد ذرات الجرام من الأيونات المختلفة، O_B ، O_N ، Si ، و Na لكل مول جرامي، كما يشير الرمز O_B و O_N إلى كل من الأوكسجين المقنطر والأوكسجين غير المقنطر على الترتيب. يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة،

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D} = (2z - x) A_{O_B} + 2x A_{O_N} + z A_{Si} + 2x A_{Na}, \quad 15-3$$

وبفرض أن γ هو عدد ذرات الجرام لأيونات الأوكسجين في 100 جم من الزجاج فإن،

$$\gamma D = \frac{100D}{M}(x + 2z). \quad 15-4$$

ويمكن بيان أن،

$$100 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \gamma D \left\{ \frac{4 - C}{C} A_{O_B} + 2 \frac{C - 2}{C} A_{O_N} + \frac{1}{C} A_{Si} + 2 \frac{C - 2}{C} A_{Na} \right\}, \quad 15-5$$

حيث C هي نسبة عدد ذرات الأوكسجين إلى عدد ذرات السيليكون. ولهذا فإن،

$$100 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \gamma D \left\{ \sum_i f_i A_i \right\}, \quad 15-6$$

حيث f_i تكون دوال تركيز الذرات المختلفة.

إنتشار الأيونات المعدنية إلى الزجاج

تمكن العلماء من إثبات أن أيونات المعادن (مثل الفضة، النحاس، الثاليوم، ... وغيرها) تستطيع

الانتشار من مصاهير أملاحها إلى الزجاج. يعتمد معدل الانتشار Q (جم/ث) على كل من معامل

الانتشار D' (سم².ث) ومساحة السطح المعرض A (سم²) وتركيز المادة المنتشرة c (جم.سم⁻³) عند

مسافة x (سم) من السطح، طبقاً لقانون فيك (Fick) على النحو،

$$Q = -D' A \frac{dc}{dx}. \quad 15-7$$

كما يمكن كتابة معادلة الانتشار الخطي لذرات الفضة على النحو،

$$D' = \left(\frac{M}{\sqrt{t}} \right)^2 \frac{\pi}{4M_s^2}, \quad 15-8$$

حيث ترمز M إلى جرامات الفضة المنتشرة لوحدة المساحة و M_s هو تركيز تشبع الفضة بوحدات جم/سم³. وقد وجد أن معامل الانتشار يعتمد على درجة الحرارة المطلقة، كما إقترح العالم أيرنج (Eyring) حيث،

$$D' = ATe^{-B/kT} \quad 15-9$$

حيث B هي طاقة التنشيط الانتشار وتكون في نفس حدود طاقة تنشيط التوصيل الكهربى.

التوصيلية الكهربائية

تعتبر التوصيلية الكهربائية للزجاج من الخصائص المهمة نظراً للتطبيقات التكنولوجية سواء تحت تأثير المجال الكهربى المستمر أو المجال المتردد. هذا بالإضافة إلى طرق المعالجة النظرية الدقيقة لخصائص فقد الكهربى فى الزجاج والتي بفضل الترددات العالية تمكنت من تعيين التركيب.

يتم التوصيل الكهربى فى الزجاج أساساً بواسطة أيونات الأكسيد المعدل والتي تحتل فراغات التركيب وتكون ضعيفة الربط مع هيكل الشبكة مثل أيونات الصوديوم على سبيل المثال فى زجاج بورات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$). وحيث أن حركة الأنيونات لم يتم رصدها فقد أعتبر أن الكاتيونات هي حاملات الشحنة والتي تقفز من بئر طاقة إلى آخر عند تطبيق المجال الكهربى. كما تعزى التوصيلية إلى قفز أيونات الصوديوم بين آبار الطاقة، عند تطبيق مجال كهربى مستمر، وتتناسب مع تركيز الصوديوم فى هذه الحالة. وقد وجد أيضا أن التوصيلية تزداد كلما صغر حجم الأيون المسبب، فزجاج سليكات الليثيوم الذى له نفس التركيز تكون التوصيلية الكهربائية فيه أعلى من نظيرة فى سليكات الصوديوم، ويرجع السبب إلى إختلاف حركية الأيون. لذلك يمكن وصف التوصيلية الكهربائية فى الزجاج بدلالة كل من التركيز وحركية الأيون μ على النحو،

$$\sigma = n \mu q .$$

15-10

حيث n تركيز الأيونات الحرة، q هي شحنة الأيون. بالإضافة إلى العوامل السابقة فإن التوصيلية الكهربائية المستمرة تعتمد على درجة الحرارة طبقاً لمعادلة أرهينيوس الشهيرة،

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT} ,$$

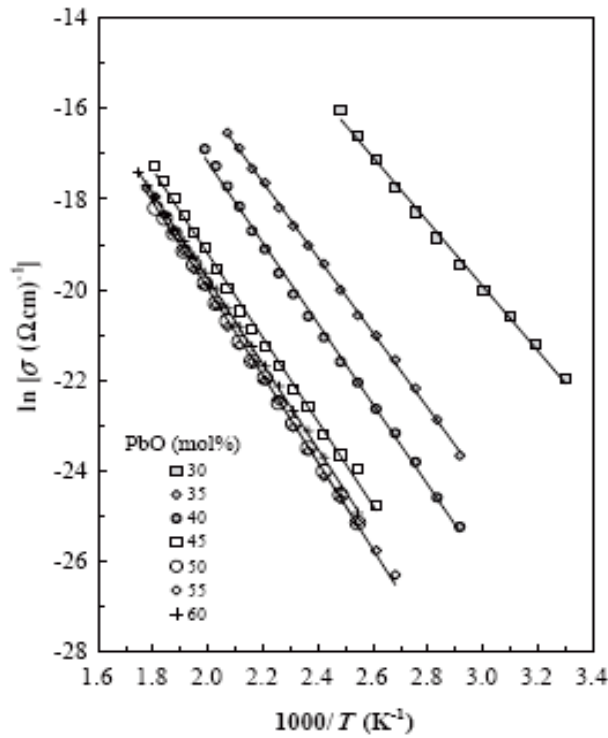
15-11

والتي يمكن كتابتها على الصورة الخطية التالية،

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{E}{kT} ,$$

15-12

حيث E طاقة التنشيط الكهربى و T درجة الحرارة المطلقة. وبالتالي يمكن كتابة المقاومة النوعية على الصورة، $\rho = \rho_0 e^{E/kT}$. ونظراً لتشابه معادلة المقاومة النوعية هذه مع المعادلة التى تصف اللزوجة ($\eta = Ae^{B/T}$) فإنه يمكن إستنتاج أن إعتداد كل من اللزوجة والمقاومة النوعية على درجة الحرارة يتم عن طريق عملية إنتشار محكومة بطاقة التنشيط. يبين الشكل 5-15 اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة لزجاج فوسفات الرصاص.



الشكل 15-5 اعتماد التوصيلية المستمرة على درجة الحرارة في زجاج فوسفات الرصاص.

ثابت العزل وزاوية الفقد

عند تطبيق فرق جهد على لوحى مكثف بينهما زجاج كمادة عازلة، فإنه بالإضافة إلى 1- تيار الشحن الطبيعى والذي يعتمد على قيمة فرق الجهد المطبق وعلى معاوقة الدائرة، والى 2- التوصيل الطبيعى، الذى يعتمد على مقاومة الزجاج، يوجد أيضاً ما يسمى بتيار إمتصاص العزل الكهربى والذي يكون كبيراً عند بداية التوصيل ثم يضمحل مع الزمن طبقاً للعلاقة العامة،

$$i = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} + \dots, \quad 15-13$$

حيث τ_1 ، τ_2 ، τ_3 تسمى أزمنة الإسترخاء. المعادلة السابقة تماثل المعادلة التى تصف سلوك المرونة للزجاج تحت تأثير حمل وهذا التماثل يدل على أنه يمكن إعتبار الظواهر الكهربائية كعملية إزاحة للأيونات المشحونة الموجودة فى فراغات شبكة الزجاج. كما يمكن إعتبار توزيع أزمنة الإسترخاء فى المعادلة

السابقة مؤشراً يدل على وجود تغير في الوسط المحيط للأيونات المتحركة.

يمكن اعتبار أن تيار إمتصاص العزل الكهربى هو سبب فقد القدرة عند تطبيق جهد متردد على المكثف. فبفرض أن D_0 هى الإزاحة الابتدائية لحظة تطبيق مجال ثابت الشدة و D_∞ هى الإزاحة زمن مالا نهاية فإنه يمكن كتابة الإزاحة الكهربائية عند أى زمن t على الصورة،

$$D_t = D_0 - D_0 k f(t), \quad 15-14$$

حيث $f(0) = 1$ و $f(\infty) = 0$ و $k = (D_\infty - D_0) / D_0$. الآن، وبفرض أن المجال متردد، فإنه طبقاً لمبدأ التراكب، فإن الإزاحة عند أى زمن (t) تكون عبارة عن مجموع عدد لانهاى من الإزاحات الناشئة من سلسلة من النبضات المستطيلة السابقة. بمعرفة شكل ثابت العزل الكهربى، ϵ ، وزاوية الفقد، δ ، يمكن حساب إعتما الدالة $f(t)$ على التردد. عندما يكون شكل هذه الدالة على الصورة، $f(t) = Ke^{-t/\tau}$ فإن $\tan \delta$ يكون لها قيمة عظمى عند تردد معين. تم دراسة ظاهرة فقد العازل الكهربى للعديد من تركيبات الزجاج فى مدى عدة سنتيمترات للطول الموجى للمجال وتبين أن 1- الأكاسيد المكونة للزجاج مثل أكسيد السيليكون (السيليكا)، أكسيد البورون، تشارك بقدر صغير فى عملية الفقد الكهربى، 2- إضافة الأكاسيد القلوية وخاصة الرصاص والباريوم يؤدي إلى زيادة عامل القدرة (power factor)، 3- الزجاج الذى يحتوى على أكثر من نوع واحد من الأكاسيد القلوية يكون له فقد أقل منه فى حالة الزجاج الذى يحتوى على أكسيد قلوى واحد. وقد أسهمت دراسة الخصائص الكهربائية وخصائص العزل الكهربى إلى قفزة نوعية فى تكنولوجيا صناعة خلايا تخزين الطاقة الكهربائية (البطاريات الجافة)، حتى أصبح متوفراً أنواعاً كثيرة ذات حجماً صغيراً وسعة تخزين عالية.

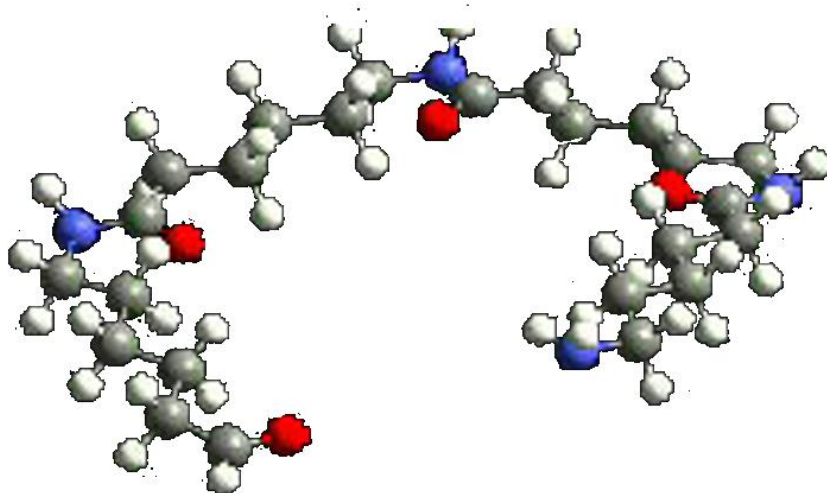
3-15 البوليمرات POLYMERS

1-3-15 التركيب البنائي

البوليمر هو مادة توجد في الحال الصلبة كما توجد في الحالة السائلة ولها جزيئات عضوية طويلة جداً على شكل سلسلة تمتد لعدة آلاف من الأنجسترومات، كما هو مبين بالشكل 15-6. وتوجد أصناف عديدة من البوليمرات نصادفها في حياتنا اليومية منها الطبيعي مثل المطاط الطبيعي، الخشب (الذي يكون في الأساس اليافاً)، الشعر، والجلد، وغيرها ومنها الصناعي مثل المطاط، الأسفنج، البلاستيك والألياف الصناعية مثل النايلون والداكرون (dacron) وغيرها. بسبب تنوع الخصائص الفيزيائية للبوليمرات فقد احتلت مكانة مهمة من الناحية التطبيقية وعلى وجه الخصوص البوليمرات الحيوية. تعتبر البوليمرات الحيوية مهمة بسبب وظائفها الحيوية في الكائنات الحية.

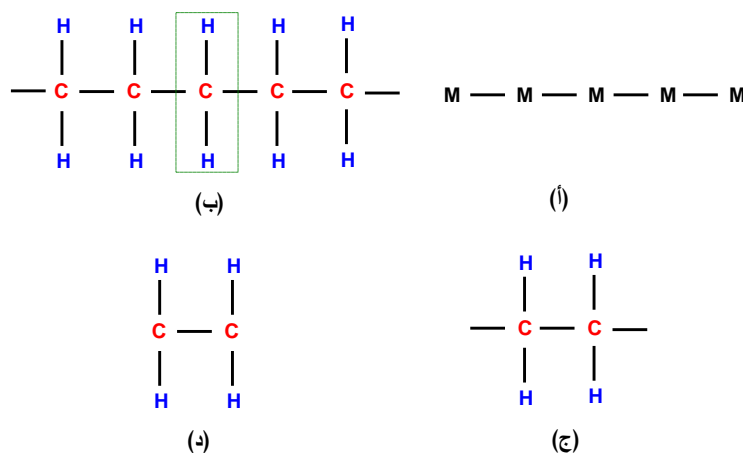
بسبب تركيبها الجزيئي، فإن البوليمرات تظهر بعض الخصائص الفيزيائية الشائعة والتي سوف ندرس بعضها في هذا الفصل، كما سوف ندرس ارتباط هذه الخصائص مع التركيب الجزيئي.

سوف نشير إلى الجزيئات العضوية ذات الطول الكبير بالجزيئات الكبيرة (macromolecules). يبين الشكل 15-7 (أ) مخطط لترتيب البناء لجزيء كبير. يتكون الجزيء الكبير من تكرار وحدة البناء التكرارية M، والتي تسمى جزيئية منفصلة (monomer) وبعد إجراء عملية البلمرة اللازمة لذلك، يكون تركيب مثل هذا الجزيء عبارة عن سلسلة من الجزيئات.



الشكل 15-6 سلسلة طويلة من الجزيئات تكون بوليمر.

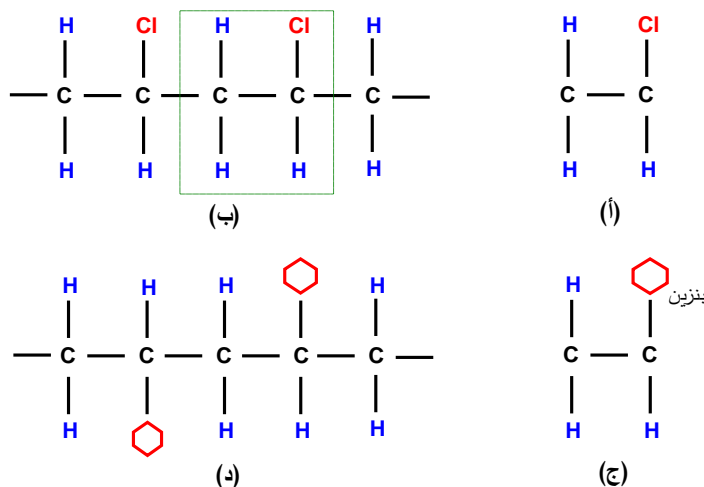
تكون قوى الربط التي تحفظ الجزيئات المكونة للجزئ الكبير عادة أيونية أو تساهمية في طبيعتها وبالتالي يكون الارتباط قوياً. كما ترتبط الجزيئات معا بقوى طرفية ضعيفة من نوع قوى فان درفال. يعتبر الإثيلين المتعدد (polyethylene) من أبسط أنواع البوليمرات الشائعة تركيباً، كما يبين الشكل 15-7(ب). يتركب جزئ الإثيلين المتعدد من جزيئات عبارة عن مجموعات C_2H_4 ، كما هو مبين بالشكل 15-7(ج). ويكون تركيب الجزئ الحر من هذه المادة في الحالة الغازية كما هو مبين بالشكل 15-7(د)، ولكن نظراً لميل ذرة الكربون إلى الرابطة الرباعية التقليدية فإنه يلزم طاقة إضافية صغيرة لكسر إحدى الروابط الثنائية للكربون وجعل الجزئ منفتح، كما هو مبين في الشكل (د). تكون المجموعة في هذه الحالة مستعدة للإتصال مع مجموعات إثيلين أخرى وتكوين الجزئ الكبير المبين في الشكل (ب). يسمى عدد الجزيئات المنفردة التي تكون جزئ كبير درجة التبلمر، DP (degree of polymerization) وتكون عادة في حدود 10^4 وتزيد.



الشكل 7-15 (أ) ترتيب بوليمر على شكل سلسلة من الجزئيات، (ب) تركيب الإثيلين المتعدد وتبين الخطوط المتقطعة جزئية التركيب، (ج) تركيب مجموعة إثيلين كما تدخل تركيب البوليمر، و (د) تركيب مجموعة إثيلين متعدد حرة.

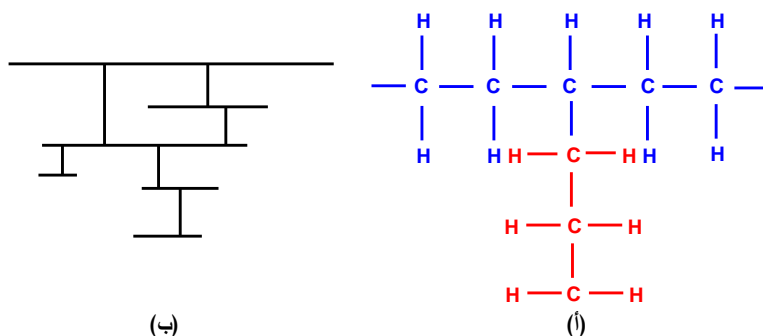
يكون كلوريد الفينيل (vinyl chloride) المتعدد بوليمر ويكون تركيبه مثل تركيب الإثيلين مع إستبدال إحدى ذرات الهيدروجين بذرة كلور، كما هو مبين بالشكل 8-15 (أ)، وتكون النتيجة عبارة عن بوليمر من كلوريد الفينيل، كما بالشكل 8-15 (ب). يمكن أيضاً إستبدال إحدى ذرات الهيدروجين في مجموعة الإثيلين بمجموعة كبيرة أو حتى معقدة. فعلى سبيل المثال، في جزئية الإستيرين (مادة هيدروكربونية تكون بوليمر) تكون المجموعة الجانبية عبارة عن جزئ البنزين، كما في الشكل (ج)، ويكون جزئ الإستيرين الكبير المتعدد الناتج على الشكل المبين في (د). يكون للمجموعة الجانبية المتضمنة تأثيراً مهماً في الخصائص الميكانيكية للبوليمر المتكون.

في جميع المواد السابق ذكرها والتي تكون بوليمر كان العمود الفقري للجزئ يتكون من ذرات كربون، ولكن يمكن استبدال بعضها بذرات أخرى مثل الأوكسجين أو الكبريت، ويؤثر ذلك أيضاً في الخصائص الميكانيكية للبوليمر.



الشكل 8-15 (أ) مجموعة كلوريد الفينيل، (ب) تركيب كلوريد الفينيل المتعدد وتبين الخطوط المتقطعة جزئية التركيب، (ج) تركيب مجموعة الإستيرين، و (د) الإستيرين المتعدد.

عندما يتصل بالجزئ الكبير سلسلة قصيرة عن طريق إستبدال إحدى المجموعات، كما هو مبين بالشكل 9-15 (أ)، فإنه يتكون لدينا ما يسمى بالبوليمر المتفرع (المتشعب). لاحظ أن الفرع يكون مرتبط بالجزئ الرئيس بواسطة رابطة تساهمية قوية. يسمى الفرع الذي يؤين سلسلتين كبيرتين (ويصل بينهما) بالوصلة المتقاطعة، ومن الممكن تواجد هذه الوصلات في البوليمر بعدد كبير. يؤدي وجود الوصلات المتقاطعة بين سلاسل البوليمر إلى زيادة متانة وقوة البوليمر ولكن تقل مقدرة المادة على الإنحناء.

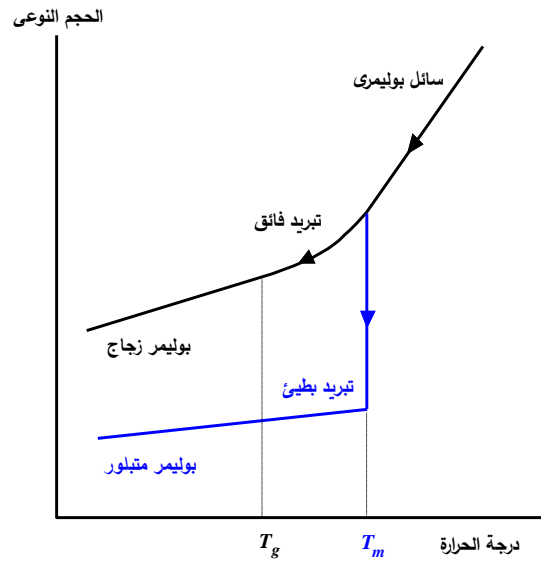


الشكل 9-15 (أ) سلسلة قصيرة محل مجموعة جانبية، (ب) بوليمر متفرع (متشعب).

يتم تقسيم المواد المتبلرة طبقاً لكمية الوصلات المتقاطعة الموجودة في المادة. يسمى النوع الأول

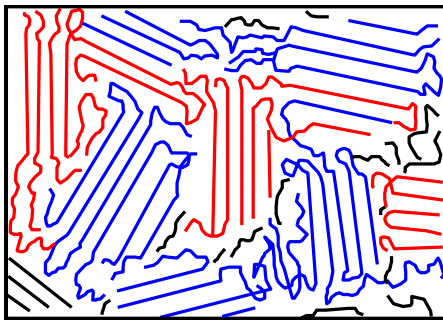
بالبوليمر المتصلد الحرارى (thermosetting polymer) ويحتوى على عدد كبير من الوصلات المتقاطعة والتي تنتج شبكة معقدة التركيب تتكون من سلاسل طويلة تتصل معاً بواسطة وصلات متقاطعة قصيرة. تظهر هذه المادة متانة فى درجة حرارة الغرفة وتحافظ على شكلها، ومن أمثلة هذه المواد الباكاليت (bakelite)، وهى مواد يصنع منها مقابض المظلات، أقلام الحبر والتليفونات). تميل هذه المواد إلى أن تكون هشة مثل الزجاج ولا تستطيع مقاومة الإنحناء. عند تسخين البوليمرات المتصلدة الحرارية فإن كثيراً من الوصلات تتكسر وتقل قوتها ويشار إلى هذه الظاهرة بالإنحلال أو التفسخ (degradation). يسمى النوع الثانى من البوليمرات باللدائن الحرارية (thermoplastic). فى هذه المواد يكون عدد الوصلات المتقاطعة محدوداً، ولهذا تكون المادة ضعيفة ويمكن صبها فى قالب بالشكل المطلوب، وعند تسخين هذه المادة فإنها تصبح لدنة نسبياً.

تعتبر حساسية البوليمر لدرجة الحرارة من أهم مميزات هذه المادة. فعند درجة حرارة مرتفعة نسبياً (أعلى من درجة الانصهار) فإن المادة المتبلمرة توجد فى الحالة السائلة والتي فيها يكون السائل غليظ ذات قوام مطاطى. يكون كل جزئ مطوياً حول نفسه وحول الجزيئات الأخرى، بالشكل الذى يعطى ترتيب جزئى معقد جداً، كما هو مبين بالشكل 15-9(أ)، إلى حد ما مثل طبق المعكرونة السباغيتي. تلتف الجزيئات وتلتوى بشكل ثابت بسبب الإثارة الحرارية الأمر الذى معه تغير الجزيئات شكلها وأماكنها، بشرط أن يكون توزيع الجزيئات عند أى لحظة عشوائياً. عند خفض درجة الحرارة فإن النظام يتغير. وكما هو الحال فى الزجاج فإن المادة الناتجة تعتمد على معدل التبريد، كما هو موضح بالشكل 15-10.

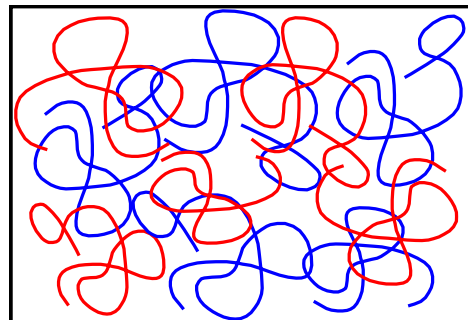


الشكل 10-15 تغير الحجم النوعي للبوليمر مع درجة الحرارة.

يؤدي التبريد السريع إلى تكون مادة أمورية وتكون فيها جزيئات البوليمر موزعة بشكل عشوائي ويسمى التركيب في هذه الحالة تركيب زجاجي. بينما يؤدي التبريد البطيء إلى تكون مادة متبلرة لا تتكون من بللورة أحادية بل من عدد كبير من البلورات الصغيرة (crystallites) التي تتفصل بعضها عن بعض بمناطق أمورية، كما يبين الشكل 11-15 (ب). تسمى حالة تبلور البوليمر هذه بالنموذج البللوري سائب السلاسل (fringed micelle model).



(ب)

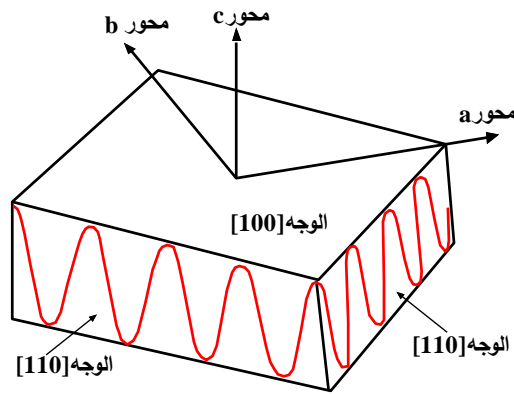


(أ)

الشكل 11-15 (أ) بوليمر في الحالة السائلة، (ب) النموذج البللوري سائب السلاسل.

في النموذج البللوري سائب السلاسل (الشكل 11-15 (ب)) نلاحظ أنه في البللورة الصغيرة تكون

الجزئيات الكبيرة مصطفة بشكل متوازي، إلى حد ما مثل البلورة المنتظمة. كما نلاحظ أيضاً، أن الجزئ الواحد من الممكن أن يشترك في أكثر من بلورة صغيرة. على كل حال، يمكن الحصول على بلورة أحادية عن طريق النمو في محلول مخفف من البوليمر ولكن عند شروط خاصة، كما هو الحال في حالة الإيثيلين المتعدد ويكون شكلها كما هو موضح في الشكل 12-15.



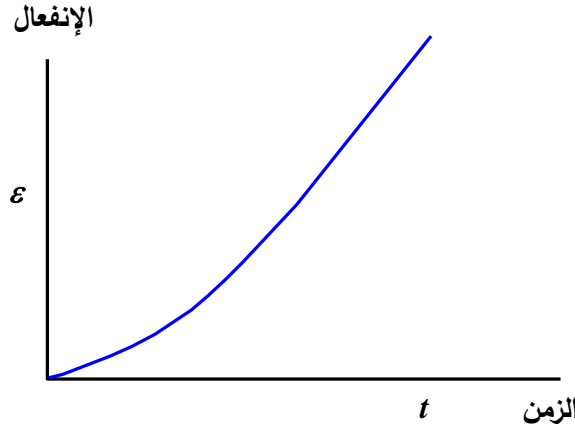
الشكل 12-15 تركيب السلسلة المطوية في الإيثيلين المتعدد.

15-3-2 بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات

15-3-2-1 الخصائص الميكانيكية

تعتبر الخصائص الميكانيكية للمواد المتبلورة من الخصائص المهمة نظراً للتطبيقات التكنولوجية التي تستخدم فيها هذه المواد. في هذه المواد تعتمد الخصائص الميكانيكية على حالة المادة. فعند تطبيق إجهاد شد على بوليمر زجاجي فإن سلوك المادة يكون كما هو موضح بالشكل 15-13. يبين هذا الشكل اعتماد الإنفعال على الزمن عند تطبيق إجهاد شد ثابت ونلاحظ من الشكل أن المادة تعمل كسائل لزج. ويمكن القول أن البوليمر يتصف بخاصية تسمى المرونة اللزجية (viscoelasticity)، وهي صفة تجمع بين المرونة واللزوجة معاً. كما توجد خاصية أخرى وهي المقدرة الكبيرة للبوليمر على التمدد والمرونة، حيث يمكن أن يزداد الطول بأضعاف الطول الأصلي عند تطبيق شد. تسمى المواد التي تظهر مثل هذه

الخصائص بالمركبات الصناعية المرنة (elastomer)، والمطاط خير مثال لهذه المواد.



الشكل 13-15 اعتماد الانفعال على الزمن عند تطبيق إجهاد شد ثابت.

15-3-2 الخصائص الكهربائية

نظراً للروابط التساهمية التي تربط بين جزيئات البوليمر فإن البوليمرات النقية تظهر توصيلية كهربية منخفضة جداً، لذلك فإن مثل هذه البوليمرات تستخدم في أغراض العزل الكهربى. وقد وجد أن إضافة الشوائب إلى البوليمرات النقية يزيد من التوصيلية الكهربائية للمادة بشكل ملحوظ. كما وجد أن البوليمرات الممتصة للماء (hydrophilic polymers) تظهر توصيلية كهربية عالية عندما تكون رطبة وعلى النقيض عندما تكون جافة. يبدو أن مثل هذه التوصيلية تكون من النوع الأيونى والذي يتم بواسطة أيونات الهيدوجين. على عكس النوع السابق توجد بوليمرات تكون مضادة للماء (hydrophobic polymers) وتظهر مقاومة كهربية عالية. بالإضافة إلى ما سبق، تظهر بعض أنواع البوليمرات توصيلية كهربية ذات طابع إلكترونى وتطيع معادلة أرهينيوس الشهيرة،

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g / 2kT}, \quad 15-15$$

حيث E_g فجوة الطاقة والتي تكون غالباً فى حدود 3 eV، و T درجة الحرارة المطلقة و k ثابت

بولتزمان.

15-4 البلورات السائلة LIQUID CRYSTALS

البلورات السائلة هي مادة لها طبيعة وخصائص كيميائية تختلف عنها في حالة كل من المواد الصلبة والسائلة، وهذه الخصائص تساهم في من العديد من التطبيقات في مجالات التقنية الحيوية وتكنولوجيا الصغائر أو النانو (NANOTECHNOLOGY)، اختبارات إجهاد المواد، التصوير الهولوجرامي، الرؤية بواسطة موجات الراديو.

في هذا الفصل سنقدم نبذة مختصرة عن خصائص التركيب وبعض تطبيقات البلورات السائلة. كما سنبين الاختلافات بين المرحلة الصلبة، المرحلة السائلة، والمرحلة البلورية السائلة.

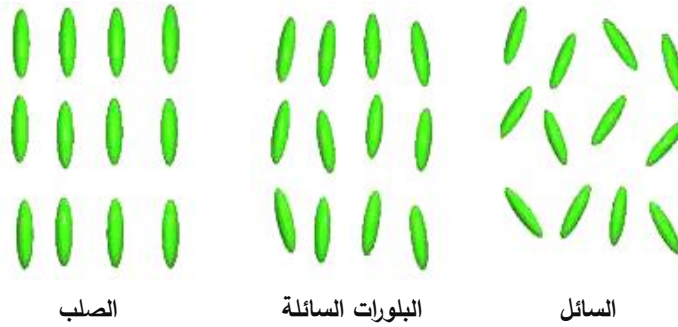
15-4-1 التركيب البنائي والتعريف THE STRUCTURE AND DEFINITION

بدأت دراسة البلورات السائلة في عام 1888 عندما لاحظ عالم النبات النمساوي فريدريك رينيتزير (Friedrich Reinitzer) أن لبنزوات الكروستول (cholesteryl benzoate) درجتى إنصهار مميزتان. وعندما رفع رينيتزير درجة حرارة الحالة الصلبة لاحظ تغير الصلبيين إلى سائل ضبابي، وعندما رفع درجة الحرارة أكثر تغير طور المادة إلى سائل شفاف. من هذه التجربة نفهم بأن لبنزوات الكروستول طور آخر بين الحالة الصلبة والحالة السائلة والذي له خصائص جديدة تجمع بين خصائص الحالتين، وكان ذلك بداية لإكتشاف الطور الجديد والذي يسمى البلورات السائلة.

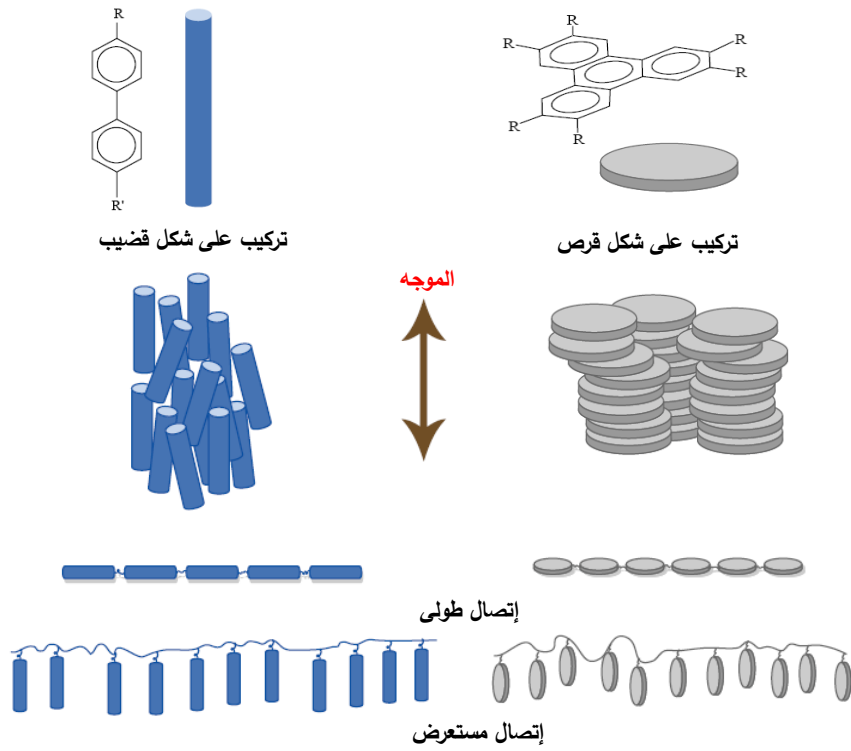
عندما نفكر في تحول المادة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يصاحب ذلك تغير في شكل وترتيب جزيئات المادة. في الحالة الصلبة تكون الجزيئات مقيدة في أماكنها المحددة نظراً لقوى الترابط الكبيرة والتي تحفظ الترتيب المنتظم والدورى في حالة البلورات والتركيب العشوائي في المواد الصلبة الأمورفية. أما

في حالة السائل ونظراً لقوى الترابط الضعيفة بين الجزيئات فإنها تتحرك بشكل عشوائي داخل الإناء. عند تحول الصلب إلى سائل من الممكن أن تكون عملية التحول وحيدة ومباشرة كما في حالة تحول الثلج إلى ماء عند درجة الصفر المئوي. رغم ذلك وجد أن للعديد من المواد أكثر من عملية تحول من الطور الصلب إلى الطور السائل وهذا يبرهن على وجود أطوار وسطية والتي فيها من الممكن أن يكون للجزيئات شكل أكثر ترتيباً من الحالة السائلة. في هذه الحالة، تعرف هذه الأطوار بالأطوار الوسطية (mesophases) وهي أطوار بين الحالة الصلبة والحالة السائلة. يوجد نوعان أساسيان من الأطوار المتوسطة: يتميز النوع الأول بالفوضى التدويرية الصلبة (rigid rotational disorder) ويكون له شبكة بلورية في الأبعاد الثلاثة، وهذا يعني أن له تركيب طور متوسط بلوري عشوائي. والنوع الثاني يكون ذات ترتيب تدويري وليس له شبكة بلورية في الأبعاد الثلاثة، ويسمى هذا طور متوسط متبلور في الحالة السائلة (disordered crystal mesophase) وهو ما يعرف ب البلورات البلاستيكية. في هذا الطور المتوسط تكون الجزيئات ذات فوضى تدويرية ولكن يكون لها ترتيب إنتقالي منظم بشكل جيد جداً. عموماً، يسمى الطور ب البلورات السائلة والتي يكون لها ترتيب متوسط بين الحالة السائلة وحالة البلورة. يبين الشكل 14-15 مخطط يبين اصطفااف للجزيئات في كل طور.

تسمى الجزيئات التي تكون الطور المتوسط بالمنتج المتوسط (mesogen). يمكن أن تكون هذه المنتجات على شكل قضيب كما يمكن أن تكون على شكل قرص، كما هو مبين بالشكل 14-15. تتصل هذه المنتجات مكونة عقد أو خيط ويكون الاتصال بشكل طولي أو بشكل مستعرض على العمود الفقري للعقد. يوضح الشكل 15-15 هذه المفاهيم.



الشكل 14-15 مخطط يبين إصطفاف الجزيئات للأطوار المختلفة.



الشكل 15-15 أشكال وطرق إتصال المنتجات المتوسطة.

الآن، يمكن تعريف الحالة المتبلرة السائلة بأنها خاصية ذات طابع خاص وفيها تميل الجزيئات

للإصطفاف في اتجاه محور مشترك يسمى دليل توجيه أو موجه. تقاس كمية الإنتظام (الترتيب) في

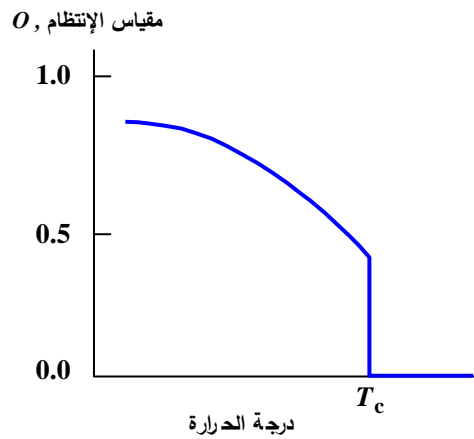
البلورات السائلة بدلالة مقياس الإنتظام، O ، والذي يعرف بالعلاقة،

$$O = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2},$$

15-16

حيث θ هي الزاوية بين المحور الكبير لكل جزيء والموجه. في حالة السوائل غير المتجانسة (المتباينة الخواص، anisotropic) يكون مقياس الإنتظام يساوى الصفر، بينما يساوى الواحد الصحيح في حالة السوائل المتجانسة (موحدة الخواص، isotropic) ذات التبلور التام.

يبين الشكل 15-16 اعتماد مقياس الانتظام على درجة الحرارة وفيه يتضح أن وجود درجة حرارة حرجة، T_c ، يحدث عندها تحول من حالة البلورات السائلة إلى الحالة السائلة.



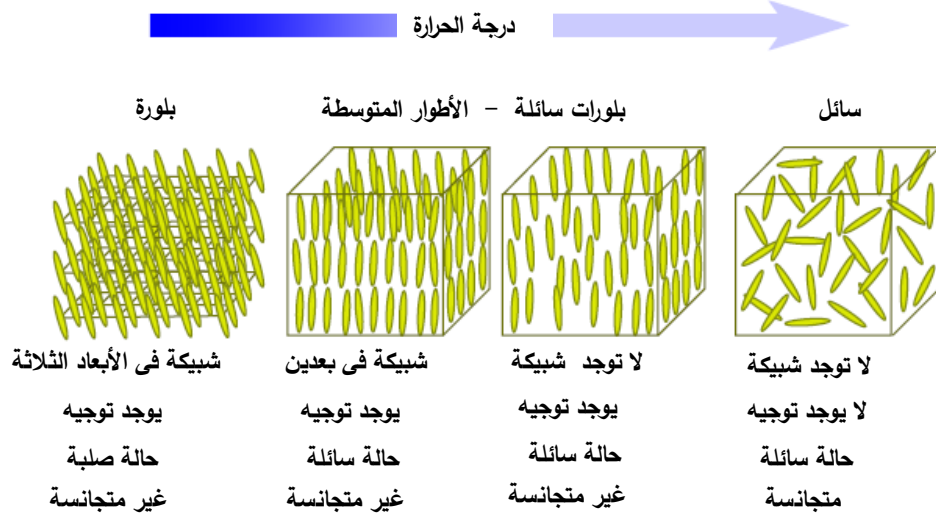
الشكل 15-16 اعتماد مقياس الإنتظام على درجة الحرارة.

15-4-2 أنواع البلورات السائلة TYPES OF LIQUID CRYSTALS

يمكن تقسيم البلورات السائلة للمنتج المتوسط إلى مجموعتين تصنفان طبقاً لميكانيكية تنظيم ذاتها: تسمى المجموعة الأولى الترموتروبيك والتي تعنى البلورات السائلة المتألفة مع الحرارة (thermotropic)، وتسمى المجموعة الثانية الليوتروبيك والتي تعنى البلورات السائلة التي تتحدد بحالتها (lyotropic). يتكون هذا النوع من المنتج المتوسط لسوائل غير متجانسة ذات تركيزات عالية ويكون التركيب البنائي لها ذا كيانات على شكل قضيب (rod-like entities). تتكون المركبات الشرة للماء (amphiphilic) من هذه البلورات السائلة وتنقسم إلى مجموعتين من حيث الذوبانية، تسمى المجموعة

الأولى مواد مائية أو ممتصة للماء (hydrophilic) وتتميز بذوبانية عالية في الماء ولا تذوب في المحاليل الهيدروكربونية، والمجموعة الثانية تكون على النقيض تماماً وتسمى مواد شحمية (lipophilic). يكون الحمض النووي (DNA) وبعض الفيروسات عند الإذابة في محاليل مناسبة أطواراً وسطية النوع الليوتروبك، لذلك تعتبر البلورات السائلة من هذا النوع ذات أهمية كبيرة في الأنظمة البيولوجية.

يحدث الإجراء الترموتروبك في معظم البلورات السائلة ويمكن تعريفها من خلال حقيقة أن عملية التحول إلى حالة البلورات السائلة هي عملية مستحثة بالحرارة، وعلى وجه الدقة، يمكن القول أنه يتم الحصول على الحالة البلورية السائلة عن طريق تبريد السائل أو رفع درجة حرارة الصلب. يمكن تصنيف مواد البلورات السائلة من النوع الترموتروبك إلى مجموعتين:-



الشكل 15-17 مخطط تدرج التحول الطوري للمواد الترموتروبك.

في المجموعة الأولى (والتي تسمى enantiotropic) يمكن الحصول على طور البلورات السائلة عن طريق تبريد السائل أو رفع درجة حرارة الصلب (عملية إنعكاسية)، بينما في المجموعة الثانية (monotropic) يمكن الحصول على طور البلورات السائلة إما عن طريق تبريد السائل أو عن طريق رفع

درجة حرارة الصلب (عملية لا إنعكاسية). يلخص الشكل 15-17 المفهوم السابق، حيث يقدم سياق التحول الطوري في المواد الثرموتروبك.

PHASES OF LIQUID CRYSTALS 3-4-15 أطوار البلورات السائلة

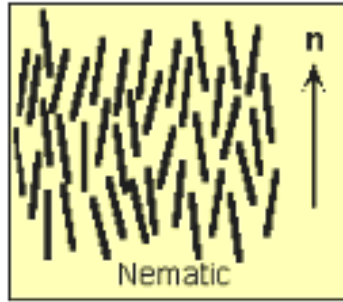
توجد أنواع عديدة من البلورات السائلة طبقاً لمقدار الانتظام في المادة. يمكن تصنيف أطوار البلورات السائلة إلى أربعة أطوار رئيسية هي: نيمتك (nematic)، سميكتك (smectic)، كوليسيتروولية (cholesteric)، وطولية (columnar). على كل حال، لا يمكننا القول بأن كل هذه الأطوار ثرموتروبك أو ليوتروبك لأن هذه الأطوار ما هي إلا تصنيف للبلورات السائلة بدلالة الترتيب الجزيئي.

NEMATIC PHASE طور النيمتك

في هذا الطور لا يكون للجزيئات ترتيباً مكانياً ولكنها تميل للإصطفاف في نفس الاتجاه، على إمتداد الموجه، n . كما هو الحال في السوائل، نجد أن الجزيئات في طور النيمتك تطوف أيضاً ولكنها تحافظ على إنتظام اتجاهاتها، ولذلك يمكن القول أن أطوار النيمتك تكون قريبة من الطور السائل ولها تركيب على شكل خطوط متوازية. يبين الشكل 15-18 اصطفاف الجزيئات في طور النيمتك واتجاه الموجه. يمكن التحكم في ترتيب الجزيئات بواسطة تطبيق مجال كهربى. فعلى سبيل المثال، يستخدم الطور النيمتك في شاشات البلورات السائلة بشكل شائع مع أجهزة لها شكل هندسي ملتوي.

أطوار السميكتك SMECTIC PHASES

على نقيض طور النيمتك فإن طور السميكتك يكون قريباً من الحالة الصلبة. في مواد السميكتك يكون ترتيب البلورات السائلة على شكل طبقات، حيث يمكن أن تتحرك الجزيئات في الطبقة الواحدة بحرية محافظة على الاتجاه، ولا يمكن فعل ذلك بين الطبقات المختلفة. تقسم مواد السميكتك إلى ثلاثة أنواع: A، B، وC. تشترك هذه الأنواع في خاصية واحدة وهي خاصية التركيب الطبقي، لذلك فهي تملك انتظام إنتقالي جزئى وهذا يجعلها أكثر لزوجة من الأنواع الأخرى.



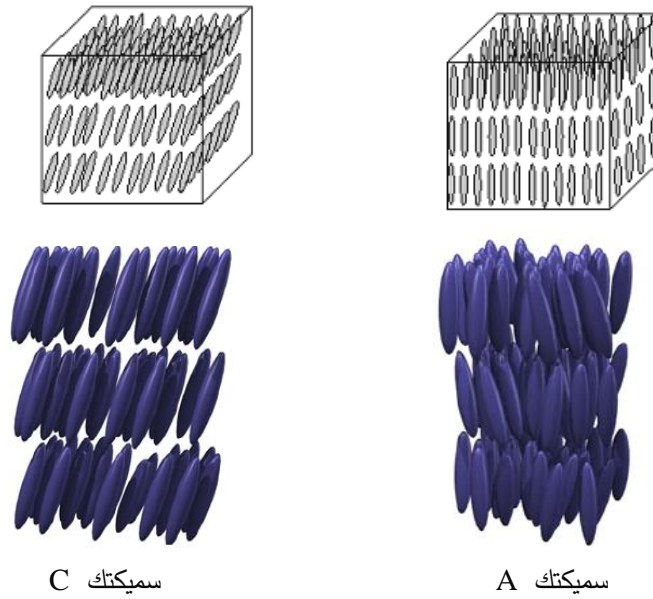
الشكل 15-18 اصطفاف الجزيئات ومحور الموجة في طور النيمتك.

في الطور المتوسط من النوع السميكتك A يكون الموجه (إتجاه الجزيئات) عمودياً على مستوى السميكتك، كما يبين الشكل 15-19(أ). هذا بالإضافة إلى أن طور الطبقات يكون سائلاً وهذا يعطى إحتمالاً كبيراً للإنتشار بين الطبقات مقارنة بالنوع C.

في طور السميكتك C يصنع الموجه زاوية ميل ثابتة مع العمودى على الطبقة، كما هو مبين بالشكل 15-19(ب). وكما هو الحال في النوع A، يكون طور الطبقات سائلاً ولكن مع إحتمال أقل للإنتشار بين الطبقات.

يتوجة طور السميكتك B أيضاً عمودياً على مستوى السميكتك ولكن يكون ترتيب الجزيئات على

شكل سداسي خلال الطبقة (حلقة سداسية). وعلى عكس الحال في النوعين A و C فإن الطبقات في النوع B لا تكون سائلة. على كل حال، تكون الخصائص الميكانيكية لطور السميكتك B مختلفة إلى حد ما مع خصائص الصلب، ولهذا فإن هذا الطور ربما يكون في الحقيقة عبارة عن لبلورات بلاستيكية.



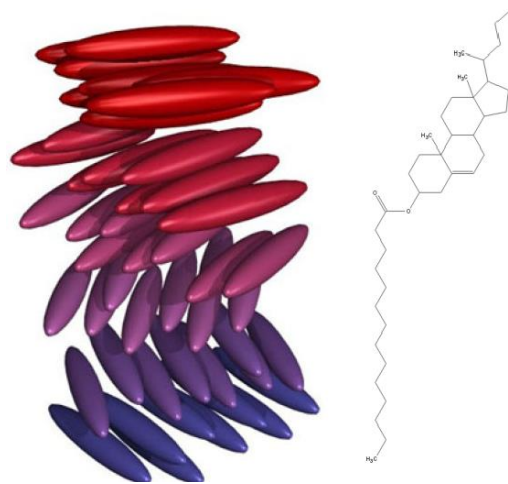
الشكل 15-19 الأطوار المختلفة للسميكتك.

أطوار النيماتك الكوليستيرولي CHOLESTERIC PHASES

الطور الكوليستيرولي هو طور نيماتك يفقد التناظر في جزئيه (chiral nematic) ويتكون من جزيئات نيماتك والتي تحتوى على مركز يفقد عنده التناظر والذي ينتج قوى بين الجزيئات تؤدي إلى توجيه بينها عند الزوايا الصغيرة. ينتج عن هذا الوضع أنه يمكن تخيل التركيب كما لو كان كومة من طبقات نيماتك رقيقة جداً ويلتوي موجه كل طبقة بالنسبة إلى الطبقة المجاورة، ويمكن القول أن النيماتك الكوليستيرولي هو نيماتك ملتوي في اتجاه واحد، كما هو مبين بالشكل 15-20.

الأطوار الطولية COLUMNAR PHASES

تختلف هذه الأطوار عما سبق، حيث يكون شكل الجزيئات فيها على هيئة أقراص تصطف في أعمدة بدلا من الجزيئات التي تكون على شكل قضيب طويل. يتميز هذا الطور بكومة (بتكدس) من الجزيئات الطولية (على شكل أعمدة). يقارن الشكل 15-21 بين الطور الطولي وطور النيمتك القرصي.



الشكل 15-20 تركيب النيمتك الكوليستيرولي.



طور النيمتك القرصي

طور الطولى

الشكل 15-21 مقارنة بين تركيب الطور الطولي وطور النيمتك القرصي.

4-4-15 تطبيقات البلورات السائلة APPLICATIONS OF LIQUID CRYSTALS

ثرمومترات البلورات السائلة

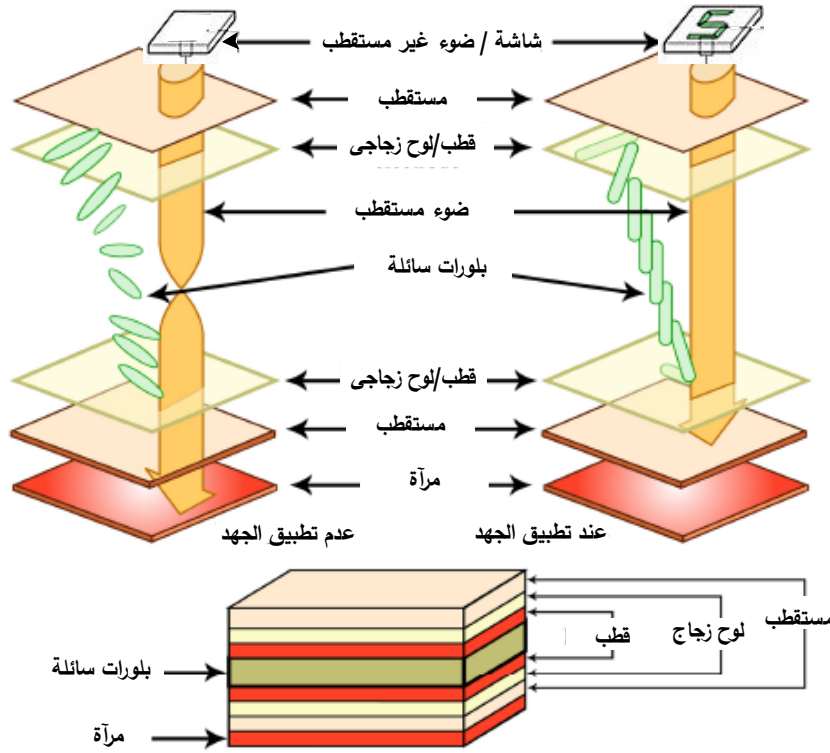
يصور ثرمومتر البلورات السائلة درجات الحرارة بالألوان ويستخدم لمتابعة التغير في درجة الحرارة نتيجة التدفق الحرارى، كما تستخدم هذه الثرمومترات لبيان إمكانية تدفق الطاقة الحرارية عن طريق التوصيل، الحمل، والإشعاع. تصنع جزيئات ثرمومتر البلورات السائلة من الكوليستير. تتلخص فكرة عمل

هذه الثرمومترات في أن لبلورات سائل الكليستيرول لها مقدرة لعكس الضوء الذي له طول موجي يساوي قراءة المقياس ويعتمد اللون المنعكس على درجة الحرارة. في هذه المواد يمكننا البلورات السائلة من قياس درجة الحرارة بدقة وذلك بملاحظة اللون المقابل لدرجة الحرارة. يمكن ضبط البلورات السائلة لتعمل في المدى المطلوب من درجة الحرارة ولكن يبدو أن المدى من 30°C إلى 35°C هو المدى الشائع.

شاشات عرض البلورات السائلة LCD

تصنع هذه الشاشات على شكل شريحة رقيقة ومستوية من البلورات السائلة والتي تكون نقاط أحادية اللون مصطفة أمام عاكس والتي تكون بمثابة عناصر الصورة. تتكون كل نقطة من عمود من الجزيئات الطولية من البلورات السائلة يكون معلقاً بين قضبين شفافين (من الزجاج الموصل) ومرشحين إستقطاب، وبذلك يسمح للضوء المستقطب بالمرور من أحد المرشحات خلال البلورات السائلة الملتوية إلى المرشح الآخر، كما هو موضح بالشكل 15-22.

قبل تطبيق المجال الكهربى تكون جزيئات البلورات السائلة فى حالة إسترخاء كهربى، وعند شحن هذه الجزيئات فإنها تصطف مكونة تركيب ملتوى. عند شحن البلورات السائلة بتطبيق مجال كهربى بين الأقطاب على كل نقطة فإن ذلك يؤدي إلى إلتواء الجزيئات، نتيجة القوة الكهروإستاتيكية، بالشكل الذى معه تصطف الجزيئات فى إتجاه المجال وبذلك تحد من درجة دوران الضوء، حيث أن عدم إلتواء البلورات السائلة سوف يؤدي إلى حدوث إستقطاب للضوء فى إتجاه عمودى على المرشح الثانى ويتم حجب الضوء تماماً، وبالتالي تظهر النقطة معتمة مما يعنى نقص الضوء. وهكذا عن طريق التحكم فى درجة التواء البلورات السائلة فى كل نقطة يمكن أن يمر الضوء معبراً الصورة المحملة على المجال الكهربى.



الشكل 15-22 تركيب شاشة العرض المصنوعة من البلورات السائلة.

التصوير الضوئي OPTICAL IMAGING

تعتبر تقنية التصوير والتسجيل الضوئي أحد الإكتشافات الحديثة حيث تم استخدام خلية من البلورات السائلة بين طبقات الموصل الضوئي (photoconductor). من المعروف أن سقوط الضوء على الموصل الضوئي يؤدي إلى زيادة التوصيلية الكهربائية له، وهذا يؤدي إلى نشوء مجال كهربائي على البلورات السائلة تتناسب شدته مع شدة الضوء الساقط. يمكن تحميل الحركة الكهربائية على قطب كهربائي وهذا يمكننا من تسجيل الصورة. على كل حال، مازالت هذه التقنية تحت التطوير ومن المتوقع أن يكون هذا الموضوع من الموضوعات الواعدة في المجال البحثي.

توجد تطبيقات أخرى كثيرة للبلورات السائلة، من هذه التطبيقات استخدامها في المجال الطبي، حيث، على سبيل المثال، قياس الضغط المؤقت في قدم تسير على الأرض بغرض التشخيص. بالإضافة

إلى ما سبق فإن البلورات السائلة تستعمل في الاختبارات الميكانيكية غير التدميرية للمواد تحت الإجهاد. كما تستخدم أيضاً، لرؤية الموجات ذات التردد الراديوى. ومع إكتشاف أنواع جديدة من البلورات السائلة فإن هذه المواد تكتسب أهمية متزايدة في الكثير من التطبيقات العلمية والصناعية.

ملخص الباب

✕ يتكون الزجاج من صهر بعض الأكاسيد ثم تبريدها بشكل مفاجى وبالتالي يكون التركيب البنائي للمادة الناتجة تركيباً عشوائياً.

✕ الأكسيد المكون للزجاج هو الأكسيد الذى يكون زجاجاً بمفرده عن طريق التبريد المفاجئ مثل SiO_2 ، B_2O_3 ، P_2O_5 ، V_2O_5 .

✕ الأكسيد المعدل للزجاج هو الأكسيد الذى يضاف إلى مكون الزجاج لتغيير خصائصه الفيزيائية مثل Li_2O ، Na_2O ، K_2O ، Ag_2O ، BaO .

✕ الأكاسيد الوسطية للزجاج هى الأكاسيد التى لا تستطيع بمفردها تكوين شبكة ولكن عندما تضاف إلى الأكسيد المكون فإنها تحل تلعب دور الأكسيد المعدل فى الشبكة وعندما تضاف إلى المعدل فإنها فإنها تحل محل المكون مثل PbO ، MgO ، Al_2O_3 .

✕ لى تتكون شبكة زجاجية يجب أن تتوفر شروط أربعة عند إتصال الجزيئات بعضهما مع بعض وهى:

- 1- لا تتصل ذرة الأوكسجين بأكثر من ذرتين، 2- يجب أن يكون عدد ذرات الأوكسجين التى تحيط الذرة A صغيراً، 3- تتشارك رباعيات الأسطح التى تحتوى ذرات الأوكسجين فى الزوايا وليس الحواف أو الأسطح، و 4- على الأقل ثلاثة زوايا من كل رباعى أسطح الأوكسجين يجب أن تشترك.

✖ يمكن كتابة انكسارية الضوء في الزجاج طبقاً لمعادلة لورنتز-لورنتز على الصورة،

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{D}$$
 حيث M الوزن الجزيئي، n معامل الانكسار و D الكثافة.

✖ بين العالمان رندال وجيى أنه يجب حساب الإنكسارية من المجموع الجبرى لإنكسارية الأيونات

المنفصلة المكونة للزجاج.

✖ طبقاً لقانون فيك يعتمد معدل الانتشار على كل من معامل الانتشار ومساحة السطح المعرض

وتركيز المادة المنتشرة عند مسافة من السطح، على النحو، $Q = -D'A \frac{dc}{dx}$ ، كما وجد العالم أيرنج

أن معامل الانتشار يعتمد على درجة الحرارة المطلقة طبقاً للعلاقة، $D' = ATe^{-B/kT}$.

✖ يتم التوصيل الكهربى فى الزجاج أساساً بواسطة أيونات الأكسيد المعدل والتي تحتل فراغات التركيب

البنائي وتتناسب التوصيلية، عند تطبيق مجال كهربى مستمر، مع تركيز الكاتيونات وتعتمد على

حجم الأيون المسبب.

✖ تعتمد التوصيلية الكهربائية المستمرة للزجاج على درجة الحرارة طبقاً للعلاقة، $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$.

✖ يعتبر تيار امتصاص العزل الكهربى هو سبب فقد القدرة فى المواد العازلة الزجاجية عند تطبيق جهد

متردد على المادة.

✖ البوليمر هو مادة صلبة لها جزيئات عضوية طويلة جداً على شكل سلسلة تمتد لعدة آلاف من

الأنجسترومات.

✖ يتكون الجزيئ الكبير المكون للبوليمر من تكرار وحدة البناء والتي تسمى جزئية منفصلة ويكون

تركيب مثل هذا الجزئ عبارة عن سلسلة من الجزئيات.

✖ يسمى عدد الجزئيات المنفردة التي تكون جزئ كبير في البوليمر درجة التبوليمر ، DP.

✖ يؤدي وجود الوصلات المتقاطعة بين سلاسل البوليمر إلى تغير الخصائص الفيزيائية للمادة مثل

زيادة متانة وقوة البوليمر وتقليل مقدرة المادة على الانحناء.

✖ تتميز البوليمرات المتصلة الحرارية بوجود عدد كبير من الوصلات المتقاطعة والتي تتكسر وتقل

قوتها عند التسخين ويشار إلى هذه الظاهرة بالإنحلال أو التفسخ. وعلى عكس ذلك تتميز اللدائن

الحرارية بوجود عدد محدود من الوصلات المتقاطعة وبالتالي فإن خصائصها الفيزيائية تختلف بشكل

كبير عنها في حالة البوليمرات المتصلة الحرارية.

✖ يتصف البوليمر بخاصية المرونة اللزوجية، وهي صفة تجمع بين المرونة واللزوجة معاً. كما توجد

خاصية أخرى وهي المقدرة الكبيرة على التمدد والمرونة تسمى المواد التي تظهر مثل هذه الخصائص

بالمركبات الصناعية المرنة.

✖ وجد أن إضافة الشوائب إلى البوليمرات النقية يزيد من التوصيلية الكهربائية بشكل ملحوظ. كما وجد أن

البوليمرات الممتصة للماء تظهر توصيلية كهربائية عالية عندما تكون رطبة وعلى النقيض عندما تكون

جافة.

✖ البلورات السائلة هي سوائل تتميز بوجود نوع من الإنتظام البنائي للجزئيات، وهي أطوار بين الحالة

الصلبة والحالة السائلة.

✕ تسمى الجزيئات التي تكون الطور المتوسط بالمنتج المتوسط. يمكن أن تكون هذه الجزيئات على شكل قضيب أو على شكل أقراص.

✕ تعريف الحالة المتبلرة السائلة بأنها خاصية ذات طابع خاص وفيها تميل الجزيئات للإصطفاف في اتجاه محور مشترك يسمى الموجه وتقاس كمية الانتظام في البلورات السائلة بدلالة مقياس الانتظام، O ، والذي يعرف بالعلاقة، $O = \frac{3\cos^2 \theta - 1}{2}$ ، حيث θ هي الزاوية بين المحور الكبير لكل جزيء والموجه.

✕ تعرف درجة الحرارة الحرجة للبلورات السائلة بأنها درجة الحرارة التي يحدث عندها تحول للمادة من حالة البلورات السائلة إلى الحالة السائلة.

✕ يمكن تقسيم البلورات السائلة للمنتج المتوسط إلى مجموعتين هما الترموتروبك والليوتروبك والتي تختلفان في شكل البلورة وفي الخصائص الفيزيائية.

✕ يمكن تصنيف أطوار البلورات السائلة إلى أربعة أطوار رئيسية هي: نيمتك، سميكتك، كوليستروالية، وطولية والتي تختلف فيما بينها في شكل إنتظام الجزيئات.

✕ تستخدم البلورات السائلة في العديد من التطبيقات مثل الترمومترات الدقيقة وصناعة شاشات العرض والتصوير الضوئي والمجال الطبى.

أسئلة وتمارين

- 1- عرف كل مما يأتي: الزجاج الأكاسيدي، البلورات السائلة والمواد المتبلرة؟
- 2- تلعب الأكاسيد المختلفة أدواراً مختلفة في تكوين الزجاج. ناقش إختصار هذه الأدوار؟
- 3- أذكر شروط زكارياسن والتي يجب أخذها في الإعتبار عند تكوين الشبكة البنائية للزجاج؟
- 4- اشرح كيف تعتمد الخصائص الضوئية للزجاج على التركيب الكيميائي له؟
- 5- بين العوامل المختلفة التي تتوقف عليها عملية إنتشار الأيونات المعدنية إلى الزجاج الأكاسيدي؟
- 6- اشرح إعتداد التوصيلية الكهربائية على كل من التركيب الكيميائي للزجاج ودرجة الحرارة؟
- 7- إشرح منشأ ظاهرة العزل الكهربى فى الزجاج وبين كيف تعتمد على التركيب؟
- 8- أوصف التركيب البنائي للبوليمرات وبين كيف يختلف هذا التركيب عنه فى حالة الزجاج؟
- 9- أكتب مقالة مختصرة توضح فيها الأنواع المختلفة للبوليمرات وخصائصها الفيزيائية؟
- 10- تكلم بإختصار عن الخصائص البنائية للأطوار المختلفة للبلورات السائلة.
- 11- قارن بين الأنواع المختلفة للبلورات السائلة مع الأخذ فى الإعتبار الخصائص الفيزيائية لها؟
- 12- أكتب مقالة توضح فيها بعض التطبيقات التكنولوجية للبلورات السائلة؟

الباب السابع عشر تفاصيل تجريبية

Experimental Details



الباب السابع عشر

تفاصيل تجريبية

Experimental Details

يهدف هذا الباب إلى تقديم بعض التفاصيل التجريبية التي تتضمن قياس بعض الظواهر والخصائص الفيزيائية والتي تساعد في تأسيس معمل فيزياء الحالة الصلبة في الجامعات والمعامل البحثية، كما أنها تعين الدارس في هذا المجال. تم مناقشة بعض هذه الظواهر منها في الأبواب السابقة، ومع ذلك سوف تناولها مرة ثانية باختصار بهدف جعل هذا الباب متكاملًا ويحقق الهدف منه.

17-1 تعيين كثافة المادة الصلبة DETERMINING DENSITY OF SOLID MATERIAL

إن قياس كثافة المادة الصلبة بدقة تصل إلى 100% يكون بسيطاً نسبياً. إذا كانت العينة منتظمة الشكل، حينئذ يتم حساب الحجم من الأبعاد، ويقاس الوزن بدقة باستعمال الميزان الحساس. الكثافة هي نسبة الكتلة إلى الحجم. في حالة كون العينة غير منتظمة الشكل يكون تعيين الكثافة أكثر تعقيداً.

الطريقة الأكثر دقة لقياس حجم العينة (غير منتظمة الشكل) هي استعمال مبدأ أرخميدس، حيث يعطى الفرق بين وزن العينة في الهواء W_{air} ووزنها في السائل W_{fluid} سائل مقسوماً على كثافة السائل ρ_{fluid} السائل، يعطي حجم السائل المزاح، الذي يماثل إلى حجم العينة. ببساطة تعطى الكثافة بالعلاقة،

$$\rho = \frac{W_{air}}{(W_{air} - W_{fluid}) / \rho_{fluid}}$$

بالرغم من أن بعض المواد الصلبة لا تكون كثيفة بالكامل دائماً (بل قد تحتوي على مسام مفتوحة مثل السيراميك). هذه المسام المفتوحة من الممكن أن تخلق مشاكل في قياس الكثافة. إن غمر جسم مسامي في سائل يمكن أن يؤدي إلى تخلل السائل إلى المسامات، وهذا يقلل حجم السائل المزاح، الأمر الذي يؤدي بدوره يجعل الكثافات المقاسة أعلى من قيمتها الفعلية. يوجد العديد من التقنيات التي يمكن أن تستعمل للتغلب على هذه المشكلة. إحدى هذه التقنيات هي طلاء العينة بطبقة رقيقة جداً من شمع البرافين السائل لسد المسامات قبل الغمر في السائل. الطريقة الأخرى هي عمل القياس كما هو موصوف من قبل، تزال العينة من السائل، ويتم مسح أي سائل فائض بواسطة قماش مشبع بالسائل، وبعد ذلك يتم وزن العينة المشبعة سائل. الفرق في الوزن $W_{\text{sat}} - W_{\text{air}}$ هو عبارة عن وزن السائل المحصور في المسامات، والذي عندما قسمته على ρ_{fluid} ينتج حجم المسامات. للمزيد من التفاصيل يمكن الرجوع إلى طرق فحص ASTM.

17-2 تعيين التراكيب البلورية، بارامترات الشبكة

DETERMINING CRYSTAL STRUCTURES AND LATTICE PARAMETERS

إن التقنية الأقوى التي تستخدم إلى حد بعيد لتعيين التركيب البلورية هي بواسطة تشتت الأشعة السينية أو النيوترون. يبين الشكل 17-1 ضروريات هذه التقنية حيث يسقط شعاع مجمع من الأشعة السينية على البلورة. تتبعثر إلكترونات البلورة الشعاع خلال زاوية عريضة، وبالنسبة للجزء الأكبر من الأشعة المتفرقة فإنها ستتداخل مع بعضها البعض بشكل هدام وتتلاشى (تختفى). لكن في الاتجاهات المختلفة، تتداخل الأشعة السينية المتفرقة بشكل بناء وتسبب انعكاساً قوياً.

إن شرط التدخل البناء هو عندما تكون الموجات المتفرقة في طور واحدة. في الشكل 17-1،

سوف يسافر صدر الموجه 1 مسافة $AB + BC$ أكثر من صدر الموجة 2. هكذا عندما يكون

$AB + BC$ عبارة عن مضاعف للطول الموجي للأشعة السينية الساقطة λ ، بمعنى أن،

$$AB + BC = n\lambda$$

فإنه ينتج انعكاس متوافق. التمرين البديهي في علم المثلثات يبين أن

$$AB + BC = 2d \sin \theta$$

حيث θ هي زاوية سقوط الأشعة السينية والمعرفة في الشكل 17-1. من المعادلتين السابقتين ينتج شرط

التشتت، والذي يعرف أيضا بقانون براغ، على الصورة،

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad 17-1$$

حيث أن d_{hkl} هي المسافة بين المستويات المتجاورة في البلورة. توجد تقنيات عديدة لانحراف الأشعة

السينية. لكن الفكرة خلفهم جميعاً تكون متشابهة: أما أن يتحرك الشعاع نسبة إلى البلورات المشتتة وقياس

شدة الشعاع المشتت كدالة في الزاوية θ ؛ أو أن يكون الشعاع ثابتاً، ويتم تدوير البلورة ويتم تسجيل

الزوايا التي يحدث عندها تشتت.

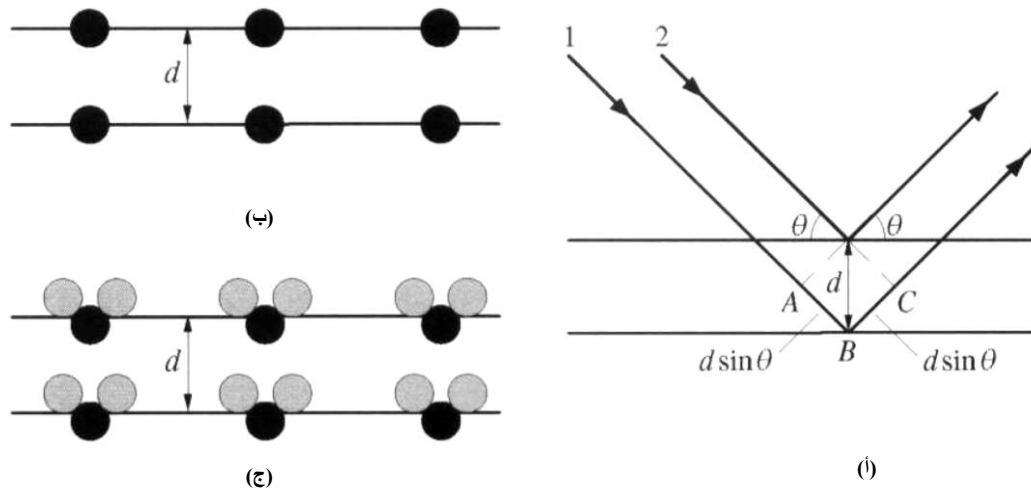
لاحظ أن الزاوية التي يحدث عندها انحراف تكون فقط جزء المعلومات المطلوبة والتي تستعمل

في تعيين التراكيب البلورية - تكون شدة الشعاع المشتت أيضاً دليل لا غنى عنه. يمكن أدراك هذا

بسهولة عند مقارنة الشبيكتين في الشكل 17-1 (ب) و (ج). إذا كانت المعلومات الوحيدة المتوفرة هي

زاوية الانحراف، حينئذ يتعذر تمييز اثنين من التراكيب المختلفة جداً. سوف تجعل التداخل البناء أو

التدخل الهدام بين الذرات في الجزيئات المبينة في الشكل 1-17 (ج)، شدة الأشعة السينية مختلفة بشكل واضح عنها لتلك المبينة في الشكل 1-17 (ب)، على سبيل المثال. هكذا بينما تعتمد الزاوية التي يحدث عندها تشتت على نوع الشبكة، فإن الشدة تعتمد على طبيعة المشتتات.



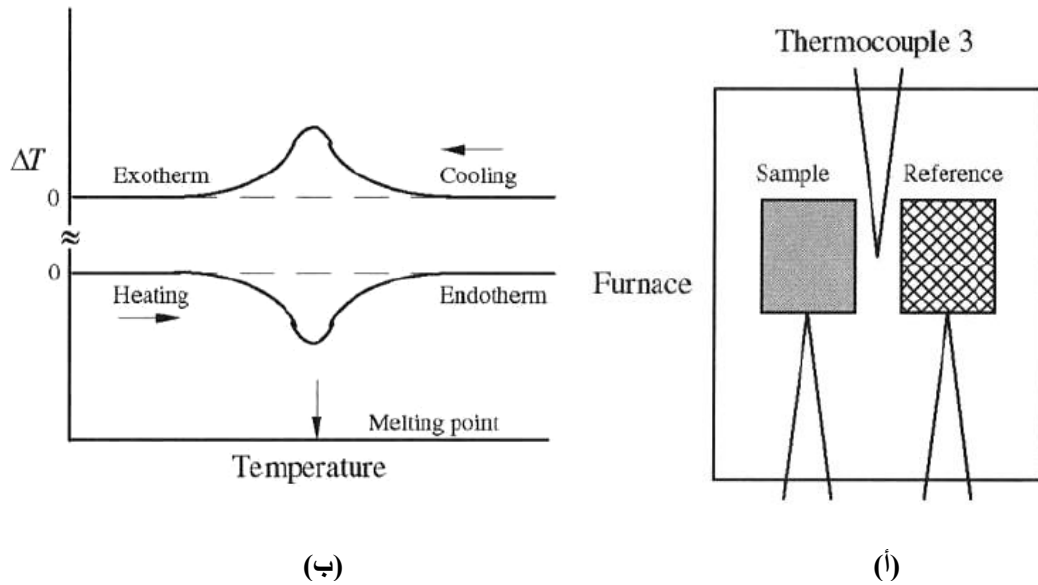
الشكل 1-17 (أ) تشتت الموجات بمستويات البلورة. بينما زاوية الأشعة المشتتة سوف تعتمد على d ، فإن الشدة سوف تعتمد على طبيعة المشتتات، كما يكون واضحاً عند مقارنة (ب) و (ج). إن لكل منهما نفس نوع الشبكة، لكن وحدات الخلية والتراكيب البلورية تختلف جداً، الأمر الذي بدوره يجب أن ينعكس في شدة الموجات المشتتة.

3-17 تعيين نقط الانصهار DETERMINATION OF MELTING POINTS

يمكن استخدام العديد من الطرق لقياس نقط انصهار المواد الصلبة. ربما تكون أسهلها هي استخدام المحلل الحراري التفاضلي (DTA). إن الترتيب الأساسي للمحلل الحراري التفاضلي بسيط ويكون كما هو مبين في الشكل 2-17 (أ). يتم وضع العينة والمرجع الخامل (والذي يكون في العادة عيارة عن مسحوق الومينا) جنب إلى جنب في فرن، وتحت كل منهما يتم وضع إزدواجات حرارية متماثلة. حينئذ يتم رفع درجة حرارة الفرن ببطء، ويتم قياس الفرق في درجة الحرارة $\Delta T = T_{\text{sample}} - T_{\text{ref}}$ كدالة في درجة حرارة الفرن، والتي تقاس بواسطة إزدواج حراري (الازدواج الحراري 3 في الشكل 2-17 (أ)).

يبين الشكل 2-17 (ب) نتائج مثالية ويتم تفسيرها على النحو التالي. طالما كان كل من العينة

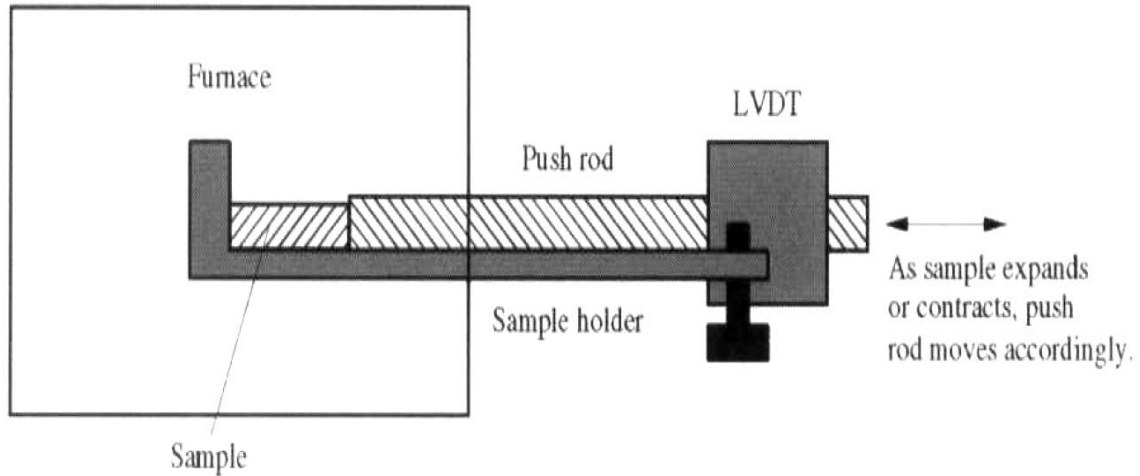
والمرجع مواد خاملة، فإنه يجب أن يكون لهما نفس درجة الحرارة وتكون $\Delta T = 0$. لكن، ولأى سبب، إذا امتصت العينة (أى أن العملية تكون ماصة للحرارة، endothermic) أو بعثت (فى العملية الطاردة للحرارة، exothermic) حرارة، فإن درجة حرارتها بالقياس إلى الازدواج الحرارى للمرجع سوف تتغير وفقا لذلك. على سبيل المثال، تكون عملية الانصهار عملية ماصة للحرارة، ستظهر كمنخفض أثناء التسخين. هكذا فإن درجة الانصهار هى درجة الحرارة التي يظهر عندها المنخفض. على النقيض من ذلك، أثناء التبريد، التجميد، تكون العملية طاردة للحرارة، ستظهر كقمة.



الشكل 2-17 (أ) مخطط لترتيب DTA، (ب) منحنيات DTA مثالية أثناء التسخين (المنحنى السفلى) والتبريد (المنحنى العلوي).

17-4 تعيين معاملات التمدد الحرارى DETERMINATION OF THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS

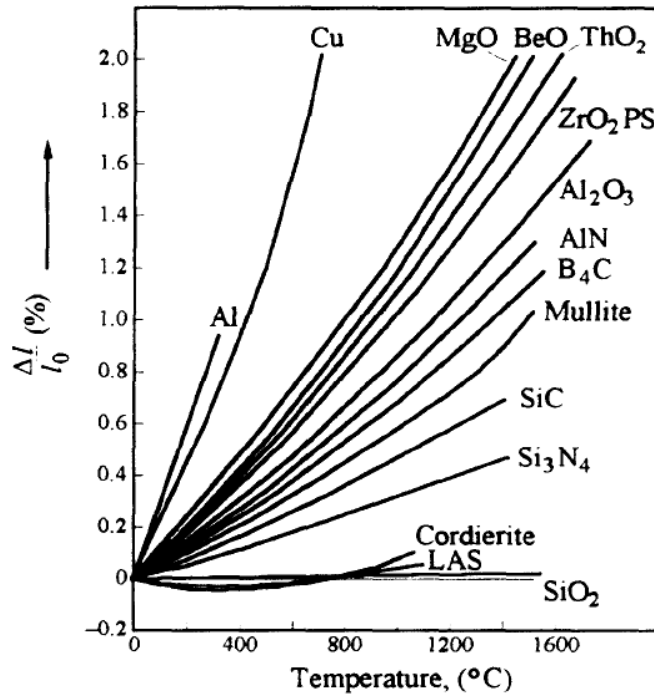
تقاس معاملات التمدد الحرارى بواسطة ما يسمى بالدايلاتومتر (جهاز قياس نقاط التحول فى المواد الصلبة، dilatometer)، الذى يكون فى الأساس عبارة عن فرن درجة حرارة عالي يبرز منه قضيب (الشكل 17-3). يتم دفع أحد جوانب القضيب ضد العينة الواجب قياس التمدد الحرارى لها، ويتم ربط الجانب الآخر بالأداة التي يمكن أن تقيس إزاحة القضيب بدقة عالية، كمحول تفاضلى متغير خطي أو LVDT. في التجربة المثالية، توضع العينة داخل الفرن ويتم تسخينها بمعدل ثابت، بينما يتم قياس إزاحة دفع القضيب بشكل آنى. يبين الشكل 17-4 منحنيات مثالية لعدد من أنواع السيراميك والمعادن.



الشكل 17-3 رسم تخطيطي للدايلاتومتر.

17-5 قياس الخصائص الضوئية MEASURING OPTICAL PROPERTIES

إن معامل الانكسار (n) ومعامل الاندثار (الانقراض، κ) هما أهم الخواص الضوئية. فيما يلي سوف نقدم وصف سريعاً للطريقة التي يمكن بواسطتها قياس هذه البارامترات.



الشكل 4-17 $\Delta L/L_0$ (%) مقابل درجة الحرارة لعدد من أنواع السيراميك. إن ميل هذه الخطوط عند أي درجة حرارة هي α . لمعظم أنواع السيراميك، تكون α ثابتة تقريباً مع درجة الحرارة. بالنسبة للجوامد غير-موحدة الخواص تم تسجيل محور التمدد c .

إن الفكرة الأساسية هي قياس كل من النفاذية (T) والانعكاسية (R) لشريحة رقيقة من المادة، التي تجرى في العادة بالجهاز المعروف بمقياس الطيف الضوئي (spectrophotometer). يبين الشكل 5-17 مخطط توضيحي للمكونات الرئيسة الأربعة لمثل هذا الجهاز: مصدر الإشعاع، موحد اللون، العينة، وعدد من الكاشفات. في التجربة المثالية، يتم قياس كل من النفاذية والانعكاسية، ويفضل أن يكون ذلك بشكل آني. بسبب الانعكاسات المتعددة عند المستويات المختلفة للبلورة، فإن T بالمعادلة،

$$T = \frac{I_{out}}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha_a x}}{1-R^2 e^{-2\alpha_a x}} \quad 17-2$$

حيث أن I_0 و I_{out} الشدة الساقطة والنافذة على الترتيب و x هو سمك العينة وتعطى R بصيغة فريزل

والتي تكون على الصورة،

$$R = \frac{((n-1)^2 + \kappa^2)}{((n+1)^2 + \kappa^2)} \quad 17-3$$

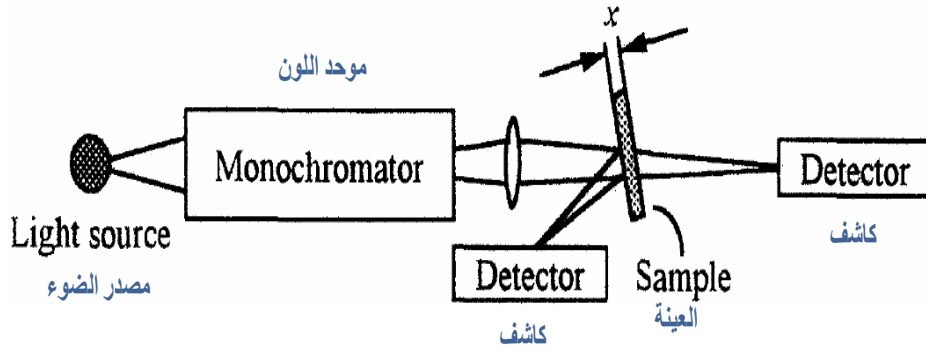
من حيث المبدأ، يمكن قياس الانعكاسية الملاحظة R_{obs} بتزويد مكان كاشف ثاني، كما هو مبين في الشكل 5-17. ترتبط الانعكاسية الملاحظة بـ R بالعلاقة،

$$R_{\text{obs}} \approx R \left(1 + \frac{I_T}{I_0} e^{-\alpha_a x} \right) \quad 17-4$$

هكذا بقياس كل من الانعكاسية والنفاذية للعينة يمكن حساب n و κ من المعادلات 2-17 الى 4-17.

المعالجة البديلة هي قياس نفاذية عينتين مختلفتين ذات سمك مختلف لهما انعكاسيات مماثلة

واستخدام المعادلة 2-17.

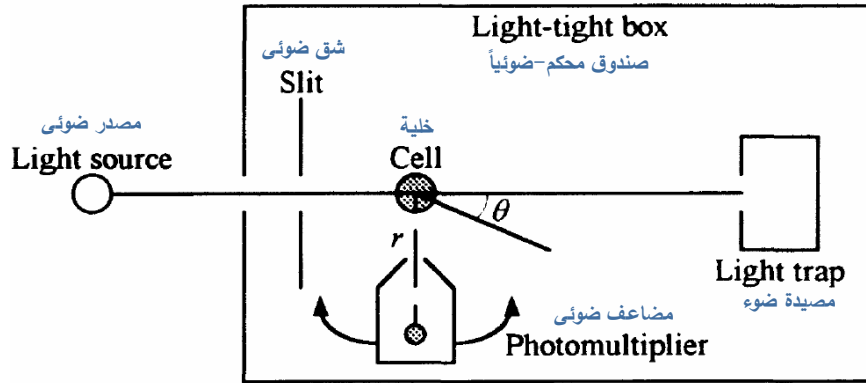


الشكل 5-17 مخطط لقياس الثوابت الضوئية للصلب.

5-17 قياس تبعثر الضوء MEASURING LIGHT SCATTERING

يبين الشكل 6-17 ترتيب مثالي لدراسة تبعثر الضوء. يتم تثبيت الكاشف بحيث يمكنه قياس

الاعتماد الزاوي θ لشدة (كثافة) الضوء المتبعثر من اتجاه الشعاع الساقط. يتعين معامل التبعثر α_s بتكامل الشدة المتبعثر في كل الزوايا مع الشعاع الساقط. لاحظ بأنه تكون الحاجة لهذا الترتيب لتفريق بين التبعثر والامتصاص.

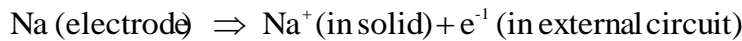


الشكل 6-17 البناء الأساسي لجهاز تبعثر الضوء .

6-17 قياس التوصيلية الأيونية MEASURING IONIC CONDUCTIVITY

يوجد العديد من التقنيات التي بواسطتها يمكن قياس التوصيل الأيوني. يبين الشكل 7-17 بشكل تخطيطي إعدادات واحدة من أسهل هذه التقنيات. هنا توجد حجرتان لمصهور Na، مثلاً، منفصلتان بواسطة الكتروليت صلب أو غشاء يكون معروفاً أنه موصل لأيون Na^+ (أي $t_{\text{ion}} \approx 1.0$ و $t_e \ll 1$). إن تطبيق جهد مستمر V سوف يؤدي إلى تدفق تيار أيوني I_{ion} من القطب الموجب إلى القطب السالب. بافتراض أنه يمكن إهمال تأثيرات استقطاب القطب الكهربائي، حينئذ تكون النسبة V/I_{ion} مقياس للمقاومة الأيونية للصلب، ويمكن بسهولة تحويلها إلى توصيلية بمعلومية مساحة المقطع الذي يتدفق خلاله التيار ومعرفة سمك غشاء الصلب.

لكي تعمل هذه التجربة يجب أن يحدث التفاعل



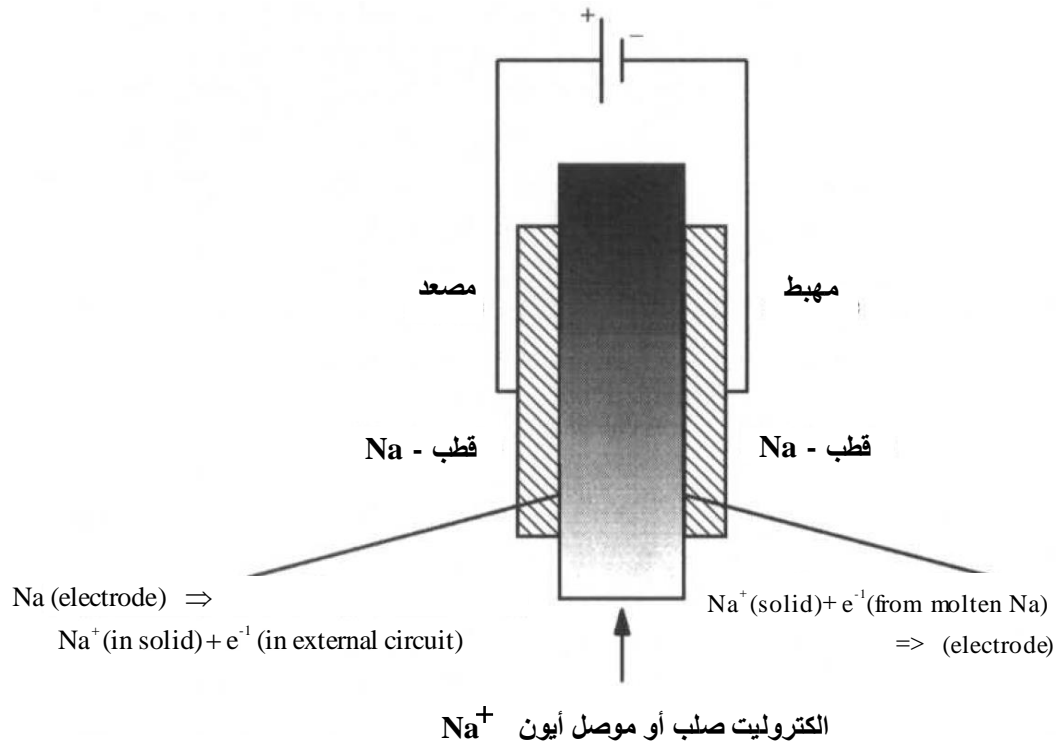
عند القطب الموجب (المصعد). في نفس الوقت يجب أن يحدث التفاعل العكسي التالي عند القطب السالب (المهبط)،



(بفرض القطبية المبينة في الشكل 7-17، فإن كل Na سوف ينتهي على اليد-اليمنى.) لذلك لقياس التوصيلية الأيونية:-

1- يجب أن يوصل الصلب الايونات بدلا من الالكترونات أو الحفر. إذا حدث الأمر على غير ذلك، فإن التيار ببساطة سيحمل بواسطة العيوب الإلكترونية.

2- يجب أن لا تكون الأقطاب الكهربائية معيقة للأصناف النشطة-كهربياً (Na^+ في هذه الحالة)، بمعنى أن أيونات Na^+ يجب أن تكون قادرة على المرور غير-المعاق من الالكتروليت الصلب إلى القطب الكهربى السائل والعكس بالعكس. كل ذلك عادى جداً وغير مفاجئ لأى مرء ملم بمبادئ الكيمياء الكهربائية؛ الفرق الوحيد هنا هو أن الأيونات تمر في الحقيقة خلال صلب.



الشكل 7-17 الأعداد التجريبي لقياس التوصيلية الأيونية. عندما لا تكون الأقطاب معيقة، يمكن

ببساطة حساب التوصيلية الأيونية من العلاقة $R_{\text{ion}} = V / I_{\text{ion}}$.

17-8 قياس طاقة التنشيط للتوصيل الأيوني

انظر الباب الخامس عشر.

17-9 تعيين طاقة تكون الفراغ

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

$$\Delta\rho = Ae^{-\Delta H_d / kT} \quad 17-5$$

حيث A ثابت. في مثل هذه التجارب يتم استخدام عينات مبردة تبريداً فجائياً، حيث أن التبريد الفجائي يعمل على المحافظة على الفراغات المتكونة عند درجات الحرارة العالية. وعند تغيير درجة التبريد الفجائي باستمرار وقياس المقاومة النوعية في كل حالة يمكن تحديد كيفية تغير عدد الفراغات مع درجة الحرارة ومن ثم حساب طاقة التنشيط لتكوين الفراغات.

17-10 قياس معدلات التأكسد MEASURING OXIDATION RATES

يمكن قياس معدلات الأكسدة بطرق متنوعة. إحدى أسهل الطرق هي تعريض المادة المراد قياس مقاومة تأكسدها (على شكل رقائق معدنية في الحالة النموذجية) لجو مؤكسد ذات ضغط أوكسجين الجزئي معروف لزمان معين، ثم التبريد وقياس سمك طبقة الأكسيد المتكونة كدالة في الزمن. قبل فترة طويلة من وضع أي نماذج ذرية، كان معروفاً جيداً بشكل تجريبي أنه معدل الأكسدة للكثير من المعادن

يأخذ صورة القطع المكافئ. بأسلوب آخر، ترتبط الزيادة في سمك طبقة الأكسيد، Δx ، بالزمن على النحو

$$\Delta x^2 = 2K_x t \quad 17-6$$

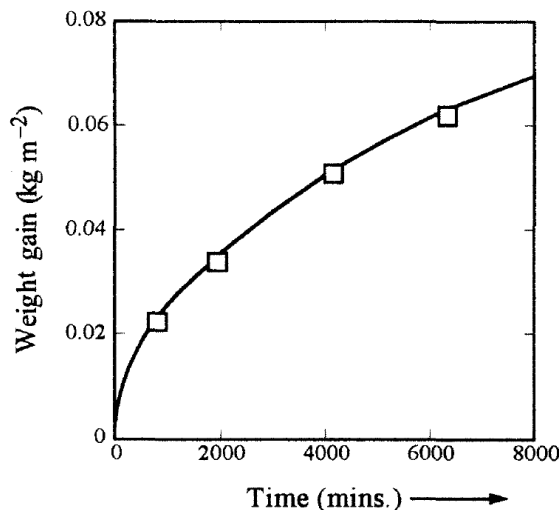
مع ثابت تتناسب K_x (m^2/s)، يعرف بثابت معدل القطع-المكافئ، وهو دالة في كل من درجة الحرارة وضغط الاوكسيجين الجزئي.

الطريقة البديلة هي إجراء تجربة مقياسية الجاذبية-الحرارية (thermogravimetric) وقياس

كسب وزن المادة التي يقاس لها معدل التأكسد كدالة في الزمن (الشكل 17-7). في هذه الحالة، يرتبط تغير الوزن لوحدة المساحة Δw مع الزمن بالعلاقة،

$$\Delta w^2 = K_w t \quad 17-7$$

حيث K_w ($\text{kg}^2/\text{m}^4 \cdot \text{s}$) يكون ثابتاً أيضاً يعتمد على كل من درجة الحرارة وضغط الاوكسيجين الجزئي. لا حاجة للقول أن K_w يرتبط مع K_x . يعرف K_w أيضاً بثابت معدل قطع-مكافئ.



الشكل 17-8 كسب الوزن خلال التأكسد لـ Ti_3SiC_2 عند 1000 درجة مئوية.

11-17 تعيين مخططات الطور DETERMINING PHASE DIAGRAMS

من المحتمل أن أسهل طريقة لتعيين مخططات الطور هي وضع خليط ذات تركيب معروف ومحضر بعناية (عند نفس الحرارة) في درجات حرارة مرتفعة حتى يتحقق الاتزان، ثم إطفاء العينة بشكل مفاجئ إلى درجة حرارة الغرفة بمعدل تبريد كافى لمنع تغييرات الطور أثناء التبريد، ثم فحص العينة لتعيين الطور الموجود. يتم إنجاز الخطوة الأخيرة عادة بالجمع بين استعمال تقنية انحراف الأشعة السينية واستعمال التقنية المجهرية.

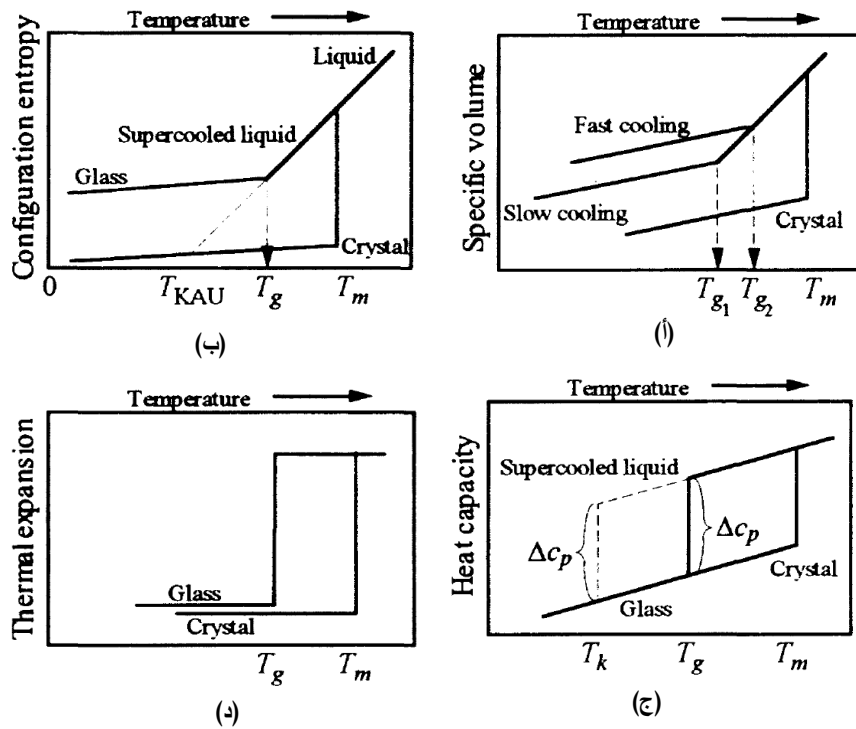
وبالرغم من أن الطريقة، من حيث المبدأ، تبدو بسيطة بما فيه الكفاية، فإن المشكلة الرئيسية التي تصادف في تعيينات كل مخططات الطور هي التأكيد على ضمان أن الاتزان قد تحقق. يتم نشر أغلب المجموعة الشاملة والحديثة لمخططات الطور لأنواع السيراميك بواسطة الجمعية الأمريكية للسيراميك.

12-17 قياس درجة حرارة التحول الزجاجي MEASURING THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE

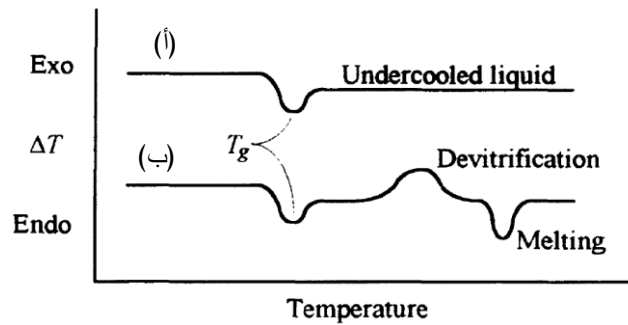
يمكن تعيين درجة الحرارة التحول T_g بقياس أي من الخواص المبينة في الشكل 17-8 كدالة في معدل التبريد. تعرف درجة الحرارة التي عندها تغير الخاصية الميل سواء كان التغير بشكل متصل أو بشكل فجائي بدرجة حرارة التحول الزجاجي.

إن إحدى التقنيات الأكثر شيوعا المستعملة لقياس T_g تستخدم التحليل الحراري التفاضلي (DTA). أثناء تسخين الزجاج، فإن الـ T_g ، والتي هي عبارة عن عملية ضعيفة ماصة للحرارة، تظهر كشذوذ واسع في خط الأساس لمنحنيات الـ DTA، كما هو مبين في الشكل 17-9أ. إذا لم يتبلور الزجاج مع التسخين الإضافي فإن هذا الشذوذ يكون هو البصمة الوحيدة للزجاج. لكن، إذا تبلور الزجاج عند درجة حرارة ما بين T_g ودرجة الانصهار، حينئذ تظهر قمتان إضافيتان (الشكل 17-9ب): الأولى

بسبب التبلور أو زوال-الشفافية (التزجج، devitrification) السائل المبرد-بشدة وتكون القمة الثانية بسبب انصهار هذه البلورات نفسها.



الشكل 8-17 مخطط لتغيرات خاصة ملحوظة أثناء تبريد زجاج خلال T_g . (أ) الحجم النوعي؛ (ب) الأنتروبيا الشكلية، (ج) السعة الحرارية؛ و (د) معامل التمدد الحراري.



الشكل 9-17 منحنيات DTA نموذجية لتسخين زجاج (أ) لا يتبلور و (ب) يتبلور بين T_g ونقطة الانصهار.

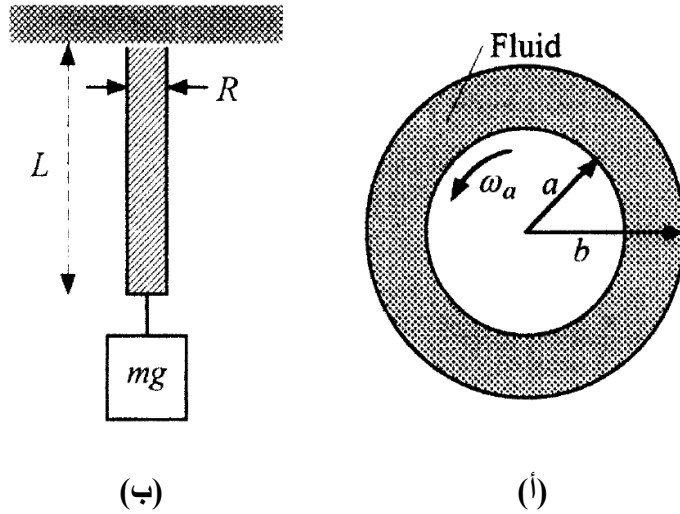
13-17 قياس اللزوجة MEASURING VISCOSITY

إن التقنية المستعملة لقياس اللزوجة تعتمد عادة على مدى لزوجة مصهور المادة الصلبة (الزجاج

على سبيل المثال). في المدى حتى 10^7 Pa.s ، يتم استعمال ما يعرف بمقياس-اللزوجة (viscometer)، المبين في الشكل 17-10. يتم وضع السائل المراد قياس اللزوجة له بين أسطوانتين محاوريتين بطول L تدور أحدهما بالنسبة إلى الأخرى. عادة، تدور إحدى الأسطوانات الداخلية، مثلاً، بسرعة زاوية ω_a ، بينما تبقى الأسطوانة الخارجية ثابتة بواسطة زنبركى يقيس عزم اللي T الذى يؤثر عليه. فى هذه الحالة، يمكن بيان أن اللزوجة تعطي بالعلاقة

$$\eta = \frac{(b^2 - a^2)T}{4\pi a^2 L \omega_a} \quad 17-8$$

حيث a و b كما هما معرفين فى الشكل 17-10.



الشكل 14-10 (أ) مخطط مقطعى لمقياس-اللزوجة. (ب) طريقة إطالة (مط) الليف.

كما لوحظ من قبل، تستخدم مقاييس اللزوجة عادة بشكل جيد حتى حوالي 10^7 Pa.s . بالنسبة للقيم الأعلى، تستخدم فى العادة طريقة إطالة الليف. فى هذه الطريقة (الشكل 17-10ب)، يتم تعليق حمل بالمادة المراد قياس اللزوجة لها ويتم تسخين المادة إلى درجة حرارة معينة. حينئذ، يتم قياس معدل

الانفعال الذي يطول به الليف. يمكن بيان أن معدل تبدد الطاقة F كنتيجة للجريان اللزج للأسطوانة ذات الارتفاع L ونصف قطر R يعطى بالعلاقة

$$\dot{E}_v = \frac{3\pi\eta R^2}{L} \left(\frac{dL}{dt} \right)^2 \quad 17-9$$

بتكامل هذه المعادلة بالنسبة للزمن، وبفرض أن معدل الانفعال ثابت، وبمساواتها بالتناقص في طاقة وضع النظام وإهمال تغيرات الطاقة السطحية، يمكن بيان أن،

$$\eta = \frac{mg}{3\pi R^2 \dot{\epsilon}} = \frac{mgL_0 t}{3\pi R^2 \Delta L} \quad 17-10$$

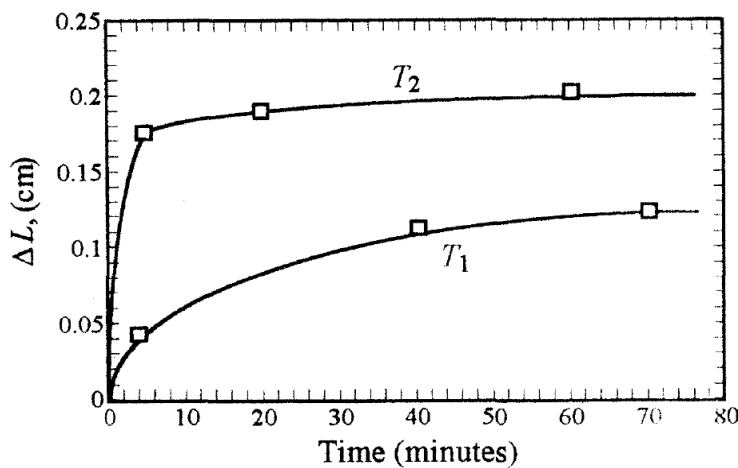
حيث ΔL هو الإطالة في زمن معين t و L_0 هو الطول الأصلي لليف. هنا تم افتراض أن $\Delta L \ll L_0$.

14-17 قياس حركية (كينيتيكا) التلبد MEASURING SINTERING KINETICS

لفهم ما يحدث أثناء التلبد، يحتاج المرء إلى قياس مقدار التقلص، حجم الحبيبات، والمسامات كدالة في متغيرات التلبد، مثل الزمن، درجة الحرارة، وحجم الجزيء الأولى. إذا كان التقلص مصاحب لمضغوط (الدمج)، فإن كثافته ستزداد مع الوقت. لذلك يكون من الأفضل إتباع التكتيف بقياس كثافة الدمج (والتي تسجل في العادة كنسبة مئوية من الكثافة النظرية) كدالة في زمن التلبد. يتم ذلك في العادة بواسطة مقياسية التمدد (انظر الشكل 11-17)، حيث يتم قياس طول المسحوق المضغوط كدالة في الزمن عند درجة الحرارة المعينة. يبين الشكل 11-17 منحنيات تقلص مثالية لدرجتي حرارة مختلفتين $T_2 > T_1$. للأسباب التي سوف تضح بعد قليل، يكون معدل التكتيف دالة قوية في درجة الحرارة، كما هو مبين في الشكل.

عند مقارنة الاختلافات، إذا أخشن المسحوق المضغوط، فإنه لا يتوقع حدوث تقلص كما في تجربة مقياسية التمدد. في تلك الحالة، يكون من الأفضل إتباع كينيتكا الخشونة بقياس متوسطة حجم الجزيئات كدالة في الزمن بواسطة المطيافية الضوئية أو مطيافية المسح الإلكتروني.

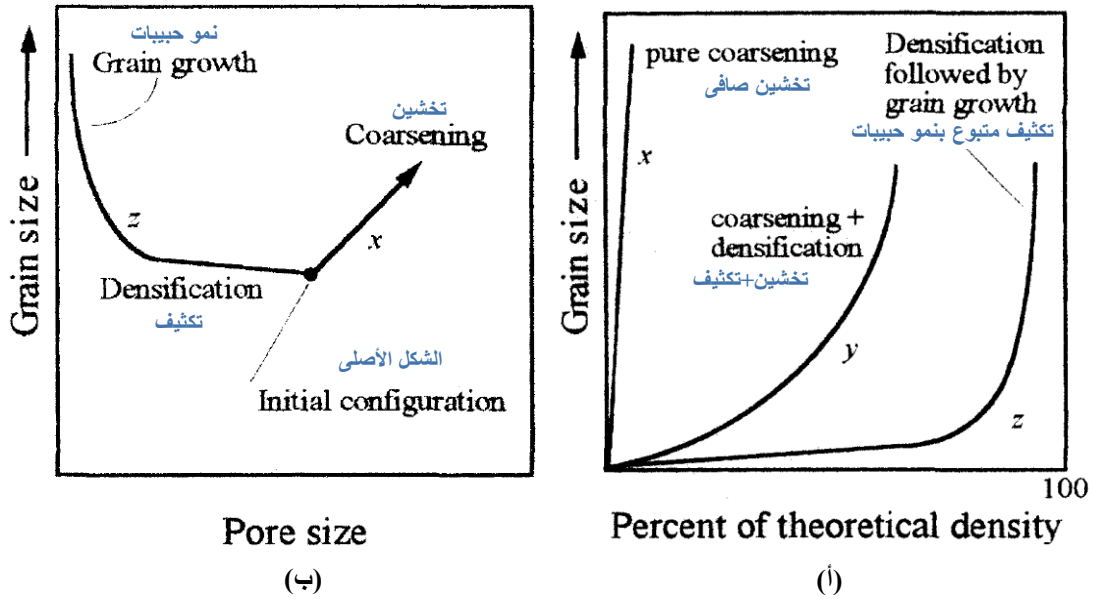
من المفيد رسم السلوك الناتج وهو ما يعرف بحجم الحبيبات مقابل مسارات الكثافة، مثل المعروضة في الشكل 12-17 أ و 12-17 ب. في الحالة النموذجية، ستتبع المادة طريق المنحنى y ، حيث تحدث عمليات تكثيف وتخشين في آن واحد. مع ذلك، للحصول على كثافات نظرية-قريبة، تخشين يجب قمع التخشين حتى يحدث أغلب التقلص؛ بمعنى، يجب أن يتبع النظام مسار المنحنى z . لكن المسحوق الذي يتبع مسار المنحنى x يكون محكوماً عليه ببقاء المسامات - تم استهلاك الطاقة الحرة، تشكلت حبيبات كبيرة، لكن الأكثر أهمية هي أنها لذلك تملك مسامات كبيرة. متى تشكلت، فإن هذه المسامات تكون صعبة لإزالة جدا من وجهة نظر الكينيتكا، وكما نوقش لاحقا، ربما تكون حتى مستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية، وفي هذه الحالة سيكون من المستحيل إزالتها.



الشكل 11-17 منحنيات تقلص (انكماش) محوري أثناء تلبد كدالة الزمن عند درجتي حرارة مختلفتين، حيث

$$T_2 > T_1$$

الطريقة البديلة لتمثيل بيانات التلبد تكون كما هي مبينة في الشكل 17-12ب، حيث يتم رسم التطور الزمني لأحجام الحبيبات والمسامات. يؤدي التخشين إلى زيادة في كلاهما، بينما يزيل التكثيف المسامات.



الشكل 17-12 (أ) مسارات حجم الحبيبات تقابل الكثافة للتكثيف (المنحنى z) والتخشين (المنحنى x). المنحنى y يبين مسحوق يحدث له تخشين وتكثيف في نفس الوقت. (ب) مخطط بديل لتمثيل البيانات بدلالة مسارات حجم الحبيبات والمسامات.

15-17 قياس مقاومة الكسر (K_{Ic})

توجد عدة تقنيات يمكن بواسطتها قياس K_{Ic} . تتطلب الطريقتان الأكثر شيوعاً قياس إجهاد

الكسر لشق ذي طول مبدئي وشكل هندسة معين وقياس أطوال الشقوق المنبثقة من تتليم الصلابة

(مواضع تطبيق الإجهاد، hardness indentations).

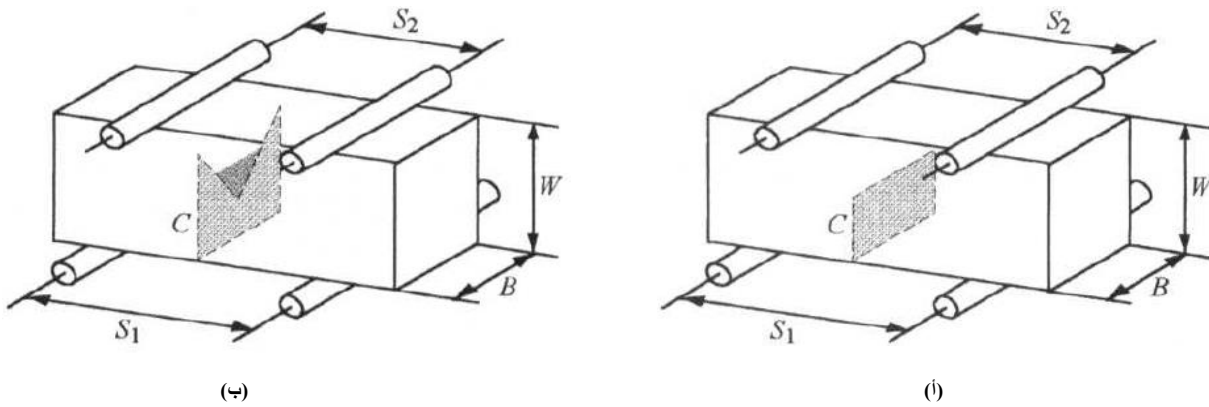
إجهاد الكسر

يمكن كتابة العلاقة بين إجهاد الكسر ومقاومة الكسر على الصورة،

$$\Psi \sigma_{\text{frac}} \sqrt{\pi c} \geq K_{Ic} \quad 17-11$$

حيث Ψ مقدار ثابت بلا أبعاد ويكون في حدود الوحدة ويعتمد على شكل العينة، وهندسة الشق، وحجمه النسبي مقارنة مع أبعاد العينة. تقترح هذه العلاقة أنه لقياس K_{Ic} ، يجب أن يبدأ المرء بشق حاداً ذرياً بطول c وقياس الإجهاد الذي يحدث عنده الكسر. بمعلومية هندسة العينة والشق، يمكن أن إيجاد Ψ في العديد من كتيبات ميكانيكا الكسر المختلفة، وبعد ذلك يتم حساب K_{Ic} ، من المعادلة 11-17. بالتالي، من حيث المبدأ، يظهر أن قياس K_{Ic} يكون بسيطاً جداً بشكل تجريبي؛ ولكن تكمن الصعوبة في إدخال شق حاد بشكل ذري.

يبين الشكل 13-17 طريقتين لترتيب الاختبار الأكثر شيوعاً. الهندسة الثالثة وغير المبينة هنا هي فحص الالتواء المزدوج، الذي بالإضافة إلى قياس K_{Ic} يمكن أن يستعمل لقياس منحنيات سرعة الشق مقابل K . تم وصف هذا الفحص بتفصيل أكبر في الباب القادم.



الشكل 13-17 (أ) مخطط لعينة شعاع بشق حافة-وحيدة؛ (ب) مخطط لعينة بشق شيفرون (Chevron).

فحص شعاع بشق حافة-وحيدة

في هذا الفحص يتم في العادة إدخال شق بعمق أولي c ، باستعمال عجلة ماس، على الجانب

القابل للشد لعينة ملتوية (الشكل 13-17). تكون العينة تحت تأثير الحمل حتى الانهيار، ويؤخذ الطول

c كطول أولى للشق. يتم حساب مقاومة (صلابة) الكسر K_{Ic} من العلاقة

$$K_{Ic} = \frac{3\sqrt{c} (S_1 - S_1) \xi F_{fail}}{2BW^2}$$

حيث أن F_{fail} هو الحمل الذي تنهار عنده العينة و ξ هو معامل معايرة. تم تعريف الرموز الأخرى في الشكل 13-17. تكمن ميزة هذا الفحص في بساطته - لكن العائق الرئيس هو الشرط بأن الشق يجب أن يكون حاداً بشكل ذرياً، الأمر الذي لا يتحقق في كثير الأحيان، ويكون سبباً في تقدير K_{Ic} بشكل أكبر من اللازم.

عينة بشق شيفرون Chevron notch (CN) specimen

في هذا الترتيب، المبين بشكل تخطيطي في الشكل 13-17، تبدو عينة شق شيفرون مشابه تماماً لعينة شعاع شق الحافة-وحيدة (SENB) ماعدا الاختلاف الحيوي وهو أن الشكل الأولي للشق لا يكون مستو لكن يكون على شكل-شيفرون (الشيفرون هو شكل أو نموذج على هيئة حرف V)، كما هو مبين بالمنطقة المظللة في الشكل. إن التوسع الثابت لجبهة الشق أثناء تقدمها يجعل نمو الشق مستقراً قبل الانهيار. بما أن الحمل المتزايد يكون مطلوباً لاستمرار التمديد، فإنه يكون الممكن توليد شق حاد ذرياً في العينة قبل الانهيار النهائي، الأمر الذي يلغى الحاجة إلى عينة بشق مسبق. حينئذ ترتبط مقاومة الكسر بأقصى حمل عند الكسر F_{fail} والقيمة الصغرى لدالة المطاوعة (أو الالتزام، compliance function) ξ^* .

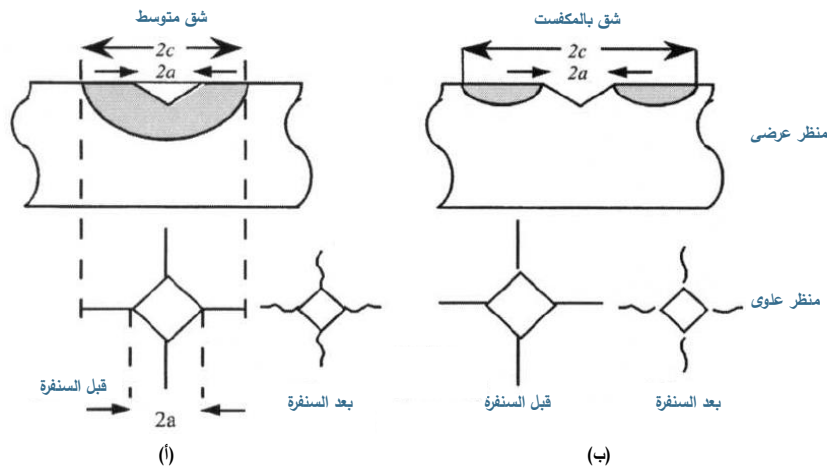
$$K_{Ic} = \frac{(S_1 - S_1) \xi^* F_{fail}}{2BW^{3/2}}$$

طريقة تثليم الصلابة Hardness Indentation Method

بسبب بساطتها، وطبيعتها غير-المدمة، وحقيقة أن أقل مجهود يلزم لتهيئة العينة، أصبح إستعمال طريقة فيكرز (Vickers) لتثليم الصلابة وقياس K_{Ic} شائعاً جداً. في هذه الطريقة، يتم تطبيق المثلث الماسي (السن) على سطح العينة قيد الفحص. عند الإزالة، يتم قياس طول الشقوق المنبثقة (أحياناً) ابتداءً من حافات التلم (أثر التدمير)، ويتم حساب صلابة فيكرز H للمادة بوحدة الجيجا بيسكال. تم اقتراح عدد من العلاقات التجريبية ونصف-التجريبية التي تربط K_{Ic} ، c ، Y و H ، وبشكل عام تأخذ التعابير الشكل،

$$K_{Ic} = \Phi \sqrt{a} H \left(\frac{Y}{H} \right)^{0.4} f \left(\frac{c}{a} \right) \quad 17-12$$

حيث Φ عامل التقيد الهندسي و c و a كما هما معرفين في الشكل 14-17. يعتمد الشكل الدقيق للتعبير المستعمل على نوع الشق الذي ينبثق التلم (الضربة).



الشكل 14-17 أنظمة شق متكونة من جهاز فيكرز للصلابة، (أ) مناظر جانبية وعلوية لشق متوسط، و(ب) لشق بالمكفست.

يبين الشكل 14-17 مناظر مقطع-جانبي وعلوي لأكثر نوعين شيوعاً من الشقوق ذات الاهتمام. عند الأحمال المنخفضة، تكون شقوق بالمكفست (Palmqvist) هي السائدة والفضلة، بينما عند الأحمال العالية تنتج شقوق متوسطة متطورة بالكامل. الطريق البسيط للتمييز بين النوعين هو تلميع (سنفرة، أو كحت) الطبقات السطحية؛ سيبقى نظام الشق المتوسط دائماً متصلاً إلى الهرم المعكوس للتلم (موضع الضربة)، بينما سيصبح شق بالمكفست غير متصل، كما هو مبين في الشكل 14-17. يجب التأكيد على أن قيم K_{Ic} المقاسة استعمال هذه التقنية لا تكون دقيقة في العادة مثل القيم المقاسة من الاختبارات الأخرى الأكثر عيانية.

16-17 قياس معامل التمزيق MEASURING MODULUS OF RUPTURE

في حالة الزجاج أو السيراميك يكون فحص الشد مضيقاً للوقت وغالياً بسبب صعوبة تشكيل عينات الفحص. بدلاً من ذلك، يتم استعمال الفحص الأبسط وهو فحص الانحناء المستعرض أو فحص الثني، حيث يتم تحميل العينة حتى الانهيار في ثلاثة أو أربعة نقاط للانحناء. من الشائع الإشارة إلى أقصى إجهاد أو الإجهاد الذي يحدث عنده الكسر باسم معامل التمزيق (MOR). في حالة عينة بمقطع-عرضي مستطيل الشكل، يعطى MOR في انحناء النقاط الأربعة بالعلاقة،

$$\sigma_{MOR} = \frac{3(S_1 - S_2) F_{fail}}{2BW^2} \quad 17-13$$

حيث أن F_{fail} هو الحمل عند الكسر، أما باقي الرموز الأخرى فهي معرفة في الشكل 17-13. لاحظ أن عينة MOR تكون غير مثلمة وتتهار كنتيجة لوجود عيوب سطحية أو داخلية سابقة.

مرة أخرى كلمة يجب التحذير من أنه بالرغم من أن فحص MOR يبدو بسيطاً، إلا أنه يكون محفوفاً

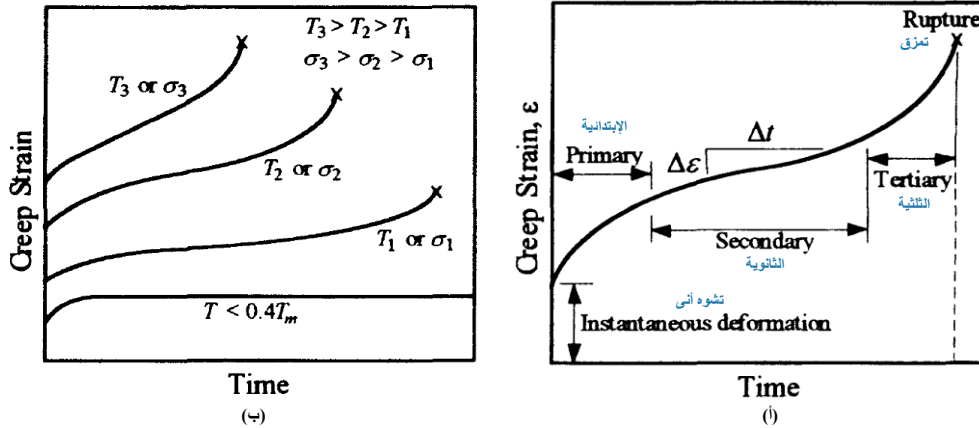
أيضا بالمخاطر. فعلى سبيل المثال، يجب شطف حواف العينات بعناية قبل الفحص نظراً لأن الزوايا الحادة يمكن أن تعمل كمركزات للإجهاد وبالتالي تخفض القوة المقاسة بشكل كبير.

17-17 قياس الزحف MEASURING CREEP

في الحالة النموذجية، يتم إيجاد استجابة الزحف للجسم الصلب بقياس نسبة الانفعال كدالة في الحمل المطبق. يمكن عمل هذا، ببساطة شديدة، بربط حمل إلى العينة، وتسخينها، وقياس التشوه كدالة في الزمن. يتم رسم الانفعال الناتج مقابل الزمن، كما هو مبين في الشكل 17-15، حيث يلاحظ ثلاثة مناطق في الحالة النموذجية: (1) منطقة أولية، وهي استجابة آنية في الغالب، تتبع معدل متناقص للزيادة في الانفعال مع الزمن. تعرف هذه المنطقة بمنطقة الزحف الابتدائي. (2) توجد منطقة حيث يزداد الانفعال بشكل خطي مع الزمن. تعرف هذه المنطقة بمنطقة الزحف الحالة-المستقرة أو الثانوية والتي تكون، من وجهة نظر العملية، المنطقة الأكثر أهمية والتي سوف نوليها الاهتمام الرئيس هنا. (3) توجد المنطقة المعروفة بمرحلة الزحف الثلاثي (أي التي تنتج من مزج مرحلتين ثانويتين) وتحدث مباشرة قبل انهيار العينة بالكاد، حيث يزداد معدل الانفعال بشكل مفاجئ مع الزمن. يؤدي ارتفاع درجة الحرارة و/أو الإجهاد (الشكل 17-15) إلى زيادة في كل من معدلات لزحف الانفعال الآني وزحف الحالة-المستقرة والتناقص في الزمن حتى الانهيار. لوغاريتم معدل زحف الحالة-المستقرة $\dot{\epsilon}_{ss}$ مقابل لوغاريتم الإجهاد المطبق σ عند درجة حرارة ثابتة T . مثل هذه المنحنيات تعطي خطوط مستقيمة في العادة، الأمر الذي يشير ضمناً إلى أن،

$$\dot{\epsilon}_{ss} = \frac{d\epsilon}{dt} = \Gamma \sigma^p \quad 17-14$$

حيث أن Γ ثابت يعتمد على درجة حرارة، و p يسمى أس قانون الزحف وتقع قيمته في العادة بين 1 و 0.8، وبشكل عام، يسمى هذا النوع من الزحف بزحف القانون الأسى.



الشكل 15-17 (أ) منحنيات مثالية للانفعال مقابل زمن الزحف. بشكل تجريبي لا يكون بالضرورة ملاحظة المناطق الثلاثة دائما. (ب) تأثير الإجهاد المتزايد و/أو درجة حرارة على استجابة زحف المادة.

إن البيانات مثل المعروض في الشكل 15-17 يمكن أن تخضع بشكل اضافى برسم

تم اقتراح ما يزيد عن دسسته من الآليات لشرح الاعتماد الدالى الموصوف بالمعادلة 14-17، لكن بشكل عام، يقع هذا العدد فى واحد من أصناف ثلاثة هي: زحف الانتشار، الزحف اللزج، أو زحف الإزاحة. من الواضح أن تغطية حتى جزء من هذه النماذج بأى درجة من التفصيل يكون خارج مجال هذا الكتاب.

18-17 قياس نمو الشق دون-الحرج MEASURING SUBCRITICAL CRACK GROWTH

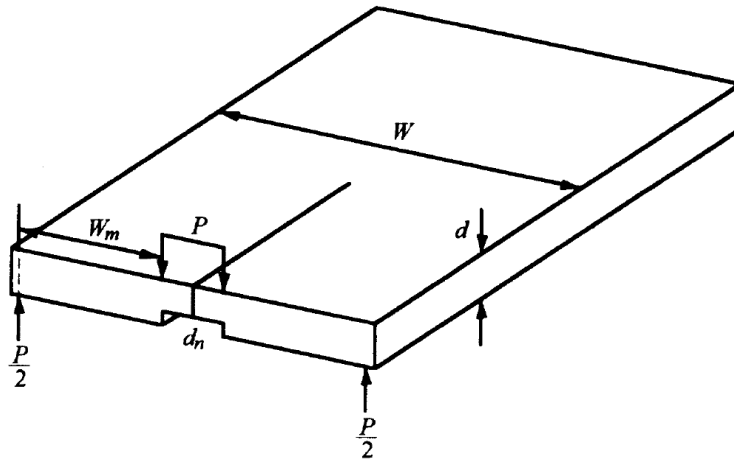
إن التقنيات وهندسيات الفحص التي تستعمل لقياس نمو شق دون-حرج في المواد الصلبة وخاصة الزجاج والسيراميك عديدة، لكنها تشترك في مبدأ واحد، وهو إخضاع شق واضح المعالم لكثافة إجهاد محددة بشكل جيد K_I ، وقياس سرعته V . إن فوائد التقنية المعتبرة هنا، هي هندسة الالتواء المزدوج المبينة فى الشكل 16-17. فى حالة نموذج الالتواء المزدوج، تعطى K_I بالعلاقة،

$$K_1 = PW_m \sqrt{\frac{3(1+\nu)}{W d^3 d_n}} \quad 17-15$$

حيث أن P هو الحمل المطبق و ν نسبة بواسون؛ كل الرموز والأبعاد الأخرى تكون كما هي معرفة في الشكل 16-17 يتم إجراء القياسات كالتالي:-

1- يتم إدخال شق مبدئي في عينة، ويتم تطبيق حمل، كما هو مبين في الشكل 16-17. كنتيجة سوف ينمو الشق المبدئي مع الوقت.

2. يتم قياس نمو الشق بطريقة ضوئية في العادة. على سبيل المثال، يتم وضع علامتين على سطح النموذج، يتم قياس الزمن اللازم للشق للانتشار خلال تلك المسافة. حينئذ، وببساطة، تكون سرعة الشق هي $v = \Delta c / \Delta t$. إن الميزة الرئيسة لهذه الهندسة متضمنة في المعادلة 15-17. بما أن K_1 ليست دالة في طول الشق، يترتب على ذلك أن v لا تكون دالة في طول الشق؛ بمعنى يجب ملاحظة سرعة شق ثابتة عند أي حمل معطى، الأمر الذي يبسط القياس والتحليل كثيراً. مع ذلك، فإن عيب هذه التقنية هي أنها تتطلب عينات ذات حجم كبير الأمر الذي يتطلب بعض التجهيز.



الشكل 16-17 مخطط لعينة التواء مزدوج.

3. يتم تكرار التجربة تحت شروط تحميل مختلفة، أما على نفس العينة، إذا كانت طويلة بما فيه الكفاية، أو على عينات مختلفة، إن لم يكن الأمر كذلك.

عندما يكون طيف النتائج عريضاً بما فيه الكفاية، فإن رسم $\ln v$ مقابل K_I يظهر أربع مناطق،

كما يبين الشكل 17-17أ، وبيانها كالتالي:

o منطقة عتبة لا يلاحظ تحتها نمو للشق.

o المنطقة I، حيث يكون نمو الشق حساساً جداً لكثافة الإجهاد K_I ويرتبط بها بدالة آسية لها الشكل

$$v = A^* \exp \alpha K_I \quad 17-16$$

حيث A^* و α بارامترات ملائمة تجريبية.

o المنطقة II، حيث تبدو سرعة الشق مستقلة عن K_I .

o منطقة III، حيث يزداد معدل نمو الشق مع K_I بدرجة اكبر بكثير منها في المنطقة I.

17-19 قياس الإرهاق MEASURING FATIGUE

في اختبار إرهاق مثالي، يتم تعريض العينة لإجهاد متناوب ذي سعة وتردد معينين. إن سعة

الإجهاد الدوري تعرف على الصورة،

$$\sigma_{\text{amp}} = \frac{\sigma_{\text{max}} - \sigma_{\text{min}}}{2} \quad 17-17$$

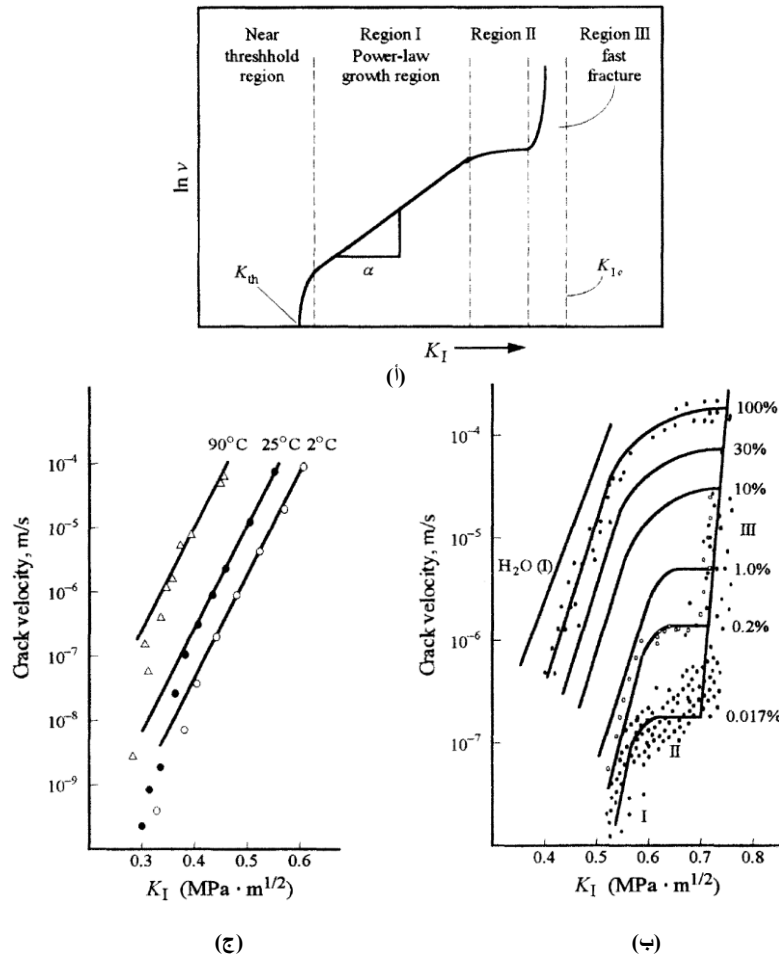
بينما تعرف نسبة الحمل بالمعادلة،

$$R = \frac{\sigma_{\text{min}}}{\sigma_{\text{max}}} \quad 17-18$$

حيث σ_{max} و σ_{min} هي على التوالي أدنى وأقصى إجهاد يتم تعريض العينة له (الشكل 17-18أ).

التجارب يمكن تنفيذ التجارب أما في الشد-شد، الضغط-ضغط، أو الشد-ضغط، وفي هذه الحالة R

سوف تكون سالبة.



الشكل 17-17 (أ) مخطط لمعدلات انتشار لشق كدالة في K_I ، تم تعريف أربعة مراحل. (ب) بيانات فعلية لزجاج سيليكات كلس-الصودا المفحوص في جو من غاز النتروجين ذات رطوبة نسبية مبينة على الجهة اليمنى. (ج) اعتماد درجة الحرارة لانتشار شق في نفس الزجاج في الماء.

في الحالة النموذجية يتم استعمال نوعين من العينات، عينات ناعمة "خالية من الشقوق" أو عينات تحتوى على شقوق طويلة، بمعنى آخر، شقوق تكون أبعادها كبيرة مقارنة مع سمات التركيب البنائى الدقيق للمادة.

في حالة النماذج الناعمة أو الخالية من الشقوق، يتم إجراء التجارب حتى تتهار العينات. ثم يتم استعمال النتائج لتوليد المنحنيات S/N حيث يتم رسم سعة الإجهاد المطبق مقابل الدورات حتى الانهيار

(وهي تكافئ الزمن حتى الانهيار عند بقاء التردد ثابت)، كما هو مبين في الشكل 17-18.

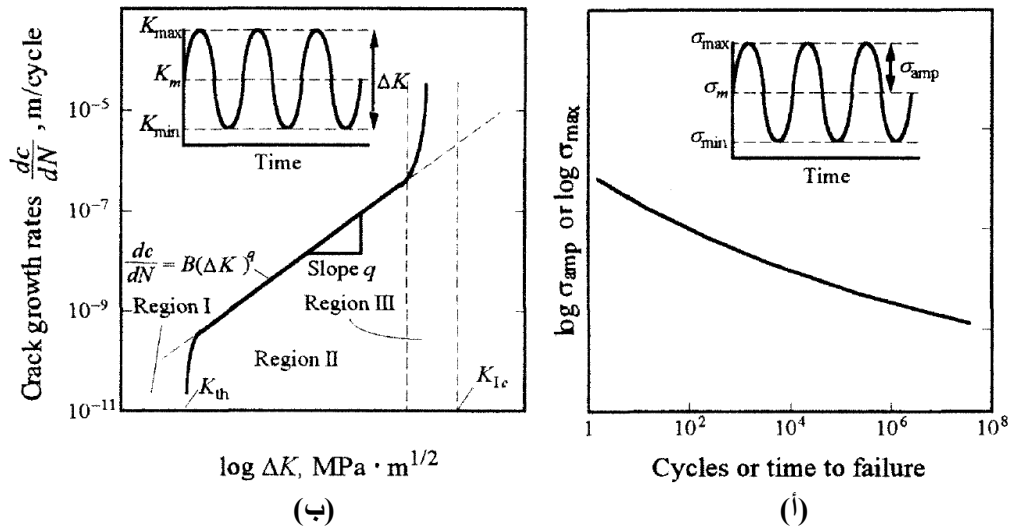
في حالة العينات ذات الشقوق الطويلة، لا تكون الحالة مختلفة عن تلك التي نوقشت في الفصل

السابق، ماعدا أنه بدلا من قياس ν مقابل K ، يتم قياس معدل نمو الشق لكل دورة dc/dN كدالة في

ΔK_I ، المعرفة على الصورة،

$$\Delta K_I = \xi (\sigma_{\max} - \sigma_{\min}) \sqrt{\pi c} \quad 17-19$$

حيث أن ξ هو عامل هندسي في حدود الوحدة.



الشكل 17-18 (أ) منحنى سعة الإجهاد مقابل الدورات الانهيار (منحنى S/N). يبين الشكل المرفق تعريف سعة

الإجهاد σ_{amp} . (ب) منحنيات $\log(dc/dN)$ مقابل $\log \Delta K_I$. إن ميل المنحنى في المنطقة II هو q ،

و ΔK_I معرفة في الشكل المرفق.

في الشكل 17-18 تم تمثيل مخطط لسلوك نمو شق مثالي للسيراميك، على صورة

$\log(dc/dN)$ مقابل $\log \Delta K_I$. إن المنحنى الناتج ملتوي ويمكن تقسيمه إلى ثلاث مناطق، يرمز إليها

بـ I، II، و III. تحت K_{th} ، أي، المنطقة I، سوف لا تنمو الشقوق مع التحميل الدوري. لكن فقط قبل

الانهيار السريع، يعجل نمو الشق مرة أخرى (المنطقة III).

في الوسط، أو المنطقة II، توصف معدلات النمو بشكل جيد بالعلاقة،

$$\frac{dc}{dN} = B(\Delta K)^q \quad 17-20$$

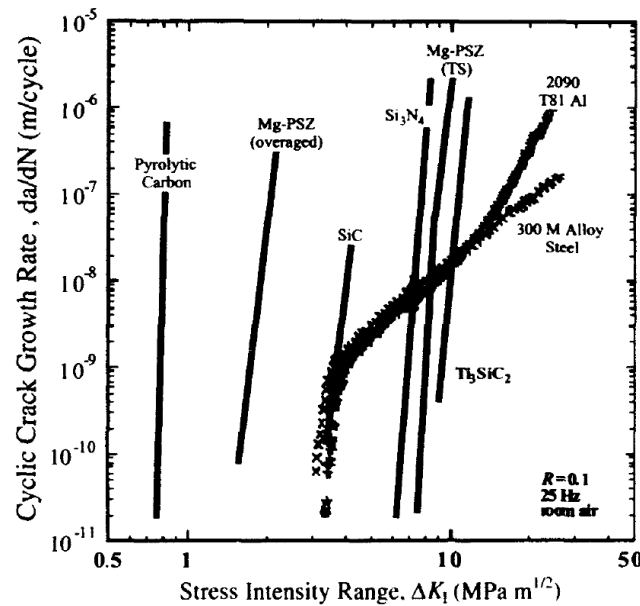
حيث B و q مقادير ثابتة تتعين بشكل تجريبي.

يبين الشكل 17-19 بيانات مثالية للشق-الطويل لعدد من أنواع السيراميك، حيث تكون منحنيات

$\log(\Delta K_I)$ مقابل $\log(dc/dN)$ خطية وحادة جداً، ومنطوية على قيم q عالية. تشير هذه الدراسات

أيضاً إلى أنه تحت تأثير التحميل الدوري، يمكن أن تكون عتبات نمو الشق منخفضة وتساوى 50 بالمائة

من صلابة الكسر المقاسة تحت الأحمال المتزايدة باطراد.



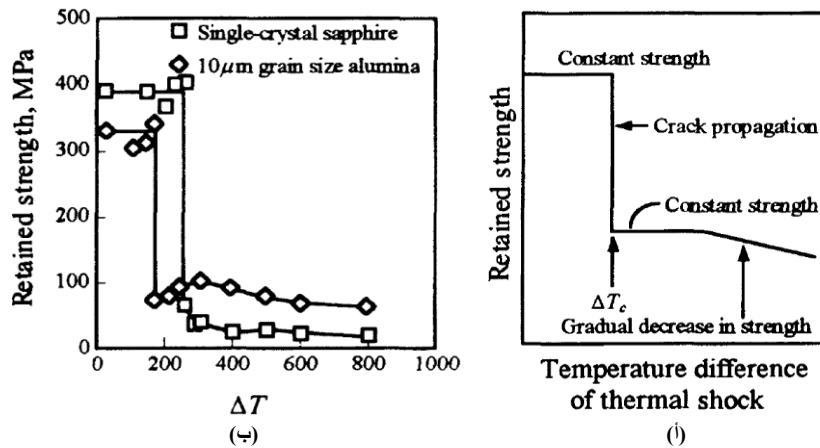
الشكل 17-19 بيانات انتشار شق-طويل لإرهاق دوري لعدد من أنواع السيراميك للمقارنة مع نظيرتها

لبعض المعادن النموذجية. TZPs هي زركونيا متعددة-التبلور رباعية.

20-17 قياس مقاومة الصدمة الحرارية MEASURING THERMAL SHOCK RESISTANCE

في العادة يتم تقييم مقاومة الصدمة الحرارية بتسخين العينات إلى درجات حرارة مختلفة T_{max} . ثم

يتم تبريد العينات بسرعة بإطفائها من T_{max} إلى درجة حرارة الوسط، والتي في الغالب تكون درجة الحرارة وسط مائي. حينئذ يتم قياس القوى المحتفظة بعد-الإطفاء ورسمها مقابل قسوة الإطفاء (مقدار التبريد) ، أو $\Delta T = T_{max} - T_{ambi}$. يبين الشكل 17-20 (أ) نتائج، حيث السمة الملحوظة هي حدوث تناقص مفاجئ في القوة المحتفظة حول فرق درجة حرارة حرجة، والتي دونها تحتفظ العينة بالقوة الأصلية. مع زيادة درجة حرارة الإطفاء بشكل أكبر، فإن القوة تتناقص لكن بشكل أكثر تدرجاً. يبين الشكل 17-20 (ب) بيانات فعلية للألومينا الأحادية والمتعددة-التبلور.



الشكل 17-20 مخطط لسلوك القوة كدالة في قسوة الإطفاء ΔT ، (ب) بيانات فعلية للألومينا الأحادية والمتعددة-التبلور. (تم حذف قضيب الخطأ من أجل الوضوح).

21-17 قياس التوصيلية الحرارية MEASURING THERMAL CONDUCTIVITY

يتم استخدام العديد من التقنيات في قياس التوصيلية الحرارية، k_{th} . الطريقة التي كسبت الشعبية مؤخراً هي تقنية توهج الليزر. من حيث المبدأ، تحاول التقنية قياس زمن نمو درجة الحرارة على إحدى جوانب العينة عند تسخين الجانب الآخر بسرعة كبيرة بواسطة نبضة ليزر. مع مرورها خلال الصلب، تتغير الإشارة بطريقتين: سوف يكون هناك فاصل (تأخير) زمني بين وقت النبضة على الصلب والحد الأعلى للاستجابة. يتناسب هذا الفاصل الزمني تناسب طردي مع الانتشارية الحرارية، D_{th} ، للمادة.

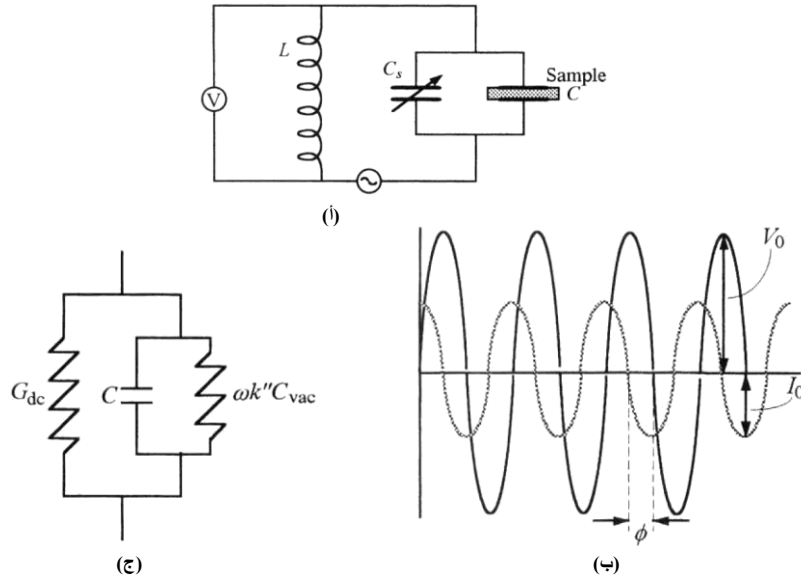
التأثير الثاني سيكون تخفيضاً في قمة (نتوء) درجة الحرارة، والتي ترتبط بشكل مباشر مع السعة الحرارية، c_p ، للصلب. ترتبط السعة الحرارية، الانتشارية الحرارية، والتوصيلية الحرارية والكثافة، ρ ، بالعلاقة:

$$k_{th} = \rho c_p D_{th}$$

لذلك فإنه يمكن حساب k_{th} بمعلومية كثافة الصلب وقياس D_{th} و c_p .

17-22 قياس خصائص العزل-الكهربي MEASURING DIELECTRIC PROPERTIES

هناك العديد من التقنيات المستعملة لقياس خصائص العزل-الكهربي في المواد الصلبة. إحدى التقنيات الأكثر شعبية، والمعروفة بمطيافية المعاوقة المترددة (ac)، موصوفة لاحقاً. التقنية الأخرى تقارن استجابة العازل-الكهربي مع معاوقة مكثف متغير معايير. في هذه الطريقة، يتم مقارنة سعة مكثف ألواح-متوزاية في الفراغ مع مكثف أخرى يحتوى على المادة التي يقاس لها خصائص العزل الكهربي موضوعة بين الألواح. ثم ببساطة يتم حساب ثابت العزل الكهربي $k' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$. يبين الشكل 17-21 الدائرة المثالية لإجراء مثل هذه تجربة. بتغيير سعة المكثف المعايير للمحافظة على تردد الرنين $\omega_0 = \{L(C_s + C)\}^{-1/2}$ مقدار ثابت عندما يكون بين الألواح فراغ، وعندما يتم إدخال المادة في المكثف، يمكن تعيين كل من C_{vac} و C_{solid} وبالتالي يمكن تعيين k' .



الشكل 21-17 (أ) جهاز لقياس ثابت العازل-الكهربى لمادة؛ L هو الحث الذاتى للملف، (ب) الاستجابة الفعلية لعازل-كهربى غير-مثالى لجهد مطبق بحيث لا تكون الزاوية بين التيار والجهد $\pi/2$ ولكن $\pi/2 - \phi$ ، (ج) دائرة مكافئة تستعمل لنمذجة استجابة العازل-الكهربى للصلب. هنا G_{dc} تمثل الاستجابة المستمرة للمادة، بينما $\omega k'' C_{vac}$ هى توصيل الشحنات المقيدة، الذي يتلاشى مع ذهاب ω إلى صفر.

23-17 قياس المعاوقة المتردد

هنا يتم تطبيق جهد جيبى على العينة، ويتم قياس إزاحة الطور للتيار الناتج باستخدام

الإلكترونيات المتطورة. من نسبة مقدار التيار الناتج I_0 إلى الجهد المطبق V_0 ، ومقدار فرق الطور ϕ بين الاثنين (كما الجميع معرف فى الشكل 21-17) يمكن الحصول على k' و k'' . يمكن بيان أنه

إذا افترضنا الدائرة المكافئة المبينة فى الشكل 21-17 ج، فإن k' و k'' تعطى بالعلاقات

$$k' = \frac{I_0 d}{V_0 A \omega \epsilon_0} \sin\left\{\frac{\pi}{2} - \phi(\omega)\right\} \quad \& \quad k'' = \frac{\sigma_{ac} - \sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0}$$

حيث d و A هى سمك ومساحة مقطع العينة، على الترتيب. من المهم التذكير بأن كل من I_0 و ϕ تعتمد على تردد المجال المطبق ω . من المهم هنا النظر إلى الحدود؛ فى الحالات المستمرة سوف يتعين التيار الذى يمر خلال المكثف بتوصيلته المستمرة. مع زيادة التردد، فإن المزيد والمزيد من الشحنات المقيدة

سوف تبدأ في التذبذب خارج الطور مع الجهد المطبق وسوف تساهم في σ_{ac} .

في التجربة المثالية، يتم تغيير تردد الجهد المطبق على مدى بين بضعة هيرتزات و 100 ميگاهرتز. يكون القياس في مدى تردد بين 10^9 و 10^{12} هيرتز أكثر تعقيدا وخارج مجال هذا الكتاب. مع ذلك، عند ترددات الأشعة تحت الحمراء وفوق-البنفسجية، مرة أخرى، يمكن قياس ثابت العزل والفقد من قياسات انعكاسية العينات ومعامل الانكسار.

17-24 قياس الخصائص المغناطيسية MEASURING MAGNETIC PROPERTIES

لقياس الخصائص المغناطيسية للمادة أعتبر تجهيز التجربة المبين في الشكل 17-22، والذي يتركب من أربعة عناصر:

- العينة المطلوب قياس الخصائص المغناطيسية لها.
- ميزان حساس يتم تعليق العينة به.
- مغناطيس قضيب دائم يشير قطبه الشمالي إلى أعلى.
- ملف حلزوني بـ n من اللفات لكل متر، والذي يمر خلاله تيار i لتوليد شدة مجال مغناطيسي تكون في نفس اتجاه المغناطيس الدائم (أي بقطب شمالي يشير إلى أعلى).

لقياس الخصائص المغناطيسية يتم تعليق اسطوانة صغيرة من المعدن في الميزان الحساس في مركز الملف الحلزوني (الشكل 17-22). وطبقا لقانون أمبير، سوف يولد مرور التيار i خلال الملف مجال مغناطيسي منتظم محوري شدته H وتعطى بالعلاقة،

$$H = ni$$

17-21

بدوره سوف يحدث هذا المجال الممغنط العزوم المغناطيسية (سيتم مناقشة معناها لاحقاً) الموجودة في المادة لترتيب أنفسها أما مع أو ضد اتجاه المجال المطبق. يمكن بيان أن القوة المغناطيسية المؤثرة مادة مع تمغنط M وحجم V تعطى بالعلاقة²⁶⁷،

$$F_z = \mu_{ion} \frac{dB}{dz} = V M \frac{dB}{dz} \quad 17-22$$

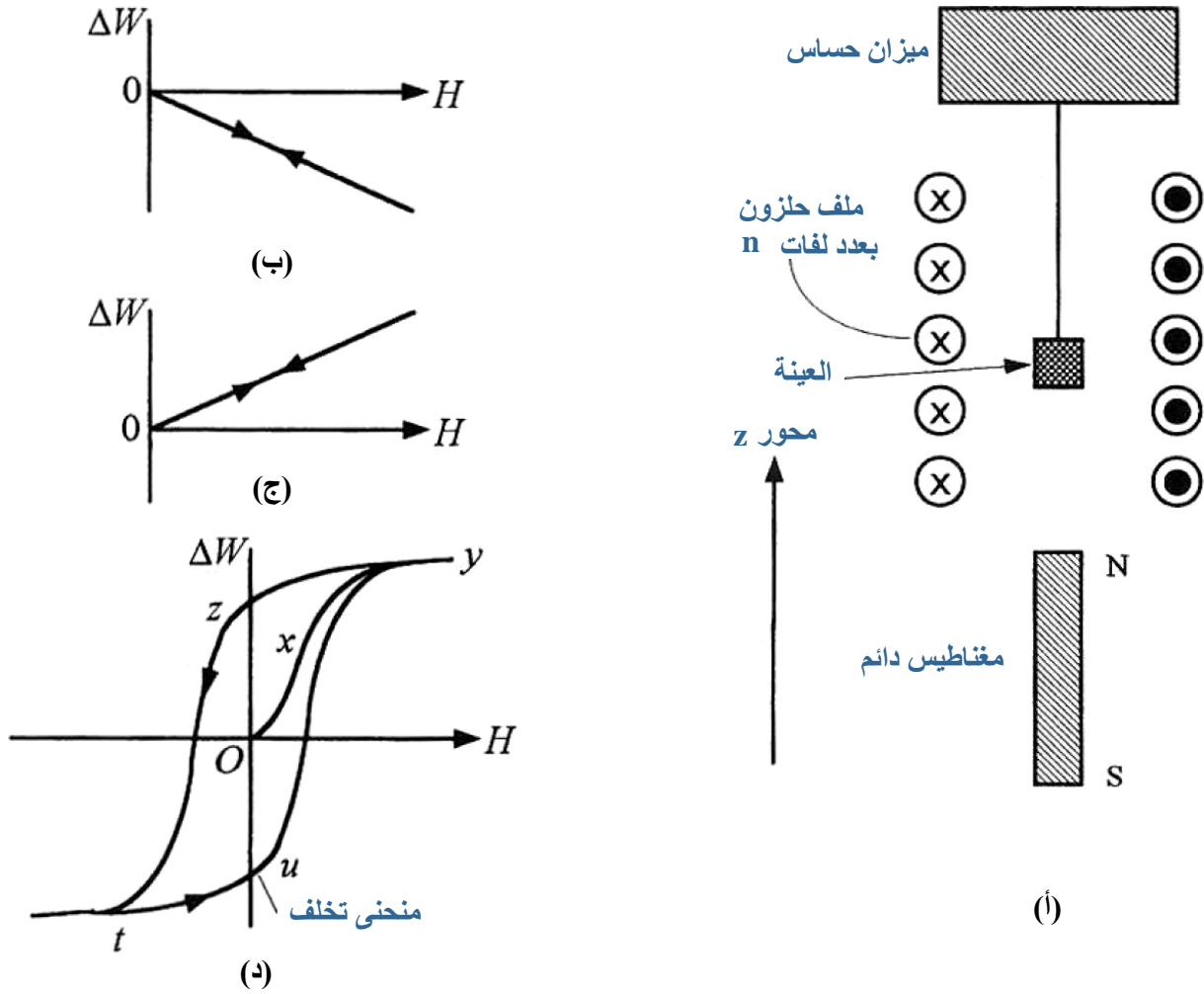
حيث dB/dz هو منحدر (تدرج) المجال المغناطيسي على امتداد محور z نتيجة المغناطيس الدائم. يمكن بيان أن

$$F_z = V \chi_{mag} H \frac{dB}{dz} \quad 17-23$$

بأسلوب آخر، تتناسب القوة المؤثرة على العينة تناسباً طردياً مع كل من تقبلية العينة والمجال المطبق. بما أنه في هذه الحالة يكون dB/dz سالباً، إذا كانت العينة تتجذب إلى المغناطيس الدائم، فإن هذا يدل على أن χ_{mag} تكون موجبة والعكس بالعكس.

هناك أربع نتائج محتملة لمثل هذه التجربة:

- 1- إن يكون انجذاب العينة للمغناطيس الدائم ضعيفاً جداً، مع ظهور تلاشي لوزن العينة (الشكل 17-22ب)، الأمر الذي يدل ضمناً على أن χ_{mag} تكون سالبة. إن تزايد H مع زيادة التيار في الملف الحلزوني سوف يزيد قوة التناثر بشكل خطي. تسمى مثل هذه المادة بمادة دايامغناطيسية، وأكثر أنواع السيراميك تنتمي إلى هذا الصنف.



الشكل 17-22 (أ) رسم تخطيطي للترتيب تجربة يمكن بواسطتها قياس الخصائص المغناطيسية للمادة. يولد الملف الحلزوني مجال مغناطيسي منتظم، ولذلك لوحده سوف لا يولد قوة على العينة. إنه فقط عدم-توحد المجال المغناطيسي الدائم (أي $dB/dz \neq 0$) هو الذي سيولد القوة، (ب) استجابة مثالية لمادة دايامغناطيسية. (ج) استجابة مثالية لمادة بارامغناطيسية. (د) استجابة مثالية لمادة حديدي-مغناطيسية. لاحظ أنه مع إزالة المجال تبقى مغناطيسية دائمة.

2- أن تكون العينة منجذبة بشكل ضعيف إلى المغناطيس الدائم، مع وجود قوة جذببة تتناسب مع H ،

وفي هذه الحالة سوف تكتسب العينة وزن اضافي (الشكل 17-22ج)، مما يدل على أن χ_{mag}

تكون موجبة. تعرف مثل هذه المواد الصلبة بالمواد البارامغناطيسية. إن تكرار التجربة عند درجات

حرارة مختلفة يبين أن قوة الجذب، أو χ_{mag} ، تناقص مع زيادة T . عند إزالة شدة المجال، تعود

العينة إلى وزنها الأصلي؛ بمعنى أن كل التغيرات التي حدثت في وجود المجال تكون قابلة للانعكاس جداً. نفس الشيء يكون حقيقياً للمواد الدايمغناطيسية.

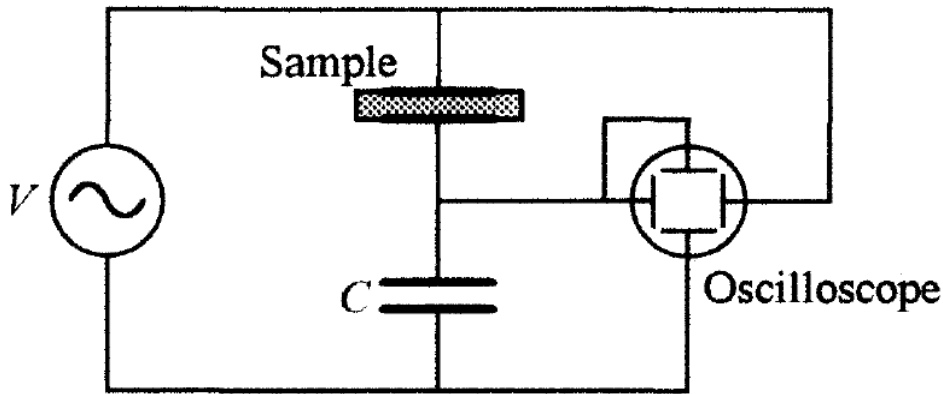
3- إن العينة تنجذب بقوة إلى المغناطيس الدائم (الشكل 17-22). لكن سوف يعتمد شكل المنحنى الذي يتم الحصول عليه على تاريخ العينة. عند البدء بعينة خام، بمعنى عينة لم تعرض لمجال من قبل، فإن الزيادة في الوزن سوف تتبع الخط Oxy ، كما يبين الشكل 17-22. عند القيم المنخفضة للمجال H ، فإن انجذاب العينة يكون ضعيفاً في البداية، لكن مع زيادة H بشكل أكبر، فإن معدل زيادة الوزن سيكون سريعاً جداً. عند مجالات التمجنت العالية، تظهر القوة متشعبة وسيكون للزيادات الإضافية في H تأثير أقل ما يمكن (الشكل 17-22). تعرف الهضبة في الشكل بتمجنت التشبع. علاوة على ذلك، مع تقليل H ، فإن استجابة العينة غير قابلة للانعكاس في أنها تتبع الخط yz . عندما يصبح $H = 0$ ، فإن العينة سوف تظهر اكتساب وزن بشكل دائم! بأسلوب أخرى، تكون مغناطيس دائم بتمجنت متبقى. أثناء الدورات الإضافية، سوف تتبع استجابة العينة المسار $yztu$. إن ما يسمى بحلقات التخلفية تمثل فقودات طاقة وتكون مثالية لكل المواد الحديدي-مغناطيسية. لاحقاً تم وصف سبب سلوكها بشكل أكثر تفصيلاً. يسمى هذا السلوك بالحديدو والحديدومغناطيسية. إن تكرار نفس التجربة عند درجات حرارة متزايدة سوف يؤدي في الأساس إلى نفس السلوك ماعدا أن الاستجابة المغناطيسية للمادة سوف تضعف وسوف تقل قيمة M_r أيضاً. عند درجة حرارة حرجة T_c ، سوف تفقد المادة خاصية الحديدو-مغناطيسية بالكامل وسوف تتصرف المادة كبارامغناطيسية بدلاً من ذلك.

4- تتصرف المادة كمادة ضد حديدومغناطيسية مثل المادة البارامغناطيسية، بمعنى آخر، ستكون منجذبة

بشكل ضعيف. لكن، للتفريق بين الاثنين، يجب إجراء التجربة كدالة في درجة الحرارة: إن تقبلية المادة ضد-الحديدو-مغناطيسية سوف تمر بقيمة عظمى مع انخفاض درجة الحرارة ؛ على خلاف المادة البارامغناطيسية التي سوف تزداد بشكل مستمر مع تناقص درجة الحرارة.

17-25 قياس التخلفية المغناطيسية

إن توقيع المادة الحديدوكهربية هو حلقة التخلفية له. يمكن قياس هذه الحلقة بتشكيلة من الطرق، منها الطريقة التي تستعمل الدائرة الكهربية المبينة بشكل تخطيطي في الشكل 17-23. يتم تطبيق جهد الدائرة عبر البلورة الحديدوكهربية على الألواح الأفقية لرأس الذبذبات (الأسلوسكوب). يتم ربط الألواح الرأسية بمكثف خطي علي التوالي مع البلورة الحديدوكهربية. بما أن الجهد المتولد عبر المكثف الخطي يتناسب مع استقطاب المادة الحديدوكهربية، فإن رأس الذبذبات سيعرض حلقة التخلفية.



الشكل 17-23 الدائرة المستخدمة في قياس تخلفية المادة الحديدوكهربية.

17-27 لقياس كل من:

- الرنين البارامغناطيسي الإلكتروني The Electron Paramagnetic Resonance
- الرنين النووي المغناطيسي The Nuclear Magnetic Resonance
- الرنين الحديدومغناطيسي Ferromagnetic Resonance

ارجع الى الباب 12 .

17-28 قياس تأثير هول

ارجع الى الباب 8.