

مذكرة مقرر 371 فيز

فيزياء الحالة الصلبة

المذكرة مبنية على كتاب مقدمة في فيزياء الجوامد (كتيل)

وتتبع نفس الترتيب قدر المستطاع

المذكرة ليست للبيع، ولا يسمح بإعادة إنتاجها بأي صورة من الصور

أ.د. ناصر بن صالح الزايد

قسم الفيزياء والفلك

كلية العلوم

جامعة الملك سعود

©2019

الباب الصفري

عرض عام لفيزياء الجوامد

في هذا المجال يهتم الدارسون بخواص المواد والإجابة على تساؤلات عن أسباب اختلاف تلك الخواص حيث منها ما هو لين ومنها ما هو صلب وهكذا.

0.1 نظرية الجوامد:

تتم دراسة الجوامد من خلال نفس القوانين التي تستخدم لدراسة الذرات والجزيئات، أي مجموعة القوانين التالية:

- قوانين ماكسويل
- قوانين معادلات شرودنجر
- قوانين الديناميكا الحرارية
- قوانين الفيزياء الإحصائية

في داخل الجامد توجد أعداد من الحالات States، ليست جميعها مملوءة. سوف ندرس فقط حالات الاتزان Equilibrium. بالرغم من أن الإلكترونات في حالة حركية دائمة داخل المادة، إلا أن الاحتمال المبني على خلفيات حركية وحرارية والذي يسمح لنا بتوقع وجود الإلكترون في حالة ما، يمكن حسابة بدقة. الاحتمالات تعطي عدد الألكترونات التي يمكن أن تشغل حالة معينة من حالات المادة تحت ظروف معينة. فتعطي مثلا احتمال أن تكون الحالة المعنية مشغولة بالإلكترون أو أكثر واحتمال أن تكون فارغة. أو بمعنى آخر ما هو احتمال وجود الألكترون في حالة ما؟

تركيب الجوامد:

بالرغم من أن الذرات ليست ثابتة في داخل المادة الجامدة، غير أن مواقع اتزانها ثابتة وهذا ما يميز الجامد من السائل والغاز. ففي السائل والغاز تتحرك الذرات بحرية أكثر وتغير من مواقعها بسهولة.

إن عملية توزيع مواقع الذرات تحدد نوع التركيب:

1. **بلوري:** تكون فيه المواقع مصفوفة بصورة دورية ومنتظمة Crystalline
2. **غير بلوري:** المواقع فيه غير منتظمة من حيث التوزيع Amorphous
3. **متعدد التبلور:** تتكون فيه المادة من عدة بلورات مخلوطة بشكل عشوائي Polycrystalline

في هذا المقرر، سوف يكون جل تركيزنا على النوع الأول بسبب سهولة دراسة وسهولة وصفه، حيث يمكن دراسة جزء من المادة وتعميم ذلك على بقية البلورة.

الألكترونات:

حسب قانون باولي للاستثناء Pauli Exclusion Principle فيسمح فقط للإلكترون واحد أن يشغل الحالة المعينة، غير أنه يصح وجود إلكترونين يحملان نفس دالة شرودنجر من الناحية الميكانيكية (نفس الحالة) ولكن لهما لف مغزلي spin مختلف، أحدهما إلى أعلى \uparrow والآخر إلى الأسفل \downarrow . ويهمننا أن نتعرف متى يكون النظام (نظام الألكترونات) في حالته الأدنى، فلو كان لدينا نظام مكون من عدد N من الألكترونات بحيث تشغل العدد N من حالات النظام ذات الطاقة الاقل ما يمكن، بحيث تكون بقية الحالات الأعلى كلها فارغة وتكون في نفس الوقت كل حالة يشغلها إلكترون واحد فقط، فإن هذا النظام هو في اقل حالاته للطاقة.

ويتوجب علينا كذلك أن ندرك أنه ليست جميع الإلكترونات تحمل نفس الأهمية للمادة. فالألكترونات الداخلية (القريبة من النواة) لا تكون فعالة عادة ولا مفيدة في عقد الروابط مع الذرات الأخرى ولا تتأثر بالقوى الخارجية. أما الألكترونات التي توجد في المدارات الخارجية فهي شديدة التأثير بالقوى الخارجية والذرات المجاورة لها. ولهذا فيمكننا القول: إن خواص المادة تحددها الألكترونات الخارجية فقط.

الألكترونات الخارجية في المادة هي المسؤولة عن قوى التجاذب والتنافر بين الذرات، وهي كذلك التي تؤدي إلى القوى الكامنة وراء الحركات التذبذبية للذرات.

اهتزازات الذرات: Atomic Vibrations

جميع الذرات في المادة المدروسة تهتز حول مراكز سكونها وبنفس التردد. هذا النوع من التذبذب (التردد) أو الاهتزاز الجماعي عند نفس التردد يسمى "الاهتزاز الطبيعي" Normal Modes مثال ذلك حركة الرجال في العرضة النجدية مع بعضهم في نفس

الاتجاه. بمعنى أن جميع ذرات المادة تتجه في مجموعات إلى الخلف ثم إلى الأمام أو إلى اليسار ثم اليمين أو العكس كل مجموعة مع بعضها، بحيث إن جميع الذرات في مجموعة معينة تتحرك في نفس الاتجاه وعند نفس التردد ذهاباً وعودة. عندما يتم دراسة مادة معينة فإن تلك الاهتزازات الجماعية تعطي طيفاً معيناً، وهو طيف مهم جداً ومجال بحث سواء على المستوى التجريبي أو النظري.

وبالمناسبة فإن طاقات الاهتزازات الطبيعية مكممة، ووحدة التكميم هي $\hbar\omega$ ويطلق على هذه الكمية: فونون phonon وتُقارن بوحدة التكميم (الكمية) الكهرومغناطيسية (الفوتون) وطاقته كذلك $\hbar\omega$.

العيوب والشروخ: Defects

كل ما يؤدي إلى اختلاف النسق العام للمادة (البلورة) فيسمى عيباً أو شراً. ومن ذلك:

1. ذرات غريبة Impurities
2. فراغات (ذرات مفقودة) Vacancies
3. ذرات في أماكن خاطئة Interstitials
4. ذرات تتبادل المواقع مع غيرها Interchange

علماً بأن العيوب، بغض النظر عن نوعها وطبيعتها، تؤثر على خواص المادة بشدة، سواء الكهربائية أو المغناطيسية أو الميكانيكية أو الحرارية أو الضوئية. وقد تضاف بعض العيوب عن قصد إلى المادة لتعديل صفاتها المذكورة. وتذكر أن مقاومة المادة للتيار الكهربائي عائدة إلى تصادم الإلكترونات مع الذرات وغيرها (مثل العيوب البلورية). ولذلك فالعيوب قد تزيد من تلك التصادمات وبالتالي ترفع من قيمة المقاومة الكهربائية.

0.2 خلفية ذرية Atomic Background

أولاً: عناصر الغازات الخاملة:

تقع جميع تلك العناصر في العمود الأخير من الجدول الدوري، وهي - كما في اسمها - خاملة أي لا تتفاعل مع العناصر الأخرى لأن مداراتها الخارجية مملوءة بالإلكترونات.

Periodic Table of the Elements

1 IA 1A		2 IIA 2A												13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A			
1 H Hydrogen 1.008		3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012														5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305			3 III B 3B	4 IV B 4B	5 V B 5B	6 VI B 6B	7 VII B 7B	8 VIII 8	9 VIII 9	10 VIII 10	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948			
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.798					
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29					
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 209	86 Rn Radon 222.018					
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium 261	105 Db Dubnium 262	106 Sg Seaborgium 266	107 Bh Bohrium 264	108 Hs Hassium 269	109 Mt Meitnerium 278	110 Ds Darmstadtium 285	111 Rg Roentgenium 288	112 Cn Copernicium 285	113 Nh Nihonium 284	114 Fl Flerovium 289	115 Mc Moscovium 288	116 Lv Livermorium 293	117 Ts Tennessine 294	118 Og Oganesson 294					
		57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967						
		89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium 254	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium 262						

شكل 1 الجدول الدوري للعناصر https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diatomic_molecules_periodic_table.svg

انظر أيضا: <https://www.ptable.com>

ثانيا: العمودان IA & IIA

عادة يمكن كتابة التوزيع الإلكتروني لأي عنصر في الجدول الدوري بكتابة عنصر من العناصر الخاملة (آخر عمود في الجدول الدوري) مضافا إليه بعض الإلكترونات في المدارات الخارجية.

بالنسبة للعمود IA (العمود الأول) عدا ذرة الهيدروجين H : يستخدم توزيع أحد الغازات الخاملة + 1 إلكترون بالصورة ns^1

بالنسبة للعمود IIA (العمود الثاني): يستخدم توزيع أحد الغازات الخاملة + 2 إلكترون بالصورة: ns^2 .

لاحظ أنه في كلا العمودين IA و IIA تقع الإلكترونات الخارجية في الحالة الفرعية S . إلكترونات الحالة S ضعيفة الارتباط بالذرات، ودوالها الموجية تمتد بعيدا عن الذرات. مثال ذلك: الصوديوم Na^{11} لديه 11 إلكترونات ويملك التوزيع الإلكتروني: $(Ne)3s^1$ حيث

إن لدى النيون Ne، 10 إلكترونات، و 1 إلكترون خارجي في ذرة الصوديوم. إن طاقة الارتباط لهذا الألكترون وهو في مستوى 3s تبلغ -5.2 eV فقط (إشارة سالبة لأنها طاقة ارتباط) في حين أن ألكترون واحد في الحالة الفرعية 2p لنفس العنصر يرتبط بالنواة بطاقة تبلغ -36 eV وأكبر احتمال لوجوده هو 0.26Å من النواة. إذن الألكترونات الخارجية ضعيفة الارتباط وبعيدة عن النواة.

ثالثاً: الأعمدة VII → III :

هذه الأعمدة لديها الحالات الفرعية p مملوءة جزئياً بالألكترونات. ولدى تلك العناصر مميزات فيزيائية متباينة، منها الغازي كالأكسجين، ومنها الصلب كالبيزميث، ومنها ما هو سائل مثل البرومين.

رابعاً: عناصر المنطقة الوسطى في الجدول الدوري:

جميع هذه العناصر تسمى بالعناصر الانتقالية (أو المعادن الانتقالية) Transition Metals أحياناً يسمونها فلزات بدلا من معادن.

0.3 خواص الجوامد Properties of Solids

أولاً: الخواص الميكانيكية Mechanical Properties

كتل الجوامد (كثافتها) تقع عادة في المدى $25 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \rightarrow 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ أما كثافة الذرات فهي تقريبا: $n \sim 10^{28} \text{ atoms/m}^3$ ، في حين أن معدل المسافة بين الذرات يبلغ: $d \sim 1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$.

طاقة الربط بين الذرات تحدد طاقة الفصل وهي الطاقة اللازمة لفصل كل ذرة. وهذا الطاقة تتراوح بين 10 eV/atom ~ 0.02 eV/atom. القوى الخارجية تسبب تشويه المواد بقطعها، أو ضغطها، أو تعرضها لمجموعة من التشوهات. بشكل عام القوى الميكانيكية الضعيفة لا تدمر (تشوه) المواد بل يكون وضع ذراتها كوضع الزنبرك الذي ينضغط ثم يعود إلى وضعه السابق بعد رفع القوة المؤثرة.

ثانيا: الخواص الحرارية Thermal Properties

السعة الحرارية: هي كمية الطاقة الحرارية اللازم توفيرها لجرام واحد من المادة لرفع درجة حرارته درجة واحدة. وهناك أنواع من السعات الحرارية منها الحجمية (عند ثبات الحجم)، الضغطية (عند ثبات الضغط)، الألكترونية (أي الراجعة لأثر الألكترونات).

عندما ترتفع حرارة المادة تزداد شدة اهتزازات الذرات، أو بمعنى آخر تزداد طاقة الفونونات، ويزداد عدد الفونونات، وتزداد كذلك الطاقة الحركية للألكترونات الحرة.

من ناحية ثانية فإن التوصيلية الحرارية (وهي مقياس لانتقال الحرارة من موقع إلى آخر في المادة) يعبر عنها بالصورة العامة التالية:

$$(0-1)Q = -k \frac{dT}{dx}$$

حيث Q تعبر عن كمية الطاقة الحرارية المنتقلة، و k ترمز للتوصيلية الحرارية. تعتبر الفونونات والألكترونات هي الوسائط التي تساعد الطاقة الحرارية على الانتقال.

تعتمد جميع خصائص المادة تقريبا على درجة الحرارة، فمنها ما يتمدد بالحرارة ومنها ما يزيد ضغطه، كما أنها قد تفقد مغناطيسيتها (تمغنطها) بالحرارة، ويتأثر التيار الكهربائي بسبب تأثير حركية الألكترونات بشكل حاد بسبب تغير درجة الحرارة، وربما تفقد المقاومة بشكل كلي عند تبريد بعض المواد. الحديد عندما يكون ممغنطاً فإنه يفقد مغناطيسيته بالتسخين إلا إذا كان هناك مجال مغناطيسي مسلط على المادة أثناء عملية التسخين.

ثالثا: الخواص الألكترونية Electrical Properties

بالنسبة للمواد التي تتبع قانون أوم، فإن العلاقة التالية تصلح للتطبيق:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (0-2)$$

حيث E تعبر عن المجال الكهربائي المطبق، σ عبارة عن التوصيلية الكهربائية، وأما J فهو كثافة التيار. وحيث إن كثافة التيار تعتمد على سرعة الألكترونات، وهذه السرعة تعتمد على عدد التصادمات أثناء الانتقال، والتصادمات بدورها تعتمد على وجود الشوائب والعيوب، إضافة إلى تأثير درجة الحرارة. إذن الشوائب والعيوب بأنواعها تؤثر على كثافة التيار وتؤثر أيضا على التوصيلية الكهربائية.

يتم تقسيم المواد ألكترونيا إلى عدة أقسام واضحة:

المواد العازلة: وهي مواد غير موصلة للتيار الكهربائي حيث لا وجود لأية إلكترونات حرة. **أشباه الموصلات:** تزداد توصيلتها بارتفاع درجة الحرارة وتتناقص بانخفاض درجة الحرارة. **المعادن (الفلزات):** منها ما يزداد توصيلته بارتفاع درجة الحرارة ومنها العكس **المواد فائقة التوصيل:** توصيلتها عادية أو ربما تكون شبه موصلة في الدرجات الأعلى من درجة حرارة تحولها، وعندما تتحول إلى موصلات فائقة فإنها تفقد مقاومتها للتيار الكهربائي بشكل كامل. يرمز لدرجة حرارة التحول T_c . جميع خصائص المواد فائقة التوصيل يمكن تدميرها بالمجالات المغناطيسية القوية.

الاستقطاب \vec{P} هو أحد المميزات الكهربائية (المغناطيسية) المهمة للمواد ويعرف بأنه عدد عزوم الثنائيات الكهربائية/وحدة الحجم:

$$\vec{P} = \epsilon_0(k - 1)\vec{E} \quad (0-3)$$

حيث k ثابت العزل، واما ϵ_0 فتمثل السماحية للفراغ. كلما كان ثابت العزل أكبر كلما كان الاستقطاب أكبر (أشد)، وكلما زادت شدة الاستقطاب زادت شدة المجال الكهربائي المضاد للمجال الأصلي \vec{E} فيؤدي إلى زيادة سعة المكثف إذا كانت المادة المستقطبة بين لوحيه.

رابعاً: الخواص المغناطيسية Magnetic Properties

المجال المغناطيسي المسلط على بعض المواد يؤدي إلى عزوم ثنائيات مغناطيسية داخل المادة مما يؤثر على المجال المغناطيسي المطبق (الخارجي). نعرف عدد عزوم الثنائيات المغناطيسية/لكل وحدة حجم بالتمغنط M Magnetization. يصبح لدينا العلاقة التالية:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0}\vec{B} - \vec{M} \quad (0-4)$$

$$\rightarrow \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (0-5)$$

حيث الكمية \vec{B} تمثل magnetic induction أما μ_0 فتمثل السماحية permittivity. من ناحية أخرى ضمن الخواص المغناطيسية ما يسمى بالقابلية المغناطيسية χ_m والتي تعرف كما يلي:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \rightarrow \chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (0-6)$$

ومنها نحصل على الحالتين التاليتين:

$$\chi_m > 0 \rightarrow \text{paramagnetic}$$

$$\chi_m < 0 \rightarrow \text{diamagnetic}$$

خامسا: الخواص البصرية (الضوئية) Optical Properties

بعض المواد معتمدة وبعضها الآخر شفافا. ومنها ما هو معتم لبعض الموجات شفافا لغيرها وتستخدم للفلترية (الفرز). كما تدرس كميات مهمة للمواد مثل: معامل الانكسار reflection index و الاستقطاب polarization ومعامل الانعكاس reflection index، ومعاملات الامتصاص absorption coefficient، والوميض fluorescence، وكذلك دراسات على الحيود diffraction والتشتت dispersion والانتشار (التفرق) scattering، والانكسار المزدوج birefringence والحساسية للضوء photosensitivity

0.4 التجارب على الجوامد

من أهم التجارب على المواد الصلبة تلك التي تعمل على تحديد خواصها ويتم تسجيل تلك النتائج في جداول يستفيد منها المهندسون لتصميم الأجهزة. كما أن نتائج تلك التجارب أدت إلى نماذج رياضية كثيرة models وبحوث نظرية ضخمة لمحاولة تفسيرها ووضعها في نسق واحد قدر المستطاع. وبالمقابل فإن توقعها البحوث والنظريات الرياضية قادت إلى تجارب للتحقق من صحة بعض التوقعات.

من ضمن التجارب المستخدمة:

أولا: استخدام الإشعاعات المتنوعة لدراسة تركيب المواد ومنها أشعة اكس x-ray diffraction، وأشعة مكونة من الألكترونات، وأخرى مكونة من النيوترونات.

بشكل عام، أشعة أكس والألكترونات تتفاعل مع الألكترونات وتستخدم لدراسة السطوح. أم الأشعة النيوترونية فتتفاعل مع الأنوية وتستخدم لدراسة أعماق المادة.

ثانيا: تستخدم تجارب أثر هول Hall Effect لدراسة كثافة النواقل في داخل المادة.

ثالثاً: الأطياف البصرية تستخدم لدراسة طاقة الألكترونات (وشرائح الطاقة) وطبيعة الاهتزازات الذرية.

رابعاً: الرنين المغناطيسي magnetic resonance من أشهر التجارب لدراسة التفاعل بين الألكترونات والأيونات تحت تأثير المجال المغناطيسي.

الباب الاول

البنية البلورية

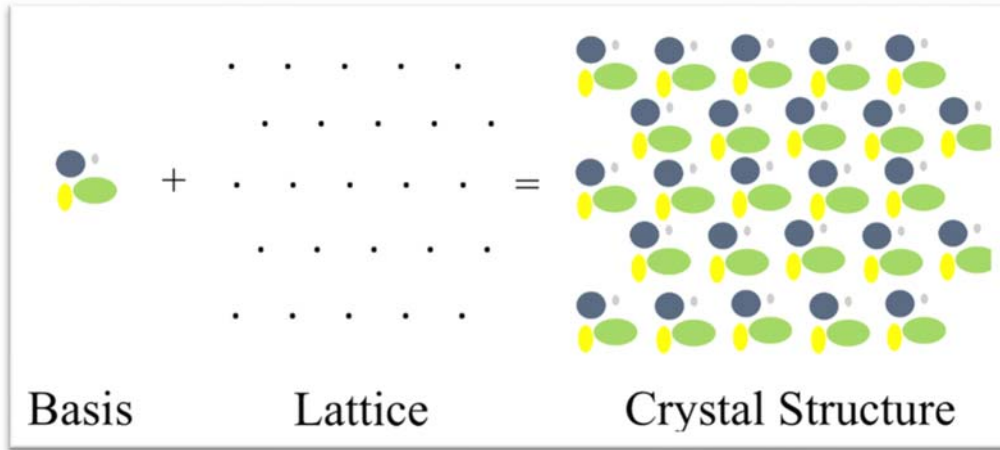
Crystal Structure

1.1 مقدمة عن التركيب البلوري:

البلورات المثالية (النقية) تتكون من وحدات مرتبة بشكل دوري منتظم. كل وحدة تتكون من ذرة واحدة أو أكثر تكون مرتبطة مع بعضها. هذا العدد من الذرات يسمى (القاعدة basis). تستقر كل قاعدة عند نقطة افتراضية، بحيث تظهر النقاط منتظمة ومرتبطة بنفس طريقة توزيع الذرات نفسها (أو القواعد). وضع القواعد في مواقعها في النقاط يعطي ما يسمى بالتركيب البلوري. وتسمى النقاط الموزعة في الفراغ: الشبكة lattice.

إذن التركيب البلوري = شبكة + قاعدة

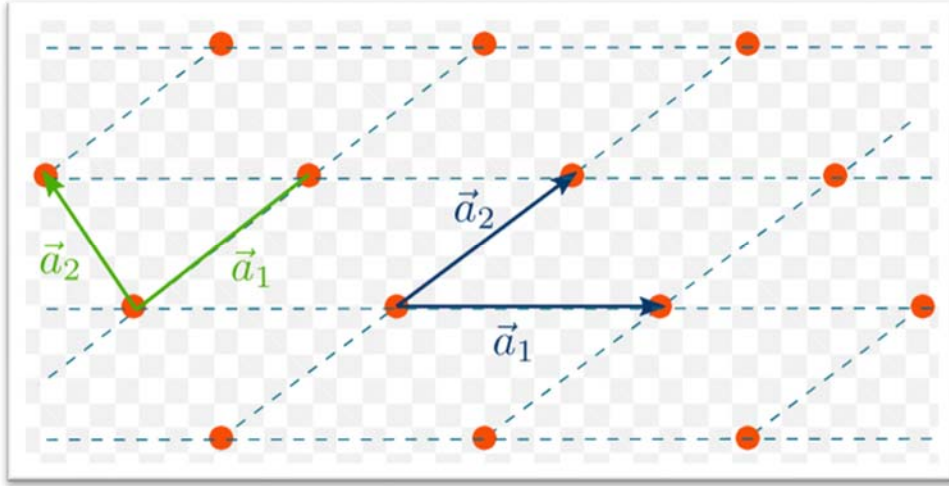
Crystal = lattice + basis



شكل 1.1: القاعدة + الشبكة تعطي تركيبا بلوريا

وحتى يمكننا وصف التركيب البلوري بشكل جيد، سوف نركز جل اهتمامنا في الوقت الحاضر على الشبكة نفسها (تعرف بأنها توزيع منتظم لنقاط افتراضية في الفراغ

الثلاثي، بحيث أن إحلال قواعد مكانها يشكل التركيب البلوري). وسوف نستخدم ثلاثة متجهات (في فراغ ثلاثي الأبعاد 3D) لوصف المواقع في هذه الشبكة. نرمز للمتجهات الثلاثة: \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 ، ويطلق على هذه المتجهات الثلاثة: المتجهات الانتقالية translation vectors وسوف نعرف لماذا تسمى انتقالية. وهذه المتجهات بدون اتجاه (مقادير فقط) تسمى بالثوابت البلورية



شكل 1.2: المتجهات الانتقالية في بعدين

لاحظ أن أي متجه يمكن أن يوصل بين أي نقطتين ولكن مع المحافظة بعد ذلك على نفس الاتجاهات. ماذا يحصل لو ضربت المتجهين \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 أو بالأحرى المتجهات الثلاثة بأرقام ثابتة؟ سوف تنتقل أطرافها إلى مواقع أخرى. إذن سوف تظهر لنا المنطقة من الشبكة وكأنها نفس المنطقة مضافا إليها متجه ثابت هو \mathbf{r} بمعنى أن:

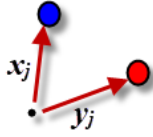
$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

حيث: $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ يسمى بالمتجه الانتقالي للشبكة.

حيث الكميات u_1 , u_2 , u_3 تمثل أرقاما صحيحة. المعادلة (1.1) هي في الحقيقة تصف الشبكة بصورة كاملة، حيث إن تغيير هذه الأرقام الصحيحة يسمح بتخيل أي عدد من النقاط الموزعة في الفراغ الثلاثي.

إذا كانت المتجهات الثلاثة: \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 ، أقصر ما يمكن فإنها تسمى بالمتجهات الانتقالية الابتدائية **primitive translation vectors** والشكل المتكون منها يسمى بالشبكة الابتدائية **primitive lattice**. لاحظ أن هذه المتجهات لا يلزم أن تكون متعامدة. الحجم المكون من ضرب هذه المتجهات $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ يشكل أصغر حجم يمكن تخيله ولذلك فعندما

تكون هذه المتجهات ابتدائية، فإن الجم (المساحة في حالة بعدين) الناتج يسمى (خلية الوحدة الابتدائية **primitive unit cell**). عندما تكون المتجهات a_1, a_2, a_3 اقصر ما يمكن فإنها تسمى أيضا: محاور البلورة **crystal axes**. وقد سميت بهذا الاسم لأنها توجد على حواف البلورة الابتدائية (مثلا حواف المكعب).



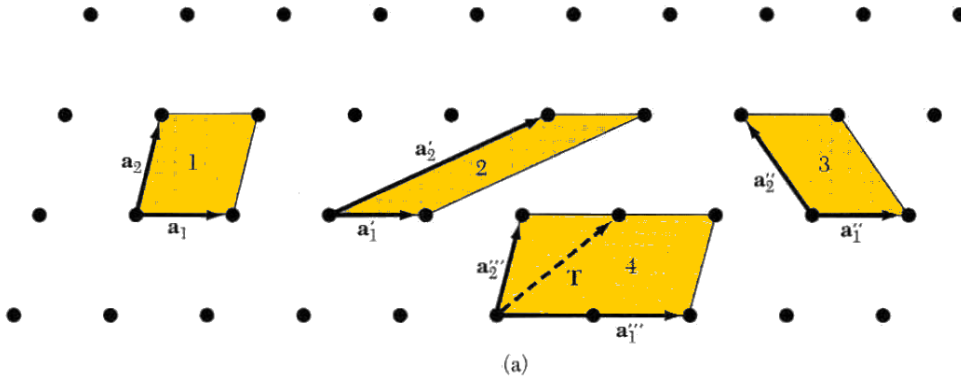
القاعدة والتركيب البلوري:

نحتاج إلى متجه آخر نحدد فيه مواقع ذرات القاعدة بالنسبة لنقطة الشبكة، كما في الشكل بحيث أن موقع الذرة رقم z في القاعدة يوصف بالمتجه:

$$r_j = x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3 \quad (1.2)$$

لو تم اختيار نقطة شبكية موجودة في نقطة الاصل فإن:

$$0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$$



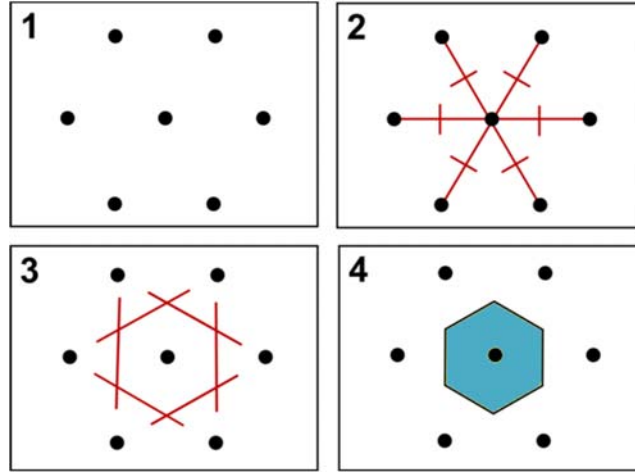
شكل 1.3: المتجهات a_1, a_2 هي متجهات انتقالية ابتدائية، والمساحات المرقمة 1، 2، و3 هي مساحات متساوية، ولذلك فلدينا خيار أن نأخذ أيا منها كخلية ابتدائية. أما المتجهات a_1'' و a_2'' فليست متجهات انتقالية ابتدائية، ولذلك المساحة 4 لا تمثل خلية وحدة ابتدائية في بعدين. في الحقيقة أن مساحة 4 تساوي ضعف مساحة 1 أو 2 أو 3.

خلية الوحدة الابتدائية **primitive unit cell**:

إن حجم متوازي السطوح parallelepiped المشكل من المتجهات الانتقالية الثلاثة a_1, a_2, a_3 ، يسمى بخلية الوحدة الابتدائية primitive unit cell (إذا كان في بعدين فهو مساحة ابتدائية). لو تم تكرار خلية الوحدة الابتدائية فسوف نحصل على كامل التركيب البلوري. سميت بخلية الوحدة الابتدائية بسبب كونها تملك أقل حجم يمكن تشكيله من هذه المتجهات الثلاثة (أقل مساحة من متجهين). عدد الذرات في خلية الوحدة الابتدائية هو نفسه في جميع التركيب البلوري، ولكن هناك دائما نقطة شبكية واحدة فقط مرتبطة بكل خلية وحدة ابتدائية.

أحد طرق رسم خلية الوحدة الابتدائية: طريقة فاينغر وشيتز:

- 1- حدد نقطة شبكية معينة من ضمن أي من النقاط المتاحة
- 2- ارسم خطوطا من هذه النقطة تصل إلى جميع النقاط المجاورة
- 3- حدد منصفات هذه الخطوط
- 4- ارسم خطوطا عمودية على تلك الخطوط من منتصفاتها
- 5- سوف تتقاطع جميع الخطوط الأصلية والنااتجة.
- 6- الفراغ الناتج هو أصغر مساحة ممكنة وهو يمثل خلية الوحدة الابتدائية
- 7- في فقرة 4، لو كنت في فراغ ثلاثي ارسم سطوحا عمودية بدل الخطوط وتحصل على أصغر فراغ ثلاثي ممكن يمثل خلية الوحدة الابتدائية.



شكل 1.3: طريقة تشكيل خلية الوحدة الابتدائية على حسب طريقة فاينغر وشيتز (المساحة الزرقاء هي خلية الوحدة الابتدائية). والنقطة في الوسط هي نقطة الشبكة المصاحبة لهذه الخلية.

كما ذكرنا هناك نقطة شبكية واحدة فقط مقابل خلية الوحدة الابتدائية. تخيل لو أن خلية الوحدة مكعبة الشكل وكل ركن يقع عند نقطة شبكية، فإن نصيب خلية الوحدة هو ثمانية أركان، ونصيب كل ركن هو ثمن نقطة = نقطة واحدة $1 = \frac{1}{8} \times 8$. بشكل عام يحسب حجم الخلية ثلاثية الابعاد (بما في ذلك خلايا الوحدة) كما يلي:

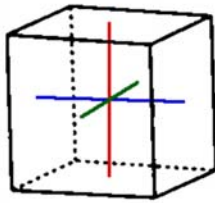
$$V_c = |a_3 \cdot (a_1 \times a_2)| \quad (1.3)$$

نحن تحدثنا عن المتجهات الانتقالية الابتدائية، وخلية الوحدة الابتدائية، ولكننا لم نذكر القاعدة الابتدائية. إن القاعدة الابتدائية هي القاعدة التي يكون لديها أقل عدد ممكن من الذرات وترتبط بخلية وحدة ابتدائية.

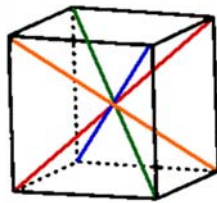
1.2 أنواع الشبيكات الأساسية:

يمكن تكرار الشبيكات عن طريق متجه الانتقال T أو باستخدام العمليات التناسقية symmetry operations . معنى العمليات التناسقية أن يتم إجراء حركات معينة على البلورة (الشبيكة) بحيث يتكرر نفس المظهر أمام العين. مثلا عمليات التدوير، كأن يتم تدوير مكعب حول أحد محاوره بحيث يعود المكعب إلى نفس وضعه السابق. انظر على سبيل المثال الفيديو التالي: <https://www.youtube.com/watch?v=Ch95sES5D9A> . يمكن أن يعود الشكل البلوري (الشبيكة) إلى نفس الوضع السابق لعدة مرات أحيانا قبل إكمال دورة كاملة، ويسمى عدد المرات التي يسمح بها محور بالرتبة. وهناك محور برتبة واحدة، أو رتبتين أو ثلاث أو أربع أو ست رتب onefold, twofold, threefold, fourfold, and sixfold بمعنى آخر يمكن أن يوفر المحور دورانات بمقدار: $2\pi, 2\pi/2, 2\pi/3, 2\pi/4, 2\pi/6$ أو بمضاعفات صحيحة منها. ولا يتوفر أية زوايا أخرى قادرة على إعادة الشكل إلى نفس وضعه مثلا: $2\pi/7, 2\pi/5$.

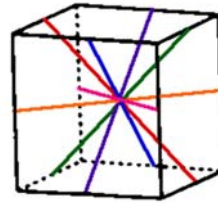
هناك أيضا عمليات التناظر المرآتية m mirror reflections حول مستوى من المستويات. العملية المرآتية هي التي تجعل الشكل نصفين يبدو أحدهما صورة للآخر.



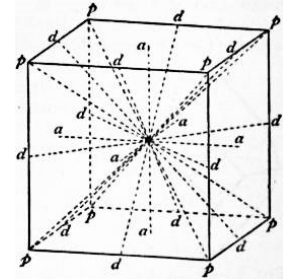
The three tetrad axes of a cube



The four triad axes of a cube

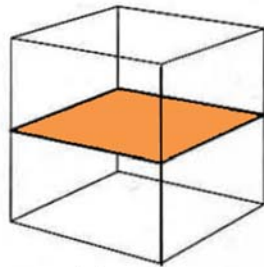


The six diad axes of a cube.

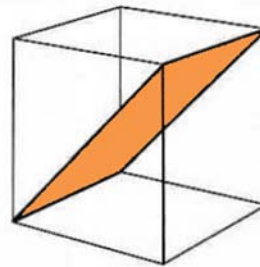


All axes of a cube

شكل 1.4: المحاور التناسقية الممكنة للمكعب، ثلاثة من الرتبة 4، أربعة من الرتبة 3، و ستة من الرتبة 2.



(a)

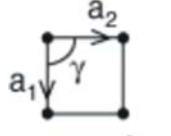
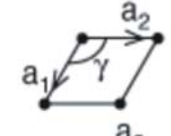
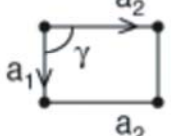
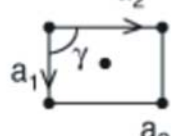
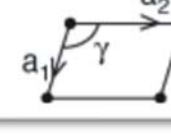


(b)

شكل 1.5: عمليات التناظر المرآتي للمكعب، (a) مستوى موازي للقاعدة (b) مستوى مائل يقسم المكعب إلى جزأين متناظرين

أنواع الشبكات ثنائية البعد 2D lattice types

الشبكات في بعدين (شبكات ثنائية) تقسم بحسب برافيس Bravais إلى خمسة أنواع هي المبينة في الشكل التالي على الترتيب من أعلى إلى أسفل: مربعة، سداسية، مستطيلة، مستطيلة متمركزة الوجه، مائلة (منحرفة).

	square	$a_1 = a_2$	$\gamma = 90^\circ$
	hexagonal	$a_1 = a_2$	$\gamma = 120^\circ$
	rectangular	$a_1 \neq a_2$	$\gamma = 90^\circ$
	centered rectangular	$a_1 \neq a_2$	$\gamma = 90^\circ$
	oblique	$a_1 \neq a_2$	$\gamma \neq 90^\circ, 120^\circ$

شكل 1.6: أنواع شبكات برافيس في بعدين وعددها خمسة أنواع تختلف بحسب المعطيات الهندسية المذكورة أعلاه

أنواع الشبكات ثلاثية البعد 3D lattice types

قام العالم الفرنسي برافيس بتقسيم الشبكات إلى سبعة أنظمة شبكية رئيسية بحيث أن بعض هذه النظم الشبكية تحتوي على أكثر من صنف بحيث يصبح مجموع أنواع برافيس للشبكات في ثلاثة أبعاد هو 14 صنفاً. اللبنة الأساسية لجميع هذه الأصناف هي الشبكة البسيطة ثلاثية الميل Triclinic وهي نظام شبكي قائم بحد ذاته وله صنف واحد هو نفسه. فأول هذه الأنظمة هي الشبكة المكعبية وهي ثلاثة أصناف: مكعب بسيط simple cubic SC، مكعب متمركز الوجه face-centered cubic FCC، مكعب متمركز الجسم bod-centered cubic BCC. بعد ذلك يأتي نظام: رباعي الزوايا Tetragonal وهو صنفان: رباعي زوايا بسيط simple tetragonal ST، ورباعي زوايا

متمركز الجسم body-centered tetragonal BCT. ثم هناك النظام السداسي وهو صنف مستقل بذاته. ثم هناك المعيني متعامد المحاور orthorhombic وهو أربعة أصناف فرعية: بسيط simple، ومتمركز الجسم body-centered و متمركز القاعدة base-centered، ومتمركز الوجه face-centered orthorhombic. وهناك أيضا ثلاثي التناظر trigonal وهو بسيط دائما، ثم أحادي الميل وهو صنفان: بسيط ومتمركز القاعدة.

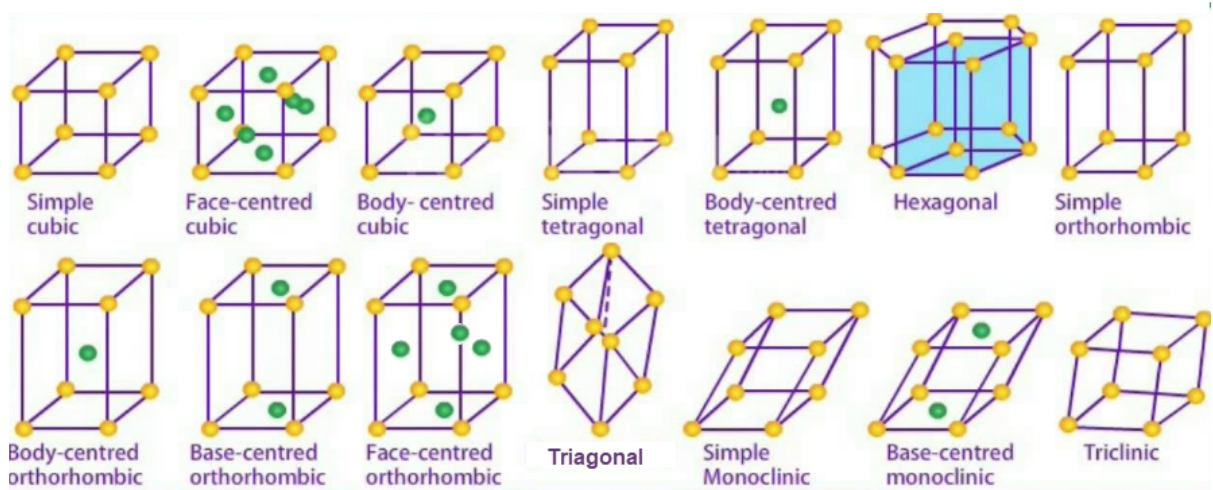
والجدول التالي يبين جميع هذه الأصناف: 7 أساسية و 14 فرعية

Bravais Type	نظام برفيس الشبكي	صنف الشبكة Lattice class	قيود خلية الوحدة ومحاورها
Cubic	مكعبي	Simple cubic SC Body-centered cubic BCC Face-centered cubic FCC	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	رباعي الزوايا	Simple tetragonal Body-centered tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	سداسي	Simple Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Orthorhombic	معيني متعامد المحاور	Simple Orthorhombic Body-centered Orthorhombic Face-centered Orthorhombic Base-centered Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	ثلاثي التناظر	Simple	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Monoclinic	أحادي الميل	Simple Monoclinic Base-centered Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	ثلاثي الميل	Simple Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

جدول 1: 14 نوعا من شبكات برفيس في ثلاثة أبعاد

نصيب خلية الوحدة من النقاط الشبكية كما يلي: $\frac{1}{8}$ من كل نقطة في الركن، $\frac{1}{2}$ النقطة الواقعة على الوجه، كامل النقطة إذا كانت داخلية، $\frac{1}{4}$ من كل نقطة إذا كانت على الحرف.

من أشهر هذه الأنواع النوع مكعب الشكل (مكعبي) وهو مشهور وسهل الفهم ومع ذلك فهو مهم جدا. ولذلك فحري بنا أن نتعرف على مواصفات هذا النوع من جميع النواحي. الجدول 2 يوضح هذه المواصفات بالتفصيل.



شكل 1.6: أنواع شبكات برافيس في ثلاثة أبعاد بحسب التصنيفات الواردة في جدول 1. ملاحظة مهمة: اللون الأصفر واللون الأخضر فقط حتى يسهل التمييز بين النقاط ما إذا كانت في الأركان أو مراكز الوجوه أو مراكز الأجسام. بغض النظر عن اللون، جميع النقاط المبينة هي نقاط شبكية وليست ذرات وفي الأصل أنها تحمل نفس اللون.

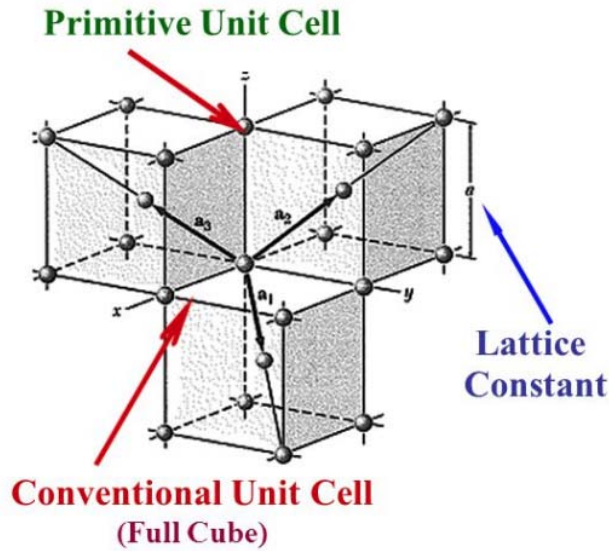
Property	SC	BCC	FCC
Volume, conventional cell	a^3	a^3	a^3
Lattice points per cell	1	2	4
Volume, primitive cell	a^3	$\frac{1}{2} a^3$	$\frac{1}{4} a^3$
Lattice points per unit volume	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Number of nearest neighbors	6	8	12
Nearest-neighbor distance	a	$\frac{\sqrt{3}}{2} a = 0.866a$	$a/\sqrt{2} = 0.707a$
Number of second neighbors	12	6	6
Second neighbor distance	$\sqrt{2}a$	a	a
Packing fraction*	$\frac{1}{6}\pi = 0.524$	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{3} = 0.680$	$\frac{1}{6}\pi\sqrt{2} = 0.740$

جدول 2 مواصفات خلية الوحدة مكعبة الشكل في أنواعها الثلاثة

* معامل الرص packing fraction يعبر عن أكبر جزء من الخلية يمكن أن يتم ملؤه بالذرات.

الشكل التالي يبين المتجهات الابتدائية الانتقالية للشبيكة من نوع BCC: المتجهات الابتدائية ليست هي حدود المكعب كما في حالة المكعب البسيط، بل يعبر عنها بالمتجهات التالية:

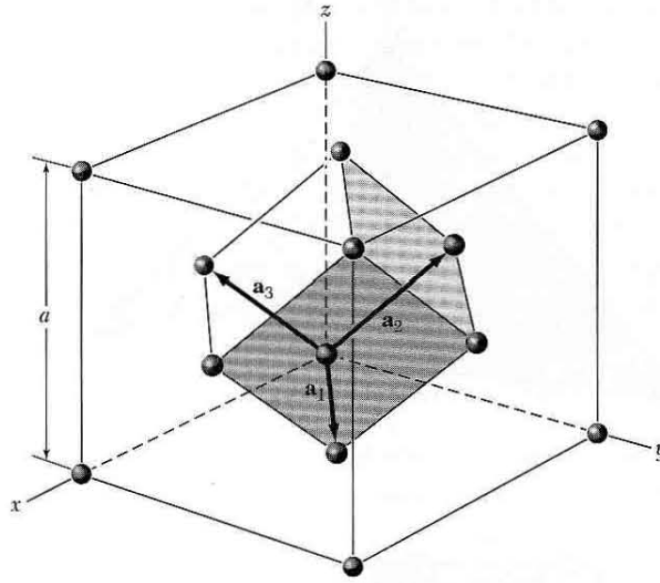
$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ a_2 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ a_3 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$



شكل 1.7: متجهات الخلية الابتدائية لخلية مكعبة الشكل متمركزة الجسم BCC

في الشبيكة المكعبية من نوع BCC خلية الوحدة الاصطلاحية هي ببساطة المكعب نفسه وهي تحتوي على نقطتين شبكيتين الأولى عند الركن والثانية في مركز الخلية، أما خلية الوحدة الابتدائية (أصغر حجم ممكن) فهي الفراغ الثلاثي المكون من المتجهات الثلاثة أعلاه، وهي تحتوي على نقطة شبكية واحدة فقط.

الشكل التالي يبين نفس المتجهات (المتجهات الانتقالية الابتدائية) لشبيكة ثلاثية الأبعاد مكعبة الشكل من نوع FCC:



شكل 1.8: متجهات الخلية الابتدائية لخلية مكعبة الشكل متمركزة الوجه FCC يعبر عن متجهات خلية الوحدة الابتدائية في حالة المكعب متمركز الوجه بالصورة التالية:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}) \\ a_2 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}) \\ a_3 &= \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

أحيانا يعبر عن مواقع النقاط الشبكية بصورة كسرية، مثلا إذا كانت تبعد مسافة نصف طول الحرف a فيكتفي باستخدام $\frac{1}{2}$ للتعبير عن موقع تلك النقطة بالنسبة لركن المكعب. وعلى هذا الأساس فإن موقع النقطة الموجودة في مركز الجسم هو: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (أي أنها في منتصفات أطوال الحروف الثلاثة الواقعة على المحاور x, y, z . الثلاث نقاط شبكية الموجودة في مراكز الوجوه بالنسبة للمكعب متمركز الوجه FCC هي في المواقع: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$

مثال 1.1 : مستخدما العلاقة (1.5) والتي تعطي متجهات خلية الوحدة الابتدائية للخلية المكعبة من نوع FCC و أوجد منها متجهات مواقع النقاط الشبكية الثمان الموجودة في الاركان وكذلك الست نقاط شبكية الموجودة في مراكز الوجوه.

الحل:

بالنسبة للنقاط الثمان الموجود في اركان المكعب، متجهاتها هي:

$$0, a\hat{x}, a\hat{y}, a\hat{z}, a(\hat{x} + \hat{y}), a(\hat{x} + \hat{z}), a(\hat{y} + \hat{z}), a(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

أما النقاط الشبكية الموجودة في مراكز الوجوه فإن متجهاتها هي:

1. $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$

2. $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})$

3. $\frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$

4. $\frac{a}{2}(\hat{x} + 2\hat{y} + \hat{z})$

5. $\frac{a}{2}(2\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$

6. $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + 2\hat{z})$

1.3 نظام ترقيم المستويات في البلورات Index System for Crystal Planes:

كما في ارقام الجلوس للطلاب في الفصل، أو كما في العناوين البريدية للمنازل والمنشآت، فيوجد نظام ترقيم يستخدم للتعبير عن المستويات البلورية. فبدلا من أن نقول: سطح المكعب الأمامي نكتب المعاملات التالية (100) وهكذا بحيث يسهل التعامل معها. الشكل 1.9 يوضح الصورة.

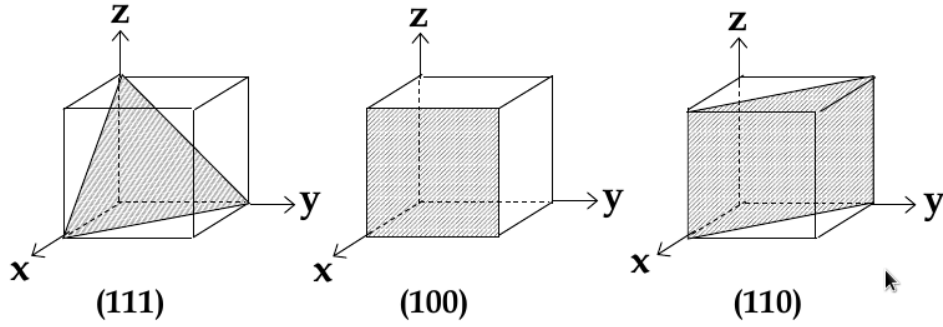
طريقة تحديد معاملات سطح (مستوى) بلوري معين:

أولا: حدد تقاطعات السطح مع الثوابت البلورية a_1, a_2, a_3 . ولا يهم أن تكون هذه الثوابت تشير إلى خلية ابتدائية أو اصطلاحية

ثانيا: رتب الأرقام الناتجة بحيث تكون متجاورة

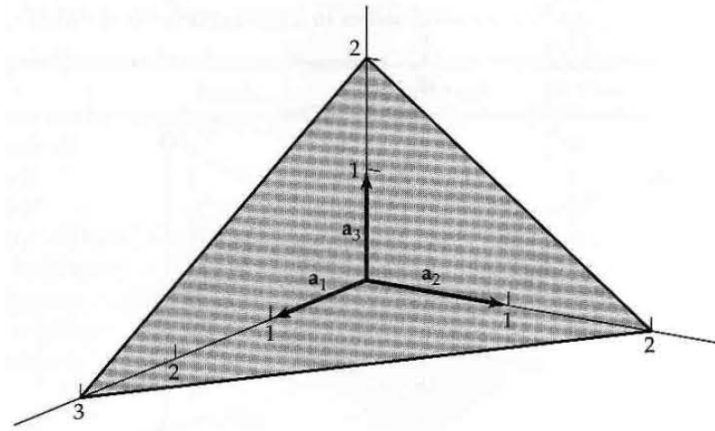
ثالثا: خذ مقلوبات هذه الأرقام الثلاثة واحتفظ بنفس الترتيب

رابعاً: اختزل الأرقام بحيث تصبح أرقاماً صحيحة (غير كسرية)
 خامساً: تأكد أن الأرقام الموجودة هي أصغر ثلاثة أرقام صحيحة
 سادساً: ضع الأرقام في اقواس (hkl) .



شكل 1.9: معاملات بعض المستويات (السطوح المختارة) في خلية مكعبة وتسمى معاملات ميلار

مثال: أوجد معاملات ميلار للسطح المبين في الشكل التالي:



شكل 1.10: معاملات ميلار للسطح المبين هي: (233).

الحل:

أولاً: تقاطعات السطح مع الثوابت البلورية a_1, a_2, a_3 هي: ثلاثة اضعاف a_1 ، ضعفي a_2 وضعفي a_3 .

ثانياً: بترتيب هذه الأرقام يظهر لنا (322)

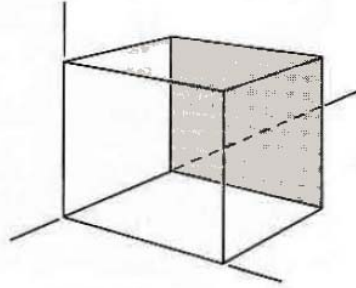
ثالثا: مقلوبات هذه الأرقام هي: $\frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

رابعا: نختزل الأرقام بحيث تصبح أرقاما صحيحة: نضرب في الرقم 6: (233)

خامسا: هذه الأرقام هي بالفعل أصغر أرقام ممكنة

سادسا: إذن معاملات ميلار للسطح المبين هي: (233) .

قم بتطبيق هذه الطريقة على الشكل 1.9 وتأكد مع ملاحظة أن التقاطع عندما يكون في الاتجاه السالب يوضع فوق رقمه خط صغير ، كما في الشكل التالي:



لاحظ أن a_2 و a_3 في الاتجاهات الموجبة ولكن a_1 في الاتجاه السالب. ولذلك الخطوات أولا وثانيا تعطي: 1000 - ومقلوباتها 100 - أيضا، وبالتالي فنضعها بالصورة النهائية: $(\bar{1}00)$.

من الملاحظات المهمة أن معاملات ميلار تصلح للسطح المعني ولجميع السطوح الموازية له. ومع ذلك فقد نعطي السطح الموازي معاملات مختلفة فقط حتى نوضح أنه مواز لسطح ما، مثال ذلك (200) يوازي (100) وكذلك (300) ولكن لاحظ أن الأرقام (200) ليست أصغر ما يمكن فيمكن قسمتها على 2 لنحصل على (100) مرة أخرى. وملاحظة أخرى لو كانت هناك مجموعة من السطوح يمكن استبدال أي منها بسطح آخر عن طريق عمليات التناسق فتوضع في قوسين مجعدين $\{ \}$. وكمثال على ذلك بما أن جميع سطوح المكعب متماثلة تناسقيا، أي يمكن تدوير المكعب بحيث يحل أي سطح محل أي سطح آخر فتوضع بالصورة $\{100\}$.

السطوح لها اتجاهات تعرف بالمتجه العمودي عليها. على سبيل المثال لو تخيلت سطحا على مستوى سطح الأرض أي في المستوى x, y فإن اتجاهه هو إلى أعلى أي باتجاه z . يعبر عن اتجاهات السطوح بالأرقام $[uvw]$. يتم اختيار اتجاه السطح بنفس طريقة تحديد

المعاملات، مثلا السطح السابق اتجاهه هو [001] وبشكل عام، وعلى الخصوص للشبيكات المكعبة فإن $[hkl]$ هو اتجاه السطح (hkl) .

مثال 1.2 : لديك خلية وحدة مكعبة الشكل من نوع المكعب البسيط SC. اعتبر أن المتجهات الانتقالية الابتدائية على طول حروف المكعب الثلاثة بحيث يكون ركن المكعب الخلفي عند نقطة الأصل.

أ- أو جد معاملات ميلار لسطح يتصف بالآتي: يتقاطع مع a_1 عند $4a$ ، ويتقاطع مع a_2 عند $3a$ ، ويتقاطع مع a_3 عند $2a$.
ب- احسب المسافة الفاصلة بين هذا المستوى واي مستوى آخر مواز له.

الحل: (أ)

- 1: تقاطعات السطح مع الثوابت البلورية a_1, a_2, a_3 على الترتيب: 4,3,2
- 2: رتب الأرقام الناتجة بحيث تكون متجاورة: 432
- 3: خذ مقلوبات هذه الأرقام الثلاثة واحتفظ بنفس الترتيب: $\frac{1}{4} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$
- 4: اختزل الأرقام بحيث تصبح أرقاما صحيحة (غير كسرية): 346
- 5: تأكد أن الأرقام هي أصغر ثلاثة أرقام صحيحة: 346 هي أصغر ارقام
- 6: ضع الأرقام في اقواس (346).

الحل: (ب)

تحسب المسافة بين أي مستويين متجاورين باستخدام القانون:

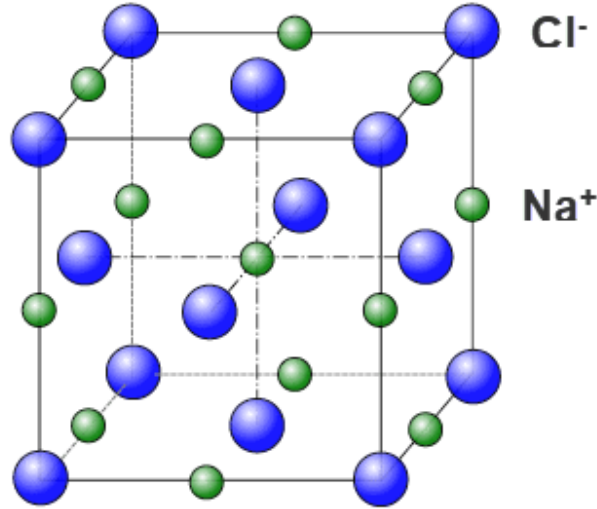
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{9 + 16 + 36}} = \frac{a}{\sqrt{61}} = 0.128a$$

1.4 بعض الأنظمة البلورية البسيطة Simple Crystal Structures:

أولا: مركب كلوريد الصوديوم NaCl:

يبين الشكل التالي بلورة كلوريد الصوديوم NaCl. لاحظ أن نوعية الشبيكة هي FCC. القاعدة في هذه الحالة هي جزيء كلوريد الصوديوم بحيث تقع ذرة الكلور عند 000 في حين تقع ذرة الصوديوم عند $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ، ويمكن الاستعاضة عن كل جزيء بنقطة في اركان المكعب و نقاط أخرى في مراكز الوجوه. كل أيون سواء كان Na^+ أو Cl^- محاط بستة

أيونات من النوع الآخر تسمى بالجيران الأقرب. أي أنه يوجد ستة أيونات من نوع Cl^- مجاورة تماما لأيون Na^+ .



شكل 1.11: خلية الوحدة الاصطلاحية لبلورة كلوريد الصوديوم NaCl conventional unit cell.

بما أن خلية الوحدة الاصطلاحية لكلوريد الصوديوم هي من نوع FCC فيكون لديها أربع نقاط شبكية، في كل نقطة قاعدة واحدة (ذرة كلور + ذرة صوديوم) في المواقع التالية:

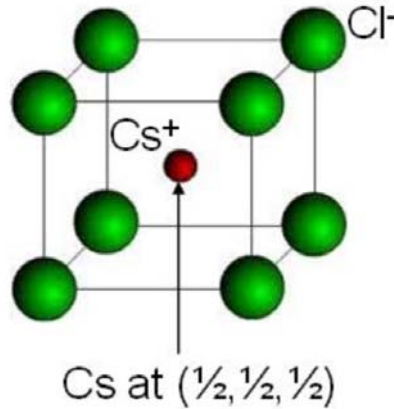
Cl:	000	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
Na:	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$00\frac{1}{2}$	$0\frac{1}{2}0$	$\frac{1}{2}00$

جميع المركبات في الجدول التالي لها نفس البلورة ونفس التركيب البلوري، وتختلف فقط في الثابت الشبكي lattice constant (طول حرف مكعب خلية الوحدة a):

Crystal	a	Crystal	a
LiH	4.08Å	AgBr	5.77Å
MgO	4.20Å	PbS	5.92Å
MnO	4.43 Å	KCl	6.29 Å
NaCl	5.63 Å	KBr	6.59 Å

ثانيا: مركب كلوريد السيزيوم CsCl:

بالنسبة لهذا المركب فشبيكته تعتبر مكعبا بسيطا SC بمعنى أن لديه نقطة شبكية واحدة فقط لكل خلية وحدة (سواء كانت ابتدائية أو اصطلاحية). وعلى ذلك فيوجد قاعدة واحدة (ذرة سيزيوم + ذرة كلور) في كل نقطة شبكية. أحد الذرتين (لا يهم) توجد في ركن الخلية أي عند: 000 في حين تقع الأخرى في مركز الخلية أي عند: $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. الشكل التالي يوضح هذه الشبكة البسيطة:



شكل 1.12: خلية الوحدة الابتدائية لمركب كلوريد السيزيوم CsCl primitive unit cell.

بما أن لنا الحرية في تصور أي ذرة في مركز الخلية، فيكون عدد الجيران الأقرب هو 8 ذرات من النوع الآخر موجودة كلها في أركان المكعب. كما فعلنا في كلوريد الصوديوم، فهناك مجموعة كبيرة من المركبات التي لها نفس التركيب البلوري (الشبكي) الخاص بكلوريد السيزيوم وهي في الجدول التالي:

Crystal	<i>a</i>	Crystal	<i>a</i>
BeCu	2.70Å	LiHg	3.29Å
AlNi	2.88Å	NH ₄ Cl	3.87Å
CuZn	2.94Å	TlBr	3.97Å
CuPd	2.99Å	CsCl	4.11Å
AgMg	3.28Å	TlI	4.20Å

1.5 معامل الرص Packing Fraction:

يعكس معامل الرص درجة تراص الذرات في داخل الخلية، بشكل عام لو وضع عدد كبير من الكرات الصغيرة في داخل مكعب فإن الفراغ المتبقي في المكعب يكون أقل من لو كانت الكرات كبيرة حيث سوف يكون العدد اقل. معامل الرص عبارة عن النسبة بين الحجم الكلي الذي تشغله الكرات (الذرات عادة) إلى الحجم الكلية لخلية الوحدة. ويمكن حساب معامل الرص بالطريقة التالية: حدد أولاً أقرب ذرتين إلى بعضهما، ثم حدد بعد ذلك المسافة بين مركزي تلك الذرتين، ثم خذ نصف هذه المسافة وسمها r . استخدم هذه الكمية في قانون معامل الرص التالي:

$$F = N \frac{4\pi r^3}{3 V_c} \quad (1.2)$$

حيث تمثل الكمية N عدد الذرات في خلية الوحدة، أما V_c فيمثل حجم هذه الخلية.

مثال 1.3 : إذا علمت بأن عنصر الزنك يملك خلية وحدة ذات قاعدة معينة الشكل زاويتها الداخلية $\gamma = 60^\circ$ وطول حرفيها $a_1 = a_2 = 2.66 \text{ \AA}$ (وكذلك السطح العلوي للخلية)، بينما الجوانب عبارة عن مستطيلات متعامدة على القاعدة و ارتفاعاتها $a_3 = 4.95 \text{ \AA}$ وعلمت بأن هناك ذرتي زنك في كل خلية وحدة. احسب حجم خلية الزنك واحسب كثافة الزنك.

الحل:

يعرف الحجم من العلاقة (1.3) كما يلي:

$$\therefore V_c = |a_3 \cdot (a_1 \times a_2)|$$

$$\rightarrow V_c = (4.95)(2.66)(2.66) \sin 60 \times 10^{-30} = 30.33 \times 10^{-30} m^3$$

$$\rightarrow V_c = 3.03 \times 10^{-29} m^3$$

حيث إن الوزن الذري لذرة الزنك هو: 65.38

إذن يمكن حساب كتلة الذرة بالقسمة على عدد افوجادرو:

$$m = \frac{65.38}{6.022 \times 10^{23}} = 1.086 \times 10^{-25} kg$$

لحساب الكثافة: لدينا عدد 2 ذرة، فنضربها في الكتلة ونقسمها على الحجم:

$$\rho = \frac{2 \times 1.086 \times 10^{-25}}{3.03 \times 10^{-29}} = 7.13 \times 10^3 kg/m^3$$

مثال 1.4 : احسب معامل الرص لمكعب بسيط SC تتكون قاعدته الابتدائية من ذرة واحدة فقط. احسب معامل الرص لنفس المكعب فيما لو كان متمركز الوجوه FCC

الحل:

نحتاج إلى تحديد المسافة r بين اقرب ذرتين متجاورتين. وحيث أن المكعب يحتوي على ذرة واحدة في كل ركن، فالمسافة بين الذرتين إذن هي a ونريد أخذ نصف هذه المسافة أي $a/2$. أما حجم خلية الوحدة البسيطة فهي a^3 . عدد الذرات في خلية الوحدة في المكعب البسيط هي ذرة واحدة في هذه الحالة مقابل نقطة شبكة واحدة.

$$F = N \frac{4\pi r^3}{3 V_c} = 1 \frac{4\pi a^3}{3 8a^3} = 0.524$$

بالنسبة للمكعب متمركز الوجوه:

لتحديد r المسافة بين ذرتين متجاورتين (في الركن، وفي مركز أحد الوجوه) من مبرهنة فيثاغورس:

$$r = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\left[\frac{a}{2}\right]^2 + \left[\frac{a}{2}\right]^2} \right] = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{a^2}{2}} \right] = \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{a}{\sqrt{8}}$$

وعدد الذرات = 4 (واحدة في الركن وثلاث في مراكز الوجوه) والحجم لم يتغير.

$$F = N \frac{4\pi r^3}{3 V_c} = 4 \frac{4\pi a^3}{3 8\sqrt{8}a^3} = 0.740$$

قارن النتيجة مع الجدول 1.

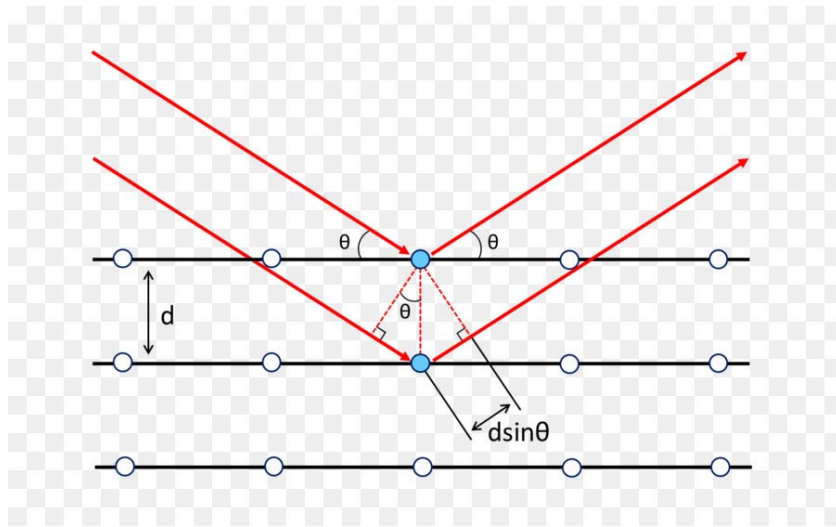
الباب الثاني

الحيود الموجي و الشبيكات المقلوبة

Wave Diffraction and the Reciprocal Lattice

2.1 حيود الموجات بسبب السطوح البلورية *Diffraction of Waves by Crystals*

يتم عادة تفحص ودراسة التركيب البلوري عن طريق تسليط أشعة ما، مثل أشعة أكس (فوتونات) X-Ray ، أو تسليط أشعة من النيوترونات (غير مشحونة) neutrons، أو من الإلكترونات (مشحونة) electrons.



شكل 2.1: سلوك الشعاع الموجي عندما يسقط على المستويات البلورية

عندما تسقط الأشعة من أي الأنواع المذكورة سابقا على سطوح بلورية متوازية كما في شكل 2.1 فإنها تنعكس بنفس الزاوية. يعتمد الانعكاس والتداخل الناتج على نوع البلورة (المسافة بين السطوح) وعلى الطول الموجي للشعاع الساقط. طبعا عندما نقول: سطوح بلورية، فنحن نقصد الذرات الموجودة في تلك السطوح لأن الموجات تنعكس أو تنتشتت عندما تقع على ذرة، وأما السطح فهو مستوى وهمي. عندما يقع ضوء عادي بأطوال موجية كبيرة، مثلا 5000\AA فقد يحصل له الانكسار الضوئي

المعروف، أما عندما يكون الطول الموجي مقارنا من حيث الطول بالمسافة بين المستويات البلورية d (مساويا أو أقل من هذا الطول) فإنه يتعرض لحيود تكون نتيجته بناءً فيعطي طيفا واضحا أو هدامة فلا تعطي شيئا.

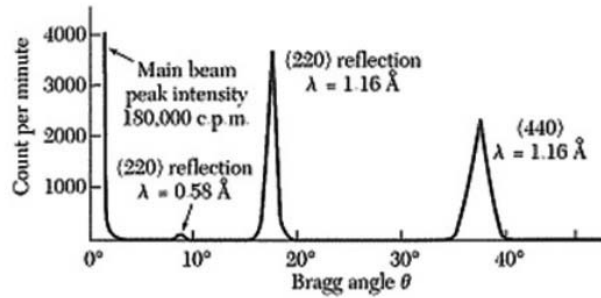
قام العالم براغ Bragg بدراسة هذه الظاهرة وخرج منها بقانون مشهور يسمى قانون براغ. لو تخيلنا شعاعين يسقطان متوازيين وبزاوية سقوط θ فأنهما ينعكسان بحيث يكون بينهما فارق في المسار مقداره (بحسب الشكل 2.1) هو $2d \sin\theta$. يكون التداخل بناءً (يعطي قمة) عندما ينعكس شعاعان من مستويين متجاورين بحيث يتحقق شرط براغ التالي:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

بمعنى أن فارق المسار بين الشعاعين يكون عدد صحيحا من الأطوال الموجية. الطول الموجي بحد ذاته يتوجب أن يحقق الشرط: $\lambda \leq 2d$. عند قيم معين للزاوية تتوافق جميع الأشعة المنعكسة من عدة سطوح متوازية بحيث تظهر قمة قوية وواضحة في طيف الأشعة السينية أو غيرها من الإشعاعات.

الشكل التالي (شكل 2.2) يوضح نتيجة استخدام أشعة نيوترونية بطول موجي 1.16 \AA لبلورة فلوريد الكالسيوم النقية.

Typical Neutron Diffraction Data
1.16 Å Neutrons on CaF₂



شكل 2.1: القمم الناتجة في حيود الأشعة النيوترونية من بلورة فلوريد الكالسيوم النقية G. Bacon

2.2 تحليل فوريير Fourier analysis:

سبق كتابة المتجه الشبكي الانتقالي:

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.2)$$

حيث u_1, u_2, u_3 هي عبارة عن أرقام صحيحة، و $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ محاور البلورة. هذا المتجه مهم جدا ويسمى بالمتجه الانتقالي لأن خصائص البلورة تتكرر عند الانتقال من مكان ما إلى آخر عبر هذا المتجه. مثلا كثافة الشحنة، عدد الإلكترونات، أو أي صفة كهربائية أو مغناطيسية للبلورة تتكرر في مواقع مفصولة عن بعضها بهذا المتجه أو مضاعفاته الصحيحة. ولذلك يصح أن يقال إن البلورة ثابتة **invariant** تحت تأثير هذا المتجه. ما يهمنا حاليا هو أن كثافة الإلكترونات $n(\mathbf{r})$ لها نفس دورية البلورة ولذلك:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

تحليل فوريير يظهر حيث توجد دورية مثل العلاقة (2.3).

لنفترض وجود دالة $n(x)$ في بعد واحد دورية ذات دورة مقدارها a في نفس البعد x . فيمكننا أن نقوم بنشر الدالة $n(x)$ باستخدام سلسلة فوريير كما يلي:

$$n(x) = n_o + \sum_{p>x} \left[C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a}\right) \right] \quad (2.4)$$

الرقم p عبارة عن رقم صحيح موجب، والمعاملات C_p, S_p ثوابت حقيقية تسمى معاملات فوريير. إضافة الكمية $\frac{2\pi}{a}$ هي التي جعلت الدالة دورية في a . ولذلك فمن مقتضيات هذه الدورية:

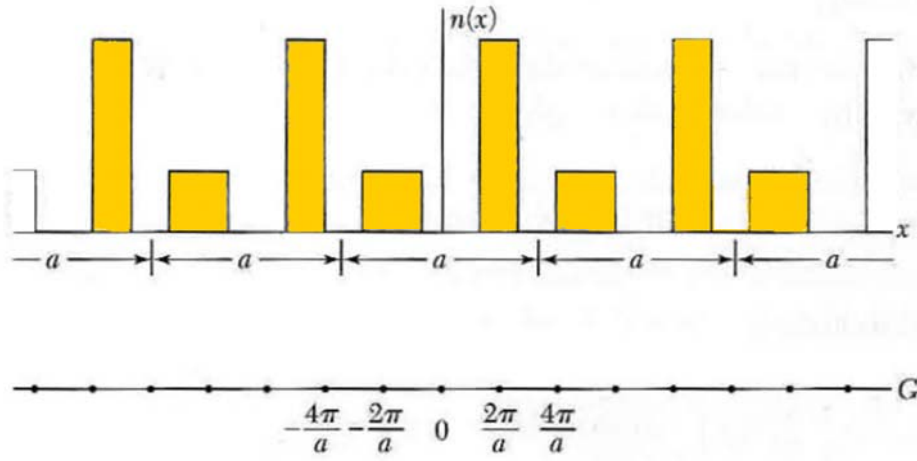
$$\begin{aligned} n(x+a) &= n_o + \sum_{p>x} \left[C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a} + 2\pi p\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a} + 2\pi p\right) \right] \\ &= n_o + \sum_{p>x} \left[C_p \cos\left(\frac{2\pi px}{a}\right) + S_p \sin\left(\frac{2\pi px}{a}\right) \right] \\ &= n(x) \end{aligned} \quad (2.5)$$

النقطة: $\frac{2\pi p}{a}$ عبارة عن نقطة في فضاء فوريير، ولكن لاحظ أن a في المقام، ولذلك فهذا الفضاء هو فضاء مقلوب reciprocal space ولذلك يصلح أن نقول إن تلك النقطة هي نقطة في الفضاء الشبكي المقلوب.

أحيانا، تكتب المعادلة (2.4) بالصورة المختصرة:

$$n(x) = \sum_p n_p \exp\left(\frac{i2\pi px}{a}\right) \quad (2.6)$$

جميع قيم p الموجة والسالبة والصفر داخلة في الجمع. كما أن الصيغة المختزلة (2.6) تحتم أن يكون المعامل $n(x)$ عددا مركبا:



شكل 2.2: فضاء فوريير في بعد واحد

$$n_{-p}^* = n_p \quad (2.7)$$

ترمز * على مرافق هذا العدد. لو جعلنا: $\varphi = \frac{2\pi p x}{a}$ ، فإن المجموع الظاهر في معادلة (2.6) حقيقي بشرط تحقق الشرط في (2.7).

حتى الآن ونحن في بعد واحد فقط (x) . إذا كنا نريد التوسع لنشمل الثلاثة ابعاد فنحتاج أن نكتب العلاقة (2.6) بالصورة التالية:

$$(2.8) n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

حيث \mathbf{G} عبارة عن متجه في الفراغ المقلوب في ثلاثة ابعاد.

لإيجاد معاملات فوريير في ثلاثة ابعاد $n_{\mathbf{G}}$ ، نأخذ مقلوب سلسلة فوريير:

$$(2.9) n_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c} dV n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

الكمية V_c تمثل حجم البلورة.

متجهات الشبكة المقلوبة Reciprocal Lattice Vectors:

نحن تحدثنا عن متجه G في الفقرة السابقة والذي كان يمثل متجها ثلاثي الابعاد في فضاء فوريير (فضاء الشبكة) المقلوب. ونحتاج أن نتعرف أكثر على هذا المتجه باعتباره متجها مهما سوف نستخدمه كثيرا في المواضيع التالية.

سوف نقوم الآن بتشكيل ثلاثة متجهات $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ ونسميها: متجهات الشبكة المقلوبة (تقابل الثلاثة متجهات في الشبكة العادية $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$):

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}\end{aligned}\quad (2.10)$$

مع ملاحظة أنه إذا كانت متجهات الشبكة العادية ابتدائية، فإن متجهات الشبكة المقلوبة ستكون ابتدائية كذلك. وملاحظة أخرى: كل متجه في المعادلة (2.10) متعامد مع متجهين من متجهات الشبكة العادية ولذلك فيمكننا كتابة علاقة التعامد التالية:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.11)$$

حيث $\delta_{ij} = 1 (i = j), = 0 (i \neq j)$. في الشبكة العادية كنا استخدمنا المتجه الانتقالي \mathbf{T} ، للتذكير: $(\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3)$ وهنا نستخدم المتجه الانتقالي \mathbf{G} بحيث أن:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.12)$$

حيث الكميات v_1, v_2, v_3 عبارة عن أرقام صحيحة integers. لاحظ أن \mathbf{G} هذا هو المستخدم في المعادلتين (2.8) و (2.9) اعلاه.

إذن معادلة (2.8) تؤكد ثبات البلورة تحت تأثير المتجه الانتقالي \mathbf{T} بحيث أن:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} \quad (2.13)$$

ولكن الكمية $e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} = 1$ (اثبت ذلك باستخدام تعريفات \mathbf{G} و \mathbf{T} والعلاقات (2.10) و (2.11)).

$$\begin{aligned}e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} &= e^{i(v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3)} \\ &= e^{i2\pi(v_1 u_1 + v_2 u_2 + v_3 u_3)} \\ &= 1\end{aligned}\quad (2.14)$$

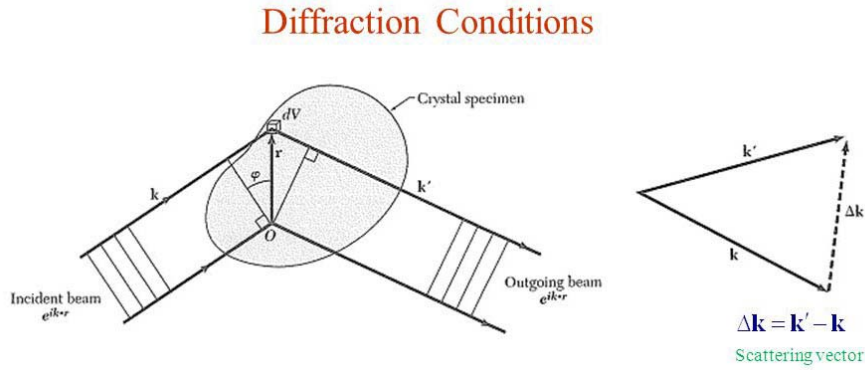
مع ملاحظة أن الكمية $(v_1\mu_1 + v_2\mu_2 + v_3\mu_3)$ تعطي عددا صحيحا. إذن نحن بذلك اثبتنا ثبات خصائص البلورة invariance of crystal properties تحت تأثير هذه المتجهات الانتقالية، ولذلك:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.15)$$

إذن صار لدينا نوعان من الشبكات: شبكية عادية وشبكية مقلوبة. الأنماط التي سوف نحصل عليها لاحقا باستخدام حيود الأشعة سواء السينية أو النيوترونية أو الإلكترونية هو عبارة عن نقل الصورة المقلوبة للشبكية إلى الصورة العادية للشبكية. المعادلات (2.10) تمثل العلاقة الدائمة والمهمة بين العالمين العادي والمقلوب وهي المعادلات المستخدمة للتحويل بينهما. عندما نقوم مثلا بإدارة البلورة دورة كاملة، فكل من البلورة العادية والمقلوبة تتعرض لنفس الدورة. تملك المتجهات العادية مسافات عادية (m) أما المتجهات المقلوبة فليها مسافات مقلوبة (m^{-1}).

شروط الحيود Diffraction Conditions:

مبرهنة: إن مجموعة المتجهات \mathbf{G} هي التي تحدد إمكانية وجود انعكاسات في اشعة أكس



شكل 2.3: شروط الحيود الموجي مبينة بالرسم

في الشكل (2.3) يسقط شعاعان متوازيان لهما المتجه الموجي \mathbf{k} wavevector نفسه، وبعد السقوط على البلورة ينعكسان بمتجه موجي مختلف \mathbf{k}' . المسافة الإضافية التي يقطعها الشعاع العلوي هي $r \sin \phi$. الفارق الطوري بين الشعاعين الساقطين هو:

$$(2.16) \frac{2\pi r \sin \phi}{\lambda} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$$

أما الفارق الطوري بين الشعاعين المنعكسين فهو:

$$(2.17) -\frac{2\pi r \sin \phi}{\lambda} = -\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$$

وعليه فيكون المعامل الطوري phase factor بين الموجات الساقطة والمنعكسة هو:

$$(2.18) \text{phase factor} = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}$$

سعة الانتشار F Scattering amplitude يعطى بالعلاقة التالية:

$$\begin{aligned} F &= \int dV n(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \\ &= \int dV n(\mathbf{r}) e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

حيث:

$$\begin{aligned} \mathbf{k}-\mathbf{k}' &= -\Delta\mathbf{k} \\ \text{or: } \mathbf{k}+\Delta\mathbf{k} &= \mathbf{k}' \end{aligned} \quad (2.20)$$

الكمية: $\Delta\mathbf{k}$ تحدد التغير في المتجه الموجي، وتسمى **متجه الانتشار scattering vector**.

بالتعويض عن $n(\mathbf{r})$ من معادلة (2.8) في معادلة (2.19) نحصل على:

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int dV n_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.21)$$

نلاحظ أنه عند تحقق الشرط:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.22)$$

تصبح الكمية $e^{i(\mathbf{G}-\Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} = 1$ وبالتالي فناتج المعادلة (2.21) يصبح $F = Vn_{\mathbf{G}}$. المعادلة (2.22) تسمى: **شرط الحيود**. لاحظ أن الكمية التي سميناها بالمتجه الموجي \mathbf{k}' للموجة المنعكسة أو المتجه الموجي للموجة الساقطة \mathbf{k} هي كمية متجهة ولذلك فلها مقدار واتجاه. السبب في اختلاف الكميتين هو فقط بالاتجاه أما المقدار فهو نفسه. وبطريقة أخرى فطاقة الفوتون الساقط هي $\hbar\omega$ وهي نفسها طاقة الفوتون المنعكس (التصادم مرن تماما) $\hbar\omega'$ ولذلك فإن:

$$\begin{aligned}
|\mathbf{k}| &= |\mathbf{k}'| \\
\text{or: } k &= k' \\
\text{and: } k^2 &= k'^2
\end{aligned}
\tag{2.23}$$

جميع ما ذكر أعلاه تم اشتقاقه لموجة كهرومغناطيسية عبارة عن حزمة فوتونات تتصادم مع ذرات المادة تصادما مرنا تماما، ولكن كل ذلك ينطبق أيضا على الموجات المكونة من إلكترونات أو نيوترونات طالما أن التصادم مرنا تماما وهو كذلك. شرط الحيود diffraction condition في (2.22) يمكن كتابته بالصورة:

$$\begin{aligned}
\mathbf{k} - \mathbf{k}' &= \mathbf{G} \\
\rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G} &= \mathbf{k}' \\
\rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 &= k'^2 = k^2 \\
\rightarrow 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 &= 0 \\
\rightarrow 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} &= -G^2
\end{aligned}
\tag{2.24}$$

الشرط المهم جدا في فهم تحليل نتائج الأشعة في دراسة البلورات، هو المذكور في المعادلة (2.24) وهو يسمى: شرط الحيود diffraction condition. لاحظ أن استبدال \mathbf{G} بـ $-\mathbf{G}$ ممكن بدون مشاكل حيث أن كلا منها متجه شبكي مقلوب.

مثال 2.1 : أثبت أن شرط الحيود يقود إلى قانون براغ

الحل:

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$$

حيث d تمثل المسافة بين المستويات البلورية المتوازية. نفترض أن لدينا سطحاً ما في الفراغ الشبكي المقلوب وأن $\hat{\mathbf{n}}$ هي وحدة الاتجاه العمودي على هذا السطح.

$$d(hkl) = \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{a}_1}{h}$$

$$d(hkl) = \frac{\hat{n} \cdot \mathbf{a}_1}{h}$$

$$\hat{n} = \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|}$$

$$\Rightarrow d(hkl) = \frac{\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}_1}{h |\mathbf{G}|}$$

Eq.(2.10), (2.11), (2.12):

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|}$$

ثم بعد ذلك نستخدم شرط الحيود (2.24):

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad (1)$$

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \Rightarrow |\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d} \quad (2)$$

$$(2) \text{ in } (1): 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) |\mathbf{G}| \cos \varphi = G^2 \quad (3)$$

$$\therefore 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \cos \varphi = |\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d} \quad (4)$$

$$\cos \varphi = \cos \left(\frac{180 - 2\theta}{2} \right) = \cos(90 - \theta) = \sin \theta \quad (5)$$

(5) & (4):

$$\frac{2}{\lambda} \sin \theta = \frac{1}{d} \quad (6)$$

$$\Rightarrow 2d \sin \theta = \lambda$$

for case n :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

وهذا هو قانون براغ

مثال 2.2: لديك بلورة ذات شبكية من نوع المكعب البسيط SC بطول حرف $a=3.5\text{\AA}$ وتم تسليط أشعة سينية ذات طول موجي يبلغ 3.10\AA . أوجد جميع السطوح التي تحقق شرط براغ لهذه البلورة. أحسب الزاوية θ التي تقابل كل قيمة عظمية في طيف هذه الأشعة.

الحل:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

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

(1)&(2):

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{n(3.10)}{2(3.5)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$\therefore \sin \theta = 0.443n \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

حيث إن جيب الزاوية لا يتجاوز 1، فنيبحث عن قيم للمعاملات بحيث يكون الناتج أقل أو يساوي الواحد. إذا كانت القيمة مناسبة فيمكن تجربة الضرب في رقم صحيح n . بعد ذلك نعوض في (3) لحساب الزاوية المطلوبة. النتيجة في الجدول التالي:

(hkl)	n	sinθ	θ
(100)	1	0.443	26.3°
	2	0.886	62.3°
(110)	1	0.626	38.8°
(111)	1	0.767	50.1°
(210)	1	0.990	82.0°

لاحظ أن أي سطح يشمل كذلك جميع السطوح التي يمكن الحصول عليها بعمليات التناسق، مثلا: (100) يشمل كذلك: (001), (010), (100), (010), (001)

معادلات لاوي Laue Equations

العلاقة (2.22) يمكن استخدامها بطريقة مختلفة لنحصل على ثلاث معادلات شهيرة تسمى بمعادلات لاوي. نقوم بإجراء ضرب قياسي للكميتين \mathbf{G} و $\Delta \mathbf{k}$ بالمتجهات الشبكية الثلاثة: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ مستخدمين العلاقات (2.11) □ (2.12):

$$\therefore \mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$$

$$\therefore \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{G} = v_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_3$$

$$= 2\pi v_1 = \mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} &= 2\pi v_1 \\
\mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} &= 2\pi v_2 \\
\mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} &= 2\pi v_3
\end{aligned}
\tag{2.25}$$

هذه المعادلات الثلاث تسمى معادلات لاوي Laue Equations. أحيانا تكتب معادلات لاوي بدلالة معاملات ميلار بشكل مباشر:

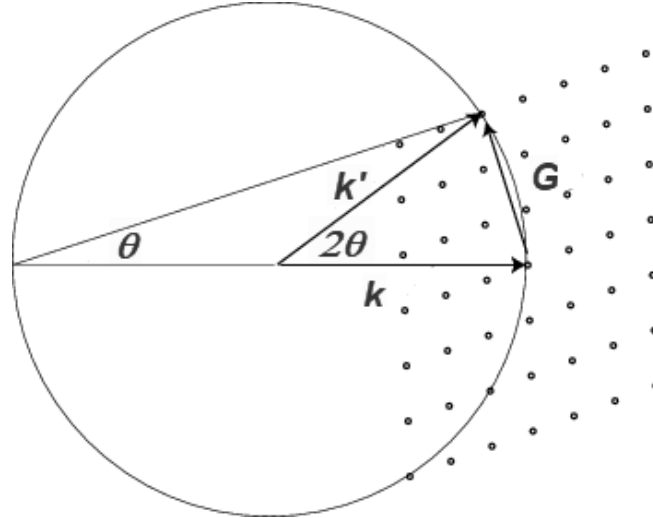
$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} &= 2\pi h \\
\mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} &= 2\pi k \\
\mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} &= 2\pi l
\end{aligned}$$

حيث الأرقام (hkl) هي معاملات ميلار التي سبق الحديث عنها. تعني لنا هذه المعادلات أنه يمكن لموجة إشعاعية ساقطة (مثلا أشعة أكس أو نيوترونية) أن تنتشت (تنتشر) في عدة اتجاهات، ربما لا نهائية، ولكن إذا كانت معاملات ميلار كبيرة فإن النتيجة ستكون ضعيفة وغير مفيدة.

يمكن تفسير المعادلات هندسيا على اساس وجود قمع تخيلي حول المتجهات $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ويكون اتجاه $\Delta \mathbf{k}$ واقعا على سطح ذلك القمع. لاحظ أن الكمية $2\pi h$ تمثل محيط دائرة. إذن أي متجه موجي يحقق هذه الصورة يعطي انحرافا إيجابيا للأشعة، وهناك عدد لا نهائي من المتجهات الموجية التي يمكن أن تحقق.

تشكيل إيوالد Ewald construction:

للكشف عن الحالة التي تحقق التداخل البناء أو تحقق معادلات لاوي أو شرط الحيود أو شرط براغ، نستخدم طريقة تشكيل إيوالد، والتي قام بها العام الشهير باول إيوالد. الشكل التالي يوضح هذه الطريقة:



شكل 2.4: طريقة بناء إيوالد

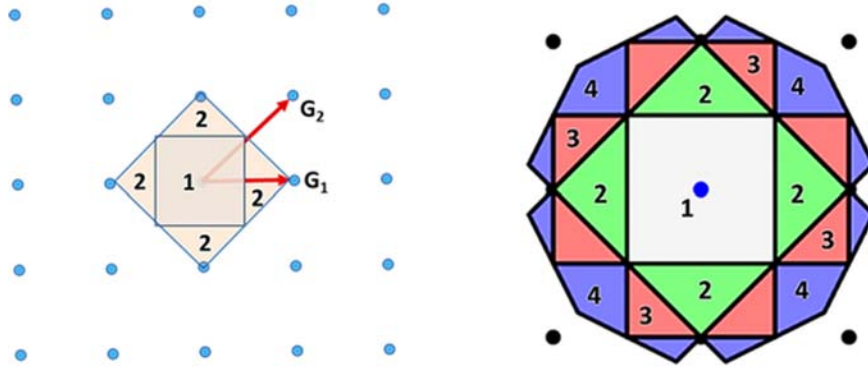
لفهم طريقة تشكيل إيوالد، تم رسم عدد من النقاط الشبكية في الفراغ المقلوب وهي المبينة في الجزء الأيمن من الشكل. تم بعد ذلك رسم المتجه الموجي \mathbf{k} بحيث يكون في نفس اتجاه الأشعة الساقطة ويتم اختيار نقطة الأصل (مركز الدائرة) بحيث يكون طرف المتجه الموجي بالضبط عند نقطة شبكية مقلوبة. يتم رسم دائرة كاملة يكون نصف قطرها هو نفسه المتجه الموجي أي $k = 2\pi/\lambda$. الموضوع ببساطة، إذا كان محيط هذه الدائرة يمر بأية نقاط شبكية إضافية فإن شرط الحيود متحقق، وبالتالي فهناك تداخل بناء. في حالة الحديث عن فراغ ثلاثي الأبعاد، فبدلاً من الدائرة يتم رسم كرة بحيث يمر السطح الكروي بأكثر من نقطة في الوقت نفسه. بالنسبة للموجة المنعكسة فإن اتجاهها هو نفس اتجاه المتجه الموجي \mathbf{k}' أي $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ أما الزاوية المبينة فهي نفسها زاوية براغ.

2.2 مناطق برلوين Brillouin Zones:

منطقة برلوين هي ببساطة نفس خلية الوحدة الابتدائية التي يتم تشكيلها بطريقة فاينر-شيتز ولكن باستخدام النقاط الشبكية المقلوبة (الفراغ المقلوب). والبداية من شرط الحيود (2.24): حيث نقسم الطرفين على 4 لنحصل على:

$$\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{G}}{2} = \left(\frac{G}{2}\right)^2 \quad (2.26)$$

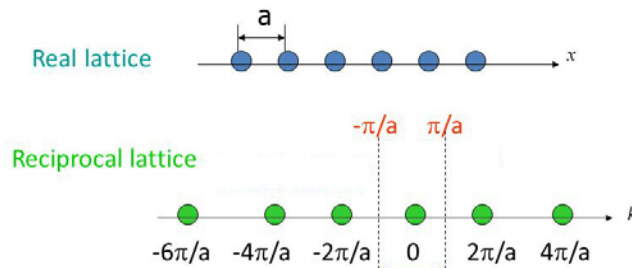
فائدة المعادلة (2.26) أنها أرشدتنا إلى طريقة تشكيل مناطق برلوين حيث نرسم متجهات G في الفراغ المقلوب ثم نأخذ منصفاتها بسطوح متعامدة معها عند منصفاتها. الفراغ المتكون في حالة كون هذه المتجهات ابتدائية (أقصر ما يمكن) هو منطقة برلوين الأولى (خلية الوحدة الابتدائية في الفراغ الشبكي المقلوب) first Brillouin zone، ثم الثانية والثالثة وهكذا. انظر شكل 2.5



شكل 2.5: طريقة رسم مناطق برلوين في الفراغ الشبكي المقلوب. المنطقة 1 هي منطقة برلوين الابتدائية (خلية الوحدة الابتدائية في الفراغ المقلوب) في الشكل الأيسر واليمين كذلك.

الموجة الساقطة على البلورة سواء كانت اشعة سينية أو إلكترونية أو نيوترونية، إذا كانت تحقق المعادلة (2.26) فهي تحقق تداخلا بناء وتعطي قمة في الطيف المرصود. باختصار، منطقة برلوين ترصد جميع الأطوال الموجية (من خلال المتجه الموجي \mathbf{k}) والتي تحقق شرط براغ، حيث إن أي متجه موجي يبدأ من مركز المنطقة وينتهي بسطح المنطقة فهو يحقق هذا الشرط حتى لو لم يكن متعامدا مع السطح.

شكل وابعاد منطقة برلوين الأولى في بعد واحد معطى بالشكل 2.6. الشكل يعطي حدود هذه المنطقة والتي تمتد من $-\frac{\pi}{2}$ يسارا وحتى $+\frac{\pi}{2}$ يمينا (انظر العلاقة (2) من مثال 2.1 أعلاه).



شكل 2.5: منطقة برلوين الأولى في بعد واحد معطاة مقابل شبكة عادية

الشبيكة المقلوبة لخلية عادية من نوع مكعب بسيط SC:

المتجهات الانتقالية الابتدائية للشبيكة العادية من نوع مكعب بسيط SC يمكن اختيارها كما يلي:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y} \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z} \quad (2.27)$$

وعليه فإن حجم خلية الوحدة هو: $|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = a^3$. بالنسبة للشبيكة المقلوبة المقابلة لهذه الشبيكة، فيتم تحديد متجهاتها الابتدائية من العلاقة (2.10):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \quad (2.28)$$

وعليه فالشبيكة المقلوبة أيضا شبيكة مكعبة بسيطة SC طول حرفها $\frac{2\pi}{a}$. حدود منطقة برلويين تتشكل من المستويات العمودية على ستة متجهات شبيكية مقلوبة من عند منتصفاتها وهي: $\pm\mathbf{b}_1, \pm\mathbf{b}_2, \pm\mathbf{b}_3$.

$$\pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 = \pm\frac{\pi}{a}\hat{x} \quad \pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_2 = \pm\frac{\pi}{a}\hat{y} \quad \pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_3 = \pm\frac{\pi}{a}\hat{z} \quad (2.29)$$

هذه السطوح الستة تشكل مكعبا مقلوبا طول حرفه $\frac{2\pi}{a}$ وبالتالي فحجمه: $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ ، يسمى هذا المكعب منطقة برلويين الأولى للخلية المقلوبة مكعبة الشكل من نوع بسيط SC.

الشبيكة المقلوبة لخلية عادية من نوع مكعب متمركز الجسم BCC:

المتجهات الانتقالية للشبيكة الابتدائية العادية هي المعطاة في المعادلة (1.4) سابقا:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (2.30)$$

وسبق أن اثبتنا أن حجم هذه الخلية العادية هو:

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)| = \frac{1}{2}a^3 \quad (2.31)$$

استخدام العلاقة (2.10) مع العلاقة (2.30) في هذه الحالة يعطينا:

$$\begin{aligned}
\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{\frac{1}{2}a^3} \left[\frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \right] \times \left[\frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \right] \\
&= \frac{4\pi}{a^3} \frac{1}{4} a^2 [0 + \hat{z} + \hat{y} + \hat{z} + 0 + \hat{x} + \hat{y} - \hat{x} + 0] \\
&= \frac{\pi}{a} (2\hat{y} + 2\hat{z}) \\
\therefore \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z})
\end{aligned}$$

ولذلك فلدينا ثلاثة متجهات انتقالية مقلوبة للشبيكة الابتدائية المقلوبة من نوع متركز الجسم BCC هي:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) \quad (2.32)$$

بالمقارنة مع معادلات (1.5) والتي تصف متجهات شبيكية عادية لمكعب متركز الوجه، ولذلك هذه الشبيكة المقلوبة أصبحت من نوع متركز الوجه FCC. للبحث عن منطقة برلوين الأولى (خلية الوحدة الابتدائية في الفراغ المقلوب) نشكل المتجه الشبيكي المقلوب العام التالي (2.12):

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(v_2 + v_3) \hat{x} + (v_1 + v_3) \hat{y} + (v_1 + v_2) \hat{z}] \quad (2.33)$$

يتشكل من هذا المتجه أو من المتجهات (2.32) 12 متجها شبيكيا مقلوبا، وبأخذ منتصفاتها وإنشاء سطوح متعامدة عليها تتشكل لدينا منطقة برلوين الأولى والتي يحدها المتجهات الاثني عشر (12) التالية:

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \hat{y} \pm \hat{z}) \quad \frac{2\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{z}) \quad \frac{2\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{y}) \quad (2.34)$$

لو استخدمنا المتجهات المقلوبة في (2.32) لأمكننا حساب حجم منطقة برلوين الأولى للخلية المقلوبة متركزة الجسم FCC:

$$\begin{aligned}
\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}) & \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z}) & \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \\
\therefore V &= |\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)| \\
&= \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}) \cdot \left[\frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z}) \times \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \right] = \frac{8\pi^3}{a^3}(\hat{y} + \hat{z}) \cdot (\hat{z} + \hat{y} - \hat{x}) \\
&= \frac{8\pi^3}{a^3}(1+1) \\
\therefore V &= 2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \tag{2.35}
\end{aligned}$$

وحيث إن هذه المنطقة هي منطقة ابتدائية (الأولى) فليديها نقطة شبكية (مقلوبة) واحدة فقط.

الشبيكة المقلوبة لخلية عادية من نوع مكعب متمركز الوجه FCC:

سبق عرض متجهات الشبيكة الابتدائية العادية للخلية المكعبة متمركزة الوجه في الباب الأول معادلات (1.5):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{z}) \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y}) \tag{2.36}$$

فيمكن الحصول على متجهات خلية الوحدة الابتدائية للشبيكة المقلوبة (سنترك الإثبات هذه المرة ولكن اتبع نفس الطريقة السابقة):

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \tag{2.37}$$

ومرة أخرى بالمقارنة مع معادلات (1.4) في الباب الأول يتضح أن هذه المتجهات هي متجهات خلية وحدة مكعبة الشكل من نوع BCC. حجم خلية الوحدة المقلوبة (أثبت ذلك):

$$V = 4 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \tag{2.38}$$

حدود منطقة برلوين الأولى هي عند منتصفات المتجهات الموجبة والسالبة في (2.37):

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \tag{2.38}$$

وعدد هذه المتجهات 8 تحدد حدود المنطقة المقصودة.

إذن بشكل عام:

الشبيكة العادية المكعبة البسيطة SC أعطت نفس النوع شبيكة مقلوبة
الشبيكة العادية المكعبة متمركزة الجسم BCC أعطت شبيكة مقلوبة من نوع FCC
الشبيكة العادية المكعبة متمركزة الوجه FCC أعطت شبيكة مقلوبة من نوع BCC

2.3 تحليل فوريير للقاعدة **Fourier Analysis of the Basis**:

عندما يتحقق شرط الحيود فإن المعادلة (2.19) تقودنا إلى:

$$F_G = N \int_{cell} dv n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = NS_G \quad (2.39)$$

حيث يشمل التكامل هذه المرة عدد N من الخلايا. الكمية S_G تسمى معامل البناء structure factor.

$$S_G = \int_{cell} dv n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

نريد أن نعبر عن كثافة الإلكترونات $n(\mathbf{r})$ لتشمل جميع الذرات في الخلية:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) \quad (2.40)$$

حيث يشمل العدد s جميع الذرات في الخلية إلا الذرة المركزية، و \mathbf{r}_j هو متجه الذرة j العدد s يشمل جميع أعداد الذرات في القاعدة.

إذن يمكن كتابة معامل البناء بالصورة:

$$\begin{aligned} S_G &= \sum_j \int dv n_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \int dv n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\rho}} \end{aligned} \quad (2.41)$$

حيث $\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}-\mathbf{r}_j$. الجزء التكامل من المعادلة السابقة يسمى: **معامل التشكيل الذري atomic form factor** وهو تحديداً:

$$f_j = \int dv n_j(\boldsymbol{\rho}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\rho}} \quad (2.42)$$

بالجمع بين المعادلتين (2.41) و (2.42) يمكن كتابة معامل البناء كما يلي:

$$S_G = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.43)$$

مع ملاحظة أن:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 \quad (2.44)$$

نلاحظ الآن أن:

$$\begin{aligned} \therefore \mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j &= (v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j) \end{aligned} \quad (2.45)$$

تصبح علاقة معامل البناء (2.43) بالصورة التالية:

$$S_G(v_1 v_2 v_3) = \sum_j f_j e^{-i 2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)} \quad (2.46)$$

معامل البناء لشبيكة مكعبة من نوع متمركز الجسم BCC :

إذا افترضنا أن القاعدة لديها ذرة واحدة فقط، فيكون لدينا ذرتان الأولى في الركن (000) والثانية في مركز الجسم $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ بمعنى أنه:

$$\text{للذرة الأولى: } x_1 = y_1 = z_1 = 0$$

$$\text{وللذرة الثانية: } x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$$

إذن العلاقة (2.46) تعطي لهذه الشبيكة:

$$S(v_1 v_2 v_3) = f \left[1 + e^{-i\pi(v_1 + v_2 + v_3)} \right] \quad (2.47)$$

f يمثل معامل البناء للذرة. لاحظ أن الأس في هذه المعادلة = -1 عندما يكون مجموع الأرقام $v_1 + v_2 + v_3$ يساوي رقما فرديا، و = 1 عندما يكون هذا المجموع زوجيا. ولذلك:

$$S = \begin{cases} 0 & \text{if } v_1 + v_2 + v_3 = \text{odd integer} \\ 2f & \text{if } v_1 + v_2 + v_3 = \text{even integer} \end{cases}$$

هذه النتيجة مفيدة جدا في توقع نتائج تحليل اشعة إكس أو غيرها للمركبات. مثلا الصوديوم له شبيكة من نوع مكعب BCC ولذلك لم يظهر في طيف الأشعة السطوح:

(221), (111), (300), (100) لان مجموع كل منها فردي. ولكن بالمقابل فقد ظهرت السطوح التي لها معاملات: (222), (110), (200) لأن مجموع كل منها زوجي.

معامل البناء لشبيكة مكعبة من نوع متمركز الوجه FCC :

هناك أربع ذرات - كما سبق شرحه - في خلية الوحدة للشبيكة متمركزة الوجه وموجودة عند المواقع: $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $0, 0, 0, 0$. بمعنى أنه:

$$\text{للذرة الاولى: } x_1 = y_1 = z_1 = 0$$

$$\text{وللذرة الثانية: } x_2 = 0, y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$$

$$\text{للذرة الثالثة: } x_3 = \frac{1}{2}, y_3 = 0, z_3 = \frac{1}{2}$$

$$\text{وللذرة الرابعة: } x_4 = y_4 = \frac{1}{2}, z_4 = 0$$

وبالتعويض في المعادلة (2.46):

$$S(v_1 v_2 v_3) = f \left[1 + e^{-i\pi(v_2+v_3)} + e^{-i\pi(v_1+v_3)} e^{-i\pi(v_1+v_2)} \right] \quad (2.48)$$

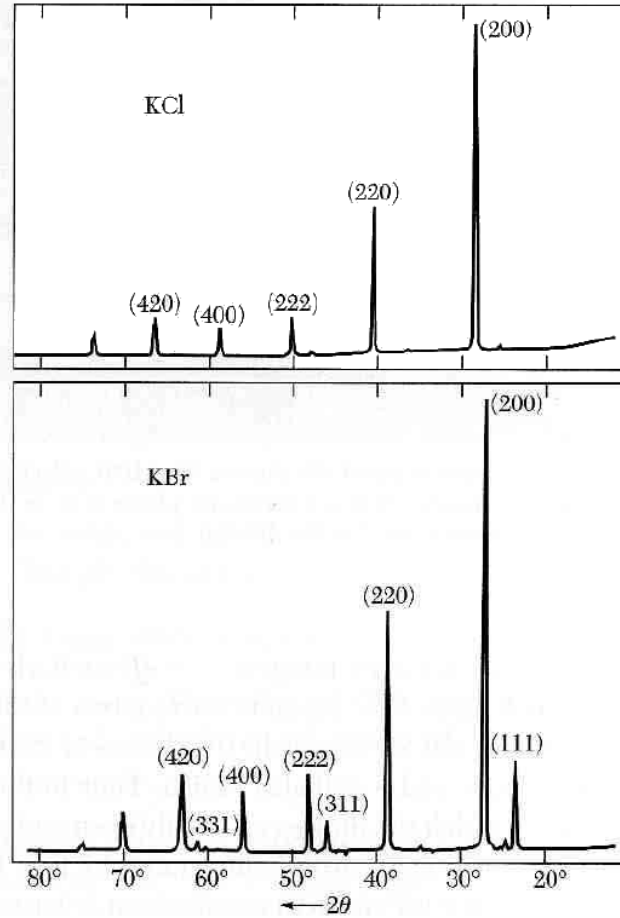
والنتيجة تصبح كما يلي:

$$S = \begin{cases} 0 & \text{if } v_1, v_2, v_3 = \text{mix integers} \\ 4f & \text{if } v_1, v_2, v_3 = \text{even integers} \\ 4f & \text{if } v_1, v_2, v_3 = \text{odd integers} \end{cases}$$

ولذلك تظهر خطوط مقابل السطوح (200), (220), (222), (400), (420)

وكذلك تظهر خطوط مقابل السطوح (111), (311), (331) وهكذا

ولكن لا تظهر خطوط طيفية مقابل السطوح التي لها معاملات ميلار مخلوطة بين فردي وزوجي مثل: (310), (101), (100), (300) وهكذا. انظر الشكل 2.6



شكل 2.6: تأثير معامل البناء على نتائج أشعة إكس لمركبين لهما خلايا وحدة مكعبة الشكل متمركزة الوجوه. لاحظ ظهور السطوح التي معاملات ميلار لها كلها زوجية أو فردية وإخفاء جميع السطوح التي لها معاملات مخلوطة

معامل التشكيل الذري Atomic Form Factor:

نعيد كتابة المعادلة (2.42) بالصورة:

$$f_j = \int dv n_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.49)$$

حيث يدخل ضمن التكامل جميع الإلكترونات التي تنتمي إلى نفس الذرة فقط. لدينا النتيجة التالية: $\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = Gr \cos\alpha$ ، لو افترضنا بأن توزيع الإلكترونات موزعة بصورة كروية حول النواة (التي نفترض وجودها في نقطة الأصل):

$$\begin{aligned}
f_j &= \int dv n_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \\
f_j &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^r dr r^2 n_j(r) \int_0^\pi \sin\theta d\theta e^{-iGr\cos\theta} \\
&= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^r dr r^2 n_j(r) \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta) e^{-iGr\cos\theta} \\
&= 2\pi \int dr r^2 n_j(r) \left(\frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} \right) \\
&= 4\pi \int dr r^2 n_j(r) \frac{\sin Gr}{Gr} \\
\therefore \frac{\sin Gr}{Gr} &= 1 \\
\therefore f_j &= 4\pi \int dr r^2 n_j(r) = Z \tag{2.50}
\end{aligned}$$

إذن قيمة معامل التشكيل الذري أصبح مساويا ببساطة لعدد الالكترونات في الذرة

مثال 2.3 : لدينا شبكة سداسية الشكل Hexagonal ، تعطى المتجهات الانتقالية الابتدائية لهذه الشبكة (في الفراغ العادي) كما يلي:

$$\mathbf{a}_1 = \sqrt{3} \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y}, \quad \mathbf{a}_2 = -\sqrt{3} \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y}, \quad \mathbf{a}_3 = c \hat{z}$$

- أ- احسب حجم خلية الوحدة الابتدائية لهذه الشبكة
ب- أوجد المتجهات الابتدائية للشبكة المقلوبة لهذه الشبكة
ج- ارسم منطقة برلوين الأولى لهذه الشبكة

الحل:

نحسب أولاً: $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 &= \left[\sqrt{3} \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \right] \times \left[-\sqrt{3} \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{a}{2} \hat{y} \right] \\
&= \sqrt{3} \frac{a^2}{4} \hat{z} + \sqrt{3} \frac{a^2}{4} \hat{z} + 0 + 0 = \sqrt{3} \frac{a^2}{2} \hat{z} \tag{1}
\end{aligned}$$

ثم نحسب الحجم:

$$\therefore V = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = \sqrt{3} \frac{a^2}{2} \hat{\mathbf{z}} \cdot c \hat{\mathbf{z}} = \sqrt{3} \frac{ca^2}{2} \quad (2)$$

لحساب متجهات الشبكة المقلوبة:

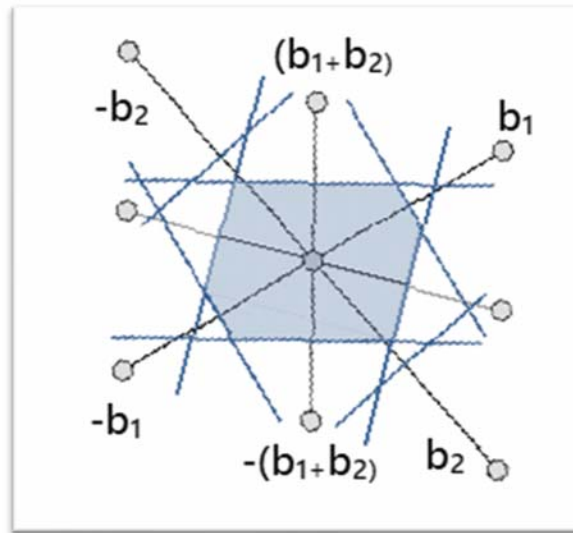
$$\therefore \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{2}{ca^2} \left[\sqrt{3} \frac{ca}{2} \hat{\mathbf{y}} + \frac{a}{2} c \hat{\mathbf{x}} \right]$$

$$\therefore \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} \right) \quad (3)$$

وبنفس الطريقة نحسب المتجهين الآخرين:

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} \right) \quad (4)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{2\pi}{c} \hat{\mathbf{z}} \quad (5)$$



الباب الثالث

الروابط البلورية والثوابت المرنة

Crystal Binding and Elastic Constants

3.1 مقدمة عامة Introduction:

في هذا الباب نطرح سؤالاً مهماً: ما الذي يجمع البلورة ويحافظ عليها بصورتها الصلبة؟ وسوف نبين أن القوى الكهرومغناطيسية هي المسؤول الأول عن هذه الروابط. سوف نناقش قوى مثل قوى فان دير فالس، والروابط التساهمية وغيرها. ويهم أن نتعرف على مصطلحات أساسية مثل طاقة الارتباط البوري وهي الطاقة المسؤولة عن ربط جزيئات البلورة مع بعضها، وهي من ناحية أخرى الطاقة اللازم توفيرها للبلورة لكي تتفكك إلى ذرات حرة تماماً في حالة سكون. هناك أيضاً مصطلح طاقة الشبكة وهي تتعلق بالبلورات الأيونية وهي الطاقة اللازم تقديمها للبلورة الأيونية لتفكيكها إلى أيونات حرة وساكنة.

3.2 بلورات الغازات الخاملة CRYSTALS OF INERT GASES:

تعتبر البلورات المشكّلة للغازات الخاملة هي الأبسط على الإطلاق، وفيها يتم توزيع الإلكترونات بطريقة مشابهة لتوزيعها على الذرات نفسها. بعض صفات بلورات الغازات الخاملة مبينة في الجدول 3.1.

Table 3.1 : Properties of inert gas crystals

Inert gas	Nearest neighbor distance in Å	Experimental cohesive energy		Melting point, K	Ionization potential of free atom, eV	Parameters in Lennard-Jones Potential	
	in Å	kJ/mol	eV/atom			$\epsilon \times 10^{-16}$ erg	σ (Å)
He	Liquid at zero pressure				24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24.56	21.56	50	2.74
Ar	3.76	7.74	0.080	83.81	15.76	167	3.40
Kr	4.01	11.2	0.116	115.8	14.00	225	3.65
Xe	4.35	16.0	0.17	161.4	12.13	320	3.98

رابطة فان دير فالز ولندن للغازات الخاملة Van der Waals-London Interaction:

التفاعل الذي يمسك ذرات الغازات الخاملة في شكل بلوري ينتج عن قوى ضعيفة هي جزء من سبب تشكل بلورات الغازات الخاملة ويطلق على هذه القوى بروابط فان دير فالز ولندن. حتى ندرس هذه الروابط دعنا نتصور ذرتين من نفس الغاز على مسافة R من بعضهما بحيث تكون هذه المسافة أكبر بشكل ملحوظ من نصف قطر الذرة نفسها. طبعا الذرتان متعادلتان فما عساه أن يحصل بينهما من التفاعلات؟

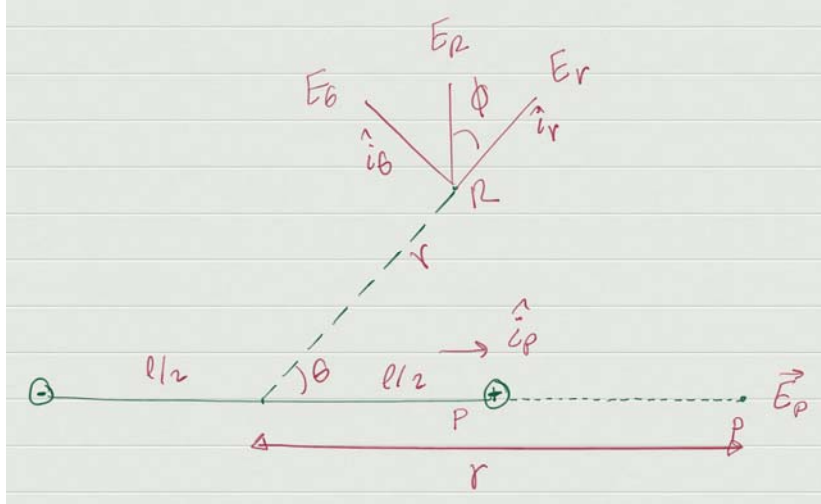
الذي يحصل أن ذرة الغاز الخامل وبسبب شحنتها الكاملة سواء الجزء السالب منها خارج النواة أو الموجب في قلب النواة، تشكل ثنائيا كهربائيا يؤثر على الذرة المجاورة وهكذا.

سوف نستخدم فكرة الثنائيات لاشتقاق علاقة فان دير فالز ولندن بدلا من طريقة كتيل حيث استخدم فرضية الزوج من المتذبذبات وسلك طريقا رياضيا معقدا نوعا ما.

لو تصورنا ذرة غاز خامل تبعد مسافة R عن أختها ذرة غاز خامل أخرى. نتصور أن الذرة الأولى لها عزم ثنائي القطب p_1 في لحظة ما. في هذه الحالة يصبح المجال الكهربائي من هذه الذرة على زميلتها هو:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^2} \hat{\mathbf{i}}_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r^3} \mathbf{r} \quad (3.1)$$

وهذا هو المجال الناتج فقط من الشحنة الموجبة (شحنة النواة)، فلو أردنا المجال الكامل الناتج من الشحنتين الموجبة (النواة) والسالبة (الإلكترونات):



شكل 3.1: الوضع العام لثنائي كهربائي وتأثيره في النقاط المجاورة له

$$\mathbf{E}_p = \mathbf{E}_+ + \mathbf{E}_- \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \therefore \mathbf{E}_p &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{\left(r - \frac{\ell}{2}\right)^2} - \frac{q}{\left(r + \frac{\ell}{2}\right)^2} \right] \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\left(r + \frac{\ell}{2}\right)^2 - \left(r - \frac{\ell}{2}\right)^2}{\left(r - \frac{\ell}{2}\right)^2 \left(r + \frac{\ell}{2}\right)^2} \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\ell r q}{\left(r^2 - \frac{\ell^2}{4}\right)^2} \quad (3.4) \end{aligned}$$

نستطيع إهمال الحد $\frac{\ell^2}{4}$ بسبب صغره في مقابل r^2 .

$$\therefore \mathbf{E}_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\ell q}{r^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mathbf{p}}{r^3} \quad (3.5)$$

حيث تعرف الكمية $q.l$ بعزم الثنائي.

أما عندما تكون النقطة المدروس عندها المجال تقع على بعد r من منتصف الثنائي وتصنع زاوية θ مع l (انظر شكل 3.1) فإنه عند R :

$$\mathbf{E}_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\mathbf{p} \cos \theta}{r^3} \quad \text{وينتج عن مركبة } r \quad (3.6)$$

$$\mathbf{E}_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{p} \sin \theta}{r^3} \quad \text{وينتج عن مركبة } \theta \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_R &= \mathbf{E}_r \hat{\mathbf{i}}_r + \mathbf{E}_\theta \hat{\mathbf{i}}_\theta \\ \hat{\mathbf{i}}_p &= \hat{\mathbf{i}}_r \cos \theta - \hat{\mathbf{i}}_\theta \sin \theta \\ \therefore \mathbf{E}_R &= \frac{\mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [2 \cos \theta \hat{\mathbf{i}}_r + \sin \theta \hat{\mathbf{i}}_\theta] \\ \therefore \sin \theta \hat{\mathbf{i}}_\theta &= \hat{\mathbf{i}}_r \cos \theta - \hat{\mathbf{i}}_p \\ \therefore \mathbf{E}_R &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [3p \cos \theta \hat{\mathbf{i}}_r - p \hat{\mathbf{i}}_p] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [3(\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{i}}_r) \hat{\mathbf{i}}_r - \mathbf{p}] \end{aligned} \quad (3.8)$$

الآن دعنا نحذف التمييز R ونرمز لـ \mathbf{p} بـ \mathbf{p}_1 ونضع $\hat{\mathbf{R}}$ بدلا من $\hat{\mathbf{i}}_r$:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}}) \hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_1] \quad (3.9)$$

حيث $\hat{\mathbf{R}}$ هي وحدة المتجه في اتجاه \mathbf{R} . بطبيعة الحال هناك ثنائي آخر من نفس الذرة الثانية هو \mathbf{p}_2 : $\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}$ ، حيث α ثابت وتسمى الاستقطابية للذرة polarizability.

$$\therefore \mathbf{p}_2 = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}}) \hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_1] \quad (3.10)$$

لحساب طاقة الثنائي:

$$\therefore U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$$

$$\therefore U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}$$

$$\begin{aligned}
\therefore U &= -\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_1] \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} [3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_1] \\
&= -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} [3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})\hat{\mathbf{R}} - \mathbf{p}_1]^2 \\
&= -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} [9(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 - 6(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 + \mathbf{p}_1^2] \\
&= -\frac{\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} [3(\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 + \mathbf{p}_1^2] \tag{3.11}
\end{aligned}$$

لاحظ أن الطاقة تحظى بإشارة سالبة (-) أي أنها طاقة تجاذبية. أي أن محصلة روابط فاندرفالز ولندن هي الترابط بين ذرات الغاز الخامل. ولكن حيث إن هذه الطاقة تتناسب عكسيا مع القوة السادسة للمسافة $U \propto 1/R^6$ فهي تفقد قيمتها بسرعة فائقة مع المسافة وهي على هذا الأساس أضعف كثيرا من قوى الارتباط الأخرى كما سوف نلاحظ لاحقا.

بما أن قيمة \mathbf{p}_1 ليست ثابتة مع الزمن بل يعتمد اتجاهها على الزمن، وبالتالي يكون معدل هذه الكمية على طول فترة زمنية = صفر. غير أن الطاقة U نفسها تحتفظ بإشارتها السالبة ولا تنعدم.

في المعادلة السابقة:

$$\therefore \mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}} = p_1 \cos \theta$$

إذا كانت قيم الزاوية تحمل نفس احتمال الحدوث:

$$\Rightarrow \text{Average of } \cos^2 \theta = 1/2$$

$$\text{and average of } (\mathbf{p}_1 \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 = \frac{1}{2} \langle \mathbf{p}_1^2 \rangle$$

$$\therefore \langle U(\mathbf{R}) \rangle = -\frac{5}{2} \frac{\alpha \langle \mathbf{p}_1^2 \rangle}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \tag{3.12}$$

هذه الرابطة موجودة في جميع الأحيان وبين جميع الذرات خاصة في الغازات ولكنها ضعيفة ويمكن إهمالها في حالة وجود قوى أخرى مثلا أيونية أو تساهمية. يمكن اختزال جميع الثوابت وكتابة هذه النتيجة بالصورة:

$$\therefore \langle U(\mathbf{R}) \rangle = -\frac{A}{R^6} \tag{3.13}$$

عندما نريد حساب فرق الجهد الكلي للغازات الخاملة فإننا نحتاج إلى حساب طاقة تفاعل الذرات مع الذرات core-core energy وهي تنافرية وتتناسب عادة بصورة طردية مع الاس 12 للمسافة بالصورة $\frac{B}{R^{12}}$ ولذلك نعم الطاقة كما يلي:

$$U_{tot}(\mathbf{R}) = -4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \right] \quad (3.14)$$

يسمى هذا النوع من الطاقة: (جهد لينارد جونز 6-12) Lennard-Jones 6-12 . وهو الطاقة الكلية (طاقة الوضع) لزوج من ذرات غاز خامل. في المعادلة (3.14) σ و ε عبارة عن معاملات جديدة بحيث أن: $4\varepsilon\sigma^6 = A$, $4\varepsilon\sigma^{12} = B$. لو تم طلب حساب قوى التجاذب بين الذرات في الغاز الخامل فنستخدم العلاقة $F = -dU/dR$. وأما قيم σ و ε فتؤخذ من جدول 3.1 السابق.

الثوابت البلورية عند الاتزان Equilibrium Lattice Constants:

في العلاقة (3.14) حسبنا طاقة الارتباط بين ذرتين فقط من ذرات الغاز الخامل. في حالة الرغبة في حساب هذه الطاقة لعدد N من الذرات فنكتبها بالصورة التالية:

$$U_{tot}(\mathbf{R}) = \frac{1}{2}N (4\varepsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] \quad (3.15)$$

حيث قصدنا بالكمية $p_{ij}R$ المسافة بين أي ذرة i وذرة أخرى j بدلالة المسافة الأقرب بين الجيران وهي R . تم إضافة $1/2$ للعلاقة حتى نتجنب عد الذرات مرتين. تم حساب النتائج للشبيكة مكعبة الشكل متمركزة الوجه FCC ووجد أن:

$$\sum_j' p_{ij}^{-12} = 12.13188; \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14.45392 \quad (3.16)$$

لو أخذنا الطاقة الكلية على مستوى البلورة، فعند الاتزان يمكن حساب المسافة R_0 بأخذ تفاضل المعادلة (3.15) ومساواته بالصفر:

$$\frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -2N \varepsilon \left[12 \times 12.13188 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - 6 \times 14.45392 \frac{\sigma^6}{R^7} \right]$$

$$\Rightarrow 12 \times 12.13188 \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} = 6 \times 14.45392 \frac{\sigma^6}{R^7} \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow \frac{R_o}{\sigma} = 1.09 \quad (3.18)$$

وهي قيمة ثابتة تقريبا مع جميع البلورات المكعبة متمركزة الوجه FCC . تم حساب هذه القيمة تجريبا باستخدام نتائج الجدول 3.1 وكانت النتائج:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\frac{R_o}{\sigma}$	1.14	1.11	1.10	1.09

وهذه النتائج مذهشة فعلا وتدل على دقة الحسابات التي حصلنا عليها من المعادلات التي حسبناها بالطرق التقريبية التي رأينا. ويدل على دقة حسابات معادلات فاندرفالز ولندن والتي تم اشتقاقها بفرضيات ثنائي القطب، علما بأن كتاب كتيل قام باشتقاقها بطريقة فرضية المتذبذب التوافقي وحصل على نفس النتائج.

طاقة الارتباط Cohesive Energy

من (3.16) و (3.18) في معادلة (3.15) نحصل على المعادلة التالية:

$$U_{tot}(\mathbf{R}) = 2N \varepsilon \left[(12.13) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.19)$$

at $R=R_o$

$$U_{tot}(\mathbf{R}_o) = -(2.15)(4N \varepsilon) \quad (3.20)$$

وهذه النتيجة صالحة لجميع الغازات الخاملة ولكنها غير دقيقة بشكل تام بل تقريبية، وتحتاج إلى تصحيح بنسبة معينة حتى تطابق النتائج التجريبية.

مثال 3.1 :

استخدم طاقة الارتباط من نوع لينارد وجونز Lennard-Jones لحساب نسبة طاقة الارتباط للنيون في حالي نوع الشبكة BCC و FCC مع المعلومات التالية (لا BCC):

$$\sum_j' p_{ij}^{-12} = 9.11418; \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 12.2533$$

الحل:

بالنسبة لا BCC:

$$\therefore U_{tot}(\mathbf{R}) = 2N\varepsilon \left[(9.114) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (12.253) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

$$\therefore \frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -2N\varepsilon \left[12 \times 9.114 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6 \times 12.253 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \right]$$

$$\Rightarrow 12 \times 9.114 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} = 6 \times 12.253 \frac{\sigma^6}{R_0^7}$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma}{R_0} = 0.936$$

$$U_{tot}(\mathbf{R}_0) = 2N\varepsilon \left[(9.114)(0.936)^{12} - (12.253)(0.936)^6 \right] = 2N\varepsilon(-4.12)$$

بالنسبة لـ FCC:

$$\therefore U_{tot}(\mathbf{R}) = 2N\varepsilon \left[(12.132) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14.454) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

$$\therefore \frac{dU_{tot}}{dR} = 0 = -2N\varepsilon \left[12 \times 12.132 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} - 6 \times 14.454 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \right]$$

$$\Rightarrow 12 \times 12.132 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} = 6 \times 14.454 \frac{\sigma^6}{R_0^7}$$

$$\Rightarrow \frac{\sigma}{R_0} = 0.917$$

$$U_{tot}(\mathbf{R}_0) = 2N\varepsilon \left[(12.132)(0.917)^{12} - (14.454)(0.917)^6 \right] = 2N\varepsilon(-4.305)$$

إذن النسبة بين الحالتين: 0.957

3.3 الروابط الايونية Ionic Crystals

تتشكل هذه الروابط - كما هو واضح - من ايونات موجبة وسالبة تتفاعل فيما بينها بطريقة كولومية. سبق ذكر مركب كلوريد الصوديوم وكلوريد السيزيوم وهي من أشهر المركبات التي تعتمد على مثل هذا النوع من الروابط.

الطاقة الكهربائية أو طاقة ماديلونج Electrostatic or Madelung Energy:

الطاقة الناتجة بين الأيونات هي ببساطة طاقة كولومية تجاذبية بين الأيونات المختلفة بالإشارة وتنافرية إذا اتفقت في الإشارة. نفترض بأن الطاقة U_{ij} هي طاقة التفاعل بين الأيونين i و j . نستطيع حساب الطاقة الكلية التي يكون الايون i طرفا فيها كما يلي:

$$U_i = \sum_j' U_{ij} \quad (3.21)$$

حيث تشمل عملية الجمع كل الأيونات عدا الأيون $i=j$. مصدر هذه الطاقة نوعان مختلفان من الجهد: الأول كما هو ظاهر طرف كولومي $\pm q^2/r_{ij}$ والثاني جهد مركزي ذو طبيعة أسية:

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \quad (3.22)$$

مع ملاحظة استخدامنا لنظام CGS ولذلك استبعدنا الثابت $1/4\pi\epsilon_0$ في الحد الكولومي. إشارة + في الحد الكولومي عندما تكون الشحنات متشابهة، وإشارة - عندما تكون مختلفة. نطلق على الكمية λ ثابت القوة strength constant، والكمية ρ ثابت المدى range constant يمكن حسابها من الثوابت البلورية lattice constants ومن معامل الانضغاطية compressibility. سوف نستخدم نفس تقنيتنا السابقة في التعبير عن الأبعاد بين الأيونات: $r_{ij} = p_{ij}R$ حيث R تمثل المسافة بين اقرب الجيران.

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{q^2}{R} & \text{(nearest neighbor)} \\ \pm \frac{q^2}{p_{ij}R} & \text{(otherwise)} \end{cases} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \therefore U_i &= \sum_j' U_{ij} \\ \therefore U_{tot} &= NU_i = N \left[z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{\alpha q^2}{R} \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

حيث الرقم z يعبر عن عدد الجيران الأقرب. أما الكمية α فتسمى ثابت ماديلونج Madelung constant ويعبر عنه بالتالي:

$$\alpha = \sum_j' \frac{\pm}{p_{ij}} = \text{Madelung constant} \quad (3.25)$$

المجموع المذكور في (3.25) يشمل فقط الجيران الأقرب. تم وضع العلامة \pm في تعريف ثابت ماديلونج بسبب أنه يتوجب أن يكون دائما موجبا، فإذا كانت الشحنة سالبة فنستخدم - معها والعكس حتى نحافظ على + دائما.

من فوائد المعادلة (3.24) أن نحسبها عند الاتزان أي عندما $dU_{tot}/dR=0$ ولذلك:

$$\begin{aligned} N \frac{dU_i}{dR} \Big|_{R=R_0} &= -\frac{Nz\lambda}{\rho} e^{-\frac{R}{\rho}} + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0 \\ \Rightarrow -\frac{Nz\lambda}{\rho} e^{-\frac{R_0}{\rho}} &= \frac{N\alpha q^2}{R_0^2} \\ \Rightarrow R_0^2 e^{-\frac{R_0}{\rho}} &= \frac{\rho\alpha q^2}{z\lambda} \end{aligned} \quad (3.25)$$

من هذه المعادلة يمكننا حساب مسافة الاتزان R_0 بشرط معرفة الثوابت الأخرى. يمكن كتابة الطاقة الكلية للبلورة ذات الـ N من الجزيئات أو $2N$ من الذرات (الأيونات) من المعادلة (3.24) وكذلك (3.25) كما يلي:

$$\therefore U_{tot} = NU_i = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left[1 - \frac{\rho}{R_0} \right] \quad (3.26)$$

$$U_{tot} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left[1 - \frac{\rho}{R_0} \right] \quad (SI) \quad (3.27)$$

الحد الأول: $-\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}$ يسمى **طاقة ماديلونج Madelung energy**. شكل 3.2 التالي

يوضح كيف تؤثر القوى المختلفة على الأيونات. الحد الثاني يعبر عن الطاقة التنافرية بين الذرات الأقرب إلى بعضها. لاحظ كيف تؤثر القوى التنافرية على مدى قصير ويقل تأثيرها بالقرب أو بعد مسافة الاتزان، حيث تبقى القوى الكولومية التجاذبية مؤثرة، ولذلك فالنتيجة هي تجاذب الأيونات إلى بعضها.

عينة من حسابات ثابت ماديلونج معطى بالجدول التالي:

Structure	α
Sodium chloride, NaCl	1.747565
Cesium chloride, CsCl	1.762675
Zinc blende, cubic ZnS	1.6381

مثال 3.2 :

استخدم معادلة (3.27) لحساب طاقة الربط في مركب كلوريد الصوديوم NaCl.

الحل:

من المعادلة (3.27) يمكننا تقدير طاقة الربط في مركب كلوريد الصوديوم حيث إن: α معطاة في الجدول أعلاه،

طول الحرف (من الباب الأول $a=5.63 \text{ \AA}$) ومعنى ذلك أن المسافة بين الذرات (نصف طول حرف

$$R_o = 2.82 \text{ \AA} =$$

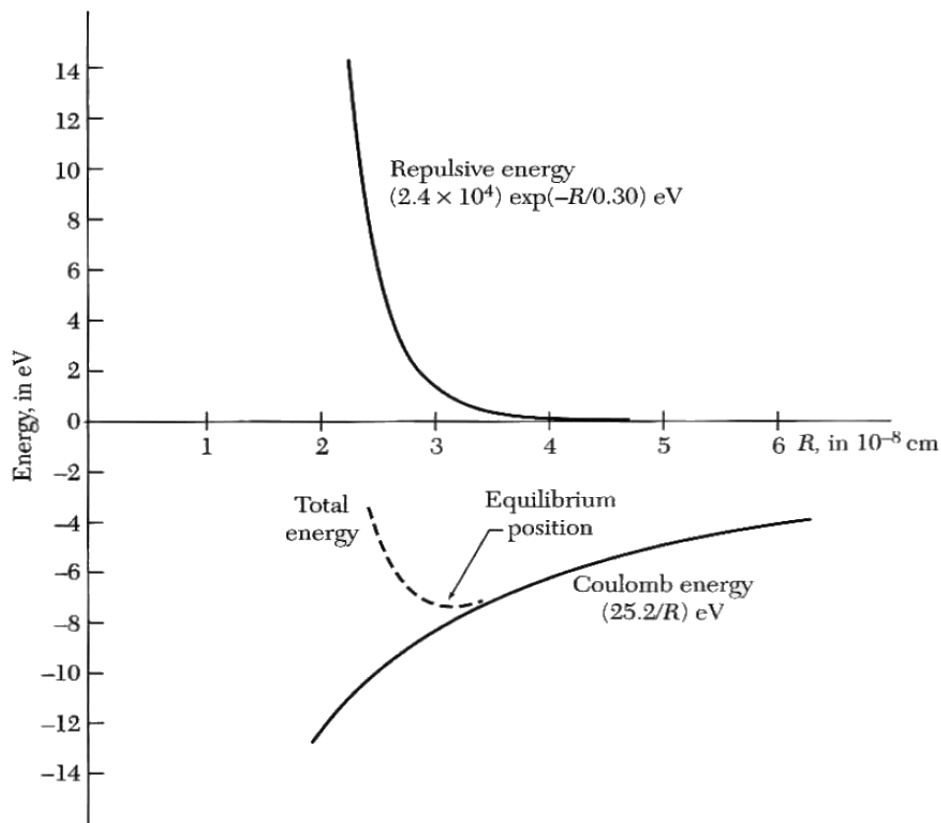
$$\text{الشحنة } q = e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

طاقة التنافر قصيرة جدا وتقدر بـ $\rho=0.1R_o$ فنطبق العلاقة أعلاه:

$$\frac{U_{tot}}{N} = -\frac{1.75(1.6 \times 10^{-19})^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12})2.82 \times 10^{-10}} \left[1 - \frac{0.1R_o}{R_o} \right]$$

$$= -1.29 \times 10^{-18} \text{ J} = -8.04 \text{ eV}$$

من هذا المثال ظهر أن طاقة الارتباط في كلوريد الصوديوم هي حوالي 8 eV وهي طاقة كبيرة (هذه الطاقة فقط بين أيونين اثنين) ولذلك يحتاج هذا المركب إلى حرارة عالية لكي ينصهر (في حدود 1100 درجة)



شكل 3.2: الطاقة الكلية محسوبة لكل جزيء من جزيئات كلوريد البوتاسيوم KCl .

طاقة الارتباط الأيونية تكتب أحيانا بالصورة التالية:

$$U = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{NA}{R^n} \quad (3.28)$$

حيث n ، و A ثوابت خاصة. ونحن نعتبر أن طاقة الارتباط بين الأيونات هي فقط هذه المذكورة في المعادلة خاصة عند درجات الحرارة القريبة من الصفر حيث نهمل مثلا روابط فاندرفالس وغيرها. يستفاد من هذه المعادلة في حساب المسافة بين الذرات عند الاتزان R_{eq} وذلك باستخدام القانون الأول في الترموديناميك:

$$dU = -PdV_s + TdS \quad (3.29)$$

حيث P يمثل الضغط، و S تمثل الإنتروبي، أما الكمية V_s فتمثل الحجم. بما أننا نتحدث عن وضع قريب من الصفر المطلق، فيصبح الضغط قريبا من الصفر ولهذا فيمكن إهمال الحد الأول.

$$\therefore dU = TdS \quad (3.30)$$

عند الصفر المطلق $T=0$:

$$\frac{dU}{dS} = 0 \rightarrow \frac{dU}{dR} = 0 \quad (3.31)$$

بتطبيق هذا التفاضل على المعادلة (3.28):

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dR}_{R=R_{eq}} &= \frac{d}{dR} \left[-\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{NA}{R^n} \right] = 0 \\ \therefore \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_{eq}^2} &= \frac{nNA}{R_{eq}^{n+1}} \Rightarrow \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{nA}{R_{eq}^{n-1}} \\ \Rightarrow R_{eq} &= \left(\frac{4\pi\epsilon_0 nA}{\alpha q^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \end{aligned} \quad (3.32)$$

المسافة في (3.32) تمثل المسافة بين اقرب الجيران عند وضع الاتزان equilibrium.

$$\begin{aligned} \Rightarrow R_{eq}^{n-1} &= \frac{4\pi\epsilon_0 nA}{\alpha q^2} \\ \therefore R_{eq}^n &= \frac{4\pi\epsilon_0 nA}{\alpha q^2} R_{eq} \end{aligned} \quad (3.33)$$

لاحظ أن معادلة (3.33) أعطت قيمة الثابت A كما يلي:

$$A = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o n R_{eq}} R_{eq}^n = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o n} R_{eq}^{n-1} \quad (3.34)$$

نستخدم النتيجة (3.32) في العلاقة (3.28) في الحالتين n و n=1:

$$U_{eq} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_o R_{eq}} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.35)$$

مرة أخرى الحد الثاني يمثل طاقة التنافر، وحيث إن قيمة n عادة في حدود 10 فيتضح أن طاقة ماديلونج التجاذبية تطغى بشكل كبير على طاقة التنافر.

حساب الانضغاطية لنظام بلوري معين:

تعرف الانضغاطية k عند ثبات درجة الحرارة كما يلي:

$$\begin{aligned} \kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ \therefore \frac{dU}{dV} &= -P \quad (\text{at } T=\text{constant}) \\ \therefore \frac{d^2U}{dV^2} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\ \therefore \frac{1}{\kappa} &= V \left(\frac{d^2U}{dV^2} \right)_{V=V_0} \end{aligned} \quad (3.36)$$

الكمية V_0 هي حجم العينة عند الاتزان. مقلوب الانضغاطية يسمى معامل المادة bulk modulus.

حيث R المسافة بين أقرب الجيران:

$$\begin{aligned} \therefore V &\propto R^3 \\ \therefore V &= CNR^3 \end{aligned} \quad (3.37)$$

حيث N عدد الخلايا و C ثابت التناسب ويحسب عادة من الثوابت البلورية.

على سبيل المثال لمركب كلوريد السيزيوم CsCl المسافة بين الأيونين Cs و Cl هي:

$$R = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$\therefore V = a^3$$

$$\Rightarrow a^3 = CR^3$$

$$\therefore C = \frac{a^3}{R^3} = \frac{8a^3}{3\sqrt{3}a^3} = 1.54$$

وهكذا.

$$\text{now: } \therefore \frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV}$$

$$\therefore \frac{dV}{dR} = 3CNR^2 \Rightarrow dV = 3CNR^2 dR$$

$$\rightarrow \frac{dR}{dV} = \frac{1}{3CNR^2}$$

$$\therefore \frac{dU}{dV} = \left(\frac{dU}{dR} \right) \left(\frac{1}{3CNR^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \cdot \frac{1}{3CNR^2} \cdot \frac{1}{3CNR^2}$$

$$\therefore \frac{d^2U}{dV^2} = \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right) \cdot \left(\frac{1}{9C^2N^2R^4} \right) \quad (3.38)$$

نحتاج الآن إلى مفاضلة العلاقة (3.28) بالنسبة للمتغير R ثم نفاضلها مرة أخرى بالنسبة لنفس المتغير، ثم نعوض عن الثابت A من العلاقة (3.34) ثم نعوض في تعريف الانضغاطية (3.36) بعد الضرب في قيمة الحجم من (3.37) لنحصل على العلاقة النهائية للانضغاطية كما يلي:

$$(3.28): U = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{NA}{R^n}$$

$$\Rightarrow \frac{dU}{dR} = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} - n \frac{NA}{R^{n+1}}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2U}{dR^2} = -2 \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} - n \cdot (-n-1) \frac{NA}{R^{n+2}}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2U}{dR^2} = -2 \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} + (n)(n+1) \frac{NA}{R^{n+2}} \quad (3.39)$$

نعوض الآن من (3.34) في (3.39) لقيمة A :

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 n R_{eq}} R_{eq}^n = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_{eq}^{n-1} \\
 \therefore \frac{d^2U}{dR^2} &= -2 \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} + (n)(n+1) \frac{N}{R^{n+2}} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_{eq}^{n-1} \\
 &= -2 \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} + (n+1) \frac{N}{R^3} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0} \\
 &= \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (n+1-2) \\
 \therefore \frac{d^2U}{dR^2} &= \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (n-1) \tag{3.40}
 \end{aligned}$$

نعوض من (3.40) في معادلة (3.38):

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \left(\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (n-1) \right) \cdot \left(\frac{1}{9C^2 N^2 R^4} \right) \tag{3.41}$$

الآن نعوض من (3.41) في (3.36) مستفيدين من العلاقة في (3.37):

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\kappa} &= CNR^3 \left(\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (n-1) \right) \cdot \left(\frac{1}{9C^2 N^2 R^4} \right) \\
 &= \left(\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0} (n-1) \right) \cdot \left(\frac{1}{9CR^4} \right) \\
 \therefore \frac{1}{\kappa} &= \frac{\alpha q^2}{36\pi\epsilon_0 CR^4} (n-1) \tag{3.42}
 \end{aligned}$$

هذه المعادلة يمكن إعادة ترتيبها لحساب الثابت n كما يلي:

$$n = 1 + \frac{36\pi\epsilon_0 CR^4}{\alpha q^2 \kappa} \tag{3.43}$$

مثال 3.3 :

إذا علمت بأنه عند الاتزان تبلغ المسافة بين الجيران $R = 2.79 \text{ \AA}$ وذلك في مركب كلوريد الصوديوم NaCl. وعلمت بأن الانضغاطية عندما تكون درجة الحرارة ثابتة isothermal compressibility تكون

قيمتها $\kappa = 3.39 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$. استخدم هذه المعطيات لحساب الثوابت n و A . ثم استخدم نتائجك لحساب طاقة ماديلونج وكذلك الطاقة الناشئة من التنافر بين الجيران لكل خلية وحدة.

الحل:

بالنسبة لمركب كلوريد الصوديوم هو من نوع FCC ولذلك توجد 4 نقاط شبكية (4 أزواج أيونية) في كل خلية وحدة. المسافة بين الجيران الأقرب هي $R = \frac{1}{2} a$ وحجم خلية الوحدة هو a^3 .

$$\therefore V = CNR^3 = a^3 = 4C \left(\frac{a}{2} \right)^3$$

$$\therefore C = 2$$

$$\Rightarrow n = 1 + \frac{36\pi(8.85 \times 10^{-12}) \times 2(2.79 \times 10^{-10})^4}{1.75(1.6 \times 10^{-19})^2 \times 3.39 \times 10^{-11}} = 8.99$$

$$A = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 n} R^{n-1} = \frac{1.75(1.6 \times 10^{-19})^2 \times (2.79 \times 10^{-10})^{7.99}}{4\pi(8.85 \times 10^{-12}) \times 8.99}$$

$$= 2.33 \times 10^{-105}$$

نستطيع الآن حساب طاقة ماديلونج (خلية واحدة):

$$\frac{U}{N} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} = \frac{1.75(1.6 \times 10^{-19})^2}{4\pi(8.85 \times 10^{-12}) \times 2.79 \times 10^{-10}}$$

$$= -1.44 \times 10^{-18} \text{ J} = -9 \text{ eV}$$

لحساب طاقة التنافر فقط، نقسم النتيجة السابقة على n :

$$= \frac{1.44 \times 10^{-18}}{8.99} \text{ J} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$$

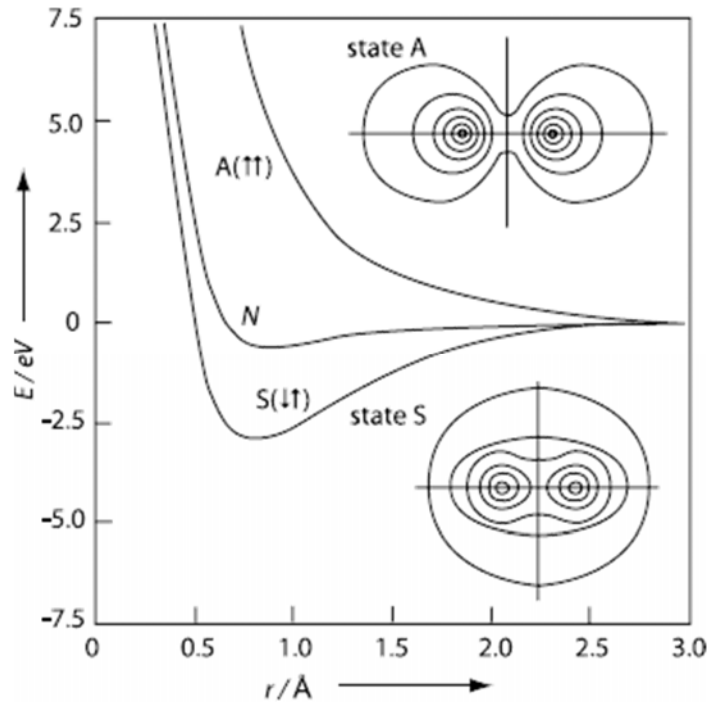
3.4 الروابط التساهمية Covalent Bonds

يعد هذا النوع من الروابط القوية، وتتشكل عادة من إلكترونين بواقع إلكترون واحد من كل ذرة بحيث يكون اللف المغزلي لكل إلكترون في اتجاه معاكس للآخر. توجد هذه الرابطة في الكربون والسيليكون والجرمانيوم ولذلك فهي تشبه الألماس في هذه الناحية، حيث ترتبط أربع ذرات متجاورة مع بعضها.

الشكل التالي يبين عدد الروابط التساهمية التي يشارك فيها ذرات العناصر بحسب نوعها، النقطة السوداء تمثل إلكترون واحد وبالتالي إمكانية الارتباط بذرة أخرى برابطة واحدة

Element	H	C	N	O	F
Symbol	H	C	N	O	F

الهيدروجين الجزيئي كذلك ترتبط ذراته بهذا النوع من الروابط، ولكن قوة الرابطة تعتمد على اتجاه اللف المغزلي للإلكترونين المساهمين حيث تكون أكبر ما يمكن عندما يكونان في اتجاهين متضادين $\uparrow\downarrow$ وتكون أضعف ما يمكن عندما يكون اللف لهما في نفس الاتجاه $\uparrow\uparrow$.



شكل 3.2: الرابطة التساهمية بين ذرتين للهيدروجين وتأثير اتجاه اللف المغزلي للإلكترونين المساهمين في الرابطة

في شكل 3.2 يظهر حالتان الأولى تكون فيها الإلكترونات مختلفة في اتجاه اللف المغزلي State S والثانية تكون اتجاهات اللف نفسها State A. الجزء السالب من الطاقة يمثل طاقة الربط. فقط الحالة S مستقرة. لاحظ في الحالة A لا توجد طاقة سالبة وبالتالي فلا يوجد ترابط في هذه الحالة أما في الحالة S فإن طاقة الارتباط تبلغ ذروتها التجاذبية عندما تكون المسافة تقريبا 0.75\AA .

الفرق الجوهرى بين الروابط الأيونية والتساهمية أن الأولى عبارة عن ترابط كولومى عن طريق التجاذب بين أيونين مختلفي الشحنة (كما في الصوديوم مع الكلور) وأما الثانية فهي بسبب ارتباط إلكترون من أحد الذرات بالذرة الأخرى وهي عادة لا توجد في المعادن.

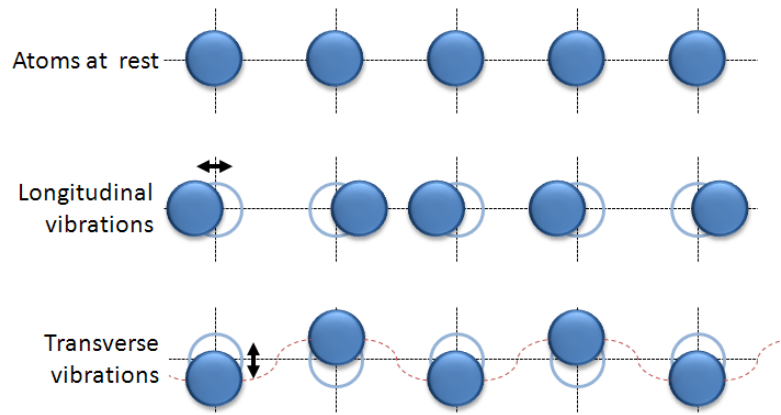
الباب الرابع

الفونونات 1، الاهتزازات البلورية

PHONONS I. CRYSTAL VIBRATIONS

4.1 مقدمة عامة Introduction:

في هذا الباب نمهد نظريا لفهم تأثير درجة الحرارة والطاقة الحرارية على المواد، والتي تؤدي بالتالي إلى تذبذب الذرات حول مراكز سكونها بطريقة تتناسب مع ارتفاع أو انخفاض درجة الحرارة. نحتاج لبعض الخلفية الرياضية الأساسية لفهم النماذج المتعلقة بهذا الموضوع.



4.2 اهتزازات البلورات أحادية الذرة Vibrations of Crystals with Monoatomic

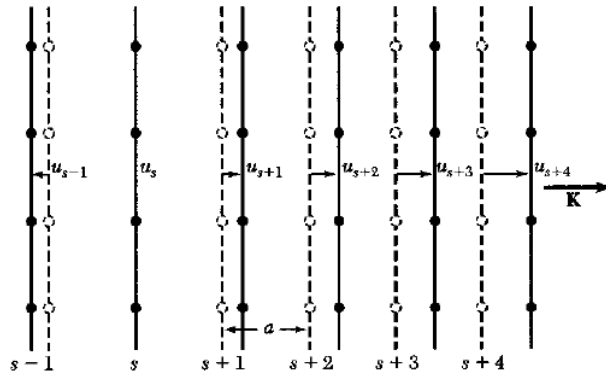
:Basis

نناقش بلورة أحادية الذرة في خليتها الابتدائية ونريد أن نبحث عن تردد الموجة المرنة باستخدام متجه الموجه wavevector بحيث تنتشر الموجه في الاتجاه [100] أو [110] أو [111] أي في اتجاه متعامد مع وجه المكعب، أو باتجاه محور الوجه المائل، أو باتجاه

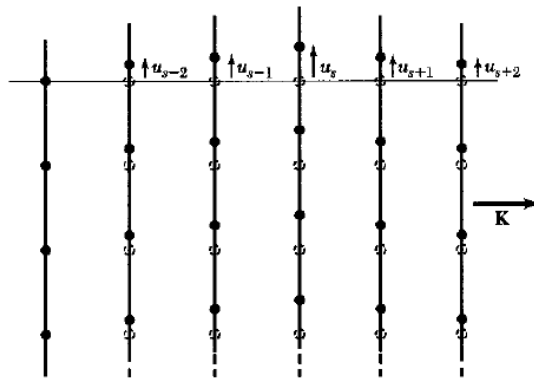
محور المكعب المائل. لماذا وقع الاختيار على هذه الاتجاهات؟ لأنها تسمح بتحريك المستوى الكامل الذي يحوي الذرات مع الموجة أو باتجاه متعاقد عليها.

نعتبر أن إحداثي الحركة هو u_s وهو إحداثي في بعد واحد، وبالتالي فهناك ثلاثة نماذج تذبذبية مقابل كل متجه موجي: واحد على طول الموجه واثنان عرضيان (انظر شكلي 4.1 و 4.2). في اشتقاقنا التالي سوف نعتبر الذرات في مستويات s ثم $s+1$ ثم $s+2$ وهكذا والمستويات التي تسبقها هي $s-1$ ثم $s-2$ وهكذا. ومن ثم ننظر للذرات وكأنها مرتبطة فيما بينها بزنبركات لها ثابت زنبرك هو C ونطبق قانون هوك عليها، هذا الثابت يختلف فقط للمستويات التي تتذبذب طوليا والأخرى التي تتذبذب عرضيا. وعلى هذا الأساس فالمستوى s يتعرض لمؤثرين الأول بسبب المستوى الذي يسبقه والثاني بسبب المستوى الذي يتلوه، ونكتب محصلة القوة على هذا المستوى كما يلي:

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (4.1)$$



شكل 4.1: مستويات من الذرات تتعرض لتذبذب طوليا باتجاه K



شكل 4.2: مستويات من الذرات تتعرض لتذبذب عرضي بالنسبة لاتجاه K

سوف نعتبر أن ثابت الزنبرك C هو ثابت خاص بكل ذرة من أجل تسهيل الاشتقاق. نقوم الآن بكتابة معادلة الحركة (معادلة حركة أي نظام هي قانون نيوتن الثاني لذلك النظام) بعد ترتيب الحدود في معادلة 4.1 قليلا:

$$\begin{aligned} \therefore F &= Ma \\ \therefore M \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \end{aligned} \quad (4.2)$$

حيث تمثل M كتلة الذرة. من أجل حل هذه المعادلة نحتاج إلى افتراض الموجة الممثلة للحركة والتي يمكن أن تعطي جميع الحلول وعادة أفضل ما نختار هو إما دالة جيبية $u_s = \sin \omega t$ أو دالة جيب تمام $u_s = \cos \omega t$ أو أفضل من ذلك دالة تجمع الاثنين مع بعضهما لكي تغطي أي موجة متخيلة: $u_s = \exp(-i\omega t)$.

$$\begin{aligned} \therefore u_s &= e^{-i\omega t} \\ \therefore M \frac{d^2 u_s}{dt^2} &= -M \omega^2 u_s = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \end{aligned} \quad (4.3)$$

حل معادلة (4.3) هو عبارة عن موجة مستوية وتأخذ الصورة التالية:

$$\therefore u_{s\pm 1} = u e^{iKa} e^{\pm iKa} \quad (4.4)$$

حيث a تمثل المسافة بين المستويات و K يمثل المتجه الموجي wavevector. لو نعوض من (4.4) في (4.3) نحصل على:

$$\begin{aligned} -M \omega^2 u e^{isKa} &= C(u e^{isKa} e^{+iKa} + u e^{isKa} e^{-iKa} - 2u e^{isKa}) \\ &= C u (e^{iKa(s+1)} + e^{iKa(s-1)} - 2e^{isKa}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\Rightarrow M \omega^2 = -C(e^{iKa} + e^{-iKa} - 2) \quad (4.6)$$

لاحظ أن:

$$\begin{aligned} 2 \cos Ka &= e^{iKa} + e^{-iKa} \\ \therefore M \omega^2 &= -C(2 \cos Ka - 2) \\ \Rightarrow \omega^2 &= \frac{2C}{M}(1 - \cos Ka) \end{aligned} \quad (4.7)$$

إن حدود منطقة برلويين الأولى تقع عند $K = \pm \frac{\pi}{a}$ وباشتقاق المعادلة (4.7) بالنسبة للمتجه الموجي K نحصل على الميل الذي = 0 وذلك عند حدود منطقة برلويين الأولى:

$$\frac{d\omega^2}{dK} = \frac{2Ca}{M} \sin Ka = 0 \quad (4.8)$$

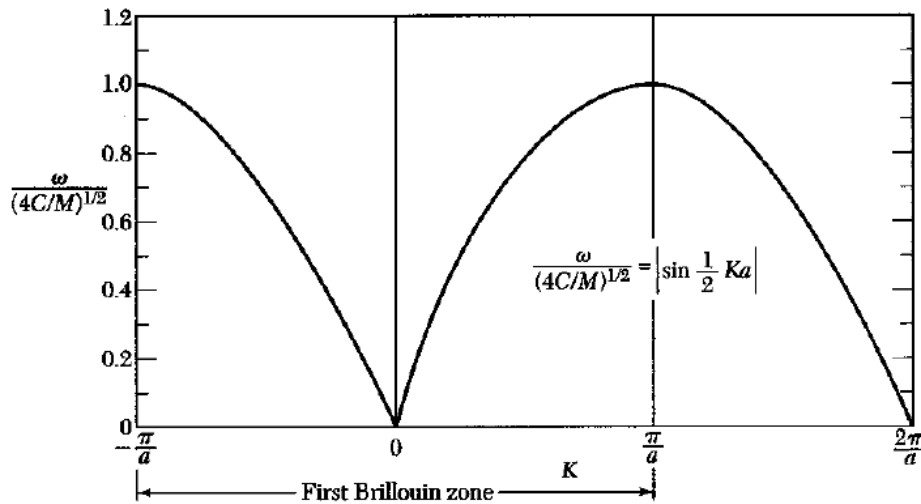
$$\text{بسبب أن: } \sin \pm Ka = \sin \pm \frac{\pi}{a} a = \sin \pm \pi = 0$$

نستفيد من معادلة (4.7) ومن العلاقات المثلثية كما يلي:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{2C}{M} \left(\sin^2 \frac{Ka}{2} + \cos^2 \frac{Ka}{2} - \cos^2 \frac{Ka}{2} + \sin^2 \frac{Ka}{2} \right) \\ \therefore \omega^2 &= \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2} \\ \Rightarrow \omega &= \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right| \end{aligned} \quad (4.9)$$

لو رسمنا العلاقة بين ω و K نحصل على الرسم في الشكل 4.2. المعادلة (4.9) تستخدم أحيانا بعد الاستفادة من الشكل 4.2 لحساب التردد الزاوي الأقصى ω_{\max} حيث إنه يحصل عندما تصبح $\sin \frac{ka}{2} = 1$ وبالتالي:

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4C}{M}} \quad (4.9b)$$



شكل 4.3: رسم يوضح علاقة ω مع K

منطقة برلويين الأولى First Brillouin Zone

أهم قيم K هي تلك الواقعة ضمن منطقة برلويين الأولى. من معادلة (4.4) نسبة الإزاحة لمستويين متجاورين:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{ue^{i(s+1)Ka}}{ue^{isKa}} = e^{iKa} \quad (4.10)$$

بحيث أن المدى التالي متحقق:

$$-\pi < Ka \leq \pi \quad \text{or} \quad -\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$$

سرعة المجموعة Group Velocity

عندما تتحرك حزمة موجية بسرعة ما فإن هذه السرعة تسمى سرعة المجموعة وتعرف كما يلي:

$$v_g = \frac{d\omega}{dK}$$

$$\mathbf{v}_g = \nabla \omega(\mathbf{K}) \quad (4.11)$$

لو استخدمنا معادلة (4.9) في (4.11) لحصلنا على سرعة المجموعة بالصورة التالية:

$$\mathbf{v}_g = \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \cos \frac{Ka}{2} \quad (4.12)$$

أهم دلالة تحملها هذه السرعة أن قيمتها $= 0$ عندما $K = \pi/a$ أي أن سرعة المجموعة تساوي الصفر عند حدود منطقة برلويين الأولى. وهذا يدل على أن الموجة تصبح واقفة Standing Wave عند حدود منطقة برلويين الأولى.

حالة الموجات الطويلة Long Wavelength Limit

عندما تصبح الكمية $1 \ll Ka$ فتصبح $\cos Ka = 1 - \frac{1}{2}(Ka)^2$ حيث تم التقريب للحد الثاني في منشور الدالة. إذن معادلة (4.7) تصبح:

$$\begin{aligned}\omega^2 &= \frac{2C}{M}(1 - \cos Ka) \\ &= \frac{2C}{M} \left[1 - 1 + \frac{1}{2}(Ka)^2 \right] \\ \omega^2 &= \frac{C}{M}(Ka)^2 \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{C}{M}}Ka\end{aligned}\quad (4.13)$$

إذن في حالة الموجات الطويلة يصبح التردد الزاوي متناسبا بصورة طردية مع المتجه الموجي بشكل مباشر.

مهم أن نعلم أنه عند حصول الموجات الطويلة، أي $Ka \ll 1$ فإن $\cos \frac{ka}{2} \approx 1$ ولذلك معادلة (4.12) يستفاد منها لحساب ثابت القوة في سلسلة الذرات كما يلي:

$$v_g \approx \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \quad (4.13b)$$

مثال 4.1 :

إذا علمت أن سرعة الصوت في سلسلة أحادية الذرات هي $1.2 \times 10^4 \text{ m/s}$ وأن كتلة كل ذرة هي: $M = 6.61 \times 10^{-26} \text{ Kg}$ وأن المسافة بين الذرات عند وضع الاتزان هي $a = 4.65 \text{ \AA}$ فاحسب:

1. ثابت القوة Force Constant

2. السرعة الزاوية القصوى ω_{\max} .

الحل:

1- نستخدم المعادلة (4.13b) لحساب ثابت القوة:

$$\begin{aligned}\therefore v_g &\approx \sqrt{\frac{Ca^2}{M}} \\ \therefore (1.2 \times 10^4)^2 &= \frac{C(4.65 \times 10^{-10})^2}{6.61 \times 10^{-26}} \\ \therefore C &= 2.05 \times 10^{-8} = 44 \text{ J/m}\end{aligned}$$

2- نستخدم المعادلة (4.9b)

$$\begin{aligned}\therefore \omega_{\max} &= \sqrt{\frac{4C}{M}} \\ \therefore \omega_{\max} &= \sqrt{\frac{4 \times 44}{6.61 \times 10^{-26}}} = 5.2 \times 10^{13} \text{ rad/s}\end{aligned}$$

4.3 تكيم الموجات المرنة Quantization of Elastic Waves:

إن طاقة التذبذب الشبيكي (البلوري) مكممة أي أنها تخضع للنظام الكمي. كمة الطاقة تسمى **الفونون phonon** ويقابلها في الموجات الكهرومغناطيسية الفوتون. ولذلك نكتب الطاقة بالصورة التالية:

$$\varepsilon = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (4.14)$$

حيث n هي عدد الفونونات. $\frac{1}{2}\hbar\omega$ تمثل الطاقة الدنيا للمتذبذب وهي مساوية بالضبط لطاقة الفوتون حيث ينظر لكليهما على أنه متذبذب توافقي تردده الزاوي هو ω .

4.4 زخم الفونون Phonon Momentum:

ينظر للفونون على أنه جسيم يمتلك متجها موجيا هو k وقادر على التفاعل مع الجسيمات الأخرى مثل الفوتونات والنيوترونات والإلكترونات كما لو كان لديه زخم مقداره يعطى بالعلاقة $\hbar K$.

مثال 4.2 :

إذا كان لديك شبكة ذات ذرة واحدة في بعد واحد فقط بحيث تحقق الموجة الطولية التالية:

$$u_s = u \cos(\omega t - sKa)$$

وكانت كتلة الذرات هي M وتفصلها مسافات a وثابت الزنبرك للذرات المتجاورة هو C .

(أ) أحسب الطاقة الكلية للنظام (لجميع الذرات).

(ب) أحسب المتوسط الزمني للطاقة الكلية لذرة واحدة فقط

الحل:

(أ) الطاقة الكلية هي عبارة عن مجموع الطاقات الحركية للذرات + طاقة الوضع للزنبركات بين الذرات (المستويات).

$$\frac{1}{2} M \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 \text{ هي: الطاقة الحركية للذرة الواحدة هي:}$$

$$\frac{1}{2} C (u_s - u_{s+1})^2 \text{ هي: الطاقة الكامنة في كل زنبرك بين مستويين هي:}$$

إذن الطاقة الكلية لذرة واحدة فقط (تقع بين ذرتين أو بين مستويين) هي:

$$E = \frac{1}{2} M \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} C (u_s - u_{s+1})^2$$

نقوم بالجمع على جميع الذرات لنحصل على الطاقة الكلية للشبكة الخطية أحادية الذرة:

$$E = \frac{1}{2} M \sum_s \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} C \sum_s (u_s - u_{s+1})^2$$

(ب): نحتاج لاستخدام المتوسطات الزمنية:

أولاً: بالنسبة للحد الأول:

$$\therefore \frac{d}{dt} u \cos(\omega t - sKa) = -u \omega \sin(\omega t - sKa) \quad (1)$$

$$\therefore \frac{1}{2} M \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M u^2 \omega^2 \sin^2(\omega t - sKa) \quad (2)$$

$$\therefore \langle \sin^2 \rangle = \frac{1}{2} \quad (3)$$

(3) in (2):

$$\left\langle \frac{1}{2} M \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{4} M u^2 \omega^2 \quad (4)$$

ثانياً: بالنسبة للحد الثاني:

$$\frac{1}{2} C \sum_s (u_s - u_{s+1})^2 \quad (5)$$

$$\therefore u_s = u \cos(\omega t - sKa)$$

$$\therefore u_{s+1} = u \cos[\omega t - (s+1)Ka] = u \cos[(\omega t - sKa) - Ka]$$

$$= u \cos(\omega t - sKa) \cdot \cos Ka + u \sin(\omega t - sKa) \cdot \sin Ka$$

$$\frac{1}{2} C \sum_s (u_s - u_{s+1})^2$$

$$\therefore u_s = u \cos(\omega t - sKa)$$

$$\therefore u_{s+1} = u \cos[\omega t - (s+1)Ka] = u \cos[(\omega t - sKa) - Ka]$$

$$= u \cos(\omega t - sKa) \cdot \cos Ka + u \sin(\omega t - sKa) \cdot \sin Ka$$

$$\therefore u_s - u_{s+1} = u \cos(\omega t - sKa) - u \cos(\omega t - sKa) \cdot \cos Ka - u \sin(\omega t - sKa) \cdot \sin Ka$$

$$= u [\cos(\omega t - sKa)(1 - \cos Ka) - \sin(\omega t - sKa) \cdot \sin Ka] \quad (6)$$

مفروض الآن نضع (6) في (5) ونربع الحدود ونستخدم النتائج التالية:

$$\langle \sin^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle \cos^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle \cos \cdot \sin \rangle = 0$$

$$(6) \Rightarrow \langle \sin^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle \cos^2 \rangle = \frac{1}{2}, \langle \cos \cdot \sin \rangle = 0$$

$$\frac{1}{2} u^2 [1 - 2 \cos Ka + \cos^2 Ka + \sin^2 Ka] = u^2 (1 - \cos Ka) \quad (7)$$

يصبح الحد المتعلق بطاقة الوضع:

$$\frac{1}{2}Cu^2(1-\cos Ka) \quad (8)$$

باستخدام علاقة التشتت السابقة:

$$\therefore \omega^2 = \frac{2C}{M}(1-\cos Ka) \quad (9)$$

$$\therefore (8) = \frac{1}{4}M\omega^2u^2 \quad (10)$$

من (4) و (10) نحصل على العلاقة النهائية:

$$\therefore \text{time Average} = \frac{1}{2}M\omega^2u^2$$

الباب الخامس

الفونونات 2، الخصائص الحرارية

PHONONS II. THERMAL PROPERTIES

5.1 مقدمة عامة Introduction:

سوف نتعرف في هذا الباب على توزيع بلانك وكثافة الحالات في بعد واحد وفي بعدين ثم نتعرف على نموذج ديبياي لكثافة الحالات واستنتاج السعة الحرارية، ومن ضمنه قانون ديبياي المتناسب مع الأس الثالث لدرجة الحرارة. أيضا نموذج أينشتاين سوف يتم التعرف عليه. وهي كلها ينظر إليها على أنها طرق تقليدية لدراسة الخصائص الحرارية وخاصة السعة الحرارية للمواد.

5.2 السعة الحرارية الفونونية Phonon Heat Capacity:

نقصد بالسعة الحرارية في هذا الباب السعة الحرارية عند ثبات الحجم والتي تعرف كما يلي:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

حيث نقصد بالكمية U الطاقة الحرارية وأما T فهي ترمز لدرجة الحرارة. هناك أكثر من مصدر يشارك في السعة الحرارية للمادة من ضمنها الشبكة ونرمز لها بالرمز C_{lat} . يمكن التعبير عن الطاقة الكلية في المادة والتي تعود فقط إلى تأثير الفونونات كما يلي:

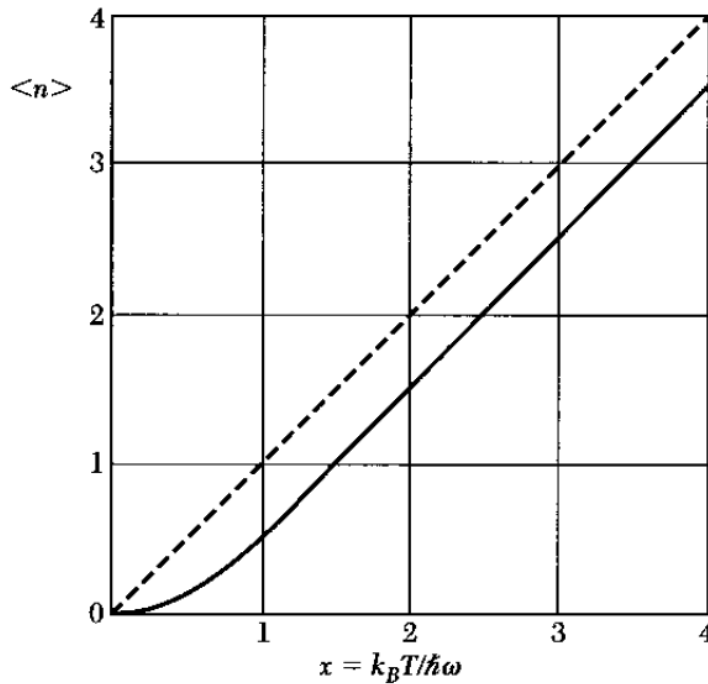
$$U_{lat} = \sum_K \sum_p U_{k,p} = \sum_K \sum_p \langle n_{k,p} \rangle \hbar \omega_{K,p} \quad (5.1)$$

حيث إن التذييلة بـ K تعني عند جميع الاطوال الموجية، وأما p فتعني عند جميع الاستقطابات الممكنة. أما الكمية $\langle n_{k,p} \rangle$ فهي احتمالية الانشغالية الفونونية أثناء الاتزان

عند المتجه الموجي المعطى والاستقطاب المعطى. النظام الإحصائي المعتمد على الكمية $\langle n_{k,p} \rangle$ يسمى دالة بلانك للتوزيع الإحصائي Planck distribution function:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(h\omega/\tau)} - 1} \quad (5.2)$$

حيث $\tau = k_B T$ وبالنسبة للثابت k_B فهو ثابت بولتزمان. شكل 5.1 يبين دالة بلانك للتوزيع الإحصائي كدالة في درجة الحرارة.



شكل 5.1: الخط الأسود يمثل دالة بلانك للتوزيع الإحصائي (أي احتمالية انشغال الحالات كدالة في درجة الحرارة)

توزيع بلانك الإحصائي Planck Distribution

نتصور وجود نظام مكون من مجموعة من المتذبذبات التوافقية المتشابهة في حالة اتزان حراري. نريد أن نعرف كم هي نسبة المتذبذبات التوافقية الموجودة في الحالة الكمية $(n+1)$ إلى تلك الموجودة في الحالة الكمية n :

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-h\omega/\tau} \quad (5.3)$$

إذن نسبة المتذبذبات الموجودة في الحالة الكمية n إلى جميع المتذبذبات هي:

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}} \quad (5.4)$$

متوسط العدد الكمي يعطى بالصورة التالية:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{s=0}^{\infty} s e^{-s\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}} \quad (5.5)$$

باستخدام طرق النشر للبسط والمقام واعتبار أن $x = e^{-\hbar\omega/\tau}$ نحصل على:

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}; \quad \sum_s s x^s = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (5.6)$$

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (5.7)$$

تسمى هذه النتيجة بدالة بلانك للتوزيع الإحصائي Planck distribution

السعة الحرارية وكثافة الحالات Heat Capacity & Density of States

نستخدم العلاقات (5.1) و (5.2) لحساب الطاقة الكلية للمتذبذبات التوافقية التي لها تردد $\omega_{K,p}$ في حالة الاتزان الحراري:

$$U = \sum_K \sum_p \frac{\hbar\omega_{K,p}}{e^{(\hbar\omega_{K,p}/\tau)} - 1} \quad (5.8)$$

الجمع على المتجه الموجي K يحول عادة إلى تكامل بحيث يستوعب جميع الحالات مقابل كل استقطاب معين p . فلنفترض وجود نماذج تذبذبية عددها $D_p(\omega)d\omega$ مقابل كل p وذلك في المدى الترددي ω إلى $\omega+d\omega$. إذن معادلة (5.8) تصبح كما يلي:

$$U = \sum_p \int D_p(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{(\hbar\omega/\tau)} - 1} d\omega \quad (5.9)$$

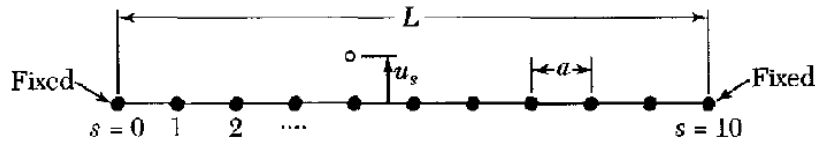
نقوم بعد ذلك بحساب السعة الحرارية للشبيكة عند ثبات الحجم وذلك بتفاضل هذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة:

$$\begin{aligned} \therefore C_{lat} &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ \therefore C_{lat} &= k_B \sum_p \int D_p(\omega) \frac{(-)(-)\hbar\omega \frac{\hbar\omega}{\tau^2} e^{(\hbar\omega/\tau)}}{[e^{(\hbar\omega/\tau)} - 1]^2} d\omega \\ \therefore C_{lat} &= k_B \sum_p \int D_p(\omega) \frac{x^2 e^x}{[e^x - 1]^2} d\omega \end{aligned} \quad (5.10)$$

حيث $x = \hbar\omega/\tau$. المطلوب الآن هو حساب $D_p(\omega)$ والتي تسمى كثافة الحالات density of states.

كثافة الحالات في بعد واحد 1-D Density of states

نحاول في هذه الفقرة حساب كثافة الحالات بصورة مبسطة أولاً حتى نفهم المقصود. لنعتبر أن لدينا شبكة ذات بعد واحد فقط بحيث يكون طولها الكلي L وعدد الذرات فيها $N+1$ ويكون الفاصل بين كل ذرتين هو a .

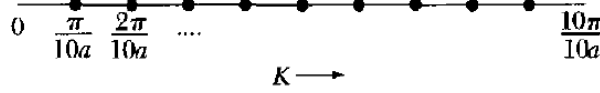


شكل 5.2: شبكة مكونة من 10 ذرات فقط بحيث تكون الذرة الأولى $s=0$ والذرة الأخيرة رقم $s=10$ مثبتة وتتحرك بقية الذرات بشكل حر.

الشكل 5.2 يعرض نموذجاً من هذه الشبكة بحيث تكون الذرتان الطرفيتان مثبتتين وتتحرك بقية الذرات إما بصورة طولية (إلى اليمين واليسار) أو بصورة عرضية (إلى أعلى وإلى أسفل) بإزاحة نصفها بالدالة $u_s \alpha \sin(sKa)$ بمعنى أنها دالة $0 =$ عند الطرفين $s=0$ و $s=10$ فلذلك نختار قيمة المتجه الموجي K بحيث تحقق الشرط وهو أن الدالة $0 =$ عندما $s=10$. بما أن الأطراف مثبتة فسوف يتكون لدينا موجة واقفة standing wave مقابل كل عنصر استقطاب p ولهذا فتصبح الإزاحة للذرة s تعطى كما يلي:

$$u_s = u(0) e^{(-i\omega_{\kappa,p}t)} \sin sKa \quad (5.11)$$

كما في الشكل 5.3 حيث تظهر قيم K التي تحترم الشروط الحدية المذكورة ($s=0, s=10$) مثبتة.



شكل 5.3: قيم المتجه الموجي k للشبكة الأحادية ذات الـ 10 ذرات والمثبتة أطرافها بحيث تحقق K القيم الحدية المشار إليها من خلال الدالة $\sin(sKa)$

إذن قيم K المسموحة هي:

$$K = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{(N-1)\pi}{L} \quad (5.12)$$

وعلى هذا فإن الحل للحالة $K=\pi/L$ يعطى بالصورة:

$$u_s \alpha \sin\left(\frac{s\pi a}{L}\right) \quad (5.13)$$

وهي $0 =$ عند الطرفين $s=0$ و $s=N$ كما هو مطلوب.

لاحظ أن الحل عندما $K = N\pi/L = K_{\max}$ يقابله الحل $u_s \alpha \sin sK$ ، ولكن $(\sin sK)$ تساوي صفر دائما عند جميع قيم s أي أن قيمة الدالة تساوي الصفر عند جميع الذرات في هذه الحالة. يقابل كل إزاحة في المتجه الموجي $\Delta K = \frac{\pi}{L}$ نموذج تذبذبي واحد فقط ولهذا فإن عدد النماذج الكلي المسموح هو L/π للفترة $K \leq \pi/a$ ويساوي 0 عندما $K > \pi/a$.

يمكن النظر إلى حساب كثافة الحالات من زاوية أخرى. سوف لن نفترض أن الطرفين مثبتين كما في الصورة السابقة، ولكن نشترط أن الحلول ذات صبغة دورية على طول الشبكة L الذي نعتبره طويلا جدا. أي أن:

$$u(sa) = u(sa + L) \quad (5.14)$$

في هذه الحالة الموجة التي تعتبر حلا للنظام سوف تكون موجة متحركة وليست واقفة ولذلك نعبر عنها بالصورة:

$$u_s = u(0)e^{i(sKa - \omega_k t)} \sin sKa \quad (5.15)$$

وتصبح قيم K المسموحة هي:

$$K = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L} \quad (5.16)$$

هنا أيضا يقابل كل إزاحة في المتجه الموجي $\Delta K = \frac{2\pi}{L}$ نموذج تذبذبي واحد فقط ولهذا فإن عدد النماذج الكلي المسموح هو $L/2\pi$ للفترة $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ ويساوي 0 عند أية قم أخرى.

نحن نريد أن نصل إلى علاقة كثافة الحالات $D(\omega)$ (عدد النماذج التذبذبية عند كل مدى ترددي، مقابل كل استقطاب مستقل). إن كثافة الحالات تعرف كما يلي (في بعد واحد فقط):

$$D_1(\omega)d\omega = \frac{L dK}{\pi d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \cdot \frac{d\omega}{d\omega/dK} \quad (5.17)$$

مع ملاحظة أننا نستطيع إيجاد الجزء الخاص بسرعة المجموعة $d\omega/dK$ group velocity من علاقات التشتت التي سبق مناقشتها في الباب الرابع.

كثافة الحالات في ثلاثة أبعاد 3-D Density of states

سوف نستخدم النموذج الثاني الذي ناقشناه في الفقرة السابقة وهي أن نتصور شبكة مفتوحة الأطراف ولا نهائية ولكن تتسم بالدورية في ثلاثة أبعاد. ستكون أبعاد هذه الشبكة هي N^3 من خلايا الوحدة الابتدائية مكعبة الشكل ذات طول الحرف L . شرط الدورية المذكور في (3.14) أعلاه يصبح بالصورة التالية:

$$e^{i(K_x x + K_y y + K_z z)} = e^{i[K_x(x+L) + K_y(y+L) + K_z(z+L)]} \quad (5.18)$$

وكما سبق أيضا ضمن هذا النموذج:

$$K_x, K_y, K_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L} \quad (5.19)$$

إذن هناك قيمة واحدة فقط للمتجه الموجي (في ثلاثة أبعاد) \mathbf{K} لكل وحدة حجوم $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ في الفراغ المقلوب أي في فراغ \mathbf{K} أو:

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (5.20)$$

حيث إن حجم العينة هو V^3 أو L^3 . العدد الكلي للنماذج التذبذبية مقابل كل عنصر استقطابي p هو عبارة عن عدد الحالات لوحدة الحجم مضروبا في حجم الكرة التي نصف قطرها نفس المتجه الموجي K أي:

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi}{3} K^3\right) \quad (5.21)$$

وعلى هذا فنصل إلى التعريف النهائي المعتمد لكثافة الحالات في ثلاثة أبعاد:

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} \cdot 3 \cdot K^2 \frac{dK}{d\omega}$$

$$D(\omega) = \left(\frac{VK^2}{2\pi^2}\right) \left(\frac{dK}{d\omega}\right) \quad (5.22)$$

النماذج التي حاولت تفسير السعة الحرارية للمواد وبالتالي خصائصها الحرارية كان الدور الأساسي لها هو البحث عن كثافة الحالات كما سوف يتبين لنا من خلال التوسع في دراسة النماذج التالية.



نموذج ديبياي لكثافة الحالات Debye Model for Density of States

في نموذج ديبياي تم اعتماد سرعة الصوت في المادة على أنها ثابتة طالما الاستقطاب لم يتغير أي تشبه تماما إلى انتقال الصوت في الوسط المادي المتصل. في هذه الحالة تبدو علاقة التشتت بين السرعة والمتجه الموجي كما يلي:

$$\omega = vK \quad (5.23)$$

حيث v هي سرعة الصوت وهي كمية ثابتة في هذه المعادلة. إذن معادلة كثافة الحالات في (5.22) تصبح:

$$\therefore D(\omega) = \left(\frac{VK^2}{2\pi^2}\right) \left(\frac{dK}{d\omega}\right)$$

$$K = \frac{\omega}{v}$$

$$\rightarrow \frac{dK}{d\omega} = \frac{1}{v}$$

$$\therefore D(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (5.24)$$

في حالة وجود عدد N من خلايا الوحدة الابتدائية في العينة، فإن العدد الكلي للنماذج التذبذبية هو أيضا N . يتم عادة تحديد تردد ديبياي الحدي: ω_D من المعادلة (5.21):

$$\begin{aligned}\therefore N &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi}{3} K^3\right) \\ \therefore K &= \frac{\omega}{v} \\ \therefore N &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \left(\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\omega^3}{v^3}\right) \\ \rightarrow \omega^3 &= \frac{N v^3 \cdot 3.8\pi^3}{L^3 \cdot 4\pi} = \frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \\ \omega_D^3 &= \frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\end{aligned}\quad (5.25)$$

يقابل هذا التردد الحدي لديبياي، متجه موجي حدي هو:

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\right)^{1/3} \frac{1}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}\quad (5.26)$$

ماذا نعني بهذا التردد الحدي أو المتجه الموجي الحدي؟ في نموذج ديبياي لا يسمح بأي اتجاهات موجية أكبر من المتجه الحدي أي أن $K \leq K_D$ معادلة (5.9) للطاقة تكتب بحسب نموذج ديبياي كما يلي (نموذج استقطابي واحد فقط ولذلك نلغي الجمع):

$$U = \int_0^{\omega_p} d\omega D(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{(\hbar\omega/\tau)} - 1} = \int_0^{\omega_p} d\omega \left(\frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{(\hbar\omega/\tau)} - 1}\right)\quad (5.27)$$

نحن افترضنا أن سرعة الفونون مستقلة عن الاستقطابية ولذلك حذفنا الجمع على الاستقطابات المختلفة، ومن أجل التعميم على ثلاثة ابعاد نضرب النتيجة السابقة في 3 كما يلي:

$$U = \frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_p} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}\quad (5.28)$$

عادة يتم استخدام العلاقات:

$$x = \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}\quad (5.29)$$

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad (5.30)$$

الكمية θ تسمى درجة حرارة ديبي Debye temperature . يمكن كتابة درجة حرارة ديبي بشكل أخص باستخدام تردد ديبي الحدي:

$$\begin{aligned} \therefore \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} &= \frac{\theta}{T} \\ \therefore \theta &= \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (5.31)$$

نعيد كتابة المعادلة (5.28) كما يلي:

$$\begin{aligned} x &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \rightarrow \omega = \frac{k_B T}{\hbar} x \\ \rightarrow d\omega &= \frac{k_B T}{\hbar} dx \\ U &= \frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{x_D} \frac{k_B T}{\hbar} dx \frac{\left(\frac{k_B T}{\hbar} x \right)^3}{e^x - 1} \\ U &= \frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \cdot \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ U &= \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (5.32)$$

نقوم باستخدام العلاقة في (5.30) ونضعها في علاقة الطاقة الكلية (5.32) لنحصل على طاقة الفونونات الكلية كما يلي:

$$\begin{aligned} \therefore U &= \frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ \therefore U &= 9Nk_B T \cdot \left(\frac{V k_B^3 T^3}{\hbar^3 6\pi^2 v^3 N} \right) \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ U &= 9Nk_B T \cdot \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \end{aligned} \quad (5.33)$$

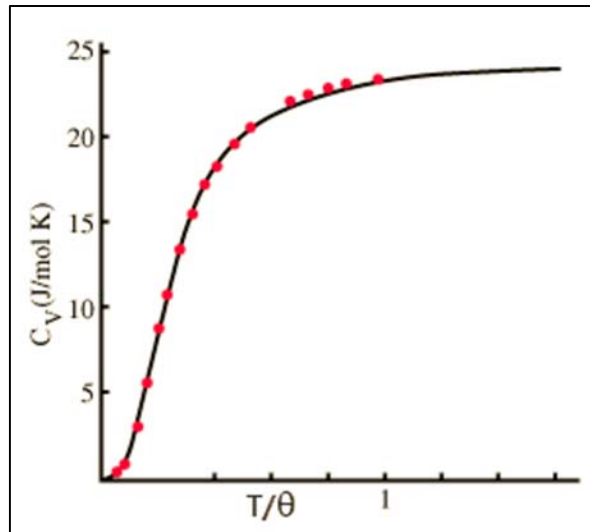
تمثل N عدد الذرات في العينة. يمكننا الآن حساب السعة الحرارية بالتفاضل بالنسبة لدرجة الحرارة تحت حجم ثابت في المعادلة (5.28) كما فعلنا سابقاً:

$$\begin{aligned}
 C_v &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right] \\
 &= \frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3 \frac{\hbar\omega k_B}{(k_B T)^2} e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} \\
 &= \frac{3V \hbar}{2\pi^2 v^3} \cdot \frac{\hbar k_B}{(k_B T)^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} \\
 C_v &= \frac{3V \hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}
 \end{aligned}$$

نعيد استخدام المتغير x مرة أخرى:

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^x dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5.34)$$

تم رسم السعة الحرارية لديباي في الشكل 5.4 . يلاحظ التطابق الجيد بين النتائج التجريبية وحسابات ديباي.



شكل 5.4: الخط الأسود مأخوذ من حسابات ديباي، والنقاط الحمراء تمثل نتائج تجريبية للفضة. درجة حرارة ديباي للفضة هي 215 K .

عندما تكون درجات الحرارة عالية جدا أي في المدى $T \gg \theta$ تقترب السعة الحرارية من القيمة الكلاسيكية $3Nk_B$. (لمعرفة القيمة الكلاسيكية يمكنك الرجوع للغازات المثالية واشتقاق السعة الحرارية).

قانون ديبي التبعيبي T^3 Debye Law

عندما ندرس السعة الحرارية للمواد الصلبة عند درجات حرارة متدنية جدا (بحسب نموذج ديبي)، نستخدم معادلة (5.33) ولكن نغير من نهاية التكامل لتصبح ∞ حيث:

$$x_D = \frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$$

في هذه الحالة التكامل في (5.33) يصبح كما يلي:

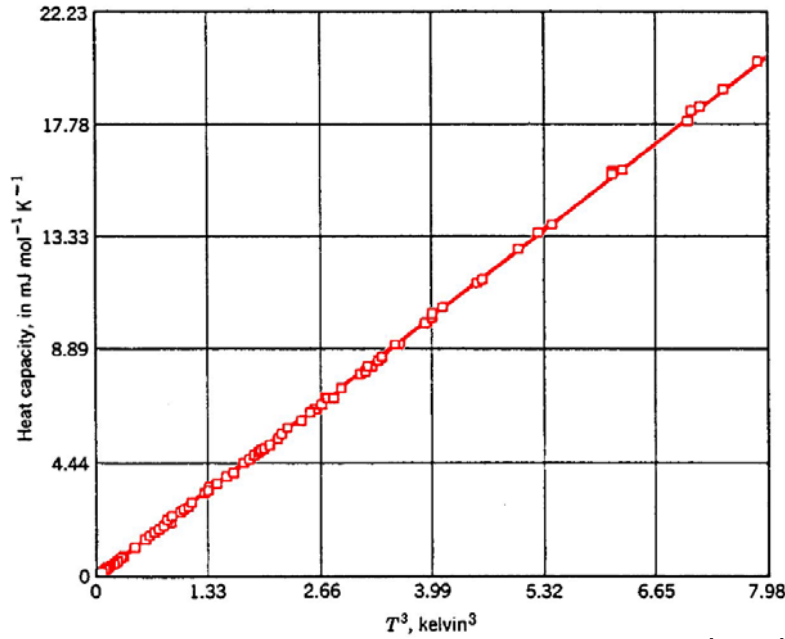
$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (5.35)$$

حيث تم استخدام الجداول في هذا التكامل والجمع. نضع هذه النتيجة في (5.33):

$$\begin{aligned} U &= 9Nk_B T \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cdot \frac{\pi^4}{15} \\ C_v &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[9Nk_B T \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \cdot \frac{\pi^4}{15} \right] \\ &= 9Nk_B \cdot \frac{\pi^4}{15} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T^4}{\theta^3} \right) \\ &= 9Nk_B \cdot \frac{\pi^4}{15} \cdot 4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \\ C_v &\cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \cdot \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \\ C_v &\cong 234Nk_B \cdot \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (5.36) \end{aligned}$$

المعادلة (5.36) تسمى قانون ديبي التكميبي T^3 law وهو تقريب لحساب السعة الحرارية عند ثبات الحجم وكون درجات الحرارة متدنية جدا (قريبة من الصفر المطلق). في الشكل 5.5 يظهر التطابق فائق الدقة لحسابات ديبي عند الدرجات المتدنية باستخدام قانونه التكميبي مع النتائج التجريبية لغاز الأرجون.

إذن سجل نموذج ديبي نجاحا كبيرا في دراساته للسعة الحرارية للمواد طالما تكون درجات الحرارة منخفضة جدا.



شكل 5.5: الخط الأحمر مأخوذ من حسابات ديبي عند الدرجات المتدنية (قانون ديبي التكميبي)، والمربعات الحمراء تمثل نتائج تجريبية لغاز الأرجون. درجة حرارة ديبي للأرجون هي 92 K. (Courtesy of L. Finegold and N. E. Phillips)

عندما تكون درجات الحرارة منخفضة فهذا يعني وجود فقط الأنماط التذبذبية ذات الأطوال الموجية الطويلة وأنها هي المشارك الرئيسي في السعة الحرارية للمادة. وهو يعطي أيضا تصورا مقبولا للطاقة الأرضية للنظام حيث تتوقف جميع التذبذبات الفونونية عند الصفر المطلق، وأما عند الدرجات القريبة من الصفر فإنه فقط توجد ترددات ضعيفة (موجات طويلة) باقية تساهم في الخصائص الحرارية. تحديدا فقط الأنماط الترددية التي طاقتها تحقق الشرط $\hbar\omega < k_B T$ هي التي تساهم في هذه الخصائص. ماذا نقصد تحديدا بالدرجات المتدنية أو المنخفضة للحرارة؟ تعرف بأنها التي تحقق الشرط $T = \theta/50$ (انظر الجدول في الشكل 5.6 لمعرفة درجات حرارة ديبي). مثلا بالنسبة لغاز الأرجون الذي تم عرضه في شكل 5.5 كانت درجة حرارة ديبي هي 92

الحل:

نلاحظ أن درجة حرارة ديبياي لهذا العنصر هي 375 K ويقسمتها على 50 نحصل على 7.5 K وهي في نطاق الدرجات المنخفضة.

إذن يمكننا تطبيق قانون ديبياي التكميبي في هذه الحالة:

$$C_v \cong 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

سوف نعتبر أن N هي عدد أفوجادرو $6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$

$$\therefore C_v \cong 234(6.023 \times 10^{23})(1.38 \times 10^{-23}) \left(\frac{300}{375}\right)^3$$

$$= 995 \text{ kJ/kmo-K}$$

مثال 5.3 :

أحسب تردد ديبياي الحدي ω_D لعنصر النحاس إذا علمت أن درجة حرارة ديبياي له هي 315 K ، واحسب السعة الحرارية له عند 10 K و 300 K .

الحل:

أ- حساب تردد ديبياي:
من المعادلة (5.31):

$$\therefore \theta = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}$$

$$\omega_D = \frac{k_B}{\hbar} \theta = \frac{1.38 \times 10^{-23}}{1.05 \times 10^{-34}} \cdot (315) = 4.122 \times 10^{13} \text{ rad/s}^2$$

$$= \frac{4.122 \times 10^{13}}{2\pi} = 6.56 \times 10^{12} \text{ Hz}$$

ب- لحساب السعة الحرارية: الدرجتان المذكورتان في نطاق الدرجات المنخفضة ولذلك نطبق قانون ديبياي التكميبي كما سبق في المثال السابق، ونحصل على:

$$C_v \cong 234(6.023 \times 10^{23})(1.38 \times 10^{-23}) \left(\frac{10}{315}\right)^3 = 62.7 \text{ kJ/kmo-K}$$

$$C_v \cong 234(6.023 \times 10^{23})(1.38 \times 10^{-23}) \left(\frac{300}{315}\right)^3 = 1.6 \times 10^3 \text{ kJ/kmo-K}$$

مثال 5.4 :

ذكرنا في ثنايا حديثنا عن نموذج ديبياي أن السعة الحرارية تؤول عند درجات الحرارة العالية إلى قيمتها الكلاسيكية وهي تحديداً $3Nk_B$. منطلقاً من معادلة ديبياي الأساسية (5.34) أثبت صحة ذلك.

الحل:

نص المعادلة هو:

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

ونكتبه بالصورة الأصلية:

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (1)$$

$$\therefore x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

$$\therefore x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$$

عند درجات الحرارة العالية:

$$k_B T \gg \hbar \omega_D$$

على هذا الأساس نعالج ما في داخل التكامل (استخدمنا مفكوك الأس وقربنا):

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx \frac{x^4 (1+x)}{(1+x-1)^2} \approx \frac{x^4 (1+x)}{x^2} \approx x^2 (1+x) \approx x^2$$

تم حذف x^3 بسبب صغرهما الشديد عندما تصبح درجات الحرارة عالية. إذن نقوم بعمل التكامل:

$$\int_0^{x_D} x^2 dx = \frac{x^3}{3} \Big|_0^{x_D} = \frac{x_D^3}{3} = \frac{1}{3} \frac{(\hbar \omega_D)^3}{(k_B T)^3}$$

نعوض في المعادلة (1) أعلاه:

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \frac{1}{3} \frac{(\hbar \omega_D)^3}{(k_B T)^3} = 9Nk_B \frac{T^3}{\theta^3} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{(\hbar \omega_D)^3}{(k_B T)^3}$$

$$\therefore \theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \frac{1}{3} \frac{(\hbar \omega_D)^3}{(k_B T)^3} = 9Nk_B \frac{T^3}{\theta^3} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{(\hbar \omega_D)^3}{(k_B T)^3}$$

$$C_v = 9Nk_B \frac{T^3}{\left(\frac{\hbar\omega_D}{k_B}\right)^3} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{(\hbar\omega_D)^3}{(k_B T)^3} = 9Nk_B \frac{(k_B)^3 T^3}{(\hbar\omega_D)^3} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{(\hbar\omega_D)^3}{(k_B T)^3}$$

بعد الاختصارات:

$$C_v = 3Nk_B$$

وهو المطلوب إثباته

نموذج أينشتاين لكثافة الحالات Einstein Model of the Density of States

كما في نموذج ديبي الذي انطلق ببساطة من مناقشة المادة وكأنها مشكلة من ذرات في أوضاع أو انماط تذبذبية حول مراكز سكونها مما مكنه من الحصول على نتائج مطابقة للتجربة خاصة عندما تكون درجات الحرارة منخفضة. أينشتاين من جهته نظر للمادة على أنها مركبة من N من المتذبذبات التوافقية ولكن كلها بالنسبة له تتذبذب عند نفس التردد ω_0 . يمكن أن نبدأ بمتذبذبات توافقية تتردد ذراتها في بعد واحد فقط 1-D. ببساطة تصبح كثافة الحالات عند أينشتاين هي:

$$D(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0) \quad (5.37)$$

أهمية الدالة δ تعني أنها تحصر الترددات المقبولة فقط حول ω_0 . بالاستفادة من معادلة (5.7) السابقة يمكننا التعبير عن الطاقة الحرارية الكلية للنظام كما يلي:

$$U = N \langle n \rangle \hbar\omega$$

$$\therefore \langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}$$

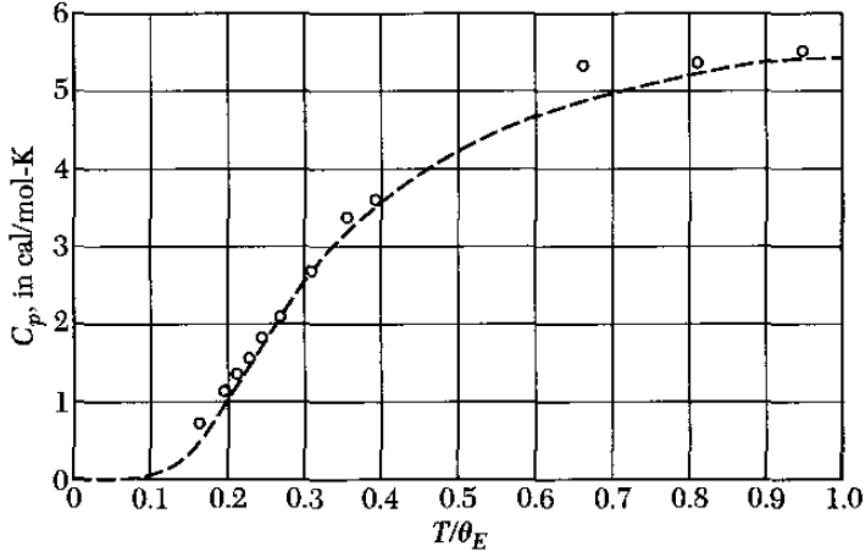
$$U = \frac{N \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (5.38)$$

حيث كتبنا في المعادلة ω بدلا من ω_0 فقط للتسهيل. إذن تصبح السعة الحرارية بحسب هذا النموذج كما يلي:

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right]$$

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} \quad (5.39)$$

تم رسم نتائج هذا النموذج في الشكل 5.7 مقارنة بنتائج تجريبية لعنصر الألماس. وتعد هذه المقارنة هي أول مقارنة كمية تمت بناء على هذا النموذج الكمي. كما في ديباي فهناك درجة حرارة تسمى بدرجة حرارة أينشتاين $\theta_E = \hbar\omega/k_B$.



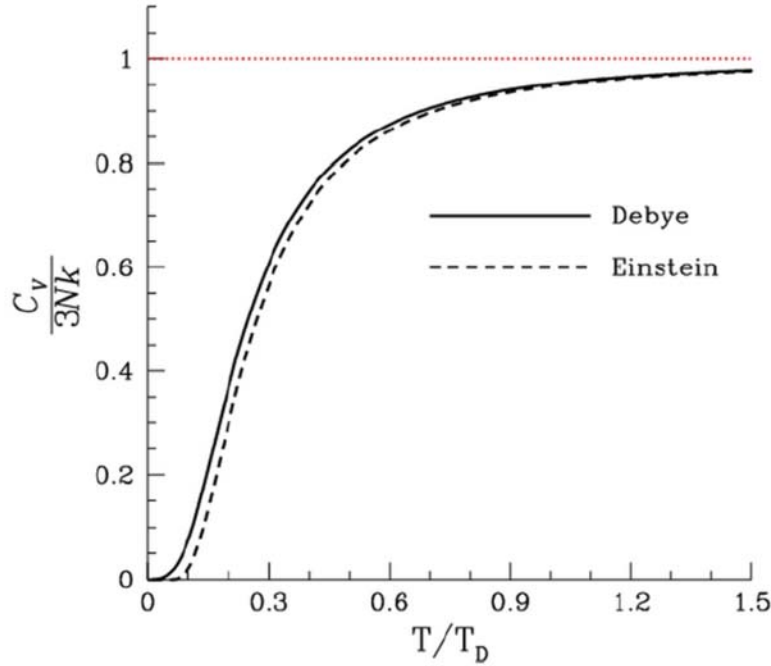
شكل 5.7: مقارنة نتائج قياس السعة الحرارية لعنصر الألماس تجريبيا مع حسابات نموذج أينشتاين بحسب ما نشره أينشتاين بنفسه في العام 1907

لا يخفى درجة التطابق المذهلة للنموذج مع النتائج التجريبية في الوقت الذي استخدم أينشتاين أبسط ما يمكن تصوره لتفسير السعة الحرارية للمواد. في ثلاثة ابعاد ضرب في 3 فقط. كما في نموذج ديباي يؤول هذا النموذج عند الدرجات الحرارية العالية إلى النهاية الكلاسيكية $3Nk_B$. أما عندما تصبح درجات الحرارة منخفضة فإن العلاقة (5.39) تؤول إلى الكمية:

$$\begin{aligned} C_v &= Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2} \\ &= Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \\ C_v &\cong Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega/k_B T} \end{aligned} \quad (5.40)$$

أي أنها تتناقص مع الأس $e^{-\hbar\omega/\tau}$ لا مع الأس الثالث لدرجة الحرارة كما توقع ذلك ديبي الذي سبق بيان اتفاه مع النتائج التجريبية. وهذا بالطبع يعد فشلا في نموذج أينشتاين عند هذه الدرجات المنخفضة.

الشكل 5.8 يقارن نموذجي ديبي وأينشتاين لحسابات السعة الحرارية بشكل عام، ويلاحظ اتفاق النموذجين أكثر وأكثر كلما اتجهنا إلى الدرجات المرتفعة.



شكل 5.8: مقارنة بين نموذجي ديبي وأينشتاين. الخط الأحمر في الأعلى يمثل قيمة السعة الحرارية عند النهاية الكلاسيكية حيث هي ثابتة كما سبق.

مثال 5.5 :

ذكرنا في ثانيا حديثنا عن نموذج أينشتاين أن السعة الحرارية تؤول عند درجات الحرارة العالية إلى قيمتها الكلاسيكية وهي تحديدا (في ثلاثة أبعاد): $3Nk_B$. منطلقا من معادلة أينشتاين الأساسية (5.39) أثبت صحة ذلك.

الحل:

نص المعادلة هو:

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}$$

ونكتبه بالصورة الأصلية:

$$C_v = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

عند درجات الحرارة العالية:

$$k_B T \gg \hbar\omega$$

على هذا الأساس نعالج المعادلة الأصلية (استخدمنا مفكوك الأس وقربنا):

$$\frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \approx \frac{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1\right]^2} = \frac{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]^2} = \frac{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2}} \approx \frac{k_B^2 T^2}{\hbar^2 \omega^2}$$

إذن تصبح المعادلة كما يلي:

$$C_v \approx Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{k_B^2 T^2}{\hbar^2 \omega^2} = Nk_B$$

في حالة وجود ثلاثة أبعاد:

$$C_v = 3Nk_B$$

وهو المطلوب إثباته

الصورة العامة لكثافة الحالات $D(\omega)$ General Result for $D(\omega)$

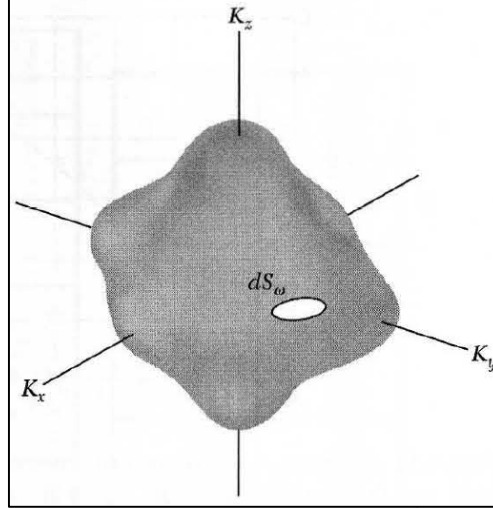
لم لا نبحت عن صيغة عامة ومقبولة لكثافة الحالات (عدد الحالات التذبذبية لكل وحدة تردد). راينا كيف أن ديباي اختار صيغة معينة وانطلق منها، وأينشتاين اختار صيغة مختلفة وانطلق منها وكل منهما حصل على نتائج ذات أهمية ولكن لا تعطي مطابقة تامة للنتائج التجريبية خلال جميع درجات الحرارة.

لنناقش المدى الترددي بين ω و $\omega + d\omega$ ونبحث عن العدد الكلي المسموح من قيم المتجه الموجي K خلال هذا المدى:

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int_{shell} d^3K \quad (5.41)$$

مع التذكير بما ذكرناه سابقاً بأن هناك حالة واحدة من المتجه الموجي مسموحة مقابل كل حجم مقداره $(L/2\pi)^3$ وبالتالي فالتكامل مضروباً في هذه الكمية يعطي العدد

الكلي المسموح من القيم خلال كرة نصف قطرها K . إذن أصبحت المشكلة، بدلا ما كونها البحث عن كثافة الحالات، فصارت حساب حجم هذه الكرة في الفراغ المقلوب.



شكل 5.9: يمثل السطح الأسود مستوى ثابتا لقيمة من قيم التردد في فضاء K المقلوب.

في الشكل 5.9 لو أخذنا المساحة الصغيرة البيضاء المبينة ومساحة مقابلة لها عند تردد آخر $\omega+d\omega$ وحسبنا الحجم الناتج بينهما فهو يعطى بالتكامل على هذا الحجم وهو عبارة عن أسطوانة مساحتها الجزء الأبيض في الشكل dS_ω وارتفاع هذه الاسطوانة هو: dK_\perp ولهذا فإن:

$$\int_{shell} d^3K = \int dS_\omega dK_\perp \quad (5.42)$$

حيث تمثل dK_\perp المسافة العمودية بين السطحين عند ω و $\omega+d\omega$. نلاحظ أن $\nabla_k \omega$ هي أيضا كمية متعامدة على السطح الممثل للتردد ولذلك فإن:

$$|\nabla_k \omega| dk_\perp = d\omega \quad (5.43)$$

إذن العنصر الحجمي المذكور في التكامل السابق (5.42) هو:

$$dS_\omega dK_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g} \quad (5.44)$$

حيث سبق تعريف سرعة المجموعة في معادلة (5.23) $v_g = |\nabla_k \omega|$ وهي سرعة المجموعة (حزمة موجية) للفتونات. نرجع لمعادلة (5.41) مع ملاحظة معادلة (5.42) ونعوض:

$$D(\omega)d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS_{\omega} \frac{d\omega}{v_g}$$

حيث إن عنصر التكامل ليس هو $d\omega$ فيمكن القسمة عليه من الطرفين لنحصل على:

$$D(\omega) = \frac{V^3}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\omega}}{v_g} \quad (5.45)$$

وهي نتيجة عامة لكثافة الحالات ستفيدنا لاحقا في هذا المقرر أو في الأجزاء المتقدمة من الكتاب خاصة في دراسة شرائح الطاقة energy bands.

5.3 التوصيلية الحرارية Thermal conductivity:

يعرف معامل التوصيلية الحرارية للمواد الصلبة α كمعامل ضمن علاقة تصف الحالة المستقرة لانتقال الطاقة الحرارية خلال المادة الصلبة (الموصل) تحت تأثير وجود فرق في درجة الحرارة بين طرفي الموصل:

$$J_U = -\alpha \frac{dT}{dx} \quad (5.46)$$

حيث تمثل الكمية J_U تيار الطاقة الحرارية الذي يمر خلال الموصل، أو تحديدا كمية الطاقة الحرارية التي تمر خلال وحدة المساحات من مقطع الموصل خلال وحدة الزمن. توحي هذه العلاقة بأن عملية انتقال الطاقة الحرارية خلال الموصل هي عملية عشوائية نوعا ما. لا تنتقل الطاقة الحرارية ببساطة من طرف الموصل إلى الطرف الآخر بسهولة بل تعاني من تصادمات عشوائية طوال الرحلة ولذلك فهي تزحف بشكل بطيء نوعا ما. سبق في مقرر 110 دراسة انتقال الطاقة الحرارية عبر الموصل بافتراض وجود فرق في درجات الحرارة بين الطرفين هو ΔT بدلا من dT هنا، ولكن كان ذلك بافتراض أن الطاقة الحرارية تنتقل ببساطة بشكل مباشر بين الطرفين دون أن تعاني أية تصادمات وتراجعات متكررة. يتوجب علينا أن نفهم أن الوضع الصحيح هو الذي يعتمد وجود التصادمات وبالتالي زحف الطاقة الحرارية ببطيء عبر الموصل ولذلك استخدمنا التدرج الحراري gradient وهي نظرة سوف تقودنا كذلك إلى استنتاج وجود متوسط للمسار الحر mean free path. تذكر أننا نعني بالطاقة الحرارية الفونونات التي تنقل تلك الطاقة، وبالتالي فمتوسط المسار الحر هو متوسط مسار الفونون خلال الموصل.

بحسب النظرية الحركية للغازات، يمكن التعبير عن معامل التوصيلية الحرارية كما في المعادلة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{3} C v \ell \quad (5.47)$$

حيث C تمثل السعة الحرارية، و v تمثل متوسط سرعة الفونون، و أما ℓ فتمثل متوسط المسار الحر للفونون بين كل تصادمين. استخدم ديبياي هذه العلاقة في البداية لحساب التوصيلية الحرارية في المواد العازلة. الجدول المعطى في الشكل 5.10 يعرض بعضا من قيم متوسطات المسارات الحرة للفونونات في بعض البلورات.

[The ℓ 's obtained in this way refer to umklapp processes.]

Crystal	$T, ^\circ C$	$C, \text{ in } \text{J cm}^{-3} \text{K}^{-1}$	$\alpha, \text{ in } \text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\ell, \text{ in } \text{\AA}$
Quartz ^a	0	2.00	0.13	40
	-190	0.55	0.50	540
NaCl	0	1.88	0.07	23
	-190	1.00	0.27	100

^aParallel to optic axis.

شكل 5.10: يمثل السطح الأسود مستوى ثابتا لقيمة من قيم التردد في فضاء K المقلوب.

الباب السادس

غاز فرمي للإلكترونات الحرة

Free Electron Fermi Gas

6.1 مقدمة عامة Introduction:

نموذج غاز فرمي للإلكترونات الحرة تمكن من تفسير عدد كبير من خصائص المواد وخاصة المعادن. بحسب هذا النموذج فإن الإلكترونات التكافؤ في ذرات المعادن تتحرك بصورة حرة في داخل الموصلات وتمثل الإلكترونات التوصيل. تزداد اعتمادية خصائص المعادن على الإلكترونات بشكل أخص عندما تكون لها علاقة بطاقة الإلكترونات التوصيل الحركية.

عندما تكون المادة أحادية إلكترونات التكافؤ فهذا يعني أنه مقابل كل ذرة يوجد الكرتون توصيل حر واحد. على سبيل المثال للصدويوم يوجد 11 الكترونا منها واحد فقط حر، أي أن الحالات الكمية: $1s, 2s, 2p$ كلها مملوءة بالإلكترونات ويبقى الكرتون واحد في الحالة الكمية $3s$ حرا طليقا يمكنه الاستجابة للمجالات الكهربائية والتحرك في طول المادة وعرضها بكل حرية. تملؤ الأيونات (أيونات الصوديوم) حوالي 15% فقط من حجم البلورة والباقي فراغ. فنصف قطر الأيون هو في حدود 0.98\AA في حين أن المسافة بين أقرب الجيران تبلغ 3.66\AA .

بالرغم من أن كثيرا من التفسيرات المتعلقة بصفات المواد وخصائصها تم تطويرها قبل تطوير نظريات ميكانيكا الكم إلا أنها كانت دقيقة وجيدة، منها على سبيل المثال قانون أوم في الكهرباء والعلاقة بين الإلكترونات والتوصيلية الحرارية. إلا أن النظريات الكلاسيكية فشلت في تفسير خصائص أخرى مثل السعة الحرارية والقابلية المغناطيسية للإلكترونات التوصيل. بمعنى آخر فإن نظرية ماكسويل أو دالة ماكسويل للتوزيع الإحصائي على سبيل المثال قد فشلت في دراستها لهذه الخصائص.

هناك جوانب أخرى عجزت عن تفسيرها النظريات الكلاسيكية مثل قدرة الالكترتون الحر (الكرتون التوصيل) أني يتحرك داخل الموصل لمسافات ذرية طويلة بين الذرات و الفونونات و الإلكترونات الأخرى دون أن يحدث تصادمات تعيق مساره. مثلا لوحظ أن

تلك المسافة قد تصل إلى 10^8 مسافة ذرية (حوالي 1cm) دون أن تحصل أية تصادمات وذلك عندما تنخفض درجات الحرارة بشكل كاف.

إذن السؤال الجوهرى هو: ما الذي يجعل المادة المكثفة المملوءة بالذرات تبدو شفافة أمام الكرتون التوصيل؟ وللإجابة على هذا السؤال فهناك نقطتان: الأولى أن الإلكترون الحر عندما يتحرك داخل الموصل فهو يسلك سلوكا موجيا قادرا على تحاشي الأيونات المثبتة في مواقع مرتبة بشكل دوري. والثانية أن مصدر التصادم هو فقط مع إلكترونات توصيل أخرى. وقد تبين من نظريات ميكانيكا الكم أن هذا التصادم أو التشتت سببه هو مبدأ باولي للاستبعاد Pauli exclusion principle (المبدأ ينص على عدم قابلية وجود إلكترونين في نفس الحالة الكمية). إذن عندما نقول: غاز فرمي للإلكترونات الحرة، فنقصد به إلكترونات حرة تماما غير أنها تحترم مبدأ باولي للاستبعاد.

6.2 مستويات الطاقة في بعد واحد 1-D: Energy Levels

من أجل اشتقاق صيغة لمستويات الطاقة الكمية في بعد واحد، سوف نناقش نظاما لغاز فرمي في بعد واحد فقط للتبسيط. نتصور إلكترونات كتلته m مسموح له بالحركة فقط بين جهدين لا نهائيين المسافة بينهما هي L . نعتبر بأن الدالة الموجية لهذا الإلكترون هي $\psi_n(x)$ وهي حل لمعادلة شرودنجر للإلكترون أي أنها تحقق:

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad (6.1)$$

حيث تمثل H هاملتونيان النظام:

$$H = \frac{p^2}{2m} \quad (6.2)$$

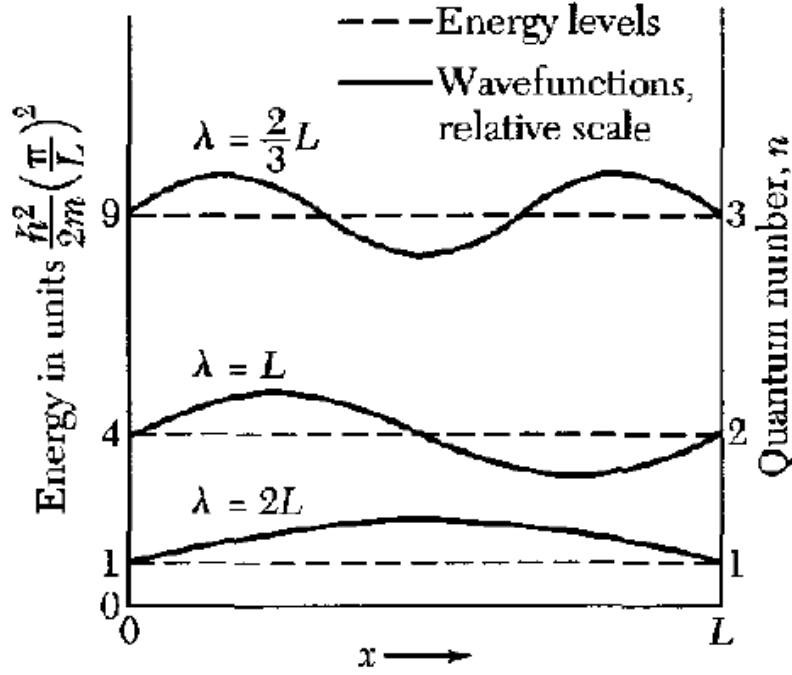
حيث p تعني الاندفاع أو الزخم للإلكترون. يتم في ميكانيكا الكم - عادة - التعبير عن هذا الاندفاع بالمؤثر $-i\hbar d/dx$ ، وعلى هذا الأساس فإن المعادلة (6.1) تكتب كما يلي:

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \varepsilon_n\psi_n \quad (6.3)$$

حيث أضفنا التذييلة n لأن هناك قيمة خاصة مقابل كل دالة خاصة. ε_n تمثل مستويات الطاقة الممكنة لهذا الإلكترون انظر شكل 6.1.

يبدأ حل هذه المعادلة عادة باستخدام الشروط الحدية، فنحن نعلم بأن قيمة الدالة الموجية عند طرفي البئر الكموني (عند حدود فرقي الجهد) تساوي صفرا (حيث تتوقف الموجة عند تلك المناطق). أي أن:

$$\psi_n(0) = 0 ; \psi_n(L) = 0 \quad (6.4)$$



شكل 6.1: الثلاثة مستويات الأولى والدالة الموجية المقابلة لهذه المستويات لإلكترون حر يتحرك بين فرقي الجهد اللانهائي عند 0 و L .

يمكن أن يتحقق الشرط (6.4) لو افترضنا بأن الدالة الموجية هي دالة جيبية كما يلي:

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right) \quad \text{with: } \frac{1}{2} n \lambda_n = L$$

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (6.5)$$

حيث A عبارة عن ثابت يمكن حسابه لاحقا. يفترض أن الدالة في معادلة (6.5) هي حل للمعادلة (6.3) ولذلك:

$$\frac{d\psi_n}{dx} = \frac{d}{dx} A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = A \left(\frac{n\pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

$$\frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \frac{d}{dx} A \left(\frac{n\pi}{L} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right)$$

$$\therefore \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = -A \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right)$$

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \varepsilon_n \psi_n$$

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left[-A \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right) \right] = \varepsilon_n A \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right)$$

$$\therefore \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right) = \varepsilon_n \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x \right)$$

$$\boxed{\varepsilon_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}}$$

(6.6)

وهي تمثل مستويات الطاقة التي يحظى بها الإلكترون في داخل البئر الكموني في بعد واحد. n هو مستوى الطاقة حيث $n=1$ يمثل المستوى الأول للطاقة. بحسب قانون باولي للاستبعاد، لا يسمح للإلكترونين أن يتعايشا في نفس مستوى الطاقة وعند نفس القيم الكمية. يتمتع كل إلكترونين بقيمتين كميتين الأولى هي n التي سبق ذكرها والثانية هي اللف المغزلي ويعبر عنه بالكمية $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ، ولذلك إذا اتفق الألكترونان في القيمة n فيأخذ أحدهما $+1/2$ (spin up) ويأخذ الثاني $-1/2$ (spin down). وعلى سبيل المثال لو كان لدينا نظام مكون من 6 إلكترونات في الحالة الأرضية ground state (اخترنا الحالة الأرضية لأن المدارات تكون ممتلئة من الأسفل إلى الأعلى بالكامل) فإن توزيع الإلكترونات يكون بالصورة المبينة في الجدول التالي:

n	m_s	No. of electrons	n	m_s	No. of electrons
1	↑	1	3	↑	1
1	↓	1	3	↓	1
2	↑	1	4	↑	0
2	↓	1	4	↓	0

إذن نلاحظ أن نفس المستوى للطاقة، مثلا المستوى $n=2$ يمكنه أن يكون لديه إلكترونين، وحيث إن كل إلكترون له مدار مختلف، ولذلك يمكن القول إنه يمكن لأكثر من

مدار أن يكون لديه نفس الطاقة، أو بصورة أوضح: اشتراك أكثر من مدار بنفس مستوى الطاقة، ويسمى هذا التعددية degeneracy .

نلاحظ في المثال المذكور بأن المستوى $n=1$ مملوء، والمستوى $n=2$ مملوء، والمستوى $n=3$ مملوء أيضا. إذن المستوى $n=3$ نطلق عليه مستوى فرمي Fermi level ونرمز له بالرمز n_F . وعلى ذلك فيعرف مستوى فرمي بأنه: آخر مستوى للطاقة مملوء تماما بالإلكترونات، لو كان لدينا في المثال السابق 7 إلكترونات، فإن مستوى فرمي لا يتغير حيث إن الإلكترون الأخير غير كاف لمليء المستوى الرابع. وعلى ذلك فالقاعدة في تعريف مستوى فرمي هي $n_F = N/2$ حيث إن N تمثل العدد الكلي للإلكترونات، والكسور لا تحسب.

بالمقابل تعرف طاقة فرمي ε_F بأنها طاقة آخر مستوى مملوء بالإلكترونات بشرط أن يكون النظام في الحالة الأرضية (حتى لا تكون الإلكترونات مثارة لمستويات عليا). المعادلة (6.6) تعرف طاقة فرمي كما يلي:

$$\varepsilon_F = \frac{n_F^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N \pi}{2L} \right)^2 \quad (6.7)$$

6.3 أثر درجة الحرارة على توزيع فرمي ديراك T effect on Fermi-Dirac Distribution

سبق وأن قلنا بأن الحالة الأرضية هي الحالة التي يكون عندها نظام مكون من N إلكترونات عند الصفر المطلق. والسؤال هو: ماذا يحصل لهذه الإلكترونات عندما ترتفع درجة الحرارة؟ بالتأكيد أنها سوف تعيد توزيع نفسها وتخضع في هذا التوزيع إلى ما يعرف بدالة فرمي ديراك الإحصائية Fermi-Dirac Distribution Function . ترتفع الطاقة الحركية للنظام (غاز فرمي) كلما ارتفعت درجة الحرارة، مما يعني أن تفرغ بعض مستويات الطاقة التي كانت مملوءة وتمتلئ أخرى كانت فارغة. إن دالة فرمي ديراك الإحصائية تعطي احتمالية أن ينشغل مدار معين (حالة كمية) بالإلكترونات عند درجة حرارة معينة عند حصول الاتزان ويعبر عنها بالعلاقة الرياضية:

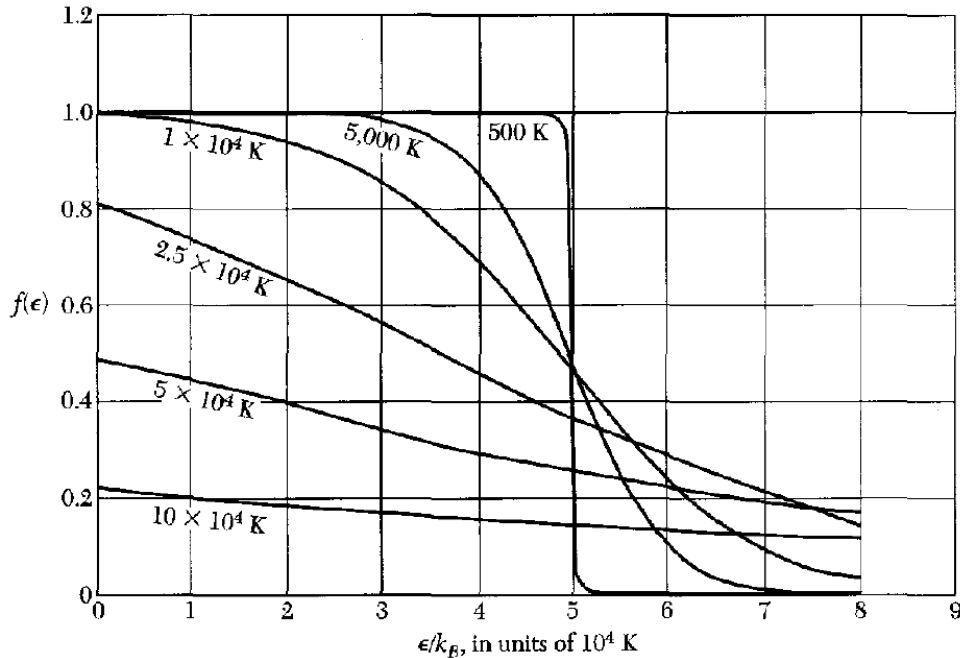
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{[(\varepsilon - \mu)/k_B T]} + 1} \quad (6.8)$$

الكمية μ هي كمية تعتمد على درجة الحرارة وتسمى بالجهد الكيميائي. عند الصفر المطلق $\mu = \varepsilon_F$. قيمة الدالة = 1 عندما يكون المدار مشغولا و 0 عندما يكون فارغا. عندما $\mu = \varepsilon$ فإن قيمة الدالة يساوي $1/2$. الشكل 6.2 يعطي قيمة لهذا الدالة عند درجات

حرارة مختلفة كما يعطي قيم الجهد الكيميائي الذي يمكن استخلاصه من الرسم عند كل درجة حرارة وذلك عندما تصبح قيمة الدالة تساوي $1/2$ كما سبق. قيمة الجهد الكيميائي ليست ثابتة بل تتغير مع درجة الحرارة وقيمتها عند الصفر المطلق هي نفسها قيمة طاقة فرمي (طاقة آخر مستوى مملوء بالإلكترونات عند الصفر المطلق). عند درجات الحرارة العالية $k_B T \gg \mu - \epsilon$ يمكن تقريب الدالة بالصورة:

$$f(\epsilon) \cong e^{[(\mu - \epsilon)/k_B T]} \quad (6.9)$$

وتسمى هذه الدالة بدالة بولتزمان (أو ماكسويل) للتوزيع الإحصائي.



شكل 6.2: دالة فرمي ديراك للتوزيع عند درجات حرارة مختلفة. يمكن قراءة قيمة الجهد الكيميائي μ من الرسم عند كل درجة حرارة وذلك مقابل قيمة الدالة تساوي $1/2$.

إذن صار لدينا حتى الآن ثلاث دوال توزيعية: دالة بلانك، دالة فرمي ديراك، ودالة بولتزمان (أو ماكسويل).

$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega/\tau)} - 1}$	دالة بلانك Planck Distribution
$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{[(\epsilon - \mu)/k_B T]} + 1}$	دالة فرمي ديراك Fermi-Dirac Distribution
$f(\epsilon) \cong e^{[(\mu - \epsilon)/k_B T]}$	دالة بولتزمان Boltzmann distribution

6.4 غاز فرمي في ثلاثة ابعاد 3-D Fermi Gas:

درسنا الالكترون الحر لفرمي أو ما يسمى غاز فرمي في بعد واحد وخلصنا إلى مستويات الطاقة. فماذا عن هذا الغاز في ثلاثة أبعاد؟ كل ما علينا فعله هو أن نطور معادلاتنا لكي تصبح ثلاثية الأبعاد.

معادلة شرودنجر لإلكترون حر في ثلاثة أبعاد تكتب بالصورة التالية:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(r) = \epsilon_k \psi_k(r) \quad (6.10)$$

في حالة البعد الواحد درسنا الإلكترون عندما يكون محصورا بين جدارين لا نهائيين للطاقة يفصل بينهما مسافة L ، وأما في حالة الالكترون عندما يكون في عالم ثلاثي الابعاد فنحتاج إلى استبدال ذلك البئر الكموني بصندوق مكعب طول حرفه L . حل المعادلة (6.10) يتم بتطوير المعادلة (6.5) لتصبح أيضا ثلاثية الأبعاد:

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad (6.11)$$

حيث تحمل الكميات n_x, n_y, n_z نفس معانيها السابقة في بعد واحد وهي أرقام موجبة صحيحة عدا الصفر باعتبار أن نقطة الأصل تقع عند أحد أركان المكعب. يشترط في الدالة الموجية (6.11) أن تكون دورية أي أن:

$$\begin{aligned} \psi_n(x+L, y, z) &= \psi_n(x, y, z) \\ \psi_n(x, y+L, z) &= \psi_n(x, y, z) \\ \psi_n(x, y, z+L) &= \psi_n(x, y, z) \end{aligned} \quad (6.12)$$

الدوال التي تحقق معادلة شرودنجر وفي الوقت نفسه تحقق شروط الدورية هي عادة دوال موجية مستوية تتحرك في الفضاء وتأخذ الصورة التالية:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (6.13)$$

بشرط أن تحقق المتجهات الموجية:

$$\begin{aligned} k_x &= 0, \quad \pm \frac{2\pi}{L}, \quad \pm \frac{4\pi}{L}, \quad \pm \frac{6\pi}{L}, \quad \dots \\ k_y &= 0, \quad \pm \frac{2\pi}{L}, \quad \pm \frac{4\pi}{L}, \quad \pm \frac{6\pi}{L}, \quad \dots \end{aligned}$$

$$k_z = 0, \quad \pm \frac{2\pi}{L}, \quad \pm \frac{4\pi}{L}, \quad \pm \frac{6\pi}{L}, \quad \dots \quad (6.14)$$

أي قيمة للمتجه الموجي $k = \frac{2n\pi}{L}$ تجعله يحقق شرط الدورية على البعد L حيث n عبارة عن رقم صحيح موجب أو سالب.

نقوم باختبار هذه الشروط وننظر هل تحقق شرط الدورية أم لا. نجرب مع k_x من (6.14) في المعادلة الموجية (6.13):

$$\begin{aligned} e^{ik_x(x+L)} &= e^{\frac{i2n\pi}{L}(x+L)} = e^{\frac{i2n\pi}{L}x} e^{i2n\pi} = e^{\frac{i2n\pi}{L}x} \cdot 1 \\ &= e^{ik_x x} \end{aligned} \quad (6.15)$$

لحساب مستويات الطاقة، نعوض من المعادلة (6.13)، في معادلة شرودنجر للنظام (6.10)

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{ik \cdot r} &= \varepsilon_k e^{ik \cdot r} \\ \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} &= \varepsilon_k e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} &= \varepsilon_k e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ \varepsilon_k &= \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \end{aligned} \quad (6.16)$$

الزخم أو الاندفاع يعبر عنه في ميكانيكا الكم بطريقة المؤثرات ويكتب بالصورة:

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$$

حيث إن

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k}$$

لو وضعنا هذه العلاقة في (6.13) لحصلنا على المعادلة التالية:

$$(6.17) \mathbf{p}\psi_k(r) = -i\hbar\nabla\psi_k(r) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(r)$$

وقد حصلنا على ذلك بتفاضل الدالة في (6.13):

$$\mathbf{p}\psi_k(r) = -i\hbar\nabla\psi_k(r) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hbar\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{p}\psi_k(r) = \hbar\mathbf{k}\psi_k(r)$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

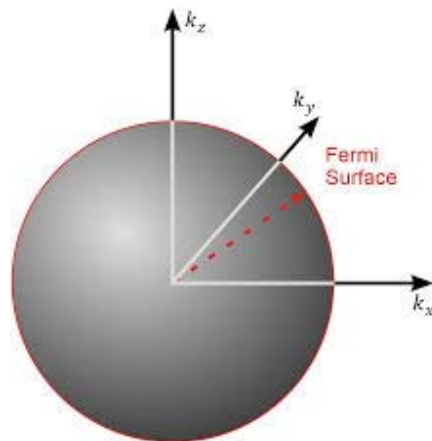
إذن حصلنا على تعبير كمي عن الاندفاع وهو $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ والمعادلة (6.17) تقرأ رياضيا كما يلي: إن الدالة $\psi_k(r)$ هي دالة خاصة لمؤثر الاندفاع الخطي \mathbf{p} بقيمة خاصة هي $\hbar\mathbf{k}$. كما في الميكانيكا التقليدية في علاقة السرعة بالاندفاع: $v = p/m$ فكذلك في هذه الحالة الكمية يعبر عن السرعة (سرعة الالكترتون داخل المدار): $v = \hbar\mathbf{k}/m$.

لو كان لدينا نظام يتكون من N من الالكترونات الحرة في حالة الطاقة الأرضية ground state بحيث تكون موزعة في مدارات معينة، فلو تصورنا أننا ننظر للنظام في الفراغ المقلوب فإن هذه المدارات تصبح عبارة عن نقاط في داخل كرة نسميها كرة فرمي لها نصف قطر هو عبارة عن نصف قطر فرمي k_F بحيث ينتهي هذا النصف قطر بسطح كرة في الفراغ المقلوب وهي ما سميناه كرة فرمي يمثل سطحها طاقة فرمي التي سبق الحديث عنها:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (6.18)$$

$$\rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2$$

الشكل 6.3 يوضح ماذا نقصد بكرة فرمي وأين يقع سطح فرمي وبالتالي طاقة فرمي للنظام.



شكل 6.3: كرة فرمي عبارة عن كرة في الفراغ المقلوب بحيث يكون سطحها يعرف مستوى طاقة فرمي وهي طاقة آخر مستوى مملوء تماما بالالكترونات عند الحالة الأرضية (الصفر المطلق).

بحسب المعادلة (6.14) هناك قيمة واحدة فقط للمتجه الموجي k_x مقابل القيمة $2\pi/L$ أو بشكل أعم هناك قيمة واحدة للمتجه الموجي k مقابل القيمة $(2\pi/L)^3$. إذن لو كان لدينا كرة حجمها $\frac{4}{3}\pi k_F^3$ فإن عدد الحالات (المدارات) الممكنة يمكن أن يعبر عنها كما يلي:

$$N = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (6.19)$$

تم الضرب في رقم 2 بالمعادلة بسبب إمكانية وجود إلكترونين في نفس الحالة واحد لفة المغزلي موجب (\uparrow) والثاني سالب (\downarrow). إذن يمكننا التعبير عن نصف قطر كرة فرمي (المتجه الموجي لفرمي) بالصورة التالية:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.20)$$

إذن نصف قطر فرمي يعتمد فقط على كثافة الإلكترونات N/V أو يتناسب فقط مع هذه الكثافة. الجدول التالي يوضح بعض قيم متجه وسرعة وطاقة فرمي لبعض العناصر :

Calculated free electron Fermi surface parameters for metals at room temperature
(Except for Na, K, Rb, Cs at 5 K and Li at 78 K)

Valency	Metal	Electron concentration, in cm^{-3}	Radius* parameter r_s	Fermi wavevector, in cm^{-1}	Fermi velocity, in cm s^{-1}	Fermi energy, in eV	Fermi temperature $T_F = \epsilon_F/k_B$, in deg K
1	Li	4.70×10^{22}	3.25	1.11×10^8	1.29×10^8	4.72	5.48×10^4
	Na	2.65	3.93	0.92	1.07	3.23	3.75
	K	1.40	4.86	0.75	0.86	2.12	2.46
	Rb	1.15	5.20	0.70	0.81	1.85	2.15
	Cs	0.91	5.63	0.64	0.75	1.58	1.83
	Cu	8.45	2.67	1.36	1.57	7.00	8.12
	Ag	5.85	3.02	1.20	1.39	5.48	6.36
	Au	5.90	3.01	1.20	1.39	5.51	6.39
	2	Be	24.2	1.88	1.93	2.23	14.14
Mg		8.60	2.65	1.37	1.58	7.13	8.27
Ca		4.60	3.27	1.11	1.28	4.68	5.43
Sr		3.56	3.56	1.02	1.18	3.95	4.58
Ba		3.20	3.69	0.98	1.13	3.65	4.24
Zn		13.10	2.31	1.57	1.82	9.39	10.90
Cd		9.28	2.59	1.40	1.62	7.46	8.66
3	Al	18.06	2.07	1.75	2.02	11.63	13.49
	Ga	15.30	2.19	1.65	1.91	10.35	12.01
	In	11.49	2.41	1.50	1.74	8.60	9.98
4	Pb	13.20	2.30	1.57	1.82	9.37	10.87
	Sn(w)	14.48	2.23	1.62	1.88	10.03	11.64

*The dimensionless radius parameter is defined as $r_s = r_0/a_0$, where a_0 is the first Bohr radius and r_0 is the radius of a sphere that contains one electron.

نستخدم (6.18) و (6.20) لنحصل على تعبير جديد لطاقة فرمي:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (6.21)$$

مرة أخرى نلاحظ اعتماد طاقة فرمي بشكل مباشر على كثافة الإلكترونات N/V . نستطيع كذلك أن نحسب سرعة الإلكترونات على سطح فرمي:

$$\begin{aligned} \therefore v &= \frac{\hbar k}{m} \\ \therefore v_F &= \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (6.22)$$

سبق حساب طاقة فرمي وسرعة فرمي وكذلك نصف قطر فرمي في الجدول السابق لبعض الفلزات المختارة. يوجد في نفس الجدول كذلك حسابات درجة حرارة فرمي والتي تعرف $T_F = \varepsilon_F/k_B$. وبذلك نكون حصلنا على تعريف جديد لكثافة الحالات density of states والتي تعني (عدد المدارات لكل وحدة طاقة). نكتب أولاً المعادلة (6.21) بصورة عامة:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (6.23)$$

ثم نستخرج منها عدد المدارات N :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (6.24)$$

ثم نفاضل بالنسبة للطاقة:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{3\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon)^{1/2} \\ D(\varepsilon) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \end{aligned} \quad (6.25)$$

وهي كثافة الحالات في نموذج فرمي للإلكترون الحر. ومع ذلك يمكن كتابتها بصورة أسهل كثيراً.

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\varepsilon^{1/2}}{\varepsilon^{3/2}}$$

$$D(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon} \quad (6.26)$$

وكان من الممكن أنه تم الحصول على هذه النتيجة بدون جميع الاشتقاقات والمعالجات السابقة!! لان كثافة الحالات التي هي عدد المدارات لكل وحدة طاقة هي N مقسومة على الطاقة ε ولكن من أين لنا بالكسر $3/2$ ؟ فكر على اساس أن $3N$ هي عدد المدارات في ثلاثة اتجاهات وأن رقم 2 في المقام هو بسبب وجود إلكترونين في نفس الحالة.

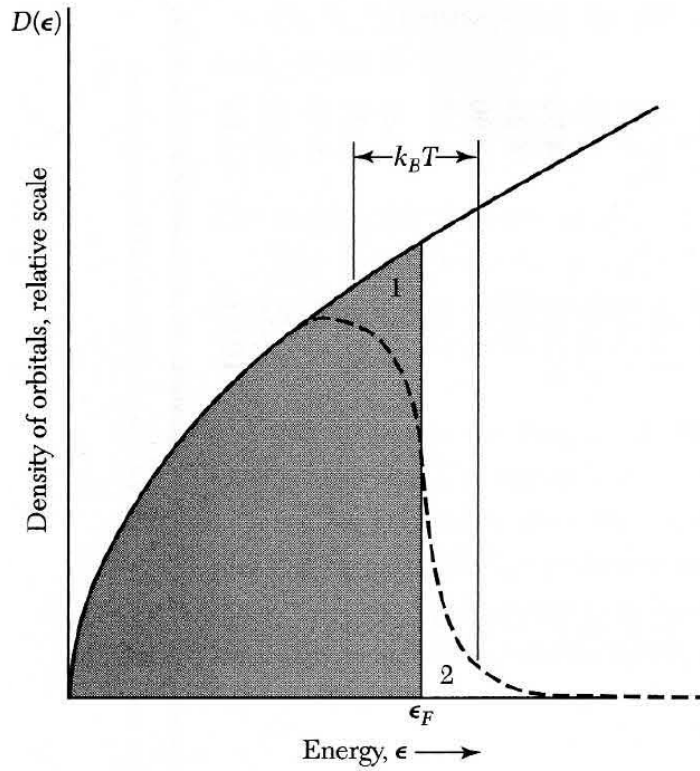
6.5 السعة الحرارية للغاز الإلكتروني Heat Capacity of the Elect. Gas:

كان أصعب سؤال واجه العلماء في بدايات تطوير السعة الحرارية خاصة ما يتعلق بمساهمة إلكترونات التوصيل في الفلزات هو السؤال عن دور هذه الإلكترونات في هذه السعة. بحسب النماذج الإحصائية الكلاسيكية فإن الإلكترون الحر يملك سعة حرارية مقدارها $\frac{3}{2} k_B$ ، في حالة وجود عدد N من الذرات بحيث تمنح كل ذرة إلكترون واحدًا يشارك في التوصيلية، فتصبح السعة الحرارية بحسب النماذج الكلاسيكية هي $\frac{3}{2} Nk_B$ ، وهي نفسها لو استبدلنا الألكترونات بذرات غاز أحادي الذرة. غير أن ما تم رصده تجريبيا في مساهمة إلكترونات التوصيل في السعة الحرارية هو فعليا أقل من 1% من هذه القيمة.

لقد كانت هذه النتائج المتضاربة محيرة للعلماء البارزين الذين درسوا هذه الظواهر، على سبيل المثال لورانتس Lorentz حيث كان السؤال المطروح: كيف للإلكترونات أن تساهم في التوصيلية الكهربائية كما لو كانت حرة، بينما لا تساهم في السعة الحرارية؟ وكانت الإجابة صعبة حتى تم اكتشاف مبدأ باولي للاستبعاد وكذلك اكتشاف دالة فرمي للتوزيع الإحصائي. بحسب فرمي ودالته الإحصائية فإن "السعة الحرارية تؤول إلى الصفر عندما تقترب درجة الحرارة من الصفر المطلق، بينما هي متناسب طرديا مع درجات الحرارة عندما تكون درجات الحرارة متدنية ولكن لا تصل إلى الصفر."

إذن عندما نكون عند الصفر المطلق فإن مساهمة الإلكترونات هي صفر تماما، بينما تبدأ الإلكترونات في المساهمة كلما ارتفعت درجة الحرارة، فليست جميع الإلكترونات

تحصل على طاقة $k_B T$ كما توقعت الإحصائيات الكلاسيكية، وإنما فقط الإلكترونات في المدارات التي لا يفصلها عن مستوى فرمي إلا طاقة في حدود $k_B T$ هي التي تساهم في السعة الحرارية، انظر شكل 6.4.



شكل 6.4: كثافة الحالات كعلاقة مع الطاقة. عند الصفر المطلق جميع الإلكترونات في مداراتها الأصلية ولكن عند تسخين الموصل تثار بعض الإلكترونات من المنطقة 1 إلى المنطقة 2، وهذه الإلكترونات هي فقط من يساهم في السعة الحرارية.

إذن الأثر الحراري لمستويات فرمي هي التي تسبب مساهمة الإلكترونات في السعة الحرارية. للتوضيح لو كان لدينا نظام يحتوي على عدد كلي من الإلكترونات هو N فإن فقط ما نسبته T/T_F منها هو ما يمكن إثارته عند رفع درجة الحرارة إلى T . بمعنى أن جميع الإلكترونات $\frac{NT}{T_F}$ تحتاج فقط إلى طاقة في حدود $k_B T$ لكي تستثار. إذن يمكننا حساب الطاقة الكلية لهذه الألكترونات:

$$(6.27) U_{el} \approx \frac{NT}{T_F} k_B T$$

وعليه فيمكن حساب السعة الحرارية التي تسببها الإلكترونات:

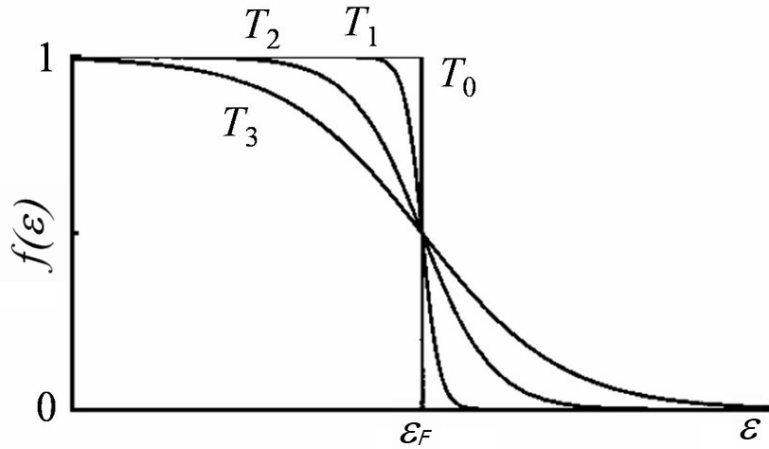
$$(6.28) C_{el} = \frac{\partial U_{el}}{\partial T} \approx N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

وبالتالي فإن السعة الحرارية تتناسب طرديا مع درجات الحرارة T كما اثبتت ذلك التجارب لاحقا. تعتبر هذه صورة مبسطة للسعة الحرارية الإلكترونية.

للقيام باشتقاق كامل لهذه السعة تصلح عند درجات الحرارة المنخفضة $k_B T \ll \varepsilon_F$ التغير في الطاقة $\Delta U = U(T) - U(0)$ لنظام مكون من N من الإلكترونات عند رفع درجة حرارته من 0 إلى T يعبر عنها كما يلي:

$$\Delta U = \int_0^{\infty} \varepsilon d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) - \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (6.29)$$

حيث $f(\varepsilon)$ هي دالة فرمي ديراك التي سبق ذكرها. لاحظ أن الحد الثاني يخلو من هذه الدالة؟ والسبب أنه ضمن حدود طاقة فرمي كما يبينه حدود التكامل فإن قيمة هذه الدالة = 1 كما هو مبين في الشكل 6.5. أما الكمية $D(\varepsilon)$ فكما سبق أيضا تمثل كثافة الحالات (عدد المدارات مقابل كل وحدة طاقة).



شكل 6.5: دالة فرمي ديراك للتوزيع الإحصائي وعلاقتها بدرجة الحرارة.

الكمية:

$$N = \int_0^{\infty} d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (6.30)$$

تمثل العدد الكلي للإلكترونات، وهو طبيعي لأننا نكامل على كثافة الحالات مضروبا في احتمالية الانشغال ممثلة بدالة فرمي ديراك. ولذلك على اليمين لم نضمن دالة فرمي

ديراك بسبب أن حدود التكامل تشمل فقط حتى مستوى فرمي وجميع الإلكترونات موجودة تحت هذا المستوى ولذلك فلا حاجة لدالة الانشغالية (أي أن وجود الإلكترونات مضمون ضمن هذا المستوى من الطاقة).

نقوم الآن بضرب طرفي المعادلة (6.30) بالكمية ε_F :

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_F d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (6.31)$$

$$\rightarrow \int_0^{\varepsilon_F} \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \varepsilon_F d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F d\varepsilon D(\varepsilon)$$

نستخدم معادلة (6.31) في معادلة (6.29) لنحصل على التالي:

$$\int_0^{\varepsilon_F} \int_{\varepsilon_F}^{\infty} \varepsilon_F d\varepsilon D(\varepsilon) f(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon_F d\varepsilon D(\varepsilon) \quad (6.32)$$

$$\Delta U = \int_{\varepsilon_F}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) D(\varepsilon) f(\varepsilon) + \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon (\varepsilon_F - \varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] D(\varepsilon)$$

نقوم الآن بحساب السعة الحرارية بتفاضل الطاقة بالنسبة لدرجة الحرارة. هناك حد واحد فقط في التكاملات يعتمد على درجة الحرارة وهو $f(\varepsilon)$ فقوم بالتفاضل لحساب السعة الحرارية الإلكترونية:

$$C_{el} = \frac{dU}{dT} = \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial T} D(\varepsilon) \quad (6.33)$$

يتم عادة تقريب قيمة كثافة الحالات $D(\varepsilon)$ بحيث تساوي تقريبا $D(\varepsilon_F)$ ولذلك فيمكن أخذه خارج التكامل:

$$C_{el} \cong D(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} \quad (6.34)$$

إذن فقط يلزمنا تفاضل الدالة $f(\varepsilon)$ وهي دالة فرمي وديراك الإحصائية. نعيد كتابة هذه الدالة:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{[(\varepsilon - \mu)/k_B T]} + 1} \quad (6.35)$$

في النطاق المستهدف من الدالة، الجهد الكيميائي يمكن تقريبه بحيث $\mu = \varepsilon_F$ ، ولنستخدم العلاقة $\tau = k_B T$ إذن تصبح دالة فرمي وديراك الإحصائية كما يلي:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]} + 1} \quad (6.36)$$

ثم نقوم بالتفاضل بالنسبة لدرجة الحرارة:

$$\frac{df(\varepsilon)}{dT} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau^2} \frac{e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]}}{\left[e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]} + 1 \right]^2} \quad (6.37)$$

$$\text{let } x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau} \quad (6.38)$$

إذن نحصل على السعة الحرارية للإلكترونات كما يلي:

$$\begin{aligned} C_{el} &= D(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_F) \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau^2} \frac{e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]}}{\left[e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]} + 1 \right]^2} \\ &= D(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} d\varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\tau} \right)^2 \frac{e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]}}{\left[e^{[(\varepsilon - \varepsilon_F)/\tau]} + 1 \right]^2} \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} C_{el} &= D(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{\left[e^{x+1} + 1 \right]^2} \\ \therefore C_{el} &= k_B^2 T D(\varepsilon_F) \int_{-\frac{\varepsilon_F}{\tau}}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{\left[e^{x+1} + 1 \right]^2} \end{aligned} \quad (6.40)$$

بسبب طبيعة الحدود الداخلة في التكامل مثلا $e^{-\frac{\varepsilon_F}{\tau}} \sim 0$ فيمكن وضع $-\infty$ في اسفل التكامل:

$$C_{el} = k_B^2 T D(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{\left[e^{x+1} + 1 \right]^2} \quad (6.41)$$

من الجداول الرياضية:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \frac{e^x}{\left[e^{x+1} + 1 \right]^2} = \frac{\pi^2}{3} \quad (6.42)$$

إذن يمكن كتابة السعة الحرارية الإلكترونية كما يلي:

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(\varepsilon_F) k_B^2 T \quad (6.43)$$

ولكن بحسب المعادلة (6.26) فإن:

$$\begin{aligned} D(\varepsilon_F) &= \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} \\ \therefore T_F &= \frac{\varepsilon_F}{k_B} \\ \therefore D(\varepsilon_F) &= \frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F} \end{aligned} \quad (6.44)$$

فتصبح الصيغة النهائية للسعة الحرارية الإلكترونية بحسب نموذج الإلكترون الحر هي كما يلي:

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \left(\frac{3}{2} \frac{N}{k_B T_F} \right) k_B^2 T \quad (6.45)$$

$$\therefore C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F} \quad (6.46)$$

وهذه النتيجة متفقة مع نتائج التجربة خاصة في المدى الحراري المنخفض.

مثال 6.1 :

أ- باستخدام دالة فرمي ديراك، احسب احتمالية الانشغالية للحالة 0.11 eV أسفل الجهد الكيميائي عند درجات الحرارة 20 K, 300 K, 1200 K
ب- أعد نفس الحسابات ولكن عندما تكون الحالة أعلى من مستوى الجهد الكيميائي.

الحل:

أ- لدينا دالة فرمي-ديراك:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{[(\varepsilon - \mu)/k_B T]} + 1}$$

الكمية $k_B T$ يمكن حسابها عند الدرجات الثلاث حيث $(k_B = 8.6175 \times 10^{-5} \text{ eV/K})$:

$$k_B T = 8.6175 \times 10^{-5} \times 20 = 1.723 \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$k_B T = 8.6175 \times 10^{-5} \times 300 = 0.0258 \quad (2)$$

$$k_B T = 8.6175 \times 10^{-5} \times 1200 = 0.103 \quad (3)$$

$$20 \text{ K} : f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(-0.11)}{1.723 \times 10^{-3}}\right]} + 1} = 1 \quad (= 100\%)$$

$$300 \text{ K} : f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(-0.11)}{0.0258}\right]} + 1} = 0.98 \quad (= 98\%)$$

$$1200 \text{ K} : f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(-0.11)}{0.103}\right]} + 1} = 0.74 \quad (= 74\%)$$

إذن نسبة انشغالية الحالة عند الدرجات المعطاة هي كما في الحل أعلاه:

1. 100% (الحالة مشغولة بالكامل عند درجة الحرارة 20 K)
2. 98% (الحالة مشغولة بنسبة 98% عند درجة الحرارة 300 K)
3. 74% (الحالة مشغولة بنسبة 74% فقط عند 1200 K).

ب- نعيد نفس الحسابات أعلاه بدون تغيير في الأرقام ولكن حالياً الحالة أعلى من الجهد الكيميائي بمقدار 0.11 eV ولذلك تكون نتيجة الطرح +:

$$20 \text{ K} : f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(0.11)}{1.723 \times 10^{-3}}\right]} + 1} = 1.9 \times 10^{-28} \quad (= 0\%)$$

$$300 \text{ K} : f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(0.11)}{0.0258}\right]} + 1} = 0.014 \quad (= 1.4\%)$$

$$1200 \text{ K} : f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(0.11)}{0.103}\right]} + 1} = 0.25 \quad (= 25\%)$$

1. إذن الحالة فارغة تماماً عندما تكون درجات الحرارة في حدود 20 K
2. وشبه فارغة عندما تكون درجات الحرارة 300 K
3. ومشغولة ربع الوقت أي بنسبة 25% فقط عندما تصل درجة الحرارة 1200 K

السعة الحرارية التجريبية للفلزات

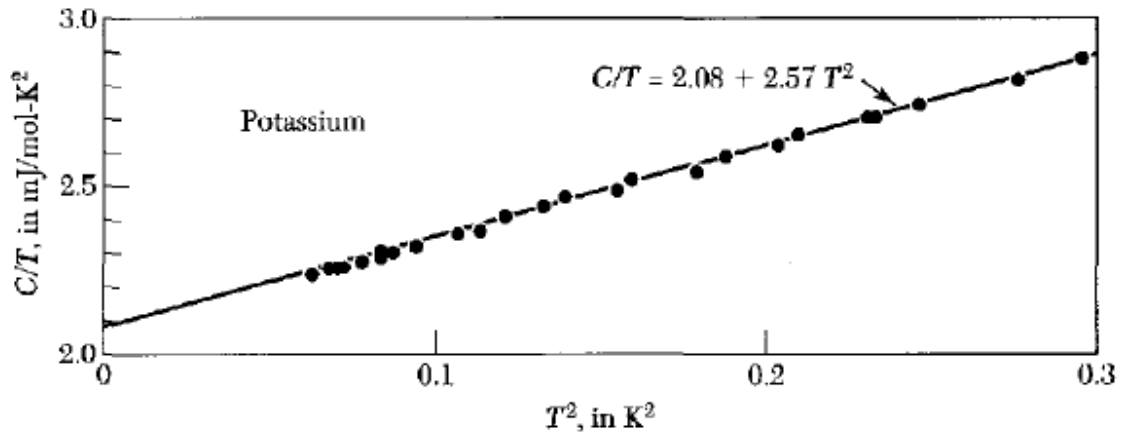
بحسب التجربة فقد ظهر لدينا عدد 2 من الحدود المؤثرة في النتائج. يمكننا الجميع بين السعة الحرارية التي سببها الفونونات والأخرى التي سببها الإلكترونات بشرط أن تكون درجات الحرارة منخفضة:

$$C = \gamma T + AT^3 \quad (6.47)$$

حيث - كما هو واضح - الحد الثاني هو قانون ديبي التكميبي. وبقي الحد الأول الذي يمثل مشاركة الإلكترونات. أما γ و A فهي ثوابت تؤخذ عادة من ميل الخط البياني أو تقاطعاته وتعتمد على المعدن المدروس. نلاحظ أن مشاركة الإلكترونات خطية في درجة الحرارة وهي مهمة بشكل كبير فقط عندما تكون T أقل من 1. بيانيا، يتم عادة رسم العلاقة بين C/T وباقي المعادلة كما يلي:

$$C/T = \gamma + AT^2 \quad (6.48)$$

ويكون الرسم عبارة عن خط مستقيم مائل ميله هو A ويتقاطع مع المحور عند γ . تم رسم هذه العلاقة للبتوتاسيوم في الشكل



شكل 6.6: النتائج التجريبية للسعة الحرارية للبتوتاسيوم.

مثال 6.2 :

باستخدام المعادلة:

$$C = \gamma T + AT^3$$

قم بحساب قيمة الثابت γ لـ 1 مول من الصوديوم (عدد أفوجادرو)، حرارة فرمي Fermi Temperature للصوديوم هي $T_F = 3.77 \times 10^4$ K

الحل:

بما أن هذا الثابت متعلق فقط بالسعة الحرارية الإلكترونية، فنقوم بحذف باقي المعادلة لنصل إلى:

$$C_{el} = \gamma T$$

ولدينا سابقا:

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}$$

$$\therefore \gamma T = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}$$

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{1}{T_F}$$

$$= \frac{1}{2} (3.14)^2 (6.02 \times 10^{23}) (1.38 \times 10^{-23}) \frac{1}{3.77 \times 10^4}$$

$$\therefore \gamma = 1.09 \times 10^3 \text{ J/k}^2$$

6.5 التوصيلية الكهربائية وقانون أوم ELEC. CONDUCTIVITY & OHM'S LAW

لو كان لدينا إلكترون حر يتحرك تحت تأثير مجالين كهربائي E ومغناطيسي B فإن معادلة حركته (قانون نيوتن الثاني) يمكن كتابته بالصورة التالية:

$$F = m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (6.49)$$

سوف لا ننظر للإلكترون واحد يتحرك تحت تأثير المجالات الكهربائي والمغناطيسي بل ننظر إلى كرة فرمي كاملة وكأنها تتحرك تحت تأثير هذه المجالات شكل 6.7.

لو اعتبرنا في المعادلة السابقة أن المجال المغناطيسي B=0 فإننا نحصل بعد ترتيب الحدود على:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -e \mathbf{E} \quad (6.50)$$

$$\rightarrow dk = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} dt$$

نقوم بتكامل الطرفين (تكامل غير محدود):

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t \quad (6.51)$$

بمعنى أنه لو تم تسليط مجال كهربائي قوته $\mathbf{F} = -e \mathbf{E}$ على كرة فرمي عند اللحظة الزمنية t=0 حيث كان مركزها عند \mathbf{k} فإنها تزاح بعد مرور وقت مقداره t بحيث أن:

$$\delta \mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t \quad (6.52)$$

حركة كرة فرمي تخضع لتصادمات متعددة مع العيوب البلورية ومع الفونونات ومع الشوائب إن وجدت بحيث تتحرك بسرعة معينة بعد حساب كل هذه التصادمات. لنفترض بأن زمن كل تصادم من حيث المتوسط هو τ فتصبح الإزاحة بين كل تصادمين هي نفسها المعادلة السابقة بعد استبدال الزمن:

$$\delta \mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \tau \quad (6.53)$$

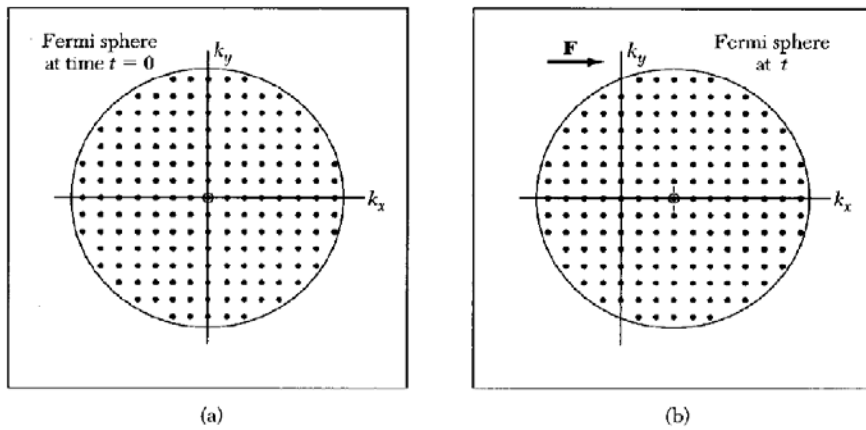
يمكن حساب السرعة من هذه المعادلة حيث:

$$\mathbf{v} = \hbar \frac{\delta \mathbf{k}}{m} = -\frac{e}{m} \mathbf{E} \tau \quad (6.54)$$

نحن نعرف بأن التيار الكهربائي الذي يمر لو كان عدد الإلكترونات الكلي هو n بأنه $= nq\mathbf{v}$. إذن كثافة التيار يعبر عنها:

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v} = n \frac{e^2}{m} \mathbf{E} \tau \quad (6.55)$$

حيث اعتبرنا بأن شحنة كل إلكترون هي $q = -e$. هذه المعادلة تسمى " قانون أوم".



شكل 6.7: تتحرك جميع الإلكترونات التي تقع ضمن كرة فرمي مع بعضها بصورة متزامنة وكأن الكرة المحتوية لها تتحرك من مكان لأخر تحت تأثير المجال الكهربائي المسلط.

يمكن التعبير كذلك عن التوصيلية الكهربائية electrical conductivity σ والتي تربط بكثافة التيار والمجال الكهربائي عادة بالعلاقة $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (6.56)$$

المقاومية الكهربائية electrical resistivity ρ هي عادة مقلوب التوصيلية الكهربائية ولذلك تكتب بالصورة:

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (6.57)$$

مقاومة المعادن تجريبيا Experimental Electrical Resistivity of Metals

السبب الأساسي لحصول المقاومة للتيار الكهربائي في داخل الموصلات الفلزية (المعدنية) وخاصة عندما ترتفع درجات الحرارة هو التصادمات بين إلكترونات التوصيل من جهة و الفونونات من جهة ثانية. وأما عند الدرجات الحرارية المنخفضة فإن هذه التصادمات تحصل بين الإلكترونات وبين ذرات العيوب وربما مع العيوب الشبكية (البلورية نفسها). تذكر أن الإلكترون هو جسيم كمي وهو يتحرك في موجة معينة (مثلا دالة موجية) وبالتالي فليديه القدرة أن يتحاشى الذرات المرتبة بصورة دورية ولكنها يتصادم مع الذرات الشاذة والغريبة أو مع العيوب التي تحصل للدورية نفسها.

عندما يتم أطفاء التيار (تعطيل المجال الكهربائي) فإن الإلكترونات تحتاج إلى وقت معين للعودة إلى وضعها الطبيعي. نطلق على هذا الزمن: زمن الارتخاء τ ونعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i} \quad (6.58)$$

حيث إن τ_L و τ_i تمثل متوسط الزمن بين التصادمات بسبب الفونونات (الشبيكة Lattice) وبسبب العيوب imperfections. وعلى هذا الأساس يمكن تصور معادلة المقاومة Resistivity والتي تتكون أيضا من حدين (شبيكي) و عيوبي:

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (6.59)$$

التصادمات بشكل عام تسبب تراجعات وتأخر في حركة الإلكترونات الحرة داخل الموصل بحيث أن المسافة التي يقطعها الإلكترون بين كل تصادمين من حيث المتوسط وتسمى متوسط المسار الحر ℓ تكتب بالصورة التالية:

$$\ell = v_F\tau \quad (6.60)$$

كمثال متوسط المسار الحر للنحاس عند 4 K تقريبا 0.3 cm .

MOTION IN MAGNETIC FIELDS الحركة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي

نعيد النظر في معادلة (6.49) ومعادلة (6.52):

$$F = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (6.61)$$

$$\rightarrow \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e \mathbf{E} = \mathbf{F}$$

$$\delta\mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t \quad (6.62)$$

$$\rightarrow \hbar \frac{\delta\mathbf{k}}{t} = -e \mathbf{E} = \mathbf{F}$$

بمقارنة المعادلتين:

$$\hbar \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\mathbf{k} = \mathbf{F} \quad (6.63)$$

وهذه المعادلة تتكون من حدين الأول $\hbar \frac{d}{dt} \delta\mathbf{k}$ ويمثل حد التسارع، والثاني $\hbar \frac{\delta\mathbf{k}}{\tau}$ يمثل قوة الاحتكاك حيث τ هو زمن التصادم.

نضيف الآن تأثير المجال المغناطيسي:

$$\mathbf{F} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (6.64)$$

لو استخدمنا العلاقة: $m\mathbf{v} = \hbar\delta\mathbf{k}$ نحصل على المعادلة:

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \mathbf{v} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right) \quad (6.65)$$

يتم عادة اختيار \mathbf{B} في اتجاه z ولذلك:

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_x = -e \left(E_x + \frac{B}{c} v_y \right) \quad (6.66)$$

$$\vec{v} \times \vec{B} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ v_x & v_y & v_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix}$$

note: $B_y = B_x = 0, B_z = B$

$$\therefore \vec{v} \times \vec{B} = \hat{i} (v_y B_z - 0) = \hat{i} v_y B$$

$$- \hat{j} (v_x B_z - 0) = -\hat{j} v_x B$$

$$+ \hat{k} (0 - 0)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_y = -e \left(E_y - \frac{B}{c} v_x \right) \quad (6.67)$$

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) v_z = -e E_z \quad (6.68)$$

في حالة الوضع المستقر مع الزمن، حد التفاضل $= 0$ ،
ولذلك نحصل على المعادلات التالية: (حيث $\frac{eB}{mc} = \omega_c$)
ويسمى التردد السايكلوتروني cyclotron frequency:

$$v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau v_y \quad (6.69)$$

$$v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x \quad (6.70)$$

$$v_z = -\frac{e\tau}{m} E_z \quad (6.71)$$

أثر هول Hall Effect

لندرس حركة إلكترونات داخل موصل بشكل عمود متوازي السطوح موضوع بصورة أفقية بحيث يؤثر عليه مجال كهربائي في نفس اتجاه العمود الموضوع على طول محور x في حين يقع عليه مجال مغناطيسي متعامد على سطح ذلك الموصل.

تتراكم الشحنات الموجبة والسالبة على جانبي الموصل بحيث ينشأ مجال آخر كهربائي نتيجة لهذه الشحنات كما في الشكل c (6.8). قيمة هذا المجال هي كما في المعادلات أعلاه:

$$\therefore v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau v_x \quad (6.72)$$

$$\therefore \frac{e\tau}{m} E_y = \omega_c \tau v_x - v_y$$

$$v_y = 0 \quad (6.73)$$

$$\therefore \frac{e\tau}{m} E_y = \omega_c \tau v_x$$

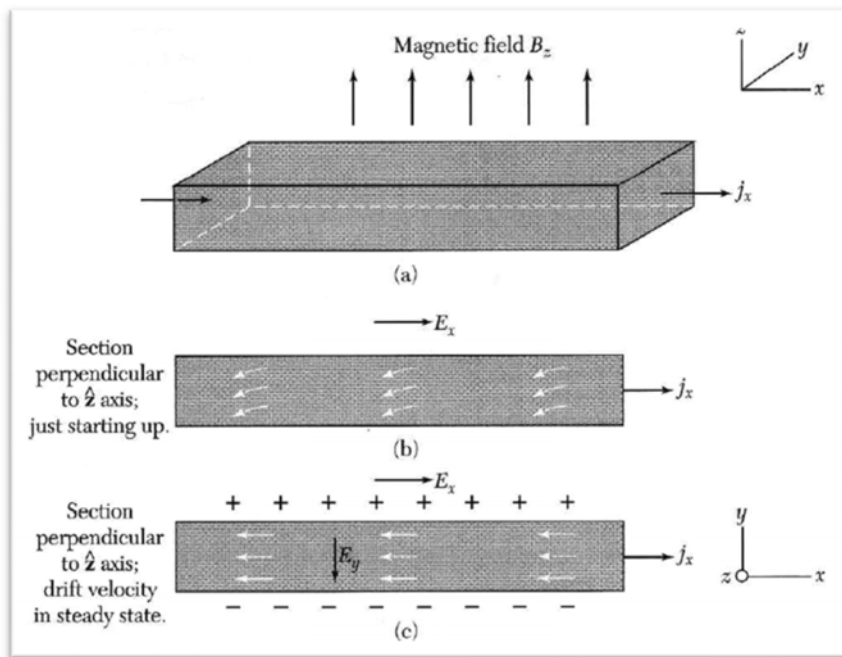
$$\therefore v_x = -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau v_y = -\frac{e\tau}{m} E_x \quad (6.74)$$

$$\therefore \frac{e\tau}{m} E_y = \omega_c \tau \left(-\frac{e\tau}{m} E_x \right)$$

$$\therefore E_y = \omega_c \tau (-E_x) \quad (6.75)$$

$$\therefore E_y = -\omega_c \tau E_x$$

$$\therefore E_y = -\frac{eB\tau}{mc} E_x \quad (6.76)$$



شكل 6.8: طريقة تصميم تجربة أثر هول. يسلط المجال المغناطيسي بحيث كون باتجاه z متعامدا على سطح الموصل متوازي السطوح. المجال الكهربائي يكون باتجاه محور x.

في نظام SI نكتب العلاقة كما يلي:

$$E_y = -\frac{eB\tau}{m} E_x \quad (6.77)$$

الكمية:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} \quad (6.78)$$

تسمى معامل هول Hall Coefficient . لحساب معامل هول نكتب العلاقة التالية للتيار (كثافة التيار):

$$\therefore j_x = \frac{ne^2\tau}{m} E_x \quad (6.79)$$

$$\therefore R_H = \frac{-\frac{eB\tau}{m} E_x}{\frac{ne^2\tau}{m} E_x B}$$

$$\therefore R_H = -\frac{1}{ne} \quad (SI) \quad (6.80)$$

لتطبيق هذه العلاقة استخدم شحنة إلكترون موجبة.

مثال 6.3 :

تم عمل تجربة لقياس معامل هول على موصل من نوع n-type شبه الموصل ابعاده هي: الطول $l = 2.65$ cm ، العرض $w = 1.7$ cm ، السمك $d = 0.052$ cm ، وذلك في ظل وجود مجال مغناطيسي شدته 0.5 T وقد كانت شدة التيار في العينة هي $I = 200$ μ A و فرق الجهد على طول العينة كان 195 mV بينما كان فرق الجهد العرضي (يقاس بين طرفي W) هو 21.4 mV .

أ- احسب معامل هول R_H

ب- احسب كثافة الناقل n

ج- احسب التوصيلية σ

د- احسب زمن الاسترخاء (متوسط الزمن بين كل تصادمين) τ

الحل:

أ- لو اعتبرنا تعريف معامل هو بحسب المعادلة (6.79):

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B}$$

يمكن حساب E_y من المعادلة السابقة (6.78) ولك سوف نستفيد من المعطيات حيث لدينا:

$$E = \frac{V_y}{x}$$

$$\therefore E_y = \frac{V_w}{w} = \frac{21.4 \times 10^{-3}}{1.7 \times 10^{-2}} = 1.259 \text{ V/m}$$

نحتاج إلى حساب كثافة التيار وهي التيار مقسومات على مساحة المقطع:

$$J_x = \frac{I}{Area} = \frac{200 \times 10^{-6}}{1.7 \times 10^{-2} \times 0.052 \times 10^{-2}} = 22.62 \text{ A/m}^2$$

نعوض بالكميات التي حسبناها لإيجاد معامل هول:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = \frac{1.259}{22.62 \times 0.5} = 0.111 \text{ m}^3/\text{C}$$

ب- لحساب كثافة الناقل n نستخدم المعادلة (6.80):

$$\therefore R_H = -\frac{1}{ne}$$

$$\therefore 0.111 = -\frac{1}{n(-1.6 \times 10^{-19})}$$

$$\therefore n = 5.64 \times 10^{19} \text{ electrons/m}^3$$

ج- هذا الجزء لا علاقة له بتجربة هول ولكنه فقط لاستكمال المطلوب ويمكن حله من المعلومات العامة في الفيزياء:

$$\therefore V = IR$$

$$\therefore R = \frac{V}{I} = \frac{195 \times 10^{-3}}{200 \times 10^{-6}} = 975 \Omega$$

ولكن نحن نحتاج لحساب المقاومة وهي المقاومة مقسومة على الطول (لوحة الأطوال)، مضروبة في المساحة (لكل متر مربع):

$$\rho = \frac{R}{l} = \frac{975(1.7 \times 10^{-2} \times 0.052 \times 10^{-2})}{2.65 \times 10^{-2}} = 0.325 \Omega / \text{m}$$

$$\therefore \sigma = \frac{1}{\rho} = 3.08 \text{ m}^2/\text{V.s}$$

د- من المعادلة (6.56) نحسب زمن الاسترخاء:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

$$\therefore \tau = \frac{\sigma m}{ne^2} = \frac{3.08 \times 9.1 \times 10^{-31}}{5.64 \times 10^{19} (1.6 \times 10^{-19})^2} = 1.94 \times 10^{-12} \text{ s}$$

مثال 6.4 :

قم بحساب الطاقة الحركية لغاز فرمي (غاز مكون من إلكترونات) في ثلاثة ابعاد 3-D مكون من N من الالكترونات عند الصفر المطلق 0 K (مسألة رقم 1 في الكتاب).

الحل:

في معادلة (6.18) قمنا باشتقاق طاقة فرمي وكانت كما يلي:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

نريد حساب المتوسط لهذه الطاقة وهو يعرف بالعلاقة الرياضية:

$$\langle \varepsilon_F \rangle = \frac{\int \varepsilon_F dv_k}{V_k}$$

حيث تمثل الكمية dv_k عنصر الحجم في الفراغ المقلوب. و V_k الحجم الكلي للكرة التي نصف قطرها k_F في الفراغ المقلوب.

$$\therefore \langle \varepsilon_F \rangle = \frac{\int \varepsilon_F dv_k}{\int k^2 dk} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int k_F^2 \cdot (k_F^2 dk)}{\int k_F^2 dk} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\frac{1}{5} k_F^5}{\frac{1}{3} k_F^3} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{5}{3} k_F^2$$

$$\therefore \langle \varepsilon_F \rangle = \frac{5}{3} \varepsilon_F^2$$

لعدد N من الالكترونات:

$$U_0 = N \langle \varepsilon_F \rangle = \frac{5}{3} N \varepsilon_F^2$$