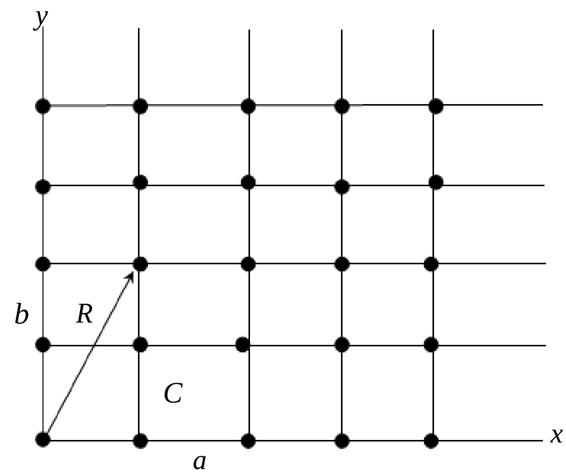
الفصل الرابع/ الحالة الصلبة *The Solid State*

<u>الحالة الصلبة</u>: علم الحالة الصلبة هو أحد أهم العلوم والتكنولوجيا في عصرنا الحاضر، وهو الحقل الذي يهتم بدراسة الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة، ويتضمن الروابط في المواد الصلبة، وترتيب الذرات، واستقطاب الجزيئات، وتصرفات الالكترونات الحرة والطليقة في المادة، والخواص الكهربائية للمواد النقية وتلك التي تحتوي على الشوائب، والخواص المغناطيسية والميكانيكية للمواد في درجات حرارية واطئة. أن معظم المواد الصلبة تكون ذات تركيب بلوري أي أن ذراتها ومجاميع ذراتها منظمة بشكل متكرر مكوناً نمط ثلاثي الأبعاد للذرات ومتحكم بالشكل النهائي للبلورة. أن دراسة الشكل الهندسي والخواص البلورية للمواد الصلبة بواسطة الأشعة السينية أو المجهر الالكتروني والوسائل الأخرى يسمى بعلم البلورات.

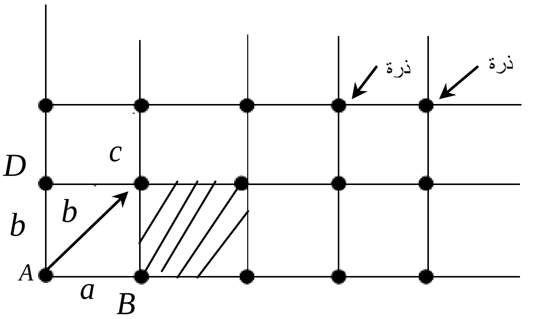
أن هناك سبعة أنظمة للمحاور أو أنظمة بلورية اعتماداً على أطوال المحاور والزوايا بينها لاحظ الشكل (1) والجدول (1).

التسلسل	اسم المنظومة	مثل	الزوايا المحورية	العلاقة بين متجهات المحاور الرئيسية
-1	مكعبي Cubic	Nacl	$\alpha = B = \gamma = 90$	$a = b = c$
-2	رباعي Teragonal	SO_2	$\alpha = B = \gamma = 90$	$a = b \neq c$
-3	معيني مستقيم	KNo_3	$\alpha = B = \gamma = 90$	$a \neq b \neq c$
-4	أحادي الميل	Na_3So_3	$\alpha = B = 90 \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$



الشكل (1-a) البلورة الصلبة. كل الذرات فيها تكون مرتبة بشكل دوري.

<u>الحالة البلورية</u>:- تكون المادة في الحالة البلورية عندما تكون ذراتها مرتبة بشكل معين ودوري. وكما في الشكل (1-b).



الشكل (1-b) البلور الصلبة، كل الذرات فيها تكون مرتبة بشكل دوري.

وأن المسافة بين اقرب ذرتين في اتجاه المحور (x) هي (a) وفي اتجاه المحور (y) هي (b).

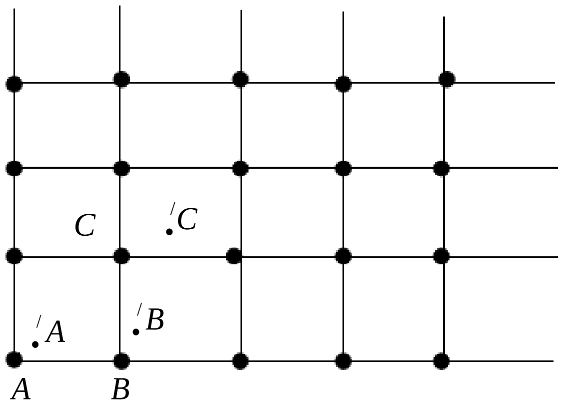
<u>الشبكية البلورية</u>: في علم التركيب البلوري، أن الخواص الهندسية للبلور أكثر أهمية من خصائص الذرات المكونة لهذه البلورة. وباستبدال كل ذرة في البلورة بنقطة هندسية توضع عند نقطة اتزان الذرة، فقد ينتج شكل معين له نفس الخواص الهندسية. ويسمى هذا الشكل الهندسي بالشبيكة البلورية.

وان هناك نوعان من الشبكة البلورية وكما يلي:-

1- <u>برافيز (Bravais)</u>: وفيها تكون جميع النقاط في الشبكية متكافئة أي أن ذرات البلورة تكون متشابه.

2- <u>لابرافير (Non- Bravais)</u>: وفيها تكون النقاط غير متكافئة.

ملاحظة أن الشكل (1-b) يمثل شبكية برافيز أما الشكل (2) أدناه يمثل شبكية لابرافيز.



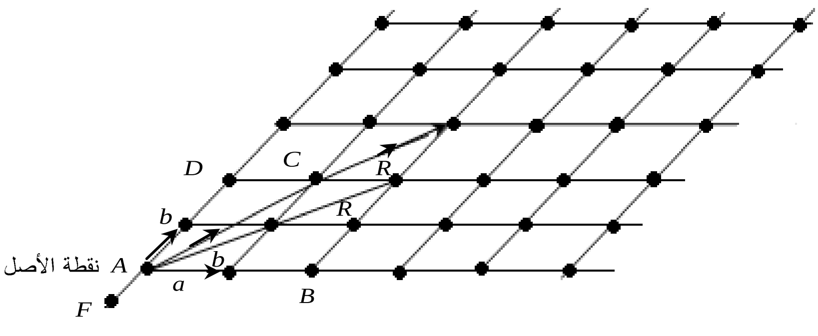
الشكل (2) شبكية لابرافيز.

<u>المتجهات الأساسية</u>:- من الممكن كتابة المتجهة الأصلي لأي نقطة من الشبكية على الصورة التالية:-

$$\overrightarrow{R_n} = \overrightarrow{n_1} + \overrightarrow{n_2 b}$$

حيث أن n_1، n_2 أعداد صحيحة تأخذ القيم $0,\mp1,\mp2$ .....الخ.

مثلاً في الشكل التالي عند النقطة D تكون قيمة (n_1، n_2) هي (0،2) حيث أن (x ، y) $\Leftarrow$ x = 0 ، y = 1+1 $\Leftarrow$ (2، 0) $\therefore$



الشكل (3) المتجهات (a، b) متجهات أساسية للشبيكة.

***<u>وحدة الخلية</u>:- (Unit cell)**

وحدة الخلية هي المساحة المحصورة بين جانبي المتجهات الأساسية وهي أصغر مساحة موجودة بالشبيكة.

على سبيل المثال الشكل (4) فأن الخلية التي تتكون من الجانبين $\vec{b},\vec{a}$ تكون مساحتهما ($S_2 = |\vec{a}\times\vec{b}|$) بينما الخلية المتكونة من $\overrightarrow{a_2},\overrightarrow{a_1}$ تتكون ($\overrightarrow{S_2} = |\overrightarrow{a_1}\times\overrightarrow{a_2}|$). أذن وحدة الخلية هي وحدة بناء البلورة وتقسم إلى قسمين: - 1- الخلية الابتدائية. 2- الخلية الغير الابتدائية.

الخلية الابتدائية (primitive cell):-

وهي اصغر وحدة بناء وتحتوى على ذرة واحدة، وأن مساحة الخلية الابتدائية متساوية في البلورة مهما تغيرت هذه الإشكال.

الخلية الغير الابتدائية (Non primitive cell):-

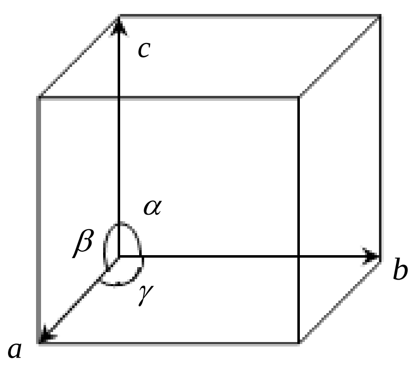
وهي وحدة خلية أيضا ولكنها اكبر من الخلية الابتدائية ويساوي مضاعفات عددية للمساحة في الخلية الابتدائية وتحتوي على أكثر من ذرة كأنها متكونة من تراكيب خليتين ابتدائية معاً كما في الشكل (4) الخلية تعتبر خلية ابتدائية حيث (S) هي وحدة خلية ابتدائية تتكون من المتهجين (a_2 ،a_1) أما (S_2) فهي خلية غير ابتدائية وتتكون من المتجهين (b ،a). وقد وجد أن مسافة الخلية الغير ابتدائية هي مضاعفات للخلية الابتدائية.

***التركيب البلوري ذوالثلاثي ابعاد:-**

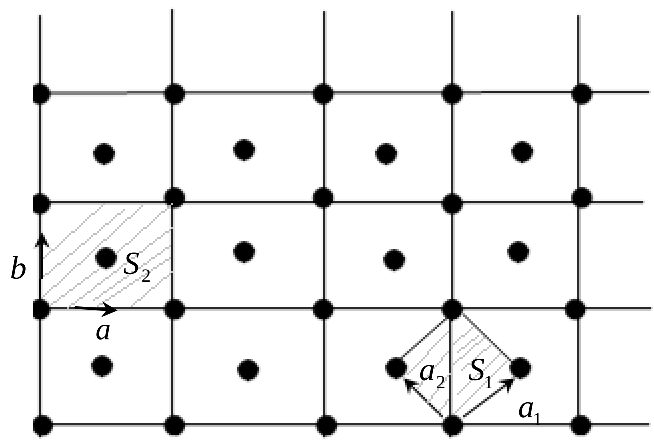
كانت الحالات السابقة تقتصر على بعدين فقط، أما الآن فقد نتطرق ألى التركيب البلوري ذو الثلاثة أبعاد والذي يمثل بالمعادلة التالية: -

$$\overrightarrow{R_n} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

(c ،b ،a) متجهات مصدرها نقطة الأصل تم اختبار في الشبيكة في ثلاثة إبعاد (n_1 ،n_2 ،n_3) إعداد صحيحة تعتمد قيمة كل منها على اختبار مكان نقطة الأصل في الشبيكة حيث تأخذ القيم $0,\mp1,\mp2$......الخ ثلاثي المتجهات الأساسية ($\vec{c},\vec{b},\vec{a}$) وأيضا بواسطة الزوايا المحصور بواسطة الزوايا المحصور بين هذه المتجهات ولتكن (γ,β,α).



الشكل (5) وحدة خلية محددة بأطوال المتجهات الأساسية (c ،b ،a) وبالزوايا بين هذه المتجهات.



الشكل (4) المساحة (S_1) هي وحد خلية ابتدائية والمساحة (S_2) وهي وحدة خلية غير ابتدائية.

عناصر التماثل:-

لكل وحدة خلية في شبيكات برافيز عدد من خصائص تماثلها مثل نقطة الانقلاب مستوى الانعكاس ومحور الدوران.

a- نقطة الانقلاب: يقال أن للخلية مركز انقلاب أذا وجدت نقطة تكون عندها الخلية غير مستقرة وقد وجد أن لجميع شبيكة برافيز تماثلي أما شبيكات لابرافيز فيعتمد على نوع وتماثل وحدة الخلية.

b- مستوى الانعكاس: هو مستوى في الخلية يكون بمثابة مرآة انعكاس يكون عنده جزئي الخلية متطابقة تماماً. وكمثال فأنه يمكن القول بأن للخلية المكعبة (cubic cell) تسعة مستويات انعكاس، ثلاثة منها موازية لا وجه الخلية، والستة الأخرى يمر كل منها خلال حافتين متضادتين.

c- محور الدوران: هو محور أذا دارت الخلية حوله بزاوية معينة، تعود بعدها الخلية إلى وضعها الأصلي. ويطلق على هذا المحور (n) طية أذا كانت زاوية الدوران هي ($\frac{2\pi}{n}$) وعلى سبيل المثال فأن لوحدة الخلية المكعبة ثلاثة محاور (4) طية تكون عاموديه على الأوجه وأربعة محاور (3) طية يمر كل منها خلال حافتين متضادتين.

مستويات التركيب البلوري ومعاملات ميلر :-

دوران المستوى في الشبيكة يحدد بمعاملات ميلر (Miller) الذي يعرف كما يلي:-

1- نوجد أولا تقاطع المستوي مع المحاور على امتداد المتجهات ($\vec{c},\vec{b},\vec{a}$) ولتكن هذه التقاطعات(z,y,x) حيث x هي المضاعف الجزئي للمتجه $\vec{a}$ ، y المضاعف الجزئي للمتجه وهكذا ثم نوجد الثلاثي الجزئي:- $\left(\frac{x}{a},\frac{y}{b},\frac{z}{c}\right)$.

2- نقلب هذا الثلاثي الجزئي للحصول على الثلاثي الأتي: $\left(\frac{a}{x},\frac{b}{y},\frac{c}{z}\right)$.

3- بعد ذلك نختزل هذه المجموعة وذلك بضربها بقاسم مشترك وتسمى عندئذ هذه المنظومة بمعاملات ميلر لذلك المستوى ويرمز له (h,k,ℓ).

مثال/ نفرض أن التقاطعات لمستوى معين هي (x=2a ، y=$\frac{3}{2}b$ ، $z=1c$) نكون أولا المنظومة، أو $\left[\frac{x}{a},\frac{y}{b},\frac{z}{c}\right]=2,\frac{3}{2}$ ثم نقلبها لتعطي ($\frac{1}{2},\frac{2}{3},1$) وأخيرا نضربها بالقاسم المشترك حتى نحصل على معاملات ميلر والتى هي (3، 4، 6) $\Leftarrow (h,k,L)$.

المسافات بين المستويات التي لها نفس معاملات ميلر:-

إذا رمزنا للمسافة بين المستويات التي لها نفس معاملات ميلر مثل (h,k,ℓ) بالرمز ($d_{hk\ell}$) فأن حساب هذه المسافة يكون هو طول الخط العمودي المرسوم من نقطة الأصل إلى المستويات الموضح بالشكل (6) وأن ($d_{hk\ell}$) تعطى من المعادلة التالية:-

$$d_{hk\ell}=\frac{n}{\left[\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{\ell^2}{c^2}\right]^{1/2}}$$

مثال/ المسافة بين المستويات البلورة المكعبة الشكل والتي مستوياتها (111) تكون $d_{111}=\frac{na}{\sqrt{3}}$ حيث أن (a) هو

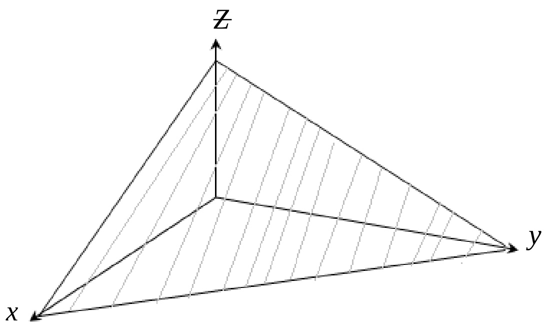
$$d_{111}=\frac{n}{\left[\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2}\right]^{1/2}}$$

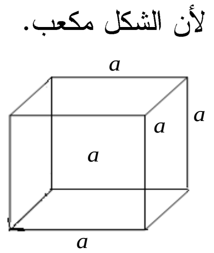
$$=\frac{n}{\left(\frac{3}{a^2}\right)^{1/2}}$$

$$d_{111}=\frac{an}{\sqrt{3}}$$

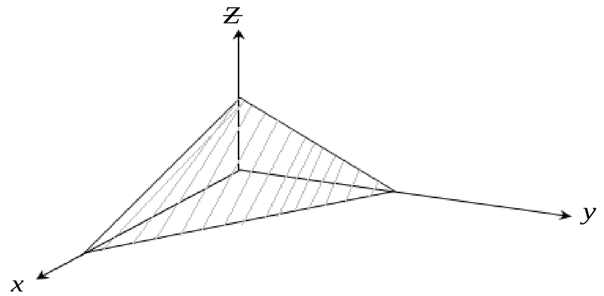
حيث(a = b = c)

لأن الشكل مكعب.

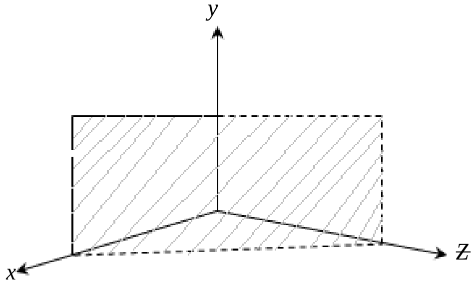




مثال/ ارسم الشكل ($\overset{x}{1}\overset{y}{2}\overset{z}{2}$).



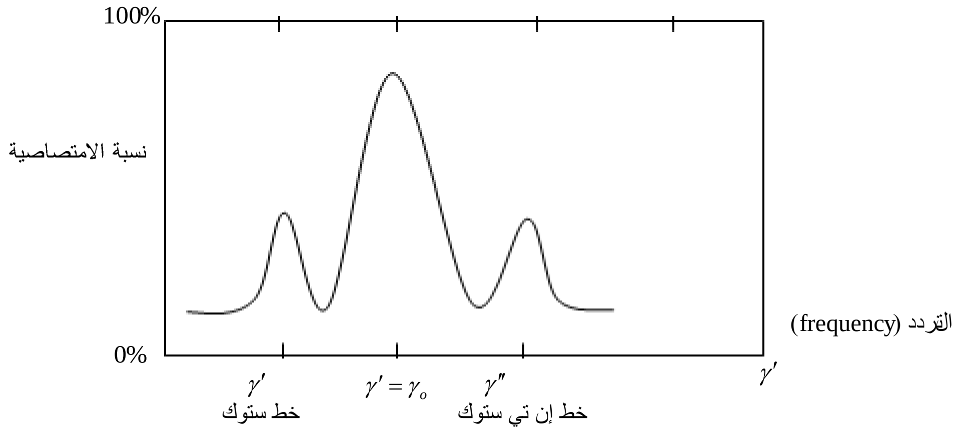
مثال/ ارسم $(\overset{x\,y\,z}{1\,1\,0})$.



أستطارة رامان:

هي طريقة تستخدم لحساب الأطياف الدورانية و الاهتزازية للجزيئات التي لا يكون لها عزم ثنائي قطب دائمي. فعند سقوط ضوء على جزيئات فأن الضوء سوف يستقطب هذه الجزيئات فيزيح الشحنة الموجبة عن الشحنة السالبة. أن استطارة الضوء تتمثل باستقطاب الذرة أو الجزيئة بواسطة المجال الكهربائي للضوء الساقط وعلية فأن عزم ثنائي القطب الكهربائي المحتث للجزيئة يتذبذب بنفس التردد للمجال الكهربائي للضوء الساقط مما يؤدي إلى انبعاث ضوء مستطار ويكون الضوء المستطار بنفس الضوء الساقط وتسمى استطارة مرنه أي طاقة الشعاع الساقط تساوي طاقة الشعاع المستطار ومن أمثلتها استطارة رايلي.

بينما ظاهرة رامان هي عملية تشتت لأشعة ذات طول موجي معين (تردد معين) نتيجة اصطدامها بجزيئات المادة ونشوء أو ظهور ترددات أخرى أضافه لتلك في الضوء الساقط. وقد أثبتت علمياً من قبل العالم رامان عام (1928) بإمرار ضوء أحادي الموجة من خلال سوائل عضوية كالبنزين والتلوين......الخ ومشاهدة الترددات الإضافية التي ظهرت على جانبي التردد الأصلي. علماً بأن الظاهرة هذه قد كانت متوقعة ومعروفة من عام (1923) من قبل العالم سميكال (Smekal)، وقد لوحظت هذه الظاهرة مختبرياً ببساطة بواسطة جهاز المطياف لتحليل الطياف.



الشكل يوضح طيف امتصاص رامان كما تظهر في جهاز المطياف.

وجديراً بالذكر أن (99%) من الضوء المستطار يكون بنفس التردد و (6%) يكون بتردد يختلف عند تردد الضوء المستطار سواء كانت أقل أو أكثر من تردد الضوء الساقط وتكون شدة هذه الخطوط ضعيفة جداً. أن استطارة رامان هي استطارة غير مرنة حيث يكون التردد للضوء المستطار أما اقل أو أكبر من الضوء الساقط وأن التغير بالتردد يسمى إزاحة رامان $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma_o$.

$\Delta\gamma$:- التغير بالتردد ويقاس بوحدة (Hz) والذي يسمى إزاحة رامان.

γ_o :- تردد الفوتون الساقط.

γ' :- تردد الفوتون المستطار.

إذا كانت إزاحة رامان سالبة ($\Delta\gamma = -$) ينتج ما يسمى بخطوط ستكوك أي أن (γ_o) أكبر من (γ') أي أن طاقة الإشعاع المستطار أقل من طاقة الشعاع الساقط، أما إذا كانت ($\Delta\gamma$) موجبة ($\Delta\gamma = +$) ينتج خطوط ستكوك الضديدة (انتي ستوك) بمعنى أن طاقة الشعاع المستطار أكبر من طاقة الشعاع الساقط.

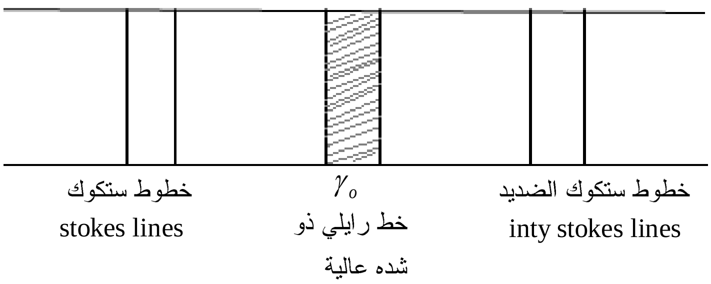
ملاحظه ((مهمة)).

وعليه فأن

$$\Delta\gamma = 0, \mp 1$$

استطارة رايلي

استطارة رامان



مثال/ باستخدام ضوء الزئبق استعمل خط التهيج (435.8nm) فإذا كان خط الأنبعاث رامان عند الطول الموجي (444.7nm). احسب إزاحة رامان بوحدات الهرتز هل هذا الخط يمثل ستوكس أو ستوكس الضديدة (انتي ستوك).

$$\lambda_o = 435.8nm \Rightarrow \gamma_o \frac{c}{\lambda_o} = \frac{3\times10^{8}\, \cancel{m}/\sec}{435.8\times10^{-9}\, \cancel{m}}$$

تردد الفوتون الساقط الصادر من المصدر ضوء الزئبق $\gamma_o = 6.88\times10^{14}\, Hz$

$$\lambda' = 444.7nm \Rightarrow \gamma' \frac{c}{\lambda'}$$

$$\gamma' = \frac{3\times10^{8}\, \cancel{m}/\sec}{444.7\times10^{-9}\, \cancel{m}}$$

تردد الفوتون المستطار $\gamma' = 6.74\times10^{14}\, Hz$

إزاحة رامان $\Delta\gamma = \gamma' - \gamma_o$

$$= (6.7 - 6.88)\times10^{+14}\, Hz$$

إزاحة رامان $\Delta\gamma = -0.14\times10^{14}\, Hz$

نلاحظ أن إزاحة رامان ($\Delta\gamma$) ذات أشارة سالبة هذا يعني أن هذه الخطوط تمثل ستوكس (Stokes).

ما هي مميزات ظاهرت رامان:

1- أن خطوط رامان تختلف عن ظاهرة الفلورسنت أو التشتت الاعتيادي الذي يسمى تشتت رايلي بكونه يتكون من نوعين مميزان النوع الأول اكبر من الخط الساقط وتسمى انتي ستوك وذبذبات اقل من الخط الساقط وتسمى ستوك (Stokes).

2- أن ذبذبات (Stokes) و (ant-Stokes) تعتمد على نوع الضوء بالإضافة إلى نوعية المادة التي يسقط عليها الضوء. وإذا تغير الضوء الساقط فأن خطوط رامان تتغير تبعاً له وبنفس المعدل.

3- أن الخطوط التي لوحظت من قبل العالم رامان هي خطوط مستقطبة ولذلك فأنها تختلف عن خطوط الفلورسنت والتشتيت الاعتيادي.

التفسير النظري لظاهرة رامان:-

أن النظرية الكلاسيكية للموجات الكهرومغناطيسية تستطيع أن تعطي فقط تفسيراً بسيطاً جداً وغير متكامل لظاهرة رامان، وذلك عند حساب التغيرات في عزم القطب الثنائي الكهربائي. ولكن التفسير الأكثر إقناعا وشمولية يعتمد على النظرية الكمية الحديثة للإشعاع والتي تتلخص مايلي:-

1- تبعاً للنظرية الكمية فان حزمة صغيرة من الضوء أحادية الموجة ذات تردد (γ_o) لها طاقة موزعة في حزم صغيرة تسمى كوانتا (quanta) لكل منها طاقة ($h\gamma_o$).

2- عندما تصدم مثل هذه الحزمة بمادة التشتت فأنه يحدث مايلي:-

a- ربما تعمل الجزيئة على انحراف الفوتون فقط وبدون أن تمتص جزء من طاقته والتي تسبب ظهور خط غير معدّل (نفس الطول الموجي) في الحزمة المشتتة.

b- ربما تمتص الجزيئة جزء من طاقة الفوتون الساقط مكوناً خط ستوك المعدل والذي يكون تردده أقل من الشعاع الساقط.

c- يمكن أن تكون الجزيئة نفسها في حالة تهيج فتعطي جزء من طاقتها إلى الفوتون الساقط وهذا يعطي خط (ant-Stokes) ستوكس الضديد الذي تردده أعلى من الشعاع الساقط.

* طريقة تحليلية لتفسير الظاهرة:-

يمكن معالجة الظاهرة كعملية اصطدام بين الفوتون والجزيئة وعند تطبيق قانون حفظ الطاقة فأن:-

الطاقة بعد التصادم = الطاقة قبل التصادم

$$E_P + \frac{1}{2} m\upsilon^2 + h\gamma_o = E_q + \frac{1}{2} m\upsilon'^2 + h\gamma' \;\ldots\ldots(1)$$

حيث أن (E_P ، E_q) هي الطاقة الذاتية للجزيئة قبل وبعد التصادم .

(m) : كتلة الجزيئة.

(υ, υ'): سرعة الجزيئة قبل وبعد التصادم.

(γ_o, γ'): تردد أن الفوتون الساقط والمتشتت على التوالي.

وبما إن التصادم لا يتغير في درجة الحرارة الاعتيادية، لذلك فيمكننا القول بأن الطاقة الحركية للجزيئة تبقى بدون تغير (ثابت).

أي أن

$$\frac{1}{2} m\upsilon^2 = \frac{1}{2} m(\upsilon')^2 \;\ldots..(2)$$

لذلك تصبح المعادلة (1) بالشكل التالي:-

$$E_P + h\gamma_o = E_q + h\gamma' \;\ldots.(3)$$

$$h(\gamma' - \gamma_o) = E_P - E_q \;\ldots.(4)$$

أو :- $$\gamma' = \gamma_o + \left[\frac{E_P - E_q}{h}\right] \ldots.(5)$$

لذلك يمكن تفسير ظاهرة رامان من المعادلة الأخيرة (5) وكمايلي:-

a- إذا كانت $(E_P = E_q)$ فأن ($\gamma' = \gamma_o$) والتي تمثل الخط غير المعدّل.

b- إذا كانت $(E_P < E_q)$ فأن ($\gamma' < \gamma_o$) وهذا يشير إلى خط ستوك.

c- أما إذا كانت $(E_P > E_q)$ فأن ($\gamma' > \gamma_o$) إذ يشير إلى خط انتي ستوك (ant-Stokes).

ومن تطبيقات ظاهرة رامان:-

a- دراسة التركيب الجزيئي.

b- دراسة عدد الذرات في الجزيئة.

c- دراسة كتلة الذرات و الأواصر بين الذرات.

d- دراسة لبعض مظاهر الفيزياء النووية إضافة نوعية النظائر المشعة.