

فیزیک حالت جامد

سید اکبر جعفری
استادیار فیزیک

۱۳۸۶ آذر ۱۷

فهرست مندرجات

۱ پیوند شیمیایی در جامد	۱ جدول تناوبی عناصر ۲ پیوند کووالانسی ۴ پیوند یونی ۱۰ پیوند فلزی ۱۵ پیوند هیدروژنی ۱۷ پیوند واندروالس
۲ ساختار ماده جامد	۱-۱ شبکه بلوری ۲-۱ تقارن نقطای ۳-۱ رده بلوری (گروههای نقطای) ۴-۱ اهمیت تقارن ۵-۲ ساختارهای بلوری ساده ۶-۲ دیاگرام فاز آلیاژها ۷-۲ نقص‌ها در جامدات
۳ پراش از ساختارهای تناوبی	۱-۳ نظریه کلی پراش ۲-۳ ساختارهای تناوبی و شبکه وارون ۳-۳ شرایط پراکندگی برای ساختارهای تناوبی

۷۹	تعییر برآگ از شرط لائو	۴-۳
۷۳	نواحی بریلوئین	۵-۳
۷۴	عامل ساختار	۶-۳
۷۸	روش‌های تحلیل ساختار	۷-۳
۸۵	۴ دینامیک اتم‌ها در بلور	
۸۶	پتانسیل	۱-۴
۸۸	معادله حرکت	۲-۴
۸۹	زنجیره خطی دوانمی	۳-۴
۹۴	پراکندگی از ساختارهای متغیر با زمان - طیف سنجی فونونی	۴-۴
۹۸	خواص الاستیک بلورها	۵-۴
۱۱۳	۵ خواص گرمایی	
۱۱۴	چگالی حالات	۱-۵
۱۱۷	انرژی گرمایی یک نوسان گر هم‌آهنگ	۲-۵
۱۱۹	ظرفیت گرمایی ویژه	۳-۵
۱۲۱	اثرات ناشی از ناهم‌آهنگی	۴-۵
۱۲۳	انبساط گرمایی	۵-۵
۱۲۶	هدایت گرما توسط فونون‌ها	۶-۵
۱۳۳	۶ الکترون‌های «آزاد» در جامدات	
۱۳۵	گاز الکترون آزاد در چاه پتانسیل بینهایت	۱-۶
۱۳۹	گاز فرمی در $T = 0\text{ K}$	۲-۶
۱۴۱	آمار فرمی	۳-۶
۱۴۵	ظرفیت گرمایی ویژه الکترون‌ها در فلزات	۴-۶
۱۵۰	استقرار الکترواستاتیکی در گاز فرمی - گذارمات	۵-۶
۱۵۳	گسیل ترمومیوئی الکترون‌ها از فلزات	۶-۶
۱۵۹	۷ ساختار نواری الکترونی جامدات	
۱۶۰	خواص تقارنی کلی	۱-۷
۱۶۴	تقریب الکترون تقریباً آزاد	۲-۷

فصل ۱

پیوند شیمیایی در جامد

فیزیک حالت جامد، فیزیک حالتی از ماده است که در آن تعداد زیادی از اتم‌ها به طور شیمیایی به هم پیوسته‌اند تا یک انبوه چگال درست کنند. در این عبارت تاکید ما روی تعداد زیاد اتم‌های دخیل می‌باشد، که این تعداد از مرتبه 10^{23} cm^{-3} است. در آغاز ناامید کننده به نظر می‌رسد که بخواهیم روش‌های سنتی علمی را برای توصیف چنین تعداد عظیمی از اتم‌ها به کار ببریم. اما دقیقاً این زیاد بودن تعداد اتم‌ها است که توصیف کمی را به کمک مدل‌های جدیدی که به‌طور مشخص در جامد‌ها به کار برده می‌شوند امکان پذیر می‌نماید. اگرچه پیش‌نیاز موفقیت این مدل‌ها آن است که اتم‌ها به صورت تصادفی از جدول تناوبی انتخاب نشده باشند؛ جامد می‌بایست از تعداد معینی اتم متفاوت درست شده باشد که اتم‌هایش در فضای نظم معینی چیده شده باشند. بنابراین برای فیزیکدان حالت جامد، الگوها عبارت‌اند از بلورهای «بنیادی»؛ یعنی آرایش متناوب سه بعدی اتم‌هایی از یک نوع، یا ترکیبات شیمیایی دو عنصر. بنابراین، فهمیدن جامدات و مشخصه‌های آنها مستلزم آن است که ابتدا درکی بنیادی از دو پدیده ویژه به دست آوریم: اول، نیرویی است که اتم‌ها را در یک جامد به هم پیوسته نگاه می‌دارد؛ یعنی پیوند شیمیایی بین اتم‌ها. دومین جنبه مهم نظم ساختاری اتم‌ها در یک جامد است. تأمل در این دو سوال اساسی، محتوای دو فصل اول را تشکیل می‌دهد. در هر دو حالت فقط می‌توانیم مقدمه کوتاهی ارائه دهیم و برای بحث مفصل‌تر این پدیده‌ها، خواننده را به کتاب‌های درسی شیمی کوانتمومی و بلورشناسی ارجاع می‌دهیم.

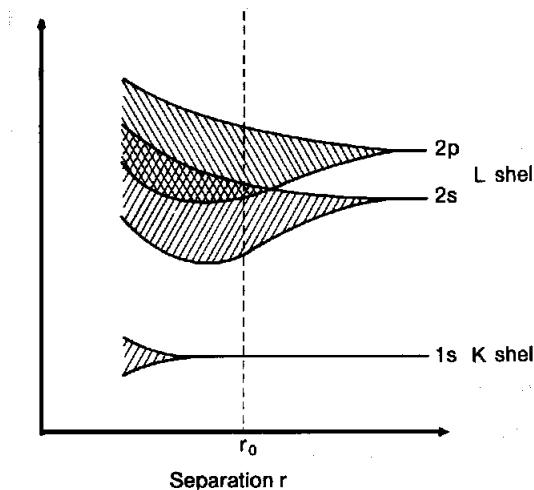
جدول ۱-۱: ساختن جدول تناوبی، با پرکردن پوسته‌های پی درپی. در سمت چپ هر ستون بیرونی ترین تراز الکترونی در حال پرشدن نشان داده شده است و عدد داخل پرانتز بیشینه عدد اشغال ممکن را نشان می‌دهد.

$1s(2)$ H,He	$4s(2)$ K,Ca	$5p(6)$ In→Xe
$2s(2)$ Li,Be	$3d(10)$ فلزات واسطه Sc→Zn	$6s(2)$ Cs,Ba
$2p(6)$ B→Ne	$4p(6)$ Ga→Kr	$4f(14)$ نادر خاکی Ce→Lu
$3s(2)$ Na,Mg	$5s(2)$ Rb,Sr	$5d(10)$ فلزات واسطه La→Hg
$3p(6)$ Al→Ar	$4d(10)$ فلزات واسطه Y→Cd	$6p(6)$ Rl→Rn

۱-۱ جدول تناوبی عناصر

برای آشنایی با موضوع پیوند شیمیایی، نگاهی اجمالی به ساختمان جدول تناوبی عناصر خواهیم انداخت.

حالت‌های الکترونی یک اتم بر طبق حالت‌های تک ذره‌ای پتانسیلی با تقارن کروی دسته‌بندی می‌گردند. بنابراین حالت‌های $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3d$, $4s$, $4p$, $4d$, $5s$, $5p$, $5d$ و $6s$ را خواهیم داشت که اعداد نشان دهنده عدد کوانتمومی اصلی n بوده، و حروف s و p و d و f متناظر با مقادیر تکانه زاویه‌ای الکترون ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$) می‌باشند. این نوع دسته بندی از تصویری ناشی می‌شود که در آن پتانسیلی که هر الکترون احساس می‌کند، دربرگیرنده اثر تمامی الکترون‌های دیگر است که به صورت توزیع بار ثابتی در نظر گرفته می‌شوند که کمایش پتانسیل ناشی از هسته‌های لخت را استثمار می‌کنند. علاوه بر عدد کوانتمومی اصلی n و عدد کوانتمومی l ، عدد کوانتمومی مغناطیسی m هم وجود دارد که $1 + 2l - 1$ مقدار مختلف (که از $-l$ تا $+l$ هستند) را اختیار می‌کند. بنا به اصل پاولی، هر حالت حداقل می‌تواند توسط دو الکترون که اسپین مخالف دارند اشغال شود. افزایش بارهسته و تبعیت از این قانون به جدول تناوبی عناصر منتهی می‌شود که ساختار آن در جدول ۱-۱ خلاصه شده است. از ترتیب ترازهای انرژی هیدروژن انتظار داریم که بعد از پرشدن $3s$ نوبت به $3d$ برسد. اما همان طوری که در جدول ۱-۱ دیده می‌شود این طور نیست؛ بعد از ترازهای $3p$ ابتدا بایست ترازهای $4s$ پر شوند. سپس نوبت به $3d$ می‌رسد که پر کردن آنها سری اول فلزات واسطه انتقالی (فلزات $3d$) را به دست می‌دهد. به طور مشابه فلزات انتقالی $4d$ و $5d$ را خواهیم داشت. اثر مشابه برای حالت‌های f ، منجر به عناصری می‌شود که به کمیاب خاکی معروف‌اند. علت این بی‌هنگاری از این قرار است که الکترون‌های s احتمال ناصفری برای واقع شدن در روی هسته دارند که این امر منجر به کاهش اثر استثمار الکترون‌های دیگر روی این الکترون‌ها می‌شود. لذا الکترون‌های s انرژی پایین‌تری دارند.



شکل ۱-۱: پهن شدگی (شماتیک) ترازهای انرژی در اثر نزدیک کردن تعداد زیادی اتم‌های یکسان ردیف اول جدول تناوبی. فاصله r متناظر است با فاصله تقریبی تعادلی اتم‌هایی که پیوند شیمیایی برقرار کرده‌اند. به دلیل همپوشانی نوارهای $2s$ و $2p$ عناصری مانند Be که دو الکترون در بیرونی ترین لایه دارند فلز می‌شوند. ترازهای اتمی واقع در عمق فقط اندکی پهن شده‌اند و بنابراین تا حد زیادی سرشت اتم—گونه خود را حفظ می‌کنند.

اگر این آزمایش فکری را در نظر بگیریم که چندین اتم که در آغاز ایزوله بوده‌اند را به نزدیکی یک دیگر می‌آوریم، برهمنکنش بین آنها منجر به شکافتن ترازهای انرژی شان خواهد شد. اگر تعداد اتم‌ها همانند یک جامد زیاد باشد، در آن صورت ترازهای انرژی در یک بازه شبه پوسته واقع خواهند شد، ولذا صحبت از نوار انرژی می‌کنند (شکل ۱-۱). پنهانی نوار (یعنی عرض آن) به همپوشانی اربیتال‌های مورد نظر بستگی دارد. بنابراین برای ترازهای عمیق این پهنا کم است و به همین دلیل «ترازهای مغزی» حتی در جامد نیز ماهیت اتمی پوسته—گونه خود را حفظ می‌کنند. ولی برای ترازهای اشغال شده بالاتر این پهنا به قدری زیاد است که ترازهای s , p و در صورت وجود d به صورت یک تک نوار در هم ادغام می‌شوند. این الکترون‌های واقع در بالاترین نوارها هستند که مسئول پیوندهای شیمیایی هستند و بنابراین صحبت از نوار ظرفیت می‌کنیم. علی‌رغم دافعه بین‌هسته‌ها که در اثر نزدیک کردن اتم‌ها باعث افزایش انرژی می‌شود، کاهش در انرژی کل با کم کردن فاصله اتم‌ها تا جایی ادامه پیدا می‌کند که تعادل حاصل شود—یعنی نقطه‌ای که انرژی کل در آن کمترین مقدار را داشته باشد.

اساسا نوع پیوند در جامدات توسط میزان همپوشانی توابع موج الکترونی اتم‌های مربوطه

معین می‌گردد. در یک انتهای قضیه این همپوشانی می‌تواند محدود به اتم‌های همسایه باشد؛ در انتهای دیگر قضیه توابع موج می‌توانند تا فواصل چندین اتم گسترشده شده باشند. در حالت اول میزان همپوشانی و بنابراین شدت پیوند نه تنها به فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها بستگی دارد، بلکه به زاویه پیوند‌ها نیز وابسته می‌باشد. این به پیوند جهتی یا پیوند کووالانسی معروف است. پیوند کووالانسی در خالص‌ترین شکل اش بین عناصری که «ظرفیت» یکسان دارند برقرار می‌شود؛ یعنی بین اتم‌هایی که آرایش الکترونی بیرونی شان شبیه هم است. ولی داشتن آرایش الکترونی یکسان نه شرط لازم و نه شرط کافی برای برقراری پیوند کووالانسی است. به طور ساده، چیزی که مهم است گستردگی تابع موج‌ها در مقایسه با فاصله بین اتمی شان می‌باشد. اگر گستردگی تابع موج در مقایسه با فاصله نزدیک‌ترین همسایه خیلی بیشتر باشد، در آن صورت محل دقیق نزدیک‌ترین همسایه‌ها نقش مهمی را در تولید بهترین همپوشانی ممکنه بین تعداد زیادی اتم ایفا نمی‌کند. در چنین حالتی چگالی پکیدگی^۱ از محل اتم‌ها مهم‌تر است. در اینجا صحبت از پیوند غیر-جهتی^۲ می‌کنند. این رژیم که در آن توابع موج در فواصلی به مرتب بزرگ‌تر از فواصل اتمی گسترد شده است، مشخصه پیوند فلزی است.

نوع دیگری از پیوند غیر-جهتی وجود دارد که در آن همپوشانی توابع موج بسیار کوچک است؛ این پیوند یونی می‌باشد. این نوع پیوند زمانی روی می‌دهد که انتقال یک الکtron از یکی از اتم‌ها به دیگری به قدر کافی از نظر انرژی مقرن به صرفه باشد. بنابراین یک شرط لازم برای پیوند یونی عبارت از غیر مشابه بودن اتم‌های مربوطه است.

۱-۲ پیوند کووالانسی

پیوند کووالانسی را به عنوان پیوندی توضیح دادیم که در آن برهمکنش بین اتم‌های که همسایه‌های نزدیک هم هستند اهمیت اساسی دارد. بنابراین بایستی بتوان بسیاری از خواص اساسی جامدات کووالانسی را با استفاده از شیمی کوانتومی مولکول‌ها استخراج نمود. برای بحث‌مان ساده‌ترین مدل پیوند، یعنی یک مولکول دو اتمی با یک الکtron پیوندی را در نظر می‌گیریم.

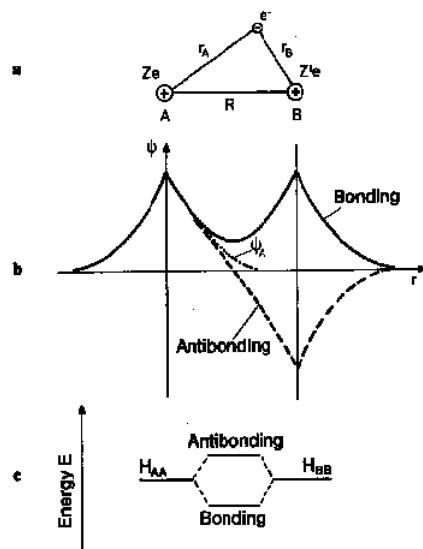
هامیلتونی این مدل مشتمل است بر انرژی جنبشی الکtron و برهمکنش کولنی بین تمامی همباران (شکل ۱-۲-a).

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{Z'e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{ZZ'e^2}{4\pi\epsilon_0 R}. \quad (1-1)$$

packing density ۱
non-directional ۲

فصل ۱: پیوند ۱

۵



شکل ۱-۱: ساده‌ترین مدل یک پیوند کووالانسی (مولکول H_2^+). (a) تعریف نمادهای معادله (۱-۱). (b) ترکیبات پیوندی و پادپیوندی اربیتال‌های اتمی. ترکیب پیوندی منجر به انباسته شدن بار بین دو هسته می‌شود که آن هم باعث کاهش انرژی کولنی می‌شود. (c) شکافتگی تراهای انرژی اتمی به حالت‌های پیوندی و پادپیوندی. بیشترین اندوخته انرژی متناظر با هنگامی است که حالت پیوند کاملاً پر باشد و حالت پادپیوندی کاملاً خالی باشد.

اربیتال مولکولی مناسب ψ_{mo} برای الکترون، جواب معادله شرودینگر

$$\mathcal{H}\psi_{\text{mo}} = E\psi_{\text{mo}} \quad (2-1)$$

می‌باشد. اما حتی برای ساده‌ترین حالات نیز باید به جواب‌های تقریبی تکیه کنیم. مقدار چشمداشتی انرژی در حالت پایه را برای چنین جواب تقریبی ای می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد

$$E' = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\mathbf{r}}{\int \psi^* \psi d\mathbf{r}}. \quad (3-1)$$

جواب مناسب برای ψ را می‌توان به صورت ترکیب خطی حالت‌های اتم‌های ایزوله در نظر گرفت:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B. \quad (4-1)$$

در اینجا تابع موج و ضرائب آنها حقیقی می‌باشد.

می‌توان نشان داد که هر تابع موج آزمون مانند ψ همیشه منجر به برآوردن انرژی' ای E' می‌شود که بیشتر از مقدار واقعی E است (مسئله ۱-۸ را ببینید). بهترین مقادیر c_A و c_B مقادیری هستند که کمترین مقدار E' را به دست دهند.

با مختصر نویسی

$$S = \int \psi_A \psi_B d\mathbf{r}, \quad (\text{a-5-1})$$

$$H_{AA} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_A d\mathbf{r}, \quad (\text{b-5-1})$$

$$H_{AB} = \int \psi_A \mathcal{H} \psi_B d\mathbf{r}, \quad (\text{c-5-1})$$

عبارت زیر را برای E' به دست می‌آوریم که باید کمینه‌اش کنیم

$$E' = \frac{c_A^2 H_{AA} + c_B^2 H_{BB} + 2 c_A c_B H_{AB}}{c_A^2 + c_B^2 + 2 c_A c_B S}. \quad (\text{6-1})$$

برای کمینه شدن نسبت به c_A و c_B لازم می‌داریم

$$\frac{\partial E'}{\partial c_A} = \frac{\partial E'}{\partial c_B} = 0, \quad (\text{7-1})$$

که منجر به معادلات مشخصه زیر می‌شود

$$c_A(H_{AA} - E') + c_B(H_{AB} - E'S) = 0, \quad (\text{a-8-1})$$

$$c_A(H_{AB} - E'S) + c_B(H_{BB} - E') = 0 \quad (\text{b-8-1})$$

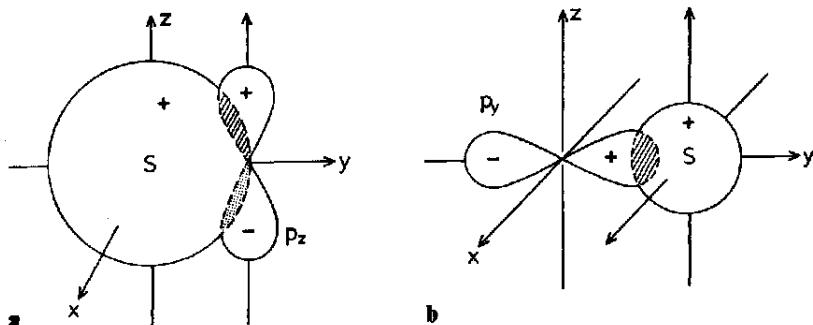
جواب با شرط صفر شدن دترمینان به دست می‌آید

$$(H_{AA} - E')(H_{BB} - E') - (H_{AB} - E'S)^2 = 0. \quad (\text{9-1})$$

برای سادگی مولکولی با هسته‌های یکسان را در نظر می‌گیریم (مثل H_A^+) که برای آن داریم $H_{AA} = H_{BB}$. با داشتن یک ویژه‌مقدار اتمی $S = 1$ برای اتم‌های ایزوله، دو اریتال مولکولی جدید با انرژی‌های

$$E_{\pm} \leq E'_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (\text{10-1})$$

به دست می‌آوریم. هنگامی که هسته‌ها خیلی از هم دور باشند، با توجه به (۱-a-5) داریم $S = 0$ ، در حالی که اگر مکان هسته‌ها منطبق باشد داریم $S = 1$. از (10-1) نتیجه می‌شود که همپوشانی فضایی توابع موج ψ_A و ψ_B منجر به شکاف ترازهای انرژی اولیه $H_{AA} = H_{BB}$ به ترازهای مولکولی بالایی و پایینی می‌شود (شکل ۱-۲-۳). تراز مولکولی متناظر با انرژی بالاتر به پادپیوندی و دیگری به پیوندی مشهور است. در مولکول، الکترون اریتال پایینی را



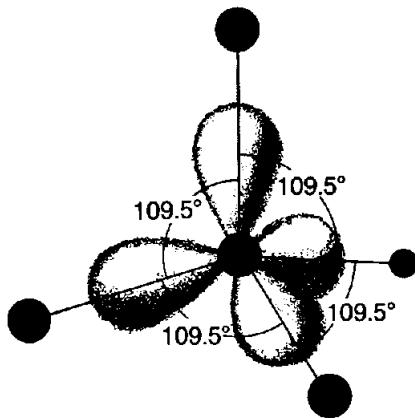
شکل ۱-۳: نمایش تصویری همپوشانی فضایی اریتال‌های s و p در هیدروژن. «سایز» تابع موج با سطحی که بیان گر دامنه ثابت برای تابع موج است نشان داده شده است. (a) وضعیتی که در آن به دلیل وارونی علامت تابع موج p_z همپوشانی صفر می‌شود. (b) همپوشانی ناصرف بین توابع موج p_x و s .

اشغال می‌کند که با این کار باعث کاهش انرژی کل می‌شود. این کاهش انرژی مترادف با انرژی پیوندی در یک پیوند کوالانسی می‌باشد.

از بحث‌های قبلی دیده می‌شود که فقط اریتال‌های اتمی پرشده جزئی؛ یعنی آنهایی که کمتر از دو الکترون دارند می‌توانند در پیوند کوالانسی شرکت کنند: از آنجایی که اریتال‌های مولکولی پیوندی فقط برای دو الکترون جا دارند (اصل طرد پاولی دو الکترون با حالت اسپینی مخالف را مجاز می‌دارد)، هر الکترون مازادی می‌بایست ترازهای پادپیوندی بالاتر را اشغال کند که با انرژی اندوخته^۲ اولیه در تقابل خواهد بود (مساله ۱-۷ را ملاحظه کنید).

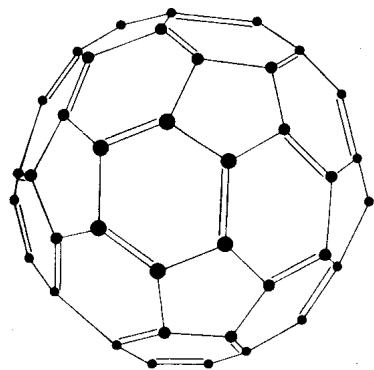
برای مولکول‌های دو اتمی که در اینجا بحث گردید اریتال مولکولی پیوندی مشتمل بر ترکیب جمعی ψ و ψ_{mo} است؛ یعنی: $\psi_{mo} = \psi_A + \psi_B$ (در معادله ۱-۴) برای هسته‌های یکسان داریم $c_A = c_B$). همان طوری که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است این منجر به افزایش چگالی بار بین دو هسته خواهد شد. از طرف دیگر، ترکیب پاد پیوندی ψ کاهش چگالی بار را به همراه خواهد داشت.

دیده می‌شود که پیوند کوالانسی ارتباط تنگاتنگی دارد با «انباسته شدن» بار بین اتم‌هایی که مولکول یا جامد مورد نظر را تشکیل می‌دهند. این همپوشانی فضایی توابع موج است که باعث به وجود آمدن پیوند در مولکول یا جامد است و در عین حال انرژی اندوخته اریتال‌های پیوندی در مولکول یا جامد، ولذا انرژی پیوندی را نیز تعیین می‌کند. همان طوری که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، در برخی اریتال‌های اتمی (s , p , d ، و غیره) جهت‌های خاصی



شکل ۱-۴: ساختار چهاروجهی نزدیک‌ترین همسایه‌ها در بلورهای C، Si، Ge، و $a\text{-Sn}$. این ساختار به این دلیل پایدار است که تکرار متناوب آن فضا را پرمی کند و نیز تشکیل اریتال‌های هیبریدی sp^3 از اریتال‌های s ، p_x ، p_y ، و p_z را امکان‌پذیر می‌سازد.

برای همپوشانی مساعدترند و برخی جهت‌ها مساعد نیستند. این دلیل زیرینایی، سرشت به شدت جهتی پیوند کووالانسی است که به ویژه در بلورهای همپیوسته کووالانسی الماس (C)، Si و Ge در هم آرایی^۴ چهاروجهی‌شان مشهود است (شکل ۱-۴).
بیاید در مثال الماس، نگاه دقیق‌تری به این پیوند چهاروجهی بیندازم. با در نظر گرفتن آرایش الکترونی $1s^2, 2s^2, 2p^2$ آن انتظار می‌رود که کربن توانایی مشارکت در دو پیوند را داشته باشد (که متناظر با دو اریتال $2p$ است که هریک توسط یک الکترون اشغال شده است). ولی هنگامی که این اتم‌ها بخشی از یک بلور باشند، واضح است که اگر چهار اریتال پیوندی بتوانند همپوشانی کنند، کاهش بیشتری در انرژی خواهیم داشت. در تصویر تک-الکترونی می‌توان این امر را به صورت توصیف ساده زیر فهمید: یکی از الکترون‌ها از اریتال $2s$ به اریتال $2p$ خالی برانگیخته می‌شود. اکنون هریک از سه اریتال $2p$ و تک اریتال $2s$ دارای یک الکترون هستند و لذا هر کدامشان می‌توانند در یک پیوند کووالانسی شرکت کنند. اگر ترکیب خطی مناسبی از چهار اریتال اولیه $2s, 2p_x, 2p_y$ ، و $2p_z$ درست کنیم، همپوشانی با توابع موج نزدیک‌ترین همسایه‌ها بیشتر خواهد شد. این اریتال‌های مولکولی جدید به هیبریدهای sp^3 موسوم هستند و فرآیند ساختن آنها به هیبریداسیون معروف است (مسئله ۹-۱). انرژی اندوخته ناشی از همپوشانی در پیکربندی چهاروجهی، بیشتر از مقدار لازم برای

شکل ۱-۵: ساختار C₆₀.

جبران انرژی مورد نیاز جهت برانگیختن الکترون $2s$ به اریتال $2p$ است.

حال اگر اتم‌های کربن در ساختار الماسی که در آن هر اتم توسط چهار اتم دیگر که در گوشه‌های یک چهاروجهی واقع هستند احاطه شده است را در نظر بگیریم (شکل ۲-۱۲)، دیده می‌شود که در حالت هیبریده sp^3 تمامی الکترون‌ها قابل اشتراک بین اریتال‌های همسایه هستند، به طوری که فقط اریتال‌های پیوندی اشغال می‌شوند. این منجر به یک نوار کاملاً پر می‌شود که از بالاترین نوار (پادپیوندی) توسط یک گاف انرژی جدا شده است. فقط می‌توان در کوانتوم‌های بزرگ که برای برانگیختن الکترون در عرض این گاف کفایت می‌کند، به این سیستم انرژی داد. بنابراین چنین جامد‌هایی که با پیوند کووالانسی درست شده‌اند، در دماهای پایین غیررسانا هستند. ولی اگر گاف خیلی بزرگ نباشد، الکترون‌ها می‌توانند در اثر اغتشاشات گرمایی برانگیخته شوند که منجر به رسانشی قابل اندازه‌گیری می‌گردد. در این حالت صحبت از نیمه‌رسانا می‌کنند. تعریف دقیق‌تر آن در فصل ۹ و ۱۲ داده خواهد شد.

کربن می‌تواند به جای اریتال هیبریدی sp^3 ، اریتال‌های هیبریدی مسطح هم از یک تابع $2s$ و دو تابع $2p$ درست کند (مساله ۱-۱۰). این اریتال‌ها یک ستاره 120° مسطح تشکیل می‌دهند که هیبریداسیون sp^2 نام دارد. یک اریتال p_z که حاوی یک الکترون است، به صفحه این ستاره عمود خواهد بود. همپوشانی بین اریتال‌های p_z اتم‌های C همسایه منجر به پیوند بیشتری می‌گردد؛ که به پیوند π موسوم است. این نوع پیوند در لایه‌های ساختار گرافیتی کربن دیده می‌شود. پیوند بین دویه‌دوى لایه‌های گرافیت از نوع واندروالس است (بخش ۱-۶) و بنابراین نسبتاً ضعیف می‌باشد.

یک ساختار فضایی جالب که مشتمل بر اریتال‌های sp^2 می‌باشد، عبارت است از

فیزیک حالت جامد

فولرین‌ها^۵ که شاخص‌ترین عضو این رده از مواد C₆₀ می‌باشد (شکل ۱-۵). ساختار آنها دارای پنج-گوش نیز می‌باشد. به دلایل توبولوژیک، برای درست کردن یک ساختار بسته، تعداد ۱۲ پنج-گوش لازم است. ساختار C₆₀ علاوه بر ۱۲ پنج-گوش دارای ۲۰ عدد شش-گوش نیز می‌باشد. ساختارهای بزرگ‌تر را نیز می‌توان با وارد کردن تعداً بیشتری شش-گوش ساخت. خوش‌های C₆₀ را می‌توان به عنوان پایه‌ای برای ساختار بلوری سه بعدی نیز به کار برد که این کار به عنوان مثال با وارد کردن اتم‌های مانند اتم‌های قلیابی یا فلزات خاکی انجام پذیر است.

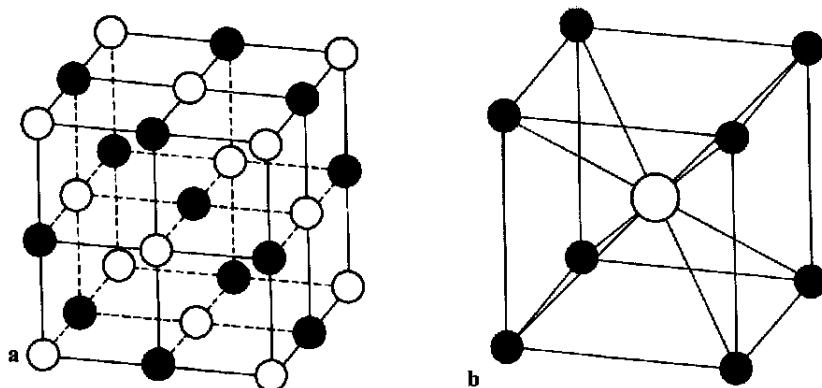
اشباع کامل پیوند کووالانسی در عناصر C, Si, Ge و a-Sn گروه IV با آرایش چهاروجهی فضایپرکن سه بعدی قابل انجام است. عناصر P, As و Sb گروه V برای اشباع نیاز به هم‌آرایی سه‌تایی دارند؛ آنها ساختار لایه‌ای مسطح درست می‌کنند. متاظراً عناصر Te و Se گروه IV در ساختارهای زنجیر-مانند با هم‌آرایی دوتایی ظاهر می‌شوند.

البته می‌توان ساختارهایی با پیوند کووالانسی از ترکیب دو عنصر متفاوت نیز ساخت. به عنوان مثال ترکیب بورون نیتراید را در نظر می‌گیریم. دو عنصر مربوطه عبارت‌اند از N(2s², 2p³) و B(2s², 2p¹). این عناصر نیز می‌توانند در ساختار الماسی با هم‌آرایی چهاروجهی پیوند تشکیل دهند. بنابراین هر اتم بورون توسط چهار اتم نیتروژن احاطه شده است، و بر عکس. الکترون‌های مشترک پیوندی تشکیل شده‌اند از پنج الکترون نیتروژن و سه الکترون بورون. بنابراین تعداد کل الکترون‌ها به ازای هر اتم، درست همانند حالت کربن در ساختار الماسی است. اما از آنجایی که دو عنصر مختلف در پیوند دخیل هستند، پیوند دارای سرشت یونی خواهد بود. این در بخش بعد مورد بحث قرار خواهد گرفت.

مثال‌های نوعی انرژی پیوندی برای بلورهایی که دارای پیوند کووالانسی خالص می‌باشند، عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} \text{C:} & \quad (الناس) 7/30 \text{ eV} \\ \text{Si:} & \quad (4/64 \text{ kJ/mol}) 4/64 \text{ eV} \\ \text{Ge:} & \quad (374 \text{ kJ/mol}) 2/87 \text{ eV} \end{aligned}$$

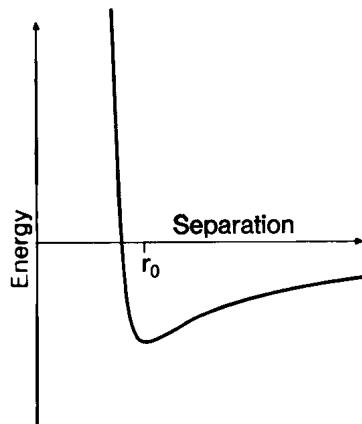
۳-۱ پیوند یونی



شکل ۱-۶: دو ساختار نوعی پیوند یونی در جامدات. (a) ساختار NaCl ; (b) ساختار CsCl .

برای فهمیدن پیوند یونی لازم است که انرژی‌های یونیدگی^۶ و الکترون‌خواهی^۷ اتم‌ها را مطالعه کیم. انرژی یونیدگی I به عنوان انرژی لازم برای جدا کردن یک الکترون از یک اتم خنثی تعریف می‌شود. الکترون‌خواهی A به عنوان انرژی اندوختن در اثر افزودن یک الکترون به یک اتم خنثی تعریف می‌شود. پیوند یونی هنگامی ایجاد می‌شود که اتمی با انرژی یونیدگی پایین، با اتمی با الکترون‌خواهی بالا ترکیب شود. به عنوان مثال، ترکیب سدیم و کلر را در نظر می‌گیریم. انرژی یونیدگی سدیم $5/14\text{ eV}$ است و الکترون‌خواهی کلر $3/7\text{ eV}$ می‌باشد. بنابراین برای انتقال یک الکترون از سدیم به کلر نیاز به خروج کردن $1/43\text{ eV}$ انرژی داریم. جاذبه الکترواستاتیک بین بین دو یون منجر به انرژی اندخته‌ای می‌شود که با نزدیکتر کردن آنها افزایش می‌یابد، که کمینه فاصله بین یونها توسط مجموع شعاع‌های یونی دو یون تعیین می‌شود. این جاذبه الکترواستاتیک باعث اندوختن انرژی $4/51\text{ eV}$ می‌شود که منجر به انرژی اندخته کل $3/58\text{ eV}$ می‌گردد. بنابراین برای سدیم و کلر تشکیل مولکول دو اتمی با سرشت کاملاً یونی امکان‌پذیر است. بلور سه بعدی نیز به همین منوال قابل تشکیل است. در ساختاری که بدین شکل تشکیل می‌شود، هر اتم کلر توسط اتم‌های سدیم احاطه می‌شود، و برعکس. ساختار دقیق بلوری توسط استفاده بهینه از فضا برای شعاع‌های یونی مفروض، و نیز این شرط که جاذبه کولنی بین یون‌های با بار مخالف از دافعه کولنی بین یون‌های هم علامت بیشتر باشد، تعیین می‌شود. شکل ۱-۶ دو ساختار بلوری نوعی که برای بلورهای دو-یونی متداول است را نشان می‌دهد؛ ساختارهای سدیم کلراید و سزیم کلراید.

۶ ionization energy
۷ electron affinity



شکل ۱-۷: انرژی پتانسیل بر حسب فاصله دو یون.

شعاع‌های بونی عامل‌های مهمی در تعیین فاصله کمینه می‌باشند، زیرا اگر قرار بود یون‌ها بتوانند بیشتر به هم نزدیک شوند، همپوشانی بیشتری بین ابرهای الکترونی یون‌ها می‌توانست صورت بگیرد. برای چنین پوسته‌های الکترونی کاملاً پری (بخش ۲-۱)، اصل پاولی ایجاب می‌کند که ترازهای پادپیوندی واقع در انرژی‌های بالاتر نیز اشغال بشوند. این می‌بایست به تغییرات تیزی در انرژی منجر شود و لذا موجب دافعه شدید می‌گردد.

در حالی که این سهم دافعه در انرژی کل، همانند پیوند کوالانسی قابل استخراج از یک محاسبه کوانتم مکانیکی است، سهم کولنی پیوند بونی را می‌توان به صورت جمع ساده پتانسیل کولنی سایت‌ها توصیف کرد. برای پتانسیل کولنی بین دو سایت i و j در فاصله r_{ij} که دارای بار واحد می‌باشند می‌توان نوشت

$$\varphi_{ij} = \pm \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}; \quad (11-1)$$

جمله دوم مربوط به دافعه بین دو ابرالکترونی است. این یک جمله سردستی است که مشتمل بر دو پارامتر n و B است. البته باستی بتوان این پارامترها را از یک محاسبه دقیق کوانتم مکانیکی استخراج کرد. اما رهیافت معمول این است که این پارامترها را از برآنش با کمیت‌های تجربی اندازه‌گیری شده (فاصله بونی، تراکم پذیری^۸) به دست آورند. با این کار مقادیر n معمولاً در باره ۶ تا ۱۰ به دست می‌آیند.

فرم منحنی انرژی پتانسیل‌های نوعی در شکل ۱-۷ رسم شده است. انرژی پتانسیل کل

جدول ۱-۲: الکترونگاتیویته عناصر منتخب [۱ - ۱]

H							
۲/۱							
Li	Be	B	C	N	O	F	
۱/۰	۱/۵	۲/۰	۲/۵	۳/۰	۳/۵	۴/۰	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
۰/۹	۱/۲	۱/۵	۱/۸	۲/۱	۲/۵	۳/۰	
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br	
۰/۸	۱/۰	۱/۳	۱/۸	۲/۰	۲/۴	۲/۸	
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	I	
۰/۸	۱/۰	۱/۳	۱/۸	۱/۹	۲/۱	۲/۵	

در سایت [۷](#) که ناشی از تمام سایتهاست r دیگر باشد با جمع‌بندی زیر داده می‌شود

$$\varphi_i = \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}. \quad (12-1)$$

اگر r فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها باشد می‌توان نوشت

$$r_{ij} = rp_{ij}, \quad (13-1)$$

که به ساختار بلوری خاص مورد نظر بستگی دارد. اگر بلور مشتمل بر N زوج یون باشد، انرژی پتانسیل کل آن به صورت زیر داده می‌شود

$$\Phi = N\varphi_i = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right). \quad (14-1)$$

برای هر ساختار معین

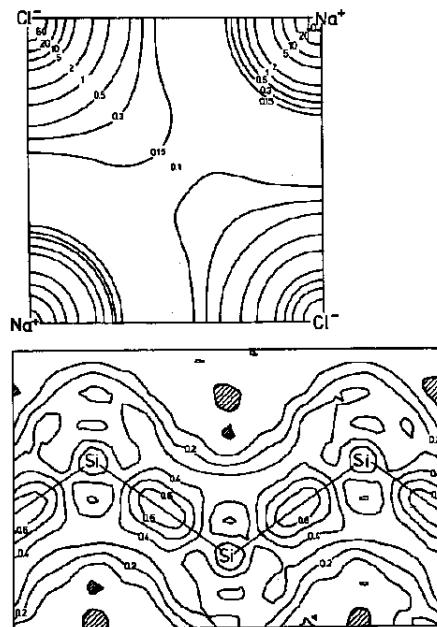
$$A = \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \quad (15-1)$$

یک کمیت مشخصه آن ساختار که به ثابت مادلانگ^۹ معروف است. برای ساختار سدیم کلراید $A = ۱/۷۴۸$ است، در حالی که برای ساختار سریم کلراید $A = ۱/۷۶۳$ می‌باشد. برخی انرژی‌های پیوندی نوعی عبارت‌اند از

NaCl: $۷/۹۵ eV$ (به ازای هر زوج یون $۲/۶۴$ kJ/mol)

NaI: $۷/۱۰ eV$ (به ازای هر زوج یون $۶/۸۳$ kJ/mol)

KrBr: $۷/۹۲ eV$ (به ازای هر زوج یون $۶/۶۳$ kJ/mol)



شکل ۱-۸: چگالی الکترون‌های والانس در یک یک بلور یونی (NaCl) و یک بلور کووالانسی نوعی (Si) [۱-۲ و ۱-۳]. تمرکز بار در امتداد خط واصل بین دو اتم Si به وضوح دیده می‌شود، در حالی که در پیوند یونی الکترون‌ها نظریاً به صورت متقاضن کروی حول یون‌ها توزیع شده‌اند.

در بلورهای یونی امکان حرکت آزاد الکtron بین یون‌ها وجود ندارد، مگر این‌که مقدار معتنابه‌ی انرژی ($\sim 10\text{ eV}$) تأمین شود. بنابراین جامداتی که پیوند یونی دارند غیر رساناً هستند. اما وجود نقص ${}^{\circ}1$ در شبکه بدان معناست که در دماهای بالا، خود یون‌ها قادر به حرکت خواهند بود که موجب رسانش یونی می‌گردد.

پیوند یونی و پیوند کووالانسی دو حالت حدی هستند که در جامداتی که تنها متشکل از یک نوع اتم‌اند، فقط دومی می‌تواند تحقق پیدا کند. در عمدۀ موارد پیوند دارای ماهیتی بینابینی است که ترکیبی از دو حد مفترط فوق می‌باشد. معیار کمی یونی بودن 11 توسط کمیتی به نام الکترونگانگیوتیه^{۱۲} توصیف می‌شود. این مقیاس اولین بار توسط Pauling در اثر مشاهده انرژی‌های پیوندی توسعه داده شد. سپس Milikan با استفاده از کمیت‌های فیزیکی انرژی

^{۱۰} defect
^{۱۱} ionicity
^{۱۲} electronegativity

فصل ۱: پیوند شیمیایی در جامد

یونیزاسیون I و الکترون خواهی A ، تعریف زیر را برای الکترونگاتیویته یک عنصر مشتق کرد:

$$X = \frac{e}{e + A} (I + A). \quad (16-1)$$

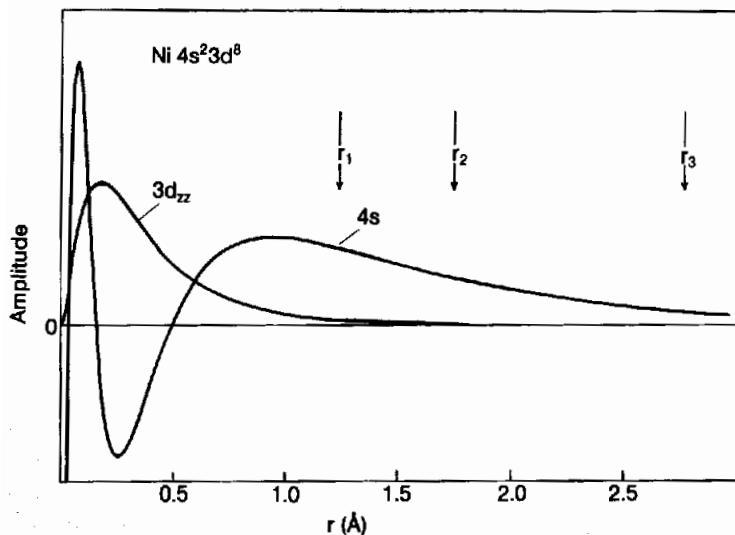
در صورتی که انرژی یونیزاسیون و الکترون خواهی بر حسب الکترون ولت بیان شوند، مقایسه الکترونگاتیویته پاولینگ جدول ۱-۲ به دست می آید. هرچه قدر الکترون خواهی و انرژی یونیزاسیون انمی بیشتر باشد، تمایل آن اتم برای کشیدن الکترون پیوندی به سوی خودش بیشتر خواهد بود. بنابراین در پیوند بین دو اتم، همیشه این اتم دارای الکترونگاتیویته بیشتر است که آنیون است. تفاوت الکترونگاتیویته دو اتم در یک پیوند، معیاری از یونی بودن پیوند است.

تفاوت بین پیوند یونی و پیوند کووالانسی، به ویژه تفاوت توزیع چگالی الکترونی در شکل ۱-۸ نشان داده شده است. این شکل کنتورهای چگالی ثابت را نشان می دهد که به عنوان مثال می توان از روش پراش پرتو X قابل استخراج است. در پیوند یونی (NaCl)، الکترون ها حول اتم ها متمرکز شده اند، در حالی که در پیوند کووالانسی (Si) تجمع بار بین دو اتم صورت می گیرد.

۱-۴ پیوند فلزی

می توان پیوند فلزی را به عنوان حالتی حدی از پیوند در نظر گرفت که الکترون ها بین هستدهای یونی تجمع کرده اند. ولی، برخلاف پیوند کووالانسی حال الکترون ها توابع موجی دارند که در مقایسه با فاصله های بین اتم ها بسیار گسترده است. به عنوان مثال شکل ۱-۹ بخش شعاعی توابع موج $3d$ و $4s$ نیکل را در حالت فلزی نشان می دهد. تابع موج $4s$ حتی در میانه فاصله اش تا سومین همسایه نزدیک نیز دامنه قابل توجهی دارد؛ لذا همسایه های زیادی در پیوند درگیرند. این امر منجر به استثمار قوی هسته مثبت یون می شود و نیز پیوندی به دست می دهد که شbahت های خاصی به پیوند کووالانسی دارد. اما نظر به این که الکترون والانس در کل بلور «آغشته»^{۱۳} است، پیوند همانند بلورهای کووالانسی جهتی نمی باشد. بنابراین ساختار بلوری یک فلز تا حد زیادی توسط تمایل به پر کردن بهینه فضای تعیین می گردد (بخش ۵-۲).

الکترون های d فلزات انتقالی بر خلاف الکترون های s جای گزیده هستند، و مطابق با آن همپوشانی آنها کوچکتر است. الکترون های d در فلزات انتقالی به نوعی یک چارچوب کووالانسی پدید می آورند و سهم عمدۀ در انرژی پیوند را به وجود می آورند. نوار والانس فلزات که متشکل از الکترون های بیرونی s ، p و گاهی d است، کاملا پرنیست (جدول ۱-۱). در نتیجه‌ی توزیع شبه-پیوسته حالتها در مقیاس انرژی تعداد زیادی اتم،



شکل ۱-۹: دامنه توابع موج $3d_{zz}$ و $4s$ نیکل [۱-۴]. نصف فاصله (r_1 , r_2 و r_3) تا اولین، دومین، و سومین همسایه نزدیک برای مقایسه نشان داده شده‌اند.

می‌توان مقادیر بی‌نهایت کوچک انرژی به سیستم داد؛ به خصوص این الکترون‌ها را می‌توان با اعمال یک میدان خارجی (به دلخواه کوچک) شتاب داد. بنابراین یک وجهه خاص فلزات رسانندگی الکتریکی بالای آنهاست که با رسانندگی گرمایی بالايشان نیز مرتبیط است. به این معنا، پیوند فلزی خصوصیتی منحصر به فلزات؛ یعنی، انبوهای از تعداد زیادی اتم است.

نگاهی اجمالی به جدول نشان می‌دهد که نوار والانس نیمه‌پر فلزات می‌تواند به چند طریق به وجود آید. فلزات قلیایی (Cs, Rb, K, Na, Li) به وضوح شرایط لازم را دارا هستند؛ زیرا حالت اتمی s بیرونی فقط توسط یک الکtron اشغال شده است. برای فلزات قلیایی خاکی (Ba, Sr, Ca, Mg, Be) در وهله اول انتظار می‌رود که حالت s دارای دو الکترون، نوار والانس کاملاً پر به دست بدهد. اما به دلیل همپوشانی انرژی با نوارهای ناشی از حالت‌های اتمی p (خالی) همان پوسته، نتیجه خالص یک نوار sp است که فقط بخشی از آن پر شده است. فلزات انتقالی حالت خاصی را نشان می‌دهند. در اینجا حالت‌های s و مجدداً یک نوار پهن مشترک تشکیل می‌دهند. همان‌طوری که قبل اهم گفتیم، الکترون‌های d دارای گستردگی فضایی نسبتاً کوچکی هستند (شکل ۱-۹) و به همین دلیل همپوشانی کمی با اتم‌های مجاور خواهند داشت که در نتیجه آن نوار d عناصر انتقالی دارای پهنانی انرژی کمتری نسبت به نوار

sp می‌باشد.

گسترده‌گی زیاد تابع موج الکترون‌های والانس در فلزات کارپیش‌بینی دقیق انرژی پیوندی آنها را مشکل می‌کند. از طرف دیگر الکترون‌های والانس آزادانه بین اتم‌ها حرکت می‌کنند. همین امر باعث ساده شدن توصیف رسانش الکتریکی و گرمای ویژه الکترون‌ها می‌شود که در فصل ۶ به آن خواهیم پرداخت.

۱-۵ پیوند هیدروژنی

هنگامی که اتم هیدروژن به دو اتم دیگر متصل باشد، صحبت از پیوند هیدروژنی می‌کیم. در نگاه اول، اصل وجود چنین پیوندی عجیب به نظر می‌رسد، زیرا که اتم هیدروژن فقط یک الکترون دارد. اما می‌توان پیوند هیدروژنی را به صورت زیر در نظر گرفت: هنگامی که هیدروژن در پیوند کوالانسی با عنصری مانند اکسیژن که الکترون‌گاتیویته بالایی دارد شرکت می‌کند، تنها الکترون آن تقریباً به طور کامل به اتم مقابل منتقل می‌شود. بنابراین پروتون به جای مانده می‌تواند نیروی جاذبه به اتم دیگری که بار منفی دارد وارد کند. به دلیل گسترده‌گی ابرالکترونی اتم الکترون‌گاتیو، و نیز اندازه بسیار کوچک پروتون و اثر استثمار کم، امکان پیوند با اتم سومی وجود ندارد. بنابراین در پیوند هیدروژنی، اتم هیدروژن همیشه دو پیوند برقرار می‌کند. چنین پیوندهایی بین اتم‌هایی دارای الکترون‌گاتیویته زیاد متداول است، اما محدود به این گونه اتم‌ها نیست. این گونه پیوندها می‌توانند از نوع متقارن A-H-A یا نوع غیرمتقارن B...A باشند. یک ملاک برای وجود پیوند هیدروژنی آن است که فاصله دو اتم A و B نسبت به حالتی که در صورت وجود فقط برهmeknesh واندروالس (بخش ۶-۱) می‌توانست باشد، کمتر باشد. گواه دیگری مبنی بر وجود پیوند هیدروژنی از طیف سنگی مادون قرمز قابل استخراج است که نوار متناظر با ارتعاشات هیدروژن شیفت زیادی نشان می‌دهد و معمولاً پهن‌تر نیز می‌باشد. در حالت کلی پدیده‌های مرتبط با پیوند هیدروژنی متنوع می‌باشند، و تمیز دادن این پیوند از انواع دیگر پیوند سخت‌تر است. انرژی‌های پیوندی در پیوند هیدروژنی از مرتبه $0.1eV$ می‌باشند.

این پیوندهای هیدروژنی هستند که باعث ارتباط بین زنجیره‌های مارپیچی دوتایی^{۱۴} در DNA می‌شوند؛ بدین ترتیب این پیوند نقشی اساسی در مکانیزم تولید مثل ژنتیکی^{۱۵} دارد. بهترین مثال شناخته شده از قلمرو شیمی غیر حیاتی، عبارت است از آب، به ویژه هنگامی که به صورت یخ می‌باشد. هر اتم اکسیژن در یخ توسط چهار اتم اکسیژن دیگر در پیکربندی

چهاروجهی احاطه شده است، و پیوند توسط اتم‌های هیدروژن تامین می‌شود. پیوندهای هیدروژنی در شکل مایع آب نیز وجود دارند که منجر به بی‌هنگاری^{۱۶} ضریب انبساط گرمایی آب می‌شود: آب بیشترین چگالی‌اش را در 4°C دارد. دلیل این امر آن است که فرم مایع آب همتافته‌هایی^{۱۷} از مولکول‌های H_2O است که توسط پیوند هیدروژنی به هم متصل شده‌اند. این ساختار در مقایسه با H_2O عاری از پیوند هیدروژنی، حجم بیشتری اشغال می‌کند. با زیاد کردن دما، مجموعه‌هایی که توسط پیوند هیدروژنی به هم متصل شده‌اند ذوب می‌شوند که این کار باعث افزایش چگالی می‌شود. بالاتر از 4°C انبساط گرمایی معمولی مشاهده می‌شود، یعنی این که با زیادتر کردن دما، چگالی کمتر می‌شود.

۱-۶ پیوند واندورالس

این نوع دیگری از پیوند است که علی‌الاصول همیشه وجود دارد. اما این پیوند تنها زمانی چشم‌گیر است که انواع دیگر پیوند امکان‌پذیر نباشند، مثلاً بین اتم‌هایی که پوسته‌های اتمی پر دارند، یا بین مولکول‌های اشباح شده. منشأ فیزیکی این نوع پیوند افت و خیرهای بار در اتم‌ها می‌باشد که به دلیل حرکت نقطه صفر^{۱۸} روی می‌دهد. معانه‌های دوقطبی ناشی از این افت و خیز موجب نیروی جاذبه اضافی می‌گردند. نیروهای واندورالس عامل پیوند در بلورهای مولکولی هستند. انرژی پیوند به قطبش‌پذیری^{۱۹} اتم‌های مربوطه بستگی دارد، و عمدتاً از مرتبه $5/1\text{eV}$ می‌باشد.

مسائل

- ۱-۱ (a) ثابت مادلانگ A را برای یک زنجیره خطی محاسبه کنید. (b) ثابت مادلانگ برای شبکه NaCl ($A = 1/7476$) را به تقریب محاسبه کنید. دو رهیافت متفاوت به کاربرید: ابتدا هندسه مکعبی که در آن $2ma$ طول یک ضلع مکعب می‌باشد و a فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌های است؛ به عنوان رهیافت دوم هندسه کروی را به کاربرید که در آن ma شعاع کره است. در هر دو حالت یون مرجع در مرکز واقع است. محاسبه

anomaly^{۱۶}
complexes^{۱۷}
zero point motion^{۱۸}
polarizability^{۱۹}

فصل ۱: پیوند شیمیایی در جامد

را برای مقادیر $m = 97, 98$ و 99 انجام دهید و نتایج را مقایسه کنید. منشأ ناهمخوانی چیست؟

۲-۱ مدول حجمی همدما^{۲۰}

$$\kappa = V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

و انرژی شبکه به ازای هر زوج یون NaCl را با استفاده از انرژی تقریبی N زوج یون

$$U(r) = N \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A + \frac{B}{r^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right)$$

تعیین کنید. برای $n = 9$ با استفاده از این شرط که $U(r)$ در فاصله تعادلی کمینه است، مقدار B را محاسبه کنید.

۳-۱ همه می‌دانند که نمک معمولی (NaCl) به راحتی در آب حل می‌شود. در محلول اتم‌های Na و Cl به عنوان یون‌های مثبت و منفی («حلال پوشی شده») حضور دارند. نشان دهید که به دلیل ثابت دی‌الکتریک زیاد آب و اثر استثمار پتانسیل کولنی ناشی از آن، انرژی پیوندی NaCl در آب کمتر از انرژی میانگین گرمایی یون‌های آزاد است. فاصله تعادلی یون‌ها در یک بلور NaCl فرضی در آب را محاسبه نمایید و نشان دهید این فاصله از شعاع واندروالس مولکول آب بزرگ‌تر است و از آنجا رهیافت تقریبی بکاررفته در اینجا برای بحث در مورد حل پذیری NaCl را توجیه نمایید.

۴-۱ یونیدگی هالیدهای قلیایی را با استفاده از جدول ۱-۲ مورد بحث قرار دهید.

۵-۱ ساختار CsCl را در نظر بگیرید و فرض کنید که شعاع کاتیون بزرگ‌تر می‌شود، در حالی که شعاع آئیون ثابت می‌ماند. چه انفاقی برای انرژی پیوندی می‌افتد؟ نشان دهید که برای کاتیون‌های کوچک، ساختار NaCl ارجح می‌شود. برای شعاع کاتیونی کوچک‌تر از این نیز شبکه ZnS بیشترین انرژی پیوندی را دارد (ثابت مادولانگ $A = 1/638$). مثال‌هایی ارائه دهید.

۶-۱ انرژی نقطه صفر تقریبی یخ را محاسبه کنید. در ساختار یخ اتم‌های اکسیژن شبکه وُرتزیات تشکیل می‌دهند که توسط پیوندهای هیدروژنی بین اتم‌های اکسیژن نزدیک‌ترین همسایه پایدارتر می‌شود. آنتروپی نقطه صفر از روش‌های مختلف توزیع دو اتم هیدروژن به ازای هر اتم اکسیژن روی چهار پیوند متصل به نزدیک‌ترین همسایه‌ها ناشی می‌شود.

فیزیک حالت جامد

۷- آرایش الکترونی مولکول اکسیژن را مورد بحث قرار دهید. چرا شدت پیوند معادل پیوند شیمیابی دوگانه است؟ چرا O_2 پارامغناطیسی است؟ استدلالی برای توضیح اینکه چرا یون O_2^+ پایدار است ارائه دهید.

۸- ثابت کنید که برآورده انرژی حالت پایه که توسط تابع موج تقریبی با استفاده از روند ریتز

$$E = \frac{(\psi, \mathcal{H}\psi)}{(\psi, \psi)}$$

داده می‌شود همیشه بزرگتر یا مساوی ویژه مقدار دقیق E است. برای انجام این کار، تابع تقریبی را بر حسب ویژه توابع دقیق ψ_i (متناظر با ویژه مقادیر دقیق E_i) بسط دهید.

۹- اتم کربن در آرایش چهاروجهی اش در الماس را می‌توان به صورت تقریبی با چهارتابع موج $2sp^3$ نمایش داد که ترکیب خطی چهارتابع موج اتمی (ϕ_i) هیدروژن‌گونه $2s$, $2p_x$, $2p_y$ و $2p_z$ هستند:

$$\psi_i = \sum_j a_{ij} \phi_j, \quad i, j = 1, 2, 3, 4$$

که در آن توابع ممکن ϕ_j در مختصات قطبی کروی به شکل زیر درمی‌آیند:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \phi(2s) = c e^{-\rho}(1 - \varrho), \\ \phi_2 &= \phi(2p_z) = c e^{-\rho} \varrho \cos \theta, \\ \phi_3 &= \phi(2p_x) = c e^{-\rho} \varrho \sin \theta \cos \varphi, \\ \phi_4 &= \phi(2p_y) = c e^{-\rho} \varrho \sin \theta \sin \varphi, \\ \varrho &= \frac{Zr}{2a_0} \end{aligned}$$

که در آن a_0 شاعع بوهر و Z برابر بارهسته که در اینجا عدد اتمی کربن است می‌باشد. همانند ϕ_j ها برای ψ_i ها نیز تقاضا می‌کنیم که راست‌هنجار باشند، یعنی

$$\int \psi_i^* \psi_k d\mathbf{r} = \delta_{ik}.$$

• (a) کنتورهای ϕ ($\varrho = \text{const}, \theta, \varphi$) را برای حالت $2s$ و یکی از حالت‌های $2p$ در دیاگرام قطبی رسم نمایید.

- (b) ثابت کنید که الزام راست هنجاری برای توابع موج $\psi_i(2sp^3)$ به شرط زیر منجر می‌شود

$$\sum_j a_{ij} a_{kj} = \delta_{ik}$$

که در آن $a_{ij} = a_{ji}^*$ است.

- (c) چهارتابع ممکن ψ را که شرط راست هنجاری را با $a_{ij} = -\frac{1}{3}$ یا $a_{ij} = \frac{1}{3}$ برآورده می‌کنند تعیین کنید.

- (d) نشان دهید که بیشینه‌های $|\psi_i|^2$ در جهت‌های چهاروجهی قرار دارند و این را به وسیله بردارهایی که به گوشه‌های مکعبی که یال‌های آن موازی محورهای x , y و z هستند اشاره می‌کنند ترسیم کنید.

- (e) نشان دهید که چگالی الکترونی $\sum_{i=1}^4 |\psi_i|^2$ دارای تقارن کروی است.

- (f) دلایل ممکن این امر که چرا در بلور الماس چگالی واقعی الکترون‌های ظرفیت حول یک اتم کربن کروی نبوده، بلکه در راستاهای پیوندی چهاروجهی می‌باشد را مورد بحث قرار دهید.

۱۰-۱

- (a) در مشابهت با هیبریداسیون sp^3 اتم کربن در شبکه الماس، امکان اینکه اتم‌های کربن تشکیل اربیتال‌های هیبریدی sp^2 با سه راستای پیوندی مسطح بدنه‌ند را مورد بحث قرار دهید. تصویری کیفی از سه اربیتال پیوندی sp_z و اربیتال p_z جفت نشده باقی‌مانده را ترسیم کنید و اشغال الکترونی آنها را تعیین نمایید.

- (b) با فرض هیبریداسیون sp^2 برای اتم‌های کربن، پیوند شیمیایی در مولکول بنزن C_6H_6 را توضیح دهید. منشأ پیوند π سیستم که موازی حلقه شش گوشی شش اتم کربن می‌باشد چیست؟

- (c) با فرض گفتن هیبریداسیون sp ، خواص به غایت ناهمسانگرد شبکه مسطح گرافیت کربن (خواص شبه فلزی در راستای صفحات کربن) را توضیح دهید. این خواص ناهمسانگرد چگونه در زندگی روزمره مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند؟

- ۱۱-۱ به عنوان یک مدل ساده کوانتوم مکانیکی برای برهمکنش واندروالس، دو نوسانگر هماهنگ یکسان (ممکن‌های دوقطبی درحال نوسان) را به فاصله R از هم دیگر در نظر بگیرید. هر دوقطبی متشکل است از زوجی از بارهای مخالف که فاصله‌های آنها برای

فیزیک حالت جامد

دو دوقطبی به ترتیب x_1 و x_2 می‌باشد. یک نیروی بازگرداننده f بین هر زوج از بارها اثر می‌کند.

- (a) هامیلتونی \mathcal{H} دو نوسانگر را بدون در نظر گرفتن برهمکنش الکترواستاتیک بین بارها بنویسید.

- (b) انرژی برهمکنش \mathcal{H}_1 بین بارها را تعیین کنید

- (c) با فرض تقریب $R \ll |x_1|, |x_2|$ را به صورت زیر تقریب بزنید

$$\mathcal{H}_1 \approx -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}.$$

- (d) نشان دهید که تبدیل به مختصات بهنجار

$$\begin{aligned} x_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2), \\ x_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \end{aligned}$$

انرژی کل $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ را به دو سهم متقارن و پادمتقارن تفکیک می‌کند.

- (e) فرکانس‌های ω_s و ω_a مدهای نوسانی متقارن و پادمتقارن را محاسبه نمایید. فرکانس‌های ω_s و ω_a را به عنوان یک بسط تیلور از $(fR^3)/(2e^2)$ محاسبه کنید و بسط را بعد از مرتبه دوم متوقف کنید.

- (f) انرژی سیستم کامل متشکل از دو نوسانگر دارای برهمکنش به صورت $U = -\frac{1}{r}\hbar(\omega_s + \omega_a)$ قابل بیان است. عبارتی برای انرژی نوسانگرهای ایزوله به دست آورید و نشان دهید که وقتی برهمکنش متقابل روی می‌دهد، این انرژی به مقدار c/R^3 کاهش می‌یابد.

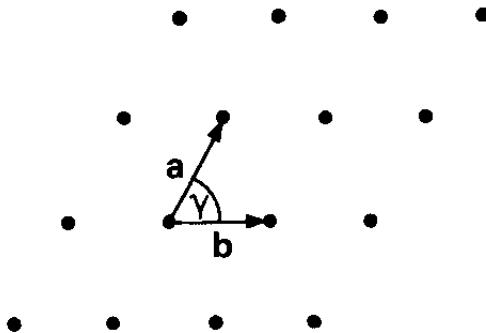
- ۱۲-۱ محاسبه کنید که پیوند واندروالس یک مولکول چگونه به فاصله d از سطح جامد بستگی دارد؟ برای سادگی یک شبکه مکعبی ساده را انتخاب کنید. نشان دهید که نتیجه به ساختار بلور بستگی ندارد.

فصل ۲

ساختار ماده جامد

هنگامی که اتم‌ها توسط پیوند شیمیایی به یک دیگر متصل‌اند، فاصله تعادلی آنها از هم دیگر کاملاً معین است و توسط این شرط تعیین می‌گردد که انرژی کل کمینه شود. بنابراین در جامدی که متشکل از اتم‌های یکسان است، این کمینه انرژی هنگامی احراز می‌شود که هر اتم محیطی یکسان با اتم‌های دیگر داشته باشد. این منجر به آرایش تناوبی سه بعدی‌یی می‌گردد که به نام حالت بلوری شناخته می‌شود. این امر برای جامداتی که از بیش از یک نوع اتم تشکیل شده‌اند نیز برقرار می‌باشد. در این حالت «بلوک‌های سازنده»‌ای که از چند اتم ساخته شده‌اند واحد تناوبی را تشکیل می‌دهند. تناوبی بودن منجر به شماری از خواص نوعی جامدات می‌گردد. تناوبی بودن هم‌چنین فهم نظری و نظریه فرمال جامدات را نیز فوق العاده ساده‌تر می‌نماید. هرچند که یک جامد واقعی هیچ‌گاه دارای تناوب دقیق سه‌بعدی نیست، تناوب کامل سه‌بعدی را به عنوان یک مدل فرض می‌گیرند و با نقص‌های شبکه مثل اختلال برخورد می‌کنند (بخش ۲-۷). آرایش‌های سه بعدی تناوبی اتم‌ها یا «بلوک‌های سازنده» به طرق متعددی تحقق می‌یابند. عناصر اصلی ساختار بلوری حاصل در بخش‌های ۱-۲ تا ۵-۲ شرح داده شده‌اند.

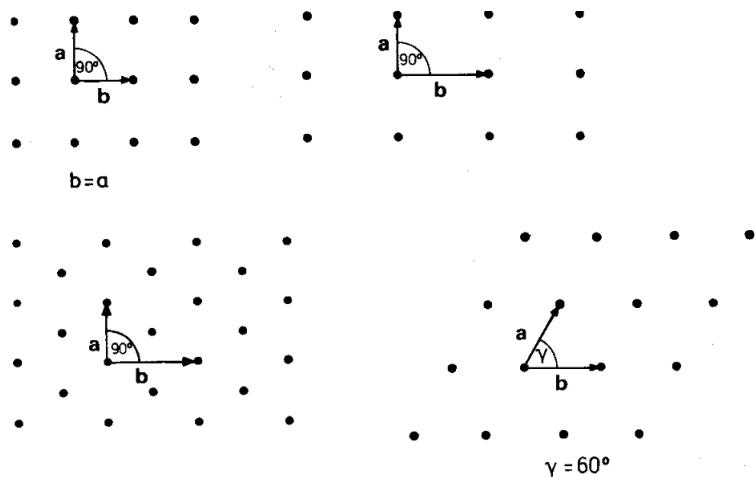
عکس حالت بلوری جامدات، حالت بی‌شکل می‌باشد. این حالتی است که هیچ‌گونه نظم بلند بردی ندارد؛ اما، درجه‌ای از نظم کوتاه‌برد در را دارد. مثال‌های جامدات بی‌شکل عبارت‌اند از: آبگینه‌ها^۱، سرامیک‌ها، زله‌ها، پلیمرها، مواد مذابی که سریعاً سرد شده باشند، و سیستم‌های لایه نازکی که در دمای پایین روی یک زیرلایه نشانده شده باشند. مطالعه مواد



شکل ۱-۲: یک شبکه مسطح مایل

بی‌شکل عرصه پر تکاپویی از پژوهش است. علی‌رغم پیشرفت‌های بسیار در سال‌های اخیر، هنوز فهم ما از مواد بی‌شکل کامل نیست. دلیل این امر آن است که ساده سازی‌های ناشی از تناوب در اینجا وجود ندارند. با این حال، از مقایسه خواص مواد در حالت‌های بلوری و بی‌شکل، ویژگی‌های اساسی ساختار الکترونی و نیز اینکه خواص ماکروسکوپی توسط نظم کوتاه‌برد مشخص می‌شوند را آموخته‌ایم. بنابراین این خواص برای حالت بلوری و بی‌شکل جامدات یکسان هستند. در این کتاب ما روی برخی از خواص ساختاری و الکترونی جامدات بی‌شکل در بخش‌های ۱-۳ و ۶-۷ و ۸-۹ تمرکز می‌کنیم.

موادی که در عمل به کار می‌آیند تقریباً همیشه مرکب هستند. مثال‌هایی که برخی از آنها از دوران قدیم برای ایناء بشر شناخته بوده عبارتند از بُرُنز (آلیاژ مس و قلع)، برنج (مس و روی)، یا فولاد (در ساده‌ترین شکلش آهن به اضافه درصد کمی کربن). علم مواد مدرن به این مواد کلاسیک که عمدتاً آلیاژ‌های دوتایی هستند، سیستم‌های چند-مولفه‌ای مشتمل بر مواد مرکب را نیز افزوده است. در چارچوب این کتاب توجه ویژه‌ای به آلیاژ‌های نیمه‌رسانا معطوف خواهیم کرد (فصل ۱۲). معمولاً آلیاژ‌ها در فاز همگن بلوری وجود ندارند؛ و ترجیحاً متتشکل از میکرو بلورهایی هستند که ترکیب آن به دما، فشار، و درصد عناصر تشکیل دهنده بستگی دارد. دیاگرام فاز آلیاژ‌های دوتایی ساده در بخش ۶-۲ مورد بحث قرار گرفته است.



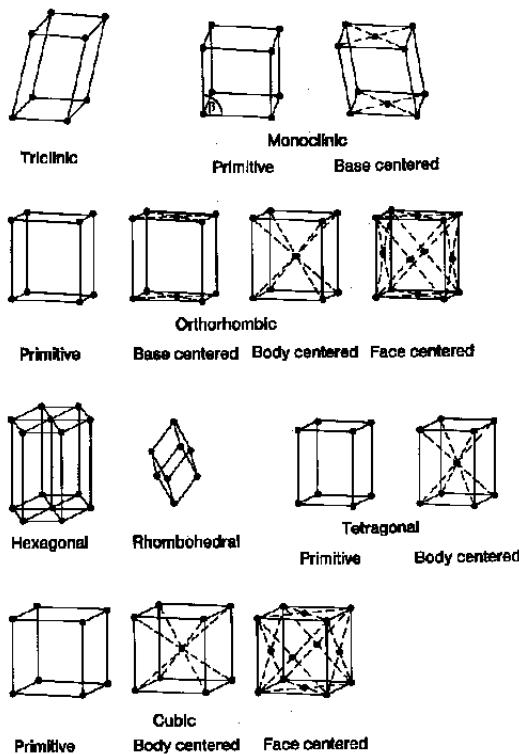
شکل ۲-۲: یک شبکه مسطح مایل

۱-۲ شبکه بلوری

یک شبکه دو بعدی توسط دو بردار a و b پوشانده می شود. به هر نقطه از شبکه می توان توسط برداری به شکل

$$r_n = n_1 a + n_2 b \quad (1-2)$$

دسترسی پیدا کرد که n_1 و n_2 اعداد صحیح هستند. بسته به نسبت طول های بردارهای a و b و زاویه γ بین آنها، شبکه هایی با هندسه های مختلف را می توان ساخت. کلی ترین شبکه بدون هیچ گونه تقارن اضافه ای هنگامی حاصل می شود که $b \neq a \neq 90^\circ$ و $\gamma \neq 60^\circ$ (شکل ۱-۲). اگر هر نقطه این شبکه «متوازی الاضلاع» توسط یک اتم اشغال شود، یک ساختار بلوری مسطح به دست می آید. در این حالت هر سلول بنیادی (یا واحد) به اضلاع a و b یک اتم دربر خواهد داشت. برای این سلول های ساده، لفظ بنیادی^۲ به کار می رود. یک ساختار بلوری می تواند بیش از یک اتم در سلول واحد نیز داشته باشد. در چنین حالتی نقاط شبکه شکل ۱-۲ متناظر با نقاطی در بلور هستند که محیط پیرامونی کاملایکسانی داشته باشند. چنین نقاطی امکان دارد، ولی نه لزوماً، در مرکز یک اتم واقع شده باشند.



شکل ۲-۲: ۱۴ شبکه براوه سه بعدی. شبکه شش گوشی و دو شبکه مکعبی مرکز پُر در فیزیک حالت جامد اهمیت ویژه‌ای دارند.

شبکه‌های مسطح دیگری با تقارن‌های بیشتر هنگامی که $a = b$ ، یا a ، b مقادیر خاصی را اختیار کنند به دست می‌آیند. شبکه مربعی هنگامی حاصل می‌شود که $\gamma = 90^\circ$ باشد (شکل ۲-۲). هنگامی که علاوه بر آن، $a = b$ نیز برابر باشد، تبدیل به یک شبکه مربعی می‌گردد. صفحه دو بعدی را می‌توان توسط آرایه منظمی از شش گوشی‌ها نیز پوشاند. در آن صورت سلول واحد با $a = b$ و $\gamma = 60^\circ$ داده می‌شود. چیدمان تنگ پکیده شش گوشی کره‌ها دارای چنین سلول واحدی است. شرط $b = a$ با γ دلخواه نیز نوع جدیدی از شبکه را ایجاد می‌کند. اما توصیف این شبکه به عنوان شبکه چارگوشی مرکز پُر با $a \neq b$ و $\gamma = 90^\circ$ راحت‌تر است (شکل ۲-۲). بدین طریق می‌توان از مزیت دستگاه مختصات متعامد بهره‌مند شد؛ اما سلول واحد شبکه دیگر بنیادی نیست.

فصل ۲: ساختار ماده جامد

۲۷

به راحتی دیده می‌شود که توصیفی که مستلزم پرکردن مرکز سلول واحد است فقط در شبکه‌های چارگوشی مفید است. اگر پرکردن مرکز سلول واحد در یک شبکه مربعی، متوازی‌الاضلاع، یا شش‌گوشی انجام شود، همیشه می‌توان شبکه جدید را بر حسب مجموعه دیگری از بردارهای پایه کوچک‌تر توصیف کرد. به بیان دیگر، تنها نتیجه پر کردن مرکز سلول واحد آن است که سلول واحدی بزرگ‌تر از میزان مورد نیاز حاصل شده است.

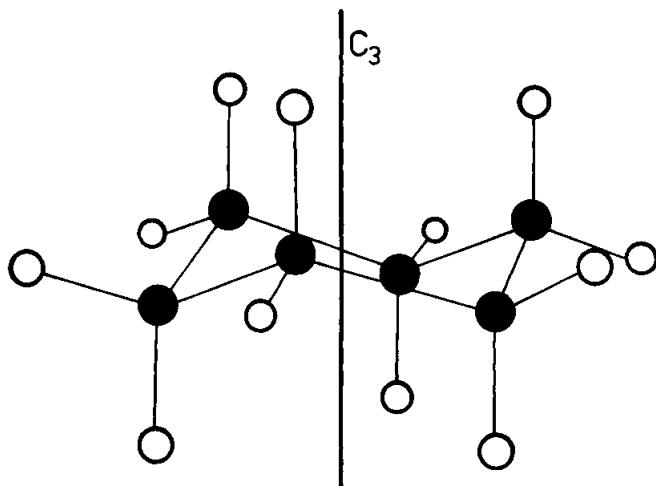
تا این‌جای بحث منحصر به شبکه‌های دو‌بعدی بوده است، اما اصول آن را می‌توان به شبکه‌های سه بعدی نیز تعمیم داد. به جای پنج دستگاه ممکن بردارهای پایه، اکنون هفت امکان وجود دارد (جدول ۱-۲). این‌ها منتظر با هفت سیستم بلورنگاری می‌باشند. با افزودن امکان پرکردن مرکز می‌توان از این سیستم‌های پایه، تمامی شبکه‌های سه‌بعدی ممکن فضا را ساخت. در سه بعد علاوه بر پرکردن وجه، امکان پرکردن مرکز حجم نیز وجود دارد (شکل ۳-۲). همانند مورد دو بعد می‌توان خود را قانع کرد که فقط پرکردن مرکزهای به‌خصوصی مفید است. به عنوان مثال، بی‌معنی است که یک شبکه چارگوشی که مرکز وجوه کف آن پراست بسازیم؛ زیرا این خود معادل شبکه چارگوشی دیگری است که سلول واحد آن کوچک‌تر است.

جدول ۱-۲: هفت سیستم مختلف بردارهای پایه، یا سیستم‌های بلوری. بسیاری از عناصر در ساختار شش‌گوشی یا مکعبی بلوری می‌شوند. به این دلیل و هم‌چنین به دلیل تقارن بالایشان، دستگاه‌های مختصات مکعبی و شش‌گوشی اهمیت ویژه‌ای دارند.

$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	سه شیب
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	تک شیب
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	قائم‌الزاویه
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	چارگوشی
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	شش‌گوشی
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	لوژوجهی
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	مکعبی

۲-۲ تقارن نقطه‌ای

هر نقطه از شبکه‌هایی که مورد بحث قرار دادیم یک اتم یا گروهی کمابیش پیچیده از اتم‌ها را نمایش می‌دهد که هریک دارای خواص تقارنی مخصوصی هستند. توضیح تقارن‌ها و نمادگذاری مربوطه در ذیل می‌آید.



شکل ۴-۲: مولکول سیکلوهگزان (C_6H_{12}). عنصر تقارنی اساسی یک محور تقارن سه‌گانه C_3 است. این مولکول هم‌چنین دارای مرکز وارونی، سه صفحه انعکاسی، و سه محور دوران دوگانه عمود بر محور سه‌گانه که با یک دیگر زاویه 120° می‌سازند، می‌باشد. گروه نفطه‌ای با D_{3d} نشان داده می‌شود (جدول ۲-۲).

بارتاب نسبت به یک صفحه

این تقارن به صورت ریاضی توسط یک تبدیل مختصات بیان می‌شود. به عنوان مثال تقارن انعکاسی نسبت به صفحه yz توسط تبدیل $y' = y, z' = z, x' = -x$ بیان می‌گردد. وجود صفحه انعکاسی در یک ساختار بلوری توسط نماد m نشان داده می‌شود. یک مثال از مولکولی که دارای دو صفحه انعکاسی متعامد باشد، مولکول آب است (شکل ۲-۷). یکی از صفحات انعکاسی عبارت است از صفحه‌ای که توسط اتم‌های مولکول تعریف می‌گردد؛ صفحه دیگر به این صفحه عمود بوده و از مولکول اکسیژن میگذرد و مولکول را نصف می‌کند.

وارونی

تقارن وارونی توسط تبدیل مختصات $x' = -x, y' = -y, z' = -z$ توصیف می‌شود. بنابراین به معنایی می‌توان این را انعکاس نسبت به یک نقطه تلقی نمود. نمادی که تقارن وارونی را نمایش می‌دهد $\bar{1}$ است. مثالی از یک مولکولی با تقارن وارونی عبارت است از سیکلوهگزان

فصل ۲: ساختار ماده جامد

۲۹

(شکل ۴-۲). مولکول‌های دواتمی با هسته‌های یکسان نیز دارای تقارن وارونی و هم‌چنین صفحه‌های انعکاسی هستند.

محورهای دوران

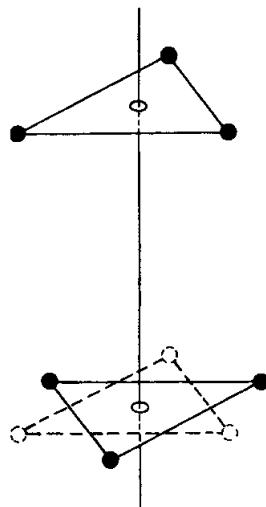
تقارن دورانی در صورتی موجود است که دوران به اندازه خاصی حول محور معینی منجر به ساختار یکسانی شود. حالت بدیهی البته دوران به اندازه 360° است که لاجرم به همان ساختار منتهی می‌گردد. تعداد دوران‌هایی که منجر به آرایش‌های تمیزناپذیر می‌گردد نیز «مرتبه» محور دوران نامیده می‌شود. بنابراین می‌توان محورهای دوران ۲، ۳، ۴ و ۶—گانه داشت که متناظراند با ناوردایی تحت دوران‌های 180° ، 120° ، 90° و 60° . برای یک مولکول منفرد می‌توان تقارن دورانی ۵ و ۷—گانه نیز داشت. یک مثال به ویژه پایدار عبارت است از بیست وجهی مت Shankel از ۱۲ اتم. بیست وجهی‌ها هنگامی که مواد مذاب را در آب فرومی‌برند تشکیل می‌شوند. جامدی که به این طریق تشکیل می‌شود دارای ساختار شبه بلوری است و خال‌های پراکنده‌ی اشعه X تیزی‌هایی که میان تقارن موضعی ۵—گانه می‌باشد تولید می‌کند [2.1]. اما برای بلورهای اکید متناسب فقط محورهای تقارن ۲، ۳، ۴ و ۶—گانه ممکن می‌باشند. تمامی مرتبه‌های دیگر دورانی با تقارن انتقالی مغایراند. نمادهای میان محورهای دوران ممکن به طور ساده عبارت‌اند از ۲، ۳، ۴ و ۶.

مولکول سیکلوهگزان نشان داده شده در شکل ۴-۲ دارای محور دوران ۳—گانه است. مثالی از مولکولی با محور ۶—گانه بنزن (C_6H_6) است که چارچوب کربنی آن مت Shankel از یک شش‌گوشی منظم مسطح است.

محورهای وارونی-دوران

می‌توان تقارن را با وارونی ترکیب کرده و عنصر تقارنی جدیدی به نام محور وارونی—دوران به دست آورد. این تقارن‌ها توسط نمادهای ۲، ۳، ۴ یا ۶ نمایش داده می‌شوند. شکل ۲-۵ یک محور وارونی—دوران ۳—گانه را نمایش می‌دهد. از این شکل روشن است که یک محور وارونی—دوران ۳—گانه معادل است با یک محور دوران ۳—گانه، به اضافه وارونی. محور وارونی—دوران ۶—گانه را می‌توان به صورت یک محور دوران ۳—گانه به اضافه یک صفحه انعکاسی نیز نمایش داد.

$$\bar{3} = 3 + \bar{1}$$



شکل ۲-۵: نمایش یک محور وارونی - دوران ۳-گانه. این اثر را می‌توان با ترکیب عناصر تقارنی دیگر نیز نشان داد.

۳-۲ رده بلوری (گروه‌های نقطه‌ای)

عناصر تقارنی که در بخش قبل بحث شد را می‌توان به روش‌های مختلف با یک‌دیگر ترکیب نمود. بر عکس، هر بلور را می‌توان با ترکیب معینی از عناصر گروه نقطه‌ای توصیف کرد. این توصیف برای این که کامل باشد، می‌بایستی در چند شرط صدق کند. به عنوان مثال اگر دو عمل تقارنی به صورت متوالی اعمال شوند، نتیجه حاصل می‌بایستی خود یک عمل تقارنی باشد: $A \otimes B = C$. سه (یا تعداد بیشتری) عمل تقارنی می‌بایست در قاعده به اصطلاح شرکت‌پذیری صدق کنند: $(A \otimes B) \otimes C = A \otimes (B \otimes C) = A \otimes B \otimes C$. یک عنصر همانی E وجود دارد که معادل آن است که هیچ عملی انجام نگیرد، یا دورانی به اندازه 360° انجام شود؛ به طوری که $A \otimes E = A$. به علاوه هر عنصر A دارای عنصر وارون A^{-1} است، که متناظر عمل عکس می‌باشد، به طوری که $A^{-1} \otimes A = E$. این خواص تعریف ریاضی یک گروه را تشکیل می‌دهند. تعداد گروه‌های نقطه‌ای متمایز برابر ۳۲ می‌باشد. اگر تقارن انتقالی را نیز به حساب بیاوریم، ۲۳۰ گروه فضایی ممکن به دست خواهد آمد. هرچند که همیشه ممکن است درست نباشد، ولی توجه کنید که برای انتقال‌ها داریم $A \otimes B = B \otimes A$ (خاصیت

فصل ۲: ساختار ماده جامد

۳۱

جدول ۲-۲: نمادگذاری گروه نقطه‌ای شونفیلی

نماد	معنا
C_j	طبقه‌بندی بر اساس محور دوران $j = 1, 2, 3, 4$ = ز گانه
S_j	محورهای اصلی دوران و صفحات اصلی انعکاسی محور دوران –وارونی ز گانه
D_j	صفحات اصلی ز گانه
T	محور دوران دوگانه عمود بر محور دوران اصلی ز گانه
O	محور سه گانه و ۳ محور دوگانه در یک چهار وجهی
C_i	مرکز وارونی
C_s	صفحه انعکاسی
h	نمادهای اضافه برای افقی = عمود بر محور تقارن
v	صفحات انعکاسی عمودی = موازی محور دوران اصلی
d	قطری = موازی محور اصلی دوران و نصف کننده محورهای دوران دوگانه

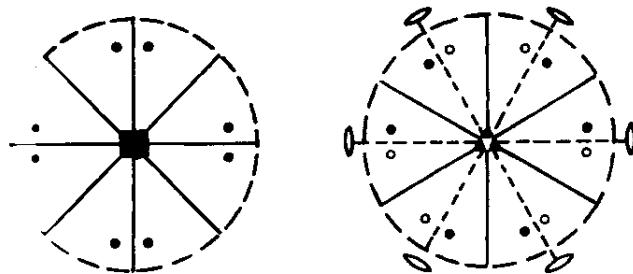
گروههای آبلی).

متداول است که ۳۲ گروه نقطه‌ای را توسط به اصطلاح تصاویر استرودگرافیک^۳ نمایش دهند. این تصویرها توسط بلورشناسان برای رده‌بندی سیستماتیک سطح قابل رویت بلورهایی که به طور طبیعی رشد می‌یابند ابداع شدند: با این فرض که بلور در مرکز یک کره قرار گرفته باشد، خطوطی عمود بر سطوح بلوری رسم می‌شوند و محل تقاطع آن‌ها با کره (تصویر کره‌ای) به دست می‌آیند. سپس محوری که بالاترین مرتبه تقارن دورانی را دارد در نظر می‌گیریم که صفحه استوا نیز به صورت عمود بر این محور تعریف می‌گردد. تصویر نقاط روی کره، بر این صفحه در صورتی که نقاط کره بالای صفحه باشند با دایره توپر و در صورتی که پایین آن باشند توسط دایره توالی یا ضربدر نشان داده می‌شوند. بنابراین در نمایش سیستماتیک گروههای نقطه‌ای، محور دارای بالاترین مرتبه تقارن دورانی در مرکز قرار می‌گیرد. تصاویر استرودگرافیک دو گروه نقطه‌ای در شکل ۲-۶ نشان داده شده‌اند. هر گروه نقطه‌ای را می‌توان به سه روش نمایش داد.

- ۱) با معین کردن دستگاهی از اعمال تقارنی مولد؛
- ۲) با معین کردن نماد بین المللی گروه نقطه‌ای؛
- ۳) با نمادهای شونفیلی^۴.

نمادگذاری مبتنی بر اعمال تقارنی مولد در بلورشناسی متداول است، در حالی که نمادهای شونفیلی به طور وسیع در نظریه گروه و طیف سنجی مورد استفاده قرار گرفته است. نماد

streographic ۳
Schönlies ۴



$$4mm = C_{4v}$$

$$3m = D_{3d}$$

شکل ۲-۶: نمایش عناصر تقارنی دو گروه نقطه‌ای توسط تصویر استروگرافیک. نمادهای «عدسی»، «مثلث توپر» و «مربع توپر» معرف محورهای دوران دوگانه، سه‌گانه و چهارگانه می‌باشند. خطوط توپر صفحات انعکاسی هستند. هنگامی که دایره خارجی نیز با خط توپر کشیده می‌شود به معنای آن است که صفحه‌ای که در آن رسم شده است نیز یک صفحه تقارنی می‌باشد.

شونفیلی مشتمل بر یک نماد اصلی است که محور تقارن سیستم را (در صورت وجود) نشان می‌دهد، و یک نماد جانبی که محل‌های صفحات تقارنی را می‌دهند. نمادها و معانی آن‌ها در جدول ۲-۲ خلاصه شده‌اند. به عنوان مثال مولکول آب را در نظر می‌گیریم که برای آن بالاترین مرتبه محور دوران دو می‌باشد. صفحات انعکاسی عمودی هستند؛ یعنی موازی محور دوران می‌باشند. نماد شونفیلی متناظر عبارت است از C_{2v} . مکعب دارای سه محور دوران چهارگانه، چهار محور دوران سه‌گانه، و صفحات انعکاسی عمود بر محورهای چهارگانه می‌باشد. نماد شونفیلی آن عبارت است از O_h .

۴-۲ اهمیت تقارن

نمادگذاری و نحوه صحیح انتساب نمادها برای مبتدیان پیچیده و گیج کننده است. بنابراین به جا است که نمای مختصراً از اهمیت تقارن در توصیف یک جامد را ارائه کنیم. برای این منظور می‌بایست توصیف خود را بر مکانیک کوانتومی بنا کنیم. به عنوان مثال همان طور که دیده‌ایم، مولکول آب دارای دو صفحه انعکاسی است. وجود این دو صفحه انعکاسی بایستی به نوعی در خواص فیزیکی مولکول منعکس شده باشد. هنگامی که خواص ارتعاشی یا الکترونی مولکول توسط یک هامیلتونی توصیف شوند، در آن صورت دارای دو صفحه انعکاسی دوگانه

فصل ۲: ساختار ماده جامد

۳۳

خواهد بود؛ یعنی این که تحت تبدیل مختصات مربوطه ناوردا خواهد ماند. این ناوردائی به روش‌های دیگر نیز قابل بیان است. به هر انکاس یک عملگر σ نسبت داده می‌شود. هنگامی که σ روی هامیلتونی \mathcal{H} ، یک ویژه حالت ψ ، یا مختصه R اثر می‌کند، نتیجه حاصله می‌باشد $\mathcal{H}\psi = R\psi$ یا R را در مختصات تبدیل یافته (تصویر آینه‌ای) توصیف کند. چنین عملگرهایی به صورت ماتریس نشان داده می‌شوند. بنابراین انکاس مختصه‌ها در صفحه yz توسط اثر ماتریس زیر نمایش داده می‌شود

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (2-2)$$

این یک نمایش سهبعدی است. همان عمل را می‌توان برحسب سه ماتریس یک بعدی نیز نمایش داد،

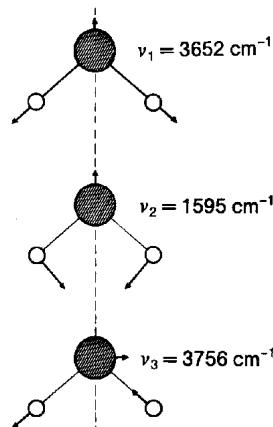
$$[(-1)x; (1)y; (1)z] = (x; y; z),$$

که هر یک از آن‌ها روی یکی از مولفه‌های مختصات اثر می‌کند. در چنین حالتی، نمایش سه بعدی «کاهش پذیر» نامیده می‌شود، در حالی که نمایش یک بعدی متناظر را «کاهش ناپذیر» می‌نامند؛ زیرا که نمایش را از این ساده‌تر نمی‌توان کرد. به راحتی دیده می‌شود که نمایش‌های کاهش ناپذیر دوران 180° (محور دوران دوگانه) نیز یک بعدی است: برای انتخاب مناسبی از مختصات می‌توان اثر آن را توسط یک تغییر علامت نمایش داد. اما برای محورهای دوران سه، چهار، و شش گانه، به جز دوران 360° همیشه اثر دوران دو مختصه را تغییر می‌دهد. بنابراین نمایش‌های کاهش ناپذیر مربوطه دو بعدی می‌باشند.

هنگامی که عملگر هامیلتونی دارای تقارن خاصی؛ به عنوان مثال تقارن انعکاسی است، در آن صورت تفاوتی نمی‌کند که این عملگر قبل از هامیلتونی اثر کند یا بعد از آن؛ به عبارت دیگر، این عملگر با هامیلتونی جایه‌جا می‌شود. همان طوری که از مکانیک مشترکی از ویژه حالت‌ها هستند. بنابراین خوبی می‌دانیم، چنین عملگرهایی دارای مجموعه مشترکی از ویژه حالت‌های تقارنی ویژه‌حالتهای ممکن \mathcal{H} را می‌توان برحسب ویژه مقدارهای آن‌ها نسبت به عملگرهای تقارنی رده بندی کرد. برای تقارن انعکاسی و یک محور دوران دوگانه C_2 داریم $C_2 = \sigma^2$ و $C_2 = 1$ و بنابراین ویژه‌مقدارها فقط می‌توانند $1 \pm$ باشند:

$$\begin{aligned} \sigma\Psi_+ &= +\Psi_+ & C_2\Psi_+ &= +\Psi_+ \\ \sigma\Psi_- &= -\Psi_- & C_2\Psi_- &= -\Psi_- \end{aligned} \quad (3-2)$$

بنابراین ویژه‌حالتهای \mathcal{H} نسبت به این عملگرها یا متقارن و یا پادمتقارن هستند. این امر معمولاً با گفتن این که «پاریته» یک ویژه‌حالت زوج است یا فرد، بیان می‌گردد. قبل از مثالی از پاریته زوج و فرد در بحث پیوند شیمیایی بین اتم‌های هیدروژن (بخش ۱-۲) برخورده‌ایم.



شکل ۷-۲: دو ارتعاش متقارن و یک ارتعاش پادمتقارن مولکول آب. جمعاً با احتساب سه دوران و سه انتقال، تعداد نه مد بهنجار به دست می‌آوریم که با نه درجه آزادی هم خوانی دارد.

حالت پیوندی یک ترکیب متقارن نوعی بود و از این‌رو پاریته آن زوج بود. همان طوری که در این مثال دیدیم ویژه حالت‌های Ψ_+ و Ψ_- به ویژه مقدارهای مجرای σ تعلق دارند. بنابراین ترازهای انرژی مربوطه ناتبهگن هستند. از این می‌توانیم نتیجه بگیریم که به عنوان مثال، مولکول آب فقط می‌تواند حالت‌های انرژی غیرتبهگن داشته باشد (در اینجا از هر تبھگنی تصادفی ترازهای انرژی یا مدهای بهنجار ارتعاشی صرف نظر می‌کنیم).

برای روشن کردن بحث بالا این ایده‌ها را در مورد ارتعاشات مدهای بهنجار آب اعمال می‌کنیم. طبیعتاً اتم‌ها می‌توانند نسبت به صفحات انعکاسی مولکول، متقارن یا پادمتقارن حرکت کنند. برای اتم‌هایی که در صفحه انعکاسی قرار می‌گیرند، نوسان پادمتقارن نسبت به این صفحه به معنای حرکت در راستای عمود بر صفحه خواهد بود؛ زیرا فقط در آن صورت است که انعکاس می‌تواند حرکت را معکوس کند. ارتعاشات متقارن متناظر با چنین اتم‌هایی می‌باشند که در صفحه را در بر بگیرد. یکی از صفحات انعکاسی مولکول H_2O صفحه‌ای است که سه اتم آن را در بر می‌گیرد (شکل ۷-۲). حرکتی که نسبت به این صفحه پادمتقارن‌اند عبارت‌اند از دو تا از دوران‌های مولکول و انتقال آن در راستای عمود بر این صفحه. شش مد متقارن که حرکت آن‌ها در صفحه مولکول است عبارت‌اند از دو انتقال، یک دوران حول محوری عمود بر صفحه، و سه مد بهنجار ارتعاشات (شکل ۷-۲). از این ارتعاش‌ها، دو تا نسبت به صفحه انعکاسی عمود بر صفحه مولکول متقارن هستند و دیگری پادمتقارن می‌باشد.

برای مولکول‌های پیچیده‌تر نیز می‌توانیم مدهای ارتعاشی و یا حالت‌های الکترونی را به

فصل ۲: ساختار ماده جامد

۳۵

طور مشابه رده بندی کنیم. اما برای عملگرهایی مانند C_3 که نمایش‌های کاهش‌نایزدیر آن‌ها دو بعدی می‌باشد این کار پیچیده‌تر می‌شود. اگر \mathcal{H} با C_3 جایه‌جا شود در آن صورت در کار Ψ ، حالت $C_3\Psi$ نیز یک ویژه حالت \mathcal{H} است. حال دو امکان وجود دارد:

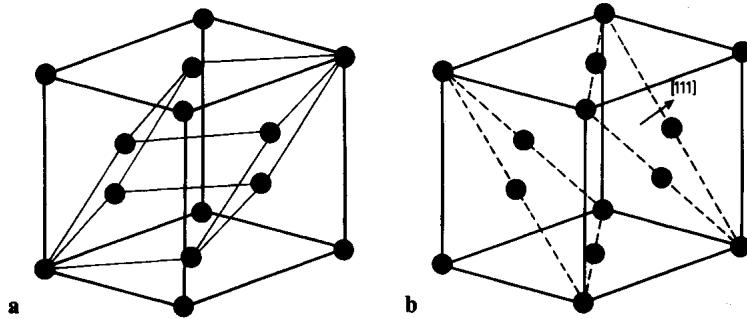
۱ صرف نظر از یک ضریب عددی که با انتخاب مناسب بهنجارش می‌توان آن را ۱ فرض کرد، حالت $C_3\Psi$ معادل Ψ است. لذا در این مورد Ψ نسبت به C_3 کاملاً متفاوت است و عمل C_3 دارای یک نمایش یک بعدی (عددی) است. در آن صورت حالت Ψ -دست کم نسبت به این عمل-غیرتبهگن است.

۲ $C_3\Psi$ حالت مستقل خطی دیگری مانند Ψ' می‌دهد که به دلیل جایه‌جا شدن C_3 با \mathcal{H} این حالت جدید نیز می‌باشد. ویژه حالتی از \mathcal{H} با همان ویژه مقدار E باشد. بنابراین حالت‌های Ψ و Ψ' تبهگن هستند. چون دوران C_3 همیشه دو مختصه را تغییر می‌دهد، نمایش کاهش‌نایزدیر آن ماتریس دو بعدی می‌باشد. در آن صورت هر ویژه حالت C_3 را می‌توان به عنوان یک ترکیب خطی دوتابع نوشت که می‌توان آن‌ها را راست هنجار انتخاب نمود. بنابراین ترازهای انرژی تبهگنی دوتایی دارند. چنین ترازهای تبهگنی در تمام گروه‌های نقطه‌ای که دارای محورهای دوران بیش از ۲-گانه باشند مشاهده می‌شوند.

شبکه‌های الماسی، مرکزووجه‌پُر^۵ و مرکزیز^۶ در فیزیک حالت جامد از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. این شبکه‌ها متناظرا به گروه‌های نقطه‌ای T_d و O_h تعلق دارند، که اولی تقارن چهار وجهی و دومی تقارن هشت وجهی دارد (شکل‌های ۲-۸ و ۱۰ و ۱۲). نمایش‌های این تقارن‌ها روی سه مختصه اثر می‌کنند و بنابراین T_d و O_h دارای نمایش‌های کاهش‌نایزدیر سه بعدی می‌باشند. بنابراین این‌ها هم‌زاد تبهگنی سه‌تایی می‌باشند. هنگامی که مدهای بهنجار شبکه‌ها (بخش ۴-۵) و حالت‌های الکترونی آن‌ها (بخش ۷-۴) را بررسی می‌کنیم به این‌گونه حالت‌ها برخورد خواهیم کرد.

علاوه بر این نوع از تبهگنی که توسط تقارن قابل تعیین است، تبهگنی‌هایی نیز وجود دارند که به دلیل شکل خاص \mathcal{H} می‌باشند. می‌دانیم که تبهگنی متناظر با تکانه زاویه‌ای ℓ در اتم هیدروژن نتیجه شکل $1/r$ پتانسیل است، در حالی که تبهگنی نسبت به عدد کواترومی m از تقارن ناشی می‌شود. تقارن بلوری نیز تعداد مولفه‌های تانسوری مستقل مورد نیاز برای توصیف خواص ماکروسکوپی مواد را تعیین می‌کند. برای استفاده بعدی در این جا توجه می‌کنیم که تانسورهای مرتبه دو مانند ابساط گرمایی یا پذیرفتاری، در بلور مکعبی فقط یک مولفه مستقل دارند، و در بلور شش‌گوشی دارای دو مولفه مستقل می‌باشند.

۵ face centered
۶ body centered

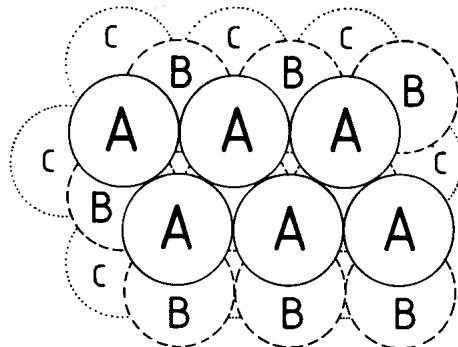


شکل ۸-۲: ساختار مکعبی مرکز وجوه پر که سلول واحد لوزووجهی را نشان می‌دهد (a). در (b) صفحات تنگ پکیده با خط‌چین نشان داده شده‌اند. تعداد همسایه‌های نزدیک (عدد هم‌آراستی) برابر ۱۲ است.

۲-۵ ساختارهای بلوری ساده

ساختار مکعبی مرکز وجوه پر

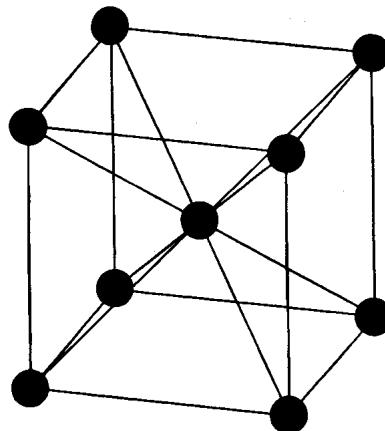
ساده‌ترین ساختارهای بلوری آن‌هایی هستند که هر نقطه از شبکه توسط یک اتم اشغال شده باشد. در این حالت یک شبکه مکعبی مرکز وجوه پر، یک بلور مکعبی مرکز وجوه پر به دست می‌دهد. هر اتم در این ساختار توسط ۱۲ اتم نزدیک‌ترین همسایه احاطه شده است. تعداد اتم‌های نزدیک‌ترین همسایه در هر نوع شبکه، عدد هم‌آراستی^۷ نامیده می‌شود. عدد هم‌آراستی ۱۲ بیشترین چگالی پکیدگی برای کره‌ها می‌باشد. در یک تک صفحه تنگ پکیده از کره‌ها، عدد هم‌آراستی ۶ می‌باشد. در سه بعد تعداد سه عدد نزدیک‌ترین همسایه برای هریک از صفحات بالا و پایین اضافه می‌گردد. اگر ثابت شبکه مکعبی مرکز وجوه پر برابر a باشد، در آن صورت فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها با $\sqrt{2}/a$ داده می‌شود که به سادگی در شکل ۸-۲ دیده می‌شود. صفحاتی که دارای تنگ‌ترین پکیدگی هستند در شکل ۸-۲ b رسم شده‌اند. این صفحات بر قطراً اصلی مکعب عموداند. اگر در راستای قطر اصلی از یکی از صفحات تنگ



شکل ۹-۲: لایه‌های تنگ پکیده شبکه fcc که به صورت توالی ... ABCABC ... انباشته شده‌اند.

پکیده دور شویم، بعد از عبور از فقط دو صفحه تنگ پکیده متفاوت، به صفحه‌ای یکسان خواهیم رسید. این توالی پکیدگی در شکل ۹-۲ به طور واضح تری نمایش داده شده است. یک لایه تنگ پکیده دارای دو نوع سایت میان تهی (قابل رویت در لایه A) است. لایه دوم از قرار دادن کره‌های دیگری در یکی از سایت‌های میان تهی به دست می‌آید، و لایه سوم در بالای نوع دیگر سایت‌های خالی قرار می‌گیرد. بنابراین ساختار مکعبی مرکز وجوه پر از توالی لایه‌های تنگ پکیده به شکل ... ABCABC ... حاصل می‌شود. هریک از لایه‌ها به تنها یک دارای تقارن شش‌گوشی (شش‌گانه) می‌باشد؛ اما ابانتن این لایه‌های روی هم دیگر به طریقی که ذکر شد تقارن را به یک محور دوران سه‌گانه (شکل ۹-۲) کاهش می‌دهد. بنابراین ساختار مکعبی مرکز وجوه پر دارای چهار محور دوران سه‌گانه و هم‌چنین یک صفحه انعکاسی عمود بر محور چهارگانه می‌باشد. بنابراین به گروه نقطه‌ای O_h تعلق دارد. معمولاً این ساختار توسط نماد اختصاری fcc نشان داده می‌شود. مثال‌های ساختار fcc عبارت‌اند از فلزات Cu, Ag, Ni, Au, Pd, Pt و Al. با وجود دمای ذوب نسبتاً بالا این فلزات نسبتاً نرم می‌باشند. دلیل این امر آن است که لایه‌های تنگ پکیده می‌توانند روی یک دیگر بلغزند. این حرکت لغزشی در تغییر شکل پلاستیک این بلورها رخ می‌دهد. اما این حرکت سرتاسر لایه را در بر نمی‌گیرد. بلکه مشتمل است بر نواحی موسوم به دررفتگی.^۸

پکیدگی تنگ شش‌گوشی

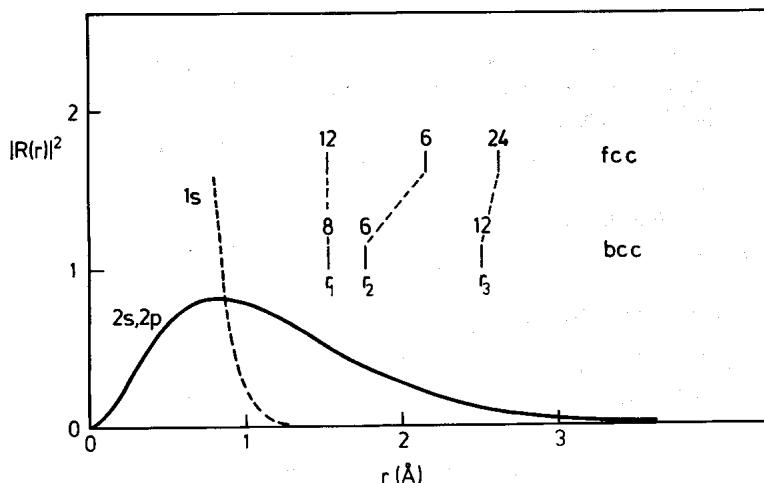


شکل ۱۰-۲: ساختار مکعبی مرکزی با عدد هم‌آراستی ۸.

ساختار موسوم به تنگ پکیده شش‌گوشی (hcp) هنگامی به دست می‌آید که صفحات تنگ پکیده به صورت زنجیره ABAB... کنار هم چیده شوند. در این حالت، برخلاف ساختار fcc، کوچکترین سلول واحد ممکن دارای دو اتم است. بنابراین محور اصلی دوران بازهم به جای شش‌گانه، دوگانه می‌باشد. همان طوری که با ملاحظه شکل ۲-۹ دیده می‌شود، سه محور دوگانه عمود بر محور سه‌گانه وجود دارند. به علاوه، لایه تنگ پکیده نیز در صفحه انعکاسی قرار گرفته است. گروه نقطه‌ای متناظر با این اعمال تقارنی عبارت است از D_{3h} . همانند ساختار fcc، تعداد همسایه‌های نزدیک ۱۲ می‌باشد. فلزات مهمی که در این ساختار متبلور می‌شوند عبارت‌اند از Zn، Cd، Be، Mg، Re و Os.

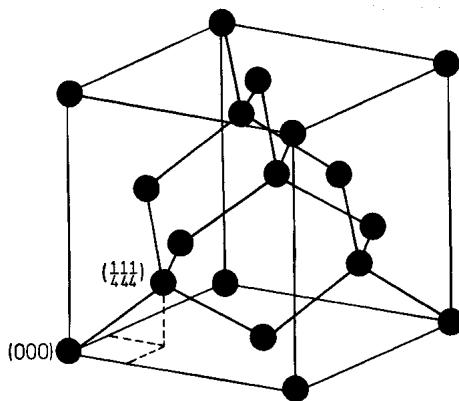
ساختار مکعبی مرکزی

ساختار مکعبی مرکزی (bcc) در شکل ۱۰-۲ نشان داده شده است. برای این ساختار عدد هم‌آراستی^۹ برابر ۸ می‌باشد. بنابراین برای پیوندهای غیر جهتی ساختار bcc چندان مساعد به نظر نمی‌رسد. با این احوال مشاهده شده است که تمام فلزات قلیایی، و همچنین Ba، V، Nb، Ta، W و Mo در این ساختار بلوری می‌شوند؛ و Fe و Cr و Niز دارای فاز bcc می‌باشند. در نگاه اول کمی مشکل به نظر می‌رسد، ولی مهم است توجه کنید که در ساختار bcc، ۶ همسایه دوم فقط اندکی دورتر از ۸ همسایه اول واقع شده‌اند. بنابراین بسته به برد و ماهیت توابع موجی که در پیوند سهیم‌اند، عدد هم‌آراستی موثر ساختار bcc از ساختار fcc نیز بیشتر می‌تواند باشد.



شکل ۱-۲: مجدور قدر مطلق بخش شعاعی تابع موج الکترون لیتیوم بر حسب فاصله از هسته. برای ساختار bcc هم همسایه نزدیک و هم ۶ همسایه بعدی در ناحیه‌ای با چگالی نسبتاً بالا قرار گرفته‌اند. بنابراین برای پیوندهای فلزی غیرجهتی ممکن است که ساختار bcc از نظر انرژی به حالت fcc ترجیح داشته باشد. مثال‌های فلزات bcc عبارت‌اند از فلزات قلیایی (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)، و این منحنی با شکل ۱-۹ قابل قیاس است که به جای چگالی احتمال، دامنه تابع موج رسم شده است؛ که در فواصل دور افت می‌کند و ضعیف می‌گردد.

در شکل ۱-۲ توابع احتمال مکان الکترون‌های لیتیوم نسبت به هسته‌های اتمی را نشان می‌دهد. هم‌چنین نصف فواصل تا نزدیک‌ترین (۷۰)، دومین (۷۲) و سومین (۷۴) همسایگان برای ساختارهای واقعی bcc و ساختار fcc فرضی با همان فاصله نزدیک‌ترین همسایه نشان داده شده‌اند. هنگامی که همسایه‌های بعدی نیز در نظر گرفته شوند، به راحتی می‌توان دید که ساختار bcc منجر به هم‌پوشانی بیشتری بین توابع موج می‌گردد و بنابراین موجب افزایش قدرت پیوند شیمیایی می‌شود. این اثر با توجه به این که اربیتال‌های p در ساختار مکعبی در راستای یال‌های مکعب جهت‌گیری کرده‌اند و لذا به طور چشم‌گیری در پیوند همسایه‌های بعدی سهیم‌اند، تقویت می‌گردد. ولی هنگامی که اربیتال‌های d در پیوند داخل شوند این تصویر تغییر می‌کند. اربیتال‌های d هم در راستای لبه‌های مکعب و هم قطرهای وجوه سمت‌گیری کرده‌اند. از آنجایی که اربیتال‌های d به صورت نسبتاً قوی روی اتم‌ها جای‌گزیده شده‌اند، فقط هنگامی نقش قابل توجهی در پیوند ایفا می‌کنند که به سوی نزدیک‌ترین همسایه‌های خود سمت‌گیری کرده باشند. ساختار fcc دقیقاً این شرط را فراهم می‌آورد که این خود دلیلی است براین که چرا فلزاتی که تعداد زیادی الکترون d دارند معمولاً در ساختار fcc مبتلور می‌گردند.



شکل ۱۲-۲: ساختار الماسی. این ساختار از دو ساختار fcc داخل هم تشکیل شده است که به اندازه $1/4$ قطر اصلی مکعب نسبت به یک دیگر جایه‌جا شده‌اند. این ساختار نوعاً برای عناصر گروه IV (C, Si, Ge) و همچنین ترکیبات III-V (α-Si, Si, Ge) جدول تناوبی برقرار است که در مورد دوم سایت‌های $(0, 0, 0)$ و $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ توسط دو نوع متفاوت از اتم‌ها اشغال شده‌اند (ساختار شبیه ZnS).

ساختار الماسی

ساختار الماسی به رده بلوری T_d تعلق دارد. این ساختار امکان پیوند کووالانسی سه بعدی را فراهم می‌کند (بخش ۱-۲) که در آن هر اتم توسط چهار همسایه نزدیک در یک پیکربندی چهاروجهی احاطه شده است (شکل ۱۲-۲). بنابراین عدد هم‌آراستی برابر ۴ است. ساختار الماسی نام خود را از ساختار اتم‌ها در الماس می‌گیرد. عناصر دیگری که در این ساختار بلوری می‌شوند عبارت‌اند از Si, Ge, و α-Sn. ساختار الماسی را می‌توان به صورت دو شبکه fcc که در راستای قطر اصلی نسبت به یک دیگر جایه‌جا شده‌اند توصیف کرد. مکان مبدأ ساختار fcc دوم بر حسب بردارهای پایه به صورت $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ است. بنابراین فاصله نزدیک‌ترین همسایه به صورت $\sqrt{3}a/4$ می‌باشد. از آنجایی که فاصله لایه‌های تنگ پکیده در ساختار fcc برابر $\sqrt{3}a/3$ است، فاصله اتم مرکزی از قاعده چهاروجهی مربوطه مساوی \neq ارتفاع کل چهاروجهی خواهد بود.

ساختار روی بلند ۱°

zinc blende ۱°

فصل ۲: ساختار ماده جامد

ساختار روی بلند (ZnS) شباهت نزدیکی به ساختار الماسی دارد. اما در این حالت دو شبکه fcc متداخل اتم‌های مختلفی را شامل می‌شوند. ساختار ZnS در مهم‌ترین ترکیب‌های عناصر گروه III با عناصر گروه V یافت می‌شود. مثال‌ها عبارت‌اند از InSb، GaP، GaAs و InAs. ترکیب ZnS هم که وجه تسمیه این ساختار است، البته دارای «ساختار روی بلند» است. در حقیقت انتخاب نام این ساختار کمی نامناسب می‌باشد، چرا که ترکیب ZnS در ساختار شش‌گوشی موسوم به ساختار ورتزایت^{۱۱} نیز بلوری می‌شود. این ساختار نیز مشابه نوع ZnS دارای هم‌آراستی چهاروجهی است؛ اما توالی انباشت صفحات تنگ پکیده (۱۱۱) دیگر به شکل ABCABC... نیست، بلکه به شکل ...ABAB می‌باشد که خود منجر به ساختار شش‌گوشی می‌گردد. ساختار ورتزایت توسط ترکیبات بین عناصر گروه II و VI نیز اختیار می‌شود (ZnO، ZnSe، ZnTe، CdSe، CdS). علاوه بر توالی انباشت منظم ...ABAB و ...ABCABC... است حالت مخلوطی با انباشت تصادفی یا تکرارهایی با دوره تناوب خیلی بزرگ نیز داشته باشیم. مشهورترین مثال این به اصطلاح «بس‌گونه‌ها»^{۱۲} عبارت است از SiC.

ساختارهای یونی

ساختارهای یونی نوعی مانند CsCl و NaCl قبلاً در بخش ۳-۶ (شکل ۱-۶) معرفی شده‌اند. ساختار CsCl از جای‌گزین کردن یون مرکزی ساختار bcc با یک عنصر دیگر به دست می‌آید. ساختار NaCl نتیجه متداخل کردن دو ساختار fcc در یک دیگر است. عدد هم‌آراستی برای ساختار CsCl، ۸ است، و برای ساختار NaCl برابر ۶ می‌باشد. همان طوری که در بخش ۳-۱ دیده‌ایم، در فواصل یونی یکسان، ثابت مادولانگ و بنابراین انرژی یونی برای ساختار CsCl بزرگ‌تر خواهد بود. با این که تفاوت‌ها کوچک می‌باشند، شاید تعجب انگیز باشد که اغلب بلورهای یونی ساختار NaCl را ترجیح می‌دهند. توضیح این امر به صورت زیر است: در اکثر موارد شعاع یونی کاتیون بسیار کوچک‌تر از شعاع یونی آنیون است. به عنوان مثال،

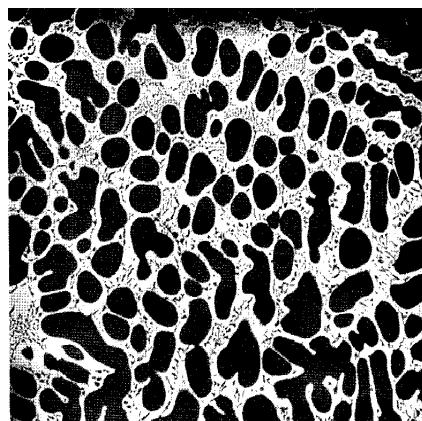
$$r_{\text{Na}} = 0.98 \text{\AA}, \quad r_{\text{Cl}} = 1.81 \text{\AA}.$$

اما یون سزیم بزرگ می‌باشد

$$r_{\text{Cs}} = 1.65 \text{\AA}.$$

با کوچک‌شدن کاتیون‌ها، آنیون‌های ساختار نوع CsCl شروع به هم‌پوشانی با یک دیگر می‌کنند. این در شعاع $r^+/r^- = 0.732$ روی می‌دهد. برای کاتیون‌های کوچک‌تر، ثابت شبکه را نمی‌توان بیش از این کاهش داد و انرژی کولنی ثابت خواهد ماند. در این حالت

wurtzite^{۱۱}
polypes^{۱۲}



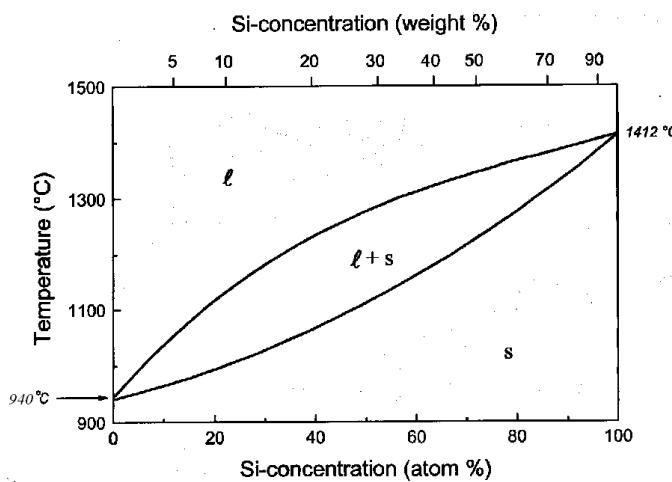
شکل ۱۳-۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه صیقل خورده آلیاژ Ag/Cu با ۳۰٪ مس. نواحی تاریک و روشن به ترتیب، از فازهای fcc با حدود ۹۵٪ Ag و حدود ۸۶٪ Cu تشکیل شده‌اند.

ساختران نوع NaCl مطلوب خواهد بود، زیرا که تماس آنیون‌ها تا شعاع $r^+/r^- = ۰/۴۱۴$ روى نخواهد داد. نسبت شعاع‌های کوچک‌تر از این نیز در ساختار نوع ZnS امکان‌پذیر می‌باشد. در حقیقت برای خود ZnS این نسبت برابر $۰/۴۰ = r^+/r^-$ است. اساساً این را می‌توان علت بلوری نشدن ZnS در ساختار NaCl دانست. این دیدگاه تا حدی ساده انگارانه است، چرا که از سهم قوی پیوند کووالانسی در پیوند صرف نظر می‌کند (مسئله ۱-۲ را نیز ملاحظه نمایید).

۶-۲ دیاگرام فاز آلیاژها

مواد کاربردی مدرن مشتمل بر عناصر زیادی در فازهای مختلف هستند. واژه فاز بیان گر دامنه همگنی از چگالی و ساختار در مقیاس طولی است که نسبت به ابعاد اتمی بزرگ باشد. حتی با آلیاژهای ساده دوتایی^{۱۳} نیز فازهای مجرایی قابل مشاهده است. شکل ۱۳-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۴} سطح صیقل خورده آلیاژ Ag/Cu را نشان می‌دهد. نواحی تارک و روشن به ترتیب نمایان گر فازهای fcc پُر مس و پُر نقره می‌باشند. به عنوان یک قاعده کلی، فازهای مختلف تشکیل دهنده مواد مرکب مدرن در تعادل گرمایی

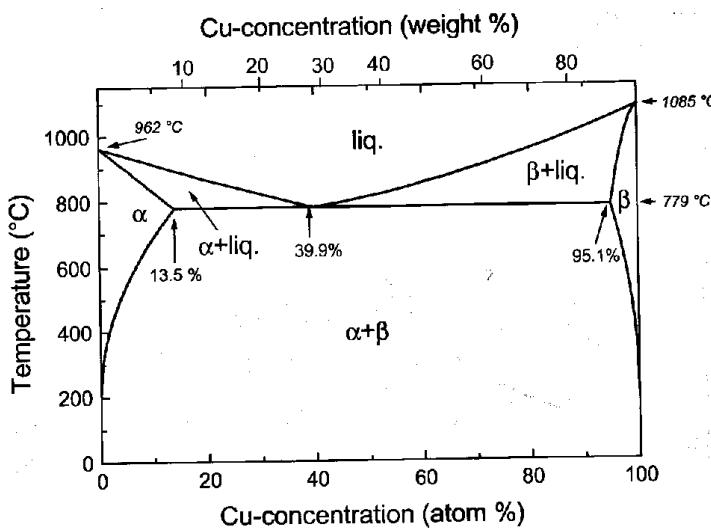
binary alloys^{۱۳}
scanning electron microscope^{۱۴}



شکل ۱۴-۲: نمودار فاز آلیاژ Si/Ge با قابلیت آمیزش پیوسته. در ناحیه‌ای که توسط منحنی‌های مایعی و جامدی احاطه شده است، یک فاز مایع پر Ge به فاز جامد پر Si همزیستی می‌کند.

نیستند. با این حال خواص تعادلی مبنای شناخت را تشکیل می‌دهند. خواص تعادلی به کمک نمودارهای فاز توصیف می‌شوند. در یک نمودار فاز دما بر حسب غلظت یکی از مولفه‌ها رسم می‌شود. به ازای دما و ترکیب معینی، ماده دارای ساختار تعادلی مشخصی می‌باشد. مرز بین ساختارهای مختلف توسط خطوط مشخص شده است. در ساده‌ترین حالت این خطوط مرز بین فازهای جامد و مایع را مشخص می‌کنند. نمودار فاز تمام آلیاژهای مهم به صورت تجربی با اندازه‌گیری‌های ترمودینامیکی تعیین شده‌اند [2.2]. در ذیل تنها به بررسی نمودار فاز آلیاژهای دوتایی جانشینی^{۱۵} خواهیم پرداخت. یک آلیاژ جانشینی متشکل از دو نوع اتم A و B است که فرم خالص آنها نیز در همان ساختار متبادر می‌شود. اگر علاوه بر این پیوند شیمیایی نیز مشابه بوده و ثابت‌های شبکه فازهای خالص نیز خیلی متفاوت نباشند، اتم‌های A و B در سیستم مرکب نیز همان جای‌گاه حالت خالص را برخواهند گزید. حتی در این مورد ساده نیز حالت‌های مختلفی وجود دارند: حالت مایع با ترکیب کاملی از دو مولفه، مخلوطی از فازهای مایع و جامد که در آن اتم‌های نوع A یا B می‌توانند غنی‌تر باشند، فاز جامدی با میکرو-بلور که در آن A یا B می‌توانند غنی‌تر باشند، یا یک فاز جامد با قابلیت آمیزش پیوسته^{۱۶}. آلیاژهایی که در فاز جامد به طور پیوسته قابل آمیختن هستند، دارای ساده‌ترین نمودار فاز می‌باشند. آلیاژ SiGe

^{۱۵} substitutionally continuously miscible



شکل ۱۵-۲: نمودار فاز آلیاژ دوتایی Ag/Cu. این سیستم در فاز جامد قابل آمیزش پیوسته نیست. بلکه آلیاژ دارای گاف آمیزش بزرگی است که در آن فاز fcc $\text{Ag}^{\text{پُر}}$ (فاز α) با فاز fcc $\text{Cu}^{\text{پُر}}$ (فاز β) همزیستی می‌کند (شکل ۱۳-۲ را ملاحظه نمایید).

یک مثال از این نوع است. نمودار فاز آن در شکل ۱۴ نمایش داده شده است. بسته به دما و غلظت نسبی Si، آلیاژ یا به صورت مایع همگن (ℓ برای مایع)، به شکل جامد همگن (s برای جامد)، یا به صورت یک سیستم دوفازی با قسمت‌های مایع و جامد ($\ell + s$) وجود دارد. محدوده‌های وجود این فازها با خطوط به اصطلاح مایعی^{۱۷} یا جامدی^{۱۸} نشان داده شده‌اند. یک آلیاژ جانشینی دیگر عبارت است از AgCu . برای این ترکیب نمودار فاز بسیار پیچیده‌تر است (شکل ۱۵-۲). دلیل این امر آن است که فاز جامد AgCu دارای قابلیت آمیزش پیوسته نیست. Cu تا سقف غلظت معینی که به دما بستگی دارد در Ag قابلیت حل شدن دارد (فاز α ، سمت چپ شکل ۱۵-۲). به طور مشابه، Ag نیز در Cu تنها تا درصد خاصی که وابسته به دما می‌باشد قابل حل کردن است (فاز β ، سمت راست شکل ۱۵-۲). در ناحیه میانه که اصطلاحاً گاف آمیزش‌پذیری^{۱۹} نامیده می‌شود، فاز جامد متشتمل است بر دامنه‌های میکروبولوری فازهای α $\text{Ag}^{\text{پُر}}$ و β $\text{Cu}^{\text{پُر}}$ (شکل ۱۳-۲ را بینید). در سیستم‌های واقعی، اندازه و شکل میکروبولورها تقریباً همیشه توسط سینتیک تعیین می‌شود، نه توسط تعادل

liquidus^{۱۷}solidus^{۱۸}miscibility gap^{۱۹}

ترمودینامیکی. با این وجود یک اندازه تعادلی برای ریزه بلور 2° قابل تعریف است. این کمیت با کمینه انرژی میان سطحی^{۲۱} بین ریزه بلورهای مختلف و انرژی تنش الاستیک ناشی از تابه‌تایی^{۲۲} ثابت‌های شبکه بین بلورهای ترکیبات مختلف تعیین می‌گردد. با کوچک شدن اندازه بلور، انرژی تنش کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، ناحیه میان سطحی و لذا انرژی میان سطحی افزایش می‌یابد، به طوری که کمینه انرژی کل به ازای اندازه خاصی از بلوری به دست می‌آید. در طول این بخش می‌خواهیم بر مبنای استدلال‌های ترمودینامیکی، درکی از منشأ تفاوت نمودارهای فاز دو آلیاژ جانشینی SiGe و AgCu حاصل کنیم. همان طوری که در بالا مشاهده شد، تفاوت بین دو سیستم به ترتیب عبارت است از امکان و عدم امکان مخلوط کردن پیوسته آنها در فاز جامد. بنابراین ملاحظات ترمودینامیکی خود را روی آنتالپی آزاد متناظر با ترکیب منمرکز می‌کنیم. آنتالپی آزاد سیستم، G ، ترکیبی خطی است از انرژی داخلی U ، آنتروپی S ، و کار مکانیکی (یا انواع دیگر). برای حالت ساده ماده مایع یا گازی، G عبارت است از

$$G = U - TS + pV, \quad (4-2)$$

که در آن T دما، p فشار، و V حجم می‌باشد. علاوه بر کاری که در مقابل فشار خارجی انجام می‌گیرد، می‌بایستی کار مکانیکی متناظر با درجات آزادی دیگر سیستم را نیز لحاظ کرد (بحث بالا را ملاحظه نمایید). این کار نسبتاً دشوار می‌باشد (بخش ۴-۵ را نیز ملاحظه نمایید). خوشبختانه سهم انرژی و آنتروپی مخلوط سهم غالب را تشکیل می‌دهند. بنابراین در ذیل فقط سهم این دو را در نظر می‌گیریم و از سهم کارهای مغناطیسی، الکتریکی و مکانیکی صرف نظر می‌کنیم. در قدم اول از سهم‌های گرمایی نیز صرف نظر می‌کنیم. برای محاسبه انرژی و آنتروپی ترکیب، یک تقریب نیز مورد نیاز است: این تقریب آن است که فقط فازهایی را که به طور همگن مخلوط شده‌اند در نظر می‌گیریم، که به معنی این است که از از افت و خیزهای فضایی و زمانی چشم پوشی می‌کنیم. این به معنای تقریب میدان متوسط است؛ تقریبی که به دفعات در نظریه ماده جامد به آن برخورد می‌کنیم. در متن بحث فعلی این تقریب با عنوان تقریب Bragg-Williams نیز شناخته می‌شود. تغییرات آنتالپی متناظر با اختلاط، G_{mix} ، مشتمل است بر تغییرات انرژی داخلی U_{mix} ، که گرمای محلول می‌باشد، و تغییرات ناشی از آنتروپی مخلوط، S_{mix}

$$G_{\text{mix}} = U_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}. \quad (5-2)$$

در تقریب اول تغییرات انرژی داخلی را با این فرض که انرژی پیوندی اتم‌های دست‌اندرکار قابل نمایش بر حسب برهمنکش دودویی بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها است، محاسبه می‌کنیم.

crysallite^{۲۰}
interfacial^{۲۱}
mismatch^{۲۲}

فیزیک حالت جامد

این فرض ساده با واقعیت تطابق ندارد، اما در اینجا بایستی کافی باشد. تعداد اتم‌های نوع A و B را به صورت N_A و N_B نشان می‌دهیم، و تعداد پیوندهای نزدیک‌ترین همسایه بین اتم‌های A و B و بین این دو نوع را به ترتیب با N_{AA} ، N_{BB} و N_{AB} نشان می‌دهیم. به همین ترتیب انرژی‌های پیوندی این نوع زوج‌ها را با V_{AA} ، V_{BB} و V_{AB} نشان می‌دهیم. عدد هم‌آراستی (تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌ها) برای دو ساختار مهم الماسی (Si) و fcc (Ge) و Cu به ترتیب عبارتند از $z = 4$ و $z = 12$. تغییرات انرژی در اثر امتزاج عبارت است از

$$\begin{aligned} U_{\text{mix}} &= -(N_{AA}V_{AA} + N_{BB}V_{BB} + N_{AB}V_{AB}) \\ &= +\frac{1}{2}(zN_AV_{AA} + zN_BV_{BB}) \end{aligned} \quad (6-2)$$

جمع سه جمله اول عبارت است از انرژی بعد از امتزاج، و جمع دو جمله آخر انرژی قبل از امتزاج می‌باشد. ضربیب $1/2$ از آنجایی ناشی می‌شود که به ازای هر اتم، $z/2$ پیوند داریم. توجه کنید که تعریف انرژی پیوندی و انرژی داخلی علامت منفی را ایجاد می‌کند: انرژی پیوندی بیشتر، متراوف انرژی داخلی کمتر می‌باشد. می‌توان تعداد N_{AA} ، N_{BB} و N_{AB} را از زوج‌های اتم‌ها بر حسب غلظت‌ها بیان کرد

$$x_A = N_A/N, \quad x_B = N_B/B, \quad N = N_A + N_B. \quad (7-2)$$

که به دست می‌آید

$$\begin{aligned} N_{AA} &= N_A x_A z / 2 = N x_A^2 z / 2 \\ N_{BB} &= N_B x_B z / 2 = N x_B^2 z / 2 \\ N_{AB} &= N_A x_B z / 2 = N x_A x_B z / 2 \end{aligned} \quad (8-2)$$

و انرژی داخلی امتزاج به صورت

$$U_{\text{mix}} = N z x_A x_B W_{AB} \quad (9-2)$$

به دست می‌آید که در آن

$$W_{AB} = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB}. \quad (10-2)$$

اگر $W_{AB} < 0$ در آن صورت آلیاز انرژی پیوندی بالاتری دارد و انرژی داخلی آلیاز کمتر از مجموع انرژی‌های داخلی مولفه‌های آن می‌باشد. با توجه به این که $x_A + x_B = 1$ ، انرژی امتزاج تابعیت سهمی شکل دارد:

$$U_{\text{mix}} = Nzx_A(1 - x_A)W_{AB}. \quad (11-2)$$

همیشه امتراج دو مولفه همراه با افزایش آنتروپی می‌باشد. علت این امر آن است که یک مخلوط به تعداد طرق زیادی قابل تحقق است. تحقق‌های میکروسکوپی مختلف از تعویض اتم‌های A با اتم‌های B نشات می‌گیرد. تعداد همه تعویض‌های ممکن تمام اتم‌ها برای اتم عبارت است از $N! = N_A!N_B!$. اما تعویض اتم‌های A و B در بین خودشان حالت میکروسکوپی متمایزی ایجاد نمی‌کند. بنابراین تعداد حالت‌های متمایز عبارت است از $N!/(N_A!N_B!)$. لذا آنتروپی امتراج به صورت زیر خواهد بود

$$S_{\text{mix}} = k \ln \frac{N!}{N_A!N_B!} = k \ln \frac{N!}{(Nx_A)!(Nx_B)!}. \quad (12-2)$$

با تقریب استرلینگ برای اعداد بزرگ $\ln N! \approx N \ln N - N$ ، به دست می‌آید

$$S_{\text{mix}} = Nk [x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)]. \quad (13-2)$$

آنترپی S_{mix} برای $x_B = 0$ و $x_B = 1$ صفر می‌شود و برای مقادیر میانه x_B مثبت است. آنتالپی آزاد امتراج عبارت است از

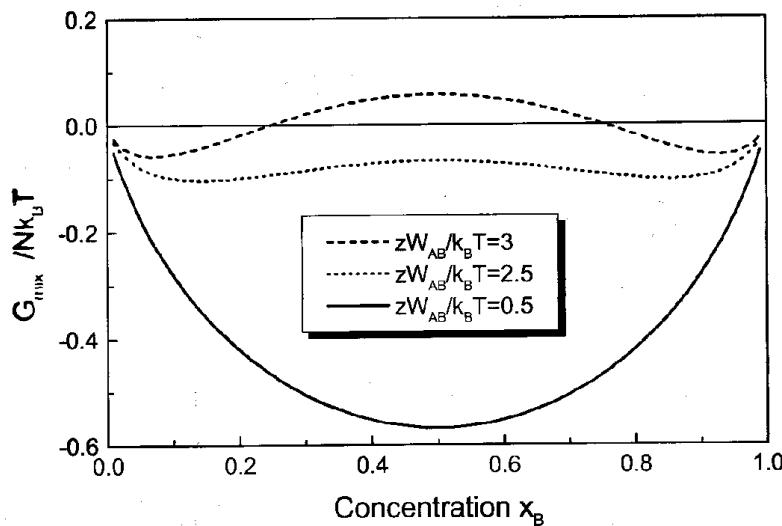
$$G_{\text{mix}} = U_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}} = N\{zx_B(1 - x_B)W_{AB} + kT[x_B \ln x_B + (1 - x_B) \ln(1 - x_B)]\}. \quad (14-2)$$

اینتابع دارای یک فرینگی در $x_B = 0/5$ است. این که این فرینگی مبین یک کمینه است یا یک بیشینه، بستگی به نسبت W_{AB} و kT دارد. داریم

$$zW_{AB}/kT < 0/5 \Rightarrow \text{minumum} \quad (15-2)$$

$$zW_{AB}/kT > 0/5 \Rightarrow \text{maximum} \quad (16-2)$$

مثال‌هایی برای $zW_{AB}/kT = 0/5, 2/5, 3/5$ در شکل ۱۶-۲ نشان داده شده‌اند. برای مقادیر منفی W_{AB} آنتالپی آزاد امتراج همیشه کمتر از مجموع آنتالپی‌های مولفه‌های جداگانه آن می‌باشد. در این حالت آلیاژ به صورت پیوسته قابل امتراج است. این نتیجه برای هر سیستمی برقرار است، به شرط آن‌که دما به قدر کافی بالا باشد (۱۴-۲). اگر آنتالپی آزاد در $x_B = 0/5$ بیشینه داشته باشد، سیستم ناپایدار می‌گردد. در این حالت سیستم به دوفاز مجزا تفکیک می‌شود که در یکی چگالی مولفه B به صورت $x'_B < 1/2$ بوده و در دیگری $x''_B > 1/2$ می‌باشد. این مستقل از علامت آنتروپی امتراج است. برای حالت خاصی که

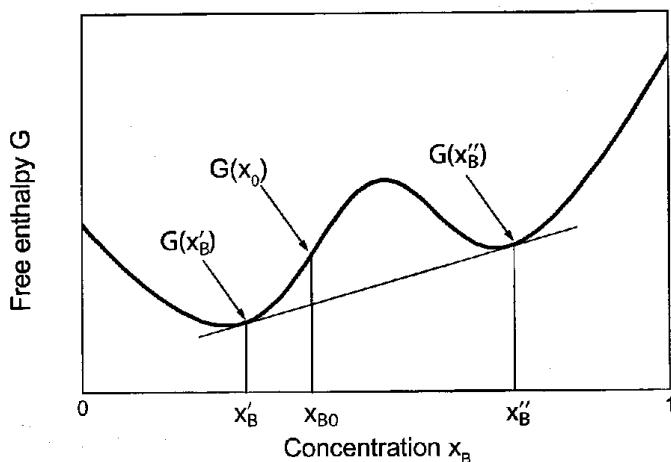


شکل ۱۶-۲: آنتالپی آزاد یک مخلوط جامد مطابق معادله (۱۶-۲). خط توپر متناظر با حالتی حدی است که در آن امتراج بینایین موجود نیست. اگر امتراج بینایین روی دهد، سیستم دربرابر تبدیل تفکیک به دو فاز ناپایدار است که یکی از این دو فاز از اتم‌های N_B کاسته شده و در دیگری به اتم‌های N_B افزوده شده است. تفکیک فاز مستقل از این که آیا آنتالپی امتراج در فرآیند آلیاژ کردن پایین آمده است (نقشه چن) یا خیر (خط چمن برای غلظت نزدیک ۵٪)، روی می‌دهد.

حول $x_B = 1/2$ $G_{\text{mix}}(x_B)$ متقارن باشد (شکل ۱۶-۲) به راحتی می‌توان دید که ناپایداری نه تنها در $x_B = 1/2$ ، که در تمام بازه بین دو کمینه $G_{\text{mix}}(x_B)$ وجود دارد. غلظت‌های x'_B و x''_B دو فازی که سیستم به آنها تفکیک می‌شود توسط این شرط که کل سیستم بایستی در حال تعادل باشد، یا به بیان دیگر، تساوی پتانسیل شیمیایی دو فاز تعیین می‌گردد. پتانسیل شیمیایی اتم‌های نوع B در دو فاز عبارت‌اند از

$$\mu' = \frac{\partial G'}{\partial N_B} = \frac{1}{N} \frac{\partial G'}{\partial x_B}, \quad \mu'' = \frac{\partial G''}{\partial N_B} = \frac{1}{N} \frac{\partial G''}{\partial x_B} \quad (17-2)$$

بنابراین سیستم به دو فاز تجزیه می‌شود (شکل ۱۷-۲) که در آنها شبیه آنتالپی آزاد برابر است. درین تمام (بی‌نهایت) نقطه‌ای که روی منحنی $G(x_B)$ که در شرط تساوی شبیه صدق می‌کند، آنتالپی آزاد برای زوج خاص x'_B و x''_B که از آنها یک مماس مشترک به $G(x_B)$ می‌توان رسم کمینه است. شرط مماس مشترک دو غلظت x'_B و x''_B را به صورت



شکل ۱۷-۲: آنتالپی آزاد آلبیازی با یک بیشینه بینابینی و دو کمینه با عمق متفاوت. سیستم در گسترهای از غلظت‌ها که بین دو نقطه تماس x'_B و x''_B هستند ناپایدار است و به دو فاز با غلظت‌های x'_B و x''_B تفکیک می‌شود. آنتالپی سیستم دوفازه با مماس مشترک داده می‌شود.

یکتا تعیین می‌کند. ملاحظات ساده هندسی نشان می‌دهد که سیستم در حقیقت به دو فاز با غلظت x'_B و x''_B تجزیه می‌شود و آلبیاز در تمام گستره غلظت‌های بین x'_B و x''_B ناپایدار است. یک غلظت دلخواه بینابینی x_{B0} را در نظر بگیرید. بقای جرم در این فرآیند لازم می‌دارد که تعداد اتم‌های B در دو فاز $N''_B = N''x''_B$ و $N'_B = N'x'_B$ از رابطه

$$N'x'_B + N''x''_B = (N' + N'')x_{B0}. \quad (18-2)$$

تبیعت کنند. بنابراین نسبت تعداد کل اتم‌ها در دو فاز برابر نسبت تفاضل غلظت‌ها می‌شود

$$\frac{N'}{N''} = \frac{x''_B - x_{B0}}{x_{B0} - x'_B}. \quad (19-2)$$

برای مولقه A نیز رابطه متناظری برقرار است. این رابطه ساده مشابه اصل اهرم‌ها در مکانیک است و بنابراین به عنوان قاعده اهرم‌ها در دیاگرام‌های فاز شناخته می‌شود. این رابطه برای هر نوع تفکیک فازی مستقل از ماهیت آن برقرار است. بعد از تفکیک فاز، آنتالپی آزاد سیستم به صورت زیر در می‌آید

$$G(x'_B, x''_B) = G(x'_B)N'/N + G(x''_B)N''/N. \quad (20-2)$$

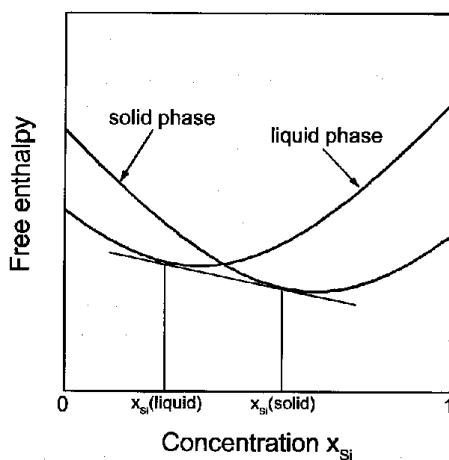
با جاگذاری (۲۰-۲) در (۲۰-۱۹) و بعد از بازآرایی مناسب، آنتالپی را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$G(x'_B, x''_B) = G(x'_B) + [G(x''_B) - G(x'_B)] \frac{x_{B^*} - x'_B}{x''_B - x'_B}, \quad (21-2)$$

که دقیقاً معادله‌ای است که مبین مختصه y در نقطه x مماس مشترک است. بنابراین مماس مشترک به زبان ساده عبارت است از آنتالپی آزاد بعد از تفکیک فاز. بین x'_B و x''_B کلیه مقادیر مماس مشترک کمتر از آنتالپی آزاد سیستم قبل از تفکیک فاز می‌باشند (شکل ۲-۱۷). بنابراین سیستم دربرابر تفکیک فاز در سرتاسر گاف x'_B تا x''_B ناپایدار است. در متون آلیاژهای دوتایی این گاف به نام گاف امتراج پذیری^{۲۳} شناخته می‌شود. همان‌گونه که از دیاگرام فاز دیده می‌شود، گاف امتراج پذیری برای آلیاژ Ag/Cu وجود دارد. اگر گدازهای α با ۴۰ درصد اتمی Cu دارند، گاف امتراج پذیری برای آلیاژ Ag/Cu وجود دارد. باقی گدازهای α غنی از Cu حدود ۹۵٪ دارند. باقی مانده گدازه غنی از Ag خواهد بود، تا آنکه فاز α غنی از Cu (۹۵٪) و فاز β غنی از نقره (۸۵٪) در نقطه موسوم به خوش‌گداز^{۲۵} به همراه هم متببور شوند، که متناظر است با ۳۹٪ از Cu گدازه در دمای 229°C . اگر به سرد کردن ادامه دهیم، غلظت دوفاز جامد علی‌الاصول می‌باشد به تغییر خود ادامه دهند (شکل ۲-۱۵). اما حالت تعادل فقط وقتی قابل حصول است که آهنگ سرمایش بسیار کم باشد، که دلیل آن پخشندگی^{۲۶} پایین اتم‌ها در فاز فلزی است. بنابراین غلظت‌های نواحی تاریک‌تر و روشن‌تر در شکل ۲-۱۵ عملاً متناظرند با غلظت‌های تعادلی فازهای α و β در نقطه خوش‌گداز.

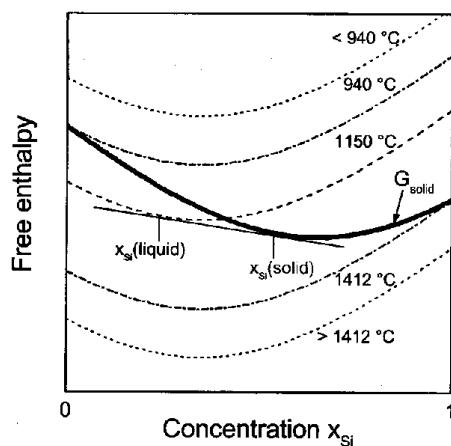
استدلال‌های ترمودینامیکی در مورد گذار فاز بین مایع و جامد برای آلیاژهای دارای قابلیت امتراج کامل نیز به کار می‌رود. آنتالپی آزاد چنین سیستمی را در فازهای مایع و جامد در نظر بگیرید (شکل ۲-۱۸). سیستم کاملاً قابل امتراج است، زیرا که آکنون آنتالپی آزاد با تابعی داده می‌شود که انحنای آن در تمامی گستره غلظت‌ها مثبت می‌باشد. فازهای مایع و جامد به شرطی هم‌زیستی می‌کنند که کمینه‌های آنتالپی‌های آزاد برای حالت‌های مایع و جامد در غلظت‌های متفاوتی روی دهند که معمولاً چنین است. منحنی‌های شکل ۲-۱۹ به طور تقریبی سیستم Ge/Si را نشان می‌دهند. ابتدا دمای بالا $T > 1412^\circ\text{C}$ را در نظر می‌گیریم. در اینجا برای تمامی غلظت‌ها، آنتالپی آزاد گدازه کمتر از از مال جامد است. این به دلیل سهم ناشی از آنتروپی در آنتالپی می‌باشد. در دماهای بالا آنتروپی فاز مایع بیشتر از جامد است. علت آن است که مایع دارای حالت‌های کوانتومی کم‌انرژی بیشتری نسبت به جامد است. به بیان ساده درجات آزادی مربوط به موج‌های صوتی عرضی جامدات، به صورت انتقال آزاد در

miscibility gap^{۲۳}
solidification temperature^{۲۴}
eutectic point^{۲۵}
diffusivity^{۲۶}



شکل ۱۸-۲: آنتالپی آزاد فازهای جامد و مایع برای یک آلیاژ کاملاً امتراج پذیر در بازه دمایی بین منحنی‌های مایعی و جامدی (شماییک).

گدازه درمی‌آیند. در دمای $1412^{\circ}C$ آنتالپی‌های آزاد گدازه و جامد برای غلظت $x_{Si} = 1$ برابر می‌شوند. گدازه و جامد همزیستی می‌کنند: به نقطه ذوب سیلیکون خالص رسیده‌ایم. حتی در دماهای پایین‌تر، مثلاً در $1150^{\circ}C$ مطابق روش مماس مشترک همزیستی فازهای مایع تهی از Si و جامد غنی از Si را خواهیم داشت. سرانجام زیر $940^{\circ}C$ برای نمایمی نسبت‌های امتراج فقط فاز جامد وجود خواهد داشت. اگر فرآیند سردسازی را با گدازه‌ای که دارای ۵۰٪ اتمی Ge و ۵٪ اتمی Si انجام دهیم، به عنوان مثال ابتدا ریزه‌بلورهایی با $Si \approx 80\%$ در دمای حدود $1270^{\circ}C$ جامد خواهند گردید. در گستره دمایی بین منحنی‌های مایعی و جامدی، غلظت‌های تعادلی Si در حالت مایع و جامد با مقادیر غلظت‌های منحنی‌های مایعی و جامدی متناظر داده می‌شوند. نسبت تعداد اتم‌ها در دو فاز از قانون اهرم‌ها ($19-2$) تبعیت می‌کند. با کاهش دما کسر منجمد شده گدازه افزایش می‌یابد و غلظت Si در فاز بلوری کاهش می‌یابد. بنابراین برای آلیاژهایی که به طور پیوسته قابل امتراج‌اند امکان رشد دادن بلوری از گدازه با نسبت غلظت همگن وجود ندارد، مگر این که به بلوری کردن کسر کوچکی از گدازه قانع باشیم. با این همه می‌توان از غلظت‌های تعادلی مختلف در گدازه و جامد برای تصفیه یک بلور از ناخالصی‌های نامطلوب استفاده کرد. این مبنای پالایش به روش ذوب منطقه‌ای^{۲۷} است: با ذوب کردن ناحیه باریکی از یک میله بلوری در یک انتهای شروع می‌کنیم. در این ناحیه ذوب



شکل ۱۹-۲: نمایش شماتیک آنتالپی‌های آزاد سیستم Ge/Si در دماهای مختلف بر حسب غلظت x_{Si} سیلیکون.

شده غلظت ناخالصی لزوماً برابر مقداری است که قبلاً در فاز جامد داشته است. سپس ناحیه ذوب شده به تدریج سرد می‌شود. اگر منحنی‌های مایعی و جامدی برای یک ناخالصی همانند شکل ۱۴-۲ باشند (ماده پایه و Ge ناخالصی)، در آن صورت میله باز متبلور شده در ناحیه سرد شده دارای غلظت ناخالصی کمتری نسبت به گذاره متناظر خواهد بود. بنابراین ناخالصی‌ها در آن انتهایی از میله که آخر از همه ذوب می‌شود غنی می‌شوند. با تکرار این فرآیند به دفعات مکرر، می‌توان بخش بزرگی از یک بلور را به طور مؤثر از ناخالصی‌ها پالایید.

۷-۲ نقص‌ها در جامدات

خواص مکانیکی و الکتریکی جامدات تا حد زیادی توسط نقص‌های موجود در ساختار تنایویی کنترل می‌شود. در این بخش به مرور مختصر انواعی از نقص‌های شناخته شده می‌پردازیم. در بخش قبلی درباره نوع خاصی از نقص‌ها مطالعی آموختیم: در آلیاژ جایگزینی رقيق، اتم‌های اقلیت می‌توانند جای گاه اتم‌های اکثربیت را اختیار کنند. در متون نیمه‌رسان‌ها جایگزینی اتم‌های اکثربیت با اتم‌هایی از نوع دیگر، ترجیحاً با اتم‌هایی با ظرفیت کمتر یا بیشتر با عنوان «دوینگ» شناخته می‌شود. عمل دوینگ رسانش الکتریکی نیمه‌رسانا را به اندازه چند مرتبه بزرگی تغییر می‌دهد (بخش ۱۲-۳). نقص‌هایی که همانند مثال دوینگ مشتمل بر یک یا چند اتم

فصل ۲: ساختار ماده جامد

باشند به نقص‌های نقطه‌ای^{۲۸} موسوم‌اند. نقص‌های نقطه‌ای لزومی ندارد مستلزم اتم‌های خارجی باشند. نقص فرنکل^{۲۹} مشتمل بر این است که اتمی از جای گاه اصلی خود به محل میان‌گاه^{۳۰} منتقل شده باشد. اتم مستقر در مکان میان‌گاه و تهی جای^{۳۱} مستقر در جای گاه منظم، روی هم رفته یک «زوج فرنکل» نامیده می‌شوند. با توجه به این که انرژی پیوندی اتم در میان‌گاه کمتر است، ایجاد زوج فرنکل نیازمند صرف انرژی است. با این حال، زوج‌های فرنکل ده‌ماهی بالاتر در تعادل گرمایی وجود دارند، چرا که تشکیل زوج‌های فرنکل آنتروپی را افزایش می‌دهد. این افزایش از آنجا ناشی می‌شود که اتم و هم‌چنین تهی جا می‌توانند در هر میان‌گاه یا هر نقطه ممکن شبکه بنشینند، که بدین طریق تعداد حلالات میکروسکوپی متمايز زیادی حاصل می‌گردد. تعداد طرق ممکن برای توزیع n تهی جا میان N سایت اتمی منظم عبارت است از $\frac{N!}{n!(N-n)!}$. به طور مشابه تعداد طرق ممکن برای توزیع تعداد n_{int} اتم میان‌گاهی بین N' سایت میان‌گاهی عبارت است از $\frac{N'!}{n_{\text{int}}!(N'-n_{\text{int}})!}$. برای یک زوج فرنکل تعداد اتم‌های میان‌گاهی n_{int} لزوماً با تعداد تهی‌جاهاي n برابر است. با n برای آنتروپی S به دست می‌آید (با ۱۲-۲ مقایسه شود)

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} + k \ln \frac{N'!}{n!(N'-n)!} \\ &\approx N \ln N + N' \ln N' - 2n \ln n \\ &\quad - (N-n) \ln(N-n) - (N'-n) \ln(N'-n). \end{aligned} \quad (22-2)$$

در تعادل گرمایی سیستم در حالتی است که انرژی آزاد $F = n\Delta E - TS$ آن کمینه باشد که در آن ΔE انرژی مورد نیاز برای تولید یک زوج فرنکل است. غلظت تعادلی $\langle n \rangle$ متناظر از مشتق‌گیری انرژی آزاد نسبت به n به دست می‌آید

$$\frac{dF}{dn} = 0 = \Delta E + kT \ln \frac{\langle n \rangle^2}{(N' - \langle n \rangle)(N - \langle n \rangle)}. \quad (23-2)$$

از آنجایی که غلظت نقص‌ها خیلی کم است ($\langle n \rangle \ll N, N'$ ؛ $\langle n \rangle$ به تقریب عبارت است از

$$\langle n \rangle \approx \sqrt{NN'} e^{-\Delta E / 2kT}. \quad (24-2)$$

بنابراین غلظت در اثر ازدیاد دما مطابق قانون آرنیوس^{۳۲} افزایش می‌یابد. انرژی اکتیواسیون در قانون آرنیوس فوق برابر نصف انرژی مورد نیاز برای تولید یک زوج فرنکل است. عامل دو در

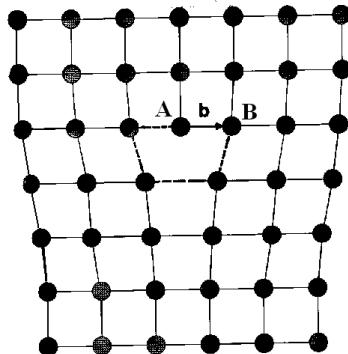
point defects^{۲۸}

Frenkecl defects^{۲۹}

interstitial^{۳۰}

vacancy^{۳۱}

Arrhenius^{۳۲}: سوانح آگوست آرنیوس، شیمیدان سوئدی و نخستین کسی که نظریه یونیزه سازی را تبیین نمود. مترجم:



شکل ۲۰-۲: ترسیم مقطع بلوری با دررفتگی لبه‌ای (شماییک). خط چین مبین حلقه بسته حول مرکز دررفتگی است. حلقه با اتم A شروع می‌شود. اگر دررفتگی وجود نداشت، حلقه به اتم B ختم می‌شد. بردار برجر b از اتم A به اتم B می‌باشد. هر حلقه دلخواه دیگری هم که دررفتگی را دربر بگیرد منجر به همین بردار برجر می‌شود.

مخرج تابع نمایی از آنجا ناشی می‌شود که تهی جاهای و اتم‌های میان‌گاهی به طور مستقل در بلور توزیع شده‌اند. بنابراین دو سهم مستقل در آنتروپی وجود دارند. اگر اتم‌هایی که از محل واقعی شان جای‌جا شده‌اند به سمت سطح یا فصل مشترک پخش شوند (نقص‌های شاتکی^{۳۳}، انرژی کل تشکیل نقص در قانون آربیوس ظاهر می‌شود. دلیل این امر آن است که برای یک جامد ماکروسکوپی تعداد سایت‌های قابل استفاده در سطح یا فصل مشترک نسبت به تعداد حالت‌های حجم بسیار کوچکتراند. در این حالت فقط تهی جاهای موجود در حجم در آنتروپی سهیم خواهند بود.

نقص‌های با بعد بالاتر از نقطه، نقص‌های خطی هستند. یک نوع نقص خطی متداول عبارت است از دررفتگی^{۳۴}. یک مثال ساده در شکل ۲۰ نشان داده شده است که سطح مقطع بلوری که یک دررفتگی دارد را نمایش می‌دهد. درنزدیکی هسته‌ی دررفتگی، اتم‌ها به دلیل تنفس الاستیک از موقعیت منظم خود جای‌جا شده‌اند. عمدۀ انرژی مورد نیاز برای تولید دررفتگی در حقیقت به صورت کشنش الاستیک است که با دور شدن از مرکز دررفتگی به صورت نسبتاً آرامی تغییر می‌کند. دررفتگی‌ها توسط بردار برجر^{۳۵} توصیف می‌شوند. بردار برجر با ملاحظه موقعیت اتم‌ها بعد از پیمودن یک حلقه بسته به اندازه دلخواه حول مرکز دررفتگی، با درنظر گرفتن مکان اتم‌ها در حضور و در عدم حضور دررفتگی تعیین می‌شود (شکل ۲۰-۲).

Schottky^{۳۳}
dislocation^{۳۴}
Burgers vector^{۳۵}

فصل ۲: ساختار ماده جامد

اگر بردار برگر همانند شکل ۲-۲ عمود بر خط دررفتگی جهت گرفته باشد، به آن دررفتگی لبهای^{۳۶} می‌گویند. اگر بردار برگر در راستای خط دررفتگی واقع شود، در آن صورت به آن دررفتگی پیچشی^{۳۷} می‌گویند، زیرا با پیمودن یک حلقه بسته حول مرکز دررفتگی از یک صفحه شبکه به صفحه بعدی منتقل می‌شویم. دررفتگی‌های لبهای و پیچشی دو حالت فرینه از حالت‌های میانی و کلی تر دررفتگی‌ها را نمایش می‌دهند. به علاوه، زاویه بین بردار برگر و خط دررفتگی می‌تواند در جاهای مختلف خط دررفتگی متفاوت باشد. بزرگی بردار برگر برای یک دررفتگی پیچشی یا لبهای برابر فواصل دو صفحه اتمی است. اما دررفتگی‌هایی که در آنها اندازه بردار برگر فقط کسری از فاصله بین صفحات اتمی باشد نیز وجود دارند. چنین دررفتگی‌های جزئی به عنوان مثال وقتی تولید می‌شوند که تمام اتم‌های مقطوعی از یک بلور fcc در راستای خاصی در یک صفحه با پکیدگی بالا چنان منتقل شوند که عیب چینشی ایجاد کنند (شکل ۹-۲).

دررفتگی‌ها نقش پراهمیتی در تغییر شکل پلاستیک ماده بلوری ایفا می‌کنند. یک نیروی برشی^{۳۸} که موازی یک صفحه اتمی اثر می‌کند را در نظر بگیرید. لغزاندن همه اتم‌های یک صفحه به صورت هم‌زمان عملی نیست. زیرا که نیروی برشی بایست به همه پیوندهای صفحه مورد نظر اعمال شود. لغزش گام به گام از نظر انرژی مقرن به صرفه تر است. ابتدا یک دررفتگی لبهای در سطح تولید می‌شود و سپس این دررفتگی در طول بلور منتقل می‌شود. لغزش این گونه ایجاد می‌شود که اتم‌ها به صورت سطر به سطر جابه‌جا می‌شوند، تا جایی که دررفتگی در طول کل بلور منتقل شود. نیروهای مورد نیاز در این حالت بسیار کمتراند، زیرا اتم‌های کمتری متاثر می‌شوند، و نیز نیازی به شکستن پیوندها نیست، بلکه فقط کافی است کشیده شده یا تغییر جهت دهدن. بنابراین تغییر شکل‌های پلاستیک در جامدات بلوری با تولید و خریش دررفتگی‌ها مرتبط‌اند. در مواد بلوری ایده‌آل دررفتگی‌ها به سهولت می‌توانند حرکت کنند، به شرط آنکه دما خیلی پایین نباشد. به عنوان مثال برای بسیاری از بلورها دمای اتاق کافی است. چنین موادی مقاومت کمی در برابر تغییر شکل پلاستیک دارند. مثال‌های از این دست، میله‌ها یا سیم‌های لعب داده شده با نقره یا مس می‌باشند. اگر ماده بس‌بلوری باشد، بعد از سردکاری، به عنوان مثال، مرزهای دانه‌ای بین ریزبلورها از خزیدن دررفتگی‌ها جلوگیری می‌کند و ماده در برابر تغییر شکل‌های پلاستیک مقاومت موثرتری نشان می‌دهد.

edge dislocation^{۳۶}
screw dislocation^{۳۷}
shear^{۳۸}

مسائل

- ۱-۲ گذار فاز از گرافیت به الماس نیازمند فشار و دمای بالا است تا تعادل را به نفع الماس تغییر دهد و هم‌چنین بتوان به سدهای اکتیواسیون بزرگ فائق آمد. روشی برای تولید لایه‌های الماس بدون استفاده از فشار پیشنهاد نمایید.
- ۲-۲ زیر دمای 910°C ، آهن ساختار bcc دارد ($\alpha\text{-Fe}$) و بین 910°C و 1390°C ساختار fcc اتخاذ می‌کند ($\gamma\text{-Fe}$). با فرض کروی بودن اتم‌ها شکل و بزرگی سایت میان‌گاهی هشت وجهی در $\gamma\text{-Fe}$ (با $a = 2/87\text{\AA}$) و $\alpha\text{-Fe}$ (با $a = 0.277\text{\AA}$) را به دست آورید. شبکه‌ها و سایت‌های میان‌گاهی را ترسیم کنید. برای کدام فاز انتظار دارید قابلیت حل پذیری کربن بیشتر باشد؟ (راهنمایی: شعاع کوالانسی کربن 0.177\AA می‌باشد). هنگامی که آهن مولتن^{۳۹} که شامل مقدار کمی کربن ($> 1\%$) است سرد می‌شود، به فازی کمایش منظم مشتمل بر $\text{Fe}-\alpha$ با مقدار کمی اتم کربن در سایت‌های میان‌گاهی (فریت) و فازی مشتمل بر کربید آهن^{۴۰} (سمنتیت^{۴۱}, Fe_3C) تفکیک می‌شود. چرا این اتفاق روی می‌دهد؟ چرا سمنتیت محیط را در برابر تغییر شکل‌های پلاستیک قوی تر می‌کند؟ (راهنمایی: Fe_3C همانند بسیاری از کربیدهای دیگر بسیار سخت و شکننده است).
- ۳-۲ مس و طلا یک محلول جامد پیوسته تشکیل می‌دهند که در سایت‌های یک شبکه fcc به صورت آماری توزیع شده‌اند. برای کدام غلظت نسبی اتم‌های مس و طلا انتظار آلیاز منظم را دارید و این فاز منظم شبیه چیست؟ سلول‌های واحد آلیازها را رسم نموده و شبکه براوه متناظر با آن را معین کنید. آیا می‌توانید آزمایشی پیشنهاد کنید که منظم بودن یا نبودن آلیاز را تعیین کند؟
- ۴-۲ عناصر تقارنی شبکه براوه را رسم نموده و توضیح دهید.

- ۵-۲ سلول واحد بنیادی شبکه fcc را رسم کنید و طول بردارهای بنیادی a' , b' و c' را (در واحد ثابت شبکه متعارف a) تعیین کنید. هم‌چنین زاویه‌های α' , β' و γ' بین بردارهای بنیادی شبکه را به دست آورید. (راهنمایی: بردارهای بنیادی شبکه را بر حسب ترکیب خطی بردارهای a , b و c شبکه مکعبی مرکز وجوه پر به دست آورید و از جبر برداری مقدماتی استفاده کنید). چه تفاوتی بین این سلول واحد و سلول واحد شبکه براوه لوزوجی وجود دارد؟

molten iron^{۳۹}
iron carbide^{۴۰}
cementite^{۴۱}

فصل ۲: ساختار ماده جامد

- ۶-۲ نسبت c/a را برای شبکه شش گوشی تنگ پکیده به دست آورید و آن را با مقدار c/a برای عناصر زیر که همگی آنها در ساختار hcp بلوری می‌شوند مقایسه نمایید: $\text{Zn}(c/a = 1/633)$, $\text{Mg}(1/622)$, $\text{Ti}(1/586)$ و $\text{He}(c/a = 1/861)$. چه عاملی می‌تواند دلیل انحراف از مقدار ایده‌آل باشد؟
- ۷-۲ فرض کنید اتم‌ها کره‌های صلب باشند. چه کسری از فضا در ساختارهای مکعبی، fcc، bcc و شبکه الماسی توسط اتم‌ها پر می‌شوند؟
- ۸-۲ نمایش ماتریسی دو بعدی دوران‌های ۲-۳-۴-۶-گانه را بنویسید. کدام نمایش کاهش‌پذیر است؟
- ۹-۲ نشان دهید که شبکه انتقال‌های لوزوجه‌ی در شکل ۲-۳ معادل است با یک شبکه شش گوشی با دو اتم روی قطر اصلی در ارتفاع $c/3$ و $2c/3$. راهنمایی: تصویر شبکه انتقال لوزوجه‌ی در راستای قطر اصلی را در صفحه عمود براین قطر اصلی در نظر بگیرید. قطر اصلی شبکه لوزوجه‌ی موازی محور c شبکه شش گوشی است. چگونه محورهای a و c شبکه شش گوشی متناظر، به زاویه‌های $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ و طول $a = b = c$ شبکه لوزوجه‌ی مرتبط می‌شوند؟
- ۱۰-۲ یک قطعه سیم مسی را با مشعل جوشکاری لعاب کنید. نشان دهید که سیم به سادگی تغییر شکل پلاستیک می‌پذیرد. سپس سیم را به سختی بکشید و ناگهانی یا با استفاده از یک چکش سردکاری کنید. اکنون رفتار پلاستیک چگونه است؟ مشاهدات خود را توضیح دهید.

فصل ۳

پراش از ساختارهای تناوبی

امروزه تصویرگری مستقیم ساختارهای انمی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی^۱ با تفکیک بالا، میکروسکوپ یون میدانی^۲ یا میکروسکوپ تونلی^۳ امکان پذیر است. با این حال هنگامی که بخواهند یک ساختار ناشناخته را مشخصه یابی کنند، پارامترهای ساختاری را به صورت دقیق اندازه می‌گیرند و لازم است به آزمایش‌های پراش تکیه کرد. دلیل آنکه محتوای اطلاعاتی چنین آزمایش‌هایی بیشتر است در این است که در حقیقت فرآیند پراش به صورت بهینه‌ای به ماهیت تناوبی ساختار اتمی جامدات حساسیت دارد. از طرف دیگر تکنیک‌های تصویرگری در فضای مستقیم برای مطالعه نقص‌های نقطه‌ای، درفتگی‌ها و پله‌ها ایده‌آل می‌باشد و نیز برای مطالعه سطوح و فصل مشترک‌ها به کار می‌رودند. به عبارت دیگر این تکنیک‌ها برای مطالعه خصیصه‌هایی که محل تناوبی بودن هستند، مفید می‌باشد.

برای انجام آزمایش‌های پراش می‌توان از پرتوهای ایکس، الکترون‌ها، نوترون‌ها و اتم‌ها استفاده کرد. این کاوه‌های مختلف تفاوت‌های وسیعی از نظر برهمکنش الاستیک و غیرالاستیک با جامدات دارند و بنابراین حوزه کاربرد آنها نیز متفاوت است. اتم‌هایی که موج متناظر با ذرات آن طول موج مناسب برای پراش را دارا هستند به جامد رسخ نمی‌کنند و بنابراین برای مطالعه سطوح مفیدند. همین گزاره تا حد کمتری برای الکترونها نیز برقرار است. کمیت مهم دیگری که به نحو چشمگیری برای کاوه‌های مختلف متفاوت است، عبارت است از وسعت فضایی مراکز پراکنده‌گی. به عنوان مثال نوترون‌ها توسط هسته‌های جامدات پراکنده می‌شوند، در حالی

electron microscope ۱
field ion microscope ۲
tunneling microscope ۳

که فوتون‌های پرتو ایکس و الکترون‌ها از پوسته‌های الکترونی که بسیار بزرگترند (حدود 10^4 مرتبه) پراکنده می‌شوند. علی‌رغم همه این تفاوت‌ها که در بخش ۷-۳ به آن خواهیم پرداخت، می‌توان وجوده اساسی پراش را با یک نظریه کلی توصیف کرد. البته این چنین نظریه‌ای قادر نخواهد بود تفاوت‌های ناشی از قطبش [پرتو الکترومغناطیسی] یا قطبش اسپینی کاوه‌ها را توضیح دهد. نظریه توصیف شده در بخش ۱-۳ شبه کلاسیک است، زیرا خود پراکنده‌گی به صورت کلاسیک در نظر گرفته شده است. جنبه‌های کوانتم مکانیکی با موجی فرض کردن ذرات کاوه اعمال می‌شود. برای جزئیات بیشتر در مورد انواع مختلف تابش خواننده را به مراجع ۳.۳ ارجاع می‌دهیم.

۱-۳ نظریه کلی پراش

در توصیف ریاضی خود از پراش فرض می‌کنیم که فقط یک بار پراکنده‌گی رخ می‌دهد: موج فرویدی در تمامی نقاط r اطراف ماده هدف باعث گسیل موج‌های کروی می‌شود. رابطه فازی ثابتی را برای موج اصلی و هریک از موج‌های کروی گسیل شده فرض می‌کنیم (پراکنده‌گی همدوس). اما از پراکنده‌گی اضافه بر این برای موج‌های کروی صرف نظر می‌کنیم. این به تقریب سینماتیک نیز معروف است و متناظر با تقریب بورن در نظریه کوانتمی پراکنده‌گی است. این تقریب برای پراکنده‌گی نوترون‌ها و پرتوهای ایکس و تا حدی برای الکترون‌های پرانرژی نیز معتبر است. برای تک بلورهای خیلی بی نقص می‌توان اثرهای «غیر سینماتیکی» (یا به تعبیر دیگر «دینامیکی») را در پراکنده‌گی پرتوهای ایکس مشاهده کرد.

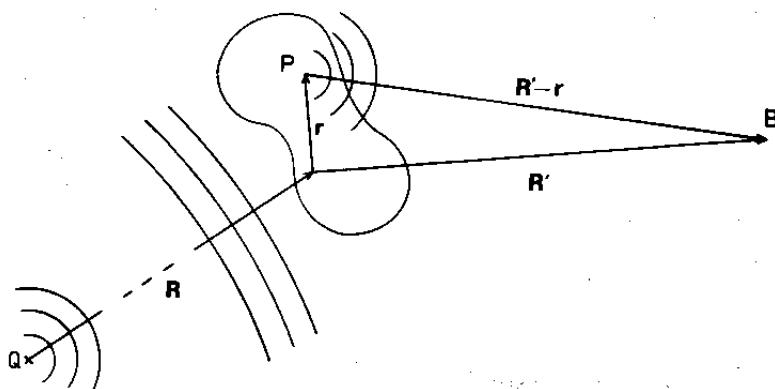
برای استخراج دامنه‌های پراکنده‌گی از شکل ۱-۳ بهره می‌بریم. در اینجا Q محل منبع تابش است، P مکان مرکز پراکنده‌گی است و B نقطه مشاهده می‌باشد. به عنوان مثالی از منبع تابش می‌توان امواج کروی نور ناشی از یک گذار الکترونی در یک اتم را در نظر گرفت. در فواصل به قدر کافی دور از منبع، موج‌های کروی را می‌توان با موج تخت تقریب زد. دامنه (یا به بیان دقیق‌تر در مورد پرتوهای ایکس بردار شدت میدان) در مکان P و زمان t به صورت زیر قابل نوشتן است

$$A_P = A_0 e^{ik \cdot (R+r) - i\omega_0 t}. \quad (1-3)$$

اگر این موج را به صورت معکوس تا نقطه منبع Q ($R+r=0$) تعقیب کنیم، در آن صورت دامنه آن بر حسب زمان به صورت $\sim \exp(-i\omega_0 t)$ تغییر می‌کند؛ یعنی فاز آن در تمامی زمان‌ها کاملاً خوش تعریف است. اما این استدلال فقط برای یک گسیل منفرد معتبر است. در منابع نور واقعی فوتون‌ها با فازهای غیرهمبسته از اتم‌های بسیاری گسیل می‌شوند (به استثنای لیزر).

فصل ۳: پراش از ساختارهای تناوبی

۶۱



شکل ۱-۳: نمایش شماتیک پراکندگی که نشان دهنده پارامترهای مورد استفاده در استخراج سینماتیک پراکندگی است. منبع Q به اندازه کافی دور از هدف در نظر گرفته شده است به طوری که موج‌های کروی ای که به هدف می‌رسند را می‌توان با تقریب خوبی موج تخت گرفت. برای نقطه مشاهده نسبت به مرکز پراکندگی نیز همین فرض به کار رفته است.

برای انواع دیگری از ذرات فرودی نیز فازها به طریق مشابه غیر همبسته می‌باشند. بنابراین هنگام استفاده از عبارت (۱-۲) بایستی به خاطر داشته باشیم که شدت مشاهده شده با متوسط گیری روی تعداد زیادی رویداد پراش منفرد به دست می‌آید.

فاز نسبی دو موج در نقطه P در زمان t توسط عامل وابسته به مکان در معادله (۱-۳) داده می‌شود. حال اجازه می‌دهیم که موج اصلی توسط ماده پراکنده شود. موج اصلی باعث می‌شود که هر نقطه P از ماده پراکنده، امواج کروی گسیل کند که دامنه و فاز آن نسبت به موج فرودی (اصلی) توسط چگالی پراکنش مختلط (r) توصیف می‌شود. وابستگی زمانی این امواج کروی توسط وابستگی زمانی (۱-۳) (نوسانات و اداسته) تعیین می‌شود. بنابراین امواج کروی مشاهده شده در B توسط معادله زیر داده می‌شود:

$$A_B = A_P(r, t) \varrho(r) \frac{e^{ik|R' - r|}}{|R' - r|}. \quad (2-3)$$

برای نقطه ثابت P , بردار موجی k در راستای $R' - r$ است. بنابراین می‌توان بازنویسی کرد

$$A_B = A_P(r, t) \varrho(r) \frac{e^{ik \cdot (R' - r)}}{|R' - r|}. \quad (3-3)$$

بنابراین در فواصل دور A_B به صورت زیر داده می‌شود

$$A_B = A_P(r, t) \varrho(r) \frac{1}{R'} e^{ik \cdot (R' - r)} \quad (4-3)$$

که در آن اکنون جهت k برای تمامی نقاط P در ماده هدف یکسان است.

فیزیک حالت جامد

از قرار دادن (۳-۱) در (۳-۴) به دست می آوریم

$$A_B = \frac{A_0}{R'} e^{i(k_0 \cdot R + k \cdot R')} e^{-i\omega_0 t} \varrho(r) e^{i(k_0 - k) \cdot r}. \quad (5-3)$$

دامنه پراکندگی کل با انتگرال گرفتن روی تمامی ناحیه پراکندگی به دست می آید:

$$A_B(t) \propto e^{-i\omega_0 t} \int \varrho(r) e^{i(k_0 - k) \cdot r}. \quad (6-3)$$

برای پراکندگی از یک شبکه صلب، (r) مستقل از زمان است و بستگی زمانی A_B فقط فرکانس ω را در بر می گیرد. به زبان مکانیک کوانتمویی، این متناظر با بقای انرژی می باشد. بنابراین پراکندگی الاستیک می باشد. این نوع از پراکندگی در تحلیل ساختارها اهمیت دارد. اگر به جای این کار اجازه دهیم که چگالی پراکندگی (r) نیز با زمان متغیر باشد، در آن صورت موج های پراکنده شده با $\omega \neq \omega$ نیز داریم. این نوع برخوردهای غیر الاستیک را در بخش ۴-۴ بررسی خواهیم نمود.

در آزمایش هایی که برای تعیین ساختار هستند، دامنه موج پراکنده شده اندازه گرفته نمی شود، بلکه شدت آن اندازه گیری می گردد:

$$I(K) \propto |A_B|^2 \propto \left| \int \varrho(r) e^{-iK \cdot r} dr \right|^2. \quad (7-3)$$

در این معادله بردار موج پراکندگی $K = k - k_0$ را معرفی کردہ ایم.

می بینیم که شدت محدود قدر مطلق تبدیل فوریه چگالی پراکندگی (r) نسبت به بردار پراکندگی K است. از اینجا به قاعده مهمی پی می بیم: هر چه قدر ساختارهایی که می بایست تفکیک شوند کوچکتر باشند، مقدار مورد نیاز K بزرگتر است و لذا مقادیر k فرودی بزرگتری نیز مورد نیاز خواهد بود. بنابراین برای مطالعات مربوط به ساختار اتمی جامدات می بایستی حدودا طول موج به کار رفته متناظر با ثابت های شبکه باشد. برای چنین موج هایی اندازه گیری دامنه بر حسب زمان و مکان امکان پذیر نیست – فقط شدت را می توان اندازه گرفت. این امر باعث پیچیدگی های قابل توجهی در تحلیل ساختارها می گردد. اگر در عمل امکان اندازه گیری دامنه به جای شدت وجود داشت، در آن صورت می توانستیم با استفاده از تبدیل فوریه معکوس توزیع فضایی چگالی پراکندگی را مستقیما از روی الگوی پراش به دست آوریم. اما چون در عمل فقط شدت ها را می توان اندازه گرفت، اطلاعات مربوط به فاز از دست می رود و نمی توان چگالی را مستقیما محاسبه کرد. بنابراین برای مشخص کردن یک ساختار معین می بایست محاسبات را به صورت معکوس انجام دهیم: ابتدا یک مدل معقول برای ساختار در نظر می گیریم و ساختار پراشی که از آن حاصل می شود را محاسبه می کنیم و سپس آن را با الگوی پراش مشاهده شده در تجربه مقایسه می کیم. پارامترهای ساختاری مدل را آن قدر تغییر می دهیم که توافق بهینه با آزمایش حاصل شود.

فصل ۳: پراش از ساختارهای تناوبی

تحلیل ساختارهای شناخته شده با استفاده از تابعی موسوم به تابع پترسون^۴ انجام می‌گیرد که تبدیل فوریه چگالی می‌باشد. برای روشن کردن مفهوم تابع پترسون معادله (۲-۷) را به صورت زیر می‌نویسیم

$$I(K) \propto \int \varrho(r) e^{-iK.r} dr \int \varrho(r') e^{iK.r'} dr'. \quad (8-3)$$

چون هر دو انتگرال روی کل فضا هستند، در انتگرال دوم می‌توان متغیری r' را با $r + r'$ جای گزین نمود. بنابراین به دست می‌آوریم

$$I(K) = \int e^{iK.r'} dr' \int \varrho(r) \varrho(r + r') dr \quad (9-3)$$

تابع خود-همبستگی^۵ چگالی پراکندگی

$$P(r') = \int \varrho(r) \varrho(r + r') dr \quad (10-3)$$

تابع پترسون می‌باشد. تیزی‌های این تابع هنگامی است که r' متناظر با برداری باشد که دو اتم از ساختار بلوری را به هم متصل می‌کند. شدت این تیزی‌ها موقعی بیشتر است که این بردار دو اتم با سطح مقطع پراکندگی زیاد را به هم متصل نماید. بنابراین فواصل اتمی به آسانی با مطالعه تابع پترسون مشخص می‌گردند.

پراکندگی از سیستم‌های بی‌نظم، مانند مایعات و جامد‌های بی‌شکل به بهترین وجه توسط تابع پترسون $P(r')$ توصیف می‌شود. چگالی پراکندگی $\varrho(r)$ را بر حسب سهم‌های ناشی از اتم‌های منفرد تجزیه می‌کنیم. برای سادگی فرض می‌کنیم که ماده از یک نوع اتم تشکیل شده است. چگالی پراکندگی متتمرکز در مکان r_i را با $\varrho_{at}(r - r_i)$ نشان می‌دهیم.

$$\varrho(r) = \sum_i \varrho_{at}(r - r_i). \quad (11-3)$$

تابع پترسون $P(r)$ را می‌توان به دو قسمت تجزیه کرد: قسمتی که همبستگی یک اتم با خودش را توصیف می‌کند، و قسمتی که همبستگی اتم با اتم‌های دیگر را توضیح می‌دهد:

$$\begin{aligned} P(r') &= \sum_{i,j} \int \varrho_{at}(r - r_i) \varrho_{at}(r - r_j + r') dr \\ &= \sum_i \int \varrho_{at}(r - r_i) \varrho_{at}(r - r_i + r') dr \\ &\quad + \sum_i \int \varrho_{at}(r - r_i) \times \sum_{j \neq i} \varrho_{at}(r - r_j + r') dr. \end{aligned} \quad (12-3)$$

جمله دوم (۱۲-۳) اطلاعات مربوط به ساختار را در خود دارد. اکنون فرض می‌کنیم که چگالی پراکندگی در مرکز اتم‌ها جای گزیده است. این فرض به ویژه برای پراکندگی نوترونی برقرار است (بخش ۷-۳ و I-۳ را نیز ملاحظه نمایید). در این صورت انتگرال اول در (۱۲-۳) فقط در $r = 0$ سهم دارد. بنابراین می‌توان انتگرال را با $\delta_{0,r}$ جای گزین کرد که در آن $\delta_{0,r}$ نماد دلتای کرونکر است و f «عامل اتمی» است که معیاری از بزرگی دامنه پراکندگی یک اتم است. به جای جمع روی تمامی اتم‌های (یکسان) N در جمله اول می‌توان تعداد N کل اتم‌ها را ضرب نمود. انتگرال دوم در (۱۲-۳) برای $r = 0$ صفر می‌شود، زیرا احتمال یافتن اتم دوم ز در محل هر اتم دیگر r صفر می‌شود. فرض می‌کنیم که سیستم بی‌نظم است، اما در یک مقیاس درشت دانه همگن می‌باشد. به دلیل بی‌نظمی چگالی پراکندگی میانگین حول هر اتم مستقل از جهت است. بنابراین مقدار میانگین جمع‌بندی

$$\bar{\varrho}(r) = \left\langle \sum_{j \neq i} \varrho_{at}(r - r_j) \right\rangle$$

فقط به فاصله r از اتمی که محیط اطراف آن را بررسی می‌کنیم بستگی دارد.
در آن صورت تابع پترسون عبارت است از

$$P(r') = N f^2 \delta_{0,r'} + N \int \varrho(r) \bar{\varrho}(r+r') dr. \quad (13-3)$$

معرفی تابع $g(r')$ که معیاری از همبستگی دودویی میان اتم‌ها است و از دامنه و چگالی پراکندگی آنها مستقل می‌باشد، مفید است. مقدار حدی $(r') g$ برای $r' \rightarrow \infty$ برابر یک است. برای فواصل زیاد و دور از هر اتم به خصوصی چگالی پراکندگی عبارت است از $\lim_{r' \rightarrow \infty} \bar{\varrho}(r+r') = Nf/V$ که در آن V حجم است. بنابراین تابع $g(r')$ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم^۱

$$N f^2 g(r') = \int \varrho(r) \bar{\varrho}(r+r') dr. \quad (14-3)$$

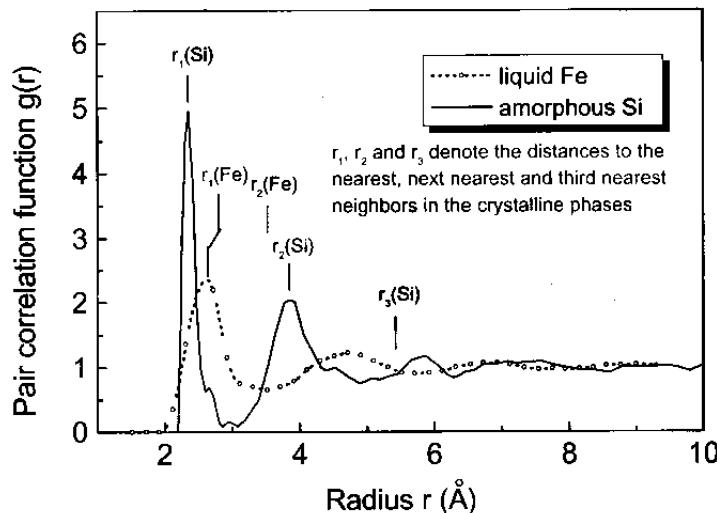
بعد از قرار دادن (۱۴-۳) و (۱۳-۳) در (۹-۳) شدت پراکندگی $I(K)$ به دست می‌آید

$$I(K) \propto S(K) = 1 + \frac{N}{V} \int g(r) e^{iK \cdot r} dr. \quad (15-3)$$

که $S(K)$ با نام عامل ساختار^۲ شناخته می‌شود. تابع همبستگی زوج $(r) g$ از محاسبه تبدیل فوریه $1 - S(K)$ به دست می‌آید. اما در اینجا یک مشکل فنی پیش می‌آید: سه‌می که از قسمت همگن چگالی پراکندگی در r های بزرگ ناشی می‌شود، باعث یک پراکندگی رو به جلو

^۱ در متن اصلی کتاب سمت چپ $\frac{N}{V} f^2 g(r')$ است که با رابطه (۱۵-۳) سازگار نیست. مترجم.

^۲ structure factor



شکل ۳-۲: تابع همبستگی زوج برای سیلیکون بی‌شکل و آهن مایع در دمای $T = 1833\text{ K}$ [3.4,3.5]. فواصل همسایگان اول، دوم و سوم برای سیلیکون بلوری با $r_1(\text{Si})$ ، $r_2(\text{Si})$ و $r_3(\text{Si})$ مشخص شده‌اند. فواصل متناظر برای آهن (ساختار fcc) نیز با $r_1(\text{Fe})$ و $r_2(\text{Fe})$ نشان داده شده‌اند.

در 0°K می‌شود. این قسمت را نمی‌توان از پرتو فروندی تفکیک کرد. بنابراین از داده‌های تجربی تابع $h(r) - 1 = g(r) - 1$ را استخراج می‌کنند که پراکندگی رو به جلو را شامل نشود. بنابراین تابع $h(r)$ تبدیل فوریه عامل ساختار بدون در نظر گرفتن سهم پراکندگی رو به جلو می‌باشد (مسئله ۷-۷ را ملاحظه نمایید). شکل ۳-۲ دو مثال از تابع همبستگی زوج $g(r)$ را نشان می‌دهد. خط چین و خط توپر به ترتیب تابع $h(r) - 1$ برای آهن مایع و سیلیکون بی‌شکل را نشان می‌دهند. قله اول متناظر است با فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها. تیزی قله نشان دهنده آن است که فاصله تا نزدیک‌ترین همسایه حتی برای سیستم‌هایی که بی‌نظمی ساختاری دارند نیز خوش تعریف است. فاصله میانگین همسایه‌های بعدی نیز به طور مشابه قابل تمیز هستند. در اینجا به یک تفاوت ماهیتی بین حالت بی‌شکل و حالت مایع ماده برمی‌خوریم. در حالت بی‌شکل فاصله تا همسایه دوم تقریباً همانند حالت بلوری است. این که حالت بی‌شکل چگالی‌تری [نسبت به حالت بلوری] دارد، از فاصله همسایه سوم آشکار می‌شود. در مایعات قله دوم تقریباً در دو برابر فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها قرار دارد، و بنابراین نسبت به، به عنوان مثال، جامدات تنگ پکیده؛ در فاصله دوسترنی واقع‌اند. این دورتر بودن دومین همسایه یکی از وجوده اصلی حالت مایع می‌باشد. تحقق حالت مایع فقط منوط به آن است که همسایگان دوم

در فاصله دورتری نسبت به حالت جامد قرار گیرند، که به آسانی با در نظر گرفتن مدلی که انها توسط کرهای سخت نشان داده می‌شوند قابل درک است.

۲-۳ ساختارهای تناوبی و شبکه وارون

برای ساختارهای تناوبی می‌توان $\varrho(r)$ را به بسط فوریه بسط داد. ابتدا یک مثال یک بعدی را در نظر می‌گیریم که $\varrho(x)$ با تناوب a تکرار می‌شود

$$\varrho(x) = \varrho(x + na), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (16-3)$$

در آن صورت سری فوریه متناظر با آن عبارت است از

$$\varrho(x) = \sum_n \varrho_n e^{i(n\frac{2\pi}{a})x}. \quad (17-3)$$

به آسانی دیده می‌شود که جایه‌جایی دلخواه با یک بردار شبکه $ma = m\hat{a}$ منجر به همان $\varrho(x)$ می‌شود، و بنابراین عبارت بالا در شرط لازم ناوردایی انتقالی صدق می‌کند. تعمیم به سه بعد آسان است و عبارت است از

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \varrho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (18-3)$$

برای این که ناوردایی انتقالی (r) ϱ نسبت به انتقال با تمامی بردارهای شبکه

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (19-3)$$

حفظ شود، می‌بایستی G در شرایط خاصی صدق کند که عبارت است از

$$G \cdot \mathbf{r}_n = 2\pi m \quad (20-3)$$

که در آن m برای تمامی مقادیر صحیح n_1, n_2 و n_3 می‌بایست عدد صحیح باشد. حال G را بر حسب بردارهای g_i به صورت

$$G = hg_1 + kg_2 + lg_3 \quad (21-3)$$

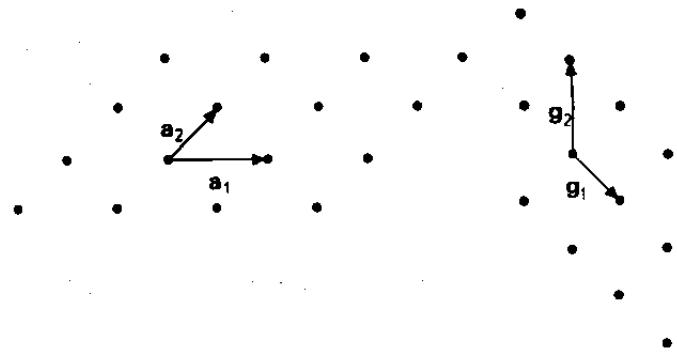
با h, k, l صحیح بسط می‌دهیم. اکنون شرط $(20-3)$ مثلاً با $n_2 = n_3 = 0$ ایجاب می‌کند

$$(hg_1 + kg_2 + lg_3) \cdot n_1 \mathbf{a}_1 = 2\pi m. \quad (22-3)$$

برای انتخاب دلخواهی از n_1 این شرط فقط هنگامی برآورده می‌شود که داشته باشیم

فصل ۳: پراش از ساختارهای تناوبی

۶۷



شکل ۳-۳: یک شبکه مسطح مورب و شبکه وارون متناظر با آن. بردارهای g_1 و g_2 به ترتیب به a_1 و a_2 عمودند.

$$g_1 \cdot a_1 = 2\pi, \quad g_2 \cdot a_1 = g_3 \cdot a_1 = 0. \quad (23-3)$$

بیان کلی این گزاره عبارت است از

$$g_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (24-3)$$

مجموعه پایه g_1, g_2, g_3 که بدین ترتیب تعریف کرده‌ایم شبکه‌ای موسوم به شبکه وارون را تشکیل می‌دهند. برای هر شبکه واقعی یک شبکه وارون وجود دارد که به صورت منحصر به فردی تعیین می‌شود. نقاط شبکه آن با اعداد h, k, l معین می‌شوند. قاعده ساختن این شبکه مستقیماً با معادله (۲۴-۳) داده می‌شود: بردار g_1 شبکه وارون در صفحه عمود بر a_2 و a_3 قرار دارد و طول آن $[a_1 \cos \angle(g_1, a_1)] 2\pi/[a_1]$ می‌باشد. شکل ۳-۳ یک شبکه مسطح مورب و شبکه وارون متناظر با آن را نشان می‌دهد. اما توجه داشته باشید، با آنکه شبکه وارون در فضای واقعی ترسیم شده است، بعد آن در حقیقت m^{-1} است.

یک عبارت سودمند برای بردارهای پایه شبکه وارون به صورت زیر است

$$g_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (25-3)$$

به آسانی می‌توان نشان داد که (۲۵-۳) در شرط (۲۴-۳) صدق می‌کند. از تناظریک به یک هر شبکه با شبکه وارونش نتیجه می‌گیریم که هر خاصیت تقارنی شبکه‌ای، خاصیت تقارنی شبکه وارونش نیز هست. بنابراین شبکه وارون نیز به همان گروه نقطه‌ای^۸ شبکه فضای حقیقی

تعلق دارد.

۳-۳ شرایط پراکندگی برای ساختارهای تناوبی

حال با قرار دادن بسط فوریه $(r) \varrho$ در معادله (۷-۳) برای شدت پراکندگی ادامه می‌دهیم. با نمادگذاری $K = k - k$ به دست می‌آوریم

$$I(K) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} \left| \sum_G \varrho_G \int e^{i(G-K) \cdot r} dr \right|^2. \quad (26-3)$$

اگر بلور مشتمل بر تعداد زیادی سلول واحد پکسان باشد، تنها سهم قابل توجه در انتگرال (۲۶-۳) هنگامی است که $K = G$ باشد. هنگامی که انتگرال را بر حسب مولفه‌هایش بیان کنیم، برای حجم می‌نهایت نمایشی از ازتابع دلتای دیراک متناظر را به دست می‌آوریم. در آن صورت مقدار آن برابر حجم پراکندگی V می‌باشد

$$\int e^{i(G-K) \cdot r} dr = \begin{cases} V & \text{for } G = K \\ \sim 0 & \text{otherwise} \end{cases}. \quad (27-3)$$

بنابراین پراکندگی از شبکه‌ها منجر به پرتوهای پراشیده‌ای می‌گردد که تفاوت بین بردارهای موجی k موج‌های فرویدی و پراکنده شده مساوی یک بردار G از شبکه وارون باشد. این شرط به نام ماکس فون لائو^۹ به «شرط لائو» معروف است. شدت اندازه‌گیری شده عبارت است از

$$I(K = G) \propto \frac{|A_0|^2}{R'^2} |\varrho_G|^2. \quad (28-3)$$

تناسب آشکار با V^2 نیاز به توضیح بیشتر دارد. تحلیل دقیق انتگرال نشان می‌دهد که در حقیقت پهنه‌ای توزیع شدت در اطراف بیشینه پرتو پراشیده به صورت متناسب با V^{-1} کاهش می‌باید. بنابراین همان طوری که انتظار می‌رفت، شدت کل متناسب با حجم ناحیه پراکندگی خواهد بود.

بردار G بدون ابهام بر حسب مختصه‌های h, k, l آن نسبت به بردارهای پایه g_i شبکه وارون تعریف می‌شود. بنابراین اندیس‌های h, k, l برای برچسب زدن پرتوهای پراش نیز استفاده می‌شوند. مقادیر منفی l با $\bar{h}, \bar{k}, \bar{l}$ نمایش داده می‌شوند

$$I_{hkl} \propto |\varrho_{hkl}|^2. \quad (29-3)$$

اگر نابش در ماده هدف جذب نشود، $(r) \varrho$ تابعی حقیقی است و بنا به (۱۸-۳) داریم

$$\varrho_{hkl} = \varrho_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}^*. \quad (30-3)$$

این بدان معناست که شدت‌ها از

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (31-3)$$

تبعیت می‌کنند که به قاعده فریدل^{۱۰} موسوم است. قاعده بالا دارای پیامد جالبی می‌باشد. الگوی پراش پرتو ایکس همیشه دارای یک مرکز تقارن است، حتی اگر در خود ساختار مرکز تقارنی نباشد. در ساختارهایی که دارای یک محور قطبی باشند نمی‌توان از روی الگوی پراش پرتو ایکس این محور را مشخص کرد. استثنای قاعده فوق زمانی است که ناحیه‌ای با جذب بالا داشته باشیم؛ یعنی هنگامی که شرط حقیقی بودن چگالی پراکندگی برقرار نباشد.
حال اجازه بدھید فهم بهتری از شرط لائو

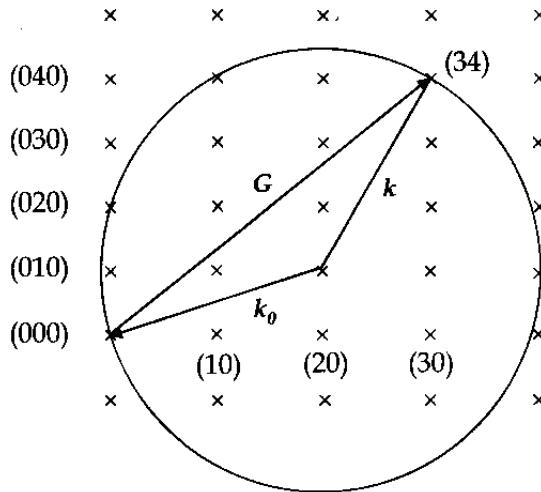
$$K = G, \quad (32-3)$$

حاصل کنیم. این شرط در همه انواع پراش از ساختارهای تناوبی، مستقل از این که نوع تابش به کار رفته چه باشد، دارای اهمیت بنیادی است. به طور تصویری می‌توان این شرط را با ساختار اوالد^{۱۱} (شکل ۳-۴) نمایش داد. نقطه دلخواهی از شبکه وارون را به عنوان مبدأ انتخاب کرده و بردار k را چنان رسم می‌کنیم که ابتدای آن در مبدأ واقع شود. چون پراکندگی الاستیک می‌باشد، داریم $\lambda = k = 2\pi/\lambda$. که در آن λ طول موج پرتو تابیده است. تمام نقاطی که روی کره‌ای به شعاع $k = k_0$ که مرکز آن در مبدأ بردار k است واقع هستند انتهای بردار $K = k - k_0$ را توصیف می‌کنند. شرط $K = G$ هنگامی برقرار می‌گردد که سطح کره بریکی از نقاط شبکه وارون منطبق می‌گردد. متناظر با این نقاط پرتوهای پراکنده مختلف به وجود می‌آیند و با اندیس‌های (hkl) برچسب می‌خورند که متناظر با نقاط مربوطه در شبکه وارون می‌باشند.

۴-۳ تعبیر برآگ از شرط لائو

هر سه نقطه شبکه که روی یک خط راست نباشند (شکل ۳-۵) یک صفحه شبکه تعریف می‌کنند. چنین صفحات شبکه‌ای را می‌توان به طریقی برچسب زد که امکان تعبیر ساده‌ای برای پراش از یک شبکه را فراهم بیاورد. فرض کنید که صفحات شبکه محورهای مختصات را

Friedel's rule^{۱۰}
Ewald construction^{۱۱}

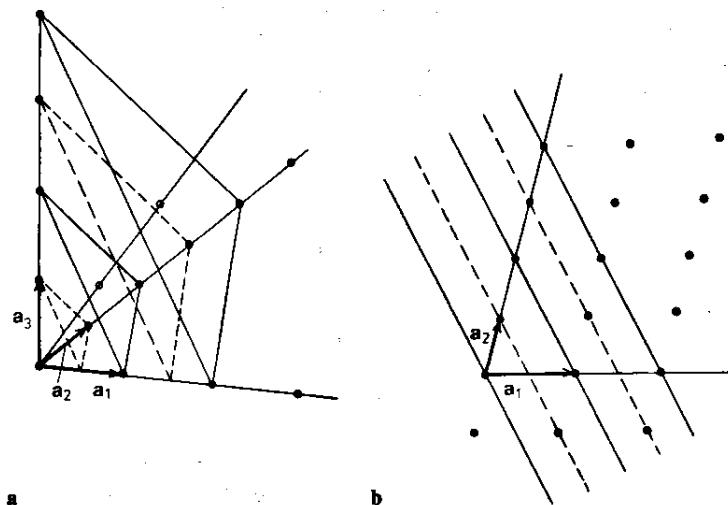


شکل ۳-۴: ساختار اولالد شبکه وارون که شرط لائق $G = k - k_0$ را به تصویر می‌کشد. پرتوهای پراشیده هنگامی به وجود می‌آیند که نقطه‌ای از شبکه وارون روی کره واقع شود. معمولاً این شرط برای جهت و اندازه دلخواه از k -تامیم نمی‌شود. برای مشاهده پراش یا می‌بایستی از پیوستاری از طول موج‌ها را به کار برد و یا اینکه سمت گیری بلور را تغییر داد.

در مقادیر m, n, o قطع می‌کنند که این اعداد ضرب صحیح متناظر با بردارهای پایه می‌باشند. سپس مقادیر وارون $1/m, 1/n, 1/o$ را برداشت و در عدد صحیح p ای ضرب می‌کنیم که یک سه‌تایی (h, k, l) که دو به دو نسبت به هم اول هستند به دست آید. اعداد l, h, k به اندیس‌های میلر^{۱۲} صفحات (hkl) شبکه معروف‌اند. به موازات صفحاتی که محورهای مختصات را در نقاط شبکه قطع می‌کنند (خط‌های پر شکل ۳-۵) می‌توان صفحات شبکه معادل دیگری نیز رسم نمود. تعداد این صفحات چنان است که هر یک از نقاط شبکه که روی محورها قرار گرفته‌اند، تنها می‌توانند بر روی یکی از این صفحات واقع شوند. این پیامدی از الزام به تقارن ناوردابی انتقالی است (شکل ۳-۵ b). اگر گون تعداد صفحات شبکه معادل دقیقاً p برابر صفحات اصلی (خطوط پر) است. معکوس مقادیر صحیح تقاطع با محورها (خطوط توپر و خط چین شکل ۳-۵) مستقیماً اندیس سه‌تایی دو به دو متناظر (hkl) صفحات را به دست می‌دهند.

حال به اثبات یک رابطه مهم می‌پردازیم: بردار G شبکه وارن با مولفهای (hkl) به صفحه شبکه‌ای که همان اندیس (hkl) را داشته باشد عمود است. طول بردار G_{hkl} برابر 2π ضرب در

Miller indices^{۱۲}



شکل ۳-۵: a و b: مجموعه صفحات شبکه. صفحاتی که در این حا نشان داده شده‌اند دارای $m = 1, n = 2, o = 2$ می‌باشند. اندیس‌های میلر متناظر از سه‌تایی $(1/m, 1/n, 1/o)$ با ضرب کردن در ۲ به دست می‌آید که حاصل می‌شود $(211) = (hkl)$. بین صفحاتی با اندیس m, n, o ، صفحات دیگری (خط چین) وجود دارند. چگالی اتم‌ها در این صفحات همان طوری که در شکل ۳-۵ b دیده می‌شود، با صفحات اصلی یکسان است و بنابراین کاملاً معادل صفحات اصلی هستند. فاصله عمودی بین صفحات معادل دقیقاً یک فاکتور p کمتر از صفحات اصلی (خطوط پر) است که این صفحات اصلی از مکان اتم‌های واقع بر محورهای مختصات.

معکوس فاصله بین صفحات (hkl) متواالی است.

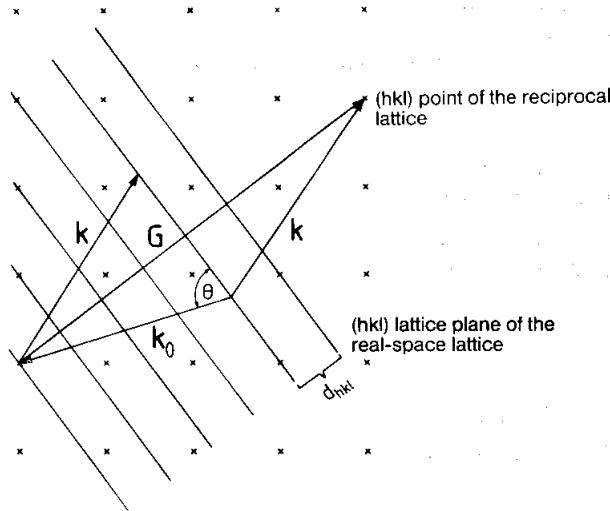
ابتدا با اثبات قسمت اول این گزاره شروع می‌کیم. بردارهای

$$\frac{a_1}{h'} - \frac{a_2}{k'}, \quad \frac{a_3}{l'} - \frac{a_1}{k'}$$

صفحه شبکه را جاروب می‌کنند. حاصل ضرب برداری آنها

$$\left(\frac{a_1}{h'} - \frac{a_2}{k'} \right) \times \left(\frac{a_3}{l'} - \frac{a_1}{k'} \right) = -\frac{1}{h'k'} (a_1 \times a_2) - \frac{1}{k'l'} (a_2 \times a_3) - \frac{1}{h'l'} (a_3 \times a_1) \quad (33-3)$$

به صفحه (hkl) عمود است. اگر این بردار را در $[a_1 \cdot (a_2 \times a_3)] / 2\pi h'k'l'$ ضرب کنیم به دست می‌آید



شکل ۶-۳: تعبیر برآگ از شرط پراکندگی. از آنجایی که بردار G_{hkl} به صفحات (hkl) فضای حقیقی عمود است، پراکندگی به صورت انعکاس آینه‌ای از این صفحات به نظر می‌رسد. توجه کنید که در اینجا فضای حقیقی و وارون روی هم دیگر نشان داده شده‌اند.

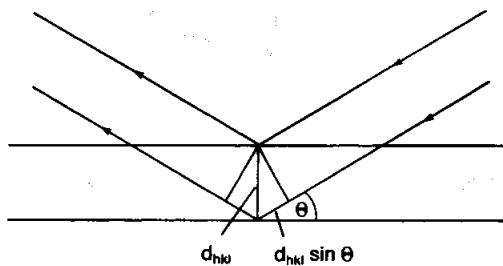
$$2\pi \left(h' \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + k' \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} + l' \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \right). \quad (34-3)$$

اما این جدائی از یک ضریب p برابر G_{hkl} است (معادله (۲۱-۳) و (۲۵-۳) را ببینید). بنابراین نشان داده‌ایم که G_{hkl} به صفحات (hkl) عمود است. حال نشان می‌دهیم که فاصله صفحات برابر $2\pi/G_{hkl}$ است. فاصله عمودی صفحات شبکه از مبدأ پایه $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ عبارت است از

$$d'_{hkl} = \frac{a_1}{h'} \cos \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{G}_{hkl}) \quad (35-3)$$

$$= \frac{a_1}{h'} \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{G}_{hkl}}{a_1 G_{hkl}} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \frac{h}{h'} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} p. \quad (36-3)$$

بنابراین فاصله تا نزدیک‌ترین صفحه عبارت است از $d_{hkl} = d'_{hkl}/p = 2\pi/G_{hkl}$. با کمک صفحات شبکه می‌توان تعبیر شهودی روشی از شرط پراکندگی به دست آورد. قدر مطلق رابطه $G = K$ را می‌گیریم: (شکل ۶-۳)



شکل ۷-۳: استخراج رابطه برآگ. اختلاف مسیر دو موج منعکس شده $d_{hkl} \sin \Theta$ ۲ می باشد.

$$G_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = 2k_o \sin \Theta \quad (37-3)$$

که از آن معادله برآگ

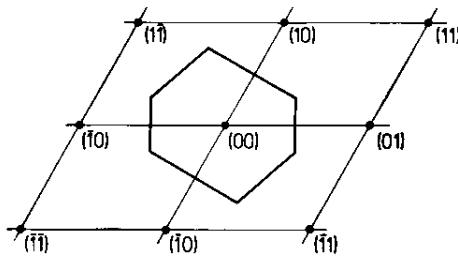
$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \quad (38-3)$$

به دست می آید. این معادله ایجاد می کند که موج ها چنان رفتار می کنند که گویی از صفحات بلوری (hkl) منعکس شده اند (شکل ۳-۶). از این تعبیر است که عبارت «انعکاس برآگ» منبعث می شود. با این تعبیر معنای شرط پراکندگی از این قرار خواهد بود که اختلاف مسیر بین موج هایی که از صفحات متواالی منعکس می گردند مضرب صحیحی از طول موج پرتو تابیده شده باشد؛ به طوری که منجر به تداخل سازنده شود (شکل ۷-۳).

۵-۳ نواحی بریلوئین

شرط روی دادن انعکاس برآگ به صورت $k - k_0 = G_{hkl}$ بود. نقاط انتهایی زوج های k و k_0 که در این شرط صدق می کنند روی عمود منصف G_{hkl} (شکل ۴-۳) واقع هستند. کوچک ترین چند وجهی حول مبدأ که توسط عمود منصف های بردارهای شبکه وارون احاطه شده باشد را ناحیه بریلوئین (یا ناحیه اول بریلوئین) می نامند. نحوه ترسیم ناحیه بریلوئین را می توان با یک شبکه مسطح مورب به خوبی توضیح داد (شکل ۸-۳).

نواحی بریلوئین برای چند شبکه ساده سه بعدی در شکل ۹-۳ نشان داده شده اند. نمادهایی که نواحی بریلوئین را برچسب می زنند ریشه در نظریه گروه دارند و تقارن مربوطه را نشان می دهند. ناحیه بریلوئین نیز همانند شبکه وارون، دارای گروه تقارنی شبکه مستقیم می باشد.



شکل ۸-۳: ترسیم ناحیه اول بریلوئین برای شبکه مسطح مورب. نواحی بعدی نیز از روی عمود منصف بردارهای بزرگ‌تر شبکه وارون قابل ترسیم است.

نقاط واقع در مرز ناحیه، نقاط ویژه‌ای هستند؛ از آن جهت که هر موجی که بردار موجی آن از مبداء ناحیه به این نقاط ختم شود، یک موج بازتابیده برآگ ایجاد می‌کند. برای بلورهای کوچک شدت این موج کم است. اما برای تک بلورهای بزرگ، شدت موج‌های اصلی و موج بازتابیده برآگ مساوی نیز می‌تواند باشد. در این حالت این موج‌ها تداخل کرده و یک موج ایستا به وجود می‌آورند. محل گره و شکم‌های موج ایستای حاصل، با تغییر زاویه موج تابیده اولیه قابل تغییر است. از این اثر می‌توان به عنوان مثال در تعیین مکان اتم‌های ناخالصی در شبکه از طریق مشاهده فلئورسانس پرتوایکس آنها استفاده کرد. تولید دو موج با شدت یکسان و رابطه فازی ثابت در ساختن تداخل سنج پرتوایکس نیز کاربرد دارد که با استفاده از آن تک تک نقص‌های شبکه را می‌توان تصویر برداری نمود (پانل II).

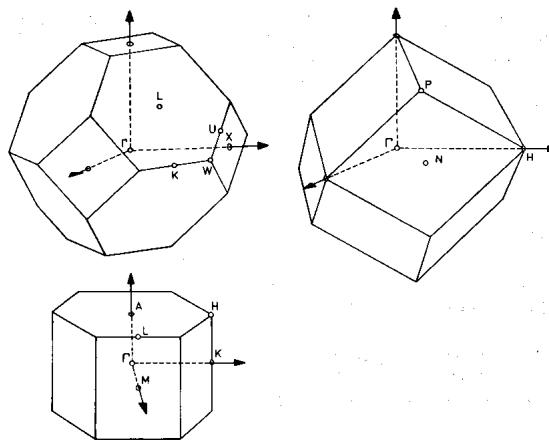
به وجود آمدن موج‌های بازتابیده برآگ برای الکترون‌ها در یک جامد تناوبی و اهمیت آن در نوارهای الکترونی جامدات در فصل ۷ با جزئیات بیشتری بررسی خواهد شد.

تا اینجا بررسی شد. س. ۱. جعفری

۶-۳ عامل ساختار

شرط پراکندگی (۲۷-۳) فقط جاهایی که موج پراشیده را می‌توان یافت نشان می‌دهد. برای محاسبه شدت آنها از (۲۶-۳) ابتدا لازم است ضرایب فوريه ϱ_{hkl} چگالی پراکندگی را محاسبه کیم

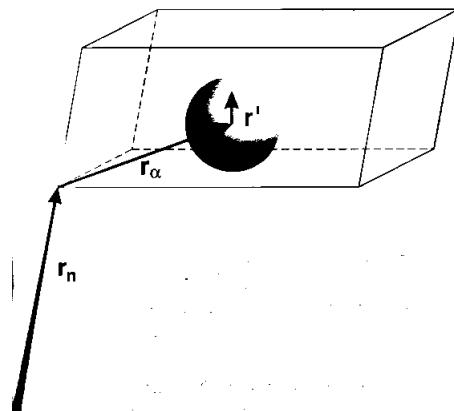
$$\varrho_{hkl} = \frac{1}{V_c} \int_{\text{cell}} \varrho(r) e^{-iG \cdot r} dr. \quad (39-3)$$



شکل ۳-۹: نواحی بریلوئین شبکه‌های مکعبی مرکز وجوه پُر، مکعبی مرکز پُر و شش گوشی. نقاط دارای تقارن بالا با Γ , L , X و غیره نشان داده شده‌اند. سطوحی که نواحی بریلوئین را احاطه کرده‌اند، بخش‌هایی از صفحات عمود منصف کوچک ترین بردارهای شبکه وارون هستند. چند وجهی‌هایی که با این قواعد ترسیم می‌شوند را می‌توان حول هر نقطه شبکه وارون ترسیم کرد. این چند وجهی‌ها تمام فضای را پرمی‌کنند. سلولی که با روش مشابه در شبکه مستقیم تولید می‌شود را سلول ویکر-سایتر می‌نامند. این سلول بیان گر حجمی است که می‌توان به هر نقطه از شبکه واقعی بلور نسبت داد.

در این عبارت انتگرال روی تمام سلول واحد گرفته می‌شود. با جاگذاری بسط فوریه (۱۸-۳) برای (r) می‌توان خود را در مورد درستی این معادله قانع نمود. پراکندگی پرتوهای ایکس ناشی از الکترون‌های اتم‌ها است. به استثنای عناصر سبک، اکثربیت الکترون‌های جامد (الکترون‌های مغزی) در ناحیه کوچکی حول هسته اتم متتمرکز شده‌اند. پراکندگی از الکترون‌های طرفیت که ناحیه بین اتم‌ها را پر کرده‌اند به طور نسبی قابل چشم پوشی است. بنابراین انتگرال روی چگالی پراکندگی (r) را می‌توان به انتگرال‌هایی روی اتم‌های منفرد تقسیم کرد: سپس باید آنها را با فازهای مناسب به یکدیگر افزود. برای انجام این کار راحت‌تر است که مکان r را به قسمت r_n که محل مرکز n امین سلول واحد را مشخص می‌کند، r_α که محل هر اتم در سلول واحد را می‌دهد و بردار مکان دیگر r' که از مرکز هر اتم منشعب می‌شود تقسیم کنیم: $r = r_n + r_\alpha + r'$ (شکل ۳-۱۰). با این نماد گذاری تبدیل فوریه چگالی پراکندگی به صورت زیر قابل بیان است

$$\varrho_{hkl} = \frac{1}{V_c} \sum_{\alpha} e^{-iG \cdot r_{\alpha}} \int \varrho_{\alpha}(r') e^{-iG \cdot r'} dr'. \quad (40-3)$$



شکل ۱۰-۳: تعاریف بردارهای r_n , r_α و r' . بردار r_n مرکز سلول واحد را نشان می‌دهد که با سه‌تایی n_1, n_2, n_3 نمایش داده می‌شود؛ بردار r_α به مرکز اتم معینی در سلول واحد اشاره می‌کند و r' از مرکز اتم به نقطه‌ای درون اتم مربوط است.

حال انتگرال روی حجم یک اتم منفرد می‌باشد. واضح است که مفهوم آن تداخل امواج کروی ساطع شده از نقاط مختلف درون اتم می‌باشد. این را به اسم عامل پراکندگی انتی می‌شناسند. از آنجایی که چگالی پراکندگی اساساً حول هر اتم دارای تقارن کروی است، محاسبه انتگرال را می‌توان با وارد کردن مختصات قطبی کروی جلوتر برد

$$f_\alpha = \int \varrho_\alpha(r') e^{-iG \cdot r'} dr' = - \int \varrho_\alpha(r') e^{-iGr' \cos \theta} r'^\alpha dr' d(\cos \theta) d\varphi. \quad (41-3)$$

در اینجا θ زاویه قطبی بین G و r' است. بعد از انتگرال گیری روی θ و φ به دست می‌آوریم

$$f_\alpha = 4\pi \int \varrho_\alpha(r') r'^\alpha \frac{\sin Gr'}{Gr'} dr'. \quad (42-3)$$

اگر زاویه پراکندگی بین k و Θ را با 2Θ نشان دهیم (پراکندگی فوروارد: $\Theta = 0$) با توجه به رابطه

$$G = 2k \sin \Theta, \quad (43-3)$$

خواهیم داشت

$$f_\alpha = 4\pi \int \varrho_\alpha(r') r'^\alpha \frac{\sin [4\pi r'(\sin \Theta/\lambda)]}{4\pi r'(\sin \Theta/\lambda)} dr'. \quad (44-3)$$

فصل ۳: پراش از ساختارهای تناوبی

۷۷

بنابراین عامل پراکندگی اتمیتابع $f(\sin \Theta / \lambda)$ است که بیشینه‌اش در پراکندگی فوروارد است. برای $\theta = 0$ داریم $\int_0^\pi \rho(r') r'^2 dr' = 4\pi \int_0^\infty \rho(r') r'^2 dr'$ ، یعنی برابر است با انتگرال چگالی پراکندگی روی حجم اتمی. برای پراکندگی پرتوایکس این برابر عدد اتمی Z که تعداد کل الکترون‌ها به ازای هر اتم را نشان می‌دهد است.

بستن جمع روی α در $(3-40)$ عامل ساختار S_{hkl} را می‌دهد. این کمیت مبین تداخل بین امواج پراکنده شده از اتم‌های مختلف درون یک سلول واحد است،

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-iG_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}}. \quad (45-3)$$

برای سلول‌های ساده، یعنی آنهایی که فقط یک اتم در هر سلول واحد دارند، $f = S$. موارد خاص دیگری نیز در شبکه‌های دارای مرکز پیش می‌آید. برای نشان دادن این موضوع بردار \mathbf{r}_{α} درون سلول واحد را بر حسب بردارهای پایه شبکه می‌نویسیم

$$\mathbf{r}_{\alpha} = u_{\alpha} \mathbf{a}_1 + v_{\alpha} \mathbf{a}_2 + w_{\alpha} \mathbf{a}_3, \quad (46-3)$$

که برای آن که درون سلول واحد باشد می‌بایستی داشته باشیم $u, v, w < 1$. با استفاده از تعریف بردارهای شبکه وارون $(3-24)$ می‌توان عامل ساختار را به صورت زیر نوشت

$$S_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{-2\pi i(hu_{\alpha} + kv_{\alpha} + lw_{\alpha})}. \quad (47-3)$$

به عنوان مثال شبکه مکعبی مرکز پر را در نظر می‌گیریم. دو اتم سلول واحد که مکان‌های

$$\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0), \quad \mathbf{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$$

را اشغال می‌کنند، هر دو دارای عامل پراکندگی اتمی f یکسانی می‌باشند. برای S به دست می‌آوریم

$$S_{hkl} = f(1 + e^{-i\pi(h+k+l)}) = \begin{cases} 0 & h+k+l \text{ odd} \\ 2f & h+k+l \text{ even} \end{cases}. \quad (48-3)$$

بنابراین، این شبکه صفر شدن‌های سیستماتیک از خود نشان می‌دهد. به عنوان مثال بازتاب (100) ای وجود ندارد. صفحات (100) وجههای سلول واحد را تشکیل می‌دهند و دلیل تداخل ویران‌گر وجود صفحات بلوری میانی اضافی است که اتم‌های مرکز مکعب را شامل می‌شوند (شکل $2-10$). یک شرط لازم برای صفر شدن بازتاب برآگ آن است که اتم مرکزی با اتم‌های گوشه یکسان باشد، به بیان دیگر می‌بایستی شبکه به طور کامل مکعبی مرکزی باشد. به طور مثال ساختار CsCl این صفر شدن‌ها را به وجود نمی‌آورد، مگر برای حالت CsI که تعداد الکترون‌های Cs^+ و I^- یکسان است.

به راحتی می‌توان نشان داد که شبکه‌های دیگر مرکزی^{۱۳} نیز صفر شدن‌های سیستماتیک از این گونه دارند.

هنگامی که صفر شدن ناشی از شبکه مرکزی قابل مشاهده نباشد، شدت پرتوهای پراش به دلیل وجود اتم‌های اضافی در سلول واحد مدوله شده است. از این امر می‌توان برای تعیین مکان و نوع اتم‌های درون سلول واحد استفاده کرد. مطالب را با تأکید بر یک نکته مهم خلاصه می‌کنیم: شکل و ابعاد سلول واحد از محل بازتاب‌های برآگ قابل تعیین است؛ اما محتویات سلول واحد را می‌بایست از شدت انعکاس‌ها تعیین نمود.

۷-۳ روش‌های تحلیل ساختار

أنواع پرتوهای کاوش

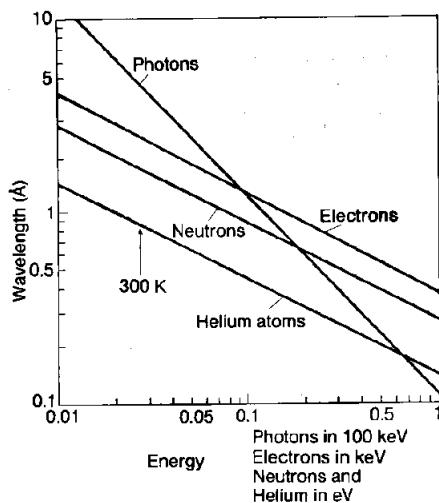
برای کاوش بیشتر می‌توان از الکترون، نوترون، اتم‌ها و فوتون‌های پرتو ایکس استفاده نمود. در هر مورد طول موج می‌بایستی در محدوده‌ای باشد که امکان بازتاب برآگ را فراهم آورد. این شرط است که گستره پرتوهای مربوطه را تعیین می‌کند (شکل ۱۱-۳). این‌ها عبارت‌اند از

برای الکترون‌ها	$1\text{eV}-10\text{eV}$
برای نوترون‌ها و اتم‌های سبک	$100\text{meV}-1\text{eV}$
برای فوتون‌ها	$1\text{keV}-100\text{keV}$

استفاده اصلی این کاوه‌های متفاوت در تحلیل ساختارها توسط سطح مقطع پراکندگی الاستیک و غیر الاستیک، و همچنین با دسترس پذیری و شدت منبع‌ها تعیین می‌گردد.

برای الکترون‌هایی بین 10eV و 1keV سطح مقطع برخورد چنان بالاست که فقط عمق 50\AA – 10 از ماده توسط پرتو قابل نفوذ می‌باشد. بنابراین الکترون‌ها معمولاً برای گردآوری اطلاعات راجع به ساختار سطح به کار می‌روند. آزمایش‌های پراش با اتم‌ها یک روش دیگر برای بررسی سطوح در اختیار می‌گذارد (پانل I).

با فوتون‌ها بسته به ماهیت ماده هدف و نوع پرتو امکان مطالعه ساختار کهای هدف تا عمق mm وجود دارد. معمولاً از خطوط پرتوهای ایکس مشخصه‌ای که از جامدات تحت بمباران گسیل می‌شود به عنوان منبع استفاده می‌شود (تبوب پرتو ایکس). چنین منابعی طیف پوسهای از تابش ترمزی^{۱۴} نیز ایجاد می‌کنند. خطوط طیفی مشخصه ناشی از یونیزاسیون اتم‌هاست که به دنبال آن گسیل نور توسط الکترون‌هایی است که از ترازهای انرژی بالاتر به حالت‌های خالی می‌افتد را خواهیم داشت. یک منبع ممتاز دیگر برای پرتوهای ایکس که دارای شدت بالا و به شدت هم راستا با قطبش 100% عبارت است از سینکروtron الکترون (به عنوان



شکل ۱۱-۳: طول موج دویری فوتون‌ها، الکترون‌ها، نوترون‌ها و اتم‌های هلیوم بر حسب انرژی ذرات. پیکان نشان دهنده انرژی پرتو گرمایی در دمای اتاق است (مقیاس انرژی eV می‌باشد).

مثال 'در هامبورگ،' BESSY در گرونوب، NSLS در بروک هاون یا ALS در برکلی؛ پانل XI را ببینید). به خاطر دسترسی پذیری آسان پرتوهای ایکس، عمدۀ تحقیقات مربوطه تا به امروز با پرتوهای ایکس انجام گرفته‌اند. اما سوال‌هایی هستند که با مطالعات پرتو ایکس قابل جواب دادن نمی‌باشد. دیدیم که عامل‌های ساختار اتمی با بار Z هسته مناسب است. بنابراین شدت پراکندگی به صورت متناسب با Z^2 تغییر می‌کند. بنابراین هنگامی که به طور مثال هیدروژن در ترکیب با عناظر سنگین وجود دارد، آشکار کردن آن با پرتو ایکس خیلی مشکل است. در این حالت بهتر است از پرتوهای نوترون استفاده کنیم. سطح مقطع نوترون برای تمام عناظر از یک مرتبه بزرگی است. از طرف دیگر، سطح مقطع نوترون برای عناظری با عدد اتمی نزدیک هم که تشخیص آنها با پراش پرتو ایکس مشکل می‌باشد، کاملاً متفاوت می‌باشد. بنابراین به عنوان مثال تشخیص آهن، کبالت و نیکل در پراکندگی نوترونی امکان پذیر است (پانل I). اما یک مشکل نوترون‌ها این است که منابع باشد بالای نوترون را فقط از راکتورهای هسته‌ای می‌توان به دست آورد؛ یا در دوران اخیر با منابع تلاشی [هسته‌ای]^{۱۴}. به علاوه سطح مقطع‌ها کوچک‌تر بوده و آشکار سازی پرتو آسان نیست. بنابراین تلاش تجربی لازم بسیار بیشتر از پراکندگی پرتوی ایکس یا الکترون است. پرتوهای نوترونی بالاخص در مواردی که با خواص ویژه آنها مرتبط است مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ مثلاً برای

^{۱۴} spallation

بررسی ساختار مواد حیاتی یا پلیمرها.

فرآیند تعیین ساختار

در حالت کلی تاباندن یک موج نخت تک فام روی یک بلور منجر به پرتوهای پراشیده نمی‌گردد. این را می‌توان از نمودار اوالد (شکل ۳-۴) دید. فقط برای برخی مقادیر طول موج (یعنی اندازه k ، یا برخی مقادیر خاص زاویه تابش است که نقطه‌ای از شبکه وارون روی کره اوالد واقع خواهد شد. روش‌های مختلف تعیین ساختار تفاوت‌شان در نحوه احراز این شرط است. به عنوان مثال می‌توان بلور را حول محوری (ترجیحاً یکی از محورهای اصلی عمود بر پرتو فرودی) چرخانید. با توجه به این که شبکه وارون به طریق ثابتی به شبکه مستقیم مرتبط است، چرخانیدن بلور متناظر با چرخش شبکه وارون حول کره اوالد (که محل آن توسط پرتو فرودی تعیین می‌شود ولذا ثابت است). نقاط شبکه وارون یکی پس از دیگری از سطح کرده اوالد عبور می‌کنند. بنابراین برای زوایای چرخش خاصی پرتوهای پراشیده در راستاهای خاصی نمایان می‌شوند که می‌توان تصویر آنها را با تعیین کردن یک فیلم عکاسی حول بلور ثبت کرد. برای تعیین بدون ابهام اندیس‌های مربوط به پرتوها، بلور را در راستای محور چرخش انتقال نیز می‌دهند (روش ویزنبرگ^{۱۵}). این دو فرآیند به کمک هم برای تعیین ساختار بلورهای ناشناخته به کار می‌روند.

با استفاده از روش پودر که توسط دبای و شر^{۱۶} توسعه داده شد می‌توان ثوابت شبکه را با دقت پنج رقم اعشار اندازه گرفت. در این روش پرتو را به پودری از تک بلورهای ریز می‌تابانیم که سمت گیری کاتورهای این ریزبلورها تضمین می‌کند تمامی بازتاب‌های ممکن تولید شده‌اند. بر حسب نمودار اوالد در فضای وارون (شکل ۳-۴) می‌توان بازتاب‌های مجاز را با فرض این که شبکه وارون حول مبداء، سرتاسر کرده اوالد را چرخیده است تعیین نمود. از آنجایی که تک بلورهایی با هر سمت گیری دل خواه وجود دارند، به ازای هر نقطه‌ای از شبکه وارون که در حین دوران از کره اوالد می‌گذرد یک بازتاب تولید می‌شود. به عبارت دیگر تمام بازتاب‌هایی که در شعاع $\frac{2\pi}{k}$ از مبداء شبکه وارون قرار دارند را می‌توان مشاهده نمود. از روش پودر می‌توان برای مشاهده تعییرات ثابت شبکه در اثر تعییر دما یا تغییر ترکیب یک آلیاز استفاده کرد.

ساده‌ترین راه به وجود آوردن پراش آن استفاده از پرتو تابیده‌ای که طیف پیوسته‌ای از طول موج‌ها را در بر می‌گیرد که به عنوان مثال در تابش تقارن ترمی پرتو ایکس موجود است. در این حالت می‌توان تمام بازتاب‌هایی که نقاط شبکه متناظر با آنها بین کره‌های اوالد متناظر با کمینه و بیشینه k تابش فرودی است را مشاهده نمود.

روشی موسوم به روش لائو دارای این مزیت است که برای سمت گیری مناسبی از بلور می‌توان از روی تقارن الگوی پراش به طور مستقیم تقارن بلور را تعیین کرد. به عنوان مثال اگر

فصل ۳: پراش از ساختارهای تناوبی

پرتو فروندی در راستای محور تقارن n گانه باشد، در آن صورت پرتو پراشیده نیز تقارن n گانه از خود نشان خواهد داد. معمولاً از روش لائو برای تعیین سمت گیری بلورهای شناخته شدهای که به منظور بررسی های دیگر قرار است به عنوان هدف به کار روند استفاده می شود. اما از آن نمی توان برای تعیین ساختار استفاده کرد.

مسائل

۱-۳ (a) نشان دهید که وارون وارون یک شبکه خودش است:

راهنمایی: فرض کنید $G = m_1 g_1 + m_2 g_2 + m_3 g_3$ نشان دهنده بردارهای شبکه وارون باشند که g_i بردارهای پایه متناظر می باشند. لذا با توجه به تعریف، بردارهای شبکه وارون این شبکه وارون عبارت خواهند بود از $G^* = n_1 g_1^* + n_2 g_2^* + n_3 g_3^*$ می باشد. این شرط برای در شرط $G^* \cdot G = 2\pi k$ صدق کند که k یک عدد صحیح می باشد. این شرط برای $g_1^* = 2\pi \frac{g_2 \times g_3}{g_1 \cdot (g_2 \times g_3)}$ و جای گشت های چرخه ای اندیس ها برقرار است.

(b) فرض کنید تابع $f(r)$ دارای تناوب شبکه باشد. نشان دهید که بردارهای k که در سری فوريه $f(r) = \sum_k \hat{f}_k \exp(ik \cdot r)$ وجود دارند بردارهای G شبکه وارون می باشند.

۲-۳ (a) عامل ساختار $S_{hkl} = \sum_\alpha f_\alpha \exp(-iG_{hkl} \cdot r_\alpha)$ را برای ساختار مکعبی مرکز وجوده پُر محاسبه کنید. برای چه اندیس های hkl ای پرتو های پراشیده صفر می شوند؟

(b) می توان ساختار fcc را به صورت برهم نهی چهار ساختار مکعبی ساده (sc) که همه آنها ثابت شبکه شان با شبکه fcc یکسان است در نظر گرفت. نتیجه قسمت (a) را برای پرتو پراشیده (111) (صفر شدن در مقایسه با sc) و برای پرتو (111) (تقویت در مقایسه با sc) تعییر نمایید. برای انجام این کار بازتاب برآگ از صفحات شبکه ای متناظر در ساختارهای sc و fcc را در نظر بگیرید و از ترسیم طرح مربوطه نیز استفاده نمایید.

۳-۳ عامل ساختار را برای ساختار الماسی حساب کنید.

۴-۳ نشان دهید که شبکه وارون یک شبکه دو بعدی را می توان توسط ستون هایی نمایش داد. در مورد روش اولالد برای پراش از یک شبکه دو بعدی بحث کنید و برای اندازه و راستای معین k ، پرتو پراشیده را تعیین کنید. چرا به ازای هر جهت و بزرگی k ، بزرگی آن از حد آستانه ای بزرگتر باشد همیشه الگوی پراش الکترون ها قابل مشاهده است؟ انرژی بحرانی بی که در آن اولین پرتو پراشیده برای الکترون های فرودی عمود

فیزیک حالت جامد

بر صفحه (۱۰۰) بلور Cu ظاهر می‌شود را حساب کنید.

۵-۳ شدت پراش از یک شبکه مربعی که توسط بردارهای شبکه $\mathbf{r}_n = 2a\mathbf{e}_x + a\mathbf{e}_y$ و \mathbf{p}_i از اتم‌ها واقع در (۰, ۰, ۰) و (۱/۲, ۰, ۰) ساخته می‌شود را محاسبه نمایید. صفر شدن‌ها (صفحات لغزش) در کجا روی می‌دهند؟ نتیجه را با توجه به بستگی به a بحث کنید.

۶-۳ المان ماتریسی $\langle i|x|f\rangle$ جذب یک فوتون پرتو ایکس توسط یک اتم را در نظر بگیرید که در آن $|i\rangle$ حالت اولیه جای گزیده الکترون روی اتم است و $|f\rangle$ حالت نهایی s –موجی است؛ که $E_f - E_i = \hbar\nu - \hbar^2 k^2 / 2m$ است؛ حال فرض کنید که این اتم توسط لایه‌ای از اتم‌های نزدیکترین همسایه احاطه شده است که موج گسیل شده را پراکنده می‌کنند. بنابراین حالت نهایی متشکل است از موج کروی گسیل شده به اضافه امواج کروی پراکنده شده توسط آنسامبلی از اتم‌های نزدیکترین همسایه. برای جذب پرتو ایکس بالاتر از آستانه چه انتظاری دارید؟ روشی را که برای تعیین فاصله نزدیکترین همسایه‌ها در بیک ماده می‌شکل از روی نوسانات ضربی جذب پرتو ایکس بالای آستانه به کار می‌رود را توصیف کنید (ساختار ریز جذب پرتو ایکس تعمیم یافته: EXAFS^{۱۷}). چه نوع منع نوری مورد نیاز است؟ چرا این روش مستلزم بررسی ساختار نوسانی در انرژی‌های به مراتب بالاتر از آستانه است؟ چرا تعیین (تجربی) محیط موضعی اتم کربن در یک شبکه بی‌شکل مشکل است؟

۷-۳ (a) نشان دهید که سهم فواصل بزرگ r در تابع همبستگی $\langle r | g | r' \rangle$ معادله (۳-۱۴) منجر به پراکنده‌گی روبه جلو می‌شود. در حالتی که شدت پراکنده‌گی روبه جلو $I(K=0)$ نامعلوم است چگونه می‌توان از روى شدت $I(K)$ مشاهده شده در آزمایش تابع همبستگی $\langle r | g | r' \rangle$ را تعیین نمود؟ (b) مایعات با صفر شدن نیروهای برشی تعریف می‌گردند. به دلیل اصل طرد پاولی اتم‌ها تقریباً مانند کره‌های سخت رفتار می‌کنند. به کمک کره‌های سخت (مثل اتوپ‌های تنبیس) نشان دهید که فاصله متوسط همسایه‌های نزدیک بایستی حداقل $2\pi\sqrt{3}$ باشد که در آن r شعاع کره‌ها یا نصف فاصله تا همسایه بعدی است. این نتیجه را با شکل ۳-۲ مقایسه کنید! چرا این ملاحظات در مورد آب به کار نمی‌رودند؟

۸-۳ شدت پراکنده شده از یک زنجیره خطی اتم‌ها که دامنه منظمی از N اتم را شامل می‌شود محاسبه کنید. فرض کنید که بین اتم‌های موجود در دامنه‌های مختلف هیچ نوع

فصل ۳: پراش از ساختارهای تناوبی

۸۳

همبستگی فازی وجود ندارد.

۹-۳ در مورد تفاوت عامل پراکندگی اتمی (بر حسب تابعی از زاویه) در پراکندگی الکترون، پرتو ایکس، و پراش نوترونی از یک جامد بلوری بحث نمایید.

۱۰-۳ مطابق معادله (۲۶-۳)، پراکندگی الاستیک توسط شبکه متناوب یک بلور پیک‌های برآگ بی‌نهایت تیزی به دست می‌دهد. بر مبنای نمایش تبدیل فوریه شدت پراکنده شده در معادله (۲۶-۳)، در مورد پراکندگی از یک بلوری با اندازه محدود بحث نمایید.
چگونه می‌توان اندازه متوسط یک بلور را از روی الگوی پراش تخمین زد؟

فصل ۴

دینامیک اتم‌ها در بلور

خواص فیزیکی یک بلور را کمابیش می‌توان به دو قسمت تقسیم کرد؛ آنهایی که توسط الکترون‌ها تعیین می‌گردند و خواصی که به حرکت اتم‌ها حول نقاط تعادلی شان مرتبط‌اند. سرعت صوت و خواص گرمایی نظیر: گرمای ویژه، انبساط گرمایی و – برای نیمه‌رسانها – رسانش گرمایی در گروه دوم قرار می‌گیرند. سختی یک ماده نیز علی‌الاصول توسط حرکت اتم‌ها حول مکان‌های تعادلی شان معین می‌گردد. ولی در اینجا نقص‌های ساختاری نقش مهمی ایفا می‌کنند.

تقسیم خواص یک جامد به دینامیک اتمی و خواص الکترونی به آسانی قابل توجیه است: حرکت اتمی هسته‌ها به دلیل جرم زیادشان بسیار آهسته‌تر از حرکت الکترون‌ها است. اگر اتم‌ها از نقاط تعادلی شان جابه‌جا شوند، الکترون‌ها توزیع جدیدی را (که انرژی کل آن بیشتر است) اختیار می‌کنند. با این حال سیستم الکترونی در حالت پایه خود باقی می‌ماند. اگر هسته‌ها به مکان‌های اولیه‌شان برگردند، در آن صورت انرژی مصرف شده به طور کامل بازیابی می‌شود و سیستم الکترونی هیچ گونه برانگیختگی نخواهد داشت. بنابراین انرژی کل به عنوان تابعی از مختصات تمامی هسته‌های اتمی، نقش پتانسیل برای حرکت‌های اتمی را ایفا می‌کند. این رهیافت البته یک تقریب می‌باشد. اثراتی نیز وجود دارند که برای توضیح آنها، برهمنکش بین دینامیک اتمی و سیستم الکترونی حائز اهمیت می‌گردد (فصل ۹). تقریب موسوم به تقریب «بی‌دررو» که در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرد، توسط بورن و اوپنهایمر معرفی شد [4.1]. از آن جایی که پتانسیل حرکت هسته‌های اتمی با انرژی کل ولذا اساساً با خواص سیستم الکترونی داده می‌شود، در بد و امر ممکن است کسی بخواهد تمام جزئیات خواص الکترونی را

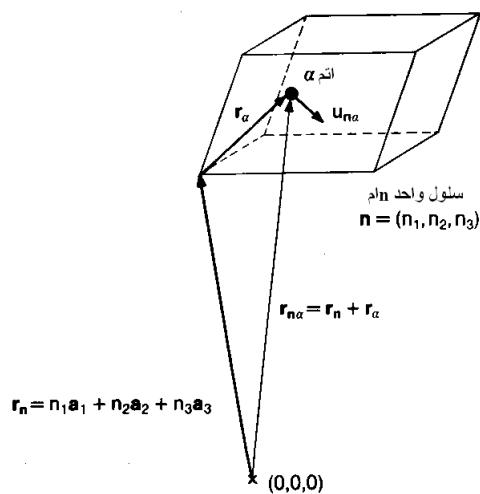
توصیف نموده و پتانسیل حرکت اتمی را از آن استخراج نماید. نهایتا هم با استفاده از آن تمام خواصی از جامدات را که از حرکت‌های اتمی منتج می‌گردند را به دست آورد. در واقع این رهیافت امکان پذیر است، اما برای مقاصد مورد نظر ما در این کتاب درسی، این رهیافت جد و جهد ریاضی خارج از حد این کتاب را می‌طلبد. خوشبختانه بدون نیاز به دانستن فرم صریح پتانسیل حرکت اتمی، می‌توان به پیش‌بینی‌های مهم بسیاری در مورد رفتار گرمایی جامدات و برهم‌کنش آنها با تابش الکترومغناطیسی دست یافته. چیز ساده‌ای که مورد نیاز است عبارت است از یک فرمول بندی کلی که نوشتند و حل معادلات حرکت برای یک پتانسیل کلی را امکان پذیر می‌سازد. به این فرمول بندی در بخش ذیل خواهیم پرداخت. مفاهیمی که در اینجا ارائه می‌گردند، پیش نیاز ضروری برای درک ۵ می‌باشند که در آنجا از خواص گرمایی جامدات بحث می‌کنیم.

۱-۴ پتانسیل

اول از همه نیاز به یک سیستم شماره‌گذاری مناسب برای اشاره کردن به اتم‌ها داریم. متناسفانه به دلیل تعداد زیاد درجات آزادی موجود، این کار کمی پیچیده است. مانند قبل سلول واحد را با سه‌تایی (n_1, n_2, n_3) یا $n = (m_1, m_2, m_3)$ و اتم‌های درون سلول واحد را با $r_{n\alpha i}$ نمایش می‌دهیم. در آن صورت مؤلفه α, β بردار مکان تعادلی یک اتم به صورت $u_{n\alpha i}$ و جایه‌جایی از محل تعادل با $r_{n\alpha i}$ نشان داده می‌شوند (شکل ۱-۴). اکنون انرژی کل Φ بلور که تابعی از مختصات تمامی هسته‌ها می‌باشد را حول مکان‌های تعادلی $r_{n\alpha i}$ بسط تیلور می‌دهیم

$$\Phi(r_{n\alpha i} + s_{n\alpha i}) = \Phi(r_{n\alpha i}) + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i, m\beta j} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} u_{n\alpha i} u_{m\beta j} + \dots \quad (1-4)$$

جملاتی که بر حسب $u_{n\alpha i}$ خطی هستند ظاهر نمی‌شوند؛ زیرا بسط حول مکان تعادل (کمینه انرژی) است [که در آن مشتقهای مرتبه اول صفراند]. اندیس‌های n, m روی همه سلول‌های واحد؛ α, β روی اتم‌های یک سلول واحد؛ و i, j روی سه جهت مختصات فضایی تغییر می‌کنند. فعلاً از جملات مرتبه بالاتر بسط فوق صرف نظر خواهیم کرد. در این صورت معادله (۱-۴) تعمیمی از پتانسیل نوسان‌گر هم‌آهنگ ساده برای تعداد زیادی ذره است. لذا چشم پوشی از جملات مرتبه بالاتر در معادله (۱-۴)، تقریب «هم‌آهنگ» نامیده می‌شود. اثراتی که برای توضیح آنها، جملات مرتبه‌های بالاتر غیر قابل اجتناب هستند (نظیر انساط گرمایی



شکل ۱-۴: فهرست نام‌گذاری بُرداری مورد استفاده در توصیف ارتعاشات یک بلور تنابوی سه بعدی. بردار شبکه r_n از نقطه‌ای دلخواهی که به عنوان مبداء (۰, ۰, ۰) برگزیده شده است شروع و به مبداء n یعنی سلول واحد ختم می‌شود که نسبت به این نقطه مختصات اتم α به صورت بردار r_α نمایش داده می‌شود. در این حال، جایه‌جایی اتم α در سلول واحد n از مکان تعادلی اش با $u_{n\alpha}$ نموده می‌شود. بنابراین مکان این اتم در زمان t نسبت به مبداء (۰, ۰, ۰) عبارت است از $r_{n\alpha} = r_n + r_\alpha + u_{n\alpha}(t)$ که در آن $r_{n\alpha} + u_{n\alpha}$ که در آن $r_{n\alpha} + u_{n\alpha}(t)$ که در آن

جامدات؛ فصل ۵)، اثرات ناهم‌آهنگ^۱ نامیده می‌شوند.

مشتقات

$$\frac{\partial^r \Phi}{\partial r_{n\alpha i} \partial r_{m\beta j}} = \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} \quad (2-4)$$

پتانسیل، «ضرائب جفتیدگی» نام دارند. این ضرائب دارای بعد ثابت فنر هستند و نقش آنها تعیین ثابت فنر برای سیستمی با تعداد زیادی درجه آزادی می‌باشد. بنابراین کمیت $\Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j}$ نیروی وارد بر اتم α از سلول واحد n در راستای i است، هنگامی که اتم β از سلول واحد m در راستای j به اندازه $u_{m\beta j}$ جایه‌جا شده باشد. برای مقادیر مثبت $\Phi_{n\alpha i}^{m\beta j}$ ، نیروی وارد در جهت مخالف u است. می‌بینیم که چنین بیانی، امکان توصیف برهم‌کنش بین تمامی اتم‌ها، بدون توجه به فاصله آنها از هم دیگر را فراهم می‌کند. در مدل‌های ساده معمولاً فقط برهم‌کنش بین نزدیکترین همسایه‌ها را وارد می‌کنند.

ثابت‌های جفتیدگی می‌باشد در پاره‌ای از شرایط صدق کنند که از همسان‌گردی فضا، ناوردایی انتقالی، و تقارن گروه نقطه‌ای ناشی می‌شوند [2.2]. به عنوان مثال، ناوردایی انتقالی در اثر جابه‌جایی با یک بردار دلخواه شبکه ایجاب می‌کند که کمیت $\Phi_{n\alpha i}^{m\beta j}$ فقط به تفاضل بین m و n بستگی دارد:

$$\Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} = \Phi_{0\alpha i}^{(m-n)\beta j}. \quad (3-4)$$

۲-۴ معادله حرکت

برای جابه‌جایی s اتم α از سلول n در راستای i ، جمع نیروهای جفتیدگی و نیروی اینرسی می‌باشد صفر باشد (قانون نیوتون):

$$M_\alpha \ddot{u}_{n\alpha i} + \sum_{m\beta j} \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} u_{m\beta j} = 0. \quad (4-4)$$

برای N سلول واحد با r اتم در هر سلول، این منجر به $\sum r N$ معادله دیفرانسیل می‌شود که حرکت اتم‌ها را توصیف می‌کنند. خوب‌بختانه برای جامدات متناوب می‌توان با به کار بردن حدس مناسبی به میزان قابل توجهی از درهم تبیدگی معادلات کاست. این کار مشتمل است بر این که جابه‌جایی‌های $u_{n\alpha i}$ را بر حسب موج‌های تختی نسبت به مختصه‌های سلول واحد بنویسیم:

$$u_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M}} u_{\alpha i}(q) e^{i(q \cdot r_n - \omega t)}. \quad (5-4)$$

برخلاف موج تخت معمولی، این موج فقط در نقاط شبکه r_n تعریف شده است. از جاگذاری این شکل در معادله (۴-۴) معادله‌ای برای دامنه‌های $u_{\alpha i}$ به دست می‌آید:

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(q) + \sum_{\beta j} \underbrace{\sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{n\alpha i}^{m\beta j} e^{i(q \cdot (r_m - r_n)}} u_{\beta j}(q)}_{D_{\alpha i}^{\beta j}(q)} = 0. \quad (6-4)$$

به دلیل ناوردایی انتقالی، جملات جمع‌بندی همانند معادله (۳-۴) فقط به تفاضل $m - n$ بستگی دارند. بعد از انجام جمع‌بندی روی m کمیت $D_{\alpha i}^{\beta j}(q)$ به دست می‌آید که مستقل از n است. این کمیت دامنه‌ها را به گونه‌ای به هم دیگر مرتبط می‌کند که به n بستگی ندارد. این

توجیهی است برای این که در حدس (۴-۵) دامنه‌ها را بدون اندیس n نوشتیم. کمیت‌های $D_{\alpha i}^{\beta j}(q)$ ماتریس دینامیکی نامیده می‌شوند. مجموعه معادلات

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(q) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j}(q) u_{\beta j}(q) = 0 \quad (7-4)$$

دستگاه معادلات همگنی از مرتبه $3r$ است. برای یک سلول واحد بنیادی داریم $1 = r$ و برای هر بردار موجی q صرفاً دستگاهی متشكل از سه معادله برای حل کردن داریم. این توجیه قانع کننده‌ای است برای ساده‌سازی‌های ناشی از تقارن انتقالی.

دستگاهی از معادلات خطی همگن فقط هنگامی دارای جواب (ویژه جواب) است که دترمینان

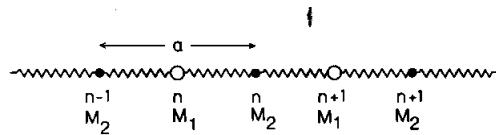
$$\text{Det} \left\{ D_{\alpha i}^{\beta j}(q) - \omega^2 I \right\} = 0 \quad (8-4)$$

صفر شود. این معادله به ازای هر q دارای $3r$ جواب متفاوت است. رابطه تابعی $(q) = \omega$ به رابطه پاشندگی موسوم است. $3r$ جواب متفاوت نیز به شاخه‌های رابطه پاشندگی معروف‌اند. می‌توان یک سری گزاره‌های کلی راجع به این شاخه‌ها بیان نمود. اما به جای این که این خواص را از معادله (۸-۴) به صورت کلی استخراج کنیم، حالت خاص یک زنجیره خطی اتمی را بررسی خواهیم کرد. سپس از این نتایج استفاده می‌کیم تا یک دیدگاه کلی از شاخه‌های پاشندگی برای یک بلور سه‌بعدی ارائه کنیم.

۳-۴ زنجیره خطی دو اتمی

مدل زنجیره خطی دو اتمی به بهترین وجه فرمول بندی ارائه شده در بالا را روشن می‌کند. هرچند که این مدل شباهت چندانی به جامد واقعی ندارد، معمولاً به دلیل ریاضیات ساده‌اش مورد بحث قرار می‌گیرد. یک زنجیره خطی را در نظر بگیرید که در آن تمامی همسایه‌گان نزدیک به فنرهای یکسانی با ثابت نیروی f به هم متصل شده‌اند. سلول واحد دارای دو اتم با جرم‌های M_1 و M_2 می‌باشد (شکل ۲-۴).

بنابراین اندیس‌های α, β در معادله (۴-۴) دو مقدار ممکن ۱ و ۲ را اختیار می‌کنند؛ اندیس n از آن جهت که سیستم یک بعدی است، فقط یک مقدار دارد، و بنابراین می‌توان آن را حذف نمود. چون فرض کردایم که فقط همسایه‌های نزدیک برهم‌کنش می‌کنند، اندیس m در (۴-۴) فقط می‌تواند مقادیر $1, n, n-1, n, n+1$ را داشته باشد. بنابراین معادلات زیر به دست می‌آیند



شکل ٢-٤: مدل زنجیره خطی دوامی

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_{n1} + \Phi_{n1}^{n-1,1} u_{n-1,2} + \Phi_{n1}^n u_{n1} + \Phi_{n1}^{n,1} u_{n2} &= 0, \\ M_1 \ddot{u}_{n2} + \Phi_{n2}^{n-1,1} u_{n1} + \Phi_{n2}^{n,1} u_{n2} + \Phi_{n2}^{n+1,1} u_{n+1,1} &= 0. \end{aligned} \quad (9-4)$$

مقادیر ثابت‌های فنر عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} \Phi_{n1}^{n-1,1} = \Phi_{n1}^{n,1} = \Phi_{n2}^{n-1,1} = \Phi_{n2}^{n,1} &= -f, \\ \Phi_{n1}^{n,1} = \Phi_{n2}^{n,1} &= +2f. \end{aligned} \quad (10-4)$$

بنابراین به دست می‌آوریم

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{u}_{n1} + f(2u_{n1} - u_{n2} - u_{n-1,2}) &= 0, \\ M_1 \ddot{u}_{n2} + f(2u_{n2} - u_{n1} - u_{n+1,1}) &= 0. \end{aligned} \quad (11-4)$$

در این حالت حدس موج تخت (٥-٤) به صورت زیر است

$$u_{n\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_\alpha(q) e^{i(qan - \omega t)}. \quad (12-4)$$

از قرار دادن (١٢-٤) در (١١-٤) به دست می‌دهد

$$\begin{aligned} \left(\frac{2f}{M_1} - \omega^2 \right) u_1 - f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iq\alpha}) u_2 &= 0, \quad (a-13-4) \\ - f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{iq\alpha}) u_1 + \left(\frac{2f}{M_2} - \omega^2 \right) u_2 &= 0. \quad (b-13-4) \end{aligned}$$

بنابراین ماتریس دینامیکی $D_{\alpha i}^{\beta j}(q)$ عبارت است از

$$\begin{pmatrix} \frac{2f}{M_1} & -f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{-iq\alpha}) \\ -f \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} (1 + e^{iq\alpha}) & \frac{2f}{M_2} \end{pmatrix}. \quad (14-4)$$

از صفر قرار دادن دترمینان معادله (۴-۱۳) رابطه پاشندگی به دست می‌آید

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \left[\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2} \right]^{1/2}. \quad (15-4)$$

به وضوح این رابطه پاشندگی نسبت به q متناوب بوده و دوره تناوب آن عبارت است از

$$\frac{qa}{2} = \pi \rightarrow q = \frac{2\pi}{a}. \quad (16-4)$$

بنابراین بازه تکرار نسبت به q دقیقاً معادل یک بردار شبکه وارون است. می‌توان نشان داد که این رابطه برای تمامی شبکه‌ها برقرار است. برای این کار کافی است به تعریف ماتریس دینامیکی مراجعه کنیم. دیده می‌شود که به اعتبار (۳-۱۵) داریم

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(q) = D_{\alpha i}^{\beta j}(q + G), \quad G.r_n = 2\pi m. \quad (17-4)$$

بنابراین حل ویژه (۴-۸ یا ۴-۷) می‌بایست در شرط

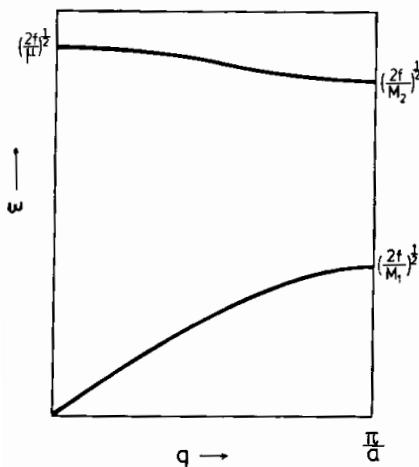
$$\omega(q) = \omega(q + G) \quad (18-4)$$

صدق کند. به علاوه داریم

$$\omega(-q) = \omega(q), \quad (19-4)$$

زیرا که $\omega(-q)$ معرف موجی است معادل $\omega(q)$ که در جهت مخالف آن منتشر می‌شود. اما موج‌های جلورونده و عقب‌رونده با وارونی زمانی به هم دیگر مرتبط می‌شوند. با توجه به این که معادلات حرکت نسبت به وارونی زمانی ناوردا هستند، نتیجه می‌شود که ویژه فرکانس‌های متنااظر با $+q$ و $-q$ می‌بایستی برابر باشند. می‌توان تقارن وارونی ω در فضای q (۴-۱۹) را از تقارن متنااظر ماتریس دینامیکی (۴-۶) نیز به دست آورد. اگر در معادله (۴-۶) q را با $-q$ جای‌گزین کنیم، در آن صورت مثل آن است که در تعریف ماتریس دینامیکی، جای اندیس‌های m و n را عوض کرده باشیم. اما ماتریس دینامیکی به این اندیس‌ها بستگی ندارد. با احتساب این واقعیت‌ها در کنار یک دیگر می‌بینیم که کافی است $\omega(q)$ را در ناحیه $5-3 \leq G/2 \leq 0$ نمایش دهیم. نقطه $G/2 = q$ دقیقاً روی لبه ناحیه بریلوئین که در بخش ۳-۵ معرفی گردید واقع است. بنابراین تابع $\omega(q)$ را می‌توان به طور کامل با معین کردن مقدار آن در یک هشت ناحیه بریلوئین مشخص نمود.

برای مثال زنجیره خطی دواتمی، شکل ۴-۳ دوشاخه رابطه پاشندگی را به ازای نسبت جرم $M_1/M_2 = 5$ نشان می‌دهد. شاخه‌ای که در q های کوچک به صفر می‌رود، به شاخه آکوستیک موسوم است. برای این شاخه در q های کوچک ($q \ll \pi/a$) فرکانس ω متناسب با



شکل ۳-۴: منحنی پاشندگی باری زنجیره خطی دو اتمی با نسبت جرمی $M_2/M_1 = 5$. با افزایش نسبت جرم‌ها، شاخه اپتیکی مسطح‌تر می‌گردد.

بردار موجی q است. در این حالت شاخه آکوستیک مبین انتشار بدون پاشندگی امواج صوت است.

شاخه‌ای که در $q = 0$ دارای $\omega \neq 0$ است به شاخه اپتیکی معروف است. فرکانس‌های آن در $q = 0$ و $q = \pi/a$ تعبیر ساده‌ای دارند. برای $q = 0$ ، جایه‌جایی اتم‌ها [ای مشابه] در تمامی سلول‌های واحد یکسان هستند. زیرشبکه‌های اتم‌های سبک و سنگین بر خلاف هم در حال ارتعاش هستند. در این حالت مساله به دستگاهی متشکل از دو جرم با ثابت نیروی $2f$ و جرم کاهش یافته $1/M_2 + 1/M_1 = 1/\mu$ تبدیل می‌گردد. در $q = \pi/a$ ، یکی از زیرشبکه‌ها ساکن بوده و بنا بر این دو فرکانس مربوط به این بردار موجی عبارت‌اند از $(2f/M_2)^{1/2}$ و $(2f/M_1)^{1/2}$.

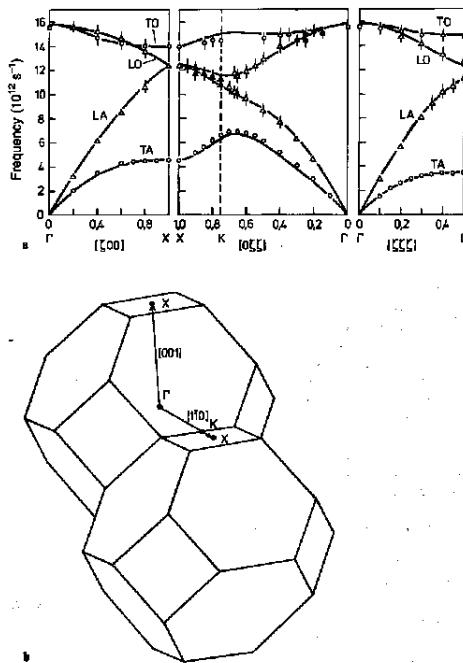
زنジره خطی دو اتمی مدل مناسبی برای توصیف ارتعاشات یک بلور یونی که سایت‌های هم‌سایه توسط یون‌هایی با بارهای مخالف اشغال شده‌اند، می‌باشد. اگر در $q \approx 0$ یک مد اپتیکی وجود داشته باشد، در آن صورت یون‌های مثبت درون سلول واحد در خلاف جهت یون‌های منفی در حرکت‌اند؛ یعنی این که، یک دوقطبی در حال نوسان به وجود می‌آید. چنین چیزی می‌تواند به یک میدان الکتریکی در حال نوسان (مثلاً تابش مادون قرمز) جفتیده شود که بدان معناست که چنین نوساناتی «فعال مادون قرمز» هستند؛ یعنی باعث جذب نور مادون قرمز می‌گردند (فصل ۱۱).

برای زنجیره خطی دو اتمی فقط جایه‌جایی اتم‌ها در راستای زنجیره را مجاز شمردیم. چنین امواجی را امواج طولی می‌نامند. برای یک بلور سه بعدی، دو موج عرضی نیز اضافه بر این وجود دارند. اما تفکیک بدون ابهام مدهای ارتعاشی به طولی و عرضی فقط در راستاهای تقارنی خاصی از بلور امکان‌پذیر است. برای یک جهت کاملاً دلخواه، انتشار موج دارای ماهیت ترکیبی می‌باشد. این امواج، برای مقادیر کوچک q (طول موج‌های بزرگ) معادل امواج صوتی نظریه الاستیسیته می‌باشند (بخش ۴-۵). به ازای هر اتم اضافه در سلول واحد، سه شاخه اپتیکی افزوده می‌شوند. در اینجا شمارش اتم‌ها می‌باشد نسبت به کوچک‌ترین سلول واحد ممکن انجام شود. برای شبکه fcc که بسیاری از فلزات در آن متبلور می‌گردند، سلول واحد متعارف، چهار اتم دارد، اما کوچک‌ترین سلول ممکن فقط یک اتم دارد (شکل ۲-۸). بنابراین چنین بلورهایی فقط دارای شاخه‌های آکوستیکی خواهد بود. این امر برای ساختار bcc نیز برقرار است.

هرچند که ممکن است گفته شود که بلوری دارای سه شاخه آکوستیکی است، اما این لزوماً بدان معنا نیست که این سه شاخه می‌باشد همه جا دارای فرکانس‌های مختلف باشند. به عنوان مثال در ساختار مکعبی، دو شاخه عرضی برای راستاهای [۱۰۰] و [۱۱۱] تبھگن می‌باشند. این برای ساختار الماسی (شکل ۴-۴) نیز برقرار است. در این حالت کوچک‌ترین سلول واحد ممکن دو اتم دارد، و بنابراین در کنار شاخه‌های آکوستیک، شاخه‌های اپتیکی نیز وجود دارند.

توجه کنید که عنوان «اپتیکی» برای توصیف تمامی شاخه‌هایی که در $0 = q$ دارای فرکانس نااصر هستند به کار می‌رود. همان طوری که در مورد مثال ساختار الماسی دیده می‌شود، این لزومی ندارد به معنی فعال اپتیکی بودن باشد. در $0 = q$ در شاخه اپتیکی دو زیرساختار fcc ی شبکه الماس در خلاف جهت هم دیگر نوسان می‌کنند. اما چون این دو ساختار توسط اتم‌های یکسانی اشغال شده‌اند، این نوسان منجر به ممان دوقطبی نمی‌شود ولذا نمی‌تواند با نور برهمنکش نماید. مدهای اپتیکی در $0 = q$ تبھگنی ۳-تایی دارند. در بخش ۲-۴ دیدیم که تبھگنی سه‌تایی فقط برای گروه‌های نقطه‌ای شبکه مکعبی امکان‌پذیر می‌باشد.

بر خلاف شبکه الماسی، شبکه روی-بلند مشتمل است بر دو زیرساختار که توسط اتم‌های مختلفی اشغال گردیده‌اند. نوسانات «اپتیکی» این ساختار به ممان دوقطبی نوسانی منجر می‌گردد، که منجر به جذب تابش الکترومغناطیسی در این بازه فرکانسی می‌گردد. در فصل ۱۱ خواهیم دید که این باعث مرتفع شدن تبھگنی بین موج‌های اپتیکی طولی و عرضی می‌گردد.



شکل ۴-۴:

۴-۴ پراکندگی از ساختارهای متغیر با زمان - طیف سنجی فونونی

جواب معادلات حرکت برای اتم‌ها به شکل موج‌های تخت است. مشابه با دوگانی موج-ذرهای در مکانیک کوانتمی، می‌توان این سوال را مطرح نمود که آیا می‌توان این امواج را به صورت ذرهای نیز تعبیر کرد یا خیر؟ هر شاخصه ذرهای این چنینی می‌بایست خود را در برهم کش با ذرات دیگر، مثل الکترون، نوترون، اتم‌ها، یا فوتون‌ها نمایان کند. بنابراین در اینجا نظریه پراکندگی فصل ۳ را برای ساختارهایی که با زمان متغیراند تعمیم می‌دهیم. مجدداً مساله را در چارچوب شبکه-کلاسیک بررسی خواهیم کرد. بعد‌ها هنگام صحبت از پراکندگی الکترون-فونون (در فصل ۹)، به فرمالیزم کوانتمی نیز برخورد خواهیم کرد.

باز می‌گذیم به دامنه پراکندگی A_B که در معادله (۶-۳) به دست آمد:

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \int \varrho(r(t)) e^{-iK.r(t)} dr. \quad (20-4)$$

برای ساده کردن ریاضیات یک ساختار ساده در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که اتم‌ها مرکز پراکندگی نقطه—گونه در مکان‌های وابسته به زمان $r_n(t)$ می‌باشند. بنابراین می‌توان نوشت $\varrho(r, t) \propto \sum_n \delta(r - r_n(t))$

$$A_B \propto e^{-i\omega_0 t} \sum_n e^{-iK.r_n(t)}. \quad (21-4)$$

هر یک از بردارهای وابسته به زمان $r_n(t)$ را به یک بردار شبکه r_n و جابه‌جایی $u_n(t)$ از نقطه شبکه تجزیه می‌کنیم

$$r_n(t) = r_n + u_n(t). \quad (22-4)$$

که با استفاده از آن به دست می‌آید

$$A \propto \sum_n e^{-iK.r_n} e^{-iK.u_n(t)} e^{-i\omega_0 t}. \quad (23-4)$$

برای جابه‌جایی‌های کوچک $u_n(t)$ می‌توان بسط زیر را نوشت

$$A \propto \sum_n e^{-iK.r_n} [1 - iK.u_n(t) + \dots] e^{-i\omega_0 t}. \quad (24-4)$$

با استفاده از کلی‌ترین شکل بسط بر حسب موج‌های تخت

$$u_n(t) = u \frac{1}{\sqrt{M}} e^{\pm i[q.r_n - \omega(q)t]}, \quad (25-4)$$

علاوه بر جمله آشناه‌ای الاستیک، جمله

$$A_{inel} \propto \sum_n e^{-i(K \mp q).r_n} iK.u \frac{1}{\sqrt{M}} e^{-i[\omega_0 \pm \omega(q)]t}. \quad (26-4)$$

نیز به دست می‌آید. بنابراین موج‌های پراکنده‌ای نیز وجود خواهند داشت که فرکانس ω می‌آنها با فرکانس موج فرودی دقیقاً به اندازه فرکانس نوسانات بلور تفاوت دارد. این موج‌های پراکنده شده می‌باشند از یک شرط اضافی نیز تبعیت کنند که مربوط به بردار موجی آنهاست؛ زیرا که جمع بندی روی n هنگامی سهم ناصفر می‌دهد که $q \mp K$ بر یک بردار G شبکه وارون منطبق شود.

$$\omega = \omega_0 \pm \omega(q) \quad (a-27-4)$$

$$k - k_0 \mp q = G \quad (b-27-4)$$

که از ضرب کردن دو معادله فوق در \hbar به دست می‌آید:

$$\hbar\omega - \hbar\omega_0 \mp \hbar\omega(q) = 0 \quad (a-28-4)$$

$$\hbar k - \hbar k_0 \mp \hbar q - \hbar G = 0 \quad (b-28-4)$$

دیده می‌شود که معادله اول از این معادلات کلاسیک را می‌توان از نظر کوانتمومی به صورت قانون بقای انرژی تعبیر کرد. علامت مثبت متناظر با آن است که یک نوسان بلور توسط ذره پراکنده شده برانگیخته شود؛ علامت منفی نیز مبین فرآیندهایی است که نوسانات شبکه انرژی خود را به ذره پراکنده شده می‌دهند. بدیهی است که حالت دوم فقط هنگامی روی می‌دهد که ارتعاش شبکه دارای انرژی اولیه کافی باشد (دامنه برانگیختگی)؛ بخش ۸-۵ را ملاحظه نمایید. معادله دوم (۲۸-۴) را نیز می‌توان به صورت قانون بقای تکانه تعبیر کرد، به شرطی که $\hbar q$ را به صورت شبکه تکانه نوسانات موج گونه بلور تعبیر نماییم. بنابراین به معنای قوانین بقای (۲۸-۴)، می‌توان این امواج را به صورت ذرات تعبیر کرد. اسمی که معمولاً برای توصیف این «ذرات» به کار می‌رود، فونون می‌باشد. اما شبکه تکانه فونون‌ها برخلاف تکانه معمولی فقط به پیمانه یک بردار شبکه وارون قابل تعریف است. به علاوه این شبکه تکانه هیچ ارتباطی با تکانه اتم‌ها ندارد. به همین دلیل ماهیت جواب‌های معادله حرکت ایجاب می‌کند که در همه زمان‌ها داشته باشیم $\sum_i m_i v_i = 0$ (مسئله ۲-۴). از این روست که برای کمیت $\hbar q$ ، نام «شبکه تکانه» به کار می‌رود.

تاكيد می‌کنیم که به دست آوردن معادلات بقا (۲۸-۴) از بررسی کاملاً کلاسیک معادلات حرکت اتم‌ها انجام گرفت. بنابراین تصویر ذرهای بی که در اینجا برای فونون‌ها به دست می‌آید کوانتمومی نمی‌باشد. اما می‌توان با شروع از قواعد کلی کوانتمش معادلات حرکت آن را توجیه نمود.

می‌توان از قوانین بقای تکانه و انرژی که در برهم‌کنش غیرالاستیک نوریا امواج ذرهای با فونون‌ها حاکم است، در تعیین تجربی منحنی‌های پاشندگی فونونی بهره گرفت. ابتدا به بررسی برهم‌کنش با نور می‌پردازیم.

پراکنده‌گی غیرالاستیک نور در ناحیه مرئی و اطراف آن یا به صورت پراکنده‌گی رامان و یا اگر برهم‌کنش با امواج آکوستیک مدد نظر باشد، به صورت پراکنده‌گی بریلوئین می‌باشد. پراکنده‌گی به این ترتیب تولید می‌شود که اتم‌های واقع در میدان تابش قطبیده شده و سپس تابش دوقطبی گسیل می‌کنند. درباره فرکانس نور مرئی، بیشینه بردار موجی قابل انتقال [توسط نور] عبارت است از

$$2k_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \times 10^{-3} \text{ Å}^{-1},$$

فصل ۴: دینامیک اتم‌ها در بلور

یعنی حدود $1/1000$ یک بردار شبکه وارون. بنابراین پراکندگی رامان فقط برای مطالعه ارتعاشاتی از شبکه که در نزدیکی مرکز ناحیه بریلوئین هستند (یعنی نزدیک $q = 0$) به کار می‌رود. (پانل III).

در پراکندگی غیرالاستیک پرتوهای ایکس این وضعیت را نخواهیم داشت. همان‌گونه که در بحث پراش دیدیم، در پراکندگی پرتو ایکس به راحتی می‌توان انتقال بردارهای موجی از حدود بردارهای شبکه وارون را داشت. انرژی فوتون چنین پرتوهای ایکسی حدود 1eV است، در حالی که انرژی فونون‌ها در بازه $10^0 \text{ meV} - 10^0 \text{ meV}$ واقع است. برای انجام طیف سنجی فونونی می‌بایست پرتو ایکس را با دقت 1meV تکفam نمود؛ که برای این منظور می‌توان از یک بلور تکفam کننده استفاده کرد. انتخاب انرژی همانند یک توری پراش اپتیکی (پانل XII)، با استفاده از وابستگی پراش به طول موج صورت می‌گیرد. اگر از رابطه برآگ مشتق بگیریم،

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (\text{a}-29-4)$$

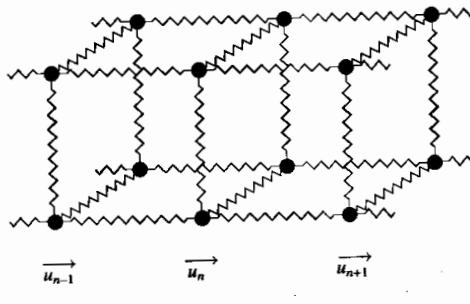
$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin \theta + 2d\Delta\theta \cos \theta, \quad (\text{b}-29-4)$$

عبارتی برای میزان تکفam بودن یک پرتو بر حسب تابعی از روزنه زاویه‌ای $\Delta\theta$ و انحراف Δd ثابت شبکه از مقدار میانگین به دست می‌آید (پانل II).

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta \cot \theta. \quad (\text{30}-4)$$

برای پرتوهای ایکس لازم است $10^{-7} \sim \Delta\lambda/\lambda$. روزنه زاویه‌ای متناظر چنان کوچک خواهد بود که فقط پرتو ایکسی که از منابع سینکروترون حاصل می‌شود (پانل XI) قادر به تامین شدت کافی خواهد بود. از این گذشته، یافتن بلوری که آن قدر کامل و بدون تنیش باشد که شرط $10^{-7} \sim \Delta d/d$ را ارضاء کند کار دشواری است (پانل II). اما با استفاده از پرتوهای تابش سینکروترون می‌توان به دقت انرژی 1eV دست یافت.

برای نوترون‌ها و اتم‌ها، ملزومات طیف سنجی فونونی بسیار آسان‌تر قابل تامین هستند. انرژی‌های مورد نیاز برای تامین انتقال بردار موجی مورد نیاز در بازه $10^0 - 10^1 \text{ eV}$ واقع می‌باشد ($10^{-2} - 10^{-3} \sim \Delta\lambda/\lambda$). چنین نوترون‌هایی به آسانی به صورت نوترون‌های گرمایی که در راکتورهای هسته‌ای تولید می‌گردند قابل حصول می‌باشند. اصول یک طیف سنج کامل نوترونی به همراه تکفam کننده، کاوه، و تحلیل گر در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. پراکندگی نوترونی غیرالاستیک برای تعیین منحنی‌های پاشندگی بسیاری از مواد به کاررفته است. به عنوان مثال، شکل ۱-۴ منحنی پاشندگی را برای Si نشان می‌دهد.



شکل ۴-۵: تعمیم مدل فنرهای زنجیره خطی به سه بعد برای نمایش یک بلور مکعبی ساده. در عین حال که مدلی که در آن فنرهایی هم‌سايه‌های نزدیک را به هم وصل می‌کنند نسبت به برش پایدار نیست، جهت یافتن حدس ساده‌ای برای موج‌های صوتی در راستای محورهای مکعب کفايت می‌کند.

۴-۵ خواص الاستیک بلورها

در حد طول موج‌های بلند ($q \rightarrow 0$)، فرکانس فونون‌های «شاخه آکوستیک» متناسب با بردار موجی q است. برای این فونون‌های با طول موج بلند امواج صوتی، بردار جابه‌جایی در سلول‌های هم‌سايه تقریباً برابر هم است. بنابراین وضعیت تغییر شکل بلور را می‌توان در چارچوب یک نظریه پیوستار توصیف کرد. برای مثال خاص شbekه مکعبی ساده که نزدیکترین هم‌سايه‌ها در آن با فنرهایی به هم دیگر پیوسته‌اند، گذار از دینامیک اتمی به نظریه پیوستار کشسانی را بررسی می‌کنیم (شکل ۴-۵). این مدل نمایش غیر واقع بینانه‌ای از یک جامد واقعی است، زیرا نسبت به برش هیچ گونه پایداری ندارد. با این حال برای ملاحظات کلی در مورد موج‌های طولی در امتداد محورهای مکعب کفايت می‌کند. مختصه مربوط به راستای محور مکعب و مولفات بردار جابه‌جایی در سلول واحد n^3 در راستای محور را به ترتیب، با x_1 و u_{n1} نشان می‌دهیم. برای یک موج عرضی در راستای محور مکعب، تمامی جابه‌جایی‌های عمود بر این محور، برابر می‌باشند. هم‌چنین، فقط فنرهایی که متصل کننده اتم‌ها در راستای محور می‌باشند، تحت کرنش می‌باشند. بنابراین معادله حرکت همانند زنجیره یک بعدی (۱۱-۴) عبارت است از

$$M\ddot{u}_{n1} = f(u_{(n+1),1} - u_{n1}) - f(u_{n1} - u_{(n-1),1}). \quad (31-4)$$

اگر جابه‌جایی‌ها از یک سلول واحد به سلول دیگر مقدار جزئی تفاوت داشته باشند، می‌توان تفاوت‌ها را با معادله دیفرانسیل جای‌گزین کرد.

$$\begin{aligned} (u_{(n+1),1} - u_{n,1}) - (u_{n,1} - u_{(n-1),1}) &= a \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Big|_{x=(n+1/2)a} - a \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Big|_{x=(n-1/2)a} \\ &= a \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} \Big|_{x=na} \end{aligned} \quad (32-4)$$

مشتق

$$\varepsilon_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (33-4)$$

کرنش ε نامیده می‌شود که خود یک کمیت پیوستار است. کرنش تغییرات جابه‌جایی یک اتم بر واحد طول را توصیف می‌کند و لذا برای ε_{11} مبین کشیدگی، و برای ε_{11} بیان گر فشردگی ماده است. از معادله (۳۲-۴) دیده می‌شود که نیروی بازنگرداننده در راستای x_1 مناسب است با مشقت کرنش موضعی ε_{11} نسبت به مختصه x_1 . اگر جرم اتم‌ها را با چگالی جرمی $\rho = M/a^3$ جای‌گزین کنیم، معادله حرکت پیوستار برای موج صوتی طولی به دست می‌آید

$$\rho \ddot{u}_1 = c_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2}, \quad c_{11} = \frac{f}{a}. \quad (34-4)$$

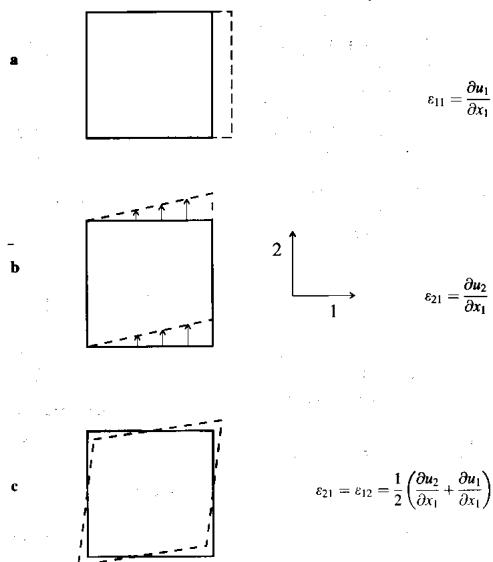
کمیت c_{11} مدول الاستیک است که بیان گر نیرو بر واحد مساحت در راستای x_1 در پاسخ به تغییر شکلی است که در راستای همان محور اعمال شده باشد. سرعت صوت برای امواج طولی عبارت است از

$$\sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}. \quad (35-4)$$

معادله حرکت پیوستار (۳۴-۴) برای امواج صوتی طولی در راستای محور یک مکعب، برای تمامی بلورهای مکعبی برقرار است. تنها رابطه بین مدول الاستیک و پتانسیل بین اتمی است که به ساختار و میدان نیروی بین اتمی بستگی دارد. بنابراین این رابطه برای ساختارهای fcc، bcc و الماسی متفاوت است.

تا اینجا به نیروهایی در راستای محور مکعب پرداختیم که در پاسخ به تغییر شکلی در راستای همان محور به وجود می‌آیند. حال تغییر شکل‌ها و نیروهای کلی را بررسی می‌کنیم. با تعمیم معادله (۳۳-۴) برای تعریف تغییر شکل شروع می‌کنیم

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}. \quad (36-4)$$



شکل ۶-۴: تشریح واژگان مورد استفاده در نظریه الاستیسیته. (a) کرنش در راستای محور x_1 ; (b) برش در راستای محور x_2 بدون جدا کردن بخش دورانی ε_{21} ; (c) همان برش بعد از جدا کردن مولفه دورانی از طریق متقارن کردن تانسور کرنش.

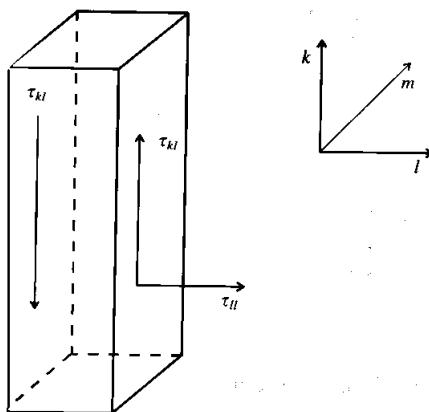
کمیت ε_{ij} یک تانسور مرتبه دو است. برای سهولت مولفهات تانسور را نسبت به مختصه های دکارتی خاصی که بیشترین تطابق را با محورهای بلوری دارد بیان می کنند. مولفهات قطری ε_{ij} تغییر شکل های بی نهایت کوچک متناظر با تغییر حجم را نشان می دهند (شکل ۶-۴-a). اندازه تغییر (بی نهایت کوچک) حجم با رد تانسور تغییر شکل داده می شود

$$\frac{\Delta V}{V} \sum_i \varepsilon_{ii}. \quad (37-4)$$

مولفهات غیر قطری ε_{ij} میین تغییر عنصر حجم در راستای i در اثر حرکت در راستای j هستند و بنابراین متناظر با تغییر شکل برشی هستند (شکل ۶-۴-b). بهتر است ε_{ij} را به مولفهات متقارن و پادمتقارن نسبت به تعویض دو اندیس i و j تفکیک کنیم.

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (38-4)$$

قسمت پادمتقارن $(\partial u_i / \partial x_j) - (\partial u_j / \partial x_i)$ میین دوران است، در حالی که تغییر شکل ماده توسط تانسور متقارن داده می شود (شکل ۶-۴-c)

شکل ۷-۴: تعریف تنش برشی τ_{kl} و تنش عمودی τ_{ll} .

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (39-4)$$

جامدات در برابر تغییر شکل مقاومت می‌کنند، بنابراین تغییر شکل‌ها باعث به وجود آمدن نیرو می‌گردند. برای مواد هم‌گن، نیروهایی که در پاسخ به برش یا کرنش به وجود می‌آیند متناسب با مساحتی هستند که تغییر شکل در آنها به وجود آمده است. بنابراین نیروها به مساحتی که بر آن اثر می‌کنند ارتباط داده می‌شوند. برای تعریف کردن این نیروهای مرتبط با مساحت؛ یا به تعبیر دیگر «تنش»، مقطوعی از بلور در راستای عمود بر محور x_l را در نظر می‌گیرند، و فرض می‌کنند که قسمتی را که در سمت راست مقطع برشی است حذف می‌کنند. نیرو بر واحد مساحت مورد نیاز در راستای k برای آن که بدون تغییر شکل بلور را در حالت تعادل نگاه دارد مولفهای τ_{kl} تانسور تنش را تشکلی می‌دهند (شکل ۷-۴). این تانسور تنش همانند تانسور کرنش متقارن است: بخش پادمتقارن تانسور تنش بیان‌گر گشتاور است و در حالت تعادل تمامی گشتاورهای داخل یک جامد می‌بایست صفر شوند.

تا مرتبه اول رابطه بین تنش و کرنش خطی است (قانون هوک). کلی‌ترین شکل قانون هوک عبارت است از

$$\tau_{kl} = \sum_{ij} c_{kl ij} \varepsilon_{ij} \quad (40-4)$$

فیزیک حالت جامد

که در آن c_{klkj} مولفات تانسور (مدل) الاستیک هستند. به دلیل تقارن تانسورهای تنش و کرنش τ_{kl} و ε_{ij} رابطه‌های زیر برقرارند

$$c_{klkj} = c_{lkij} = c_{klji}. \quad (41-4)$$

از این الزام که انرژی الاستیک تابع یکتاوی از وضعیت کرنش باشد، تعداد مولفات مستقل تانسور الاستیک بیش از این نیز کاهش می‌یابد [4.2]. چگالی انرژی u عبارت است از

$$u = \sum_{kl} \int \tau_{kl} d\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{klkj} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}. \quad (42-4)$$

این معادله در صورتی نتیجه یکسانی مستقل از انتخاب اندیس‌ها برای محورها به دست می‌دهد که داشته باشیم

$$c_{klkj} = c_{ijkl}. \quad (43-4)$$

روابط (41-4) و (43-4) امکان استفاده از نمادگذاری کوتاهی که توسط وویت^۳ معرفی شد را فراهم می‌کنند. در این نمادگذاری به هر زوج از اندیس‌های i و j عددی بین ۱ تا ۶ نسبت داده می‌شود. طرح شماره گذاری به صورت زیر است

$$\begin{array}{ccc} 11 & \rightarrow & 1 \\ 22 & \rightarrow & 2 \\ 33 & \rightarrow & 3 \end{array} \quad \begin{array}{ccc} 23 & \rightarrow & 4 \\ 13 & \rightarrow & 5 \\ 12 & \rightarrow & 6 \end{array} \quad (44-4)$$

مولفات تانسورهای تنش و کرنش را با نمادگذاری وویت نیز می‌توان نشان داد. برای این که مطمئن شویم تمامی عناصر غیر قطری تانسورهای تنش و کرنش در چگالی انرژی (42-4) به طور مقتضی به حساب آمده‌اند (یعنی ε_{ij} و ε_{ji})، انتقال کامل به نمادگذاری وویت مستلزم وارد کردن بازنیت مجددی از مدول‌های الاستیک است. برای مقصود ما ساده‌تر است که از نمادگذاری وویت تنها به عنوان ساده‌نویسی اندیس‌ها در مدول‌های الاستیک استفاده کنیم، و نمادگذاری و جمع بندی استاندارد تانسوری را حفظ نماییم. در نمادگذاری خلاصه نویسی شده، تانسور الاستیک یک تانسور 6×6 متقارن با حداقل ۲۱ مولفه ناصفر مستقل می‌شود. تعداد مولفات مستقل به دلیل تقارن بلوری نیز کاهش بیش از این می‌یابند. برای بلوری با تقارن مکعبی تانسور الاستیک تنها دارای سه مولفه مستقل است

$$\left(\begin{array}{cccccc} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{array} \right). \quad (45-4)$$

فصل ۴: دینامیک اتم‌ها در بلور

بدون اثبات رسمی نیز به آسانی دیده می‌شود که تانسور الاستیک می‌بایست دارای این شکل باشد. به عنوان مثال محورهای مکعب یکسان هستند. بنابراین مولفات قطری برای تغییر شکل‌های نرمال و برشی می‌بایست یکسان باشند ($c_{44} = c_{55} = c_{66} = c_{11} = c_{22} = c_{cc}$). کرنش برشی در راستای یک محور مکعب نمی‌تواند موجب به وجود آمدن نیروهایی شود که باعث برش در راستاهای دیگر مکعب می‌گردد ($c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0$ و غیره). به علاوه برش نمی‌تواند موجب تنش نرمال گردد ($c_{14} = c_{16} = c_{24} = c_{26} = 0$ و غیره)؛ و نهایتاً نیروهای عمود بر کرنش در راستاهای مختلف مکعب می‌بایستی همسان‌گرد باشند ($c_{12} = c_{13} = c_{23} = 0$ و غیره).

برای بلور شش گوشی، تانسور الاستیک مولفات زیر را دارد

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}. \quad (46-4)$$

یک بلور شش گوشی از نظر الاستیکی در صفحه قاعده‌اش همسان‌گرد است. بنابراین مولفه تانسوری c_{66} که میان رابطه تنش—کرنش برای یک تغییر شکل برشی در صفحه قاعده است به مولفات تانسوری c_{11} و c_{12} از طریق «شرط همسان‌گردی» (معادله ۶۵-۴ را نیز ببینید) مرتبط است

$$2c_{66} = c_{11} - c_{12}. \quad (47-4)$$

حال با کمک تانسور الاستیک می‌توانیم معادله موج (۴-۲۴) را تعمیم دهیم. همان‌طوری که قبل نیز اشاره شد، اندیس‌های دوتایی را برای تانسورهای کرنش و تنش به کار می‌بریم. نیرویی که بر قطعه مکعب کوچکی به حجم $dV = dx_1 dx_2 dx_3$ در راستای k وارد می‌شود را می‌توان بر حسب نیروهایی که بر وجوده قطعه مکعب وارد می‌شود نوشت

$$\begin{aligned} dF_k &= (\tau_{k1}(x_1 + dx_1) - \tau_{k1}(x_1)) dx_2 dx_3 \\ &\quad + (\tau_{k2}(x_2 + dx_2) - \tau_{k2}(x_2)) dx_1 dx_3 \\ &\quad + (\tau_{k3}(x_3 + dx_3) - \tau_{k3}(x_3)) dx_1 dx_2 \\ &= dV \sum_l \frac{\partial \tau_{kl}}{\partial x_l} \\ &= dV \sum_{ijl} c_{kl} u_i \left(\frac{\partial^x u_j}{\partial x_l \partial x_j} + \frac{\partial^y u_j}{\partial x_l \partial x_i} \right) \end{aligned} \quad (48-4)$$

$$= dV \sum_{ijkl} c_{kl} u_i \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_l \partial x_k}.$$

مجموع نیروهای الاستیک و نیروی اینرسی $\rho dV \ddot{u}_k$ بایستی صفر شود. بنابراین معادله تعمیم یافته برای انتشار امواج الاستیک در یک جامد بلواری با تقارن دلخواه عبارت است از

$$\rho \ddot{u}_k = \sum_{kl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_k}. \quad (49-4)$$

در حالت کلی (۴۹-۴) مبین سه معادله جفت شده است که سه جواب مستقل دارد. برای جهت‌های خاص دارای تقارن بالا که درایه‌های مقتضی از تانسور الاستیک صفر می‌شوند، این سه معادله از هم واجتهدید می‌شوند. یک مثال ساده از این وضعیت عبارت است از امواج صوت در راستای محورهای یک بلور مکعبی. در این حالت جواب‌های معادله (۴۹-۴) عبارت‌اند از یک موج صوتی طولی و دو موج صوتی عرضی تبهم‌گشته‌اند. اگر جهت x_1 را به عنوان راستای انتشار در نظر گرفته و حرکت در راستای x_2 را در نظر بگیریم، تنها مولفه ناصرف مشتق عبارت است از

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1 \partial x_1} \neq 0, \quad (50-4)$$

و معادلات حرکت برای امواج صوتی عرضی به دست می‌آیند:

$$\rho \ddot{u}_2 = c_{2121} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} = c_{44} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2}, \quad (51-4)$$

که سرعت صوت آن به صورت

$$c_T = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}, \quad (52-4)$$

خواهد بود. در بسیاری موارد آسان‌تر است با وارون تانسور الاستیک c_{ijkl} کار کنیم. تانسور وارون، s_{ijkl} : با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} s_{ijkl} \tau_{kl}. \quad (53-4)$$

رابطه بین مولفهات تانسوری c و s را می‌توان به طور رسمی با عملیات وارون کردن تانسور محاسبه نمود. هم‌چنین، با توصیف حالت‌های خاصی از کرنش نیز می‌توان به این هدف دست یافت. به عنوان مثال یک تغییر شکل همسان‌گرد از یک بلور مکعبی را در نظر بگیرید

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon \delta_{ij}. \quad (54-4)$$

به دلیل تقارن مکعبی، تنش‌ها نیز می‌بایست همسان‌گرد باشند

$$\tau_{ij} = \tau \delta_{ij}. \quad (55-4)$$

در این حالت معادلات الاستیک (۴-۴۳ و ۴-۵۳) به صورت زیر کاهش می‌یابند

$$\tau = (c_{11} + 2c_{12})\varepsilon, \quad (a-56-4)$$

$$\varepsilon = (s_{11} + 2s_{12})\tau, \quad (b-56-4)$$

و رابطه زیر نتیجه می‌شود

$$(c_{11} + 2c_{12})(s_{11} + 2s_{12}) = 1. \quad (57-4)$$

از معادله (۵۷-۴) می‌آموزیم که اندازه‌گیری تغییرات حجم یک بلور مکعبی تحت فشار هیدرواستاتیک ترکیبی از ثابت‌های الاستیک $c_{11} + 2c_{12}$ و $s_{11} + 2s_{12}$ را به دست می‌دهد. رابطه دیگری بین مدول الاستیک c و ثابت الاستیک s عبارت است از

$$(c_{11} - c_{12})(s_{11} - s_{12}) = 1 \quad (58-4)$$

که با ملاحظات مشابهی برای حالت کرنش $\varepsilon_{22} = -\varepsilon_{33} = 0$ ، $\varepsilon_{11} = 0$ ، $\varepsilon_{ij} = 0$ برای $j \neq i$ حاصل می‌شود. از ترکیب (۵۷-۴) و (۵۸-۴) به دست می‌آید

$$s_{11} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{c_{11} + 2c_{12}} + \frac{2}{c_{11} - c_{12}} \right), \quad (a-59-4)$$

$$s_{12} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{c_{11} + 2c_{12}} - \frac{1}{c_{11} - c_{12}} \right). \quad (b-59-4)$$

به دلیل شکل قطری (۴-۴۵) تانسور الاستیک برای تنش‌ها و کرنش‌های برشی، علاوه بر این داریم

$$c_{44} = 1/s_{44}. \quad (60-4)$$

رابطه (۵۸-۴) و (۶۰-۴) برای بلورهای شش‌گوشی و مهم‌ترین بلورهای چهار وجهی نیز برقرار می‌باشند. معادله (۵۷-۴) به صورت زیر جای گزین می‌شود

$$(c_{11} + c_{12}) = s_{22}s^{-1}, \quad (61-4)$$

$$c_{13} = -s_{12}s^{-1},$$

$$c_{33} = (s_{11} + s_{12})s^{-1},$$

$$\text{با } -2s_{13}^2 - s_{12} = s_{22}(s_{11} + s_{12}). \text{ به علاوه داریم } c_{66} = s_{66}^{-1}.$$

به رغم تقارن بالا، بلور مکعبی از نظر الاستیک همسان‌گرد نیست. تنشی که در اثر تغییر شکلی در راستای محور مکعب حاصل می‌شود، متفاوت است از تنشی که در اثر تغییر شکلی در

راستای قطر به وجود می‌آید. برای همسان‌گرد بودن از نظر الاستیکی، ثابت‌های الاستیک بلور مکعبی می‌باشند در شرط خاصی صدق کنند. برای استخراج این شرط، یک بلور مکعبی را در نظر می‌گیریم که در راستای محور دلخواه x ای به اندازه ε_{xx} کشش پیدا کرده است و در راستای y عمود بر آن به اندازه $\varepsilon_{yy} = -\varepsilon_{xx}$ فشرده شده است. اگر محورهای x_1 و x_2 مکعب موازی محورهای x و y باشند، برای تنش τ_{xx} داریم

$$\tau_{xx} = (c_{11} - c_{12}) \varepsilon_{xx}. \quad (62-4)$$

اگر محورهای مکعب نسبت به x و y به اندازه 45° بچرخدند، در آن صورت تغییر شکل، متناظر با یک تغییر شکل برشی در محورهای مکعب خواهد بود (شکل ۸-۴). از نوشتمن مولفات تانسور کرنش در محورهای مکعب و محورهای x و y بر حسب بردار جابه‌جایی s_2 (شکل ۸-۴) به آسانی دیده می‌شود که $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{23} = \varepsilon_{44}$. بنابراین تنش به صورت زیر به دست می‌آید

$$\tau_{23} = c_{44} \varepsilon_{23} = c_{44} \varepsilon_{xx}. \quad (63-4)$$

حال τ_{23} را با τ_{xx} نشان می‌دهیم. در مکعبی که طول یال آن a باشد، تنش τ_{xx} نیروی

$$f_x = \tau_{xx} a^2 / \sqrt{2}. \quad (64-4)$$

را وارد می‌کند. تصویر نیرو در راستای x_2 عبارت است از

$$f_2 = \tau_{23} a^2 = f_x / \sqrt{2} = \tau_{xx} a^2 / 2. \quad (65-4)$$

با (۶۳-۴) و (۶۵-۴) و از مقایسه با (۶۲-۴) شرط داشتن رفتار الاستیک همسان‌گرد به صورت زیر به دست می‌آید

$$2c_{44} = c_{11} - c_{12}. \quad (66-4)$$

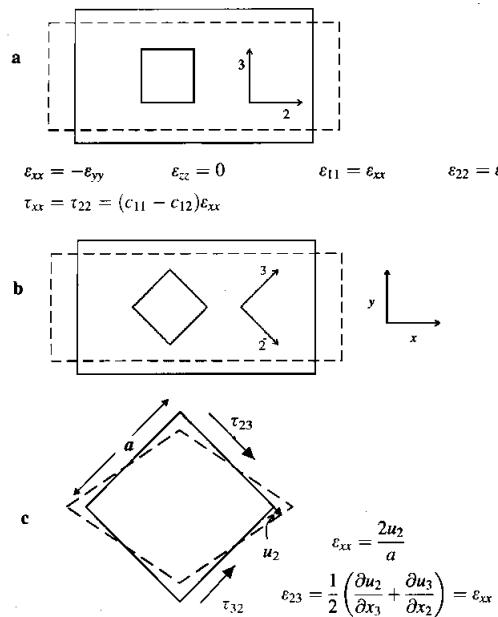
به دلیل این شرط، جامدی که از نظر الاستیک همسان‌گرد باشد فقط دو ثابت الاستیک مستقل دارد که به صورت زیر نشان داده می‌شوند

$$\lambda = c_{12}, \quad \mu = c_{44}. \quad (67-4)$$

در این صورت قانون هوك (۴۰-۴) به شکل زیر خواهد بود

$$\tau_{ik} = \lambda \delta_{ik} \sum_i \varepsilon_{ii} + 2\mu \varepsilon_{ik}. \quad (68-4)$$

در مهندسی مکانیک مرسوم است که از مدول یانگ Y (که گاهی نیز با E نشان داده می‌شود) و عدد پواسون ν نیز استفاده کنند. مدول یانگ میان تغییر طول یک میله در پاسخ به کشش، و



شکل ۴-۸: برای به دست آوردن شرط همسان‌گردی یک تغییر‌شکلی که حجم ماده مورد نظر را پایسته نگاه می‌دارد در نظر می‌گیرند. فرض‌هایی به کار رفته عبارت‌اند از (a) تغییر شکل در راستای محورهای مکعب است. (b) راستاهای تنش با محورهای مکعب زاویه 45° می‌سازند. تغییر شکل (b) متناظر با یک برش در محورهای مکعب است. برای یک ماده همسان‌گرد تنش حاصل در هر دو حالت می‌باشد. این شرط منجر به رابطه همسان‌گردی بین ثوابت الاستیک می‌شود.

انقباض نسبی در راستای عمود بر کشیدگی را توصیف می‌کند. ثابت‌های Y , ν , λ , μ و ثوابت الاستیک s_{ij} در یک سیستم مکعبی با

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = -\frac{s_{12}}{s_{11}}, \quad Y = \frac{\mu(2\mu + 3\lambda)}{\mu + \lambda} = \frac{1}{s_{11}} \quad (69-4)$$

جای‌گزین می‌گرددند. توجه کنید که Y فقط معکوس s_{11} است، و نه مولفه‌ای از وارون ماتریسی تانسور ضرائب c ، هرچند که دیمانسیون هر دو یکی باشد!

مسائل

جدول ۴-۱: ثابت‌های الاستیک برای چند بلور مکعبی در 20°C (بعد از [4.6]). ضرائب c_{ij} در واحد 10^{10}N/m^2 و ثوابت s_{ij} در یکای $10^{-12}\text{m}^2/\text{N}$ می‌باشند. اعداد نسبت به محورهای مکعب منظور شده‌اند. برای تبدیل به دستگاه مختصات دلخواهی مراجع [4.4] و [4.5] را ببینید. اعتبار و دقت داده‌ها به دلیل کیفیت بلورهای قابل دسترسی از ماده‌ای به ماده دیگر تفاوت می‌کند. وابستگی دمایی ثابت‌های الاستیک برای پتانسیم و سدیم به ویژه زیاد است. این مواد در دماهای پایین به طور چشم‌گیری سفت‌تر می‌گردند. شرط همسان‌گردی الاستیک، $1 = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$ است. فقط در موارد استثنایی برآورده می‌شود. بسیاری از مواد به نحو تعجب‌آوری ناهمسان‌گرد هستند (ستون آخر را ملاحظه کنید).

ماده	s_{11}	s_{44}	s_{12}	c_{11}	c_{44}	c_{12}	$\frac{s_{11}}{c_{11} - c_{12}}$
							$c_{11} - c_{12}$
K	۱۱۲۵	۵۳۰	-۵۶۰	۰/۱۹	۰/۱۱	۱/۱	۷/۷
Na	۵۹۰	۲۴۰	-۲۷۰	۰/۷۴	۰/۴۲	۰/۶۲	۷/۰
Ta	۷۸۶	۱/۲۱	-۲۵۸	۲۶۷	۰/۲۵	۱/۷۱	۱/۵۶
Cr	۳/۰۵	۹/۹	-۰/۹۵	۳۵۰	۱/۰	۰/۷۸	۰/۷۱
Mo	۲/۸	۹/۱	-۰/۷۸	۴۵۵	۱/۰	۱/۷۶	۰/۷۹
W	۲/۵۳	۷/۵۵	-۰/۷۲۶	۵/۰۱	۱/۰۱	۱/۰۵	۱/۰
Fe	۷/۷	۸/۹	-۰/۷۸	۲۳۷	۱/۱	۱/۶۱	۷/۴
Ir	۷/۲۸	۷/۹۱	-۰/۷۲	۰/۸۰	۰/۵۱	۰/۴۲	۱/۵
Ni	۷/۷	۹/۰	-۰/۷۰	۲۴۴	۱/۱	۱/۵۴	۷/۵
Pd	۱۳/۶	۱۳/۹	-۰/۹۵	۲۲۷	۰/۱۷	۱/۷۶	۷/۸
Pt	۷/۳۴	۱۳/۱	۰/۹۸	۳۴۶	۰/۷۶۴	۰/۵	۱/۴۴
Cu	۱۵/۰	۱۳/۳	-۰/۲	۱۶۸	۰/۵۴	۱/۲۱	۳/۲
Ag	۲/۲۹	۲/۱۷	-۰/۸	۱/۷۶	۰/۶	۰/۷۵	۳/۰
Au	۲/۳۳	۲/۳۸	-۰/۹۷	۱/۸۶	۰/۲	۱/۷۳	۳/۷
Al	۱/۵۷	۳/۵۹	-۰/۵۸	۱/۱	۰/۸	۰/۶	۱/۲
C	۱/۴۸	۱/۷۴	-۰/۰۱۷	۱/۰/۶	۰/۷۶	۰/۷۵	۱/۲۱
Si	۷/۶۸	۱۲/۵۶	۰/۱۴	۱/۶۵۷	۰/۹۱	۰/۳۹	۱/۵۶
Ge	۹/۷۵	۱۶/۹	-۰/۶۶	۱/۲۹	۰/۷۱	۰/۸۳	۷/۶
GaAs	۱/۲۶	۱۸/۶	-۰/۲۲	۱/۱۹	۰/۵۴	۰/۷۰	۱/۸۳
LiF	۱/۳۵	۱/۵۹	-۰/۲۱	۱/۱	۰/۳	۰/۴۲	۱/۸۲
NaCl	۲/۷۹	۷/۷۴	-۰/۶۵	۰/۸۷	۰/۲۶	۰/۷۴	۰/۷۹

۴-۱ ارتعاشات جای‌گزیده در یک بلور را می‌توان به وسیله برهم‌نهی مدهای فونونی با بردارهای موجی مختلف نشان داد. نشان دهید که مرکز جرم چنین بسته موجی با سرعت گروه $v_g = d\omega/dq$ حرکت می‌کند.

۴-۲ معادلات دینامیکی برای یک زنجیره خطی یک بعدی با تعداد (بسیار بزرگ) N اتم (فاصله اتمی a ، نیروی بازگرداننده f ، جرم اتمی m) را نوشه و سپس آن را با نهاده‌ی $u_n(t) = u(a) \exp[i(qna - \omega t)]$ حل نمایید.

(a) پاشندگی (q) ω حاصل را با زنجیره دو اتمی معادله (۴-۱۵) مقایسه کنید.

(b) نشان دهید که تکانه کل $\sum_{n=1}^N m\dot{u}_n(t)$ یک فونون صفر می‌شود.

(c) نشان دهید که برای طول موج‌های بزرگ ($a \ll q$) معادله دینامیکی زنجیره برای وقتی که جابه‌جایی‌های $u_n(t) = u(x = na, t)$ ، $u_{n+1}(t)$ و $u_{n-1}(t)$ بسط تیلور داده شوند، به معادله امواج الاستیک تبدیل می‌شود!

فصل ۴: دینامیک اتم‌ها در بلور

(d) سرعت موج حاصل را با امواج صوتی یک میله دراز مقایسه کرده و از آن مدول مؤثر الاستیسیته را تعیین کنید. (راهنمایی: برای یک میله دراز، سرعت صوت $c = \sqrt{E/\rho}$ است که در آن E مدول الاستیسیته و ρ چگالی می‌باشد.)

۳-۴ فرکانس ویژه یک نقص جرمی $m = n$ در مکان M را برای یک زنجیره خطی از جرم‌های m حساب کنید. از نهاده‌ی $u_n = u \cdot \exp(-\kappa|n| - i\omega t)$ برای جابه‌جایی ها استفاده کنید. برای چه محدوده‌ای از M ارتعاشات جای‌گزیده وجود دارند؟

۴-۴ رابطه پاشندگی فونون‌های طولی و عرضی در راستای (۱۰۰) را برای یک بلور fcc که اتم‌های آن با فنری به نزدیک‌ترین همسایه‌های خود متصل شده‌اند حساب کنید. با استفاده از استدلال‌های تقارنی، ابتدا هر نوع تقارن ممکن را تشخیص دهید. در کدام جهت پُرنتقارن دیگری ملاحظات مشابه وارد می‌باشند؟

سپس فونون‌ها را به نحوی توصیف کنید که به معادله حرکت یک زنجیره خطی مربوط شود. به این دلیل است که دانستن اثر محل صفحات فاز بر جابه‌جایی اتم‌ها حائز اهمیت است.

Jabeh-Jaii-hai-atm-ha-ra-brai-fonon-hai-mختلف-lbe-manzefeh-brilioweinرسمنمایید.

۵-۴ سرعت مدهای آکوستیکی عرضی و طولی در راستای (۱۰۰) یک بلور fcc را با استفاده از مدل مساله ۴-۴ محاسبه کنید. بر طبق نظریه کشناسانی بلور، سرعت صوت‌ها عبارت‌اند از $c_{11} = (c_{44}/\rho)^{1/2}$ و $c_{long} = (c_{44}/\rho)^{1/2}$ ، که در آن $c_{trans} = c_{44}/\rho$ چگالی می‌باشد. ثابت الاستیک c_{11} و ثابت الاستیک برشی c_{44} را بر حسب ثوابت نیروی نزدیک‌ترین همسایه‌ها محاسبه کنید. ثابت نیرو را چنان بگیرید که بیشینه فرکانس ارتعاشات متناظر با $8/85\text{THz}$ (بیان‌گر نیکل) بشود و از آن مقادیر عددی سرعت صوت‌ها را به دست آورید. مقادیر تجربی برای امواج طولی و عرضی، به ترتیب عبارت‌اند از 530 m/s و 380 m/s .

۶-۴ فرکانس یک فونون سطحی با پاریته فرد (نسبت به صفحه آینه‌ای متشکل از بردار موجی و بردار عمود بر سطح) را در موز ناحیه بریلوئین یک سطح (۱۰۰) یک بلور fcc در راستای (۱۱۰) را به کمک مدل نیروی مرکزی نزدیک‌ترین همسایه محاسبه کنید. چه چیزی باعث آسان شدن چنین محاسبه‌ای می‌گردد؟ آیا می‌توانید مددیگری در همان سطح بیابید که اکیدا در یک صفحه باشد؟

۷-۴ بقای بردار موجی در پراکندگی غیر الاستیک از یک لایه $2D$ متناسب از اتم‌ها را به دست آورید. همان محاسبه را برای پراکندگی غیر الاستیک از سطحی که در آن موج فرودی

فیزیک حالت جامد

درون جامد به صورت $\exp(-z/\lambda)$ میرا می‌شود تکرار کنید. در اینجا، λ طول پویش آزاد میانگین مؤثر است. روش اwald مناسبی را برای قانون بقای بردار موجی برای وقتی که شبکه دارای تناوب $2D$ است بیابید.

۸-۴ بسط (۴-۲۴) را یک قدم جلوتر ببرید و متوسط زمانی دامنه پراکنده شده را محاسبه کنید. بسط را به صورت زیر بازنویسی کنید

$$1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \langle (K.u_n)^2 \rangle_t \approx e^{-\frac{1}{\lambda} \langle (K.u_n)^2 \rangle_t}.$$

با برابر قرار دادن متوسط زمانی و متوسط آنسامبلی، شدت پراکنده‌گی را برای یک شبکه ساده حساب کنید.

در ضریب $\langle (K.u_n)^2 \rangle_t$ کمیت $W = \exp\left(-\frac{1}{\lambda} \langle (K.u_n)^2 \rangle_t\right)$ به فاکتور دبای-والر^۴ معروف است. برای یک شبکه هم‌آهنگ، برای مقادیر به دلخواه بزرگ $\langle (K.u_n)^2 \rangle_t$ نیز این نتیجه برقرار است. اما اثبات آن سرراست نیست. با فرض این که تمام اتم‌ها مانند نوسان‌گرهای مستقل با فرکانس ω نوسان می‌کنند، وابستگی دمایی عامل دبای-والر را محاسبه کنید (با استفاده از ۵-۱۵ و ۵-۲). همین محاسبه را با مدل دبای نیز تکرار کنید.

۹-۴ ثوابت الاستیک c_{11} و c_{44} را برای یک بلور مکعبی مرکز وجوه پر، با فرض کردن نیروهای فنری بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها به دست آورید. نشان دهید که این مدل برای بلور از نظر الاستیک همسان‌گرد نیست! نشان دهید $c_{11} = c_{44}^3$! این رابطه کوشی برای بلورهای مکعبی است. رابطه کوشی بین ثوابت الاستیک هنگامی برقرار است که میدان نیروی بین اتمی، فقط شامل نیروهای مرکزی باشد (یعنی نیروهایی که بین دو به دوی اتم‌ها در راستای محور پیوند وجود دارند). در حالت کلی نیروهای غیر-مرکزی مانند نیروهای والنس خم کننده زاویه‌ها و نیروهای بس‌ذرهای باعث انحراف از رابطه کوشی می‌گردند. برای کدام ماده (جدول ۴-۱ را ملاحظه نمایید) رابطه کوشی به تقریب برقرار است؟

۱۰-۴ انرژی الاستیک بر واحد مساحت را در یک لایه نازک Cu برآستی^۵ شبکه کانی^۶ که بر سطح (۱۰۰) Ni نشانده شده است محاسبه کنید. راهنمایی: تنش ε_m لایه با میزان عدم تجانس بین ثابت‌های شبکه داده می‌شود: $\varepsilon_m = (a_{\text{Ni}} - a_{\text{Cu}})/a_{\text{Ni}}$. چگالی انرژی

Debye-Waller ^۴
epitaxial ^۵
pseudomorphic ^۶

الاستیک عبارت است از $u = t \sum_{ij} \int_0^{\varepsilon_m} \tau_{ij} d\varepsilon_{ij}$ ، که در آن t ضخامت لایه می‌باشد.
از چه رو برای ضخامت رشد لایه‌های شبکه‌کانی برآ راستی حد بالایی وجود دارد و اگر
ضخامت لایه به حد بحرانی برسد چه روی می‌دهد؟

فصل ۵

خواص گرمایی

در بخش ۲-۴ دیدیم که چگونه $3rN$ معادله حرکت یک جامد دوره‌ای با نهاده‌ی موج تخت و فرض نیروهای هم‌آهنگ و اجفته‌ی می‌گردند. با (۷-۴) به دستگاهی ای معادلات رسیدیم که برای هر بردار موجی q ، فقط دامنه‌های موج اتم‌های داخل یک سلول واحد را به هم جفته‌ی می‌کند. از نظر ریاضی نشان داده می‌شود که در تقریب هم‌آهنگ، معادلات حرکت برای جامدی که دوره‌ای نباشد نیز از طریق یک تبدیل خطی مختصات به مختصات جدیدی موسوم به مختصات بهنجار، کاملاً اجفته‌ی می‌گردند. بدین طریق تعداد $3rN$ فرم حرکتی برای یک بلور به دست می‌آوریم که هریک دارای بستگی زمانی هم‌آهنگ با فرکانس مشخصی می‌باشند؛ که برای یک جامد دوره‌ای این فرکانس با رابطه پاشندگی (q) ω داده می‌شود. هر کدام از این «مدهای بهنجار» می‌تواند مستقل از مدهای دیگر انرژی به دست آورد یا از دست دهد. مقدار انرژی قابل مبادله کوانتیزه است، اما مانند یک نوسان‌گر هم‌آهنگ منفرد می‌باشد:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1-5)$$

از نظر کلاسیکی عدد کوانتومی n با رابطه زیر به دامنه ارتعاشات مرتبط است

$$M\omega^2 \langle s^2 \rangle_t = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (2-5)$$

که در آن $\langle s^2 \rangle_t$ میانگین زمانی را نشان می‌دهد. اگر کسی به عنوان مثال بخواهد در تقریب هم‌آهنگ انرژی گرمایی بر واحد حجم یک جامد را حساب کند، اول از همه لازم است طیف ویژه فرکانس‌های جامد را بداند، و دوم انرژی یک نوسان‌گر هم‌آهنگ در تعادل با یک منبع

گرمایی را بداند. از اینجا شروع می‌کنیم که دست کم چگونه می‌توان علی‌الاصول طیف فرکانس‌های یک جامد را به دست آورد.

۱-۵ چگالی حالات

تعداد $3rN$ معادله حرکت (۴-۴) دقیقاً $3rN$ جواب دارد که در حالت کلی متمایز از هم هستند. نهادهای موج تخت (۴-۵) برای یک جامد دوره‌ای به نظر می‌رسد که منیفلد پیوسته‌ای از جواب‌ها را به دست می‌دهد. این تناقض از آن‌جا ناشی می‌شود که تقارن کامل انتقالی، یعنی شبکه‌ای که تا بی‌نهایت گسترده شده است؛ به همراه تعداد متناهی N سلول واحد فرض گرفته شده است. برای فائق شده به این مساله، بلوری متناهی به حجم V که مشتمل بر N سلول واحد است را در نظر می‌گیریم و فرض می‌کنیم که چنین حجمی به صورت تناوبی خودش را تا بی‌نهایت تکرار می‌کند. بدین طریق یک بلور متناهی به دست می‌آوریم، اما در عین حال تقارن انتقالی کامل را نیز که شرط لازمی برای مجاز بودن نهادهای موج تخت است را از دست نداده‌ایم. اگر بنا بود فقط بلورهای متناهی را در نظر بگیریم، پیچیدگی‌های ناشی از جواب‌های جای‌گزیده که در سطح بلور متناهی به وجود می‌آیند، وارد می‌شوند. برای بلورهای بسیار کوچک که تعداد اتم‌های روی سطح آن قابل مقایسه با تعداد اتم‌های حجم است، در حقیقت، بایستی که چنین جواب‌های جای‌گزیده‌ای را در محاسبه خواص گرمایی وارد کنیم.

این الزام که تمامی خواص شبکه در هر راستایی بعد از $N^{1/3}$ سلول واحد تکرار شود، بدان معناست که جابه‌جایی s_n نیز می‌بایستی تکرار شود. مطابق (۴-۵) این منجر به شرط زیر می‌شود

$$e^{iN^{1/3}q.(a_1+a_2+a_3)} = 1. \quad (a-3-5)$$

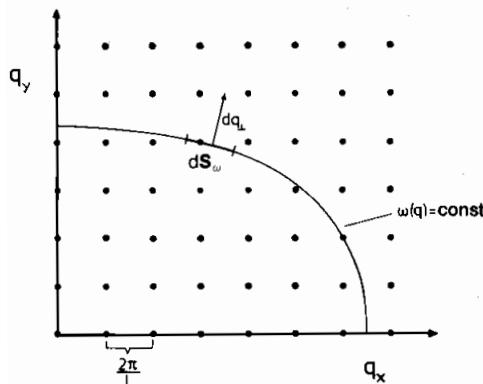
اگر بردار موجی q را بر حسب مولفه‌های g_i شبکه وارون آن تجزیه کنیم (معادله ۲۱-۳)، مولفه‌های q_i می‌بایست در معادله

$$q_i = \frac{n_i}{N^{1/3}}$$

با

$$\begin{cases} n_i = 0, 1, 2, \dots, N^{1/3} - 1 \\ n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases} \quad G.q \leq \frac{1}{\sqrt[3]{2}} G^2. \quad (b-3-5)$$

معادله بالا بدان معناست که مجموعه اعداد صحیح n_i را می‌توان چنان انتخاب کرد که q مقادیر واقع در سلول واحد شبکه وارون را اختیار کند، یا این‌که، همیشه در ناحیه اول بریلوئین که



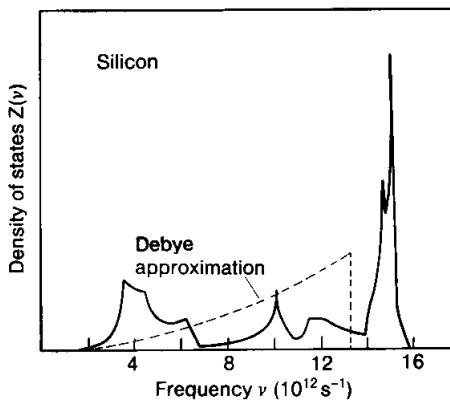
شکل ۱-۵: مقادیر مجاز q در شبکه وارون برای یک شبکه مربعی. L طول تکرار در فضای مستقیم می‌باشد.

در بخش ۳-۵ معرفی شد، واقع گردد؛ که حجم این ناحیه نیز در حقیقت برابر حجم سلول واحد است. در حالت دوم، بیشینه مقادیر مجاز n_i با شرط $G \cdot q \leq G^3$ تعیین می‌گردد (شکل ۳-۸). فرآیند وارد کردن یک شبکه متناهی در عین حفظ تقارن کامل انتقالی منجر به گستته شدن مقادیر q شده است. تعداد کل مقادیر مجاز q برابر با تعداد N سلول‌های واحد است. چگالی مقادیر مجاز q در شبکه وارون عبارت است از N تقسیم بر حجم شبکه وارون ($N g_1 \times g_2$). با استفاده از (۲۵-۳)، چگالی حالت‌ها در شبکه وارون برابر $(V/(2\pi))^3$ به دست می‌آید. در یک شبکه مکعبی فاصله مقادیر مجاز q عبارت است از $(2\pi/L)^3 = g/N^{1/3}$ که در آن L طول تکرار در فضای مستقیم است. این مستقیماً از (۳-۵) نیز برداشت می‌شود (شکل ۱-۵).

برای N های بزرگ، حالت‌ها در فضای q به صورت متراکمی انباشته شده‌اند و یک توزیع همگن شبیه پیوستار تشکیل می‌دهند. در آن صورت، تعداد حالت‌های واقع در بازه فرکانس $d\omega$ توسط حجمی از فضای q که بین سطوح $\omega(q) = \text{const} + d\omega$ محصور شده است، ضرب در چگالی حالت‌ها در فضای q داده می‌شود

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} dq. \quad (4-5)$$

تابع $Z(\omega)$ نیز چگالی حالات نامیده می‌شود. چگالی حالات یکی از مفاهیم اصلی فیزیک حالت جامد است که در خواص الکترونی (بخش ۶-۱) نیز اهمیت فراوانی دارد. حجم بردار موجی dq را به طولی عمود بر سطح $\omega(q) = \text{const}$ و عنصر مساحتی در راستای این سطح تجزیه می‌کیم



شکل ۲-۵: چگالی حالات فونونی Si [5.1] (شکل ۴-۴). خط چین چگالی حالاتی که برای یک پیوستار الستیک و همسان گرد به دست می‌آید (نقریب دبای با $\Theta = 640\text{ K}$ ، بخش ۳-۵) را نشان می‌دهد.

$$dq = df_\omega dq_\perp.$$

به کمک $d\omega = |\text{grad}_q \omega| dq_\perp$ به دست می‌آید

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \int_{\omega=\text{const}} \frac{df_\omega}{|\text{grad}_q \omega|}. \quad (5-5)$$

در قسمت‌هایی که منحنی پاشندگی مسطح‌تر باشد، این چگالی حالات بزرگ‌تر است. در فرکانس‌هایی که رابطه پاشندگی مماس افقی داشته باشد، مشتق چگالی حالات نسبت به فرکانس دارای یک تکینگی است (تکینگی ون-هوف^۱؛ شکل ۲-۵). برای یک زنجیره خطی، خود چگالی حالات نیز تکینه است. توجه کنید که مفهوم چگالی حالات نیازی به پیش فرض تناوبی بودن ساختار ندارد. جامدات بی‌شکل نیز دارای چگالی حالات می‌باشند که معمولاً خیلی متفاوت از چگالی حالات جامد متناسب مربوطه نیست. در جامدات بی‌شکل، تکینگی ون-هوف وجود ندارد.

به عنوان یک مثال، چگالی حالات یک محیط همسان گرد الستیک که سرعت صوت برای امواج طولی آن c_L ، و برای دو موج عرضی (تبهگن) آن c_T می‌باشد را محاسبه خواهیم نمود. برای هر شاخه، سطح $\omega(q) = \text{const}$ کروی می‌باشد. بنابراین $|\text{grad}_q \omega|$ برای سرعت c_i صوت

فصل ۵: خواص گرمایی

در هر شاخه i است و مستقل از q می‌باشد. بنابراین انتگرال سطح (۵-۵) برابر مساحت ϵ_i کره است. بنابراین برای هر شاخه داریم

$$Z_i(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{q}{c_i} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c_i^2} d\omega \quad (6-5)$$

و برای چگالی حالات کل

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^2} + \frac{2}{c_T^2} \right) \omega^2 d\omega. \quad (7-5)$$

بنابراین چگالی حالات یک محیط همسان‌گرد، و هم‌چنین یک بلور [دلخواه] در فرکانس‌های کوچک به صورت مربعی بر حسب فرکانس افزایش می‌یابد. این روند با افزایش فرکانس به افزایش خود ادامه می‌دهد. اما بر مبنای مثال زنجیره خطی (شکل ۳-۴) می‌بینیم که برای هر جامدی، یک بیشینه‌ای برای فرکانس‌های ممکن وجود دارد. این امر برای ساختارهای غیر تناوبی نیز برقرار است.

۲-۵ انرژی گرمایی یک نوسان‌گر هم‌آهنگ

اکنون یک نوسان‌گری را در نظر می‌گیریم که در تعادل گرمایی با یک منبع گرمایی در دمای T است. در این صورت نمی‌توان فرض کرد که نوسان‌گر در یک حالت کوانتومی معین n با انرژی ثابت $\hbar\omega$ ($n + \frac{1}{2}$) قرار دارد. در عوض می‌توان احتمال P_n واقع شدن نوسان‌گرد در حالت n را بیان نمود. احتمال مناسب توزیع توسط توزیع بولتزمن (که به توزیع کانونی نیز موسوم است) داده می‌شود

$$P_n \propto e^{-E_n/k_B T}, \quad (8-5)$$

که در آن k_B ثابت بولتزمن است. ثابت تناسب با این شرط تعیین می‌شود که نوسان‌گر می‌بایستی در یکی از حالت‌های ممکنه قرار داشته باشد

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$$

لذا

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} &= e^{-\hbar\omega/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega/k_B T})^n \\ &= e^{-\hbar\omega/2k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})^{-1}. \end{aligned} \quad (9-5)$$

بنابراین داریم

$$P_n = e^{-n\hbar\omega/k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \quad (10-5)$$

لذا، انرژی میانگین $\langle \varepsilon(\omega, T) \rangle$ عبارت است از

$$\varepsilon(\omega, T) = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) (e^{-\hbar\omega/k_B T})^n. \quad (11-5)$$

با مشتق گیری از فرمول جمع‌بندی سری هندسی

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (12-5)$$

به دست می‌آید

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (13-5)$$

می‌توان میانگین انرژی را به دست آورد

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right). \quad (14-5)$$

شکل این عبارت شبیه ترازهای انرژی (۱-۵) یک نوسان‌گر منفرد است. بنابراین برای مقدار چشم‌داشتی عدد کوانتومی n یک نوسان‌گر هم‌آهنگ در تعادل گرمایی در دمای T می‌توان نوشت

$$\langle n \rangle_T = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (15-5)$$

همان طوری که در بخش ۳-۴ بحث نمودیم، می‌توان حرکت موج-گونه اتم‌ها را به صورت ذرات بدون برهم‌کنش (فونون‌ها) ملاحظه نمود که حالت آنها توسط بردادی موجی q و شمارش‌گر شاخه j معین می‌گردد. در این حالت، عدد n متناظر با تعداد ذراتی که در حالت q, j هستند خواهد بود؛ و $\langle n \rangle_T$ مقدار چشم‌داشتی این عدد می‌باشد. آمار ذرات بدون برهم‌کنشی از این گونه که برای تعداد ذرات موجود در یک حالت، حد بالایی وجود نداشته باشد، آمار بوز نامیده می‌شود. بنابراین کوانتوم‌های موج مانند ذرات بوز (بوزون‌ها) رفتار می‌کنند.

بایستی به این نکته توجه شود، که دو توزیع آماری متفاوت P_n در معادله (۸-۵) و $\langle n \rangle_T$ در (۱۵-۵)؛ یعنی توزیع‌های بولتزمن و بوز، نتیجه نگریستن به مساله از دو دیدگاه متفاوت هستند: توزیع بولتزمن عبارت است از احتمال این که یک تک ذره، حالت معینی را اشغال کند؛ از

فصل ۵: خواص گرمایی

طرف دیگر، آمار بوز بیان گر تعداد متوسط ذراتی بدون برهم کنشی است که می‌توانند در حالت معینی که قابل اشغال توسط تعداد دلخواهی از ذرات است یافت شوند.

۳-۵ ظرفیت گرمایی ویژه

اکنون انرژی گرمایی $(\omega, T) \varepsilon$ نوسان گری با فرکانس ω را می‌دانیم. این کمیت، معنی اصلی انرژی مد بهنگاری از یک جامد با فرکانس ω است. انرژی داخلی کل $U(T)$ یک جامد در تعادل گرمایی از جمع بستن روی تمام ویژه فرکانس‌ها به دست می‌آید. با استفاده از چگالی حالات Z معرفی شده در بخش ۱-۵ می‌توان انرژی داخلی را به صورت زیر نوشت

$$U(T) = \frac{1}{V} \int_0^\infty Z(\omega) \varepsilon(\omega, T) d\omega. \quad (16-5)$$

مشتق انرژی داخلی نسبت به دما، ظرفیت گرمایی ویژه را به دست می‌دهد. لازم به ذکر است که در تقریب هم‌آهنگ، گرمایی ویژه در حجم ثابت و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت برابر می‌باشد، و بنابراین لازم نیست پارامتر دیگری در حین مشتق گیری معین شود.

بنابراین انرژی گرمایی یک بلور و ظرفیت گرمایی ویژه متناظر با آن را می‌توان از چگالی حالات $Z(\omega)$ و به کمک معادله (۱۶-۵) تعیین کرد. خود چگالی حالات نیز علی‌الاصول از روی ماتریس جفتیدگی‌ها قابل تعیین است. برای فهم رفتار کیفی گرمایی ویژه بر حسب دما، کافی است مدل ساده‌ای برای چگالی حالات را بررسی کنیم. به این منظور چگالی حالاتی که قبلاً برای یک محیط الاستیک همسان‌گرد محسوب شد را به کار می‌بریم. در آن صورت رابطه پاشندگی به سادگی عبارت است از $cq = \omega$ ، و از روابط پاشندگی نوعی بلورها در اینجا صرف نظر می‌کنیم. با استفاده از (۲-۵) و (۱۶-۵) این مدل منجر می‌شود به

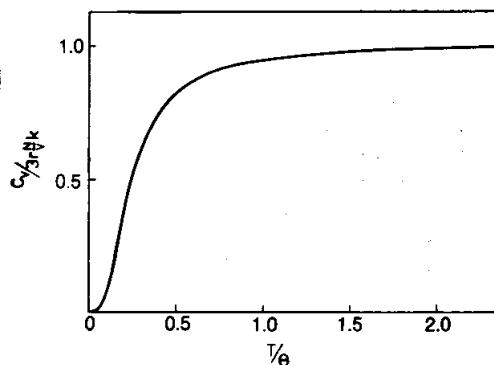
$$c_v(T) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 \frac{d}{dT} \varepsilon(\omega, T) d\omega. \quad (17-5)$$

فرکانس قطع دبای ω_D از این شرط تعیین می‌گردد که تعداد حالات ها برابر $2rN$ باشد؛ یعنی

$$2rN = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \quad (18-5)$$

تحمیل کردن فرکانس قطع مشترک برای هر سه مدل آکوستیک به نوعی با مدل هم‌خوانی ندارد. با این حال مقادیر $c_v(T)$ ای که به این طریق به دست می‌آیند توافق بهتری با آزمایش نسبت به حالتی که فرکانس‌های قطع مختلف برای شاخه‌های طولی و دو شاخه عرضی به کاربرده شود حاصل می‌شود.

از (۱۴-۵) و (۱۷-۵) داریم



شکل ۳-۵: ظرفیت گرمایی ویژه به ازای واحد حجم در مدل دبای. گرمایی ویژه به ثابت بولتزمن k_B ، چگالی N/V سلول‌های واحد و تعداد r اتم‌ها در سلول واحد بهنجار شده است. در این مدل، تفاوت ماده‌های مختلف در دمای دبای Θ آنهاست.

$$c_v = \frac{Nr}{V} \frac{1}{\omega_D^r} \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^r d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (19-5)$$

با معرفی دمای دبای Θ مطابق تعریف

$$\hbar\omega_D = k_B\Theta, \quad (20-5)$$

و متغیر انتگرال گیری $y = \hbar\omega/k_B T$ به دست می‌آوریم

$$c_v = \frac{2rNk_B}{V} \frac{1}{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^r \int_0^{\Theta/T} \frac{y^r e^y dy}{(e^y - 1)^r}. \quad (21-5)$$

شکل $c_v(T)$ در شکل ۳-۵ رسم شده است. همان گونه که بلافاصله از (۱۹-۵) دیده می‌شود، برای $k_B T > \hbar\omega_D$ گرمایی ویژه به صورت زیر داده می‌شود

$$c_v = \frac{1}{V} 2rNk_B,$$

و بنابراین مستقل از دمای است. از نظر بستگی به چگالی این رابطه برای تمامی جامدات یکسان است، زیا که دمای مشخصه Θ در این معادله ظاهر نمی‌شود. اما این رابطه فقط در چارچوب تقریب هم آهنگ برقرار است. ظرفیت گرمایی مشاهده شده در آزمایش، به میزان اندازی که متناسب با T است از این مقدار بیشتر می‌باشد. در دماهای پایین، حد بالای Θ/T انتگرال را می‌توان ∞ گرفت و نتیجه زیر به دست می‌آید

جدول ۵-۱: دمای دبای مورد بر حسب K برای مواد برگزیده [۵.۲].

Cs	۳۸	Hg	۷۲	Se	۹۰	K	۹۱	Ar	۹۳
Pb	۱۰۵	In	۱۰۸	Te	۱۵۳	Au	۱۶۵	KCl	۲۲۵
Pt	۲۴۰	Nb	۲۷۵	ZnS	۳۱۵	NaCl	۲۲۱	Cu	۲۴۳
Li	۲۴۴	Ge	۲۷۰	W	۴۰۰	C	۴۲۰	Ir	۴۲۰
LiCl	۴۲۲	Al	۴۲۸	Mo	۴۵۰	Ni	۴۵۰	Fe	۴۶۷
Cr	۶۳۰	Si	۶۴۰	LiF	۷۳۲	Be	۱۴۴۰	C	۲۲۳۰

$$c_v(T) = \frac{1}{V} ۲rNk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad T \ll \Theta. \quad (22-5)$$

در دماهای به اندازه کافی پایین فقط امواج الاستیک برانگیخته می‌شوند، برای چنین امواجی چگالی حالات در جامدات واقعی متناسب با θ^3 تغییر می‌کند، ولذا قانون T^3 برای سهم درجات آزادی ارتعاشی در ظرفیت گرمایی برای همه جامدات برقرار است. اما بازه دمایی ای که قانون T^3 برای آن برقرار است معمولاً زیر K ۱ واقع است.

در تقریب دبای، گرمای ویژه یک جامد به طور کامل در تمامی دماها توسط دمای مشخصه Θ تعیین می‌گردد. بنابراین برای مقایسه مواد مختلف، دانستن دمای دبای آنها مفید است (جدول ۵-۱). چون در عمل گرمای ویژه از مدل دبای انحراف دارد، بهترین روش تعریف کردن Θ روش نیست. متدالو است که Θ را از معادله (۲۲-۵) با استفاده از مقادیر اندازه گیری شده تجربی c_v در دماهای پایین تعیین کنند. اما مقداری که به این طریق برای Θ به دست می‌آید به نحو قابل ملاحظه‌ای متفاوت از مقداری خواهد بود که در دماهای بالا از رابطه (۲۰-۵) حاصل می‌شود.

۴-۵ اثرات ناشی از ناهم‌آهنگی

تا اینجا فقط حرکات اتمی را در تقریب هم‌آهنگ بررسی کردیم. جملات مرتبه بالاتر در بسط پتانسیل (۱-۴) صرف نظر شده‌اند. اما بسیاری از خواص مهم جامدات با این تقریب قابل توصیف نیستند. برخی از این اثرات عبارت‌اند از انبساط گرمایی، وابستگی دمایی ثابت‌های الاستیک، و افزایش (ضعیف) گرمای ویژه بالای Θ . هم‌چنین یک جامد «هم‌آهنگ» کامل می‌باشد رسانش گرمایی خیلی زیادی داشته باشد. این امر بدان دلیل است وقتی یک موج الاستیک به وجود می‌آید، دارای نیمه عمر بی‌نهایت خواهد بود. بنابراین فرآیند انتقال گرمای

مربوطه بدون وقفه ادامه می‌یابد.

متاسفانه توصیف اثرات غیر هم‌آهنگ ساده نیست. امکان حل دقیق همانند مورد هم‌آهنگ در اینجا وجود ندارد، زیر با نهاده‌ی موج تخت معادلات حرکت از هم‌واجفتیده نمی‌شوند. بنابراین برای حالت غیر هم‌آهنگ، جواب‌های فونونی پتانسیل هم‌آهنگ به عنوان تقریب اول از حل دقیق به کار می‌روند. اما در این حالت فونون‌ها حل‌های ویژه دقیق معادلات حرکت نیستند. حتی اگر در زمان اولیه خاصی حالت سیستم را توسط موج تخت (fonon) بتوان نشان داد، دقت این توصیف با گذشت زمان کمتر و کمتر می‌شود. در عوض می‌بایست تحول زمانی را با وارد کردن طیفی از فونون‌های دیگر توصیف کرد. این مشخصه به «وایپاشی فونونی»^۲ موسوم است.

یک فونون می‌تواند به یک یا چند فونون وایپاشی کند. بحث کوانتمومی دقیق این مساله با استفاده از نظریه اختلال نشان می‌دهد که وایپاشی یک فونون به دو فونون و هم‌چنین فرآیند عکس مربوطه از وارد کردن جملات مرتبه سه در بسط پتانسیل ناشی می‌شود. فرآیندهایی که شامل چهار فونون هستند از جمله مرتبه بعدی حاصل می‌شوند، و به همین ترتیب. چون اندازه جملات مرتبه بالاتر به صورت یک‌نواخت کاهش می‌یابد، احتمال چنین فرآیندهای بس‌فونونی نیز کوچک‌تر می‌شود. به عنوان مثال در برهم‌کنش غیر الایستیک فونون‌ها با امواج ذره‌ای یا نور (بخش ۴-۴) این مساله حائز اهمیت است: بالاترین مقطع پراکنده‌گی متعلق به برانگیختگی تک فونون‌ها است. اویین جمله غیر هم‌آهنگ امکان برانگیختگی هم‌زمان دو فونون را فراهم می‌سازد. جذب مشتمل بر برانگیختگی سه فونون به نسبت خیلی ضعیف است. به دلیل این نوع فرآیندهاست که می‌توان منحنی‌هایی مانند آن چه در شکل ۴-۴ نشان داده شده را اندازه‌گیری نمود؛ این اندازه‌گیری‌ها متکی بر این واقعیت هستند که برانگیختگی‌ها و جذب‌های تک فونونی فرآیندهای غالب را تشکیل می‌دهند.

سوال جالب دیگر در این باب این است که آیا جواب‌های ایستا برای قوانین نیروی غیر خطی امکان پذیر هستند یا نه؟ در برخی موارد فیزیکی خاص می‌توان چنین جواب‌های ایستایی که به سالیتون^۳ معروف هستند را پیدا کرد. سالیتون‌ها به ویژه در الکترودینامیک محیط‌های غیر خطی حائز اهمیت‌اند [۵.۳].

در دو بخش ذیل دو تا از مهم‌ترین اثرات غیر هم‌آهنگ، یعنی انساط گرمایی و رسانندگی گرمایی ناشی از فونون‌ها را بررسی می‌کیم و مدل‌هایی برای توصیف آنها ارائه می‌کنیم.

۵-۵ انبساط گرمایی

همه مواد با تغییر دما حجم یا ابعادشان تغییر می‌کند. هرچند که این تغییرات برای جامدات نسبتاً کوچک هستند، با این حال از نظر فنی حائز اهمیت هستند؛ به ویژه هنگامی که قرار است دو ماده با ضرایب انبساط مختلف به طور دائم به هم جوش بخورند. برای داشتن تعریفی که مستقل از طول l نمونه باشد، ضریب انبساط خطی α را به صورت زیر تعریف می‌کنند

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}. \quad (23-5)$$

برای مواد همسان‌گرد و بلورهای مکعبی α برابر یک سوم ضریب انبساط حجمی است

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}. \quad (24-5)$$

مقادیر نوعی ضرایب انبساط خطی جامدات از مرتبه K^{-5} است. روشی است که ضریب انبساط گرمایی را در صورتی می‌توان اندازه گرفت که نمونه در حالتی بدون تنفس باشد. از نظر ترمودینامیکی این بدان معناست که مشتق انرژی آزاد نسبت به حجم، یعنی فشار p می‌باشد در تمامی دماها صفر باشد:

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p = 0. \quad (25-5)$$

از این معادله می‌توان برای محاسبه ضریب انبساط گرمایی استفاده کرد: اگر بتوان انرژی آزاد را به صورت تابعی از حجم بیان کرد، در آن صورت شرط صفر شدن تنفس به ازای تمام دماها، روابطهای بین حجم و دما و لذا انبساط گرمایی را به دست می‌دهد. ما از این رهیافت استفاده کرده و با محاسبه انرژی آزاد یک نوسان‌گر شروع می‌کنیم. بعد از آن تعمیم به یک شبکه سراسری خواهد بود.

انرژی آزاد یک سیستم را می‌توان بر حسب تابع پارش Z آن نوشت

$$F = -k_B T \ln Z, \quad Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}. \quad (26-5)$$

اندیس i روی تمام حالت‌های کوانتمویی متمایز سیستم است. برای یک نوسان‌گر هم آهنگ داریم

$$Z = \sum_n e^{-\hbar\omega(n+1/2)/k_B T} = \frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}. \quad (27-5)$$

بنابراین سهم درجات آزادی ارتعاشی در انرژی آزاد عبارت است از

$$F_s = \frac{1}{2} \hbar\omega + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}). \quad (28-5)$$

فیزیک حالت جامد

انرژی آزاد کل، مقدار Φ انرژی پتانسیل در مکان‌های تعادلی را نیز شامل می‌شود

$$F = \Phi + \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T} \right). \quad (29-5)$$

برای یک نوسان‌گر هم آهنگ به راحتی دیده می‌شود که فرکانس ω به تغییر مکان a از مکان تعادل وابسته نیست. بنابراین در این حالت اعمال شرط تعادل (۲۵-۵) به انبساط گرمایی منجر نمی‌شود.

حال به مورد ناهم آهنگ می‌پردازیم، و اجازه می‌دهیم فرکانس با جایه‌جایی از محل تعادلی تغییر کند. فرض می‌کنیم که ترازهای انرژی کماکان با $E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$ داده می‌شوند. این فرآیند به تقریب شبهم آهنگ موسوم است. برای یک نوسان‌گر می‌توان به راحتی تغییرات فرکانس را بر حسب ضریب سوم بسط پتانسیل (۱-۴) بیان کرد. محاسبه واقعی لازم نیست در اینجا انجام شود (مسئله ۶-۵). برای محاسبه ساده مشتق (۲۵-۵) بسط انرژی آزاد حول نقطه تعادلی را در نظر می‌گیریم. محل کمینه پتانسیل را a_0 فرض می‌کنیم. در حالت ناهم آهنگ، متوسط زمانی محل نوسان‌گر دیگه در a_0 نخواهد بود و مقدار جدید آن را با a نشان می‌دهیم. در آن صورت با ثابت نیروی f برای انبساط به دست می‌آوریم

$$\Phi = \Phi_0(a_0) + \frac{1}{2}(a - a_0)^2,$$

$$F_s = F_s(a_0) + \left. \frac{\partial F_s}{\partial a} \right|_{a=a_0} (a - a_0). \quad (30-5)$$

شرط تعادل (۲۵-۵) به همراه (۲۹-۵) به دست می‌دهد

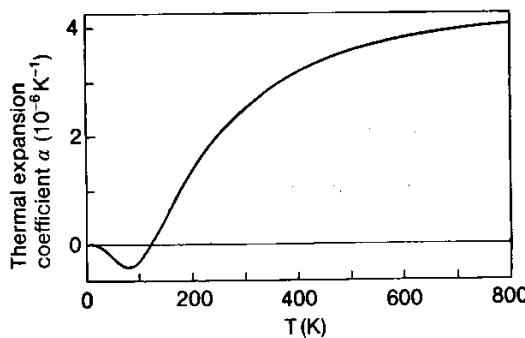
$$f(a - a_0) + \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial a} \varepsilon(\omega, T) = 0. \quad (31-5)$$

با این معادله، رابطه بین تغییر مکان متوسط و دما را داریم. تغییر مکان متناسب است با انرژی گرمایی $\varepsilon(\omega, T)$ نوسان‌گر. بنابراین ضریب انبساط خطی به صورت زیر به دست می‌آید

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dT} = - \frac{1}{a_0^2 f} \frac{\partial \ln \omega}{\partial \ln a} \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon(\omega, T). \quad (32-5)$$

برای تعمیم این رابطه به جامدات، کافی است که $\alpha = a_0^{-1} (da/dT)$ را با $\alpha_V = V^{-1} (dV/dT)$ جای‌گزین کرده روی تمامی بردارهای موجی فونوئی q و تمامی شاخه‌های j جمع بیندیم. به جای f ، کمیت $V\kappa$ را خواهیم داشت، که $\kappa = V(\partial p/\partial V)$ ضریب ترکم‌پذیری حجمی است

$$\frac{1}{V} \frac{dV(T)}{dT} = \alpha_V = \frac{1}{V\kappa} \sum_{q,j} - \frac{\partial \ln \omega(q,j)}{\partial \ln V} \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon[\omega(q,j), T] \quad (33-5)$$



شکل ۵-۴: ضریب انبساط خطی سیلیکون برحسب دما [۵.۴].

این معادله حالت گرمایی یک شبکه است. مستقیماً دیده می‌شود که ضریب انبساط در حد دماهای پایین و بالا، همان رفتار ظرفیت گرمایی را از خود نشان می‌دهد، یعنی این که در دماهای پایین مناسب با T^3 بوده و در دماهای بالا (در این تقریب) به مقدار ثابتی میل می‌کند. برای بسیاری از شبکه‌ها، «عدد گرونیسن»^۴

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \omega(q, j)}{\partial \ln V} \quad (34-5)$$

بستگی ضعیفی به فرکانس $(q, j)\omega$ دارد. بنابراین می‌توان آن را عدد متوسط ثابتی فرض کرده و از زیر جمع‌بندی (۳۳-۵) خارج نمود. از این رو، ضریب انبساط گرمایی برای تمامی دماها مناسب با گرمایی ویژه می‌شود. مقادیر نوعی متوسط پارامتر گرونیسن (γ) حدود ۲ بوده و نسبتاً مستقل از نوع ماده می‌باشند. با توجه به این که مدول حجمی در مخرج (۳۳-۵) ظاهر می‌شود، به عنوان یک قاعده سرانگشتی می‌توان ادعا نمود که مواد نرم که ضریب حجمی آنها کوچک است، دارای ضریب انبساط گرمایی بزرگ‌تری می‌باشند.

تناسب بین α_V و گرمایی ویژه برای تمامی بلورها برقرار نیست. برای بلورهایی که هم آراستی چهاروجهی دارند، ضریب انبساط در دماهای پایین تغییر علامت می‌دهد. ضریب انبساط سیلیکون که در شکل ۵-۴ نشان داده شده است مثال خوبی از این رفتار است.

در استخراج معادله حالت گرمایی به طور ضمنی فرض کردیم که شبکه ما مکعبی است. ساختارهای شش‌گوشی در راستای محور c و عمود بر آن دارای ضرائب انبساط گرمایی متفاوتی می‌باشند. در مورد تولو^۵ این ضرائب حتی می‌توانند علامت‌های متفاوت داشته باشند: با افزایش دما یک بلور تولو در راستای محور c منبسط می‌شود، ولی در راستای عمود بر آن

Grüneisen number ۴
tellurium ۵

– البته به مقدار جزئی – منقبض می‌شود. بلورهایی که ساختار آنها سه‌شیب، تک‌شیب، یا لوزوجهی است، دارای سه ضریب انساط مختلف می‌باشند.

۶-۵ هدایت گرما توسط فونون‌ها

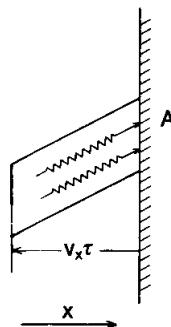
در یک جامد، گرما توسط فونون‌ها و الکترون‌ها منتقل می‌شود. در فلزات سهم الکترون‌ها سهم غالب را در رسانندگی گرمایی تشکیل می‌دهد. اما این بدان معنا نیست که لزوماً رسانندگی گرمایی عایق‌ها ناچیز باشد. رسانندگی گرمایی Al_2O_3 و SiO_2 بلوری در دماهای پایین از مس بیشتر است. این تلفیق خواص – نارسانندگی الکتریکی و رسانندگی گرمایی – این ماده‌ها را برای آزمایش‌های فیزیک دماهای پایین مناسب می‌نماید.

بر عکس خواص گرمایی‌ای که تاکنون بحث کرده‌ایم، رسانندگی گرمایی یک پدیده غیرتعادلی است. یک جریان گرمایی فقط در اثر گرادیان دمایی به وجود می‌آید، و چگالی جریان گرمایی Q متناسب با این گرادیان دمایی است

$$Q = -\lambda \nabla T, \quad (35-5)$$

که در آن λ رسانندگی گرمایی است.

هنگامی که انحراف از تعادل گرمایی داریم، و دمای قسمت‌های مختلف فضا متفاوت است، توصیف را کمی پیچیده می‌کند: کمیت‌های گرمایی نظری (T, ω, ε) و میانگین عدد اشغال فونونی (n) (بخش ۲-۵) تا اینجای کار فقط برای سیستم‌هایی که دارای یک دمای مشخص [ثابت برای همه نقاط فضا] می‌باشند تعریف شده‌اند. بنابراین باقی‌تاری خواهد بود که تغییرات فضایی T به قدری ضعیف است که در نواحی به اندازه کافی بزرگ (یعنی مشتمل بر تعداد زیادی اتم)، می‌توان دما را همگن گرفته و تعدا (n) فونون‌ها قابل تعریف است. در آن صورت دمای نواحی هم‌ساشه اندکی متفاوت خواهد بود. به این طریق، تعداد فونون‌ها تابعی از مکان نیز می‌گردد. برای محاسبه رسانندگی گرمایی ابتدا لازم است چگالی جریان گرمایی Q را بر حسب خواص فونون‌ها بیان کنیم. همان طوری که در شکل ۵-۵ نشان داده شده است، جریان گرمایی‌ای که از مساحت A در بازه زمانی τ در راستای محور x می‌گذرد، برابر است با چگالی انرژی ضرب در حجم استوانه‌ای به طول $v_x \tau$. در اینجا، v سرعت تراپید انرژی توسط فونون‌ها می‌باشد. این کمیت با سرعت فاز q/ω امواج فونونی نیست، اما همان طوری که در کتاب‌های درسی الکترودینامیک برای نور، و در کتاب‌های درسی مکانیک کوانتومی برای الکترون‌ها، نشان داده می‌شود؛ این کمیت توسط سرعت گروه $\partial \omega / \partial q$ (بخش ۹-۱) داده می‌شود.



شکل ۵: نمایش شماتیک جریان گرمایی گذرنده از یک سطح مقطع با مساحت A . در بازه زمانی τ تمام فونون‌هایی که در راستای x در استوانه‌ای به طول $v_x \tau$ واقع شده‌اند از مساحت A عبور می‌کنند.

$$Q_x = \frac{1}{V} \sum_{q,j} \hbar \omega \langle n \rangle v_x, \quad v_x = \frac{\partial \omega}{\partial q_x}. \quad (36-5)$$

از این پس به منظور اختصار اندیس q و z را از ω و $\langle n \rangle$ و v_x حذف خواهیم کرد. چگالی جریان گرمایی Q در تعادل گرمایی البته برابر صفر است. این را از رابطه (۳۶-۵) برای Q نیز می‌توان دید؛ زیرا که عدد اشغال فونوی $\langle n \rangle$ برای مقادیر مثبت و منفی q برابر هستند. هم‌چنین به دلیل تقارن منحنی پاشندگی داریم $\langle -v_x(q) \rangle = -\langle v_x(-q) \rangle$. بنابراین انجام جمع‌بندی، جریان گرمایی صفر به دست می‌دهد. بنابراین جریان گرمایی فقط در صورتی می‌تواند به وجود آید که تعداد $\langle n \rangle$ فونون‌ها از مقدار تعادلی $\langle n \rangle^\circ$ انحراف حاصل کند. از این رو عبارتی برای جریان گرمایی بر حسب اختلاف اعداد اشغال از مقادیر تعادلی شان به دست می‌آید:

$$Q_x = \frac{1}{V} \sum_{q,j} \hbar \omega \left(\langle n \rangle - \langle n \rangle^\circ \right) v_x. \quad (37-5)$$

تغییرات زمانی $\langle n \rangle$ در ناحیه معینی از فضای می‌تواند به دو دلیل روی دهد: یا توازن تعداد فونون‌هایی که از نواحی همسایه به داخل و خارج از ناحیه معینی پخش می‌شوند به هم می‌خورد، و یا این که در داخل خود این ناحیه فونون‌ها به فونون‌های دیگری واپاشی می‌کنند:

$$\frac{d\langle n \rangle}{dt} = \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{diff}} + \left. \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \right|_{\text{decay}}. \quad (38-5)$$

این رابطه شکل خاصی از معادل موسوم به بولتزمن است که در مسائله‌هایی که با ترابرد الکترون سروکار دارند نیز قابل به کاربستن است (بخش ۹-۴). ما حالت خاص جریان‌های حالت پایا

را در نظر خواهیم گرفت که در آن دما، و لذا تعداد فونون‌ها برحسب زمان ثابت است. بنابراین مشتق زمانی کلی $d\langle n \rangle / dt$ صفر است.

برای تغییرات زمانی ناشی از واپاشی فونون‌ها، می‌توان یک زمان واهلش τ وارد کرد، به طوری که

$$\frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \Big|_{\text{decay}} = -\frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle^*}{\tau} \quad (39-5)$$

مطابق این عبارت هرچقدر که تعداد فونون‌ها انحراف بیشتری از مقدار تعادلی داشته باشد، تغییرات زمانی بزرگ‌تر خواهد بود. جمله پخش با گرادیان دمایی مرتبط است. در بازه زمانی Δt ، تمامی فونون‌هایی که در ابتدا در ناحیه $x - v_x \Delta t$ بودند، به ناحیه x مورد علاقه می‌رسند. بنابراین داریم

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial t} \Big|_{\text{diff}} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\langle n(x - v_x \Delta t) \rangle - \langle n(x) \rangle] \\ &= -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial x} = -v_x \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (40-5)$$

با توجه به این که فرض کردہ‌ایم در حالت پایا هستیم و به طور موضعی نیز تعادل گرمایی داریم، با وارد کردن گرادیان دمایی، $\langle n \rangle$ را با $\langle n \rangle^*$ جای‌گزین کردہ‌ایم. حال اگر (۴۰-۵) تا (۳۸-۵) را در (۴۰-۵) جاگذاری کنیم به دست می‌آوریم

$$Q_x = -\frac{1}{V} \sum_{q,j} \hbar \omega(q,j) \tau(q,j) v_x^*(q,j) \frac{\partial \langle n(q,j) \rangle^*}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (41-5)$$

برای سیستم‌های همسان‌گرد مکعبی داریم

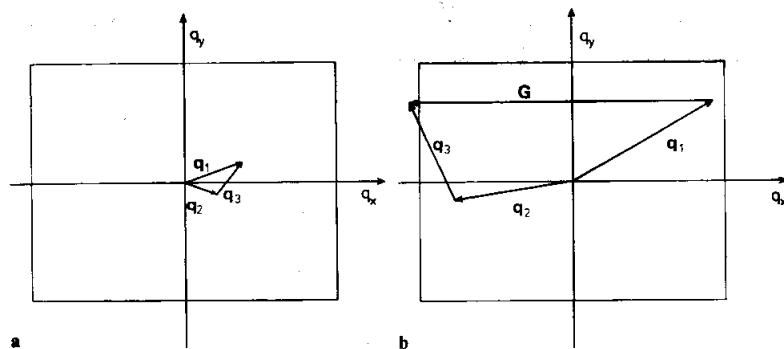
$$\langle v_x^* \rangle = \frac{1}{\varphi} v^*. \quad (42-5)$$

از مقایسه این با رابطه پدیدار شناختی (۳۵-۵)، برای رسانندگی گرمایی به دست می‌آوریم:

$$\lambda = \frac{1}{3V} \sum_{q,j} v(q,j) \Lambda(q,j) \frac{\partial}{\partial T} \varepsilon[\omega(q,j), T]. \quad (43-5)$$

در اینجا $v\tau = \Lambda$ طول پویش آزاد میانگین فونون‌ها است. رابطه مشابهی برای رسانندگی گرمایی گازی از الکترون‌ها نیز برقرار است (بخش ۷-۹). همان‌طوری که انتظار می‌رفت، ظرفیت گرمایی نک تک فونون‌ها نقش مهمی در تراپرد گرما ایفا می‌کند. کمیت قابل ملاحظه دیگر عبارت است از سرعت گروه: فونون‌هایی که در نزدیکی لبه‌های منطقه بریلیوئین و فونون‌های اپتیکی سهم اندکی در جریان گرمایی دارند. بستگی دمایی λ نیز توسط طول پویش

فصل ۵: خواص گرمایی

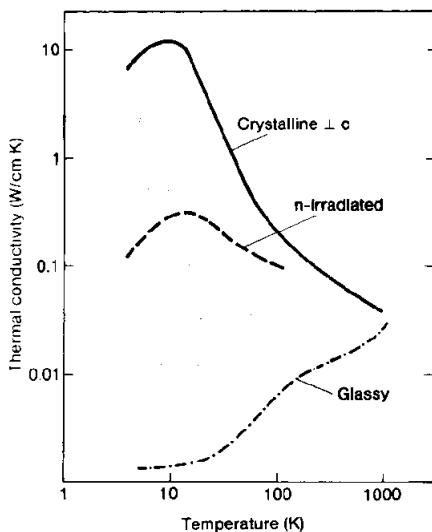


شکل ۵-۶: یک فرآیند واپاشی معمولی (a) و واگرد (b) در فضای q . در حالت (b) بردار q_1 با کمک بردار G به دو بردار q_2 و q_3 تقسیم شده است که سرعت آنها در راستای q_x وارونه شده است. این موجب معکوس شدن جهت شارش انرژی می‌گردد.

آزاد میانگین تعیین می‌گردد. در اینجا بسته به محدوده دمایی مورد علاقه، بایستی انواعی از فرآیندها را مورد ملاحظه قرار داد. در ذیل به بررسی مفصل این فرآیندها می‌پردازیم. ابتدا بایستی نگاه دقیق‌تری به واپاشی فونونی بیندازیم. برای واپاشی ناشی از برهم‌کنش‌های غیر هم‌آهنگ که در بخش ۵-۴ توضیح داده شد، بسته بقاعی شبه-تکانه و انرژی را در نظر بگیریم

$$q_1 = q_2 + q_3 + G, \quad \hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3. \quad (44-5)$$

در دماهای پایین که فقط امواج صوتی به صورت گرمایی برانگیخته می‌شوند، بقاعی تکانه و انرژی با $G = 0$ قابل تامین است. چنین فرآیندهایی در شکل ۵-۶-a نشان داده شده‌اند. دیده می‌شود که در این حالت، تصویر $q_1 + q_2 + q_3$ در هر راستای دلخواه برابر است. چون برای امواج الستیک، سرعت گروه مستقل از q است، جریان گرمایی از فرآیند واپاشی تاثیر نمی‌پذیرد. بنابراین در دماهای پایین ($\sim 10^5 K$) برهم‌کنش‌های غیر هم‌آهنگ اثری در طول پویش آزاد میانگین (۵-۴۳) ندارند. در این حالت، فقط فرآیندهایی که در آن‌ها تکانه بقا ندارد در مقاومت گرمایی سهیم هستند. این فرآیندها مشتمل‌اند بر پراکندگی فونون‌ها توسط نقص‌های بلوری، یا پراکندگی در رویه‌های بلور-در مورد بلورهای به غایت کامل. در آن صورت پدیده به ظاهر غیر محتمل، اما قابل مشاهده‌ای را خواهیم داشت که مطابق آن رسانندگی گرمایی به ابعاد خارجی و شرایط سطح بلور دارد. در اینجا بستگی دمایی λ با ظرفیت گرمایی تعیین می‌شود، ولذا متناسب با T^3 است. در دماهای بالاتر، بقاعی انرژی و تکانه می‌تواند یک بردار شبکه وارون را نیز در بر بگیرد.



شکل ۷-۵: رسانندگی گرمایی بلور ساده SiO_2 (کوارتز) در راستای محور c بلور. منحنی‌های متناظر برای همان بلور بعد از بمباران نوترونی و نیز برای شیشه کوارتز نیز نشان داده شده‌اند. [۵.۵، ۵.۶]

چنین فرآیندهایی می‌توانند جهت تراپرید انرژی را معکوس نمایند. از این رو این فرآیندها، واگرد^۶ نامیده می‌شوند (برگرفته از واژه آلمانی به معنای «تا خورده»). شرط روی دادن چنین فرآیندهایی این است که فونون‌هایی با بردارهای q بزرگ برانگیخته شده باشند. بردار موجی فونون و اپاشی کننده می‌بایست کمایش حدود نصف ابعاد منطقه بریلوئین باشد، و بنابراین انرژی آن از حدود $k_B\Theta/2 \sim$ خواهد بود. احتمال این متناسب است با $\exp(-\Theta/bT)$ که در آن $2 = b$. طول پویش آزاد میانگین Λ از رابطه

$$\Lambda \propto e^{\Theta/bT} \quad (45-5)$$

تبعیت می‌کند. رفتار λ در ناحیه دماهای میانه با این بستگی شدید نمایی به دما معین می‌گردد. در دماهای بالا Λ به میزان کمی با دما کاهش می‌یابد ($\propto T^{-1}$). رفتار مشخصه رسانندگی گرمایی یک تک بلور (نارسانا) در شکل ۷-۵ برای مثال SiO_2 (کوارتز) نشان داده شده است. برای مقایسه در همین شکل رفتار به کلی متفاوت مشاهده شده در این ماده در فاز بی‌شکل (شیشه کوارتز) نیز آورده شده است. در اینجا پراکندگی از نقصان‌ها، حتی در دمای دبای نیز غالباً است؛ و با کاهش دما، λ به شدت بدون آن که بیشینه نوعی تک بلورها را از خود نشان

فصل ۵: خواص گرمایی

دهد کاهش می‌یابد. آسیب‌های تابشی و نقص‌های دیگر نیز به نحو چشم‌گیری رسانندگی گرمایی تکبلورهای را کاهش می‌دهند.

مسائل

۱-۵ چگالی حالات و گرمای ویژه در دماهای بالا و پایین را برای پیوستارهای الاستیک یک بعدی و دو بعدی محاسبه کنید. آیا مثال‌های فیزیکی از چنین سیستم‌هایی وجود دارند؟

۲-۵ انرژی گرمایی و گرمای ویژه را برای

(a) سیستمی متشکل از دو نوسان‌گر هم‌آهنگ،

(b) سیستمی با دو تراز انرژی،

محاسبه نمایید. تفاوت دو نتیجه را توضیح دهید. آیا مثال‌های فیزیکی‌ای برای حالت (b) وجود دارند؟

۳-۵ یک شبکه چهاروجهی با پایه‌ای از اتم‌ها در $(0, 0, 0)$ و $(1/2, 0, 0)$ که بارهای مساوی با علامت مخالف دارند را در نظر بگیرید.

(a) قطبش ایستای شبکه را حساب کنید.

(b) چه میزان بار سطحی لازم است تا قطبش استاتیک را خنثی کند؟

(c) ثابت پیزوالکتریک $\partial P_3 / \partial \tau_3$ که در آن τ_3 تنش در راستای محور قطبی c است را با فرض این که نیروها بین نزدیک‌ترین هم‌سایه‌ها هستند، محاسبه کنید.

(d) برای چه جهتی از ساختارهای ZnS و وُرتزیات انتظار اثر پیزوالکتریک طولی را دارید؟

۴-۵ سرعت فاز و گروه را برای فونون‌های یک زنجیره خطی دواتمی که نسبت جرم‌های آن‌ها ۱ : ۵ است را محاسبه و رسم کنید. سهم مدد اپتیکی را در رسانندگی گرمایی تخمین بزنید.

۵-۵ نشان دهید که معادله حرکت برای یک نوسان‌گر ناهم‌آهنگ

$$M\ddot{u} + f u - \frac{1}{2} g u^2 = 0$$

با جواب تقریبی مشتمل بر مضاربی از فرکانس هم‌آهنگ $\omega_0 = f/M$

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{in\omega_0 t}$$

قابل حل است. ارتباط این نتیجه را چگونه به واپاشی فونونی مرتبط می‌کنید؟ مانسته این مساله در مدارهای الکتریکی، و انتقال سیگنال در محیط‌های غیر خطی چیست؟

- ۶-۵ با پیروی از روند بخش ۵-۵، انساط گرمایی یک نوسان‌گرناهم آهنگ را محاسبه کنید. تغییر فرکانس برای یک جابه‌جایی s_{stat} را می‌توان با توصل به نهادهی $u(t) = u_{\text{stat}} + u_1 \sin \omega t$ پیدا کرد.

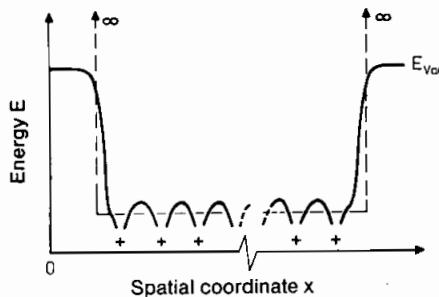
فصل ۶

الکترون‌های (آزاد) در جامدات

با تقریب خوبی می‌توان خواص جامدات را به دینامیک ارتعاشی و خواص الکترونی تقسیم کرد. این تقریب که به تقریب بی‌دررو^۱ موسوم است (فصل ۴)، مبتنی بر این واقعیت است که در دینامیک هسته‌های سنگین، یا هسته‌ها به اضافه الکترون‌های مغزی (که به این ترکیب «مغزی اتمی»^۲ می‌گویند)، می‌توان انرژی را به صورت تابعی از مختصات هسته‌ها که به شکل یک پتانسیل مستقل از زمان بیان می‌گردد، نوشت: سیستم الکترونی به دلیل جرم بسیار کوچکش تقریباً به صورت آنی از حرکت هسته‌ها تعیین می‌کند. از نقطه نظر سیستم الکترونی این را می‌توان بدان معنا تعبیر کرد که حرکت هسته‌ها بسیار کُند است و در حالت حدی می‌توان فرض کرد هسته‌ها حرکتی ندارند. بنابراین در تقریب بی‌دررو می‌توان حالت‌های برانگیخته سیستم الکترونی در یک پتانسیل ایستای هسته‌ها که بار آن مثبت بوده و دارای نظم تنابوی است را معین نمود. انجام چنین کاری بدان معناست که از برهم‌کنش بین هسته‌های اتمی متحرک و الکترون‌های باقی‌مانده‌ی بلور صرف نظر شده است. در بحث تراپید الکترونی (بخش‌های ۹-۵ و ۳-۹) می‌بایست برهم‌کنش به اصطلاح الکترون-شبکه را مجدداً به شکل اختلال وارد نمود.

حتی ایستا فرض کردن هسته‌های اتمی در تقریب بی‌دررو نیز امکان پردازش کمی حالت‌های برانگیخته الکترون‌ها را فراهم نمی‌آورد؛ در این حالت می‌بایست معادله شرودینگر را برای حدود 10° ذره (که با هم‌دیگر برهم‌کنش نیز می‌کنند) در یک پتانسیل هسته‌ای ایستا و

۱ adiabatic approximation
۲ atomic core



شکل ۶-۱: شکل کیفی پتانسیل برای الکترونی در یک شکه‌ای از هسته‌های اتمی مثبت (+). سطح انرژی E_{vac} عبارت است از سطحی از انرژی که اگر انرژی الکترون را تا این سطح بالا ببریم، قادر خواهد بود از بلور فرار کرده و به بی‌نهایت دور ببرود. ساده‌ترین تقریب برای توصیف این سیستم عبارت است از چاه پتانسیل مربعی (--) با دیواره‌های بی‌نهایت بلند در سطح بلور.

متناوب حل کرد. بنابراین ساده‌سازی بیشتری برای حل مساله لازم است.

یک تک الکترون ساده را در در یک پتانسیل متناوب و مستقل از زمان در نظر می‌گیریم. این پتانسیل از هسته‌هایی که در مکان‌های تعادلی خود در سکون هستند و نیز توسط تمامی الکترون‌های دیگر ناشی شده است. این الکترون‌ها تا حد زیادی بارهسته‌ها را استثمار می‌کنند و پتانسیلی به دست می‌آید که مقطع آن در یک ردیف از اتم‌ها به طور کیفی شبیه شکل ۶-۱ است (خط توپر). در این تقریب که به تقریب تک-الکترونی موسوم است، از همه برهم‌کنش‌های الکترونی ای که به صورت پتانسیلی موضعی اثر کننده بر تک الکترون مورد مطالعه قابل بیان نباشد؛ به عنوان مثال، برهم‌کنش ناشی از تبادل^۲ دو الکترون؛ صرف نظر می‌شود. اما چنین هم‌بستگی‌هایی به عنوان مثال در درک مغناطیش و ابررسانایی مهم می‌باشند. بنابراین بعداً به موضوع هم‌بستگی الکترونی بازخواهیم گشت. اما فعلًا توجه خود را به فرض پتانسیل موضعی متناوب معطوف خواهیم کرد و معادله شرودینگر را برای تک الکترونی در این پتانسیل حل خواهیم نمود. برای این الکترون سلسیله‌ای از حالت‌های کوانتومی پیدا خواهیم نمود که به طور متواالی توسط الکترون‌های موجود پُر خواهند شد. در این فرآیند، اصل طرد پاولی الزام می‌کند که هر حالت تنها توسط یک الکترون پر شود.

۶-۱ گاز الکtron آزاد در چاه پتانسیل بینهایت

مدلی بسیار ساده‌تری که در سال ۱۹۳۳ توسط سامرفلد و بنده مورد مطالعه قرار گرفت [6.1]، حتی از پتانسیل متناوب داخل بلور نیز چشم پوشی می‌کند. این مدل در عین سادگی، فهم بسیار بهبود یافته‌ای از خواص الکترونی جامدات، و به ویژه فلزات فراهم کرد. در این مدل یک بلور فلزی (مکعبی به ابعاد L) را با یک پتانسیل جعبه‌ای سه بعدی با دیواره‌های بینهایت در سطح آن توصیف می‌کنند (شکل ۶-۱)؛ به بیان دیگر، الکترون‌ها قادر به ترک بلور نیستند که این یک ساده‌سازی فاحشی از این حقیقت است که مقادیر نوعی تابع کار^۴ در حدود ۵eV است (بخش ۶-۶). معادله شرودینگر مستقل از زمان برای الکترون در تقریب تک الکترونی در یک چاه پتانسیل مربعی عبارت است از

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E'\psi(r), \quad (1-6)$$

که پتانسیل $V(r)$ به صورت زیر داده می‌شود

$$V(x, y, z) = \begin{cases} V_0 = \text{const} & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (2-6)$$

با $E = E' - V_0$ می‌شود

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi(r) = E\psi(r). \quad (3-6)$$

از آنجایی که الکترون‌ها در اثر سد بینهایت بلند در سطح بلور ($x, y, z = 0, L$) قادر به ترک بلور نیستند، شرایط مرزی ثابت^۵ (مقایسه شود با شرایط مرزی مورد استفاده از بخش ۶-۵) خواهیم داشت. این شرایط عبارت‌اند از

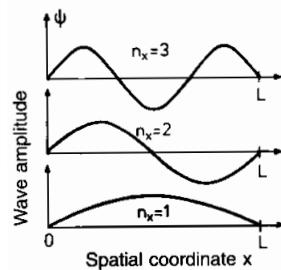
$$\psi = 0 \quad \begin{aligned} &x = 0, L; & 0 \leq y, z \leq L \\ &\text{for } y = 0, L; & 0 \leq x, z \leq L \\ &z = 0, L; & 0 \leq x, y \leq L \end{aligned} \quad (4-6)$$

الکترون به طور قطع جایی درون جعبه یافت می‌شود و بنابراین شرط بهنجارش $\psi(r)$ به صورت زیر نوشته می‌شود

$$\int_{\text{box}} dr \psi^*(r)\psi(r) = 1. \quad (5-6)$$

معادله شرودینگر (۳-۶) به همراه شرط مرزی (۶-۴) جواب زیر را به دست می‌دهد

work function ۴
fixed boundary conditions ۵



شکل ۶-۲: شکل فضایی سه تابع موج اول الکترون آزاد در یک چاه پتانسیل مربعی به طول L در راستای محور x . طول موج‌های متناظر با اعداد کوانتومی $n_x = 1, 2, 3, \dots$ عبارت‌اند از $\lambda = 2L, L, 2L/3, \dots$

$$\psi(r) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z). \quad (6-6)$$

ترازهای انرژی ممکن از جاگذاری (۶-۶) در (۳-۶)، به صورت زیر به دست می‌آیند

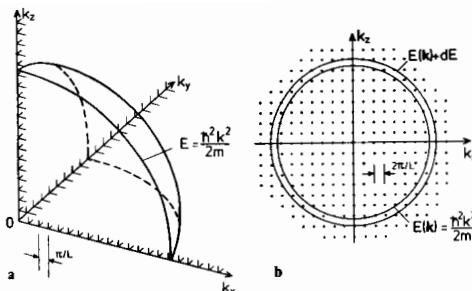
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right). \quad (7-6)$$

این انرژی‌ها همان طوری که انتظار می‌رفت انرژی الکترون‌های آزاد می‌باشد (رابطه دوبرویی)، با این تفاوت که شرط $\psi = 0$ در $x, y, z = L$ به قید زیر روی بردارهای موجی k_x, k_y, k_z منجر می‌شود:

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{L} n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (8-6)$$

جواب‌های متناظر با حالتی که یکی از n_x, n_y, n_z صفر باشند، بر روی حجم جعبه قابل بهنجار کردن نیستند و لذا می‌بایستی کنار گذاشته شوند. جواب‌های متناظر با بردارهای موجی منفی، حل مستقل خطی جدیدی در (۶-۶) به دست نمی‌دهند. حالت‌های ممکن الکترونی در چاه پتانسیل سه‌بعدی بی‌نهایت (موج‌های ایستا؛ شکل ۲-۶) را می‌توان مطابق اعداد کوانتومی (n_x, n_y, n_z) یا (n_x, n_y, n_z) شان فهرست نمود. نمایشی از این مقادیر مجاز در فضای بردار-موجی سه-بعدی، سطوحی با انرژی ثابت $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ را به دست می‌دهد که کروی می‌باشند.

برای شرط مرزی ثابت که در اینجا توصیف شد، مقادیر مجاز k در هشتگاه^۶ مثبت فضای k محدود شده‌اند. اما در مقایسه با شرط مرزی دوره‌ای (بخش ۱-۵) در اینجا در



شکل ۶-۳: (a) و (b) نمایش حالت‌های الکترونی در چاه پتانسیل بینهایت به وسیله شبکه‌ای از مقادیر مجاز بردار موجی در فضای k . به دلیل دو حالت ممکن اسپین، هر نقطه متناظر با دو حالت الکترونی است. (a) برای شرایط مرزی ثابت، تمامی حالت‌ها در هشتگاه اول واقع بوده و فاصله خطی‌شان L/π است. (b) برای شرایط مرزی دوره‌ای، حالت‌های مجاز کل فضای k را جاروب می‌کنند، اما فاصله خطی آنها $2\pi/L$ است. این شکل سطح مقطعی عمود بر k_y (با شکل ۱-۵ مقایسه شود) را نشان می‌دهد. برای در هر دو حالت (a) و (b)، سطوح کروی انرژی ثابت $E(k)$ نیز نشان داده شده‌اند.

راستای هر محور، حالت‌ها دو برابر متراکم‌تر هستند. بنابراین هر حالت متناظر است با حجم $V_k = (\pi/L)^3$. بازهم برای ابعاد ماکروسکوپی L می‌توان حالت‌ها را شبیه‌پیوسته فرض کرد، به طوری که برای بسیاری از مقاصد می‌توان جمع‌بندی‌ها را با انتگرال‌های فضای k جای‌گزین کرد.

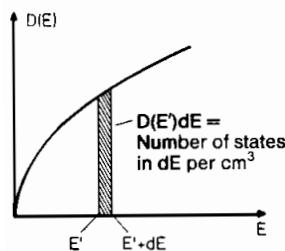
همانند فونون‌ها در اینجا نیز می‌توان چگالی حالات را محاسبه نمود. حجم پوسته نازکی از هشتگاه اول را که توسط سطح انرژی $E(k) + dE$ و $E(k)$ محصور شده‌است را در نظر گرفته و آن را به حجم V_k متناظر با یک تک‌ نقطه k تقسیم می‌کیم:

$$dZ' = \frac{1}{V_k} 4\pi k^2 dk / (\pi/L)^3. \quad (9-6)$$

از آنجایی که $dE = (\hbar^2 k/m)dk$ ، تعداد حالت‌های واحد حجم بلور به دست می‌آید:

$$dZ = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} dE. \quad (10-6)$$

در مکانیک موجی شرودینگر که تا اینجا از آن استفاده کردیم، هیچ فکری برای نکانه زاویه‌ای ذاتی؛ یعنی اسپین الکترون نشده است. همان طوری که از روش ساختن جدول تناوبی دیده می‌شد (بخش ۱-۱)، می‌بایستی یک اسپین به الکترون منتصب کرد، به طوری که در یک میدان مغناطیسی خارجی دارای دو جهت مختلف خواهد بود. در غیاب میدان خارجی، انرژی این دو جهت‌گیری تبھگن می‌باشند. این بدان معنی است که اگر اسپین الکترون را نیز



شکل ۶-۴: چگالی حالات تک ذره‌ای $D(E)$ برای گاز الکترونی آزاد در سه بعد.

به حساب ببیاوریم، هر نقطه k در شکل ۶-۳ دو حالت ممکن الکترونی را توصیف می‌کند. بنابراین چگالی حالات $D(E) = dZ/dE$ یک گاز الکترونی آزاد دی چاه پتانسیل بی‌نهایت، آخر سر به دست می‌آید:

$$D(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} E^{1/2}. \quad (11-6)$$

معمولًا $D(E)$ را بر حسب $\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ بیان می‌کنند. اگر از شرایط مرزی دوره‌ای

$$\psi(x+L, y+L, z+L) = \psi(x, y, z), \quad (12-6)$$

استفاده می‌کردیم نیز برای چگالی حالات همین عبارت (شکل ۶-۴) به دست می‌آمد ولذا عبارات یکسانی برای خواص ماکروسکوپی بلور حاصل می‌شود. این شرایط، امواج الکترونی رونده‌ی

$$\psi(r) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} e^{ik.r}$$

را به عنوان جواب‌های (۳-۶) به دست می‌دهند. در این حالت مقادیر مثبت و منفی k متناظر با جواب‌های مستقل خطی هستند، و به علاوه جواب متناظر به 0 قابل بهنجار کدن است. بنابراین حالت‌های مجاز در کل فضای k گسترده می‌شوند، و دارای مقادیر k زیر می‌باشد:

$$\begin{aligned} k_x &= 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_x/L, \dots \\ k_y &= 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_y/L, \dots \\ k_z &= 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_z/L, \dots \end{aligned} \quad (13-6)$$

اکنون فاصله نقاط مجاور $L/2\pi$ است و حجم متناظر با هر نقطه (به دلیل اسپین معادل دو الکtron) عبارت است از

$$(2\pi/L)^3 = 8V_k.$$

ولی به جای یک هشتگاه در فضای k می‌باشد کل زاویه فضایی 4π را به هنگام محاسبه چگالی حالات در نظر بگیریم. این کار منجر به همان رابطه ۶-۱۱ برای $D(E)$ می‌شود که برای حالت شرایط مرزی ثابت به دست آمد.

اگر به منظور وارد کردن سد پتانسیل مقنایی در سطح بلور (تابع کار مقنایی) این مدل را تصحیح کیم؛ عبارت‌های حاصل نیز تغییر خواهند کرد: در این حالت امواج الکترونی در خارج از بلور به صورت نمایی افت می‌کنند؛ یعنی احتمال ناصفری برای یافتن الکترون بالاصله در خلاء بیرون سطح بلور وجود دارد. هم‌چنین انواع خاصی از حالت‌های جای گزیده سطحی نیز می‌توانند وجود داشته باشند. اما در اینجا به خواص کپه‌ای بلورهای نسبتاً بزرگ علاقه‌مند هستیم که برای این خواص، اثرات سطحی این چنینی قابل صرف نظر کردن می‌باشد.

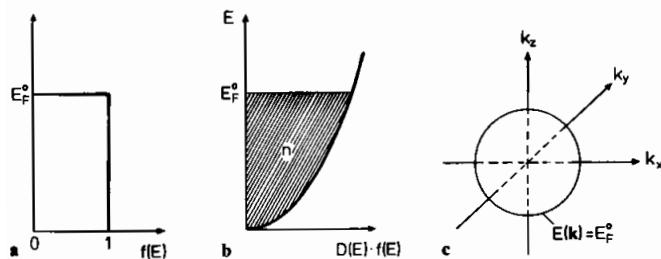
۶-۲ گاز فرمی در $T = 0^\circ K$

حالت‌هایی که یک الکtron در تقریب تک-الکترونی برای یک چاه پتانسیل مربعی می‌تواند اشغال کند، در راستای محور انرژی مطابق $D(E)$ توزیع شده‌اند. نحوه اشغال این حالت‌ها توسط الکترون‌های موجود بلور می‌باشد که انرژی کل آن‌ها متناظر با انرژی گرمایی سیستم باشد. به بیان دیگر، می‌باشد احتمال اشغال $f(T, E)$ وابسته به زمانی وجود داشته باشد که توزیع الکترون‌های موجود در حالت‌های ممکنه را کنترل می‌کند. در این صورت چگالی الکترون بر واحد حجم به صورت زیر قابل بیان است

$$n = \int D(E)f(T, E)dE. \quad (14-6)$$

این تابع توزیع $f(T, E)$ برای گازی از ذرات کلاسیک تابع توزیع نمایی آشنا بولتزمن خواهد بود که مطابق آن می‌باشد همه الکترون‌ها در دمای $0^\circ \rightarrow$ پایین‌ترین حالت موجود را اشغال کنند.

اما برای همه فرمیون‌ها؛ یعنی ذراتی که مانند الکترون دارای اسپین نیمه-صحیح باشند، اصل طرد پاولی برقرار است. در تقریب تک-الکترونی برای ذرات بدون برهم‌کنش می‌توان آن را به صورت زیر فرمول‌بندی کرد: در یک سیستم اتمی، هیچ دو فرمیونی نمی‌توانند مجموعه اعداد کوانتمویی دقیقاً یکسانی داشته باشند. به همین دلیل این اصل طرد حکم می‌کند که در پایین‌ترین حالت انرژی، یعنی در $0^\circ \rightarrow$ الکترون‌های موجود ترازهای پیاپی انرژی را با



شکل ۶-۵: (c-a) توصیف الکترون‌های والانس شبه-آزاد یک فلز در ${}^{\circ}\text{C}$. (a) $f(E)$ در ${}^{\circ}\text{C}$ یک تابع پله است. (b) چگالی n الکترون‌های والانس با مساحت زیر منحنی چگالی حالات از صفر تا انرژی فرمی E_F^o داده می‌شود. (c) در فضای \mathbf{k} ، کره فرمی $E(\mathbf{k}) = E_F^o$ حالات‌های پر و خالی را از هم جدا می‌کند.

شروع از پایین ترین تراز پر کرده و این کار تا حد بالای معینی ادامه باید. این انرژی حدی که در ${}^{\circ}\text{C}$ حالت‌های پر و خالی را از هم جدا می‌کند، در دمای صفر با نام انرژی فرمی E_F^o شناخته می‌شود. در مدل گاز الکترون آزاد با چاه پتانسیل مربعی، این انرژی متناظر خواهد بود با سطح کروی $E_F^o = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ در فضای \mathbf{k} که در آن بردار موجی فرمی k_F شعاع آن است. احتمال اشغال الکترون‌ها در یک چاه پتانسیل در ${}^{\circ}\text{K}$ یک تابع پله‌ای است که برای $E > E_F^o$ می‌باشد (شکل ۶-۵). شکل کروی سطح فرمی $E_F^o(\mathbf{k})$ در ${}^{\circ}\text{C}$ بی‌درنگ به رابطه ساده‌ای بین چگالی الکترونی n و شعاع فرمی k_F انرژی فرمی E_F^o منجر می‌شود:

$$nL^3 = \frac{L^3 k_F^3}{3\pi^2}, \quad (15-6)$$

$$E_F^o = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n \right)^{2/3} \quad (16-6)$$

بنابراین اندازه انرژی فرمی را می‌توان با استفاده از تعداد الکترون‌های والانس به ازای هر اتم و تعیین چگالی n برآورد نمود. تعدادی از مقادیر E_F^o در جدول ۶-۱ لیست شده‌اند. دیده می‌شود که در دماهای معمولی، انرژی فرمی همیشه بسیار بزرگ‌تر از $k_B T$ است. برای روشن‌تر کردن این نکته می‌توان دمای فرمی $T_F = E_F^o/k_B$ را تعریف کرد؛ این دما حدود دو مرتبه بزرگ‌تر از دمای ذوب فلزات بزرگ‌تر است. یک پی‌آمد جالب اصل طرد پاولی آن است که یگ گاز فرمی برخلاف یک گاز کلاسیک، دارای انرژی داخلی ناصفری در دمای ${}^{\circ}\text{K}$ است. روشن است که انرژی داخلی U یک

جدول ۶-۱: انرژی فرمی E_F° شعاع کره‌ی فرمی در فضای k ، سرعت فرمی $\hbar k_F/m$ و دمای فرمی $T_F = E_F^\circ/k_B$ برای چند فلز نویعی. چگالی الکترون‌ای رسانش است که از داده‌های ساختاری مواد برداشت شده‌اند [6.2]. توجه کنید که آرایش الکترونی Cu، Ag و Au به صورت $3d^{10}4s^1$ است، و بنابراین هر اتم یک الکترون آزاد مشارکت می‌دهد (شکل ۱۲-۷). شعاع مشخصه r_s نیز معمولاً در این شرایط مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پارامتر به صورت شعاع یک کره‌ی فرضی که شامل یک الکترون است تعریف می‌شود، $r_s^{-1} = a_0^{-3}n^{1/3}$ که در آن $a_0 = 4\pi r_s^3/3$ شعاع بوهر است؛ به طوری که بدون بعد می‌باشد. برای فلزات نویعی، مقادیر r_s بین ۲ و ۶ واقع‌اند.

فلز	$n(10^{22}/\text{cm}^3)$	r_s	$k_F(10^8 \text{ cm}^{-1})$	$v_F(10^8 \text{ cm/s})$	$E_F^\circ(\text{eV})$	$T_F(10^3 \text{ K})$
Li	۴,۶۲	۲,۲۷	۱/۱۱	۱/۲۹	۴,۷۰	۵,۴۵
Na	۲,۵۳	۲,۹۹	۰/۹۱	۱/۰۵	۳,۱۴	۳,۶۴
Cs	۰,۸۶	۵,۲۱	۰/۶۳	۰/۷۴	۱/۵۳	۱,۷۸
Al	۱,۰۰۲	۲,۰۷	۱/۲۵	۲/۰۳	۱۱/۶۵	۱۳/۵۲
Cu	۸,۴۷	۲,۶۷	۱/۳۶	۱/۵۷	۷/۰۳	۸,۱۶
Ag	۵,۸۶	۳,۰۲	۱/۲۰	۱/۳۹	۵/۵۰	۷,۳۸
Au	۵,۹	۳,۰۱	۱/۲۰	۱/۳۹	۵/۵۲	۷,۴۱

سیستم از میانگین گیری روی تمامی حالت‌ها به دست می‌آید؛ بنابراین در $T = 0$ به دست می‌آوریم

$$U = \int_0^{E_F^\circ} D(E) EdE = \frac{3}{5} n E_F^\circ. \quad (17-6)$$

همان طوری که قبل نیز محقق شده بود، این مقدار چند مرتبه بزرگی بالاتر از انرژی داخلی یک گاز کلاسیک در دمای $K = 300$ است. بنابراین برای پرداختن به الکترون‌های رسانش در یک فلز، برای بسیاری مقاصد کافی است که توصیف دمای صفر را به کار ببریم (شکل ۶-۵).

۶-۳ آمار فرمی

حال به بررسی گاز فرمی در دمای متناهی می‌پردازیم. برای این کار لازم است کهتابع توزیع یا احتمال اشغال $f(E, T)$ را برای دماهای ناصفر حساب کنیم. این یک مساله ترمودینامیکی است، زیرا که صحبت از توزیعی است که در اثر تعادل حالت‌های کوانتوم مکانیکی مختلف با یکدیگر به وجود می‌آید. بنابراین برای به دست آوردن $f(E, T)$ بایستی برخی از اصول

فیزیک حالت جامد

بنیادی ترمودینامیک را به کار ببریم.

یک سیستم انتہی را در نظر می‌گیریم که ترازهای انرژی تک-ذرهای آن E_j باشند. فرض می‌کنیم که ترازهای انرژی E_j در یک جامد خیلی به هم نزدیک باشند. در آن صورت می‌توان ترازهای E_i را در نظر گرفت که هر یک از آن‌ها از تعداد زیادی E_j تشکیل شده‌اند. تبعه‌گنی این ترازهای جدید را با g_i ، عدد اشغال آن‌ها را با n_i نشان می‌دهیم که هم g_i و هم n_i اعداد بزرگی می‌باشند. به اعتبار اصل پاولی بایستی داشته باشیم $g_i \leq n_i$. از ترمودینامیک شرطی که می‌بایست سیستمی ارضا کند، تا همه ترازهای انرژی سیستمی در تعادل باشند را می‌دانیم: انرژی آزاد F سیستم می‌بایست نسبت به تغییرات عدد اشغال نسبی ترازها، ایستاده باشد. به بیان دیگر بایستی داشته باشیم

$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial n_i} \delta n_i = 0, \quad (18-6)$$

به انصمام شرط مکمل بقای تعداد ذرات:

$$\sum_i \delta n_i = 0. \quad (19-6)$$

برای حالت خاصی که مبادله الکترون بین دو تراز دلخواه k و l را در نظر بگیریم این شرط به صورت زیر در می‌آید

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} \delta n_k + \frac{\partial F}{\partial n_l} \delta n_l = 0, \quad (20-6)$$

$$\delta n_k + \delta n_l = 0. \quad (21-6)$$

از این رابطه بلافصله به دست می‌آید که مشتقهای آزاد نسبت به اعداد اشغال می‌بایستی برابر باشد

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial F}{\partial n_l} \quad (22-6)$$

چون این دو تراز به صورت کاملاً تصادفی انتخاب شده بودند، در تعادل تمام $\partial F / \partial n_i$ ها می‌بایستی برابر باشند که این ثابت جدید را با μ نشان داده و آن را «پتانسیل شیمیایی» الکترون‌ها می‌نامیم.

اکنون به محاسبه انرژی آزاد سیستمی از الکترون‌ها می‌پردازیم. از ترمودینامیک رابطه

$$F = U - TS \quad (23-6)$$

را داریم که انرژی داخلی U به صورت

$$U = \sum_i n_i E_i, \quad (24-6)$$

و آنتروپی S به شکل

$$S = k_B \ln P, \quad (25-6)$$

داده می‌شوند؛ که در آن P تعداد حالت‌های ممکن توزیع الکترون‌ها در حالت‌های موجود را نشان می‌دهد. تعداد روش‌های جا دادن یک الکترون در تراز E_i ، برابر g_i است. الکترون دوم در تراز E_i ، دارای $1 - g_i$ انتخاب ممکن است، و به همین ترتیب. بنابراین به تعداد

$$g_i(g_i - 1)(g_i - 2) \dots (g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!} \quad (26-6)$$

روش ممکن برای جا دادن n_i الکترون در محل‌های معینی از تراز E_i وجود دارد. اما آرایش‌هایی که تفاوت آن‌ها فقط در تعویض الکترون‌ها در تراز‌های انرژی است، قابل تمیز نیستند. از آنجایی که $n!$ امکان از این نوع وجود دارد، تعداد کل روش‌های قابل تمیز جا دادن n_i الکترون در تراز E_i عبارت است از:

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \quad (27-6)$$

تعداد P کل حالت‌های سیستم عبارت است از حاصل ضرب تمام حالت‌های ممکن اشغال کلیه ترازها:

$$P = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}. \quad (28-6)$$

بنابراین آنتروپی را می‌توان به صورت

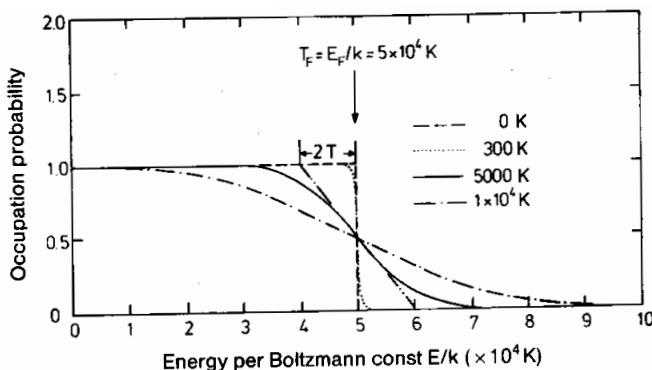
$$S = k_B \sum_i [\ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!], \quad (29-6)$$

بیان کرد، که در آن برای n های بزرگ می‌توان فاکتوریل‌ها را با استفاده از تقریب فرمول استرلینگ

$$\ln n! \approx n \ln n - n, \quad (30-6)$$

جای‌گزین کرد. اکنون محاسبه پتانسیل شیمیایی، یعنی مشتق انرژی آزاد نسبت به عدد اشغال تراز دلخواه i ، کار بسیار سرراستی خواهد بود:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_i} = E_i + k_B T \ln \frac{n_i}{g_i - n_i}. \quad (31-6)$$



شکل ۶-۶: تابع توزیع فرمی برای دماهای مختلف. دمای فرمی $T_F = E_F^\circ / k_B$ برابر 5×10^4 در نظر گرفته شده است. مماس در نقطه عطف در تمام دماها، محور انرژی را در بالاتر از $E_F^\circ + 2k_B T$ قطع می کند.

می توان این رابطه را بازآرایی نمود و عدد اشغال n_i را به دست آورد:

$$n_i = g_i \left(e^{(E_i - \mu)/k_B T} + 1 \right)^{-1} \quad (32-6)$$

احتمال آن که یک حالت کوانتومی (حالت های تبھگن نیز در اینجا مجرزا در نظر گرفته شده اند) اشغال شده باشد، با تابع توزیع $f(E, T)$ داده می شود، که از (۳۲-۶) دیده می شود که برابر است با

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (33-6)$$

این تابع، به تابع توزیع فرمی معروف است. این تابع توزیع ذراتی است که هر حالت توسط فقط یکی از این ذرات قابل اشغال است. این تابع توزیع برای الکترون ها و تمامی ذراتی که دارای اسپین نیمه - صحیح می باشند؛ یعنی برای فرمیون ها، تضمین می کند که اصل طرد پاولی رعایت شده است. اما این ادعای نادرستی خواهد بود اگر بگوییم که توزیع فرمی، فقط برای ذرات با اسپین $\frac{1}{2}$ برقرار است؛ این توزیع برای اتم ها یا مولکول هایی که در بین محل های معینی، به طریقی توزیع شده اند که هر محل را فقط یک اتم یا مولکول می تواند اشغال کند نیز معتبر است. وضعیت مشابهی در ترمودینامیک نقص ها (بخش ۷-۲)، حل پذیری گازها در جامدات، و فرآیندهای رونشینی^۷ نیز پیش می آید.

فصل ۶: الکترون‌های «آزاد» در جامدات

اهمیت پتانسیل شیمیایی μ در حالت حدی $T = 0^\circ\text{K}$ به آسانی دیده می‌شود. در دمای صفر، با تابع پله که قبلاً معرفی گردیده است برابر خواهد شد. مقدار آن برای $E < \mu$ ، برابر ۱ و برای $E > \mu$ می‌شود. بنابراین در $T = 0^\circ\text{K}$ ، انرژی پتانسیل الکترون‌ها، برابر با انرژی فرمی خواهد بود:

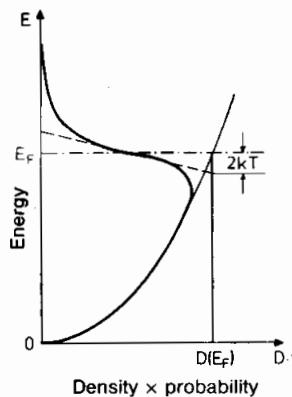
$$\mu(T = 0^\circ\text{K}) = E_F^\circ. \quad (34-6)$$

به دلیل این تساوی، معمولاً به جای پتانسیل شیمیایی، از «تراز فرمی» صحبت می‌شود و آن را با E_F نشان می‌دهند. اما این سطح فرمی در آن صورت وابسته به دما خواهد بود! در دماهای بالاتر، لبه تیز توزیع فرمی گرد خواهد شد؛ حالت‌های پایین E_F با احتمال کمی ممکن است اشغال نشده باشند، در حالی که، حالت‌های بالای E_F شانس اشغال پیدا می‌کنند (شکل ۶-۶). اندازه ناحیه‌ای که در آن تابع فرمی انحراف قابل ملاحظه‌ای از تابع پله دارد، از مرتبه $2k_B T$ در طرفین است که توسط مماس $f(E, T)$ در شکل ۶-۶ نشان داده شده است. دیده می‌شود که در اثر افزایش دما، فقط کسر کوچکی از الکترون‌ها قادر به کسب انرژی هستند. این امر دارای پی‌آمدات مهمی در، به عنوان مثال گرمایی ویژه گاز الکترونی می‌باشد (بخش ۶-۴).

اگر کسی به احتمال اشغال در انرژی‌ها و دماهایی که در بیان $|E - E_F| \gg 2k_B T$ هستند، علاقه‌مند باشد، می‌توان از تقریب‌هایی برای تابع فرمی (۳۳-۶) بهره گرفت. شرط $|E - E_F| \gg 2k_B T$ معمولاً، به عنوان مثال در نیمه‌رساناهای (بخش ۱۲-۲) برآورده می‌شود. در این رژیم، که انرژی‌های E بسیار بالاتر از لبه فرمی واقع شده‌اند، تابع فرمی $f(E, T) \sim \exp(E_F - E)/k_B$ تقریب زد؛ (۱۲-۵) را بینید.

۶-۴ ظرفیت گرمایی ویژه الکترون‌ها در فلزات

به کاربردن پتانسیل چاه مربعی برای الکترون‌های رسانش، امکان توصیف ساده‌ای از ظرفیت گرمایی ویژه c_v این الکترون‌های فلزی را فراهم می‌کند. این مساله در حقیقت یک مساله کهن است که قبل از گسترش مکانیک کوانتومی حل ناپذیر به نظر می‌رسید. برای چگالی‌های نوعی $n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ الکترون‌های رسانش، علاوه بر سهم شبکه در ظرفیت گرمایی، مطابق با قانون همپارش^۸، دست کم در دماهای بالا انتظار سهم الکترونی $c = 3nk_B/2$ در ظرفیت گرمایی ویژه جامدات می‌رفت. اما آزمایش‌ها در فلزات انحرافی از مقدار پیش‌بینی شده توسط قانون



شکل ۷-۶: توضیح ظرفیت گرمایی الکترون‌های شبه-آزاد فلزات. افزایش کردن دما از K تا T آن است که برای الکترون‌هایی که به اندازه $2k_B T$ پایین‌تر از انرژی فرمی E_F هستند، امکان بالا رفتن تا انرژی $2k_B T$ بالاتر از انرژی فرمی E_F را فراهم می‌کند. مماس (—) محور انرژی را در $E_F + 2k_B T$ قطع می‌کند.

دولانگ-پتی نشان نداد. دلیل آن ساده است: برخلاف گازهای کلاسیک، الکترون‌ها فقط هنگامی قادر به کسب انرژی هستند که در اثر این کار بتوانند به حالت‌های خالی موجود در همسایگی انرژی خود بروند. تعداد حالت‌های الکترونی از این دست کسری حدود $1/10^0$ چگالی کل n الکترون‌ها می‌باشد که با تخمین ساده زیر به دست می‌آید:

پهنهای ناحیه گرد شده‌ی تابع فرمی از حدود $4k_B T$ است، یعنی مطابق شکل ۷-۶، اصل طرد پاولی حکم می‌کند که فقط کسری حدود $4k_B T/E_F$ کل الکترون‌های «آزاد» (که چگالی‌شان n است) قادر به جذب انرژی گرمایی هستند. انرژی هریک از این الکترون‌ها حدود $k_B T$ است و بنابراین انرژی کل این الکترون‌ها که به صورت گرمایی برانگیخته شده‌اند از مرتبه

$$U \sim 4(k_B T)^2 n / E_F \quad (35-6)$$

است. با تعریف $T_F = E_F/k_B$ به عنوان دمای فرمی، مرتبه بزرگی ظرفیت گرمایی ویژه الکترون‌ها به صورت زیر تخمین زده می‌شود

$$c_v = \partial U / \partial T \sim 8k_B n T / T_F. \quad (36-6)$$

همان طوری که در جدول ۶-۱ دیده می‌شود، دمای فرمی نوعاً از مرتبه K^{10^5} است؛ و این به اعتبار نسبت T/T_F در معادله (۳۶-۶) سهم بسیار کوچک الکترون‌های رسانش در ظرفیت

فصل ۶: الکترون‌های «آزاد» در جامدات

۱۴۷

گرمایی ویژه را توضیح می‌دهد.

محاسبه دقیق برای تعیین ظرفیت گرمایی ویژه گازی از الکترون‌های آزاد در ذیل می‌آید:
انرژی داخلی بر واحد حجم گازی از الکترون‌ها در اثر گرم کردن از دمای K ۰ تا دمای T
به اندازه U زیر افزایش می‌باید

$$U(T) = \int_0^\infty dE E D(E) f(E, T) - \int_0^{E_F} dE E D(E). \quad (37-6)$$

به علاوه، رابطه زیر را نیز داریم

$$E_F n = E_F \int_0^\infty dE D(E) f(E, T), \quad (38-6)$$

که در آن n چگالی کل الکترون‌های آزاد است. با مشتق گیری از معادله (۳۷-۶) و
(۳۸-۶) به دست می‌آید

$$c_v = \partial U / \partial T = \int_0^\infty E D(E) (\partial f / \partial T) dE, \quad (39-6)$$

$$\circ = E_F (\partial n / \partial T) = \int_0^\infty E_F D(E) (\partial f / \partial T) dE. \quad (40-6)$$

با کم کردن (۴۰-۶) از (۳۹-۶)، ظرفیت گرمایی c_v الکترون‌ها به صورت زیر به دست می‌آید

$$c_v = \partial U / \partial T = \int_0^\infty dE (E - E_F) D(E) (\partial f / \partial T). \quad (41-6)$$

مشتق $\partial f / \partial T$ (شکل ۷-۶) فقط در ناحیه گرد شده $E_F \pm 2k_B T$ حول E_F مقدار قابل توجهی دارد. در این ناحیه چگالی حالات $D(E)$ ، تغییرات زیادی نمی‌کند و می‌توان آن را با $D(E_F)$ تقریب زد، یعنی:

$$c_v \approx D(E_F) \int_0^\infty dE (E - E_F) (\partial f / \partial T). \quad (42-6)$$

که در آن مشتق دمایی تابع فرمی عبارت است از

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{\exp[(E - E_F)/k_B T]}{\{\exp[(E - E_F)/k_B T] + 1\}^2} \quad (43-6)$$

با مختصر نویسی $x = (E - E_F)/k_B T$ خواهیم داشت

$$c_v \approx k_B T D(E_F) \int_{-E_F/k_B T}^\infty dx x^2 \exp x (1 + \exp x)^{-2}. \quad (44-6)$$

چون فاکتور نمایی $\exp x$ برای $x \leq -E_F/k_B T$ قابل اغماس است، می‌توان حد پایین انتگرال را تا منفی بینهایت توسعی داد. انتگرال حاصل، انتگرال استانداردی است که مقدار آن را می‌توان از جدول‌های انتگرال‌گیری پیدا نمود^۹

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp x (1 + \exp x)^{-2} = \pi^2/3. \quad (45-6)$$

بنابراین نتیجه کلی زیر برای ظرفیت گرمایی ویژه الکترون‌های «آزاد» فلزات به دست می‌آید

$$c_v \approx \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T. \quad (46-6)$$

در استخراج معادله (۴۶-۶) استفاده‌ای از شکل خاصی برای چگالی حالات $D(E)$ به عمل نیامده است. بنابراین معادله (۴۶-۶) برای مواردی که چگالی حالات با چگالی حالات گاز الکترون آزاد متفاوت است – که اغلب چنین است – نیز معتبر می‌باشد. بنابراین اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی ویژه به عنوان روشی برای تعیین چگالی حالات $D(E_F)$ سطح فرمی در فلزات به کار می‌رود.

در یک گاز الکترونی آزاد می‌توان $D(E_F)$ را به طریق ساده‌ای برحسب چگالی الکترون‌ها بیان کرد. در مورد فلزات، اعتبار رابطه $T_F \ll T$ ایجاب می‌کند

$$n = \int_0^{\infty} D(E) dE, \quad (47-6)$$

و چگالی حالت‌ها در این مورد را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$D(E) = D(E_F) (E/E_F)^{1/2}. \quad (48-6)$$

نتیجه می‌شود که

$$n = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) E_F, \quad (49-6)$$

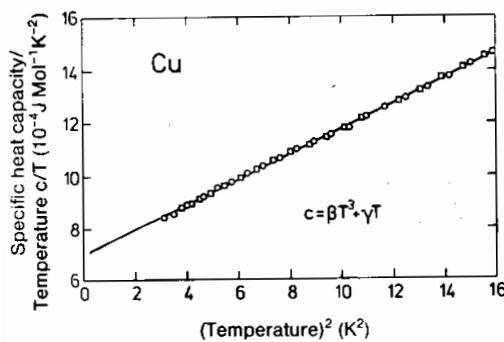
واز (۴۶-۶) داریم

$$c_v \approx \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{k_B T}{E_F} = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F}. \quad (50-6)$$

بنابراین تنها تفاوت محاسبه دقیق فعلی، و تقریب زمخت (۳۶-۶) آن است که به جای $\pi^{1/2}$ ضریب $\pi^{1/2}$ وارد شده است.

بستگی خطی پیش‌بینی شده برای ظرفیت گرمایی به خوبی در تجربه تایید شده است. در دماهای پایین که فونون‌ها، بستگی T^3 دبای نشان می‌دهند، انتظار می‌رود رفتار زیر مشاهده شود

^۹ در ایام مدرن امروزی نرم‌افزارهای جبر کامپیوتری مانند maple قادر به محاسبات ریاضی استاندارد مورد نیاز فیزیک و مهندسی هستند و ما را از مراجمه به جدول‌های انتگرال‌ها بی‌نیاز می‌کنند.



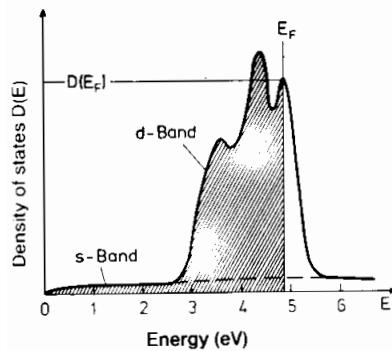
شکل ۶-۸: منحنی c_v/T بر حسب T^2 برای مس. نقاط تجربی (□ و ○) از دو اندازه‌گیری مجزا به دست آمده‌اند.

$$c_v = \gamma T + \beta T^3 \quad (51-6)$$

که در آن γ و β ثابت می‌باشند. نتایج تجربی شکل ۶-۸ نشان دهنده‌ی بستگی خطی قابل انتظار از (۵۱-۶) در منحنی c_v/T بر حسب T^2 است.
همان طوری که در جدول ۶-۲ دیده می‌شود، مقادیر تجربی γ برای فلزات انتقالی شباهت اندکی با مقادیر محاسبه شده از مدل گاز الکترونی دارد.

جدول ۶-۲:		
فلز	$\gamma_{\text{exp}} (10^{-3} \text{J/Mol K}^2)$	$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{theo}}$
Li	1/7	2/3
Na	1/7	1/5
K	2/0	1/1
Cu	0/69	1/37
Ag	0/66	1/02
Al	1/35	1/6
Fe	4/98	1/00
Co	4/98	1/03
Ni	7/02	1/53

انحراف قابل ملاحظه در Fe، Co و Ni، به پوسته‌های ناکامل d این فلزات انتقالی که نوار آن‌ها در انرژی فرمی قرار گرفته است نسبت داده می‌شود. از آنجایی که الکترون‌های d شدیدا



شکل ۶-۶: رفتار کیفی چگالی حالات $D(E)$ نوار رسانش یک فلز انتقالی. سهم زیاد الکترون‌های d در نزدیکی تراز فرمی، بالاتر از نوار s () قرار گرفته است.

بر روی اتم‌ها جای‌گزیده هستند، هم‌پوشانی توابع موج آن‌ها کم می‌باشد. این بدان معناست که نوارهای انرژی متناظر با آن‌ها نسبتاً نازک است و بنابراین همان طوری که در شکل ۶-۶ نشان داده شده است، سهم زیادی در چگالی حالات خواهد داشت.

۶-۵ استثمار الکترواستاتیکی در گاز فرمی – گذار مات

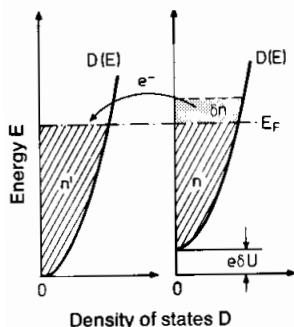
هنگامی که یک بار الکتریکی، به عنوان مثال از طریق یک نقص باردار وارد یک فلز می‌شود، در نزدیکی بار چگالی هم‌گن الکترونی دچار اختلال می‌شود، به طوری که میدان الکتریکی بار را استثمار یا تعديل کند.

این مساله را می‌توان به تقریب و با استفاده از مدلی از الکترون‌های شبه-آزاد در یک چاه پتانسیل حل کرد:

یک اختلال موضعی δU (که فرض می‌شود از E_F پیروی می‌کند)، باعث افزایش موضعی $e\delta U$ سهمی $D(E)$ چگالی حالات می‌شود (شکل ۶-۶). اگر تصور کنید که این پتانسیل روشن می‌شود، واضح است که برای ثابت ماندن تراز فرمی در سرتاسر بلور، الکترون‌ها می‌بایست بلافصله این ناحیه را ترک کنند. این هم‌گن بودن لازم است، زیرا که تراز فرمی یکتابع ترمودینامیکی از حالت سیستم (و برابر پتانسیل الکتروشیمیابی) است. برای تغییرات نه چندان بزرگ δU ، تغییر چگالی الکترونی (در مشابهت با ظرفیت گرمایی ویژه) بر حسب چگالی حالات در سطح فرمی به صورت زیر داده می‌شود

فصل ۶: الکترون‌های «آزاد» در جامدات

۱۵۱



شکل ۶-۱۰: اثر پتانسیل اختلال موضعی δU بر روی یک گاز فرمی «آزاد» از الکترون‌ها. بلاfaciale بعد از روشن کردن اختلال، δn الکترون می‌بایست کنار بروند، به طوری که تراز فرمی E_F در همه جای بلوری که در تعادل گرمایی است هم‌گن باشد.

$$\delta n(r) = D(E_F)|e|\delta U(r). \quad (52-6)$$

به استثنای مجاورت بسیار نزدیک بار مختل کننده، می‌توان فرض کرد که اساساً $\delta U(r)$ توسط باری که در فضا القا شده، به وجود آمده است. بنابراین $\delta n(r)$ از طریق معادله پواسون به δU مرتبط می‌شود:

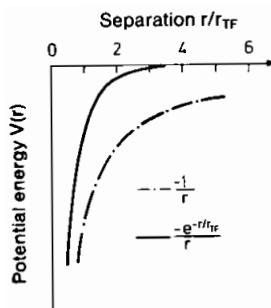
$$\nabla^2(\delta U) = -\frac{\delta \rho}{\epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon_0} \delta n = \frac{e^2}{\epsilon_0} D(E_F) \delta U, \quad (53-6)$$

که در آن ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک است.

با تعریف $\lambda = e^2 D(E_F)/\epsilon_0$ این معادله دیفرانسیل برای پتانسیل استثمارشده δU در مختصات کروی دارای جواب غیربدیهی خواهد بود:

$$\begin{aligned} \left(\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) : \\ \delta U(r) = \alpha e^{-\lambda r}/r. \end{aligned} \quad (54-6)$$

هنگامی که با نقص‌های نقطه‌ای سروکار داریم، مختصات کروی طبیعی ترین انتخاب است. برای یک بار نقطه‌ای e ، داریم $\alpha = e/4\pi\epsilon_0$ ، زیرا که در ∇^2 اثر استثمار از بین می‌رود و می‌بایست پتانسیل کولنی این بار نقطه‌ای (شکل ۶-۱۱) به دست آید. کمیت $\lambda = 1/r_{TF}$ به طول استثمار توماس-فرمی موسوم است:



شکل ۱۱-۶: پتانسیل کولنی استقرار شده (خط توپر) و استقرار نشده (خط نقطه) کولنی برای یک بار واحد مثبت واقع شده در یک گاز فرمی آزاد از الکترون‌ها. فاصله r بر حسب واحد طول استثمار توماس-فرمی r_{TF} می‌باشد.

$$r_{TF} = \left[e^2 D(E_F)/\varepsilon_0 \right]^{-1/2}. \quad (55-6)$$

برای حالت خاص مدل گاز الکترون آزاد، (۴۹-۶) و (۶-۱۶) به دست می‌دهند

$$D(E_F) = \frac{3}{4} n/E_F, \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(2\pi^2 n \right)^{2/3},$$

یعنی،

$$D(E_F) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} \left(2\pi^2 n \right)^{1/3}. \quad (56-6)$$

برای طول استثمار توماس-فرمی در تقریب مدل چاه پتانسیل به دست می‌آید

$$\frac{1}{r_{TF}} = \lambda^2 = \frac{me^2}{\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0} \left(2\pi^2 n \right)^{1/3} = \frac{4}{\pi} \left(2\pi^2 \right)^{1/3} \frac{n^{1/3}}{a_0}, \quad (57-6)$$

$$\frac{1}{r_{TF}} \approx 2 \frac{n^{1/6}}{a_0^{1/2}}, \quad \text{or} \quad r_{TF} \approx 0.5 \left(\frac{n}{a_0^3} \right)^{-1/6}, \quad (58-6)$$

که در آن $a_0 = 4\pi\hbar^2\varepsilon_0/(me^2) = 8.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ دارای طول استثمار $r_{TF} = 0.55 \text{ \AA}$ می‌باشد.

فرآیند استثماری که در اینجا شرح آن گذشت، دلیل جایگزینه نبودن الکترون‌های ظرفیت فلزات است. این الکترون‌ها را نمی‌توان در میدان پتانسیل مغزی یک یون نگاهداشت. با کاهش چگالی الکترونی، طول استثمار توماس فرمی r_{TF} بیشتر می‌گردد.

فصل ۶: الکترون‌های «آزاد» در جامدات

با استفاده از استدلال‌های مبتنی بر استثمار می‌توان گاذر بین خواص فلزی و غیرفلزی یا نیه‌رسانی‌ی که به گذار مات^{۱۰} معروف است را درک کرد [6.4].

بالاتر از چگالی الکترونی معین r_{TF} طول استثمار n_c چنان کوچک می‌شود که دیگر نمی‌توان الکترون‌ها را در یک حالت مقید نگاه داشت؛ این عامل رفتار فلزی می‌گردد. پایین تراز این چگالی الکترونی، طول استثمار به قدر کافی زیاد می‌شود که امکان شکل گیری حالت مقید را فراهم آورد. در آن صورت الکترون روی یک پیوند کووالانسی یا یونی جای گزیده خواهد شد. چنین حالت‌های جای گزیده‌ای بنا به تعریف یک نارسانا را مشخص می‌کنند، که در آن بالاترین ترازهای اشغال شده، پیوندهای جای گزیده تشکیل می‌دهند. برای برآورد ساده‌ای از این که چه هنگام حالت‌های مقید در یک پتانسیل استثمار شده ممکن می‌گردد، فرض می‌کنیم که طول استثمار می‌باشد به نحو قابل ملاحظه‌ای از شعاع بوهر a بزرگتر باشد؛ یعنی این که چاه پتانسیل بار مثبت به قدر کافی بزرگ می‌شود که الکترونی را به خود مقید کند:

$$r_{TF}^2 \approx \frac{1}{4} \frac{a_0}{n^{1/3}} \ll a_0^2, \quad (6-59)$$

یعنی

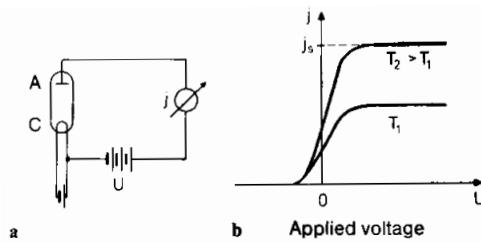
$$n^{-1/3} \ll 4a_0. \quad (6-60)$$

این تقریب که برای اولین بار توسط مات^{۱۱} پیشنهاد گردید، پیش‌بینی می‌کند که هنگامی که فاصله متوسط الکترونی $n^{-1/3}$ در یک فلز به نحو چشم‌گیری از شعاع بوهر بیشتر باشد، خواص فلزی خود را از دست خواهد داد. در آن صورت انتظار یک گذار آنی به خواص نارسانا را خواهیم داشت.

امروزه باور بر این است که پرسش‌های تیز مشاهده شده در رسانش اکسیدهای فلزات واسطه، شیشه‌ها، و نیمه‌رساناهای بی‌شکل را می‌توان بر حسب مکانیزم بالا توضیح داد.

۶-۶ گسیل ترمومیونی الکترون‌ها از فلزات

هنگامی که فلزی به اندازه کافی گرم شود، الکترون گسیل می‌کند. از این پدیده در همه تیوب‌های الکترونی استفاده می‌شود. در مدار نشان داده شده در شکل ۶-۱۲-۱a-۱b یک جریان اشباعی j_s در مشخصه جریان-ولتاژ (شکل ۶-۱۲-۱b) مشاهده می‌شود که وابسته به دمای T کاند است.



شکل ۶-۲: (a) تصویر شماتیک یک مدار دیود برای مشاهده گسیل ترمیونی الکترون‌ها از کاتد داغ $C = A$. (b) رفتار کیفی منحتی جریان-ولتاژ در دو دمای مختلف T_1 و T_2 . الکترون‌ها به دلیل انرژی گرمایی شان، حتی می‌توانند به ولتاژ مخالف (A) نسبت به C منفی باشد) نیز غلبه کنند.

وجود این اثر ثابت می‌کند که فرض چاه پتانسیل بی‌نهایت برای توصیف الکترون‌های فلزات خیلی ساده‌انگارانه است. روشن است که ارتفاع پتانسیل مقدار محدودی است. تفاوت انرژی $E_{vac} - E_F = \Phi$ به تابع کار موسوم است. این برابر انرژی مورد نیاز برای رساندن الکترونی از «دریای فرمی» به خلاء (فاصله بسیار دور از فلز) است. اگر الکtron تکانه کافی در جهت عمود بر فلز داشته باشد، می‌تواند فلز را ترک کرده و در جریان اشباعی j_s سهیم باشد. در اینجا، جریان اشباعی وابسته به زمان را برای مدل گاز الکترون آزاد محاسبه می‌کنیم. اگر سرعت سوق v حامل‌های بار همگن باشد، چگالی جریان به صورت $j = nev = j_s$ می‌شود، که n چگالی حامل‌های بار است (به بیان دقیق‌تر، یک علامت منفی نیز لازم است، اما برای منظور فعلی ما می‌توان از آن صرف نظر کرد). می‌توان این را برای حالتی که سرعت الکترون‌ها به k وابسته باشد، به صورت زیر تعمیم داد:

$$j_x = \frac{e}{V} \sum_k v_x(k) = \frac{e}{(2\pi)^3} \int_{E > E_F + \Phi, v_x(k) > 0} v_x(k) dk. \quad (61-6)$$

در این رابطه از این واقعیت بهره جسته‌ایم که چگالی حالت‌ها در فضای k برابر $(2\pi)^3/V$ است. همان‌گونه که آمار فرمی حکم می‌کند، هم جمع‌بندی و هم انتگرال‌گیری روی حالت‌های پُر انجام می‌گیرند. می‌توان این شرط را به طور صریح با ضرب کردن در احتمال اشغال (۳۳-۶) وارد کرد. بنابراین

$$j_x = \frac{2e\hbar}{(2\pi)^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y dk_z \int_{k_x \text{ min}}^{\infty} dk_x k_x f(E(k), T). \quad (62-6)$$

در اینجا نوشته‌ایم $mv_x = \hbar k_x$ ، و توجه نموده‌ایم که برای یک گاز الکترونی آزاد، تمام حالت‌ها تبعیگنی دوتایی دارند. با توجه به این که تابع کار نسبت به $k_B T$ بزرگ است، می‌توان

آمار فرمی را با آمار بولتزمن تقریب زد:

$$j_x = \frac{e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y e^{-\hbar^2 k_y^2 / 2mk_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\hbar^2 k_z^2 / 2mk_B T} \\ \times \int_{k_x \text{ min}}^{\infty} dk_x k_x e^{\hbar^2 k_x^2 / 2mk_B T} e^{E_F/k_B T} \quad (63-6)$$

بنابراین انتگرال‌ها فاکتور می‌شوند و به راحتی قابل محاسبه می‌گردند. در انتگرال سوم بایستی به این نکته هم توجه داشته باشیم که انرژی جنبشی در راستای $+x$ می‌بایستی از $E_F + \Phi$ بزرگ‌تر باشد:

$$\int_{k_x \text{ min}}^{\infty} dk_x k_x e^{\hbar^2 k_x^2 / 2mk_B T} e^{E_F/k_B T} = \int_{(E_F + \Phi) \text{ min} / \hbar^2}^{\infty} \frac{1}{2} dk_x e^{-\hbar^2 k_x^2 / 2mk_B T} e^{E_F/k_B T} \\ = \frac{mk_B T}{\hbar^2} e^{-\Phi/k_B T}. \quad (64-6)$$

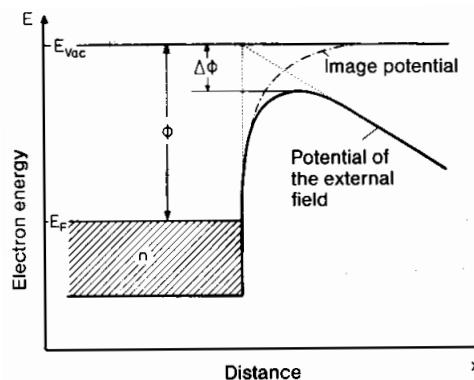
بنابراین فرمول ریچاردسون-داشمن^{۱۲} برای چگالی جریان اشباعی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$j_s = \frac{4\pi me}{\hbar^3} (k_B T)^3 e^{-\Phi/k_B T}. \quad (65-6)$$

کمیت جهان‌شمول $4\pi me^2 k_B^3 / \hbar^3$ دارای مقدار عددی $(120 \text{ A}/(\text{K}^3 \text{cm}^2))$ است. در به دست آوردن این رابطه چنین فرض کرده‌ایم که الکترون‌هایی که با انرژی $\hbar^2 k_x^2 / 2m \geq E_F + \Phi$ به سطح جامد می‌رسند، با احتمال ۱۰۰٪ از جامد خارج می‌شوند. حتی برای مدل گاز الکترون آزاد هم این فرض درست نیست. بررسی کوانتومی مشهور عبور و بازتاب الکترون‌ها از یک سد پتانسیل به ما می‌آموزد که الکترون‌هایی که انرژی شان دقیقاً برابر انرژی سد پتانسیل باشد، احتمال عبورشان صفر است. اثر سد پتانسیل را می‌توان از طریق ضریب $\sqrt{\pi k_B T / (E_F + \Phi)}$ وارد کرد که جریان اشباعی را به طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. فرمول ریچاردسون-داشمن در تراپید بالیستیک حامل‌های بار در ساختارهای بس لایه‌ای نیمه‌رسانا نیز به کار می‌رود (بخش ۷-۱۲ را ملاحظه نمایید).

در حالت خاص گسیل ترمیونی، لازم است که بستگی تابع کار به میدان خارجی \mathcal{E} نیز به حساب آید. تصحیح مناسب عبارت از این است که ثابت Φ تابع نمایی را با

$$\Phi' = \Phi - \sqrt{\frac{e^2 \mathcal{E}}{4\pi\varepsilon_0}} = \Phi - \Delta\Phi \quad (66-6)$$



شکل ۱۳-۶: نمایش شماتیک گسیل ترموموینی الکترون های آزاد (با چگالی n) از یک فلز. الکترونی که داخل فلز است، برای رسیدن به تراز خلاء E_{vac} و فرار کردن از بلور، بایستی به سد تابع کار $\Phi = E_{vac} - E_F$ غلبه کند. فرض کرده ایم بخش مهمی از تابع کار توسط پتانسیل کولنی بین الکترون مورد نظر و بار تصویری مثبت آن تامین می گردد پتانسیل بار تصویری به صورت خط- نقطه نشان داده شده است). اگر یک میدان الکتریکی خارجی اعمال شود، Φ به مقدار $\Delta\Phi$ کاهش می یابد. کاهش $eV \sim 1$ ~ تابع کار که در این شکل نشان داده شده است، فقط توسط میدان های خارجی قوی $V/cm \sim 10^8 - 10^7$ قابل احراز است.

جایگزین کنیم. جمله تصحیحی $\Delta\Phi$ با این فرض به دست می‌آید که سهم اصلی در تابع کار از نیروی کولنی ناشی از بار تصویری واقع در بیرون سطح ناشی می‌شود، و اثر میدان خارجی، کاهش سد پتانسیل است. این امر در شکل ۶-۱۳ با برهم‌نهی پتانسیل خارجی اعمال شده‌ی Ex و پتانسیل کولنی تصویری نشان داده شده است.

جدول ۶-۳: تابع کار عناصر بر حسب eV (نمونه‌های پس‌بلوری، بعد از Michaelson [6.5])

می‌توان از شکل تعمیم یافته فعلی فرمول ریچاردسون-داشمن برای تعیین تابع کار فلزات استفاده کرد. برای این منظور می‌بایست ابتدا جریان گسیلی اشباعی $\psi_{z\text{برای } 0} = \psi$ را با

برونیابی جریان اندازه‌گیری شده‌ی j_z در میدان‌های نااصفر به دست آورد. سپس رسم نیمه-لگاریتمی j_z/T^2 بر حسب $1/T$ تابع کار را به دست می‌دهد.
توابع کار عناصر (بس‌بلوری) در جدول ۶-۳ فهرست شده‌اند.
به عنوان آخرین ملاحظه، توجه کنید که توابع کار به شدت به سمت‌گیری سطح بلور و میزان آلودگی سطح بستگی دارد.

مسائل

۱-۶ (a) چگالی حالات یک گاز آزاد الکترونی در یک چاه کوانتومی دو بعدی را محاسبه کنید. شرایط مرزی برای تابع موج الکترونی عبارت اند از: برای $|x| > a$ ، $\psi(x, y, z) = 0$ ؛ که در آن a ابعاد اتمی است.

(b) چگالی حالات یک گاز الکترونی آزاد یک بعدی را در یک سیم کوانتومی با شرایط مرزی زیر حساب کنید: برای $|x| > a$ و $|y| > b$ ، $\psi(x, y, z) = 0$ ؛ که در آن a و b ابعاد اتمی هستند.

(c) آیا این گازهای الکترونی را می‌توان به طور فیزیکی محقق کرد؟

۲-۶ برای گازی از الکترون‌های آزاد که چگالی الکترون‌های آن ثابت است، بستگی دمایی پتانسیل شیمیایی را تا پایین ترین مرتبه حساب کنید.

راهنمایی: عبارت چگالی الکترونی را در دمای متناهی بنویسید. به انتگرال

$$F(x) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{y} dy}{1 + e^{y-x}},$$

خواهد رسید. برای $x \geq 1/5$ ،

$$F(x) \approx 2/3 x^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8x^2} \right), \quad (6-6)$$

تقریب خوبی است.

۳-۶ مدول حجمی κ با مشتق دوم انرژی کل E_{tot} نسبت به حجم داده می‌شود: $V^{-1} \partial^2 E_{\text{tot}} / \partial V^2 = \kappa$. با این فرض که برای فلزات قلیایی انرژی کل برابر انرژی جنبشی گاز فرمی است، مدول حجمی را برآورد کنید. چه چیزی در این تقریب نادیده انگاشته شده است؟

۴- در چه دمای T_c ای، گرمای ویژه الکترون‌های آزاد از گرمای ویژه شبکه بیشتر می‌گردد؟ این دما را برحسب دمای دبای و چگالی الکترونی بیان کنید. T_c را برای مس حساب کنید.

۵- مولکول بنزن C_6H_6 ، نزدیک طول موج‌های 180 ، 200 و 256 نانومتر، جذب اپتیکی مشخصه‌ای نشان می‌دهد. این خطوط جذب براساس گذار $\pi \rightarrow \pi$ حلقه کربنی بنزن توجیه می‌شود. اربیتال‌های پر π در تصویر LCAO به ترتیب دارای: علامت یکسان حول حلقه C (اولین اربیتال π)؛ یک خط گره گذرنده از پیوندهای C-C مقابله (دومین اربیتال π)؛ یک خط گره گذرنده از اتم‌های C مقابله (سومین اربیتال π)، می‌باشند. از برابر بودن طول پیوندهای C-C حول حلقه ($\sim 1.39 \text{ \AA}$) استنباط می‌شود که الکترون‌های π روی پیوند خاصی جای‌گزینه نبوده و حول حلقه گسترش یافته‌اند. به عنوان مدل ساده‌ای از خواص الکترونی سیستم‌های π بسته حلقوی، یک گاز الکترونی یک بعدی منتظر از الکترون‌های π (با شرایط مرزی دوره‌ای) را در نظر بگیرید. انرژی‌های مجاز E_n را برای این سیستم π محاسبه کنید.

(a) حالت‌ها را به صورت متواالی پر کنید و جذب اپتیکی را به عنوان گذار بین بالاترین حالت اشغال شده و پایین‌ترین حالت خالی به دست آورید. نتایج را با داده‌های تجربی برای نوارهای جذبی مقایسه کنید.

(b) توابع موج الکترون‌های آزاد را در اربیتال‌های π رسم کنید و آنها را با اربیتال‌های LCAO مقایسه کنید.

(c) در مورد دلایل این‌که چرا جذب اپتیکی محاسبه شده با مقادیر تجربی مغایر است بحث کنید.

۶- یک پلاسمای الکترون آزاد نبمی‌افضای $(\phi(z))$ را تا سطح $z = 0$ که مرزش با خلاء را معین می‌کند پر کرده است. نشان دهید که موج سطحی

$$\phi = \phi_0 \exp(-k|z|) \exp[i(kx - \omega t)]$$

جوابی برای معادله لاپلاس $\nabla^2 \phi = 0$ است که شرایط مرزی ماکسول برای میدان‌های ϵ و D در $z = 0$ را می‌تواند برآورده کند؛ ولذا شرط $-1 = (\epsilon(\omega_{sp}) - 1)$ برای وجود پلاسماهای سطحی با فرکانس ω_{sp} به دست می‌آید. تابع دی الکتریک $(\epsilon(\omega))$ را برای یک پلاسمای الکترونی آزاد محاسبه کنید و رابطه‌ای بین فرکانس‌های ω_p و ω_{sp} پلاسمن‌های حجمی و سطحی را به دست آورید.

فصل ۷

ساختار نواری الکترونی جامدات

علی‌رغم موققیت‌های مدل گاز الکترونی آزاد در توصیف الکترون‌های بلور (فصل ۶)، بایستی توجه داشت که فرض گرفتن تقریب تک-ذره‌ای و چاه پتانسیل مربعی ساده‌سازی زیادی را موجب می‌گردد. بنابراین نمی‌توان به عنوان مثال انتظار داشت که این مدل قادر به توضیح خواص اپتیکی و الکترونیکی نیمه‌رسانها باشد. اگر همان‌گونه که به اختصار در فصل ۱ بحث شد، فرض کنیم که تشکیل جامد بدین صورت است که اجازه می‌دهیم اتم‌هایی که در ابتدا آزاد بوده‌اند به تدریج به یک دیگر نزدیک شوند؛ در آن صورت سرشت گسسته‌ی ترازهای انرژی اتم‌های منفرد می‌باشد که طور روشنی در خواص جامد نمود پیدا کند. در حقیقت ترازهای انرژی گسسته می‌باشد که نوعی در جامد وجود داشته باشند، تا به عنوان مثال، ساختارهای تشذیبدگونه تیز مشاهده شده در جامدات را بتوان توضیح داد. توضیح چنین ویژگی‌هایی فراتراز حوزه مدل الکترون آزاد است. به علاوه، این مدل قادر نیست نوری بر ماهیت نیمه‌رسانها و نارسانها بیندازد. برای برداشتن قدم‌های بعدی، می‌باشد این واقعیت که حالت‌های الکترونی جامدات، به اصطلاح «نوار» تشکیل می‌دهند نیز ملاحظه گردد. می‌توان تصور کرد که این نوارها از حالت‌های اتم‌های منفرد به وجود می‌آیند.

در تقریب فعلی ما، از هرگونه انحرافی از تناوب کامل؛ چه اختلال استاتیک شبکه، و چه ارتعاشات دینامیکی اتم‌ها، چشم پوشی خواهد شد. فرض کردن پتانسیل می‌نهایت بزرگ به معنای صرف نظر از تمامی اثرات سطحی نیز است. برای داشتن یک بلور متناهی، یعنی بلوری با تعداد متناهی درجات آزادی که با تناوب بی‌نهایت نیز سازگار باشد، مجدداً از شرایط مرزی دوره‌ای که در بخش ۱-۵ معرفی شد استفاده می‌کنیم.

۱-۷ خواص تقارنی کلی

حال با حل معادله شرودینگر مستقل از زمان برای یک تک ذره، تحت این فرض که پتانسیل $V(r)$ متناوب است مواجه هستیم:

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

که

$$V(r) = V(r + r_n); \quad r_n = n_a a_1 + n_{\alpha} a_{\alpha} + n_{\gamma} a_{\gamma}. \quad (2-2)$$

همانند بخش ۲-۳، یک بردار انتقال دلخواه شبکه متناوب سه بعدی را نمایش می دهد؛ یعنی، r_n از ضرایب (n_1, n_2, n_3) سه بردار پایه $a_1, a_{\alpha}, a_{\gamma}$ و شبکه مستقیم تشکیل شده است. چون پتانسیل $V(r)$ نیز دارای همان تناوب شبکه است، می توان آن را به صورت زیر بسط فوریه داد:

$$V(r) = \sum_G V_G e^{iG.r}, \quad (3-2)$$

که بردار G می بایست برداری از شبکه وارون باشد،

$$G = hg_1 + kg_{\alpha} + lg_{\gamma}, \quad h, k, l \text{ integers}. \quad (4-2)$$

(در حالت یک بعدی $G = h2\pi/a$). کلی ترین بسط ثابع موج $\psi(r)$ مورد نظر بر حسب موج های تخت عبارت است از

$$\psi(r) = \sum_k C_k e^{ik.r}. \quad (5-2)$$

در اینجا k نقطه ای از شبکه وارون است که با شرایط مرزی دوره ای (بخش ۵-۱ و ۶-۱) سازگار باشد. از جاگذاری بسط (۳-۷) و (۵-۷) در معادله شرودینگر (۱-۷) به دست می آوریم:

$$\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k e^{ik.r} + \sum_{k', G} C_{k'} V_G e^{i(k'+G).r} = E \sum_k C_k e^{ik.r}. \quad (6-2)$$

بعد از تغییر نام متغیرهای جمع بندی این رابطه به شکل زیر در می آید

$$\sum_k e^{ik.r} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + \sum_G V_G C_{k-G} \right] = 0. \quad (7-2)$$

فصل ۷: ساختار نواری الکترونی جامدات

چون این شرط برای هر بردار مکان r برقرار است، عبارت داخل کروشه که مستقل از r است می‌باشد برای هر مقدار k صفر شود، یعنی:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + \sum_G V_G C_{k-G} = 0. \quad (8-7)$$

این دستگاه معادلات جبری که به بیان ساده، نمایش معادله شرودینگر (۱-۷) در فضای وارون است، فقط ضرایب بسط C_k ای از $(r)\psi$ معادله (۵-۵) را به هم جفتیده می‌کند که مقادیر k شان به اندازه‌ی بردار G ی شبکه وارون با هم دیگر اختلاف داشته باشد. بنابراین C_k به C_{k-G} ، $C_{k-G''}$ و ... جفتیده می‌شود.

بنابراین مساله اولیه به N مساله تفکیک می‌شود (N تعداد سلول‌های واحد است)، که هر کدام‌شان متناظر با یک بردار k در سلول واحد شبکه وارون است. هریک از N دستگاه معادلات جوابی به دست می‌دهد که بیان گریک برهم‌نهی از امواج تخت است که مقادیر k آنها به اندازه بردارهای G شبکه وارون با هم دیگر تفاوت دارند. بنابراین ویژه مقدارهای E معادله شرودینگر (۱-۷) را می‌توان به صورت $E_k = E(k)$ برچسب زد وتابع موج متعلق به E_k عبارت است از

$$\psi_k(r) = \sum_G C_{k-G} e^{i(k-G).r}, \quad (9-7)$$

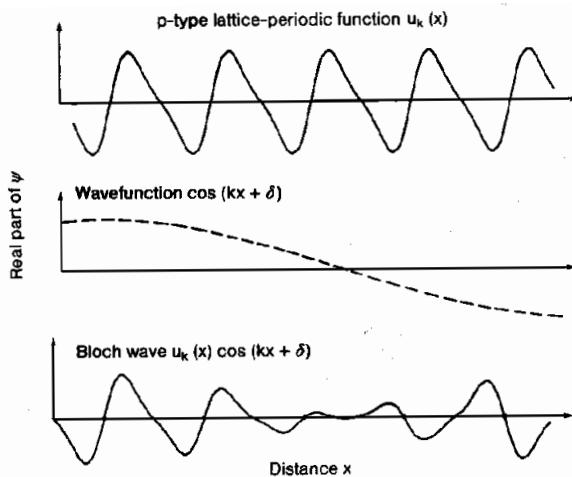
یا

$$\psi_k(r) = \sum_G C_{k-G} e^{-iG.r} e^{ik.r} = u_k(r) e^{ik.r}. \quad (a-10-7)$$

تابع $u_k(r)$ که در اینجا وارد شد، یک بسط فوریه روی بردارهای شبکه وارون است، و بنابراین دارای تناوب شبکه می‌باشد. بردار موجی k که برای شرایط مرزی دوره‌ای مقادیر زیر را برمی‌گزیند

$$\begin{aligned} k_x &= 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_x/L \\ k_y &= 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_x/L \\ k_z &= 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots, \pm 2\pi n_x/L \end{aligned} \quad (b-10-7)$$

(L)، بعد ماکروسکوپی بلور است)، اعداد کوانتموی درست k_x, k_y, k_z یا n_x, n_y, n_z که ویژه‌مقادیر انرژی می‌باشد بر حسب آنها برچسب گذاری شوند را به دست می‌دهد. به عبارت دیگر، نشان داده‌ایم که جواب معادله شرودینگر تک-ذره‌ای برای یک پتانسیل دوره‌ای را می‌توان به صورت یک موج تخت مدوله شده نوشت



شکل ۱-۷: مثالی از نحوه ساختن موج بلاخ از تابع $u_k(r) = u_k(r)e^{ik.r}$ ای با دوره تناوب شبکه و مشخصه پیوندی p -گونه، و یک موج تخت.

$$\psi_k(r) = u_k(r)e^{ik.r} \quad (c-10-7)$$

که مدولاسیون

$$u_k(r) = u_k(r + r_n) \quad (d-10-7)$$

دارای دوره تناوب شبکه است. این نتیجه به قضیه بلاخ^۱ موسوم است، و توابع موجی که در معادلات (۱۰-۷) تا (d) داده شده‌اند به امواج بلاخ یا حالت‌های بلاخ الکترون معروف‌اند (شکل ۱-۷).

تناوب اکید پتانسیل شبکه، دارای پیامدهای دیگری نیز هست که مستقیماً از خواص حالت‌های بلاخ نتیجه می‌شوند. از نمایش کلی موج بلاخ (۱۰-۷) و با تغییر نام بردارهای شبکه وارون به دست می‌آید

$$\psi_{k+G}(r) = \sum_{G'} C_{k+G-G'} e^{-iG'.r} e^{i(k+G).r}$$

Bloch theorem ۱

$$= \left(\sum_{G''} C_{k-G''} e^{-iG''.r} \right) e^{ik.r} = \psi_k(r), \quad (a-11-7)$$

يعنى

$$\psi_{k+G}(r) = \psi_k(r). \quad (b-11-7)$$

بنابراین امواج بلاخی که بردار موجی آن‌ها به اندازه یک بردار شبکه وارون با هم دیگر اختلاف دارند، یک سان هستند. معادله شرودینگر (۱-۷) :

$$\mathcal{H}\psi_k = E(k)\psi_k \quad (12-7)$$

در صورت انتقال با G به صورت زیر خواهد بود:

$$\mathcal{H}\psi_{k+G} = E(k+G)\psi_{k+G}, \quad (13-7)$$

که بنا به (b-11-7) به دست می‌دهد

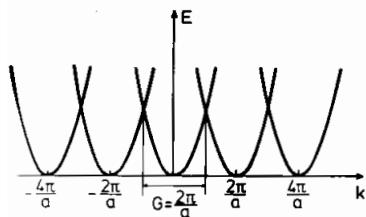
$$\mathcal{H}\psi_k = E(k+G)\psi_k. \quad (14-7)$$

از مقایسه (۱۲-۷) و (۱۴-۷) می‌بینیم که

$$E(k) = E(k+G). \quad (15-7)$$

بنابراین ویژه مقادیر $E(k)$ توابع متناوبی از عدد کوانتومی k ، یعنی بردار موجی امواج بلاخ، هستند.

مشابه مورد فونون‌ها که $(q)\omega$ را می‌توان توسط سطوح پاشندگی در فضای وارون q نمایش داد، حالت‌های تک‌ذره‌ای یک پتانسیل دوره‌ای را نیز می‌توان توسط سطوح انرژی $E = E(k)$ که توابعی متناوب از بردار موجی (عدد کوانتومی) در فضای وارون k هستند نمایش داد. هنگامی که این سطوح در کنار هم، ساختار نواری الکترونی یک بلور را تشکیل می‌دهند. از آنجایی که $(r)\psi_k$ و $E(k)$ در فضای وارون متناوب هستند، کافی است آن‌ها برای مقادیر k واقع در منطقه اول بریلوئین (بخش ۵-۳) بدانیم. بنابراین توسعه متناوبی توابع، مقادیر آن‌ها در سرتاسر فضای k را به دست می‌دهد.



شکل ۲-۷: منحنی‌های انرژی سهمی شکل الکترون آزاد در یک بعد که به صورت تناوبی در فضای وارون گسترش داده شده است. دوره تناوب در شبکه مستقیم a است. این بستگی (متناظر است با یک شبکه متناوب با پتانسیل به غایت کوچک (شبکه «خالی»).

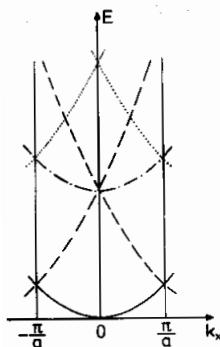
۲-۷ تقریب الکترون تقریباً آزاد

برای فهم مفاهیم کلی نوارهای الکترونی، به ویژه آموزنده است که حالت حدی پتانسیل دوره‌ای بسیار کوچک را در نظر بگیریم. بنابراین فرض می‌کنیم که پتانسیل دوره‌ای از صفر شروع می‌شود و کم کم «روشن می‌شود». سوال این است که در آن صورت، برای حالت‌های انرژی الکترون‌های آزاد درون جمعیه که دارای انرژی $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ بوده‌اند چه روی می‌دهد؟ در حالت مفترطی که در آن پتانسیل خارجی هنوز صفر است، یعنی هنگامی که کلیه ضرایب فوريه V_G در (۳-۷) صفر هستند، می‌بایستی ملزومات تقارن انتقالی را نیز به حساب آورد، چرا که این ملزومات برای کوچک‌ترین مقدار ناصرف پتانسیل دوره‌ای نیز تعیین کننده خواهد بود. این حکم کلی تناوب بالاصله از معادله (۱۵-۷) ایجاب می‌کند که حالت‌های ممکن انرژی به یک سهمی تنها در فضای k محدود نمی‌شوند، بلکه می‌توان آن‌ها را در سهمی‌هایی که با هر بردار G منتقل شده‌اند نیز یافت:

$$E(k) = E(k + G) = \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2. \quad (16-7)$$

برای حالت یک بعدی ($G = \hbar 2\pi/a$) این در شکل ۲-۷ رسم شده است. از آنجایی که رفتار $E(k)$ در فضای k تناوبی است، کافی است آن را در ناحیه اول بریلوئین نمایش دهیم. برای نیل به این مقصود، بخشی از سهمی مورد نظر را به اندازه ضریب مناسبی از $G = 2\pi/a$ منتقل می‌کنیم. این فرآیند «کاهش به منطقه اول بریلوئین» نامیده می‌شود.

در سه بعد، نوارهای $E(k)$ حتی برای حالتی که پتانسیل به غایت کوچکی داشته باشیم نیز به قدر کافی پیچیده هستند. علت امر آن است که در معادله (۱۶-۷) سهمی‌هایی از تمام



شکل ۷-۳: ساختار نواری یک گاز الکترونی آزاد در یک شبکه مکعبی ساده (ثابت شکله a) که در راستای محور k_x منطقه اول بریلوئین نمایش داده شده است. پتانسیل دوره‌ای صفر فرض شده است (شبکه «حالی»). شاخه‌های مختلف از سهمی‌های ناشی می‌شوند که مبداء آن‌ها در شبکه وارون با اندیس‌های میلر hkl زیر داده می‌شود: (خط توپر، $\pm 100^\circ$ ؛ خط چین)، 100° و 100° ؛ (خط نقطه)، 110° ، 101° ، 110° ، 101° ، 110° ، 101° و 100° ؛ (نقطه چین)، 110° ، 101° ، 110° ، 101° ، 110° .

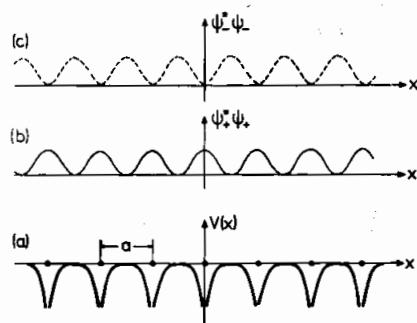
G_{های} واقع در جهات مختصات سه‌گانه خواهیم داشت. شکل ۷-۳ منحنی‌های E(k) را در راستای k_x برای منطقه اول بریلوئین یک شبکه مکعبی ساده با پتانسیل بسیار کوچک نشان می‌دهد.

حال می‌توان بر مبنای شکل‌های ۷-۲ و ۷-۳، اثر یک پتانسیل متناهی، ولی بسیار کوچک را مورد بحث قرار داد.

برای مساله یک بعدی شکل ۲-۷، یک تبھگنی مقدارهای انرژی در لیبه‌های منطقه اول بریلوئین! یعنی در $a/G = \pi/a$ و $G/2 = \pi/2$ - را داریم که دو سهمنی یک دیگر را قطع می‌کنند. توضیح حالت یک الکترون با این مقدار k الزاماً مشتمل است بر دست کم دو موج تخت متناظر. برای یک پتانسیل صفر شونده (تقریب صفرام)، این امواج عبارت‌اند از

$$e^{iGx/\gamma}, \quad e^{i[(G/\gamma)-G]x} = e^{-iGx/\gamma}. \quad (\gamma\neq 0)$$

معادله (۸-۲) ایجاد می‌کند که موج‌هایی که مقدار G آن‌ها بیشتر از $a/2\pi$ است نیز می‌باشد در نظر گرفته شوند. اما از تقسیم (۸-۲) بر $[E - (\hbar^2 k^2 / 2m)]$, حاصل می‌شود که C_k هنگامی بدویژه بزرگ است که هم E_k و هم E_{k-G} تقریباً برابر $\hbar^2 k^2 / 2m$ باشند؛ که در آن صورت ضرایب C_k و C_{k-G} دارای مقدار مطلق یکسان خواهند بود. این دقیقاً همان حالتی است که در معادله (۱۷-۲) برای دو موج واقع در لبه منطقه اول بریلوئین نوشته شده است، و پتانسیل اول تقریب ناشی از بردارهای دیگر شبکه وارون صرف نظر کرد.



شکل ۴-۷: (a) شکل کیفی انرژی پتانسیل $V(x)$ یک الکترون در شبکه یک بعدی. مکان یون‌ها با نفاطی که فاصله‌شان از هم a (ثابت شبکه) می‌باشد نموده شده است. (b) چگالی احتمال $\varrho_+ = \psi_+^* \psi_+$ برای یک موج تخت ایستاده که از بازتاب براگ در حاصل $k = \pm\pi/a$ حاصل شده است (لبه بالایی نوار ① شکل ۵-۷). (c) چگالی احتمال $\varrho_- = \psi_-^* \psi_-$ برای یک موج ایستاده در لبه پایینی نوار ② (شکل ۵-۷) در $.k = \pm\pi/a$.

بنابراین عبارت‌های مناسب برای محاسبه اختلالی اثر یک پتانسیل کوچک به صورت زیر می‌باشند

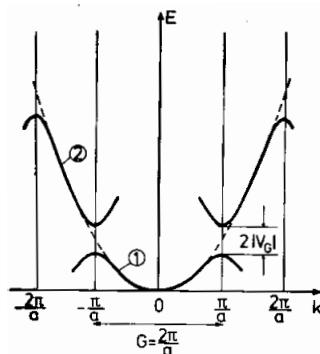
$$\psi_+ \sim \left(e^{iGx/\gamma} + e^{-iGx/\gamma} \right) \sim \cos \pi \frac{x}{a}, \quad (a-18-7)$$

$$\psi_- \sim \left(e^{iGx/\gamma} - e^{-iGx/\gamma} \right) \sim \sin \pi \frac{x}{a}. \quad (b-18-7)$$

این‌ها موج‌های ایستاده‌ای هستند که دارای صفرهایی در نقاط ثابتی از فضای می‌باشند. همان طوری که در بحث پراش از ساختارهای تناوبی (فصل ۳) دیدیم، می‌توان این موج‌های ایستاده را به صورت برهمنهی یک موج فروودی و یک موج «بازتابیده براگ» که در جهت مخالف در حال انتشار است، نشان داد. چگالی‌های احتمال متناظر با ψ_+ و ψ_- عبارت‌اند از

$$\varrho_+ = \psi_+^* \psi_+ \sim \cos^2 \pi \frac{x}{a} \quad (a-19-7)$$

$$\varrho_- = \psi_-^* \psi_- \sim \sin^2 \pi \frac{x}{a} \quad (b-19-7)$$



شکل ۷-۵: شکافتن سهیمی‌های انرژی الکترون‌های آزاد (خط چین) در لبه‌های منطقه اول بریلوئین (واقع در $k = \pm\pi/a$) برای حالت یک بعدی). گاف در تقریب اول با دوباره مولفه فوریه متناظر V_G پتانسیل دوره‌ای داده می‌شود. گسترش دوره‌ای در سرتاسر فضای k منجر به نوارهای بیوسنطه‌ی ① و ② می‌شود که در اینجا فقط در نزدیکی سهیمی‌های انرژی اولیه نشان داده شده‌اند.

که در شکل ۷-۴، به همراه ترسیم کیفی پتانسیل نشان داده شده‌اند. برای الکترونی در حالت ψ_+ ، چگالی بار در محل هسته مثبت بیشینه است؛ برای ψ_- ، چگالی بار در بین هسته‌های مثبت بیشینه می‌باشد. بنابراین در مقایسه با موج‌های رونده‌ی e^{ikx} که جواب تقریبی خوبی برای نقاط دور از لبه منطقه بریلوئین هستند، ψ_+ دارای انرژی کل (به ویژه انرژی پتانسیل) کمتری است، در حالی که انرژی ψ_- از انرژی الکترون‌های آزاد واقع در سهیمی انرژی (برای حالت پتانسیل صفر) بیشتر می‌باشد. این افزایش و کاهش در انرژی حالت‌ها نشان دهنده‌ی انحراف از سهیمی انرژی الکترون آزاد (شکل ۷-۵) می‌باشد.

حال که این اطلاعات را از بحث کیفی راجع به مساله به دست آورده‌ایم، به راحتی می‌توانیم محاسبه فرمال بزرگی شکافتگی نوار یا گاف انرژی نشان داده شده در شکل ۷-۵ را جلو برد. با شروع از نمایش کلی (۸-۷) معادله شرودینگر در فضای k ، انتقال توسط یک بردار شبکه وارون به دست می‌دهد

$$\begin{aligned} \left(E - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} \\ &= \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} \quad (\text{a-۲۰-۷}) \\ C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= \frac{\sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}}{E - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2} \quad (\text{b-۲۰-۷}) \end{aligned}$$

برای اختلال‌های کوچک تقریب اول در محاسبه C_{k-G} به این صورت است که مقدار واقعی E ویره مقداری که به دنبال آن هستیم با برابر $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ می‌گیریم. به علاوه در اولین مرتبه تقریب، فقط بزرگترین ضرایب C_{k-G} مورد علاقه ما هستند؛ به عبارت دیگر، بیشترین انحراف از رفتار الکترون آزاد هنگامی است که مخرج $(b-20-7)$ صفر باشد، یعنی برای

$$k^2 \approx |k - G|^2 \quad (21-7)$$

این معادل شرط براگ $(32-3)$ است. قوی ترین اختلال‌های سطح انرژی الکترون‌های آزاد (کره‌های فضای k) که از پتانسیل دوره‌ای ناشی می‌شوند، هنگامی که شرط براگ برآورده شود روی می‌دهند؛ یعنی برای بردارهای k واقع در لبه منطقه اول بریلوئین. از معادله $(b-20-7)$ نتیجه می‌شود که علاوه بر C_k ، ضرایب C_{k-G} نیز به همان اندازه مهم است. بنابراین مجموعه $(a-20-7)$ لازم است که فقط دو معادله زیر را در نظر بگیریم ($V_G = 0$):

$$\begin{aligned} \left(E - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) C_k - V_G C_{k-G} &= 0 \\ \left(E - \frac{\hbar^2}{2m} |k - G|^2 \right) C_{k-G} - V_{-G} C_k &= 0 \end{aligned} \quad (22-7)$$

بنابراین معادله مشخصه مقدار انرژی عبارت است از

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) & V_G \\ V_{-G} & \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |k - G|^2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (23-7)$$

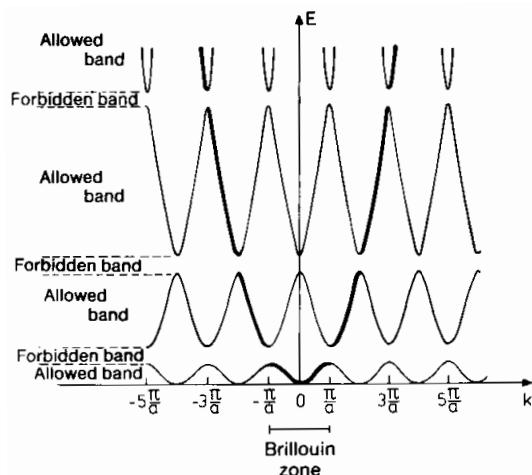
که در آن $|k - G|^2 = (\hbar^2 / 2m) |k - G|^2$ به عنوان انرژی الکترون‌ها آزاد، دو جواب این معادله مشخصه را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$E^\pm = \frac{1}{2} \left(E_{k-G}^\circ + E_k^\circ \right) \pm \left[\frac{1}{4} \left(E_{k-G}^\circ - E_k^\circ \right)^2 + |V_G|^2 \right]^{1/2} \quad (24-7)$$

بنابراین در لبه منطقه بریلوئین که در آن سهم دو موج C_k و C_{k-G} یکسان است – معادله $(21-7)$ را ببینید – و همچنین $E_{k-G}^\circ = E_k^\circ$ می‌باشد، مقدار گاف انرژی عبارت است از

$$\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_G|, \quad (25-7)$$

یعنی دو برابر مولفه فوریه پتانسیل.



شکل ۷-۶:

در نزدیکی لبه منطقه بریلیوئین، شکل سطوح انرژی که توسط این گاف از هم جدا می‌شوند، توسط معادله (۲۴-۷) (که در آن مجدداً قرار می‌دهیم $E_k^{\pm} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$) داده می‌شود. شکل ۷-۵ این را برای مورد یک بعدی در لبه $k = G/2$ منطقه بریلیوئین نشان می‌دهد. تناظر بین سهمی‌های انرژی الکترون‌های آزاد و ساختار نواری متناوب که گاف انرژی آن ناشی از پتانسیل دوره‌ای واقعی است در شکل‌های ۷-۵ و ۷-۶ رسم شده است.

۳-۷ تقریب تنتگابست