

ویرایش دوم

# مبانی فیزیک حالت جامد

تالیف: اچ. پی. مایرز

ترجمه: دکتر ناصر تجبر، دکتر محمد رضا علی نژاد، شکوفه طباطبایی یزدی

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



انتشارات، شماره ۵۲۰

# میانی فیزیک حالت جامد ویرایش دوم

تالیف:

اچ. پی. مایرز

ترجمه:

دکتر ناصر تجیر - دکتر محمد رضا علی نژاد

شکوفه طباطبایی یزدی

## فهرست مطالب

xiii	مقدمه مترجمان
xv	پیش‌گفتار ویرایش اول
xvii	پیش‌گفتار ویرایش دوم
xviii	برخی از ثابت‌های فیزیکی مرتبط و ضرائب تبدیل
۱	مقدمه
۹	۱ مواد و روش‌های فیزیک حالت جامد
۹	۱-۱ پدیده‌ها و مواد
۱۷	۲-۱ جدول تناوبی
۲۳	۳-۱ انرژی پتانسیل
۲۵	۴-۱ بستگی بلور و توزیع بارهای ظرفیت
۳۲	مراجع
۳۳	مطالعه بیشتر
۳۵	۲ بلورشناسی
۳۵	۱-۲ شبکه‌ها

۴۰	۲-۲ صفحات بلور
۴۸	۳-۲ تصویرهای بلور
۴۹	۴-۲ شبکه وارون
۵۳	پیوست ۱-۲ مقدمه‌ای بر شاخص‌های میلر
۵۶	مراجع
۵۶	مطالعه بیشتر
۵۶	مسائل
۹۵	<b>۴ نقص در بلورها</b>
۹۵	۱-۴ ویژگی‌های مکانیکی
۹۹	۲-۴ دررفتگی‌ها
۱۱۴	۳-۴ رفتار مکانیکی غیرفلزات
۱۱۶	۴-۴ نقص‌های نقطه‌ای
۱۲۷	مراجع
۱۲۷	مطالعه بیشتر
۱۲۸	مسائل
۱۳۱	<b>۵ ارتعاشات شبکه</b>
۱۳۱	۱-۵ مدل اینشتین
۱۳۴	۲-۵ مدل دبای
۱۳۶	۳-۵ جامد پیوسته
۱۳۷	۴-۵ شبکه خطی
۱۴۳	۵-۵ شمارش مدها
۱۴۹	۶-۵ مروری بر مدل دبای
۱۵۰	۷-۵ مدهای آکوستیکی و اپتیکی
۱۵۲	۸-۵ میرایی
۱۵۳	۹-۵ فونون‌ها و کوانتتش
۱۵۴	۱۰-۵ مناطق بریلونن



۱۵۶	۱۱-۵ پراکندگی ناکشسان نوترون
۱۵۹	۱۲-۵ خواص گرمایی
۱۶۳	مراجعه
۱۶۳	مطالعه بیشتر
۱۶۴	مسائل
۱۶۷	<b>۶ رفتار فلزی و گاز الکترون آزاد</b>
۱۶۸	۱-۶ خواص بنیادی گاز الکترون آزاد
۱۷۳	۲-۶ مقادیر عددی $\hbar\omega_p$ و $N(E)$ ، $E_F$ ، $k_F$
۱۷۵	۳-۶ مقایسه با آزمایش
۱۸۶	۴-۶ خواص الکتریکی
۱۹۰	۵-۶ خواص اپتیکی
۱۹۶	۶-۶ اثر هال
۱۹۶	۷-۶ رسانندگی گرمایی
۲۰۱	۸-۶ آخرین سخنها
۲۱۲	مراجعه
۲۱۲	مسائل
۲۱۷	<b>۷ پتانسیل دوره‌ای</b>
۲۱۷	۱-۷ الکترون در اتم‌های آزاد و در جامدات
۲۱۹	۲-۷ گاف انرژی
۲۲۲	۳-۷ مناطق بریلوئن و رسانندگی الکتریکی
۲۲۶	۴-۷ شبکه‌های دوبعدی
۲۳۱	۵-۷ شبکه‌های سه‌بعدی
۲۳۳	۶-۷ حل بر حسب امواج تخت
۲۳۸	۷-۷ شبکه‌های خالی و فلزات ساده
۲۴۲	۸-۷ حالت‌های مغزی و حالت‌های نواری
۲۴۴	۹-۷ فلزات واسط و حالت‌های d

۲۴۹	فلزات سکه‌زنی Au, Ag, Cu
۲۵۱	۱۱-۷ فلزات خاکی نادر
۲۵۶	۱۲-۷ فلزات آکتینید
۲۵۶	پیوست ۱-۷ تقریب الکترون نسبتاً آزاد
۲۶۰	مراجع
۲۶۰	مطالعه بیشتر
۲۶۰	مسائل

## ۸ چسبندگی فلزات خالص

۲۶۳	۱-۸ فلزات ساده‌تر
۲۶۳	۲-۸ فلزات واسط
۲۶۵	۳-۸ فلزات پس‌واسط
۲۶۷	۴-۸ فلزات خاکی نادر
۲۶۹	مرجع
۲۷۰	

## ۹ برخی از خواص فیزیکی فلزات

۲۷۱	۱-۹ سطح فرمی
۲۷۱	۲-۹ خواص گرمایی
۲۸۳	۳-۹ پذیرفتاری مغناطیسی
۲۸۷	۴-۹ مطالعات طیفی
۲۸۸	۵-۹ ساختار الکترونی برخی آلیاژها
۲۹۹	۶-۹ مقاومت الکتریکی
۳۱۴	۷-۹ حفره مثبت
۳۲۸	۸-۹ الکترون‌ها و حفره‌ها
۳۳۱	مراجع
۳۳۷	مطالعه بیشتر
۳۳۸	مسائل
۳۳۸	

۳۴۱	۱۰ نیمرساناها
۳۴۲	۱-۱۰ رفتار ذاتی
۳۴۸	۲-۱۰ ساختار نواری Si و Ge
۳۵۲	۳-۱۰ نیمرساناهای آلاییده
۳۵۵	۴-۱۰ رفتار غیر ذاتی
۳۶۰	۵-۱۰ تحرک هال
۳۶۱	۶-۱۰ نیمرساناهای اکسیدی
۳۶۴	۷-۱۰ نیمرساناهای آمورف
۳۷۱	۸-۱۰ مواد نیمرسانای جدید
۳۷۴	۹-۱۰ پیوند گاه pn
۳۷۸	۱۰-۱۰ لیزر نیمرسانا
۳۸۲	۱۱-۱۰ اثر کوانتومی هال
۳۸۷	۱۲-۱۰ نیمرساناهای آلی
۳۹۴	مراجع
۳۹۴	مطالعه بیشتر
۳۹۵	مسائل

۳۹۹	۱۱ مغناطیس
۴۰۱	۱-۱۱ دیامغناطیس
۴۰۲	۲-۱۱ گشتاو، های مغناطیسی اتمی: پارامغناطیس
۴۰۸	۳-۱۱ گاز مغناطیسی ایده‌ال: مدل کلاسیکی
۴۱۱	۴-۱۱ گاز مغناطیسی ایده‌ال: مدل کوانتومی
۴۲۵	۵-۱۱ فرومغناطیس
۴۳۹	۶-۱۱ برهم کنش‌های منفی
۴۴۸	۷-۱۱ برهم کنش‌های تبادل: برهم کنش هایزبرگ
۴۵۰	۸-۱۱ نوترون‌ها و مغناطیس
۴۵۲	۹-۱۱ منحنی مغناطش: پسماند
۴۶۸	۱۰-۱۱ مغناطیس و کامپیوتر

- ۴۷۲ پیوست ۱-۱۱ گشتاور مغناطیسی اتمی و ضریب شکافتگی لانده  
 ۴۷۵ پیوست ۲-۱۱ گشتاور اتمی و مگنتون بوهر  
 ۴۷۶ پیوست ۳-۱۱ قوانین هوند  
 ۴۷۷ پیوست ۴-۱۱ گذارهای فاز مرتبه اول و دوم  
 ۴۷۹ مراجع  
 ۴۷۹ مطالعه بیشتر  
 ۴۸۰ مسائل

## ۱۲ محیطهای دی الکتریک

- ۴۸۳ ۱-۱۲ اتم آزاد  
 ۴۸۳ ۲-۱۲ میدان الکتریکی موضعی  
 ۴۸۵ ۳-۱۲ فرمول کلاؤسیوس-ماسوتی  
 ۴۸۸ ۴-۱۲ وابستگی  $\epsilon$  به بسامد  
 ۴۸۹ ۵-۱۲ فروالکتریکها  
 ۵۰۳ ۶-۱۲ ساختار نواری ترکیبهای یونی  
 ۵۰۶ مراجع  
 ۵۰۹ مسائل

## ۱۳ ابررسانایی

- ۵۱۱ ۱-۱۳ اثر مایسنر  
 ۵۱۶ ۲-۱۳ دیامغناطیس کامل و پایداری حالت S  
 ۵۱۹ ۳-۱۳ ظرفیت گرمایی  
 ۵۲۲ ۴-۱۳ معادله لندن:  $J = - (ne^2 / m) A$   
 ۵۲۳ ۵-۱۳ طول همدوسی  
 ۵۲۶ ۶-۱۳ انرژی سطحی  
 ۵۳۰ ۷-۱۳ نظریه BCS  
 ۵۳۲ ۸-۱۳ زوجهای برهم کنشگر  
 ۵۳۴ ۹-۱۳ حالت چگالیده  
 ۵۳۶



۱۰-۱۳ طیف انرژی برانگیختگی‌های تک ذره‌ای (شبه ذرات)

۵۴۰

۱۱-۱۳ تونل زنی گیاور

۵۴۳

۱۲-۱۳ فاز و تکانه

۵۴۶

۱۳-۱۳ کوانتتش شار

۵۴۸

۱۴-۱۳ تونل زنی جزفسون

۵۴۹

۱۵-۱۳ ابررساناهای گرم

۵۵۷

مراجع

۵۶۵

مطالعه بیشتر

۵۶۶

مسائل

## ۱۴ فیزیک سطح

۵۶۹

۱-۱۴ مقدمه

۵۷۱

۲-۱۴ شبکه‌های براوه دو بعدی

۵۷۱

۱۴-۳ تعیین ساختار سطح

۵۷۹

۱۴-۴ ساختارهای رولایه

۵۸۲

۱۴-۵ ارتعاش‌های سطح

۵۸۷

۱۴-۶ تابع کار

۵۹۰

۱۴-۷ پلاسمون‌های سطحی

۵۹۱

۱۴-۸ ساختارهای الکترونی سطحی و مولکول‌های جذب شده

۵۹۵

مراجع

## ۱۵ هسته و فیزیک حالت جامد

۵۹۷

۱-۱۵ هسته و آثار مغناطیسی و چارقطبی

۶۰۱

۲-۱۵ ترازهای هسته‌ای و تعادل گرمایی

۶۰۲

۳-۱۵ تشدید مغناطیسی هسته‌ای، NMR

۶۰۸

۴-۱۵ ظرفیت گرمایی هسته‌ای

۶۱۱

۵-۱۵ پادفرومغناطیس هسته‌ای

۶۱۵

۶-۱۵ طیف‌سنجی موسباور

۶۲۴

مراجع

۶۲۴

مطالعه بیشتر

۶۲۵

پاسخ به مسائل

۶۳۵

فهرست راهنما

## مقدمه مترجمان

کتاب حاضر یکی از متون اصلی درس فیزیک حالت جامد مقدماتی در اغلب دانشگاه‌های معتبر دنیا است. شرح کامل مفاهیم در کنار شواهد تجربی و توصیف ماهرانه پدیده‌های نوین در سطحی که پاسخگوی ذهن کنجکاو دانشجویان فیزیک، شیمی، الکترونیک و مهندسی مواد باشد، از ویژگی‌های برجسته کتاب حاضر است. پرداختن به این سه موضوع، در کنار طبع لطیف مؤلف که انگلیسی زبان دوم اوست، موجب پیچیدگی متن اصلی شده است، که مترجمان تلاش نموده‌اند ضمن امانتداری و انتقال همه مطالب، متنی روان را در اختیار دانش‌پژوهان فارسی‌زبان قرار دهند.

نه فصل آغازین این کتاب که برگرفته از نسخه بازمینی شده ویرایش اول کتاب اصلی بود، نخستین بار توسط یکی از مترجمان حاضر (ناصر تجبر) به جامعه علمی ایران معرفی شد. اینک خدای بزرگ را شاکریم که این توفیق را به ما ارزانی داشت تا ترجمه کامل ویرایش دوم این کتاب را به همکاران و دانشجویان علاقمند عرضه کنیم. ترجمه کتابی که دربردارنده همه سرفصل‌های درس فیزیک حالت جامد دوره کارشناسی و نیز مرجع مفیدی برای استفاده دانشجویان مقطع کارشناسی ارشد باشد و مباحث مشروح نظری را در کنار شواهد تجربی به نحوی ارائه کند که موجبات علاقه‌مندی دانشجویان به فیزیک حالت جامد را فراهم آورد، آرزوی قلبی ما بوده است. امیدواریم تلاش سه‌ساله ما در این راستا قرین موفقیت باشد.

در اینجا لازم می‌دانیم از زحمات همه کسانی که در آماده‌سازی متن ما را یاری نمودند از جمله ویراستار محترم جناب آقای دکتر میرعباس رحمتی که بازخوانی و مقابله جمله‌به‌جمله با متن انگلیسی را به عهده داشتند و نیز جناب آقای مهندس مصطفی قندهاری که مراقب به‌کارگیری شیوه نگارش مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه بودند، سرکار خانم زهرا اسدی که تایپ متن را

قبول زحمت نمودند، و نیز از عزیزان مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی که با همت خود زمینه چاپ کتاب را فراهم آوردند صمیمانه قدردانی کنیم. یقین داریم که اگر صبر و شکیبایی خانواده‌هایمان نبود موفق به انجام این کار نمی‌شدیم، از آنها نیز صمیمانه سپاسگزاریم.

ناصر تجبر

محمد رضا علی نژاد

شکوفه طباطبائی یزدی

مشهد، تابستان ۱۳۸۷



## پیش‌گفتار ویرایش اول

در سطح عمومی فیزیک حالت جامد، چندین کتاب درسی خوب وجود دارند، ولی من به عنوان یکی از مدرسان درس کارشناسی فیزیک حالت جامد<sup>۱</sup>، به دو دلیل آنها را نمی‌پسندم؛ نخست این که در مواردی موضوعات بسیار زیادی را در بر می‌گیرند و در مواردی دیگر هر موضوعی را از سطح عمومی تا تخصصی مورد بحث قرار می‌دهند. این کتاب‌ها برای دانشجوی مبتدی در حالت جامد که بالاخره باید دوره‌های تکمیلی آن را نیز بگذرانند بسیار خوب است (احتمالاً همان کتاب درسی را بار دوم با جزئیات بیشتر بخواند). ولی، به باور من، نیاز بیشتر دانشجویان کارشناسی فیزیک، مهندسی برق یا علم مواد که در این زمینه تنها یک درس می‌گذرانند، با این کتاب‌های درسی برآورده نمی‌شود. در نقطه مقابل این کتاب‌ها، کتاب‌های ساده‌ای قرار دارند که به‌سختی دانشجوی مشتاق یا مدرس را به سوی خود می‌کشاند.

در طول سی سال تدریس فیزیک حالت جامد مقدماتی به دانشجویان فیزیک و مهندسی، همه کوشش من در این زمینه، انتخاب و ارائه مباحثی بود که به تدریج توانستم آن را به کمال برسانم و آنچه در این روند تکاملی راه‌گشای من شد نخستین ویرایش‌های کتاب *آشنایی با فیزیک حالت جامد* نوشته چارلز کیتل بوده است. بدیهی است که خود را مدیون این مؤلف دانسته و از ایشان صمیمانه قدردانی می‌کنم. یادداشت‌هایی که کتاب حاضر بر پایه آنها تنظیم شده است در طول شانزده سال گذشته شکل گرفته‌اند، ولی نتیجه گردآوری این یادداشت‌ها کتابی شده است که مواد آن بیش از آن است که در یک دوره کارشناسی معمولی ارائه شوند.

به نظر من، فیزیک حالت جامد احتمالاً شاخه‌ای از فیزیک است که در مقیاس‌های ماکروسکوپیکی، میکروسکوپیکی و اتمی، گسترده‌ترین طیف پدیده‌ها را در کاربرد فیزیک کلاسیک و فیزیک کوانتومی در اختیار می‌گذارد. دانشجوی باید در زمینه فیزیک عمومی و نیز فیزیک اتمی، کوانتومی و آماری از اطلاعات خوبی برخوردار باشد. چنین مطالب بنیادی خارج از

موضوع این کتاب است و از این رو آنها را دانسته فرض می‌کنم. از سوی دیگر، اعتقاد دارم که در سطح کارشناسی، پیچیدگی ریاضیات در مبحث حالت جامد زیاد نیست، ولی مشکلات مفهومی قابل ملاحظه‌ای وجود دارند که باید بر آنها فایق آمد. همچنین ممکن است مشکلاتی در درک طیف گسترده پدیده‌ها که باید در یک چارچوب منسجم فیزیکی قرار گیرند، وجود داشته باشد.

اهداف من عبارت بوده‌اند از: الف) محدود کردن پیش‌نیازهای نظری برای دانشجوی، همراه با پوشش دادن مفاهیم اساسی؛ ب) استفاده از مدل‌های ساده برای آگاهی از رفتار مواد واقعی؛ پ) پوشش نسبتاً خوبی از مطالب اصلی و ت) ایجاد ارتباط با جلوه‌های پژوهشی حاضر.

سلیقه‌ها و نیازها متفاوتند. پیشنهاد می‌کنم که بخش‌های عمده‌ای از دوازده فصل اول، هسته اصلی درس را تشکیل دهند. فصل‌های باقیمانده می‌توانند موضوع مطالعه گروهی یا مستقل باشند.

همه رابطه‌ها در سیستم SI داده شده‌اند و لذا باید با یکاهای SI به کار روند، گرچه این امر مانع استفاده از  $\text{eV}$ ،  $\text{cm}$ ،  $\text{Å}$  یا گاوس نشده است. ثابت بولتزمن با  $k_B$  نشان داده می‌شود تا با  $k$  به عنوان بردار موج اشتباه نشود.  $E$  همواره برای شدت میدان الکتریکی به کار می‌رود، در حالی که  $E$  نماینده انرژی است. همچنین استفاده از  $B$  به جای  $H$  را ترجیح داده‌ام، به طوری که میدان مغناطیسی خارجی معمولاً با  $B_0$  آمده و بر حسب تسلا یا گاوس اندازه‌گیری می‌شود. اعداد صحیح را با  $n$ ،  $m$ ،  $p$  یا  $s$  آورده‌ام، ولی این حروف ممکن است در جاهای مختلف معانی متفاوتی داشته باشند. برخی از داده‌های فیزیکی برای نمونه ارائه شده‌اند، ولی کوششی برای نمایش تمامی آنها نشده است، زیرا امروزه کتابچه‌های راهنمای داده‌های فیزیکی و رابطه‌ها در دسترس دانشجویان قرار دارند.

از افراد زیر که صمیمانه تصاویر کتاب را در اختیارم گذاشتند، سپاسگزارم: وای. بیر، او. بکمن، آر. بی. جی. دانلوپ، سی. نیبرگ، سی. جی. تنگستال، پی. تونیس و سی. تراپ. همچنین مایلم از همه مؤلفان و ناشرانی که اجازه استفاده از نمودارهای انتشاراتشان را داده‌اند، قدردانی کنم.

او. راب و او. بکمن برخی از مسائل کتاب را در اختیارم گذاشتند؛ سی. میلر در زمینه شاخص‌های میلر و تی. کلاسون در مبحث ابررسانایی راهنمایم بودند و جی. گولب نقد ادبی ارزشمندی از نسخه خطی اولیه به عمل آورد. تشکر خود را به همه آنها ابراز می‌دارم.

در پایان لازم است از مدیر عامل انتشارات تیلور و فرانسیس، برایان کولس، به خاطر تشویق‌ها و پیشنهادهای سازنده‌ای که در جهت به‌سازی نسخه خطی ارائه داد و نیز از داورها به خاطر نقد سازنده آنها تشکر کنم. همچنین از جولی لانکاشیر و جان هاینز به خاطر علاقه و کمک در ویرایش کتاب سپاسگزارم.

## پیش‌گفتار ویرایش دوم

با احتساب بازبینی‌های محدود انجام شده بر ویرایش اول، نسخه حاضر دربردارنده متن اصلی بازبینی شده همراه با اضافات جدید است. هدف اصلی، تصحیح خطاها و تقویت وضوح متن بوده است. برای این منظور علاوه بر تغییراتی در متن، برخی از شکل‌ها بازترسیم و شکل‌هایی نیز اضافه شده‌اند.

در برخی مباحث، تغییرات یا اضافات عمده‌ای به نسخه اولیه کتاب وارد شده‌اند. توصیف شبه‌بلورها با بخشی درباره خوشه‌های اتمی که بر تقارن بیست‌وجهی تأکید دارد، تقویت شده است. توصیف دررفتگی‌ها به شکلی بازنویسی شده است که برای پیشبرد بحث پیرامون اثر استتار در گاز الکترونی با اعمال تقریب توماس-فرمی و لینهارد به تابع دی‌الکتریک اهمیت تابع دی‌الکتریک برای برهم‌کنش تعاونی الکترون‌ها در فلزات نیز مورد تأکید قرار می‌گیرد. در کتابی که توجه اصلی آن معطوف به ساختار الکترونی فلزات عنصری است، آثار مربوط به آلیاژسازی مسأله‌ای است که به طور طبیعی رخ می‌نماید. از این رو، بحث رفتار فلزی با توصیف کیفی ساختار الکترونی آلیاژها تقویت شده است. توصیف ارائه شده دربردارنده آلیاژهای «شبه‌اتمی» و آلیاژهای بر پایه Cu، Ag یا Au است که در آنها اثر آلیاژسازی بر حالت‌های d اهمیت ویژه دارد. این مبحث امکان بررسی نسبتاً دقیق خواص الکتریکی و مغناطیسی آلیاژهای رقیقی که گشتاورهای مغناطیسی موضعی دارند را بر اساس مدل اندرشن برای حالت d مقید تشدید می‌فراهم می‌آورد. در این ارتباط، توصیفی از مسأله کاندو نیز ارائه شده است.

تلاش کرده‌ام تا هدف اصلی از نگارش کتاب، یعنی ارائه مقدمه آغازینی بر فیزیک حالت جامد، حفظ شود؛ با این وجود، تحقق این هدف بستگی به نظر دانشجو یا مدرسی دارد که این کتاب را برای مطالعه انتخاب می‌کند.

## برخی از ثابت‌های فیزیکی مرتبط و ضرائب تبدیل

$6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	عدد آووگادرو $N$
$2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	سرعت نور $c$
$1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	ثابت بولتزمن $k_B$
$6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	ثابت پلانک $h$
$1,055 \times 10^{-34} \text{ J s}$	$\hbar = h/2\pi$
$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$	بار الکترون $ e $
$9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$	جرم سکون الکترون $m_e$
$1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$	جرم سکون پروتون $m_p$
$9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	مگنتون بوهر $\mu_B$
هم‌ارزهای الکترون‌ولت:	
$1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$	$1 \text{ eV}$
$9,65 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$	$1 \text{ eV atom}^{-1}$
$23,05 \times 10^3 \text{ cal mol}^{-1}$	
$T = 1,16 \times 10^4 \text{ K}$	$k_B T = 1 \text{ eV}$
$\omega = 15,2 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1}$	$\hbar\omega = 1 \text{ eV}$
$\nu = 2,42 \times 10^{14} \text{ Hz}$	$h\nu = 1 \text{ eV}$
$\lambda = 1,24 \times 10^{-6} \text{ m}$	$hc/\lambda = 1 \text{ eV}$
$B_0 = 6,7 \times 10^4 \text{ T}$	$\mu_B B_0 = 1 \text{ eV}$
$v = 5,93 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$	$1/2mv^2 = 1 \text{ eV}$



### فیزیک حالت جامد چیست؟

فیزیک حالت جامد، چنان که از نام آن پیداست، فیزیک مواد جامد است. ولی امروزه غالباً اصطلاح «فیزیک ماده چگال» به کار می‌رود، چرا که این نام مطالعه مایعات (به ویژه فلزات مایع) و نیز نمک‌های مذاب، محلول‌ها، بلورهای مایع و حتی موادی مثل گلیسرین را در بر می‌گیرد. گازهای مایع نیز مواد مهمی هستند و هلیوم مایع زمینه تخصصی بسیار وسیعی را تشکیل می‌دهد که در کتاب‌های مختلف مورد بحث قرار می‌گیرد. از دیدگاه امروزی، فیزیک حالت جامد در واقع فیزیک جامدات بلورین است. لذا در این کتاب، مواد مایع و آمورف به طور محدود مورد بحث قرار می‌گیرند. بیشتر جامدات غیر آلی که در زندگی روزمره با آنها سروکار داریم، بلوری‌اند. از استثنای آشنا می‌توان از شیشه (که مایع ابرسرد است) و دوده (که آمورف است) نام برد. البته مواد آمورف مهمتر از دوده هم وجود دارند!

در جامدات بلورین، اتمها با نظم ویژه‌ای مرتب شده‌اند، که این نظم نقش مهمی در رفتار آنها داشته و بررسی نظری آنها را آسان می‌سازد. ولی این گفته به این معنی نیست که آگاهی از جزئیات جامدات بلورین کار ساده‌ای است. روشن است که در عناصر شیمیایی جامد خالص (همه عناصر را می‌توان به شکل جامد به دست آورد)، خواص اتم‌های آزاد و یونهایشان به ساختار الکترونی آنها بستگی دارد. می‌توان انتظار داشت که خواص عناصر جامد، بازتابی از ساختار الکترونی اتم‌های مستقل آن عناصر باشد، که البته، این عین واقعیت است. از این رو، آگاهی کامل از جدول تناوبی و نظریه الکترونی حاکم بر آن، به همان اندازه که برای شیمیدان‌ها ارزش دارد، برای فیزیکدان‌های حالت جامد نیز ارزشمند است.

درباره خواص فلزات گفتنی بسیار است. این امر چندان تعجب ندارد، زیرا از ۹۲ عنصر طبیعی، بیش از ۶۰ تا فلز و ۴۰ تایی آنها فلزات واسطند (خاکی نادرها و اکتیدها را در رسته عمومی فلز واسط به حساب آورده ایم). هر چند خواص فلزی را به تفصیل مورد بحث قرار خواهیم داد، ولی از فولاد پادزنگ یا آلیاژهای تجاری دیگر یادی نمی کنیم، زیرا این آلیاژها در رسته ای جدا از مطالب مورد نظر ما قرار دارند. افزون بر آن، هر چند ممکن است فلز خالص ویژه ای را نام ببریم و یا درباره آن بحث کنیم، ولی بیش از همه به بررسی پدیده های فلزی خواهیم پرداخت. در این سطح، آگاهی از اینکه چرا پاره ای از مواد فلز (رسانا)، برخی نارسانا و پاره ای دیگر نیم رسانا هستند، اهمیت بیشتری دارد، تا دانستن جزئیات خواص تک تک عناصر. عناصر فلزی خالص ساده ترین فلزاتند، ولی آگاهی از آلیاژها به مراتب دشوارتر است. از سوی دیگر، ساده ترین مواد نارسانا، به استثنای گازهای نادر جامد، عناصری نظیر گوگرد (S) و ید (I) نیستند، بلکه ترکیب هایی مثل هالیدهای قلیایی (مثل NaCl) هستند که پیرامون آنها صحبت خواهد شد. مطالعه نظری انواع جامدات دشوار است، ولی پاره ای از آنها دشوارتر از پاره ای دیگرند و تعداد مواد جامد موجود، حتی بدون در نظر گرفتن مواد آلی و ترکیب های مهم زیست شناختی، بسیار زیاد است.

یک جامد را می توان به صورت مجموعه ای از یونها (NaCl) یا مجموعه ای از الکترون های با بستگی اندک (مثل Al) در نظر گرفت. البته مورد ویژه بلورهای کووالانسی نظیر الماس را نیز نباید از یاد برد. یونها اجسامی بسیار سنگین هستند. الکترون ها کوچک و کم اهمیتند و تنها بار آنهاست که اهمیت دارد. بنابراین مکان یونها ساختار بلور را مشخص می کند. در پاره ای موارد بهتر است که جامد را به دو بخش یون و الکترون ظرفیت تفکیک کرد، هر چند ممکن است تعریف الکترون ظرفیت برای فلز واسط جامد دشوار باشد. در مواردی مثل محاسبه ظرفیت گرمایی جامدات، فقط رفتار یونها را بررسی می کنیم. در موارد دیگر، چنین تصور می شود که یونها برای تشکیل زمینه یکنواختی از بارهای مثبت گسترده شده اند و الکترون های ظرفیت از میان آنها گذر می کنند، که این حالت را گاز ایده آل الکترون آزاد می نامیم، که در شناخت پاره ای از ویژگی های فلزی به ما کمک می کند. بالاخره در پایان، باید چگونگی رفتار الکترون ها در پتانسیل الکتروستاتیکی دوره ای حاصل از یون های جا گرفته در فواصل منظم را بررسی کرد. تنها در آن صورت است که پی خواهیم برد چرا مثلاً سدیم فلز است و ژرمانیم نیم رسانا. ولی بررسی حرکت الکترون ها در جامدات واقعی بسیار دشوار است، زیرا مثلاً یک فلز جامد از میلیون ها ذره برهم کنش کننده تشکیل می شود. الکترون ها و یونها به خاطر بار الکتریکی شان، با یکدیگر برهم کنش می کنند. البته یونها سنگینند و می توان چنین فرض کرد که در مکان های تعادلی خود ثابت می مانند، ولی این فرض در مورد

الکترون‌ها صادق نیست. در این مورد، مثال فرینه‌ای از یک سیستم بس‌ذره‌ای داریم که در آن رفتار هر تک‌الکترون به حرکت همه الکترون‌های دیگر بستگی دارد. در اصل، جدا کردن حرکت تک‌تک ذرات امکان‌پذیر نیست. در واقع، سیستم الکترون‌های برهم‌کنش‌کننده یک واحد واقعی را تشکیل می‌دهد. یکی از راه‌های کاهش این پیچیدگی آن است که فرض کنیم برهم‌کنش‌های بس‌ذره‌ای ناچیزند و می‌توان رفتار همه را به صورت برآیند رفتار تک‌تک الکترون‌ها در نظر گرفت. وقتی در مورد حرکت یک الکترون خاص بحث می‌کنیم، فرض بر این است که اثر همه الکترون‌های دیگر موجب به وجود آمدن یک پتانسیل میانگین خواهد شد، به طوری که انرژی تک‌الکترون مورد نظر فقط تابعی از مختصات آن است. این فرض را "تقریب تک‌الکترونی" یا "تقریب ذره مستقل" می‌خوانند و مبنای بیشتر محاسبات امروزی است. در واقع، هرگز خود را درگیر یافتن راه‌حل‌های دقیقی برای مواد خاص نمی‌کنیم، ولی مدل‌های ساده‌ای را به کار می‌بریم که نشان‌دهنده الگوهای رفتاری قابل‌انتظار در مشاهدات روزمره باشند و نیز شناخت فیزیکی خوبی از رخدادها را در اختیار ما قرار دهند.

ویژگی دیگر جامدات، که به هیچ‌وجه در نگاه اول به چشم نمی‌آید، کامل نبودن آنهاست. پس یک جامد کامل چگونه جسمی است؟ یکی از پاسخ‌های ممکن این است که جسم جامد کامل باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- (الف) کاملاً خالص بوده و ترکیب‌های آنها نسبت‌های شیمیایی معینی داشته باشند؛
- (ب) به صورت تک‌بلور نامحدود باشد (نباید دارای سطوح خارجی و مرزخانه باشد)؛
- (پ) نه حفره‌یی در آن یافت شود و نه سطوح داخلی؛
- (ت) هر اتم باید جایگاهی را در شبکه اشغال کند (هیچ اتمی نباید خارج از جایگاه خود قرار گیرد)؛
- (ث) هیچ جایگاهی از شبکه نباید خالی بماند (اتم‌های گم‌شده‌ای وجود نداشته باشند)؛
- (ج) دما صفر مطلق باشد (سیستم به هیچ‌وجه در حالت برانگیخته نباشد).

با پذیرش این واقعیت که دستیابی به خلوص شیمیایی کامل غیرممکن است، پیشگیری از پیدایش نقص در بلورها نیز از دیدگاه ترمودینامیکی غیرممکن خواهد بود. وجود سطح در یک بلور واقعی، که منشأ ساده‌ترین نقص، یعنی جایگاه شبکه‌ای خالی یا به بیان ساده‌تر "حفره اتمی" است، اجتناب‌ناپذیر است. وجود یک اتم اضافی در مکانی نادرست یا سطح مرزی بین دو بلور نیز از جمله نقص‌هایی است که می‌توان نام برد.

چنین ویژگی‌هایی همیشه وجود دارند و اغلب اثر چشمگیری بر خواص فیزیکی جامدات بر جای می‌گذارند. بسیاری از پژوهندگان فیزیک حالت جامد خود را محدود به مطالعهٔ نقص‌ها نمی‌کنند، بلکه تنها به حوزهٔ بسیار محدودی، مثل بررسی نوع خاصی نقص در مجموعهٔ کوچکی از جامدات، می‌پردازند. استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی جدید این امکان را به پژوهشگران حالت جامد داده است که حرکت نقص‌های بلوری را مشاهده و دنبال کنند و خواص آنها را به رفتار ماده گپ‌های ربط دهند. نقص‌ها نیز همچون یون‌ها و الکترون‌ها، بخش جدایی‌ناپذیر جامدات هستند (هر چند تعداد آنها چندان زیاد نیست). الکترون‌ها، یون‌ها و نقص‌ها سازه‌های همهٔ جامدات به حساب می‌آیند و منشأ پدیده‌های حالت جامدند.

چه خواصی در فیزیک حالت جامد مورد توجه‌اند؟ بدیهی است که اگر جامدات بلورین باشند باید بتوان آرایش فضایی اتم‌های سازندهٔ بلور را تعیین و در نهایت ساختار بلوری عنصر را با آگاهی از خواص اتم‌های سازای آن پیشگویی کرد. روشن است که آشنایی با بلورشناسی ضروری است. هنگام بررسی هندسهٔ بلورها، همواره فرض بر این است که آنها کاملند و نیازی به آگاهی از جزئیات نیست، یعنی می‌توان آنها را به صورت گوی‌های سخت نمایش داد. به همین ترتیب، با آنکه سطح آگاهی ما از نقص‌ها و خواص مکانیکی جامدات نسبتاً بالاست، باز هم سرشت الکتریکی ماده را به حساب نمی‌آوریم و فرض می‌کنیم که اتم‌ها مثل توپ‌های بیلیاردند و اگر خیلی از نزدیک به آنها دقیق نشویم، اغلب می‌توان ماده را به صورت یک محیط کشسان در نظر گرفت. با توجه به خواص گرمایی جامدات به ویژه نارساها، معمولاً می‌توان ظرفیت گرمایی و رسانندگی گرمایی را، بدون پرداختن به جزئیات ساختار اتمی، مورد بحث قرار داد. افزون بر این، روابط مقدماتی نظریهٔ جنبشی گازها نیز غالباً کاربرد دارند.

خواص الکتریکی و مغناطیسی ماده همواره مورد توجه پژوهشگران فیزیک بوده است. این خواص کاربردهای تجاری دارند و لذا موجب تحرک بیشتر در امر پژوهش، به ویژه در شرکت‌های بزرگ، شده است. هدف ما این است که بکشیم تا از منشأ خواص الکتریکی و مغناطیسی جامدات آگاهی یابیم. برای این منظور، باید از مفاهیم مکانیک کوانتومی استفاده کرد.

مطالعهٔ طیف اتم‌ها و یون‌ها شاخهٔ مهمی از فیزیک را تشکیل می‌دهد، که با اختراع لیزرها و چشمه‌های نوری سینکروترون، توجه زیادی را به خود معطوف داشته است. طیف‌سنجی در فیزیک حالت جامد نیز اهمیت دارد، که علاوه بر نور مرئی، گسترهٔ کامل تابش الکترومغناطیسی (از پرتوهای X گرفته تا امواج رادیویی) را در بر می‌گیرد. هدف به دست آوردن اطلاعات کاملی از توزیع ترازهای انرژی الکترون‌ها در جامدات است. در حال حاضر، پژوهش در این رشته بسیار فعال است.



معمولاً برای پی بردن به پدیده‌های حالت جامد، توجه ما بیشتر به رفتار اتم‌های درون ماده کپه‌ای است و فرض می‌کنیم نمونه‌ها به قدر کافی بزرگ باشند، تا اندازه متناهی آنها اثر چشمگیری بر رفتارشان نداشته باشد. تعداد اتم‌ها در سطح، با خواصی متفاوت از اتم‌های درون کپه نمونه، کسر بسیار کوچکی ( $N^{-1/3}$ ) از تعداد کل اتم‌های نمونه،  $N$  (از مرتبه  $10^{18}$  تا  $10^{23}$ )، را تشکیل می‌دهد. در مدل‌های نظری نیز می‌کوشیم تا بلورهای بی‌سطحی را شبیه‌سازی کنیم. برای این منظور، تصور می‌شود که نمونه بخش کوچکی از بلور است که در مقایسه با ابعاد اتمی بزرگ و در عمق یک بلور درشتتر جای گرفته است. فرض می‌کنیم که رخ‌های مقابل بلورک مدفون شده کاملاً همسان رفتار می‌کنند و لذا آثار سطحی حذف می‌شوند.

در عمل، سطح اجتناب‌ناپذیر است و ویژگی‌های خاص خود را دارد. افزون بر این، سطح در فناوری بسیار مهم است. بین سطوح تماس متحرک، اصطکاک و فرسایش ظاهر می‌شود. چسبندگی و فرآیندهای (تجزیه) شیمیایی نیز پدیده‌های سطحی هستند. در بیست و پنج سال اخیر، فیزیک سطح به سرعت گسترش یافته است و اکنون زیرگروهی مهم از فیزیک حالت جامد محسوب می‌شود.

در مطالعه جامدات، پدیده‌های هسته‌ای نیز ارزشمندند؛ تشدید مغناطیسی هسته و اثر موسباور دو مثال از این مقوله‌اند. در این کتاب کوشیده‌ایم تا این جلوه‌های متفاوت از فیزیک حالت جامد را نیز بررسی کنیم.

روشن است که فیزیک حالت جامد موضوع بسیار گسترده‌ای است و زمینه‌های جالب و مشخصی را در بر می‌گیرد، که در هر یک (به عنوان مثال مغناطیس) می‌توان به آسانی بحث را به مسائل مهم ولی تخصصی کشاند. پژوهندگان فیزیک حالت جامد در دنیا از هر رشته دیگر فیزیک بیشترند. گستردگی موضوع از یک سو جالب است و از طرف دیگر تولید اشکال می‌کند. جالب بودن آن در این است که گستره وسیعی از پدیده‌های شاخص را برای مطالعه و پژوهش عرضه می‌دارد و اشکال آن در گستردگی هر موضوع است که آگاهی از همه آنها برای هر کسی مشکل است. از این رو، متخصص فیزیک حالت جامد (اگر اصولاً چنین متخصصانی وجود داشته باشند) کم است، در حالی که افراد متخصص در زمینه مغناطیس، طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو  $X$ ، بخش، نظریه دررفتگی و یا فیزیک نیمرسانا زیادند. ولی بی‌تردید می‌توان گفت کسانی که به عنوان مثال در هر دو رشته طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو  $X$  و فیزیک دررفتگی تخصص داشته باشند، انگشت شمارند.

## چرا باید فیزیک حالت جامد بیاموزیم؟

از آنجا که حداقل نیمی از پژوهشگران فیزیک در دنیا، درگیر جنبه‌های مختلف فیزیک حالت جامدند، بر این باوریم که این رشته به عنوان جلوه‌ای از فیزیک به معنی عام، از اهمیت و ارزش ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین، نخست می‌پذیریم که فیزیک حالت جامد بخش جدایی‌ناپذیری از فیزیک است و تا آنجا که فیزیک را یک پیشهٔ ارزشمند فرهنگی و علمی بدانیم، فیزیک حالت جامد نیز چنین است. اما انگیزهٔ دیگری در گسترش فیزیک حالت جامد نقش داشته است و آن اینکه این رشته به طور گسترده‌ای با خواص ماده به شکل کُپه‌ای طبیعی‌اش سروکار دارد. به این معنی که به عنوان مثال پژوهندهٔ فیزیک حالت جامد مس را دقیقاً به همان صورتی که در اتصال‌های معمولی الکتریکی به کار می‌رود، به صورت فلز مس مطالعه می‌کند. افزون بر این، پدیده‌هایی مورد توجه فیزیک پیشهٔ حالت جامدند که غالباً در فناوری از آنها استفاده می‌شود. تردیدی نیست که فناوری از گسترش پژوهش در حالت جامد بهره‌های فراوانی برده است. شاید از بدیهی‌ترین زمینه‌های پیشرفت بتوان از الکترونیک، به ویژه کاربردهای نیمرساناها، نام برد. ولی مثال‌های ناآشنایی نیز وجود دارند، مثلاً مطالعهٔ خواص اپتیکی CsBr، که باید دید چه کاربردی می‌تواند داشته باشد. در واقع، CsBr در مقابل تابش فرورسرخ شفاف است و از آن منشور بسیار خوبی برای طیف‌سنج‌های فرورسرخ، که در تحلیل شیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، ساخته می‌شود. به طور کلی، دستگاه‌ها و روش‌های اندازه‌گیری بیشتر همان دستگاه‌ها و روش‌هایی هستند که نخستین بار برای پژوهش محض در حالت جامد طراحی شده بودند. پراش پرتو X و تشدید مغناطیسی هسته‌ای مثال‌های ناآشنایی در این زمینه‌اند. فناوری نوین بیشتر بر پایهٔ کاربرد پدیده‌های حالت جامد قرار دارد. اگر چنین باشد مهندسان، پژوهندگان فیزیک مهندسی و متخصصان علم مواد باید از خاستگاه‌های بنیادی این پدیده‌ها آگاهی یابند و تنها از این راه است که می‌توان از آنها انتظار داشت تا پیگیری و راه‌گشای دستیابی به مواد جدید و روش‌های نوین باشند. در این زمینه، می‌توان از موارد ویژه‌ای نظیر عوامل مؤثر در مقاومت مکانیکی و پایداری جامدات، خواص الکتریکی و مغناطیسی فلزات و نیمرساناها، پیدایش ابررسانایی، تهیهٔ مواد دی‌الکتریک جدید برای کنترل و مدوله‌سازی نور لیزر و غیره نام برد.

این کتاب با سرفصل‌های منظم زیر طراحی شده است. بدون آگاهی از ساختار الکترونی اتم‌ها یا با اطلاع اندکی از آن می‌توان به پاره‌ای از خواص جامدات پی برد، که آشنایی با ساختار بلوری جامدات یکی از آنهاست. اتم‌ها را می‌توان به صورت نقطه یا نهایتاً به صورت گلوله‌های سخت

(مثل توپ بیلارد) در نظر گرفت. هنگام بحث درباره رفتار مکانیکی و گرمایی نیز همین فرض صادق است. از این رو، بحث را با ساختار و خواص مکانیکی و گرمایی آغاز می‌کنیم.

از سوی دیگر، می‌دانیم که رسانندگی الکتریکی ویژگی مشخصه فلزات است. لذا فرض می‌کنیم که الکترون‌های مسؤوول خواص فلزی، گاز ساده یا گاز الکترون آزاد می‌سازند. این رهیافت مقدماتی به طور شگفت‌آوری در توصیف بسیاری از جلوه‌های رفتار فلزی مؤثر است. با وجود این، چنین مدلی نمی‌تواند نشان دهد که چرا برخی جامدات رسانا و پاره‌ای دیگر نارسانا یا نیم‌رسانا هستند. پاسخ به این سؤال وقتی ممکن می‌شود که خواص الکترون‌های متحرک را در پتانسیل‌های دوره‌ای بررسی کنیم. این مسأله و راه‌حل اصولی آن، یکی از هسته‌های مرکزی این کتاب را تشکیل می‌دهند. پس از آن، اهمیت کیفی ساختار نواری جامدات در فلزات و نیم‌رساناها به تفصیل بررسی می‌شود. به این موضوعات در ده فصل اول پرداخته شده است. فیزیک حالت جامد گستره وسیعی از مطالب و مواد را شامل می‌شود، به طوری که گزینش عنوان‌های تخصصی‌تر بسیار گسترده است و تا حدی بستگی به علاقه یا تجربه شخصی دارد. اما، اهمیت بنیادی و فنی پدیده‌های مغناطیسی و دی‌الکتریکی چنان است که باید فصل‌هایی را هم به آنها اختصاص داد. به همین ترتیب، پدیده شگفت‌انگیز ابررسانایی و تحلیل نظری منحصر به فرد آن، گنجاندن آن را در این کتاب توجیه می‌کند. فصل‌های پایانی دربردارنده فیزیک سطح و فیزیک حالت جامد هسته‌ای هستند. این دو موضوع در سال‌های بعد از جنگ به سرعت گسترش یافتند و هنوز پیشرفت‌های چشمگیری در آنها روی می‌دهد.

## مواد و روش‌های فیزیک حالت جامد

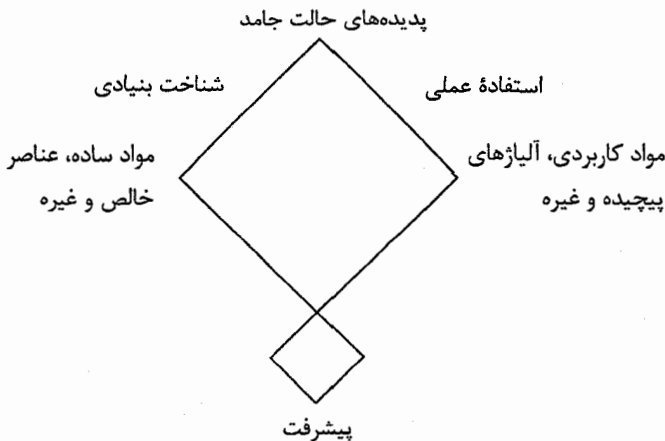
### ۱-۱ پدیده‌ها و مواد

معمولاً جدا شدن فیزیک حالت جامد به شکل زیرگروهی کامل از فیزیک را به کشف پراش پرتو X در سال ۱۹۱۲، که پیشیناز شناخت مطلوب خواص جامدات بود، ربط می‌دهند. تحول تاریخی دیگر در پیکره فیزیک، تکامل مکانیک کوانتومی و کاربرد آن در مدل‌سازی‌های دهه ۳۶-۱۹۲۶ بود. از پایان جنگ جهانی دوم تا کنون، فیزیک حالت جامد هم از نظر وسعت و تنوع موضوع، و هم از لحاظ ارائه اصول و روابط دقیق در زمینه‌های تجربی و نظری پیوسته در حال رشد بوده است. شاید مهمترین دستاوردها عبارت بوده‌اند از: دسترسی به باریکه‌های نوترونی پرشدت از راکتورهای هسته‌ای و منابع واپاشی، استفاده گسترده از  $^3\text{He}$  و  $^4\text{He}$  برای دستیابی به دماهای تا چند میلی‌کلوین، ظرفیت محاسباتی بالای کامپیوترهای پیشرفته، گسترش روش‌های باریکه مولکولی برای تهیه لایه‌های نازک نیمرسانا و به‌کارگیری روش‌های لیتوگرافی برای ساخت ساختارهای نانومتری. افزون بر آن، گسترش روش‌های خلأ بسیار بالا موجب پیشبرد مطالعه سطح، لایه‌های جذبی و ساختارهای کم‌بعد شده است.

گرچه هر ماده جامد یا مایعی می‌تواند موضوع مطالعه پژوهشگران فیزیک باشد، ولی در واقع تا سال ۱۹۵۰ رسم چنین بود که نمونه‌ها اغلب مواد غیرآلی، فلزات خالص، آلیاژها، ترکیب‌های فلزی مثل  $\text{CuO}$  یا  $\text{ZnS}$  و نمک‌هایی مثل هالیدهای قلیایی یا  $\text{AgNO}_3$  باشند. امروزه وضعیت تغییر کرده است. رشد گسترده فعالیت‌های پژوهشی در فیزیک حالت جامد و موضوع‌های مرتبط با آن در زمینه شیمی حالت جامد و متالورژی فیزیکی، زمینه‌های تازه‌ای را پیش روی پژوهشگران قرار داده است که منجر به تهیه مواد جدید و پژوهش پیرامون موادی شده است که پیش از این تصور می‌شد تنها مورد علاقه پژوهندگان شیمی آلی یا غیرآلی‌اند.

به هر حال، بدون توجه به سیر تحول تاریخی و این که شناخت بنیادی مواد مورد علاقه است یا

کاربردهای عملی آنها، پدیده‌های حالت جامد نقش کلیدی را بازی می‌کنند. مثلاً کشف مغناطیس یا ابررسانایی، نه تنها حس کنجکاوی دانش پژوهان علوم پایه را برانگیخت، بلکه توجه مهندسان برق را نیز به خود جلب کرد. معمولاً درک پدیده‌های حالت جامد بسیار دشوار است و ساده‌سازی مسائل آن ضروری است. این امر موجب می‌شود تا دانش پژوهان به مطالعه فلزات خالص، آلیاژهای ساده و یا ترکیب‌های مشخص بپردازند. از سوی دیگر، مهندسان و دانش پژوهان علم مواد که تمایل به کاربرد پدیده‌های حالت جامد دارند، با طراحی و آزمون و خطا موادی را می‌سازند که از نظر کاربردی و قیمت تمام‌شده مناسب باشند و به ندرت عناصر خالصی را می‌یابند که به خودی خود منظورشان را برآورده سازند. این دو سیما را می‌توان در یک نمودار ساده به صورت زیر نمایش داد:



پیشرفت در هر یک از دو شاخه شناخت بنیادی و استفاده عملی از پدیده‌ها و مواد، در پی شناخت متقابل هدف و مبادله اطلاعات بین پژوهندگان مسائل بنیادی و آنان که با جنبه‌های عملی سروکار دارند به دست آمده است.

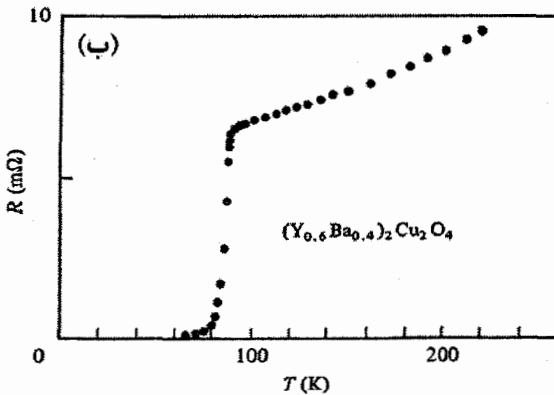
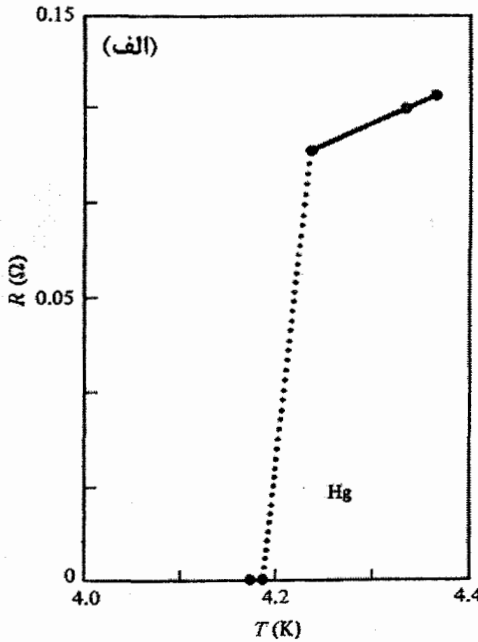
منظور از "پدیده" چیست؟ این واژه برای توصیف شکل بسیار مشخص و ویژه‌ای از رفتار فیزیکی به کار می‌رود. نخست توجه خود را بر نحوه رفتار فیزیکی متمرکز می‌کنیم، نه بر موادی که موجب پیدایش آن می‌شوند. با یک مثال، توضیح این نکته آسانتر می‌شود. در سال ۱۹۰۸، کامرلینگ اونس<sup>۱</sup> برای نخستین بار  $^4\text{He}$  را مایع کرد و نشان داد که نقطه جوش آن  $۴٫۲\text{ K}$  است.

پیش از او دوار<sup>۱</sup>، در سال ۱۸۹۸، توانسته بود  $H_2$ ، با نقطه جوش  $20\text{ K}$ ، را مایع کند. این دستاوردها مطالعه رفتار مقاومت الکتریکی فلزات در دماهای پایین را که موضوع بسیار با اهمیتی است، ممکن ساخت. اونس در سال ۱۹۱۱، پس از نخستین آزمایش خود روی  $Pt$ ، به  $Hg$  روی آورد، زیرا امکان پالایش جیوه با درجه خلوص بالا وجود داشت. او پی برد که مقاومت در دمای کمتر از  $4.15\text{ K}$  قابل اندازه‌گیری نیست (شکل ۱-۱). در این دما، مقاومت به سرعت از بین می‌رود. امروزه معلوم شده است که این پدیده (موسوم به ابررسانایی) در  $28$  فلز خالص با شکل گه‌ای معمولشان، و در چند فلز دیگر در شرایط ویژه بروز می‌کند. صدها آلیاژ و ترکیب نیز وجود دارند که ابررسانا می‌شوند. در این مورد، پیدایش ابررسانایی یک «پدیده» است. بدون توجه به تعداد فلزات متفاوتی که می‌توانند این اثر را نشان دهند، اعتقاد بر این است که باید نوعی سازوکار مشترک در همه آنها وجود داشته باشد. از این رو، نخستین هدف باید توصیف سازوکار مشترکی باشد که گمان می‌رود در همه ابررساناها وجود دارد. بدیهی است که در این راه باید از همه واقعیتهای تجربی موجود استفاده کرد و با مطالعه خاصیت‌های متفاوت ابررساناها کوشید تا سایر ویژگی‌های مشترک آنها نیز کشف شود. مثلاً، یکی از ویژگی‌های مشترک ابررساناها این است که آنها معمولاً در دمای اتاق بهترین رسانای الکتریسیته نیستند. آنگاه با تعریف یک ماده مدل و استفاده از اطلاعات تثبیت شده و روش‌های بدیع، و با این امید که بتوان نشان داد که پایتتر از یک دمای معین، مقاومت الکتریکی از بین می‌رود، باید کوشش کرد تا رفتار فیزیکی ماده مدل محاسبه شود. در صورت موفق بودن این تلاش‌ها، آنگاه یک نظریه برای ابررسانایی حاصل شده است. به همین روش بود که باردین، کوپر و شریف<sup>۲</sup> در سال ۱۹۵۷ به نظریه ابررسانایی دست یافتند. اکنون می‌توان به کاربرد یا پیرایش نظریه مدل برای ابررساناها خاص پرداخت.

در این کتاب مقدماتی، تنها پدیده‌های بنیادی خاصی از حالت جامد مورد توجه قرار می‌گیرند. این پدیده‌ها همراه با برخی کمیت‌های قابل اندازه‌گیری مربوط به هر یک در جدول ۱-۱ فهرست شده‌اند. یکی از امتیازهای برجسته مطالعه فیزیک حالت جامد، تلاش در جهت شناخت خواص مواد متداول، یا دست کم مواد عادی بی‌جان است که در زندگی روزمره با آنها سروکار داریم. از این طریق می‌توان به منشأ پدیده‌هایی مثل استحکام مکانیکی و مومسانی جامدات، خواص ویژه سیلیسیم که در فناوری نیم‌رساناها بسیار مهم است، درخشندگی فلزات و رنگ مس و طلا و نیز ویژگی‌های استثنایی دیگری مثل مغناطیس پی برد. این موارد تنها چند مثال پراکنده از پدیده‌های قابل توصیف توسط فیزیک حالت جامد هستند، در حالی که مواردی از این دست فراوانند.

1- Dewar

2- Bardeen-Cooper-Schrieffer



شکل ۱-۱ (الف) داده‌های تجربی (Hg) که منجر به کشف ابررسانایی شد [۱]، (ب) داده‌هایی که اخیراً به کشف ابررسانای گرم سرامیکی انجامید [۲].

در کارهای تجربی از مواد معمولی گپه‌ای استفاده می‌شود. مثلاً برای اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی یک فلز، می‌توان از یک نمونه استوانه‌ای کوچک به طول ۵ و قطر ۳ mm استفاده کرد، در حالی که برای تعیین مقاومت الکتریکی، سیمی به طول مثلاً ۲۰ cm و قطر ۰٫۱ mm به کار می‌رود. ولی غالباً کاربردی مکانیکی مواد (به ویژه آلیاژها)، بر شکلی که نمونه می‌تواند به خود بگیرد تأثیر دارد.

جدول ۱-۱

متغیرها	خاصیت قابل اندازه‌گیری	پدیده‌ها
P و T	تقارن‌های فضایی فواصل بین‌اتمی حجم‌های اتمی و یونی	ساختاری
P, T و ساختار	ثابت‌های کشسانی تنش برشی بحرانی چگالی‌های دررفتگی	مکانیکی
B, V, P, T و ساختار	ظرفیت گرمایی گرمای تبدیل رسانندگی گرمایی پخش اتمی چگالی‌های نقص	گرمایی
h $\omega$ , B, E, P, T و ساختار	رسانندگی / مقاومت الکتریکی بازتابندگی اپتیکی قطبش‌پذیری توان ترموالکتریکی	الکتریکی
B, P, T و ساختار	گشتاور دوقطبی پذیرفتاری حالت طیف‌نمایی ساختار مغناطیسی	مغناطیسی
h $\omega$ , E, T و ساختار	قطبش‌پذیری ثابت دی‌الکتریک جذب اپتیکی	دی‌الکتریکی

پدیده‌ی است که هنگام بررسی موادی غیر از عناصر خالص (مثل آلیاژها یا مواد مرکب)، ترکیب شیمیایی متغیر بسیار مهمی است. اغلب تهیه نمونه‌های مناسب به مهارتی خاص و کوشش فراوان نیاز دارد.

به عنوان مثال، برای انجام اندازه‌گیری‌های بالا روی عناصر فلزی، کافی است که نمونه خالص و کاملاً بازیخت شده باشد، به طوری که تنش‌های درونی آن از بین رفته باشند. اما منظور از فلز خالص چیست؟ فلزاتی مثل Al یا Cu معمولاً با خلوصی از مرتبه ۹۹٫۹۹۹٪ در دسترسند. یعنی ناخالصی موجود در آنها ده در میلیون (۱۰ ppm) است. البته، باید توجه داشت که معمولاً نتایج حاصل از تجزیه فلزات تنها درصد عناصر ناخالصی فلزی را مشخص می‌کنند، در حالی که ممکن است مقادیر قابل ملاحظه‌ای از ناخالصی‌های گازی نظیر  $H_2$ ،  $O_2$  یا  $N_2$  نیز در نمونه حل شده باشند یا به شکل ترکیبی (مثلاً اکسیدی) در نمونه حضور داشته باشند. به ویژه، عناصر واسط میل ترکیبی زیادی دارند و تخلیص آنها به میزان بهتر از ۹۹٫۹۹٪ دشوار است.



ویژگی دیگر ماده معمولی کپه‌ای طبیعت غالباً بسبلوری آن است، یعنی از کلوخه‌های کوچک بلور به نام «دانه» تشکیل شده است. اندازه، شکل و سمتگیری دانه‌ها و بلورک‌ها به شدت وابسته به تاریخچه دمایی و مکانیکی نمونه است. در فلزات خالص بازپخت‌شده، دانه‌ها معمولاً به صورت چندوجهی‌های منظم با سمتگیری‌های کتره‌ای قرار می‌گیرند. ضخامت مرزهای بین دانه‌ها حدود  $10 \text{ \AA}$  است، که اغلب در محل تجمع ناخالصی‌های حل‌نشده قرار می‌گیرند. معمولاً اندازه خطی دانه‌ها ممکن است از چند میکرون تا چند میلیمتر تغییر کند. در عین حال، تشکیل دانه‌های کوچکتر یا دانه‌های خیلی بزرگتر نیز امکانپذیر است، که مورد اخیر به قلمروی تک‌بلور نزدیک می‌شود. در بیشتر کاربردها، حالت بسبلور ماده کپه‌ای نامناسب است و تنها با استفاده از تک‌بلورهای به‌خوبی بازپخت‌شده که اغلب به‌طور مصنوعی تهیه می‌شوند، می‌توان اندازه‌گیری‌های معینی را انجام داد. در چهل سال گذشته، تولید تک‌بلورهای درشت فلزات، آلیاژها، ترکیب‌ها و نمک‌ها پیشرفت بسیاری داشته است. چندین روش ویژه برای رشد انواع تک‌بلورها ابداع شده است و بسیاری از مواد تک‌بلور به صورت تجاری در دسترس قرار دارند. برخی زمینه‌ها که استفاده از تک‌بلور در آنها ضروری است، عبارتند از:

- (الف) برای کمینه کردن پراکندگی الکترون‌ها، فوتون‌ها یا فونون‌ها (یعنی کوانتوم ارتعاش شبکه)؛
- (ب) هنگام تعیین تنش برشی بحرانی؛
- (پ) هنگام مطالعه ناهمسانگردی بلوری در پدیده‌های الکتریکی یا مغناطیسی؛
- (ت) در مطالعه ارتعاش‌های شبکه به وسیله پراش نوترون.

در کاربردهای فنی نیز غالباً تک‌بلورها مورد نیازند. مثلاً در قطعاتی که بر پایه خواص نیمرسانایی Si ساخته می‌شوند از ماده تک‌بلور استفاده می‌شود. همچنین منشورهای اپتیکی بزرگی که برای طیف‌نگارهای فروسرخ به کار می‌روند از تک‌بلورهای NaCl، CsBr یا نظیر آنها ساخته می‌شوند. بلورهای کوارتز نیز در وسایل اپتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، گرچه خواص پیزوالکتریکی آنها زمینه کاربردی گسترده‌تری دارد. محیط فعال لیزری در برخی از لیزرهای حالت جامد نیز یک ماده تک‌بلور است (هرچند از شیشه‌ها و مایعات نیز به عنوان محیط لیزری استفاده می‌شود). در ساخت پره‌های توربین موتورهای جت نیز از ماده تک‌بلور استفاده می‌شود. باید تأکید کرد که بررسی‌های مقایسه‌ای در فیزیک حالت جامد ضروری است. همچنین لازم است شرایط آزمایش تغییر داده شود، که موارد زیر شاید از مهمترین متغیرها باشند:

(الف) دما (از  $10^{-3}$  تا  $3 \times 10^3$  K): در حال حاضر، بیشتر آزمایشگاه‌ها به گستره دمایی  $1/5$  تا  $2000$  K دسترسی دارند. البته رسیدن به دماهای فرین کنترل شده نیازمند فرآیندهای ویژه‌ای است. برای مطالعه هلیوم مایع، تعداد انگشت‌شماری از آزمایشگاه‌ها به تلاش‌هایی برای رسیدن به دماهای کمتر از  $10^{-3}$  K مبادرت ورزیده‌اند.

(ب) انرژی  $\hbar\omega$ : در بسیاری از آزمایش‌ها، از پراکنندگی ذرات استفاده می‌شود. این ذرات و انرژی‌های آنها به قرار زیرند:

$10^{-3}$ تا $10^6$ eV	فوتون‌ها
$10^{-1}$ تا $10^6$ eV	نوترون‌ها
$1$ تا $10^6$ eV	الکترون‌ها
$10^4$ تا $10^6$ eV	یون‌ها
	ذرات $\alpha$
	پروتون‌ها و غیره

از فوتون‌ها، الکترون‌ها و به ویژه نوترون‌های کم‌انرژی برای مبادله انرژی با جسم جامد، به ویژه برای تعیین حالت‌های برانگیخته الکترون‌ها و یون‌ها، استفاده می‌شود.

برای آسیب‌رسانی به شبکه از تابش‌های با انرژی بالا استفاده می‌شود. در اثر این تابش‌ها، شبکه مخدوش می‌شود و نقص‌های زیادی همراه با تغییراتی چشمگیر در رفتار فیزیکی به وجود می‌آیند. با این‌که این مطالعات از اهمیت علمی بنیادی برخوردارند، ولی با مشکلات مربوط به کار در راکتورهای هسته‌ای همراه هستند. علاوه بر آسیب‌رسانی تابشی، باریکه‌های یونی برای کنترل ترکیب لایه‌های نازک مواد در پیوندگاه‌های نیم‌رسانا نیز به کار می‌روند، که به این عمل "کاشت یون" گویند.

(پ) فشار (از  $10^{-1}$  Pa تا  $10^{11}$ ):<sup>۱</sup> تراکم‌پذیری جامدات چنان کم است که تنها با اعمال فشارهای هیدروستاتیکی به مراتب بزرگتر از فشار جو می‌توان فاصله شبکه‌ای آنها را تغییر داد. با استفاده از دستگاه‌های فشار بالا که به صورت ویژه‌ای طراحی شده‌اند، می‌توان بسیاری از خواص فیزیکی را به صورت تابعی از فشار تعیین کرد، که به این ترتیب امکان مشاهده تغییرات بسیار جالب ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی فراهم می‌آید. با استفاده از روش‌های انفجاری می‌توان به فشارهای زودگذر بالاتر از  $100$  GPa دست یافت. پژوهشگران علاقه خاصی به تشکیل فاز فلزی هیدروژن به کمک فشار بسیار بالا دارند، اما این حالت فلزی با اعمال فشارهای تا  $200$  GPa هنوز مشاهده نشده است [۳].

با کاهش فشار و ایجاد خلأ اطراف نمونه‌ها، می‌توان سطح آنها را پاکیزه نگه داشت. در سال‌های اخیر مطالعه سطوح جامد با استفاده از باریکه‌های الکترونی کم انرژی یا فوتون‌ها، شاخه پژوهشی جدیدی را به وجود آورده است که علم سطح خواننده می‌شود (فصل ۱۴).

تهیه و نگهداری سطوحی که در مقیاس اتمی صاف و بدون ناخالصی باشند نیاز به خلأ بسیار بالا دارد، به طوری که فشار گاز باقیمانده در گستره  $10^{-8}$  تا  $10^{-11}$  Pa بماند. در چنین شرایطی می‌توان جوئی از گازها یا بخارهای فلزی کنترل شده را تولید و سپس لایه‌های نشانداده بر سطح را مطالعه کرد.

(ت) قدرت میدان مغناطیسی **B** (از  $10^{-15}$  تا حدود ۵۰ T، معادل  $10^{-11}$  تا حدود ۵۰۰ kG): حد پایین تنها برای نمایش حساسیت مغناطومترهای پیوندگاهی ابررسانای جدید (اسکوییدها) مناسب است. معمولاً انتظار می‌رود که بتوان میدان‌های مغناطیسی را از حدود مثلاً  $10^{-7}$  T تا هر اندازه که بتوان ایجاد کرد، تغییر داد. بالاترین میدان مغناطیسی ایستایی که امروزه می‌توان تولید کرد در حدود ۳۵ T است. این میدان‌ها را در پیچ‌هایی با طراحی خاص، که با آب سرد شده و با مولدهای DC بزرگ تغذیه می‌شوند، تولید می‌کنند. آزمایشگاه میدان‌های مغناطیسی پر قدرت در آمریکا، در حال بررسی طرح تولید میدان‌های مغناطیسی ۴۵ T است. البته، میدان‌های با قدرت کمتر (تا ۱۰ T) به آسانی توسط پیچ‌های کوچک ابررسانا نیز قابل تولیدند.

میدان‌های زودگذر بزرگتر از ۵۰ T با طول عمر  $10^{-5}$  s را می‌توان با تخلیه الکتریکی مجموعه‌ای از خازن‌ها در پیچ‌های نقره‌ای کوچکی که با آب سرد می‌شوند تولید کرد. چرا چنین میدان‌های مغناطیسی بزرگی مورد نیازند؟ پاسخ در این حقیقت نهفته است که خواص جامدات بیشتر توسط الکترون‌های ظرفیت تعیین می‌شود و این الکترون‌ها تحت تأثیر نیروی لورنتس، یعنی:

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

قرار می‌گیرند. لذا برای بررسی جزئیات رفتار دینامیکی الکترون‌ها در جامدات میدان‌های مغناطیسی بزرگ لازمند. البته، مطالعه خواص جامدات در میدان‌های مغناطیسی بزرگتر از ۵۰ T نخستین روزهای دوره رشد خود را می‌گذرانند. در صورتی که انرژی‌های الکترومغناطیسی درگیر در نظر گرفته شوند، درک علت این امر دشوار نخواهد بود. به عنوان مثالی ساده، یک میدان مغناطیسی با چگالی شار ۱۰۰ T (۱ MG) را در نظر بگیرید. چگالی انرژی وابسته به این میدان عبارت است از:

$$\frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{10^4}{8\pi \times 10^{-7}} = 4 \times 10^{11} \text{ J m}^{-3}$$

که چگالی انرژی بسیار بزرگی است و فشار مغناطیسی وابسته به آن برابر با  $4 \times 10^{11}$  Pa است. میدان مغناطیسی در عمل توسط پیچ‌های جریان مولد آن در فضا محصور می‌شود، لذا ماده‌ای که

پیچ‌های جریان از آن ساخته می‌شوند باید قادر به تحمل فشار مغناطیسی میدان خود باشد. تنش‌های مکانیکی و گرمایی درگیر بسیار بزرگتر از حد تحمل پیچ‌های نقره‌ای یا مسی هستند و چنین پیچ‌هایی بدون تردید خواهند ترکید. میدان‌های مغناطیسی بسیار قوی را که خود ویرانگرند، تنها می‌توان به شکل تپ تولید کرد و از آنجا که پیچ‌ها می‌ترکند (یعنی به اطراف پراکنده می‌شوند) این امکان وجود دارد که نمونه سالم بماند. در برخی تمرین‌ها و مسأله‌ها ممکن است  $B$  برابر با  $100\text{ T}$  فرض شود، ولی نباید فراموش کرد که  $100\text{ T}$  میدان بسیار بزرگی است که به آسانی قابل تولید نیست. آهنرباهای متداول آزمایشگاهی به‌ندرت میدان‌هایی بزرگتر از  $1.5\text{ T}$  تولید می‌کنند. به همین ترتیب، هنگام بحث پیرامون خواص مغناطیسی آهن یا مواد فرومغناطیسی دیگر، با مواردی روبه‌رو می‌شویم که رفتار آنها را می‌توان چنان توصیف کرد که گویی میدان‌های مغناطیسی مولکولی شدیدی به بزرگی  $100\text{ T}$  در آنها وجود دارند. در حالی که واقعیت چنین نیست، زیرا نیروهای الکترومغناطیسی وابسته به آن میدان‌ها موجب فروپاشی آهن می‌شوند. در واقع، رفتار مغناطیسی تجمعی جامدات از برهم‌کنش‌های کولنی الکترودینامیک کوانتوم مکانیکی ریشه می‌گیرد و به هیچ وجه منشأ مغناطواستاتیکی ندارد.

(ث) قدرت میدان الکتریکی  $E$  ( $> 10^8\text{ V m}^{-1}$ ): میدان الکتریکی متغیر بسیار مهمی در کاربردهای فنی است، زیرا فروریزی دی‌الکتریک در مایعات و جامدات نارسانا، گستره کار وسایل الکتریکی را محدود می‌سازد. معمولاً در فیزیک حالت جامد با میدان‌های الکتروستاتیکی یکنواخت قوی سروکار نداریم، زیرا الکترون‌های ظرفیت در چنان میدان‌های الکتروستاتیکی اتمی بزرگی، حدود  $10^{10}\text{ V m}^{-1}$ ، قرار دارند که اثر هر گونه اغتشاش خارجی بر آنها به طور نسبی بسیار اندک است، تا آنجا که به غیر از گروهی خاص از فروالکتریک‌ها که قطبش خودبه‌خودی دارند، این آثار تنها باعث رفتار خطی می‌شوند. در عین حال، توسعه لیزرهای پرتوان در سالهای اخیر، دسترسی به میدان‌های الکتریکی قوی (حدود  $10^8\text{ V m}^{-1}$ ) را ممکن ساخته است که راه‌گشای زمینه‌های پژوهشی جدیدی در اپتیک شده است. این میدان‌های الکتریکی قوی هم معمولاً موجب پیدایش تنش‌های مکانیکی و گرمایی می‌شوند که آسیب مکانیکی را به دنبال می‌آورند.

## ۲-۱ جدول تناوبی

ماده چگال از توده شدن اتمها شکل می‌گیرد، و خواص آن توده به ساختار الکترونی اتم‌های سازنده‌اش بستگی دارد. از این رو، آگاهی از جدول تناوبی عناصر (شکل ۲-۱) که برای رده‌بندی

خواص فیزیکی عناصر جامد و نیز اتم‌های سازای آنها ضروری است، بسیار مهم است. در این جدول همواره می‌توان هر عنصر را با عناصر دیگری که عدد اتمی کمی بزرگتر یا کوچکتر دارند و یا عناصر هم‌گروه با آن مقایسه کرد. با توجه به محدود بودن امکان شناخت کامل خواص هر عنصر، آلیاژ یا ترکیبی خاص در حال حاضر، لذا باید شباهت‌ها و تفاوت‌های رفتار جامدات را مشخص کرده و کوشید تا الگوهای رفتاری آنها را به مکان‌های اتم‌های سازایشان در جدول تناوبی نسبت داد. این نکته با یک مثال روشنتر می‌شود. انرژی‌های چسبندگی<sup>۱</sup> برای عناصر موجود در دو سطر جدول تناوبی، از عناصر K تا Kr و از Rb تا Xe، در شکل ۱-۳ رسم شده‌اند. همانندی نقش‌ها قابل توجه ولی نوعی است. می‌دانیم که در سطر K تا Kr، الکترون‌ها به ترتیب پوسته‌های ۴s، ۴p و ۴d را پر می‌کنند، در حالی که در سطر Rb تا Xe، به ترتیب در پوسته‌های ۵s، ۵p و ۵d جای می‌گیرند. از آنجا که تقارن و اشغال پوسته‌ها یکسان است، لذا یکسان بودن تغییرات انرژی چسبندگی (انرژی بستگی) در این دو سطر عجیب نیست. همین مقایسه را می‌توان برای عناصر موجود در ستون‌های عمودی جدول تناوبی، مثلاً گازهای نادر جامد Rn-Ne و فلزات قلیایی Cs-Li، نیز انجام داد (شکل ۱-۴). در هر دو مورد، روند کاملاً مشخصی وجود دارد، اما در حالی که انرژی بستگی در فلزات قلیایی با عدد اتمی کاهش می‌یابد، در گازهای نادر جامد روند افزایشی دیده می‌شود.

شاید این تغییرات به اندازه اتم ارتباط داشته باشد، ولی وقتی میانگین قطر اتمی رسم شود (شکل ۱-۵) خط سیرهای مشابهی به چشم می‌خورد، یعنی با افزایش عدد اتمی اندازه هر دو نوع اتم بزرگتر می‌شود. این مسأله بار دیگر بررسی خواهد شد، ولی فعلاً کافی است توجه شود که این مثال نشان‌دهنده تغییرات منظم یک خاصیت فیزیکی مواد جامد در سیستم تناوبی است. ترسیم پارامترهای فیزیکی عناصر یک سطر یا یک ستون از جدول تناوبی همواره سودمند است. با پیشروی در طول هر سطر (ردیف افقی عناصر)، تعداد الکترون‌ها و نیز ظرفیت تغییر می‌کند که به نوبه خود تغییر چشمگیر خواص فیزیکی عناصر جامد را در پی دارد. از سوی دیگر، قطر اتمی عناصر هر ستون، با توجه به تعداد متفاوت پوسته‌های الکترونی بسته آنها، متفاوت است. در حالی که پیکربندی الکترونی بیرونی الکترون‌های ظرفیت عناصر هر ستون یکسان است. لذا اتم‌های آزاد و یون‌ها خواص همانندی دارند، که این همانندی در رفتار عناصر جامد نیز مشاهده می‌شود، هر چند دیدیم که این همانندی مانع از تغییرات منظم در یک ستون (گروه) نمی‌شود.

۱- انرژی چسبندگی، انرژی لازم برای تجزیه جسم جامد به اتم‌های سازای آن در صفر مطلق است.

جدول تناوبی عناصر

گازهای  
قلبی

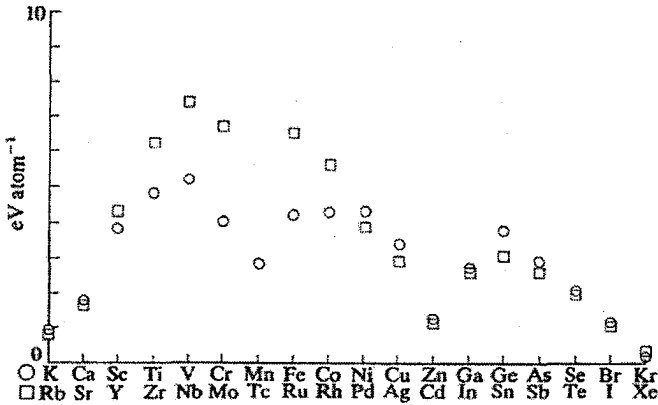
IA	1 H 1.008	IIA	2 He 4.003											VIIA	17 Cl 35.457	VIIIA	18 Ar 39.944																			
	3 Li 6.940	4 Be 9.013	5 B 10.82	6 C 12.010	7 N 14.008	8 O 16.000	9 F 19.00	10 Ne 20.183											19 K 39.096	20 Ca 40.08	21 Sc 45.10	22 Ti 47.90	23 V 50.95	24 Cr 52.01	25 Mn 54.93	26 Fe 55.85	27 Co 58.94	28 Ni 58.69	29 Cu 63.54	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.60	33 As 74.91	34 Se 78.96	35 Br 79.916	36 Kr 83.7
	11 Na 22.997	12 Mg 24.32	13 Al 26.97	14 Si 28.06	15 P 30.98	16 S 32.066	17 Cl 35.457	18 Ar 39.944											37 Rb 85.48	38 Sr 87.63	39 Y 88.92	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc (99)	44 Ru 101.7	45 Rh 102.91	46 Pd 106.7	47 Ag 107.88	48 Cd 112.41	49 In 114.76	50 Sn 118.70	51 Sb 121.76	52 Te 127.61	53 I 126.92	54 Xe 131.3
	55 Cs 132.91	56 Ba 137.36	57 La 138.92	58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 Pm (147)	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 156.9	65 Tb 159.2	66 Dy 162.46	67 Ho 164.94	68 Er 167.2	69 Tm 169.4	70 Yb 173.04	71 Lu 174.99																			
	87 Fr (223)	88 Ra 226.05	89 Ac 227.0	90 Th 232.12	91 Pa 231	92 U 238.07	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (241)	96 Cm (242)	97 Bk (243)	98 Cf (244)	99 Es (244)	100 Fm (244)	101 Md (244)	102 No (244)																				

58 Ce 140.13	59 Pr 140.92	60 Nd 144.27	61 Pm (147)	62 Sm 150.43	63 Eu 152.0	64 Gd 156.9	65 Tb 159.2	66 Dy 162.46	67 Ho 164.94	68 Er 167.2	69 Tm 169.4	70 Yb 173.04	71 Lu 174.99
90 Th 232.12	91 Pa 231	92 U 238.07	93 Np (237)	94 Pu (239)	95 Am (241)	96 Cm (242)	97 Bk (243)	98 Cf (244)	99 Es (244)	100 Fm (244)	101 Md (244)	102 No (244)	

سری لانانیدها

سری اکتینیدها

شکل ۲-۱ جدول تناوبی عناصر.



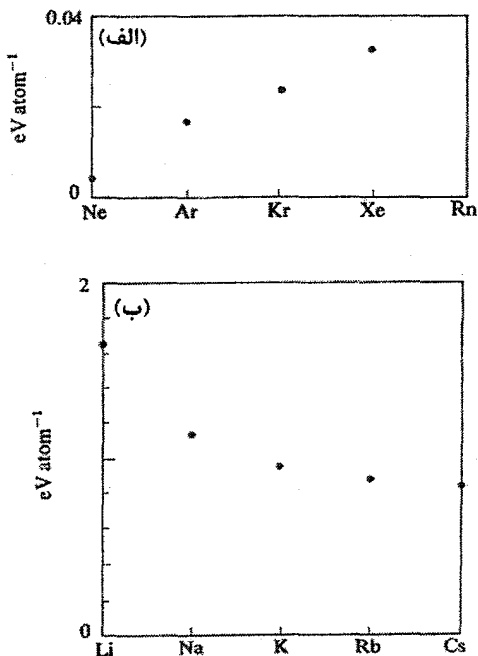
شکل ۳-۱ تغییرات انرژی چسبندگی دو سطر موازی از عناصر [۲].

در این کتاب بیشتر به خواص عناصر خالص می‌پردازیم و چون نمی‌توان جزئیات رفتار تک‌تک عناصر را بررسی کرد، آنها را در چند ردهٔ جداگانه قرار داده و به آنها ارجاع داده می‌شود.

(الف) - عناصر "sp" ساده‌تر، که نمونه‌های آنها بدین قرارند:

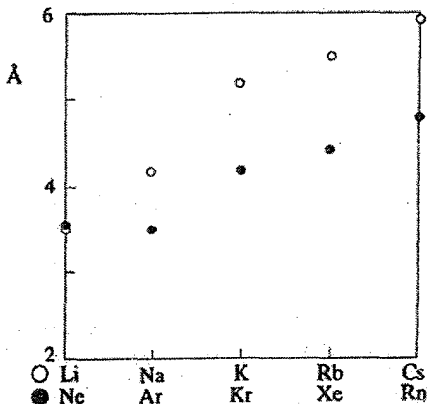
گروه IA	Cs, Rb, K, Na, Li	فلزات قلیایی یک‌ظرفیتی
گروه IIA	Ba, Sr, Ca, Mg, Be	فلزات قلیایی خاکی دوظرفیتی
گروه IIB	Hg, Cd, Zn	فلزات دوظرفیتی
گروه IIIA	Tl, In, Ga, Al	فلزات سه‌ظرفیتی
گروه IV	Pb, Sn, Ge, Si	عناصر چهارظرفیتی

عناصر بالا، که تقریباً همهٔ آنها فلزند، با پوستهٔ بستهٔ مغزی یک "گاز بی‌اثر" (یا گاز نادر) همراه با الکترون‌های ظرفیت که در اتم آزاد حالت‌های s یا p را اشغال می‌کنند، مشخص می‌شوند. رفتار آنها به عنوان جامد، به طور کامل در کنترل الکترون‌های بیرونی s یا p است و غالباً از آنها به نام عناصر "sp" یا فلزات "sp" یاد می‌شود. این مطلب در مورد عناصر As, Sb و Bi نیز صادق است، که گرچه به عنوان فلزات ضعیفی شناخته می‌شوند، اما به هر حال فلزند. توصیف این عناصر جالب و تا اندازه‌ای استثنایی از حوصلهٔ این کتاب خارج است. همچنین، دربارهٔ عناصر غیرفلزی نظیر S یا Cl، که پوسته‌های sp تقریباً پری دارند، نیز مطالب زیادی مطرح نخواهد شد. علت آن است که این عناصر در دمای اتاق غالباً یا به صورت گازند و یا جامد مولکولی، یعنی از توده‌های مولکولی شکل می‌گیرند نه از اتم‌ها. ساختارهای جامد این عناصر غالباً پیچیده است و خواص فیزیکی آنها بر خلاف



شکل ۱-۳ انرژی چسبندگی در (الف) برخی گازهای نادر جامد و (ب) فلزات قلیایی [۴].

فلزات، چندان متنوع و جالب نیست. گازهای نادر جامدات ساده‌ای تشکیل می‌دهند و به عنوان سیستم‌های مدل اهمیت زیادی دارند، ولی به خاطر پرداختن به مواد مهمتر، از این عناصر نیز چشم‌پوشی می‌کنیم.  ${}^3\text{He}$  و  ${}^4\text{He}$  استثنائی‌اند و مطالعه رفتار آنها نیاز به بحث ویژه‌ای دارد.



شکل ۱-۵ قطر اتمی گازهای نادر جامد و فلزات قلیایی.



(ب) - فلزات واسطه: واژه "فلز واسطه" برای توصیف هر عنصری که پوسته  $d$  یا  $f$  آن به طور کامل پر نباشد، به کار می‌رود. سری‌های زیر از آن جمله‌اند:

Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc	اولین سری واسطه (پوسته $3d$ ناکامل)
Pd, Rh, Ru, Tc, Mo, Nb, Zr, Y	دومین سری واسطه (پوسته $4d$ ناکامل)
Pt, Ir, Os, Re, W, Ta, Hf, La	سومین سری واسطه (پوسته $5d$ ناکامل)

بنابراین، ۲۴ فلز واسطه " $d$ " وجود دارد. ولی پیچیدگی ساختاری دیگری نیز پس از  $La^{57}$ ، با پیکربندی الکترونی  $5d^1 6s^2$  رخ می‌دهد، به این معنی که بین  $La$  و  $Hf$  تعداد ۱۴ فلز واسطه خاکی نادر، به نام سری لانانیدها، به شرح زیر وجود دارد:

(Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)

که در آنها، پوسته  $4f$  شروع به پر شدن می‌کند و تا وقتی که این پوسته کامل نشود، الکترون‌های بیشتری به پوسته  $5d$  اضافه نخواهد شد. سری مشابه دیگری،  $5f$ ، از فلزات خاکی نادر نیز وجود دارد که از  $Th$  شروع می‌شود، ولی در این کتاب به این عناصر نمی‌پردازیم.

از ۹۲ عنصر طبیعی، ۶۲ عنصر فلزند، که ۴۰ تای آنها فلز واسطه هستند. از این رو، اگر بیشتر به رفتار فلزی می‌پردازیم برای توجیه آن نیازی به ارائه دلیل نیست، و تأکید می‌شود که بالاترین استحکام، قویترین خاصیت مغناطیسی و بالاترین دمای ابررسانایی در عناصر واسطه دیده می‌شود. باید از سه فلز بسیار مهم دیگر  $Cu$ ،  $Ag$  و  $Au$  نیز یاد کنیم، که در هیچ یک از دو گروه بالا نمی‌گنجند. از این فلزات در ضرب سکه استفاده می‌شود و تک‌ظرفیتی‌اند، یعنی دارای یک الکترون ظرفیت  $s$  هستند. پوسته‌های  $d$  این فلزات پر است، از این رو آنها را فلز واسطه نمی‌خوانند. ولی انرژی الکترون‌های  $d$  آنها خیلی نزدیک به انرژی الکترون بیرونی  $s$  است و در رفتار فیزیکی آنها نقش مهمی دارد. این عناصر، فلزات "پس‌واسطه" خوانده می‌شوند. ساختار الکترونی سه فلز زیر را در نظر بگیرید:

$3s^2 3p^1$ (مغزی Ne)	Al
$3d^5 4s^2$ (مغزی Ar)	Mn
$4f^7 5d^1 6s^2$ (مغزی Xe)	Gd

وقتی اتم‌های آلومینیم یک فلز جامد تشکیل می‌دهند، الکترون‌های ظرفیت بیرونی  $3s^2 3p^1$  با اتم‌های مجاور به شدت برهم‌کنش کرده و با از دست دادن سرشت اتمی خود، از قید اتمها آزاد می‌شوند و به همین دلیل است که آلومینیم رسانای الکتریکی است. همین برداشت در مورد

الکترونهاي ۴s در Mn و تا حدی برای الکترون‌های ۳d نیز صادق است. ولی الکترون‌های d به هسته اتم نزدیک‌ترند و گفته می‌شود قویاً (ولی نه کاملاً) به اتم پیوسته‌اند: الکترون‌های d با اتم‌های مجاور برهم‌کنش دارند، گرچه در مقایسه با الکترون‌های sp این برهم‌کنش بسیار ضعیف است.

از سوی دیگر در Gd و سایر فلزات خاکی نادر، الکترون‌های ۴f در عمق اتم قرار گرفته‌اند و با پوسته‌های الکترونی پر شده  $5s^2 5p^6$  محافظت می‌شوند. از این رو، حتی در فلز جامد، الکترون‌های ۴f اتم‌های مجاور مستقیماً با یکدیگر برهم‌کنش ندارند و سرشت اتمی خود را حفظ می‌کنند. الکترون‌های ۵d و ۶s موجب خواص فلزی Gd می‌شوند.

بنابر اصل طرد پائولی، الکترون‌ها به گونه‌ای حالت‌ها را اشغال می‌کنند که اسپین کل و در نتیجه گشتاور مغناطیسی آنها بیشینه شود. از این رو، می‌توان انتظار داشت که پدیده‌های مغناطیسی از مشخصه‌های فلزات واسط و آلیاژها یا ترکیب‌های آنها باشند. بنابراین پدیده‌های مغناطیسی بخش مهمی از فیزیک حالت جامد را تشکیل می‌دهند.

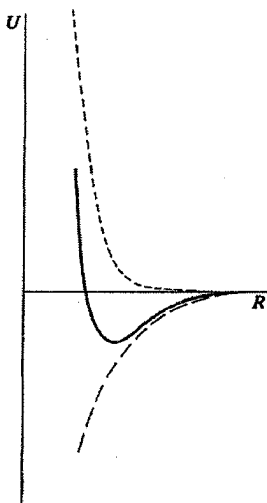
اگر اطلاعات اولیه‌ای درباره‌ی عناصر داشته باشیم، نگاهی به جدول تناوبی نشان می‌دهد که می‌توان عناصر را به سه گروه متمایز فلزات (یعنی رساناها)، نیم‌رساناها و نارساناها تفکیک کرد. ارائه‌ی یک توضیح متقاعدکننده درباره‌ی علل ظهور این قبیل رفتارهای متمایز الکتریکی، یکی از اهداف اساسی این کتاب است.

### ۱-۳ انرژی پتانسیل

سؤال مهمی که باید به آن پاسخ داد این است که چرا اتم‌ها فازهایی چگال را که به آنها سیال و یا جامد می‌گوییم، تشکیل می‌دهند؟ به بیان دیگر، سازوکارهای چسبندگی یا بستگی بلوری کدامند؟ شاید بهتر باشد چنین سؤال شود که مثلاً تفاوت انرژی  $10^{23} \times 6$  اتم مستقل آزاد سدیم با ۲۳ گرم فلز سدیم در صفر کلوین چقدر است؟ آزمایش نشان می‌دهد که سدیم جامد در صفر کلوین، به اندازه ۱٫۱۳ الکترون‌ولت بر اتم پایدارتر از بخار آن است، که البته این مقدار بسیار کوچکتر از انرژی کل یک تک اتم سدیم است. این نکته را می‌توان به راحتی از این واقعیت دریافت که اولین دو مین پتانسیل یونش اتم سدیم به ترتیب ۵٫۱۴ و ۵۲٫۴۳ eV است و اتم خنثای آن یازده الکترون دارد. در واقع، انرژی بستگی یک جسم جامد کمیت کوچکی است که حاصل تفاضل دو انرژی بزرگ تقریباً نزدیک به هم است. محاسبه‌ی انرژی روزبه‌روز مطمئنتر می‌شود، ولی هر تلاشی برای ورود به این بحث، حتی در سطح آشنایی، بهتر است در پایان درس فیزیک حالت جامد صورت

پذیرد تا در آغاز آن. با وجود این، می توان با استفاده از ایده های کیفی ساده به نتایجی دست یافت. فازهای چگال پایدارند، زیرا نیروهای جاذب بلندبرد که در اثر جاذبه کولنی الکتروستاتیکی بین الکترون های ظرفیت و یونها به وجود می آیند بر نیروهای دافعه کوتاه برد چیره می شوند. نیروهای دافعه کوتاه برد هنگامی به وجود می آیند که اتم ها، به ویژه پوسته های بسته الکترونی درونی آنها، به هم نزدیک می شوند. اصل پاؤلی در جلوگیری از همپوشی پوسته های الکترونی بسته بسیار مؤثر است، زیرا تنها در صورتی همپوشی پوسته های الکترونی بسته روی می دهد که الکترون های این پوسته ها به انرژی های بالاتر رانده شوند. وقتی پوسته های الکترونی بسته اتم های مجاور روی یکدیگر فشرده شوند، انرژی کل به سرعت افزایش می یابد و این منشأ تراکم ناپذیری سیالات و جامدات است.

به کمک نمودار، می توان انرژی یک جسم جامد نسبت به همان جرم از بخار رقیق آن را به شکل یک پتانسیل دو مؤلفه ای، که تفاوت دو انرژی یاد شده است، به صورت تابعی از فاصله بین اتمی نشان داد. دو مؤلفه این پتانسیل شامل جمله های جاذبه و دافعه هستند، که در شکل ۱-۶ نشان داده شده اند. گرچه این پتانسیل دو گانه اصولاً قابل محاسبه است، ولی با وجود پیشرفت های چشمگیر در سال های اخیر، هنوز مشکلات بسیاری وجود دارد. در موارد خاص مثل نمک های یونی، مؤلفه های دافعه  $U_R$  را معمولاً با تابع تحلیلی ساده ای از فاصله بین اتمی نشان می دهند. این تابع تحلیلی شامل دو پارامتر است که از مقایسه با داده های تجربی تعیین می شوند.



شکل ۱-۶ شمای کیفی تغییرات انرژی پتانسیل با فاصله اتمی. انرژی برآیند اختلاف بین مؤلفه های جاذبه (---) و دافعه (—) است.

غالباً یکی از دو رابطه زیر برای نمایش نیروهای دافعه در نظر گرفته می‌شوند:

$$U_R = \frac{B}{R^{12}}$$

که پتانسیل لِنارد-جونز<sup>۱</sup> خوانده می‌شود، و

$$U_R = \lambda e^{-R/\rho}$$

که به پتانسیل بورن-مایر<sup>۲</sup> معروف است. کمیت‌های  $B$ ،  $\rho$  و  $\lambda$  پارامترهایی هستند که با آزمایش تعیین می‌شوند. رابطه نخست تجربی است، ولی رابطه دوم ریشه مکانیک کوانتومی دارد. در عمل محاسبه انرژی پتانسیل بسیار پیچیده است، زیرا باید ساختار بلوری نیز پیش‌بینی شود. اما با توجه به این که انرژی بستگی بزرگ نیست، لذا تفاوت انرژی‌های بستگی برای ساختارهای مختلف به‌راستی بسیار کوچک است. واضح است که مکان کمینه در  $U$ ، میانگین تعادلی فاصله بین‌اتمی و در نتیجه چگالی جرمی را نشان می‌دهد، در حالی که عمق کمینه معیاری از انرژی بستگی در صفر کلونین است. افزون بر این، اگر  $U$  در دماهای مختلف محاسبه شود، دیده می‌شود که عمق کمینه با افزایش دما کمتر شده و مکان کمینه به سوی فواصل بین‌اتمی بزرگتر جابه‌جا می‌شود، که این امر انبساط گرمایی را نشان می‌دهد. علاوه بر این، عمق کمینه مرتبه انرژی سطح و کشش سطحی را نیز به دست می‌دهد، ضمن این که انحنا پتانسیل در مجاورت کمینه، ثابت‌های کشسانی و مدهای طبیعی نوسان‌های اتمی را کنترل می‌کند.

## ۱-۴ بستگی بلور و توزیع بارهای ظرفیت

نیروهای جاذبه بلندبردی که در جامدات اتم‌ها را کنار هم نگه می‌دارند از برهم‌کنش کولنی بین الکترون‌های ظرفیت و یون‌ها ناشی می‌شوند. با این که منشأ فیزیکی برهم‌کنش در همه مواد یکسان است، به تجربه می‌دانیم که بهتر است انواع مختلف جامدات را به گروه‌های مشخصی با نام‌های: «نمک‌های یونی»، «ترکیب‌های کووالانسی»، «فلزات» و غیره تفکیک کنیم و هندسه نسبتاً مشخصی را به توزیع بار ظرفیت هر گروه نسبت دهیم. همچنین، می‌توان گونه‌های متفاوت نیروهای جاذبه کولنی بلندبرد را نیز به این رده‌های مختلف جامد، به شرح زیر، نسبت داد:

(الف) برهم‌کنش وان‌دروالسی. این برهم‌کنش بین توزیع‌های بار خنثی با تقارن کروی بروز می‌کند، که بهترین نمونه آنها اتم‌های گاز نادرند. پیدایش آن به این دلیل است که با وجود این که

1- Lennard-Jones potential

2- Born-Mayer potential

توزیع بار میانگین تقارن کروی دارد، اما اتم یک سیستم دینامیکی است و اُفت و خیزهای چگالی بار در آن موجب پیدایش یک گشتاور دوقطبی الکتریکی لحظه‌ای می‌شود. البته میانگین زمانی این گشتاور دوقطبی صفر است، ولی مقدار لحظه‌ای آن متناهی است و میدان الکتریکی وابسته به آن گشتاور الکتریکی مشابهی روی اتم همجوار و در سوی مخالف القا می‌کند که منجر به برهم‌کنش ضعیفی می‌شود.

پتانسیل جاذبهٔ مربوط به برهم‌کنش وان‌دروالسی بین دو اتم  $A$  و  $B$  را می‌توان به صورت زیر

نوشت:

$$U_A = -\frac{A}{R_{ij}^6} \quad (1-1)$$

بنابراین پتانسیل دو مؤلفه‌ای را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$U_{ij} = \frac{B}{R_{ij}^{12}} - \frac{A}{R_{ij}^6} \quad (2-1)$$

لذا انرژی پتانسیل کل جامد چنین نوشته می‌شود:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{B}{R_{ij}^{12}} - \frac{A}{R_{ij}^6} \right) \quad (3-1)$$

ثابت‌های  $A$  و  $B$  به کمک داده‌های تجربی (مثل فاصلهٔ بین‌اتمی تعادلی و مدول حجمی) تعیین می‌شوند. برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی ضعیفند، اما منشأ بستگی در فازهای چگالیدهٔ گازهای نادر محسوب می‌شوند. پوسته‌های الکترونی بستهٔ گازهای نادر سبب می‌شوند که اتم‌ها همچون کُره‌هایی سخت عمل کنند و، به استثنای هلیوم، فاز جامد آنها در ساختار مکعبی رخ مرکزدار متبلور می‌شود. چنان که خواهیم دید، این ساختار یک ساختار هندسی نوعی برای کره‌های سخت تنگ‌پکیده (به هم فشرده) است. نخستین انرژی‌های یونش گازهای نادر بزرگند، بیش از  $10 \text{ eV}$ ، و این نشان می‌دهد که برانگیزش الکترونی گازهای نادر جامد تنها با تابش فرابنفش انرژی بالا امکان‌پذیر است.<sup>۱</sup> از این رو، گازهای نادر مایع یا جامد، شفافند. نیروی جاذبهٔ ضعیف، بستگی ضعیفی تولید می‌کند و معلوم شده است که این گازها نقطهٔ ذوب پایین و گرمای تبخیر کوچکی دارند. با وجود اهمیت کاربردی بسیار محدود آنها، سادگی گازهای نادر جامد در مقایسه با مواد دیگر، موجب توجه پژوهشگران به بررسی خواص آنها شده است.

اکنون به شکل ۱-۴- الف بازمی‌گردیم تا ببینیم چرا انرژی بستگی گاز نادر با عدد اتمی و اندازهٔ اتم افزایش می‌یابد. انرژی بستگی ناشی از گشتاورهای دوقطبی الکترواستاتیکی القایی است.

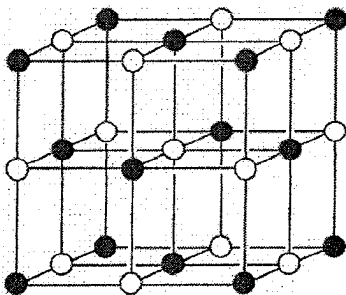
۱- نور مرئی محدود به گسترهٔ  $2 \text{ eV} < \hbar\omega < 1.6 \text{ eV}$  است.

از این رو، قطبش پذیری اتم گاز نادر کمیتهی مهم است. در فصل ۱۲ خواهیم دید که قطبش پذیری یک اتم با حجم آن نسبت مستقیم دارد. بنابراین با افزایش عدد اتمی و اندازه اتم، قطبش پذیری اتم و در نتیجه انرژی بستگی گاز نادر جامد افزایش می‌یابد.

(ب) برهم‌کنش یونی. به زودی خواهیم دید که نمک‌های یونی، از جمله هالیدهای قلیایی، بلورهای تشکیل می‌دهند که آرایش یونی آنها از نظر هندسی بسیار منظم است، یعنی هر یون مثبت با بار  $+Q$  توسط یون‌های منفی با بار  $-Q$  احاطه می‌شود، و برعکس (شکل ۷-۱). بارهای نقطه‌ای مثبت و منفی به جایگاه‌های شبکه‌ای خاصی نسبت داده می‌شوند و این وضعیت برای ترکیب‌های بین‌عنصری که عناصر درگیر پس از مبادله بار، یون‌های کروی تشکیل می‌دهند، عمومیت دارد.

الگوی اصلی، یک هالید قلیایی مثل  $\text{NaCl}$  یا  $\text{LiF}$  است. اتم فلز قلیایی دارای یک تک‌الکترون ظرفیت بیرون ناحیه مغزی گاز نادر است. انرژی یونش این الکترون نسبتاً کوچک و در حدود ۴ تا ۵ eV است. اتم هالوژن ( $\text{F}$ ،  $\text{Cl}$ ،  $\text{Br}$  یا  $\text{I}$ ) که بلافاصله قبل از آن گاز نادر می‌آید که ردیف یا سری جدول تناوبی را می‌بندد، هفت الکترون  $sp$  دارد. این اتم تنها به یک الکترون دیگر نیاز دارد تا تشکیل هشت تایی داده و به یک یون منفی کروی تبدیل شود. در واقع چنین یونی ذره پایدار است، زیرا الکترون اضافه شده، اتم خنثی را قطبیده می‌کند و با انرژی بستگی قابل ملاحظه‌ای که الکترون‌خواهی خوانده می‌شود، به آن می‌چسبند. در هالوژن‌ها، مقدار این انرژی ۳ eV است، که کسر قابل ملاحظه‌ای از انرژی یونش اتم فلز قلیایی است.

به این ترتیب انتقال بار و تبدیل شدن به یون برای اتم‌های خنثی  $\text{Na}$  و  $\text{Cl}$  بهتر است، زیرا در آن صورت جاذبه الکتروستاتیکی بین این یون‌ها موجب کاهش انرژی پتانسیل می‌شود، که مقدار این کاهش به مراتب بیشتر از انرژی خالص مورد نیاز برای تولید این دو یون است. بنابراین نیروهای کولنی، که بین بارهای "نقطه‌ای" یون‌ها به وجود می‌آیند، موجب بستگی قوی این نوع ترکیب‌ها می‌شوند.



شکل ۷-۱ آرایش یونی در یک بلور هالید قلیایی. در واقع آنیون‌ها از کاتیون‌ها بسیار بزرگترند.

انرژی پتانسیل کولنی هر زوج یون (که الزاماً همسایه هم نیستند) در یک جامد برابر است با:

$$\frac{\pm Q^r}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}$$

انتخاب علامت + یا - به همنام یا ناهمنام بودن بار یونهای i و j بستگی دارد. برای آرایه هندسی منظمی از یون‌ها، انرژی پتانسیل کل هر یون i در حضور همه یون‌های j دیگر عبارت است از:

$$\sum_{i \neq j} \frac{\pm Q^r}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (4-1)$$

اگر یون‌ها دارای همسایه‌های نزدیک با فاصله  $R_0$  باشند، آنگاه رابطه بالا را می‌توان چنین نوشت:

$$\sum_{i \neq j} \frac{\pm Q^r}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} = \frac{-\alpha Q^r}{4\pi\epsilon_0 R_0} \quad (5-1)$$

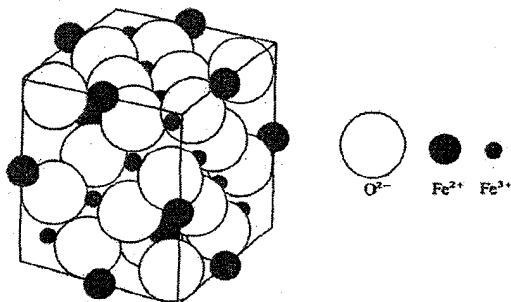
اندازه پارامتر  $\alpha$  برای ساختارهای بلوری مختلف، متفاوت است. این پارامتر را ثابت مادلونگ<sup>۱</sup> می‌خوانند. نحوه محاسبه این پارامتر در اینجا بررسی نمی‌شود. با فرض این که برهم کنش دافعه تنها بین یک یون و تعداد Z یون از نزدیکترین همسایه‌های آن محدود باشد، انرژی پتانسیل کل یک یون در حضور همه یون‌های دیگر Z عبارت است از:

$$U_i = Z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha Q^r}{4\pi\epsilon_0 R_0} \quad (6-1)$$

در اینجا نیروی دافعه با رابطه‌ی نمایی نمایش داده شده است، اما در مورد گازهای نادر قانون توانی معکوس به کار رفت (رابطه ۱-۲). ثابتهای  $\lambda$  و  $\rho$  به کمک رفتار فیزیکی ماده مورد نظر تعیین می‌شوند. برهم کنش کولنی که در نمک‌های یونی به وجود می‌آید، بردی بلند و قدرتی چشمگیر دارد و موجب پیدایش برخی از پایدارترین ساختارها از لحاظ شیمیایی و مکانیکی می‌شود. مثلاً می‌توان از سختی مکانیکی و نقطه ذوب بالای مواد به اصطلاح نوز مثل  $Al_2O_3$  و  $ZrO_2$  نام برد. این مواد که سرمایه‌یک نیز نامیده می‌شوند، در صنعت برای پوشش درونی کوره‌ها و در کارهای آزمایشگاهی به عنوان بوته برای نگهداری فلزات مایع کاربرد دارند. مشابه اتم‌های گاز نادر، یون‌ها نیز بسیار پایدارند و با تابش اپتیکی معمولی به سادگی برانگیخته نمی‌شوند. از این رو، نمک‌های یونی شفافند، مگر این که تصادفاً شامل یون‌های فلز واسط باشند، که در آن صورت پوسته‌های ناکامل d برانگیزش را امکانپذیر ساخته و سبب جذب اپتیکی و رنگ‌های درخشان می‌شوند. رنگ شیشه‌ها و بسیاری از سنگ‌های گرانبهای طبیعی (یا مصنوعی) غالباً به علت وجود مقدار کمی ناخالصی از یک فلز واسط در آنهاست، که در غیر آن صورت به شفافیت آب هستند. بهترین مثال آشنا شاید یاقوت باشد که رنگ سرخ مشخصه آن ناشی از یون‌های ناخالصی  $Cr^{3+}$  در بلور بیرنگ  $Al_2O_3$  است.

در اینجا اشاره به این نکته آموزنده است که یون‌های فلزی کوچک و یون‌های غیرفلزی بزرگند. دلیل این امر واضح است: زیرا یون فلزی (کاتیون) بار مثبت اضافی دارد و الکترون‌های باقیمانده با قدرت بیشتری جذب هسته می‌شوند. در حالی که، یون منفی غیرفلزی (آنیون) الکترون‌های اضافی دریافت کرده است که گرچه محکم به یون چسبیده‌اند، ولی به درون ناحیه مغزی اتم که پیش از این خنثی بوده است، کشیده نمی‌شوند، بلکه مدارهایی با قطر بزرگتر را اشغال می‌کنند. بنابراین، روش قراردادی نمایش ساختار چنین نمک‌هایی (به صورت شکل ۷-۱) گمراه‌کننده است، و به جای آن باید آرایشی را در نظر گرفت که در آن یون‌های کوچک فلزی در فضاهای تهی باقیمانده پس از بهم‌بکیدن (فشرده شدن) یون‌های کروی بزرگ، جای گرفته‌اند. بنابراین اکسید  $Fe_3O_4$  (که بهتر است به صورت  $FeOFe_2O_3$  نوشته شود) را می‌توان به صورت یک آرایه مکعبی رخ‌مکرذار از یون‌های متصل به هم  $O^{2-}$  تصور کرد که بین آنها یون‌های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  جای گرفته‌اند (شکل ۸-۱).

(پ) برهم‌کنش کووالانسی. این سازوکار پیوندی نه تنها در شیمی آلی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، بلکه در مواد معدنی نیز با اهمیت است. عناصر C (الماس)، Si و Ge دارای چهار الکترون ظرفیتند، که در نتیجه پوسته  $sp$  آنها نیمه‌پر است. یعنی این عناصر برای این که پوسته  $sp$  هشت‌تایی پایداری را که مشخصه گازهای نادر است، تشکیل دهند به چهار الکترون نیاز دارند. روش مناسب توصیف پایداری آنها (در ساختار مکعبی الماسی، شکل ۲-۱۲) چنین است که اتم‌ها با به اشتراک متقابل گذاشتن الکترون‌های ظرفیتشان، می‌کوشند تا ابر الکترونی پیرامون هر اتم را به تقریب هشت‌گانه کامل برسانند. اشتراک الکترون‌ها، مثلاً بین اتم‌های Ge، سبب می‌شود تا بار الکترون ظرفیت بیشتر بین جایگاه‌های اتمی توزیع شود و می‌توان آن را به صورت ملاتی که یون‌ها را به هم می‌چسباند تصور کرد. پیوند کووالانسی، به صورتی که در مولکول  $H_2$  دیده می‌شود، به روشی کاملاً مکمل روش مشخصه پیوند یونی، که پیش از این در توصیف  $Na^+Cl^-$  گفته شد،



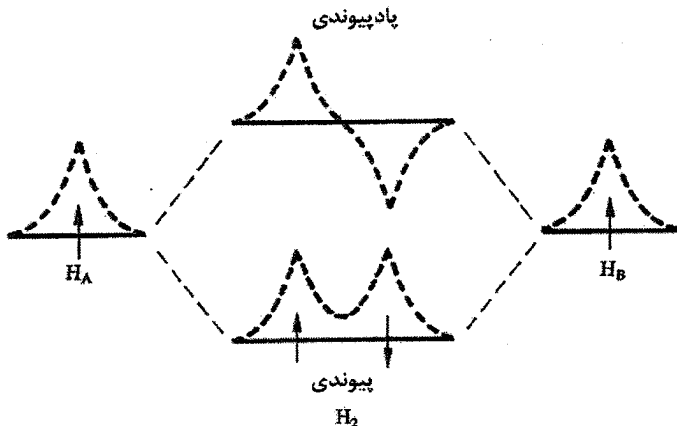
شکل ۸-۱ آرایش یونی در  $Fe_3O_4$ .



توزیعی از بار الکترون ظرفیت را بین یون‌های  $H^+$  فراهم می‌آورد. هر چند این مورد به روشنی مورد پیوند یونی نیست، ولی هنوز هم برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین ابر بارهای الکترون ظرفیت و یون‌هاست که پیوند را می‌سازد. در عین حال، نمی‌توان انرژی پتانسیل برهم‌کنش کووالانسی را به روش ساده‌ای که برای بارهای نقطه‌ای یونی به کار برده شد نمایش داد.

به اشتراک در آمدن الکترون را می‌توان به عنوان نتیجه‌ای از بیشینه‌سازی همپوشی سازنده توابع موج الکترونی اتم‌های همجوار نیز توصیف کرد. پژوهشگران شیمی نظری برای توصیف این همپوشی‌ها و الکترون‌های ظرفیت به اشتراک در آمده، توابع موج هیبریدی (ترکیب‌هایی از چند تابع موج) را ابداع کرده‌اند. توابع موج ترکیبی  $sp^3$  در اتم کربن، پیوندهای کووالانسی چاروجهی را به وجود می‌آورند، که منشأ تشکیل الماس، سیلیسیم و ژرمانیم در ساختار «مکعبی الماسی» محسوب می‌شود.

پیوندهای یونی ایده‌ال و کووالانسی ایده‌ال با توزیع کاملاً معین و مکمل بارهای ظرفیت متناظرند. در عین حال، به موادی برمی‌خوریم که بهتر است برای آنها مخلوطی از مؤلفه‌های پیوند یونی و کووالانسی در نظر گرفته شود. برای روشن شدن مطلب، مورد GaAs را در نظر بگیرید. همان ساختار بلوری Ge را دارد، ولی Ga سه ظرفیتی و As پنج‌ظرفیتی است. لذا هر اتم این ترکیب به طور متوسط چهار الکترون دارد. اگر الکترون‌های ظرفیت به طور متقارن بین اتم‌ها جای گیرند (به اشتراک گذاشته شوند)، آنگاه لزوماً باید کسری از بستگی یونی موجود باشد. در حقیقت باید چنین باشد، زیرا گره‌آمی وابسته به اتم Ga باید چیزی بیش از سه الکترون و گره‌آمی As چیزی کمتر از پنج الکترون را در بر بگیرند. بنابراین بار منفی Ga مضرب درستی از واحد بار نبوده بلکه کسری از بار منفی خواهد بود و As کسری از بار مثبت خواهد داشت. در غیر این صورت، اگر این وضعیت پیش نیاید، توزیع بار ظرفیت از تقارن ایده‌الی که مثلاً در الماس یا مولکول هیدروژن دیده می‌شود، فاصله خواهد گرفت. بررسی BeO و ZnS به نتایج مشابهی منجر می‌شود. انتظار می‌رود که با نزدیک شدن عناصر مورد نظر به دو انتهای مقابل هر سری  $sp$ ، مشخصه یونی پیوند افزایش یابد. چنان‌که گفته شد، پیوند کووالانسی ایده‌ال بین دو الکترونی که در ویژه‌حالت‌های همسان از اتم‌های مشابه هستند، شکل می‌گیرد. بنابر نظریه مولکول هیدروژن، پیوند موجب می‌شود که دو ویژه‌حالت همسان (مناسب با دو اتم جدا از هم) به اربیتال‌های مولکولی با مشخصه پیوندی (همپوشی سازنده) و پادپیوندی (همپوشی ویرانگر) تبدیل شوند (شکل ۱-۹). این وضعیت منشأ فیزیکی کاهش انرژی کولنی چگالی بار اضافی در چاه پتانسیل بین هسته‌ها برای مدارهای پیوندی را نشان می‌دهد. این نتایج کلی برای درک ساختار الکترونی جامدات از اهمیت کیفی قابل ملاحظه‌ای برخوردارند.



شکل ۹-۱ خط‌های افقی ضخیم با علامت  $H_B$  و  $H_A$  انرژی‌های حالت پایه دو اتم هیدروژن جدا از هم را نشان می‌دهند، در حالی که خط‌های افقی میانی عبارتند از ترازهای انرژی پیوندی و پادپیوندی مولکول  $H_2$  وابسته به ترکیب‌های خطی توابع موج اتمی جدا از هم. منحنی‌های نقطه‌چین، شکل کیفی توابع موج الکترونی وابسته به ترازهای متفاوت را نشان می‌دهند. این نقش ترازهای پیوندی و پادپیوندی، در همه برهم‌کنش‌های پیوندی مولکولی و نیز بین‌اتمی در ماده چگال برقرار است (به لوح ۱۱-۱ درباره مولکول  $O_2$  در آغاز فصل ۱۱ نیز مراجعه کنید).

(ت) پیوند فلزی. از واژه «پیوند» وقتی استفاده می‌شود که بتوان نیروهای درگیر را به روشنی تشخیص داد، از جمله این نیروها می‌توان از برهم‌کنش‌های دو قطبی-دوقطبی سازوکار وان‌دروالسی یا نیروهای الکتروستاتیکی بین آرایه‌های منظم بارهای نقطه‌ای یاد کرد. ارزیابی پیوند کووالانسی به این روش بسیار دشوارتر است و بیشتر به شکل هندسی توزیع بار به عنوان جنبه قابل تشخیص، توجه می‌شود. پیوند فلزی حتی کمتر از پیوند کووالانسی قابل تشخیص است؛ گرچه باید یادآور شد که بین آنها هیچ وجه تمایز واقعی وجود ندارد. در فلزات ساده، الکترون‌های sp یک گاز الکترونی با چگالی یکنواخت تشکیل می‌دهند. گویی پیوند کووالانسی معمولی فراگیر شده و تقارن کروی یکنواخت یافته است، یا به عبارتی مشخصه سمتی آن ناپدید شده است. خواص الکتریکی فلزات ایجاب می‌کند که الکترون‌های ظرفیت دیگر به اتم‌ها مقید نباشند. برای درک این وضعیت، شاید بتوان بلور فلز را به صورت یک مولکول خیلی بزرگ تصور کرد که در آن همه الکترون‌های ظرفیت به همه اتم‌ها تعلق دارند. درک این نکته مهم است که هیچ اختلاف اساسی بین ماهیت ویژه‌حالت‌های اشغال شده توسط الکترون‌ها در آلومینیم و ژرمانیم وجود ندارد.

به منظور برآورد انرژی بستگی Ge یا Al، باید در نظر داشت که این عناصر در صفر کلون جامدهایی پایدارند، زیرا انرژی کل الکترون‌ها (در اصل الکترون‌های ظرفیت) در حالت جامد از

انرژی الکترون‌ها در فاز بخار این عنصر پایتتر است. این مسأله به روشنی نمک‌های یونی ایده‌ال نیست.<sup>۱</sup> در اینجا توصیف کوانتومی کامل دینامیک الکترون‌های ظرفیت در پتانسیل تناوبی حاصل از آرایه منظم یون‌ها مورد نیاز است. در صورت آگاهی از ویژه‌حالت‌ها و انرژی‌های جنبشی و پتانسیل الکترون وابسته به آنها، با جمع کردن انرژی‌ها با هم می‌توان انرژی کل جامد، که قرار است با انرژی اتم‌های مستقل مقایسه شود، را به دست آورد. در سطح آگاهی کنونی باید به این توصیف غیردقیق بسنده کرد که الکترون‌ها «چسب» بین یون‌ها هستند. نه تنها محاسبه انرژی بستگی مسأله پیچیده‌ای است، بلکه چنان که دیده شد به خاطر گونه‌گونی فلزات، با این که محاسبه انرژی بستگی در سدیم امکانپذیر است، تغییرات انرژی بستگی در سری فلزات واسطه (شکل ۱-۴) مسأله بسیار پیچیده‌تری است که تنها اخیراً به حل آن دست یافته‌اند.

در فصل ۸ کوشش خواهد شد که پیرامون این مسأله بار دیگر به طور کمی بحث شود. ولی اکنون باید به شکل ۱-۴ بازگشته و ببینیم چرا انرژی بستگی فلزات قلیایی با عدد اتمی کاهش می‌یابد. دیده شد که حجم اتمی با عدد اتمی افزایش می‌یابد و چون هر یک از فلزات قلیایی یک الکترون ظرفیت دارند، لذا چگالی گاز الکترونی یکنواختی که در بالا از آن یاد شد، باید چنان باشد که با عدد اتمی فلز کاهش یابد. بنابراین با افزایش عدد اتمی، چسب رقیق‌تر و بستگی ضعیف‌تر می‌شود.

با این که تأکید شد که بستگی شیمیایی همواره از برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین الکترون‌های ظرفیت و یون‌ها به وجود می‌آید، آنچه ماهیت پیوند را مشخص می‌کند روشی است که این برهم‌کنش‌ها جلوه‌گر می‌شوند. این دلیلی است بر این که در مورد گازهای نادر با افزایش عدد اتمی پیوند قوی‌تر می‌شود، در حالی که برای فلزات قلیایی عکس آن صادق است.

## مراجع

- [1] H. Kamerlingh Onnes, *Akad. Vetenschappen* **14** (1911) 113, 818.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. G. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [3] N. W. Ashcroft, *Phys. World* **8** Nr. 7 (1995) 43.
- [4] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., Wiley, New York (1986).

۱- باید به خاطر داشت که انجام یک محاسبه اصولی برای یک نمک یونی به همان دشواری انجام آن برای یک فلز است. ولی، برای نمک یونی می‌توان از مؤلفه‌های جاذبه و دافعه برای نمایش ساده استفاده کرد.

## مطالعه بیشتر

برای مرور پیشرفت‌های فیزیک حالت جامد در خلال سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۸۰ به مرجع زیر مراجعه کنید:

*The Beginnings of Solid State Physics*, Proc. Roy. Soc. A 371 Nr. 1744 (1980) 1-177.

کتابهای مرجع برای داده‌ها که در زیر آمده‌اند نیز می‌توانند مفید باشند:

*Physics Handbook*, The American Institute of Physics, McGraw Hill Inc., New York.

'*Kaye & Laby*' *Tables of Physical and Chemical Constants*, 15th edn., Longman, Harlow (1986).

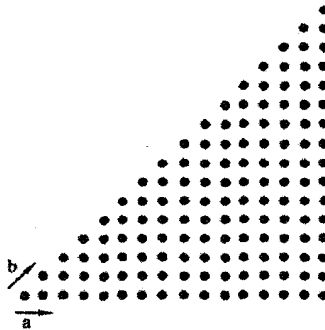
J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford (1989).

## ۱-۲ شبکه‌ها

ماده چگال را بیشتر به شکل مواد بلورین جامد می‌شناسیم و با این که در چند سال گذشته، بلورهای مایع و جامدات آمورف مورد توجه بوده‌اند، ولی حقیقت این است که فیزیک ماده چگال تا حد بسیار زیادی فیزیک بلورهاست. بنابراین، در آغاز لازم است که چگونگی آرایش هندسی منظم اتمها در فضا، که ماهیت بلوری بودن است، معرفی شود. بلورها آرایه‌های منظم و متناهی اتمها در فضا هستند. در عمل، آرایش اتمی هرگز کامل نیست. در بلورشناسی از این ویژگی چشم‌پوشی می‌شود و بلورها را بر اساس آرایه‌های کامل نامتناهی از نقاط هندسی، به نام شبکه توصیف می‌کنند. شبکه، آرایه‌ای نامتناهی از نقاط در فضا است که به گونه‌ای منظم شده‌اند که محیط پیرامون همه نقاط یکسان است، یعنی همه نقاط شبکه از نظر هندسی هم‌ارزند. بنابراین، هر شبکه تقارن انتقالی کاملی را نشان می‌دهد، به نحوی که اگر نقطه‌ای از شبکه را به عنوان مبدأ انتخاب کنیم، هر نقطه دیگر شبکه نسبت به آن مبدأ دارای بردار مکان زیر است:

$$r_{123} = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (1-2)$$

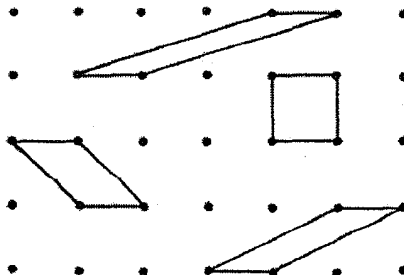
ضرایب  $n_i$  الزماً اعداد صحیحی هستند و بردارهای  $a$ ،  $b$  و  $c$  یکاهای پایه تقارن انتقالی‌اند. انتخاب این بردارها اختیاری است، ولی معمولاً مناسبترین انتخاب چنان است که کوتاهترین بردارها یا بالاترین تقارن را به یاخته یک‌ه بدهد. از سوی دیگر، بنا به تعریف، حجم وابسته به یک تک‌نقطه شبکه منحصر به فرد است، ولی چون انتخاب بردارهای  $a$ ،  $b$  و  $c$  اختیاری است، این حجم می‌تواند شکل‌های گوناگونی داشته باشد که مثال دوبعدی آن در شکل‌های ۱-۲ و ۲-۲ نشان داده شده است. حجم وابسته به یک تک‌نقطه شبکه، یاخته بسیط خوانده می‌شود که معمولاً به یکی از دو صورت زیر است: یا نقطه شبکه در مرکز یاخته بسیط قرار دارد، که در این صورت با صفحاتی که عمودمنصف خط‌های رسم‌شده از آن نقطه به نقاط مجاور آنند مشخص می‌شود، و یا یاخته بسیط



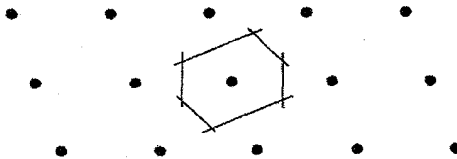
شکل ۱-۲ بخشی از یک شبکهٔ دوبعدی: یک نمونه از بردارهای یاختهٔ بسیط نشان داده شده‌اند.

کوچکترین یاخته‌ای است که از اتصال نقاط شبکه شکل می‌گیرد. در مورد اخیر، نقاط در رأس‌های یاخته قرار می‌گیرند و این یاختهٔ یک‌ای است که اغلب در بلورشناسی به کار می‌رود. مورد نخست که نقطهٔ شبکه درون یاختهٔ بسیط قرار دارد، یاختهٔ ویگنر-سایتس<sup>۱</sup> خوانده می‌شود (شکل ۲-۳)، که برای توصیف رفتار فیزیکی بلورها اهمیت بسیاری دارد و در آینده بیشتر پی به اهمیت آن خواهیم برد.

تنها چهارده روش متفاوت برای آرایش نقاط همسان در فضای سه‌بعدی وجود دارد به طوری که فضای پیرامون هر یک از نقاط کاملاً شبیه به دیگری باشد. این چهارده آرایه را شبکه‌های براوه می‌نامند، که در جدول ۱-۲ فهرست و در شکل ۲-۴ رسم شده‌اند. چنان که دیده می‌شود، کوچکترین حجمی که نمایانگر شبکه است همیشه یاختهٔ بسیط نیست. معمولاً انتخاب حجمی بزرگتر به عنوان یاختهٔ یک‌ای بلورنگاری مناسبتر است، زیرا چنین یاخته‌ای تقارن‌ها را به صورت آشکارتری نشان می‌دهد، ضمن این که، چنان که از شکل ۲-۵ پیداست، استفاده از محورهای راستگوش را نیز ممکن می‌سازد.



شکل ۲-۲ یاختهٔ بسیط دارای شکلی اختیاری است ولی مساحت یا حجم ثابتی دارد.



شکل ۲-۳ یاخته و یگنر- سایتس که هر نقطه‌ای از شبکه را در بر می‌گیرد.

اگر ساختار عناصر خالص بررسی شود، دیده می‌شود که بسیاری از آنها، به ویژه فلزات، چنان ساختارهای بلورینی دارند که مستقیماً می‌توان آنها را به شبکه‌های ساده‌تر براوه ربط داد. لذا نباید تصور شود که تنها چهارده ساختار بلوری ممکن وجود دارد. چهارده شبکه براوه به وسیله تقارن‌های فضایی مجاز در آرایه‌های نقاط مشخص می‌شوند. با وجود این، می‌توان گروهی از اتم‌ها را به یک نقطه شبکه نسبت داد که به این ترتیب امکان‌های تازه‌ای برای شکل‌گیری آرایه‌های ساختاری فراهم می‌آید. اگر به هر نقطه شبکه گروهی از اتم‌ها نسبت داده شود، بردار مکان اتم زأم در گروه را می‌توان چنین نوشت:

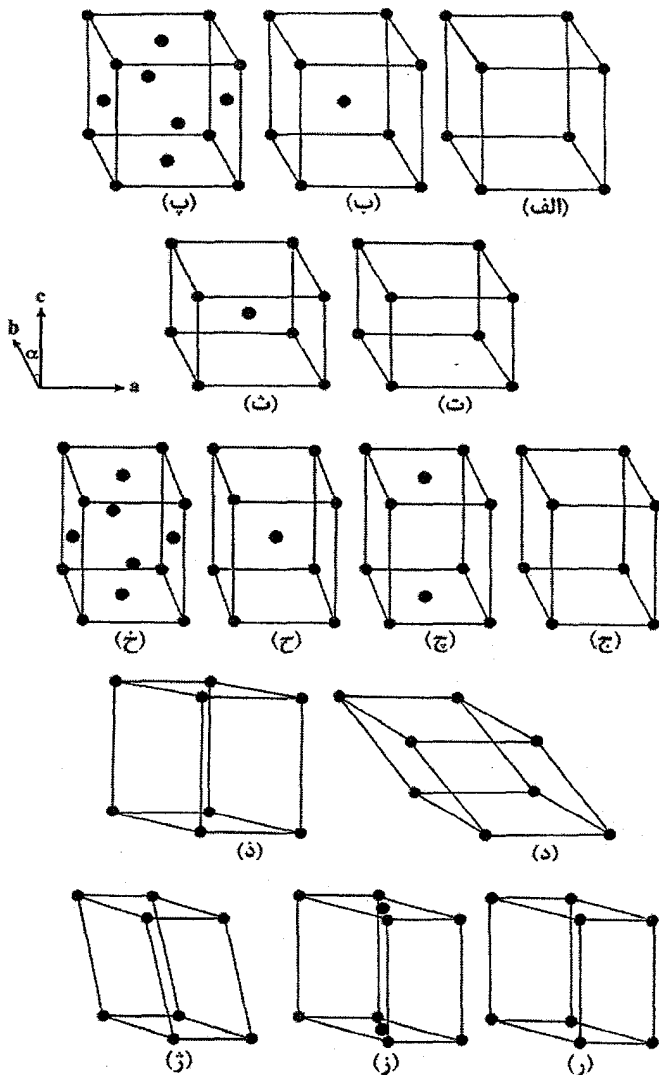
$$r_{i,j} = n_1 a + n_2 b + n_3 c + R_j \quad (2-2)$$

که بردار مکان نسبت به نقطه  $(n_1, n_2, n_3)$  است.

جدول ۲-۱ هفت سیستم بلوری و چهارده شبکه براوه.

سیستم	یاخته یکه قراردادی	شبکه براوه
سه‌میلی	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
تک‌میلی	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	C و P
راستگوشی	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F و I, C, P
چارگوشی	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	I و P
مکعبی	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	F و I, P
سه‌گوشی	$a = b = c$ $120^\circ > \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
ششگوشی	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P

$\alpha, \beta$  و  $\gamma$  زاویه‌های بین بردارهای پایه‌اند که بر پایه هندسه معمولی تعریف می‌شوند، به طوری که  $\alpha$  زاویه بین  $b$  و  $c$  است (چرخشی)، و  $P$ : بیسط،  $C$ : پهلو مرکزدار،  $I$ : درون مرکزدار،  $F$ : رخ مرکزدار و  $R$ : لوزی رخ بیسط.



شکل ۲-۴ چهارده شبکه فضایی برآه که می‌توان آنها را بر حسب یاخته‌های بسیط مناسب توصیف کرد. ولی مناسبتر است که از یاخته یکه بزرگتری استفاده شود که غالباً اتم‌هایی را در مکان‌های انتهایی، مرکز درون و یا مرکز رخ در بر می‌گیرد. برتری دیگر این روش مجاز بودن انتخاب محورهای راستگوش است. (الف)، (ب) و (پ) سیستم‌های مکعبی، (ت) و (ث) سیستم‌های چارگوشی، (ج)، (چ)، (ح) و (خ) سیستم‌های راستگوشه، (د) و (ذ) سیستم‌های لوزی‌رخ، (ر)، (ز) و (ژ) سیستم‌های تک‌میلی و سه‌میلی.

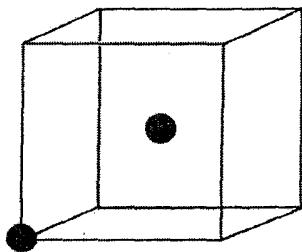
هر گروه از نقاط یا اتم‌های وابسته به هر نقطه از شبکه را پایه می‌خوانند. از این رو، ساختار بلوری جمع دو کمیت است: یکی شبکه‌ای از نقاط و دیگری پایه‌ای که آرایش هندسی اتم‌های وابسته به



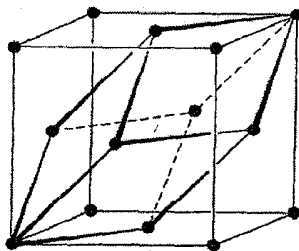
هر نقطه شبکه است. پایه‌های ساختارهای بلورین ساده تنها از چند اتم تشکیل شده‌اند، ولی به ویژه در مواد زیست‌شناختی، این امکان وجود دارد که صدها اتم در پایه دیده شوند. اینک آرایه مکعبی درون‌مرکزدار را به طور ترسیمی بررسی می‌کنیم (شکل ۲-۶). این آرایه یک شبکه براوه واقعی است. در عین حال، یاخته یک آن را می‌توان به صورت یاخته مکعبی ساده بسطی در نظر گرفت که به هر نقطه آن یک پایه دواتمی، یعنی یک اتم در گوشه و یک اتم در مرکز مکعب، اضافه شده باشد. با این که آرایش نقطه‌ها بخشی از یک شبکه واقعی است ولی می‌توان آن را به صورت یک ساختار مشتق از شبکه مکعبی ساده در نظر گرفت. ساختار Mn- $\alpha$  مثالی از یک ساختار پیچیده‌تر ساخته شده پیرامون شبکه مکعبی درون‌مرکزدار است. با این که شبکه آن مکعبی درون‌مرکزدار است ولی یاخته یک‌اش ۵۸ اتم دارد. بنابراین، پایه آن گروهی متشکل از ۲۹ اتم Mn است.

از دید هندسی، تعریف پایه که مجموعه‌ای از نقاط وابسته به هر یک از نقاط شبکه است، ایجاد عناصر تقارنی جدیدی (نظیر دوران پایه حول محورها و یا بازتاب آن از صفحاتی که از نقاط شبکه‌ای وابسته می‌گذرند) را ممکن می‌سازد. یادآور می‌شود که منظور از هر عنصر تقارنی یا ترکیبی از آنها عملی است که انجام آن موجب بازگشت آرایه به حالت اولش خواهد شد.

معلوم شده است که با ترکیب عملیات تقارنی نقطه‌ای و انتقالی، روی هم رفته ۲۳۰ نقش متقارن متفاوت برای ساختارهای سه‌بعدی به وجود می‌آید. جزئیات کامل این ۲۳۰ نقش متقارن متفاوت که گروه‌های فضایی خوانده می‌شوند را می‌توان در کتاب‌های تخصصی پیدا کرد. البته با در نظر گرفتن فاصله اتم‌ها و ترکیب پایه، تعداد ساختارهای بلوری مختلف نامحدود است. با وجود این، هر ساختار با هر پیچیدگی، بر اساس تقارنش به یکی از ۲۳۰ گروه فضایی محدود می‌شود. بحث بیشتر پیرامون این گروه‌های فضایی در این مرحله بهره‌چندانی ندارد. نکته مهم پیچیدگی موضوع نیست، بلکه درک درست آن در آشنایی با جنبه‌های مقدماتی تر است.



شکل ۲-۶ می‌توان تصور کرد که شبکه مدم (bcc) با استفاده از پایه  $(\dots, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ، از شبکه مکعبی ساده مشتق می‌شود. متناظر با هشت جایگاه گوشه‌ای مکعب، هشت پایه هم‌ارز وجود دارد.

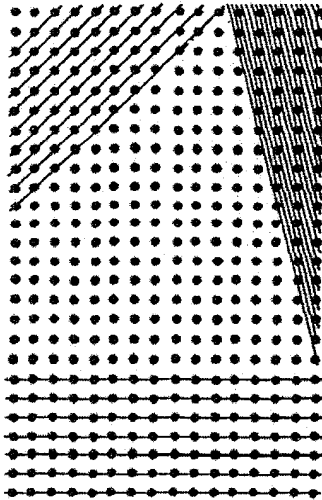


شکل ۲-۵ یاخته بسطی برای شبکه مرم (fcc)، یاخته یک‌ه قراردای نیز این یاخته را در بر گرفته است.

## ۲-۲ صفحات بلور

شبکهٔ براوه یک آرایهٔ مرتب سه‌بعدی از نقاط در فضا است. در عین حال، می‌توان آن را به صورت مجموعه‌ای از آرایه‌های دوبعدی، یعنی صفحات، نیز در نظر گرفت. چنان که شکل ۲-۷ نشان می‌دهد، در هر شبکهٔ براوه تعداد نامتناهی از خانواده‌های مختلف صفحات وجود دارند که هر خانواده از صفحات مشابه، به وسیلهٔ آرایش و چگالی نقاط درون هر صفحه و یک فاصلهٔ بین صفحه‌ای خاص مشخص می‌شود. همچنین از شکل ۲-۷ پیداست که هر چه فاصلهٔ بین صفحه‌ای در هر خانواده از صفحات بیشتر باشد، چگالی نقاط شبکه‌ای درون هر صفحه بیشتر است. این نکته نتیجهٔ مستقیم این واقعیت است که هر خانواده از صفحات، همهٔ نقاط شبکه‌ای را در برمی‌گیرد و هر نقطهٔ شبکه‌ای حجم معینی دارد.

بلورها ناهمسانگردند، یعنی اگر خواص فیزیکی (مثل مقاومت الکتریکی و پذیرفتاری مغناطیسی) در راستاهای مختلف بلورنگاری اندازه‌گیری شوند، متفاوت خواهند بود. هر چه تقارن بلور کمتر باشد ناهمسانگردی آن بیشتر است. از این رو، لازم است صفحات و راستاهای شبکه‌ای مختلف را به روش دقیقی توصیف کنیم. برای این منظور، از شاخص‌های میلر استفاده می‌شود. چون همهٔ نقاط در یک شبکهٔ براوه هم‌ارزند، لذا انتخاب مبدأ و نیز انتخاب محورهای مختصات کاملاً اختیاری است.



شکل ۲-۷ شبکه را می‌توان به صورت مجموعه‌ای از خطوط یکسان در دو بعد و یا صفحات یکسان در سه بعد در نظر گرفت. روش‌های بسیاری برای انتخاب چنین مجموعه‌ای وجود دارد، که تنها سه مورد آن نمایش داده شده است.

نقطه‌ای از شبکه را به عنوان مبدأ در نظر گرفته و در صورت امکان از محورهای راستگوش استفاده می‌شود. البته بحث زیر مستقل از انتخاب محورهاست. وقتی شبکهٔ براوه به عنوان مجموعه‌ای از صفحات همانند توصیف می‌شود، باید به خاطر داشت که همهٔ نقاط شبکه روی مجموعه صفحات انتخابی قرار می‌گیرند. مورد دیگر آن که شکل و ترکیب خانوادهٔ انتخابی هر چه باشد، صفحات معینی از مجموعه (در موارد خیلی ساده، گاهی همه آنها) همواره محورهای مختصات را در محل نقاط شبکه قطع می‌کنند. از آنجا که همهٔ صفحه‌های یک خانوادهٔ معین موازی‌اند، لذا خارج قسمت برخورد گاه‌های صفحات آن خانواده با محورهای مختصات، کسرهای گویای متناهی تشکیل می‌دهند.

این نکته را برای تور دوبعدی به آسانی می‌توان نشان داد و در شبکهٔ سه‌بعدی نیز صدق می‌کند. در روش شاخص‌گذاری میلر از گویا بودن این نسبت‌ها استفاده می‌شود و به یاری آن می‌توان همهٔ صفحات بلورنگاری را درون یاختهٔ یک توصیف کرد. این شاخص‌ها با دستورالعمل زیر به دست می‌آیند:

(الف) برای صفحهٔ مورد نظر خود، برخورد گاه‌های  $x$ ،  $y$  و  $z$  با محورهای مختصات را تعیین کنید.

(ب) برخورد گاه‌ها را بر حسب بردارهای پایهٔ یاختهٔ یک به صورت زیر بنویسید:

$$\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$$

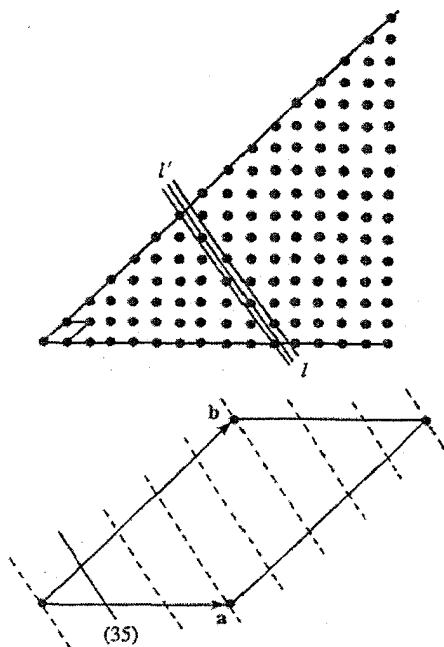
این نسبت‌ها لزوماً اعدادی صحیح نیستند، ولی مسلماً خارج قسمت آنها گویاست.

(پ) وارون نسبت‌ها را محاسبه کنید:

$$\frac{a}{x}, \frac{b}{y}, \frac{c}{z}$$

(ت) آنها را به صورت کوچکترین اعداد درست سه‌تایی  $hkl$  در آورید.

سه‌تایی  $hkl$  که به صورت  $(hkl)$  نوشته می‌شود، صفحه‌ای خاص از یک خانوادهٔ صفحات همانند که درون یاختهٔ یک و در نزدیکترین فاصله از مبدأ قرار دارد را توصیف می‌کند. از آنجا که مبدأ منطبق بر یک نقطهٔ شبکه انتخاب شده است و آن نقطه نیز باید روی یکی از صفحات خانوادهٔ  $(hkl)$  قرار گیرد، لذا فاصلهٔ مبدأ تا صفحهٔ  $(hkl)$  برابر با فاصلهٔ بین صفحه‌ای،  $d_{hkl}$  است. در نتیجه، در هر دسته از صفحات با شاخص‌های میلر  $hkl$ ، صفحهٔ  $(hkl)$  که در نزدیکترین فاصله از مبدأ قرار دارد با محورهای بلور برخورد گاه‌های  $a/h$ ،  $b/k$ ،  $c/l$  می‌سازد. <sup>۱</sup> از این رو همهٔ صفحات، در داخل یاختهٔ یک توصیف پذیرند. صفحاتی که با محورها برخورد گاه‌های منفی می‌سازند نیز به همین روش بررسی می‌شوند و با گذاشتن علامت منفی روی شاخص میلر، مثل  $\bar{h}$  (بخوانید  $h$  بار)، آنها را



شکل ۲-۸ خط اختیاری  $l$  به دسته‌ای از خطوط همانند تعلق دارد که می‌توان به آن شاخص (۳۵) را در یاخته یکه انتخابی (در این مورد یک یاخته بسیط) نسبت داد. بزرگ شده این یاخته نیز در نمودار پایینی رسم شده است. خطوط شکسته، صفحات دیگر خانواده (۳۵) را نشان می‌دهند که از یاخته یکه می‌گذرند.  $a$  و  $b$  که در شکل نشان داده شده‌اند، اضلاع یاخته بسیط هستند.

مشخص می‌کنند. نماد گذاری زیر مرسوم است: نماد  $(hkl)$  برای یک صفحه خاص یا مجموعه‌ای از صفحات موازی و نماد  $\{hkl\}$  (و شاخص‌های منفی) برای مجموعه‌ای از صفحات هم‌ارز تقارنی. استفاده از شاخص‌های میلر به‌خوبی از شکل ۲-۸ پیدا است. نقاط شبکه یا نقاط پایه با مختصاتی که بر حسب بردارهای پایه مشخص شده‌اند، معرفی می‌شوند. مثلاً مرکز یک مکعب به صورت  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  نشان داده می‌شود. راستاها در شبکه با مختصات نزدیکترین نقطه شبکه به مبدأ در آن راستا، مشخص می‌شوند. یک راستا به صورت  $[uvw]$  و مجموعه‌ای از راستاهای هم‌ارز به صورت  $\langle uvz \rangle$  نوشته می‌شوند. در شبکه‌های مکعبی (و تنها در این شبکه‌ها)، راستاها را می‌توان بر حسب خط‌های عمود بر صفحات شبکه‌ای نیز تعریف کرد. بدین ترتیب، امتداد  $[hkl]$  نمایشگر راستای عمود بر صفحه  $(hkl)$  است. در ساختارهایی که مرکز تقارن دارند، صفحات با شاخص‌های میلر یکسان هم‌ارزند. به عنوان مثال در یک سیستم مکعبی، صفحات  $(۱۲۳)$ ،  $(۲۱۳)$ ،  $(۳۲۱)$ ،  $(۱۳۲)$ ،  $(۲۳۱)$  و  $(۳۱۲)$  دارای چگالی یکدگی و فاصله بین‌صفحه‌ای یکسانند. از این رو، با داشتن این

ویژگی‌ها (که از جمله موارد مؤثر در پراش پرتو X به حساب می‌آیند) این صفحات هم‌ارزند. با در نظر گرفتن این که هر شاخص می‌تواند علامت منفی نیز داشته باشد، شاخصهای ۱، ۲ و ۳ را می‌توان به ۴۸ صورت مختلف مرتب کرد. از سوی دیگر، تنها یک ترتیب تمیزپذیر برای سه شاخص همسان صفحه (۱۱۱) وجود دارد. با وجود این، هر شاخص می‌تواند مستقلاً مثبت یا منفی باشد. بنابراین، روی هم‌رفته هشت صفحه (۱۱۱) هم‌ارز در شبکه‌های مکعبی وجود دارند. تعداد کل صفحات هم‌ارز برای مقادیر عددی داده شده شاخص‌ها، چندگانگی (p) خوانده می‌شود.

شبکه‌های براوه استخوان‌بندی‌هایی هستند که ساختارهای بلوری پیرامون آنها شکل می‌گیرند. یک ساختار بلوری می‌تواند ساده یا بسیار پیچیده باشد. خوشبختانه بسیاری از عناصر فلزی، آلیاژها و ترکیب‌های آنها ساختارهای ساده‌ای دارند که مستقیماً با شبکه‌های براوه قابل شناسایی‌اند. مثلاً سدیم ساختاری دارد که با قرار دادن یک اتم سدیم در هر نقطه از شبکه براوه مکعبی درون مرکزدار (م‌م/م) (bcc) شکل می‌گیرد، ولی Cu با آرایش اتم‌های خود به صورت مکعب رخ مرکزدار (م‌م/م) (fcc) بلوری می‌شود. پاره‌ای از فلزاتی که در این دو ساختار بنیادی بلوری می‌شوند، همراه با عدد هم‌ارزی (یعنی تعداد نزدیکترین همسایه‌ها) و کسر پکیدگی آنها (یعنی کسر فضای اشغال شده توسط اتم‌هایی که به صورت گره‌های سخت مماس بر هم دو نظر گرفته می‌شوند) در زیر فهرست شده‌اند:

هم‌ارزی م‌م (bcc) ۱ کسر پکیدگی ۰٫۶۸۰

Cs, Rb, K, Na, Li

Ba

Fe, Cr, V ( $910^{\circ}\text{C} < \text{و} < 1390^{\circ}\text{C}$ )

Mo, Nb

W, Ta

Eu

هم‌ارزی م‌م (fcc) ۱۲، کسر پکیدگی ۰٫۷۴۰

Pb, Al, Sr, Ca

Fe, Cu, Ni, Co ( $910^{\circ}\text{C}$  تا  $1390^{\circ}\text{C}$ )

Ag, Pd, Rh

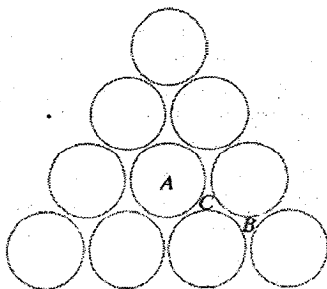
Au, Pt, Ir

Yb, Ce

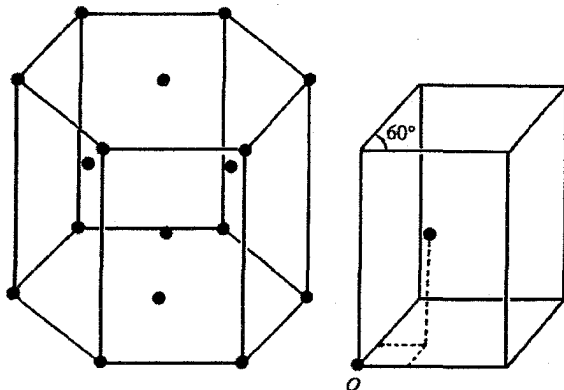
Th

ساختار دیگری که بین فلزات رواج دارد، آرایش ششگوشی تنگ‌پکیده (ش ت پ / hcp) است. اگر اتم‌ها به صورت گره‌های سخت تصور شوند، آنگاه می‌توان صفحاتی تنگ‌پکیده با تقارن ششگوشی را تشکیل داد (شکل ۲-۹). سپس ممکن است آن صفحات به شیوه تنگ‌پکیده طوری روی هم چیده شوند که گره‌ها یا اتم‌های هر صفحه، دقیقاً در گودشدگی‌های بین اتم‌های صفحات همجوار لانه کنند. فرض کنید با اتم‌ها در مکان‌های A در شکل ۲-۹ آغاز کنیم. دیده می‌شود که فضاهای دیگر بین اتم‌ها دو گونه‌اند (B یا C)، و صفحه دوم را می‌توان در یکی از این دو مکان قرار داد. اگر مکان‌های B برای اتم‌های صفحه دوم انتخاب شوند، آنگاه لایه سوم را می‌توان روی مکان‌های اولیه A یا جایگاه‌های C (هر دو در لایه نخست) قرار داد. یعنی روی هم چیدن صفحات به دو صورت امکان‌پذیر است: یا ... ABCABCABC... که ساختار مرم (fcc) را تشکیل می‌دهد و یا ... ABABAB... که ساختار ش ت پ (hcp) است. تشکیل ساختار مرم از آنجا ناشی می‌شود که این آرایش را می‌توان به صورت لانه‌سازی صفحات (۱۱۱)، که هر صفحه یک آرایش ششگوشی تنگ‌پکیده از گره‌هاست، در نظر گرفت. پس واحد ساختاری تکرارپذیر، یک گروه از سه صفحه همسایه در ترتیب ABC است. از سوی دیگر تکرار ترتیب AB، چنان که شکل ۲-۱۰ نشان می‌دهد، به آرایش ششگوشی تنگ‌پکیده منجر می‌شود. برای یک قطر اتمی معلوم، چگالی پکیدگی در هر دو آرایش یکسان و بیشترین مقدار ممکن (یعنی کسر پکیدگی = ۰٫۷۴) است. ساختار مدم (bcc) کسر پکیدگی کمتر و ساختار بازتری دارد. حتی در عناصر نیز، ترتیب‌های دیگری مشاهده شده‌اند. مثلاً Nd ساختار ششگوشی دو گانه ... ABACAB... دارد.

شکل ۲-۱۰ یاخته یک ساختار ش ت پ را نشان می‌دهد ولی، چنان که از شکل پیداست، یکای بنیادی یک یاخته سه‌گوشی متشکل از دو اتم است. بنابراین ساختار ش ت پ با استفاده از پایه  $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$ ، پیرامون این یاخته بسیط ساخته می‌شود. در بلورنگاری استفاده از یاخته ششگوشی کامل



شکل ۲-۹ جایگاه‌های مختلف در صفحه تنگ‌پکیده گره‌ها با A، B و C علامت‌گذاری شده‌اند.



شکل ۲-۱۰ ساختار ششگوشی تنگ‌پیکیده. این آرایش معمول بین فلزات، به وسیلهٔ یاختهٔ بسیط سه‌گوشی و پایهٔ  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$  به صورت شکل سمت راست، مشخص می‌شود.

مناسبت است و گرچه می‌توان از روش میلر برای شاخص گذاری صفحات استفاده کرد ولی کاربرد آن مناسب نیست، زیرا برای صفحات هم‌ارز تقارنی شاخص‌های یکسانی به دست نمی‌آید. برای برطرف کردن این مشکل از سیستم چهار شاخص، موسوم به شاخص‌های میلر-براو، استفاده می‌شود (شکل ۲-۱۱). هندسهٔ شکل به‌خوبی نشان می‌دهد که اگر بردارهای پایهٔ  $a_1, a_2, a_3$  و  $c$  انتخاب شوند، آنگاه  $a_3 = -(a_1 + a_2)$  و به همین ترتیب برای شاخص‌های  $h, k, l$  خواهیم داشت  $i = -(h + k)$  که شاخص سوم معمولاً نوشته نمی‌شود و صفحات غالباً به صورت  $(hk.l)$  برچسب می‌خورند. وقتی در ساختار ششگوشی راستاها شاخص گذاری می‌شوند، باز هم این رابطه صادق است. اگر اتم‌ها کاملاً کروی باشند، آنگاه نسبت محوری ساختار شت پ  $(c/a)$  برابر با  $1.633$  است و پیش از این مشاهده شد که تعداد نزدیکترین همسایه‌های هم‌فاصله با هر اتم  $12$  تاست. ولی در بلورهای واقعی انحراف‌های مثبت یا منفی از این مقدار ایده‌آل ممکن است دیده شوند.

همارایی ایده‌آل شت پ  $(hcp)$   $12$ ، کسر پکیدهگی  $0.74$ .

$(\sqrt{3} K >) Li, Na, K, Rb, Cs$

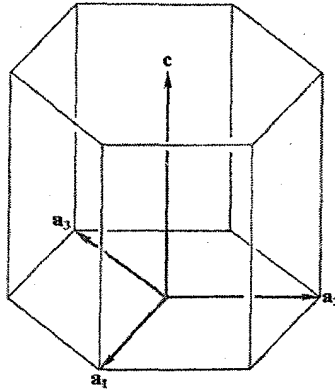
$Mg, Be$

$Zn, Co, Ti, Sc$

$Cd, Ru, Zr, Y$

$Ti, Os, Re, Hf$

$Lu, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd$

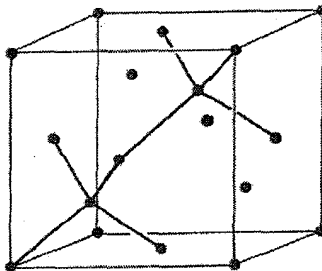


شکل ۲-۱۱ انتخاب محورها در شاخص‌گذاری میلر-براو.

همارایی مکعبی الماسی ۴، کسر پکیدگی  $0.34$ .

ساختار بلوری عناصر نیم‌سانای مهم Si و Ge، شبیه به ساختار بلوری الماس است که از دو شبکه در هم فرورفته مرم (fcc) با پایه  $(0, 0, 0)$  و  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  تشکیل می‌شود. از این رو، باید به هر یک از چهار اتمی که یاخته مرم را می‌سازند، یک اتم دیگر اضافه شود، که در آن صورت هر یاخته مکعبی دارای هشت اتم خواهد بود. چنان که شکل ۲-۱۲ نشان می‌دهد، اتم‌ها دارای همارایی چاروجهی هستند که مشخصه پیوندهای کووالانسی  $sp^3$  است. ساختار مکعبی الماسی با کسر پکیدگی  $0.34$  به مراتب بازتر از ساختار مدم و مرم است.

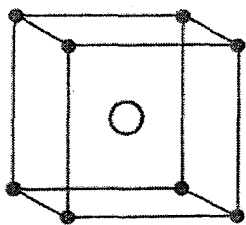
ترکیب‌های شیمیایی و آلیاژها در ساختارهای گوناگون بسیاری بلوری می‌شوند. ترکیب‌های با ساختار یکسان در یک گروه قرار می‌گیرند و نام مهمترین عضو گروه بر ساختار نهاده می‌شود. بدین قرار، مثلاً نمک‌های فلزات قلیایی به استثنای Cs، در ساختاری به نام ساختار NaCl بلوری می‌شوند.



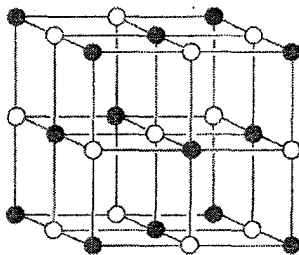
شکل ۲-۱۲ عناصر مهم Si و Ge در ساختاری شبیه به ساختار مکعبی الماس بلوری می‌شوند. شبکه بلوری این عناصر به صورت یاخته مرم با پایه  $(0, 0, 0)$  و  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  آرایش می‌یابد، بنابراین یاخته یک شامل ۸ اتم است.



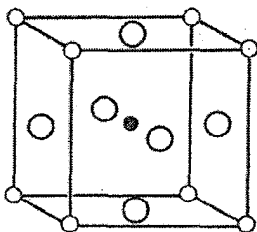
(شکل ۲-۱۳-الف). تعدادی از ترکیب‌های دیگر از جمله اکسیدها، سولفیدها، سلیسیدها و تلوریدهای فلزات خاکی نادر نیز همین ساختار بلوری را دارند. شکل ۲-۱۳-ب ساختاری با نام CsCl را نشان می‌دهد که تعداد دیگری از مواد، مثل نوع خاصی از برنج با ترکیب  $CuZn$ ، را در بر می‌گیرد. شکل‌های ۲-۱۳-پ و ت به ترتیب ساختارهای فلوریت ( $CaF_2$ ) و پرووسکیت ( $BaTiO_3$ ) را نشان می‌دهند. هنگامی که فلزات یک آلیاژ تشکیل می‌دهند، عناصر مختلف معمولاً به شیوه کتره‌ای روی جایگاه‌های بلورنگاری توزیع می‌شوند. اما در ترکیب‌های خاصی به شکل  $AB$ ،  $AB_2$ ،  $AB_3$  و غیره،



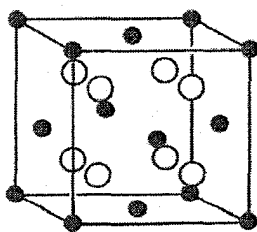
(ب)



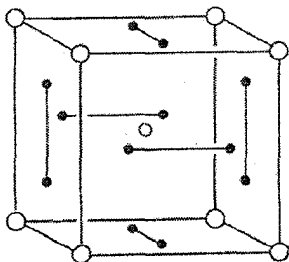
(الف)



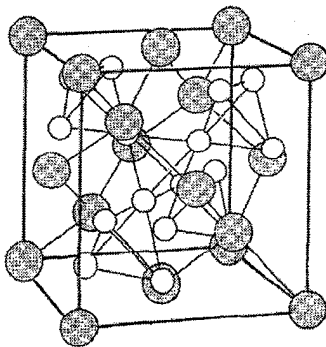
(ت)



(پ)



(ج)



(ث)

شکل ۲-۱۳ ساختارهای بلوری مشترک: (الف) NaCl، (ب) CsCl، (پ) فلوریت ( $CaF_2$ )، (ت) پرووسکیت ( $BaTiO_3$ )، (ث) فاز لیوز (مثلاً  $Cu_2Mg$ ) [۱]، (ج)  $A_{15}$  یا ساختار تنگستن- $\beta$  (مثلاً  $Nb_3Sn$ ).

اتم‌های A و B ممکن است جایگاه‌های ویژه‌ای را ترجیح دهند، که در این حالت گفته می‌شود آلیاژ به ساختار منظمی رسیده است. تمایل به نظم ممکن است ضعیف باشد و در اثر اغتشاش گرمایی، مثلاً با گرماگیری تا  $500^{\circ}\text{C}$ ، نظم از بین برود. در موارد دیگر، آرایش منظم ممکن است بسیار پایدار باشد و آلیاژ شبیه به یک ترکیب شیمیایی در آید، که به این ترکیب‌ها نیز ترکیبات بین‌فلزی گفته می‌شود. یکی از ساختارهای متداول برای چنین ترکیب‌هایی، فاز لیوز<sup>۱</sup> مکعبی است (شکل ۲-۱۳-ث) که با نسبت ۱/۲ به شکل ششگوشی نیز وجود دارد. در این حالت، اندازه هندسی اتم‌های سازای ترکیب برای پایداری آن اهمیت دارد. ساختار مهم دیگر ساختار A1۵ یا تنگستن- $\beta$  است (شکل ۲-۱۳-ج) که برخی از ابررساناها با دماهای گذار حدود  $20\text{ K}$  در این ساختار بلوری می‌شوند.

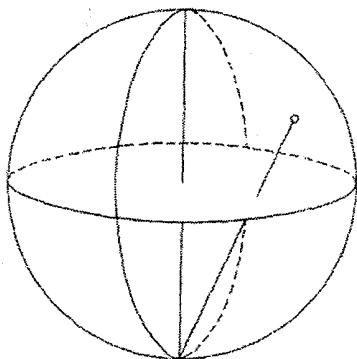
بیش از این به ساختارهای بلوری مختلف بسیاری که ممکن است رخ دهند نمی‌پردازیم. برای آشنایی کامل با ساختارهای بلوری، مطالعه مراجع [۲، ۳ و ۴] توصیه می‌شود.

## ۲-۳ تصویرهای بلور

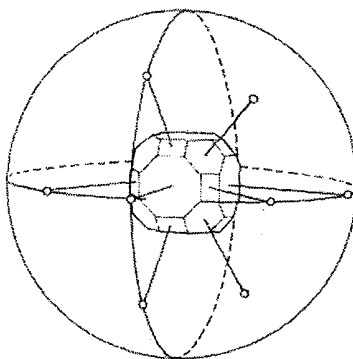
گاهی لازم است که سمتگیری نسبی صفحات بلور یا سمتگیری آنها نسبت به خط اثر یک میدان خارجی بررسی شود. این بررسی را می‌توان با ترسیم ویژگی‌های اصلی ساختار بلور بر یک سطح دوبعدی به‌خوبی انجام داد. اصول ترسیم با آنچه که در نقشه‌کشی به کار می‌رود یکسان است، یعنی بلور بر روی یک سطح تخت تصویر می‌شود. برای این کار، نخست بلور در مرکز یک کُرهِ فرض شده سپس عمودهایی بر صفحات اصلی بلور رسم می‌شود تا سطح کره را که با خطوط طولی و عرضی بر حسب زاویه مدرج شده است، قطع کنند. نقاط برخورد این خطوط با سطح کره، تصویر کروی بلور مورد نظر است. برای تولید یک تصویر تخت، قطب جنوب به همهٔ نقاط برخورد در نیمکرهٔ شمالی وصل می‌شود. از تقاطع این خط‌های اتصال با صفحهٔ استوایی، تصویر برجسته‌نگاری ساخته می‌شود (شکل ۲-۱۴). خط‌های طولی و عرضی روی سطح نیمکرهٔ شمالی را نیز می‌توان به همین روش بر صفحهٔ استوایی تصویر کرد، که به این ترتیب مقیاسی برای اندازه‌گیری‌های زاویه‌ای به وجود می‌آید که آن را تور ولف<sup>۲</sup> می‌نامند. تصویر برجسته‌نگاری صفحات در ساختارهای مکعبی در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است. اگر تصویر کروی از مرکز کره روی صفحهٔ مماس بر قطب شمال تصویرسازی شود، تصویر میل‌نگاری به دست می‌آید.

1- Laves phase

2- Wulff net



P  
(ب)



(الف)

شکل ۲-۱۴ (الف) در تصویر کروی فرض می‌شود که بلور در مرکز کره قرار گرفته است. هر صفحه بلور با خط عمود بر آن به سطح کره وصل می‌شود. نقاط برخورد عمودها با کره، تصویر کروی بلور است. (ب) می‌توان همه نقاط تصویر کروی در نیمکره شمالی را توسط خط‌هایی به قطب جنوب، P، وصل کرد. این خط‌های اتصال، صفحه استوای کره را در نقاطی قطع می‌کنند که تصویر برجسته‌نگاری نیمه بالایی بلور را تشکیل می‌دهند. اگر بلور فاقد مرکز تقارن نباشد، لازم است نیمه‌های بالا و پایین به طور جداگانه تصویر شوند [۵].

## ۲-۲ شبکه وارون

واضح است که هر خانواده از صفحات بلوری (hkl) را می‌توان با (الف) عمود بر صفحات که با بردار یکه  $\mathbf{n}_{hkl}$  نمایش داده می‌شود و (ب) فاصله بین صفحه‌های  $d_{hkl}$  مشخص کرد. لذا جدول‌بندی  $\mathbf{n}_{hkl}$  و  $d_{hkl}$  می‌تواند روش مناسب دیگری برای توصیف ساختار بلور باشد. ولی تجربه نشان داده است که تعریف یک شبکه جدید در فضای وارون که با بردارهای

$$\mathbf{G}_{hkl} = 2\pi \mathbf{n}_{hkl} / d_{hkl} \quad (۳-۲)$$

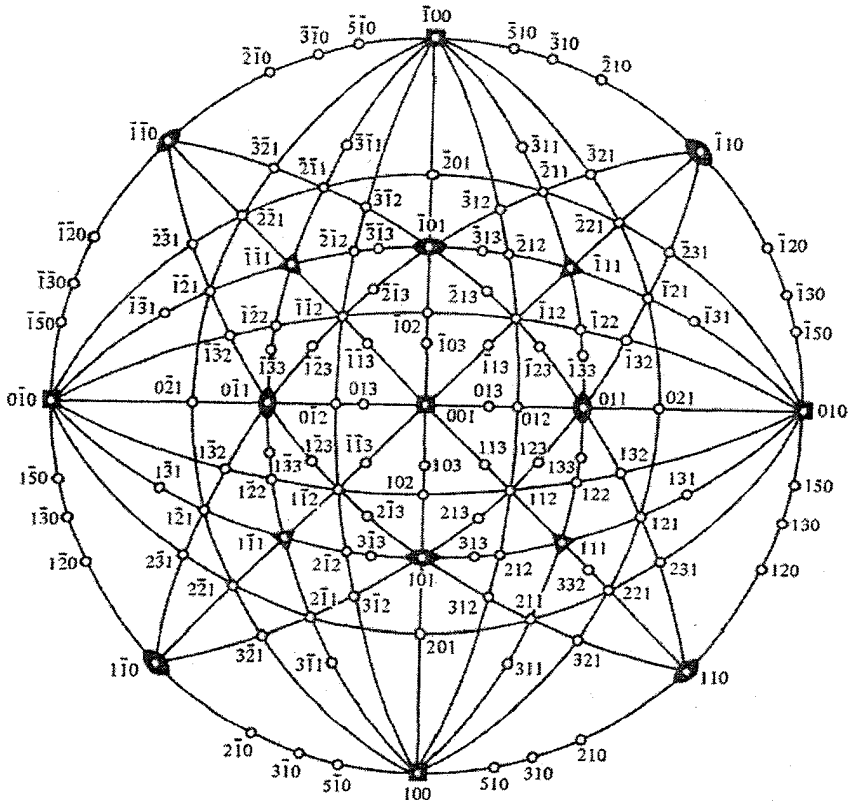
شکل می‌گیرد ارزشمندتر و عملی‌تر است. ضریب  $2\pi$  برای سهولت کار در آینده در نظر گرفته شده است. همه نقطه‌های  $\mathbf{G}_{hkl}$  که نسبت به یک مبدأ اختیاری رسم شده‌اند، شبکه وارون را می‌سازند. به این ترتیب، برای هر دسته صفحه در شبکه مستقیم، یک نقطه در شبکه وارون وجود دارد. اگر بردارهای  $\mathbf{G}_{hkl}$  به صورت زیر نوشته شوند:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (۴-۲)$$

بردارهای پایه  $\mathbf{A}$ ،  $\mathbf{B}$  و  $\mathbf{C}$  به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi \mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (۵-۲)$$

که  $\mathbf{B}$  و  $\mathbf{C}$  نیز با جابه‌جایی چرخشی بردارهای پایه شبکه مستقیم ( $\mathbf{a}$ ،  $\mathbf{b}$  و  $\mathbf{c}$ ) به دست می‌آیند.



شکل ۲-۱۵ بخشی از تصویر برجسته‌نگاری برای یک بلور مکعبی. نقاط گوناگون نشان داده شده با برخوردگاهها با صفحه‌ای استوایی شکل ۲-۱۴ مطابقت دارند. این تصویر پیرامون صفحه (۰۰۱) ساخته شده است، ولی هر صفحه‌ای را می‌توان به کار برد. مشاهده می‌شود که گروه‌های معینی از صفحات بر "دایره‌های عظیمه"، یعنی دایره‌های قطری قرار می‌گیرند، که این امر تجسم روابط زاویه‌ای بین صفحات بلور را آسان می‌سازد [۶].

واضح است که با تعریف **A**، **B** و **C** به صورت فوق، روابط زیر برقرارند:

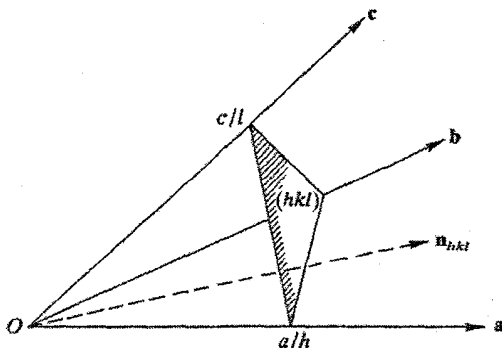
$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi \qquad \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0$$

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = 2\pi \qquad \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = 0$$

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi \qquad \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} = 0$$

می‌توان نشان داد که معادله‌های (۲-۴) و (۲-۵) با تعریف (۲-۳) سازگارند.

فرض شود نقطه **O** در شکل ۲-۱۶، مبدأ شبکه‌های مستقیم و وارون باشد. با توجه به بحث ارائه شده پیرامون شاخص‌های میلر، هر صفحه (hkl) برخوردگاه‌های **a/h**، **b/k** و **c/l** را با بردارهای پایه می‌سازد که اضلاع بخش مثلثی آن صفحه به قرار زیرند:



شکل ۲-۱۶ عنصری از شبکه سه بعدی که صفحه اختیاری (hkl) را نسبت به محورهای برگزیده و بردارهای پایه a، b و c نشان می دهد.

$$\left(\frac{a}{h} - \frac{b}{k}\right), \left(\frac{b}{k} - \frac{c}{l}\right), \left(\frac{c}{l} - \frac{a}{h}\right)$$

بردار وارون  $G_{hkl}$  بر صفحه (hkl) وارد می شود. با توجه به روابط (۲-۴) و (۲-۵)، دیده می شود که

$$\left(\frac{a}{h} - \frac{b}{k}\right) \cdot G_{hkl} = \left(\frac{b}{k} - \frac{c}{l}\right) \cdot G_{hkl} = \left(\frac{c}{l} - \frac{a}{h}\right) \cdot G_{hkl} = 0$$

از این رو،  $G_{hkl}$  بر دو بردار در صفحه (hkl) و بنابراین بر آن صفحه عمود است.

اما اندازه  $G_{hkl}$  نشان دهنده چیست؟ برای پاسخ، بردار زیر را در نظر می گیریم:

$$n_{hkl} = \frac{G_{hkl}}{|G_{hkl}|}$$

از طرفی با توجه به شکل ۲-۱۶، می توان نوشت:

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cdot n_{hkl} = \frac{a}{h} \cdot \frac{G_{hkl}}{|G_{hkl}|} = \frac{\gamma\pi}{|G_{hkl}|}$$

بنابراین

$$|G_{hkl}| = \frac{\gamma\pi}{d_{hkl}}$$

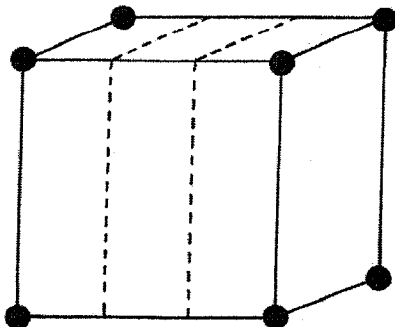
معادلات (۲-۳)، (۲-۴) و (۲-۵) دوبه دو سازگارند.

برای ساختن شبکه وارون، همه نقاط را با بردارهای مکان  $G_{hkl}$  که با رابطه (۲-۴) داده می شوند، و به ازای همه مقادیر ممکن  $h$ ،  $k$  و  $l$  پیدا می کنیم. شبکه وارون شبکه ای واقعی با ابعاد نامتناهی است. بنابراین ردیفی از نقاط، مثل

$$\infty \dots 3 \dots 2 \dots 1 \dots 0 \dots 1 \dots 2 \dots 3 \dots \infty$$

در آن یافت می‌شوند که وقتی  $h, k$  و  $l$  همه مقادیر ممکن را بگیرند، تمام فضای وارون با چنین ردیف‌هایی پر می‌شود. همچنین چنان که دیده شد، هر نقطه در فضای وارون نمایشگر دسته‌ای از صفحات همسان در شبکه مستقیم است. اما اگر مثلاً یک شبکه مستقیم مکعبی ساده در نظر گرفته شود، مشاهده می‌شود که تعریف داده شده برای شبکه وارون با مفاهیم شاخص‌های میلر و صفحات بلور به طور کامل هماهنگ نیست.

در دستورالعمل استخراج شاخص‌های میلر، گفته شد که باید پایتترین شاخص‌های سه تایی را تشکیل داد. مثلاً همه صفحات (۲۰۰)، (۳۰۰)، (۴۰۰)، ...، (۱۰۰) باید به (۱۰۰) تبدیل شوند. اما اگر قرار باشد مثلاً صفحات (۳۰۰) نمایش داده شوند، چه نتیجه‌ای به دست می‌آید؟ چنان که شکل ۱۷-۲ نشان می‌دهد، آنها صفحاتی موازی با (۱۰۰) هستند، ولی فاصله بین صفحه‌های آنها یک سوم فاصله بین صفحه‌های (۱۰۰) است. اغلب صفحات (۳۰۰) از نقاط شبکه نمی‌گذرند و چنین صفحاتی به ندرت اهمیت فیزیکی دارند. آنچه با اطمینان می‌شود گفت این است که (۱۰۰) صفحاتی "حقیقی" هستند و صفحات (۱۰۰)، (۲۰۰) و (۳۰۰) با  $n > 1$  زائدند. بنابراین به نظر می‌رسد که تعریف (۲-۴) موجب می‌شود تا شبکه وارون تعداد صفحات با اهمیت فیزیکی در شبکه مستقیم را بیش از اندازه برآورد کند. در فصل بعد خواهیم دید که این مسأله به راحتی حل می‌شود. در حال حاضر می‌توان گفت که صفحه‌هایی به شکل  $(nh nk nl)$  برای همه مقادیر  $n$  از لحاظ فیزیکی قابل قبولند، گرچه بیشتر این صفحات از نقاط شبکه گذر نکنند. بنابراین بار دیگر اعلام می‌شود که همه نقاط یک شبکه وارون نامتناهی، اهمیت فیزیکی دارند.



شکل ۱۷-۲ در یک شبکه مکعبی ساده، تنها یک سوم صفحات (۳۰۰) از نقاط شبکه گذر می‌کنند.

به نظر می‌رسد که شبکه وارون یک مفهوم بسیار ساختگی است. ولی اهمیت تعریف آن در قالب کارایی‌اش قابل توجیه است، که برجسته‌ترین مورد آن در توصیف پراش پرتو X از بلورهاست. شبکه وارون نخستین بار توسط اولد در سال ۱۹۱۳، کمی پس از کشف پراش پرتو X از بلورها، مطرح شد. او سپس در سال ۱۹۲۱، از مفهوم شبکه وارون استفاده کرد تا قانون براگ، که در فصل بعد توصیف خواهد شد، را به دست آورد. شبکه وارون در بلورشناسی با الکترون و یا پرتو X مفهوم گسترده‌تری دارد. شبکه وارون فضای لازم برای توصیف پراکندگی امواج از یک آرایه تناوبی از مراکز پراکندگی است. شبکه وارون به ویژه برای فهم خواص الکترون‌های ظرفیت در جامدات بلوری مورد نیاز است. اغلب برای توصیف تابع موج الکترون‌های ظرفیت در یک موج از یک موج رونده، یعنی  $\psi(r) = A \exp i(k \cdot r - \omega t)$ ، استفاده می‌شود. معلوم شده است که توصیف چنین حالت‌هایی توسط بردار موج  $k$  ( $|k| = 2\pi/\lambda$ ) بهتر از طول موج  $\lambda$  است. بُعد  $k$  وارون طول است. در ادامه مشاهده خواهد شد که فضای وارون تعریف شده در بالا، همان فضای اشغال‌شده توسط مقادیر مجاز  $k$  برای الکترون‌های ظرفیت در جامدات است، درست همان طور که شبکه فضایی معمولی، فضای نمایش جایگاه‌های اتمی است. حاصلضرب نرده‌ای یک بردار شبکه مستقیم،  $r$ ، با برداری از شبکه وارونش،  $G$ ، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، یعنی:

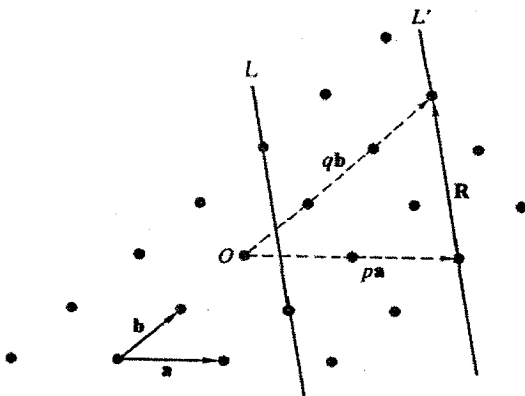
$$G_{hkl} \cdot r_{123} = 2\pi(n_1 h + n_2 k + n_3 l) = \text{عدد صحیح} \times 2\pi \quad (6-2)$$

بنابراین داریم:

$$\exp i(G_{hkl} \cdot r_{123}) = 1 \quad (7-2)$$

## پیوست ۲-۱ مقدمه‌ای بر شاخص‌های میلر

شبکه‌ای دوبعدی با بردارهای پایه  $a$  و  $b$  و مبدأ  $O$ ، مانند شکل ۲-۱۸، را در نظر بگیرید. این شبکه را می‌توان به صورت آرایش نامتناهی از خط‌های همانندی که از همه نقاط شبکه می‌گذرند تصور کرد. در واقع، تعدادی نامتناهی از دسته‌خط‌های همانند متفاوت وجود دارند که می‌توان آنها را به صورتی که در متن توصیف شد، شاخص‌گذاری کرد. دسته ویژه‌ای از خط‌ها که با بردار  $R$  که نقاط شبکه‌ای متوالی را به هم وصل می‌کند مشخص شده است، انتخاب می‌شود. بدیهی است که  $R = qb - pa$  و  $q$  و  $p$  اعداد صحیح هستند که هیچ مضرب مشترکی جز یک ندارند. در غیر این صورت، برداری مثل  $R'$  به موازات  $R$  ولی کوچکتر از آن می‌توانست وجود داشته باشد که به این ترتیب، این فرض که  $R$  نقاط شبکه‌ای متوالی را به هم وصل می‌کند نقض می‌شد.



شکل ۱۸-۲

با در نظر گرفتن یک خط  $L$  موازی با  $L'$  با برخوردگاه‌های  $ra$  و  $sb$  روی محورهای انتخاب شده، مثلث‌های متشابهی به وجود می‌آیند، که با توجه به شکل ۱۸-۲ می‌توان نوشت:

$$s = nq \text{ و } r = np \text{ ، یعنی } \frac{r}{s} = \frac{p}{q}$$

$r$  و  $s$  لزوماً اعداد صحیحی نیستند، ولی خارج‌قسمت آنها عددی گویاست.  $n$  نیز عددی گویاست. از آنجا که  $p$  و  $q$  هیچ مضرب مشترکی ندارند، کوچکترین عددی که بر هر  $r$  و  $s$  بخش پذیر باشد عبارت است از  $npq$ . بنابر دستورالعمل داده شده، شاخص‌های میلر خط  $L$  عبارتند از:

$$(hk) = (s \text{ و } r \text{ بر } s \text{ و } r \text{ کوچکترین عدد بخش پذیر بر } r \text{ و } s) \times \left( \frac{1}{r}, \frac{1}{s} \right) = (npq) \left( \frac{1}{np}, \frac{1}{nq} \right)$$

بنابراین:

$$(nk) = (qp) \tag{۸-۲}$$

اکنون خط موازی با  $L$  و در نزدیکترین فاصله از مبدأ را در نظر می‌گیریم. فرض کنیم برخوردگاه‌های این خط روی محورهای انتخابی برابر باشند با  $aa$  و  $\beta b$  (شکل ۱۹-۲). بنابراین:

$$\frac{1}{3}(\alpha a + \beta b) = d + cR$$

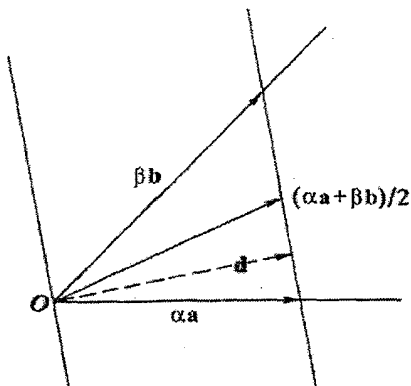
که  $c$  یک عدد کسری است. اگر سطح یاخته بسیط  $A$  باشد، پس:

$$A = |\mathbf{a} \times \mathbf{b}| = |\mathbf{d} \times \mathbf{R}|$$

ولی:

$$\frac{1}{3}(\alpha a + \beta b) \times \mathbf{R} = \mathbf{d} \times \mathbf{R} + c\mathbf{R} \times \mathbf{R} = \mathbf{d} \times \mathbf{R}$$





شکل ۲-۱۹

با توجه به  $R = qb - pa$ ، داریم:

$$\frac{1}{2}(\alpha a + \beta b) \times (qb - pa) = d \times R = a \times b$$

که نتیجه می‌دهد:

$$\alpha q + \beta p = 2$$

با استفاده از تشابه مثلث‌ها داریم:

$$\alpha = \frac{p}{q} \beta \quad \text{و یا} \quad \frac{\alpha}{\beta} = \frac{p}{q}$$

در نتیجه،

$$\beta = \frac{1}{p} \quad \text{و} \quad \alpha = \frac{1}{q}$$

از رابطه (۲-۸) اکنون می‌توان نوشت:

$$(h, k) = (q, p) = \left( \frac{1}{\alpha}, \frac{1}{\beta} \right)$$

به عبارت دیگر، خطی از دسته  $L(R)$  که در نزدیکترین فاصله از مبدأ قرار دارد، برخوردگاه‌های

زیر را روی محورهای می‌سازد:

$$\beta b = \frac{b}{k} \quad \text{و} \quad \alpha a = \frac{a}{h}$$

این بحث را می‌توان به راحتی به سه بعد تعمیم داد.

## مراجع

- [1] J. H. Wernick, *Physical Metallurgy* (ed. R. W. Cahn), p. 213. North-Holland, Amsterdam (1965).
- [2] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience, New York (1963).
- [3] W. B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals*, Pergamon, Oxford (1964).
- [4] J. Westbrook *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York (1967).
- [5] F. C. Phillips, *An Introduction to Crystallography*, Longman, London (1946).
- [6] C. S. Barrett, T. B. Massalski, *Structure of Metals*, 3rd edn. Pergamon, Oxford (1980).

## مطالعه بیشتر

J. Lima-de-Faria (Editor), *Historical Atlas of Crystallography*, Kluwer Academic Publishers (1990).

## مسائل

- ۱-۲ اگر اتم‌ها را به صورت گره‌های سخت مماس بر هم در نظر بگیریم، نشان دهید که:
- (الف) شبکه مدم (bcc) دارای کسر پکیدگی  $0,68$  است؛
- (ب) شبکه مرم (fcc) دارای کسر پکیدگی  $0,74$  است؛
- (پ) ساختار شرت پ (hcp) دارای  $c/a = 1,633$  است.
- (ت) اگر ضلع مکعب برابر با  $a$  باشد، قطر اتمی در موارد (مدم) و (مرم) چقدر است؟

۲-۲ با فرض این که ساختار مدم از پکیدگی گره‌های سخت شکل گرفته است، بزرگترین گره‌ای که بتواند بدون بر هم زدن ترتیب مدم اولیه به شبکه وارد شود (نه در جایگاه شبکه‌ای) چه اندازه است؟ این گره‌های اضافی در کجا قرار خواهند گرفت؟ اتم‌های جای گرفته در مکان‌هایی غیر از جایگاه‌های مناسب شبکه یا ساختار را "اتم‌های میانین" می‌خوانند.

۳-۲ در شبکه مدم، می‌توان اتم‌های اضافی را به مکان‌هایی که جایگاه‌های "چاروجهی" یا "هشت‌وجهی" خوانده می‌شوند وارد کرد، یعنی اتم‌های شبکه نسبت به اتم‌های اضافی در رأس‌های چاروجهی یا هشت‌وجهی منظم قرار می‌گیرند. آیا می‌توانید تعیین کنید که این جایگاه‌های میانین در چه نقاطی قرار دارند؟

۴-۲ شبکه مدم را می‌توان به سادگی به شبکه مرم تغییر شکل داد. تغییر شکل لازم را تعیین کنید. با نسبت دادن این دو شبکه به محورهای مکعبی مناسب، صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۱) شبکه مدم اولیه را چگونه می‌توان در شبکه نتیجه شده مرم توصیف کرد؟

۵-۲ در شبکه‌های چارگوشی به شکل‌های پهلومرکزدار یا رخ‌مرکزدار بر نمی‌خوریم. با استفاده از نمودارهای مناسب، نشان دهید که اگر بخواهیم این شبکه‌ها را بسازیم ممکن است آنها را به ترتیب به صورت چارگوشی ساده و چارگوشی درون‌مرکزدار توصیف کرد.

۶-۲ شبکه و پایه مناسب برای ساختارهای رسم شده در شکل‌های ۲-۱۳-الف، ب، ت و ج را تعیین کنید.

۷-۲ برای سیستم‌های مکعبی نشان دهید که

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

کمیت " $d_{hkl}$ "، در شبکه‌های راستگوش چگونه است؟

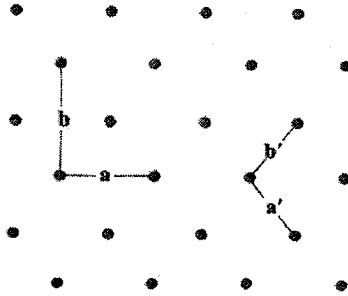
۸-۲ با استفاده از سیستم شاخص‌های میلر-براو، نشان دهید که شش صفحه منشوری ساختار شت‌پ، شاخص‌های مشابه دارند، یعنی ترکیب شاخص‌ها متفاوت ولی رقم‌ها یکسانند. در سیستم قراردادی میلر این شاخص‌ها چگونه‌اند؟

۹-۲ یاخته‌های بسیط و یکه شبکه مرم در شکل ۲-۵ نشان داده شده‌اند. معمولاً از یاخته یکه استفاده می‌شود و صفحات مهم را با شاخص‌های میلر توصیف می‌کنند، مثلاً (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۱۱۱). اگر به جای آن می‌خواستیم برای محورهای مختصات از یاخته بسیط استفاده کنیم، شاخص‌های میلر برای صفحات بالا چگونه بودند؟

۱۰-۲ تنها پنج شبکه براوه دویعدی وجود دارند. یکی از آنها تور مربعی است، چهار تور براوه دیگر کدامند؟

۱۱-۲ یاخته یکه قراردادی مدم را در نظر بگیرید و با انتخاب مبدأ در (۰،۰،۰)، کوتاهترین بردارهای انتقالی لازم برای تعریف شبکه را تشکیل دهید. سپس با استفاده از تعریف بردارهای شبکه وارون، نشان دهید که شبکه وارون وابسته به آن، به شکل مرم است.

۱۲-۲ تور دوبعدی زیر را در نظر بگیرید:



می‌توان آن را بر حسب یاخته یک‌ه راستگوش مرکزدار با بردارهای پایه  $a$  و  $b$  یا بر حسب یاخته بسیط اختیاری با بردارهای پایه  $a'$  و  $b'$  توصیف کرد. می‌توان بر مبنای یاخته یک‌ه راستگوش به خط‌های شبکه شاخص‌های میلر  $(h, k)$ ، یا اگر به یاخته بسیط برگزیده رجوع شود شاخص‌های  $(H, K)$  را نسبت داد. رابطه بین  $(h, k)$  و  $(H, K)$  را پیدا کنید.

۱۳-۲ تقریباً زیر  $400^\circ\text{C}$ ، کبالت به شکل شت‌پ با ترتیب برهم‌چینی  $\dots ABABABAB \dots$  پایدار است. Sm نیز با روی هم‌چینی صفحات تنگ‌پکیده شکل می‌گیرد ولی ترتیب آن چنین است:  $\dots ABABCBCACABABCBCACABABCBCAC \dots$ ، گروه تکراری در Sm چیست؟ (این ساختار در فلز Li زیر حدود  $40\text{ K}$  و در برخی آلیاژهای Au-Zn که از دماهای بالا ناگهانی سرد شوند شکل می‌گیرد.)

## ۱-۳ مبانی نظری

ساختارهای بلوری به وسیله پراش پرتو  $X$  و یا باریکه‌های نوترون یا الکترون تعیین می‌شوند. برای آشنایی بیشتر، آگاهی از نکات زیر ضروری است:

(الف) مبانی فیزیکی پراش در بلور؛

(ب) توان پراکندگی هر اتم؛

(پ) اثر شکل هندسی شبکه.

بحث را به پرتوهای  $X$  با طول موج‌هایی حدود  $1 \text{ \AA}$  که نزدیک به فاصله جدایی اتم‌ها در یک بلور است، محدود می‌کنیم. مبانی فیزیکی پراش به آثار تداخلی ربط پیدا می‌کند که در اثر اختلاف فاز پرتوهای پراکنده شده به طور کشسان از اتم‌های مختلف بلور ایجاد می‌شوند. پراکندگی پرتو  $X$  از اتم‌ها به محتوای الکترونی آنها برمی‌گردد. اما چرا پراکندگی از هسته‌های باردار در نظر گرفته نمی‌شود؟ در حقیقت، الکترون‌ها به واسطه بردار میدان الکتریکی فوتون پرتو  $X$  شتاب می‌گیرند و پرتوهای  $X$  ثانویه‌ای با همان طول موج و فاز تابش فرودی را گسیل می‌کنند. فرآیندهای پراکندگی دیگری که ماهیتشان ناکشسان است نیز روی می‌دهند که موجب تغییرات طول موج در تابش پراکنده می‌شوند، اما این پراکندگی‌ها در پراش شرکت نمی‌کنند. بنابراین بر اساس اصل هویگنس<sup>۱</sup>، هر اتم در نمونه را می‌توان به صورت چشمه امواج کروی ثانویه‌ای در نظر گرفت که شدت آنها به توان پراکندگی اتم، که با کمیتی به نام «عامل شکل اتمی» نمایش داده می‌شود، وابسته است. این کمیت متناسب با عدد اتمی است. در اینجا پراکندگی کشسان، همسانگرد فرض می‌شود.

در عمل برای تعیین ساختار با پرتوهای  $X$ ، از بلورهای کوچکی استفاده می‌شود که به ندرت ابعاد خطی آنها از  $1 \text{ mm}$  تجاوز می‌کند و فاصله نمونه تا آشکارساز چند سانتی متر است. آشکارساز

ممکن است فیلم عکاسی یا یک شمارشگر گایگر باشد. نمونه زیر تابش باریکه موازی شده پرتوهای تکفام با بردار موج  $\mathbf{k}$  قرار می‌گیرد. پرتوهای پراکنده در راستاهای تداخل سازنده را می‌توان به صورت باریکه‌های موازی، با بردار موج نوعی  $\mathbf{k}'$  (که  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$  است) در نظر گرفت. نخست دو اتم از نمونه را در نظر گرفته و آنها را با  $A$  و  $B$  مشخص می‌کنیم. فرض می‌شود که اتم  $A$  مبدأ مختصات برای پرتوهای پراکنده و اتم  $B$  دارای بردار مکان  $\rho$  نسبت به  $A$  است (شکل ۳-۱-الف). موج کروی پراکنده‌ای که اتم  $A$  را در راستای  $\mathbf{k}'$  ترک می‌کند، می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$\frac{\Phi f}{r'} e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r}' - \omega t)} \quad (۱-۳)$$

که در آن  $\Phi$  دامنه باریکه فرودی،  $f$  عامل شکل اتمی و  $r'$  فاصله  $A$  تا آشکارساز است. موج پراکنده از اتم  $B$  را نیز می‌توان چنین نوشت:

$$\frac{\Phi f}{r_B} e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r}' - \omega t + \Delta)}$$

که در آن،  $r_B$  فاصله  $B$  تا آشکارساز است و

$$\Delta = \rho \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \rho \cdot \Delta \mathbf{k} \quad (۲-۳)$$

عبارت است از اختلاف فاز ایجاد شده در اثر فاصله  $B$  نسبت به  $A$  (شکل ۳-۱-الف). اکنون اگر هر اتم  $j$  نمونه در مکان  $\rho_j$  نسبت به اتم  $A$  و به فاصله  $r_j$  از آشکارساز در نظر گرفته شود، می‌توان گفت که این اتم در آشکارساز و در راستای  $\mathbf{k}'$  سیگنالی با دامنه زیر تولید می‌کند:

$$\frac{\Phi f}{r_j} e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r}' - \omega t + \rho_j \cdot \Delta \mathbf{k})} \quad (۳-۳)$$

بنابراین، دامنه سیگنال در راستای  $\mathbf{k}'$  در آشکارساز که از کل نمونه به وجود می‌آید، عبارت است از:

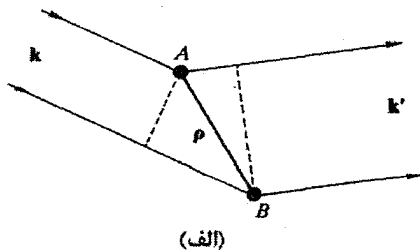
$$\sum_{\text{همه اتمها}} \frac{\Phi f}{r_j} e^{i(\mathbf{k}'\mathbf{r}' - \omega t)} e^{i\rho_j \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad (۴-۳)$$

این واقعیت که  $r_j$ ها در مخرج کسر متفاوتند، اهمیت چندانی ندارد. این تفاوت‌ها نشان می‌دهند که سهم هر اتم در شدت کل سیگنال دریافت‌شده، با سهم اتم‌های دیگر کمی متفاوت است. اما این تفاوت‌ها قابل ملاحظه نیستند، زیرا انحراف نسبی بیشینه در  $r_j$  فقط حدود ۱٪ است. تنها جمله رابطه (۴-۳) که می‌تواند آثار پراشی تولید کند، عبارت است از:

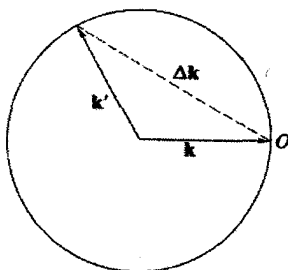
$$\sum_{\text{همه اتمها}} e^{i\rho_j \cdot \Delta \mathbf{k}} \quad (۵-۳)$$

زیرا اتم‌های واقع در مکان‌های مختلف، موج‌های پراکنده‌ای با فازهای متفاوت تولید می‌کنند.

۱- چنان که از شکل ۳-۱-الف پیداست، فاز پرتوهای  $B$  را ترک می‌کنند نسبت به پرتوهای  $A$  را ترک می‌کنند به تأخیر افزوده است، یعنی  $\Delta < 0$  است.



(الف)



(ب)

شکل ۱-۳ (الف) پراکندگی موج تخت فرودی  $k$  از دو مرکز  $A$  و  $B$ . موج پراکنده مؤلفه‌ای با بردار موج  $k'$  دارد. پراکندگی پرتوهای  $X$  از آنها ممکن است کشسان ( $|k| = |k'|$ ) یا ناکشسان ( $|k| \neq |k'|$ ) باشد. فرآیند پراش به وسیله پراکندگی کشسان و  $\Delta k = G$  مشخص می‌شود، شرطی که به راحتی بر حسب کُرّه اولد در (ب) توصیف می‌شود. نخست کره‌ای به شعاع  $2\pi/\lambda$  در فضای وارون رسم می‌شود، به نحوی که بردار موج پرتو فرودی  $k$ ، سمتگیری مناسبی نسبت به مبدأ داشته باشد. سپس پرتوهای پراشیده مجاز، توسط نقاطی از شبکه وارون که روی این کره قرار دارند، مشخص می‌شوند. علاوه بر این، هندسه شکل نشان می‌دهد که شرط بازتاب براگ عبارت است از  $\Delta k = G$ . شکل ۲-۳ را نیز ببینید.

نمونه‌ای به شکل یک راستگوشه متوازی‌السطوح با ابعاد  $Ma$ ،  $Nb$  و  $Pc$  که حاوی  $MNP$  اتم است را در نظر بگیرید. با نوشتن  $\rho$  بر حسب بردارهای پایه شبکه، رابطه (۳-۵) به صورت زیر در می‌آید:

$$\sum_{m,n,p=0}^{(M-1)(N-1)(P-1)} e^{i(ma+nb+pc) \cdot \Delta k} \quad (۳-۶)$$

اگر یکی از سه جمله مستقل و مشابه در این رابطه در نظر گرفته شود، مثلاً

$$\sum_{m=0}^{M-1} e^{i ma \cdot \Delta k}$$

ملاحظه می‌شود که یک تصاعد هندسی متناهی با نسبت  $e^{ia \cdot \Delta k}$  است که حاصل آن عبارت است از:

$$\sum_{m=0}^{M-1} e^{i ma \cdot \Delta k} = \frac{1 - e^{i Ma \cdot \Delta k}}{1 - e^{i a \cdot \Delta k}}$$

این نتیجه را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{e^{iMa \cdot \Delta k / \tau} (e^{-iMa \cdot \Delta k / \tau} - e^{iMa \cdot \Delta k / \tau})}{e^{ia \cdot \Delta k / \tau} (e^{-ia \cdot \Delta k / \tau} - e^{ia \cdot \Delta k / \tau})} \quad (۷-۳)$$

این عبارت یکی از ضرایب دامنه موج پراکنده است، که چون فقط شدت باریکه  $X$  را می‌توان اندازه‌گیری کرد، لذا اندازه این جمله مورد نیاز است. با توجه به این که قدرمطلق پیش ضرایب در صورت و مخرج عبارت بالا برابر با واحد است، در نتیجه اندازه آن عبارت است از:

$$\frac{\sin \frac{1}{2} Ma \cdot \Delta k}{\sin \frac{1}{2} a \cdot \Delta k}$$

این دقیقاً عبارت مربوط به دامنه نور بازتابیده از یک زنجیره خطی از اتمهاست. ملاحظه می‌شود که بیشینه‌های اصلی، که هر زوج از آنها با  $M-2$  بیشینه فرعی از هم جدا شده‌اند،<sup>۱</sup> با شرط زیر مشخص می‌شوند:

$$\sin \frac{1}{2} a \cdot \Delta k = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta k = n_1 A$$

در حالی که،  $n_1$  عددی صحیح است و  $A = 2\pi \frac{b \times c}{a \cdot b \times c}$

بیشینه‌های اصلی به اندازه‌ای بزرگند که در حضور آنها بیشینه‌های فرعی قابل ملاحظه نیستند. وقتی هر سه جمله در (۳-۶) در نظر گرفته شوند، شرط پراش تبدیل می‌شود به

$$\Delta k = n_1 A + n_2 B + n_3 C$$

که  $n_i$  ها اعداد صحیحی هستند. اما این همان بردار شبکه وارون است که معرف دسته صفحات  $(hkl)$  در شبکه مستقیم بوده و به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$$

بنابراین، شرط تداخل سازنده در پراش از بلور عبارت است از:

$$\Delta k = \mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (۸-۳)$$

مشاهده می‌شود که هر باریکه پراشیده به دسته صفحات خاصی از بلور مربوط است. این امر ارائه یک توصیف ساده را بر حسب *گره اولد*<sup>۲</sup> ممکن می‌سازد (شکل ۳-۱-ب). چون تابش فرودی دارای بردار موج  $\mathbf{k}$  است، این بردار در شبکه وارون چنان رسم می‌شود که به مبدأ شبکه وارون ختم شود و سمتگیری آن به درستی با هندسه موج فرودی سازگار باشد. سپس، با استفاده از ابتدای بردار  $\mathbf{k}$  به عنوان مرکز، گره‌ای به شعاع  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  رسم می‌شود. در این حالت، هر جا که سطح کره از یک نقطه شبکه وارون بگذرد شرط  $\Delta k = \mathbf{G}_{hkl}$  برآورده می‌شود و نقش پراش در امتداد بردار موج  $\mathbf{k}'$  که از مرکز کره به نقطه مذکور می‌رسد، دیده خواهد شد.

۱- زیرا این دو بیشینه اصلی متوالی،  $M-1$  کمینه به وجود می‌آید که با صفراهای صورت تعیین می‌شوند، بنابراین پهنای بیشینه‌های اصلی به صورت  $M^{-1}$  (یعنی متناسب با وارون تعداد اتم‌ها در امتداد بردار پایه  $\mathbf{a}$ ) تغییر می‌کند.



واضح است که اگر  $2\theta$  زاویه بین باریکه‌های فرودی و پراشیده باشد، آنگاه

$$|\Delta \mathbf{k}| = 2|\mathbf{k}| \sin \theta = |\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{\gamma \pi}{d_{hkl}}$$

یعنی:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (9-3)$$

که به قانون براگ<sup>۱</sup> معروف است. قانون براگ معمولاً بر حسب بازتاب براگ که حاصل از تداخل سازنده پرتوهای پراشیده از دسته‌ای از صفحات متوالی و مشخص (hkl) است، مورد بحث قرار می‌گیرد. شکل ۲-۳ نشان می‌دهد که شرط بازتاب براگ عبارت است از:

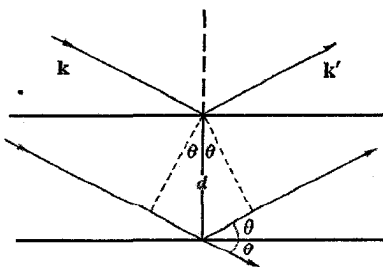
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (10-3)$$

که n مرتبه پراش است.

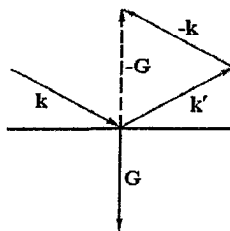
چگونه می‌توان مرتبه‌های مختلف پراش را به حساب آورد؟ برای این منظور، قانون براگ را به شکل زیر بازنویسی می‌کنیم:

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta$$

اکنون، با توجه به این که فاصله بین صفحه‌های صفحات (nh, nk, nl) برابر با  $d_{hkl}/n$  است، لذا پراش مرتبه n از صفحات (hkl) با پراش مرتبه اول از صفحات (nh, nk, nl) هم‌ارز است. اگر قرار باشد که پراش به وسیله بلورها چنان توصیف شود که همواره در مرتبه اول پیدا شود، در آن صورت باید صفحات به شکل (nh, nk, nl) معرفی شوند. صفحاتی که در پایان فصل دوم به عنوان صفحات اضافی معرفی شدند دقیقاً از این نوع بودند. بنابراین اگر فرض شود که شبکه‌ها (یعنی بلورها) همیشه پرتوهای X، نوترون‌ها، الکترون‌ها یا هر ذره دیگری را در مرتبه اول پراشیده می‌کنند، مشکل صفحات اضافی حل می‌شود.



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

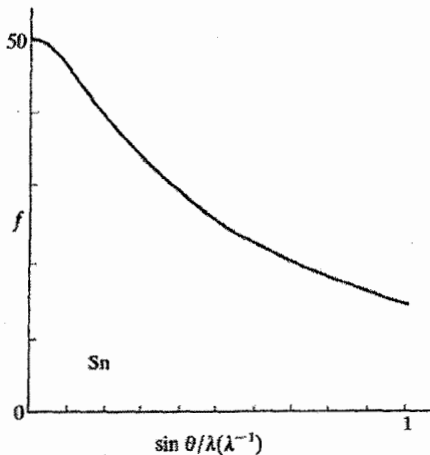


$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = -\mathbf{G}$$

شکل ۲-۳ پراش از آرایه‌ای از نقاط را می‌توان به صورت بازتاب براگ از آرایه‌های تخت در نظر گرفت.

## ۳-۲ عامل شکل اتمی

در بحث بالا فرض بر این بود که اتم‌ها، پرتوهای  $X$  را به طور یکسان و با شدت  $f$  پراکنده می‌سازند. اگر اتم به صورت مجموعه‌ای از الکترون‌های آزاد در نظر گرفته شود، آنگاه عامل پراکندگی‌اش دقیقاً عدد اتمی  $Z$  آن است. نتیجه آن که: توان پراکندگی اتم‌ها در سراسر جدول تناوبی به طور بنیادی ولی یکنواخت با عدد اتمی تغییر می‌کند. با وجود این، یک اتم پرتوهای  $X$  را به روش همسانگرد پراکنده نمی‌سازد. پراکندگی رو به عقب (پس‌پراکندگی) به مراتب ضعیفتر از پراکندگی رو به جلو است. ناهمسانگرد بودن پراکندگی از آن جهت است که اندازه اتم با طول موج پرتوهای  $X$  قابل مقایسه است، به نحوی که پرتوهای پراشیده‌ای که بخش‌های مختلف ابر بار اتمی را ترک می‌کنند، دقیقاً همفاز نیستند. این اختلاف فاز در زاویه پراش صفر برابر با صفر است، ولی با افزایش  $\theta$  از صفر تا  $90^\circ$  به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. بنابراین عامل شکل اتمی، نامی که به توان پراکندگی داده‌اند، به صورت شکل ۳-۳، به سرعت با زاویه پراش کاهش می‌یابد. عامل شکل اتمی و وابستگی زاویه‌ای آن در عناصر مختلف، معمولاً در کتاب‌های بلورشناسی با پرتو  $X$  گردآوری شده‌اند.



شکل ۳-۳ اتم دارای بعد خطی قابل مقایسه با طول موج پرتو  $X$  است. این مسأله، با توجه به تداخل پرتوهای پراشیده‌ای که از بخش‌های مختلف یک ابر بار اتمی می‌آیند، موجب کاهش چشمگیر توان پراکندگی اتمی با زاویه پراش می‌شود.

## ۳-۳ عامل ساختار

در بحث گذشته چنین فرض شد که سیستم پراشنده، شبکهٔ براوه‌ای است که با یک نوع اتم اشغال شده است. ولی چنان که پیش از این دیده شد، ساختارهای بلوری واقعی پیچیده‌ترند و واحدی که تکرار می‌شود پایهٔ اتمهاست. در این شرایط، وقتی بحث بالا درست است که به جای  $f$ ، توان پراکندگی پایه در نظر گرفته شود. چنان که پیش از این دیدیم، توان پراکندگی پایه با در نظر گرفتن اختلاف فاز پرتوهای پراکنده از اتم‌های مختلف محاسبه می‌شود. یعنی لازم است کمیت زیر محاسبه شود:

$$\left( \sum_j f_j e^{i\Delta_j} \right) \text{ پایه} \quad (11-3)$$

در اینجا، شاخص جمع‌بندی ( $j$ )، اتم‌های مختلف در پایه را نشان می‌دهد. پایه‌ای متشکل از اتم‌های مختلف با عامل‌های شکل اتمی متفاوت را در نظر می‌گیریم. رابطهٔ (۱۱-۳) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\sum_j f_j e^{ip_j \cdot \Delta_k} \quad (12-3)$$

و با استفاده از رابطهٔ (۸-۳) داریم:

$$\sum_j f_j e^{ip_j \cdot G_{hkl}} \quad (13-3)$$

مکان اتم‌های پایه به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\rho_j = u_j \mathbf{a} + v_j \mathbf{b} + w_j \mathbf{c} \quad (14-3)$$

$u$ ،  $v$  و  $w$  مختصات اتم‌هاست که برحسب یکای بردارهای یاخته اندازه‌گیری می‌شوند.

شرط تشکیل باریکه‌های پراشیده (معادلهٔ (۸-۳)) لزوماً بدون تغییر باقی می‌ماند، زیرا این شرط خاصیتی از شبکه‌ای است که ساختار بلور پیرامون آن شکل می‌گیرد. اما، دامنهٔ باریکه‌های پراشیده به کمک رابطهٔ (۱۳-۳) تعیین می‌شوند، که آن را عامل ساختار می‌خوانند:

$$\text{عامل ساختار} \equiv \sum_j f_j e^{ip_j \cdot G_{hkl}} = S_{hkl}$$

با نشان دادن (۱۴-۳) به جای  $\rho_j$  در رابطهٔ اخیر و استفاده از نمایش معمول  $G_{hkl}$ ، داریم:

$$S_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\pi(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (15-3)$$

به منظور نمایش نحوهٔ استفاده از عامل ساختار، در ادامه ویژگی‌های پراش از شبکه‌های مکعبی ساده و مکعبی درون‌مرکزدار را با هم مقایسه می‌کنیم.

برای شبکهٔ مکعبی ساده با یک اتم در  $(0,0,0)$ ، داریم:

$$S_{hkl} = f e^{i\pi \cdot 0} = f$$

که نشان می‌دهد همهٔ مقادیر  $h$ ،  $k$  و  $l$  مجازند و دامنهٔ باریکه‌های پراشیده تنها به وسیلهٔ وابستگی زاویه‌ای عامل پراکندگی  $f$  مشخص می‌شود.

با استفاده از قانون براگ، می‌توان مقادیر ممکن زاویهٔ براگ،  $\theta$ ، را تعیین کرد. دیدیم که

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (16-3)$$

بنابراین:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d_{hkl}^2}$$

اما برای ساختارهای مکعبی داریم:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

در نتیجه:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (18-3)$$

هر یک از شاخص‌های  $h$ ،  $k$  و  $l$  ممکن است صفر یا هر مقدار صحیحی باشد، که برای  $h^2 + k^2 + l^2$  منجر به مقادیر زیر می‌شود:

$$0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, \dots$$

توجه شود که رقم‌های ۷، ۱۵، ۲۳ و غیره در این مجموعه حضور ندارند.

اکنون مورد شبکهٔ مکعبی درون‌مرکزدار را در نظر می‌گیریم. با این که ساختار مدم (bcc) یک شبکهٔ براوهٔ واقعی است، استفاده از یاختهٔ یکهٔ مکعبی دواتمی مستلزم توصیف آن بر حسب شبکهٔ مکعبی ساده با پایهٔ  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  است. فرض می‌شود که اتم‌ها همانند باشند. بر این اساس داریم:

$$\begin{aligned} S_{hkl} &= f(e^{i\pi\cdot 0} + e^{i\pi(h+k+l)/2}) \\ &= f(1 + e^{i\pi(h+k+l)}) \end{aligned}$$

بنابراین:

$$S_{hkl} = \begin{cases} 2f & \text{وقتی } h+k+l \text{ زوج است،} \\ 0 & \text{وقتی } h+k+l \text{ فرد است،} \end{cases} \quad (19-3)$$

این نتیجه نشان می‌دهد که باریکه‌های پراشیده فقط در زاویه‌های براگ  $\theta$  متناظر با مقادیر  $h^2 + k^2 + l^2$  به شرح زیر وجود دارند:

$$0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, \dots$$

اما اگر پایه از دو نوع اتم مختلف تشکیل شده باشد (مثل ساختار CsCl)، همه باریکه‌ها از شبکه مکعبی ساده پراشیده می‌شوند، ولی دامنه آنهایی که با  $h + k + l$  فرد همراهند متناسب است با:

$$S_{hkl} = f_1 - f_2$$

و دامنه آنهایی که با  $h + k + l$  زوج همراهند متناسب است با:

$$S_{hkl} = f_1 + f_2$$

که البته در اینجا،  $f_1$  و  $f_2$  عامل‌های شکل اتمی دو نوع اتم مختلف هستند. باید توجه داشت که وابستگی زاویه‌ای  $f$  به تغییرات دامنه در بالا افزوده می‌شود. به علاوه، هنگام مقایسه شدت‌های پراشیده از دسته صفحات مختلف، باید چندگانگی صفحات را نیز به حساب آورد (مسئله ۳-۱۰ را ببینید). رفتار ساختارهای مکعبی مرم (fcc) و الماسی را نیز می‌توان به روش مشابهی تحلیل کرد. در شکل ۳-۴ چهار ساختار مکعبی با هم مقایسه شده‌اند.

### جمع‌بندی ساختارهای مکعبی

- |                     |                                 |                     |
|---------------------|---------------------------------|---------------------|
| مکعبی ساده:         | همه $h, k, l$ مجازند            | نخستین بازتاب (۱۰۰) |
| مکعبی درون مرکزدار: | فقط $h + k + l$ زوج مجازند      | نخستین بازتاب (۱۱۰) |
| مکعبی رخ مرکزدار:   | همه $h, k, l$ زوج یا فرد مجازند | نخستین بازتاب (۱۱۱) |

$h^2 + k^2 + l^2$    0 1 2 3 4 5 6 \* 8 9 10 11 12 13 14 \* 16 17 18 19 20 21 22 \* 24

	0	1	2	3	4	5	6	*	8	9	10	11	12	13	14	*	16	17	18	19	20	21	22	*	24	
sc																										
bcc																										
fcc																										

مکعبی الماسی

شکل ۳-۴ باریکه‌های پراشیده مجاز در سیستم‌های مکعبی با مقادیر  $h^2 + k^2 + l^2$  مشخص می‌شوند. نمودار نشان می‌دهد که افزودن پایه به یاخته بسیط مکعبی ساده چگونه تعداد باریکه‌های مجاز را با افزایش بیشتر اتم‌ها در پایه کاهش می‌دهد. به توالی منظم هر نقش دقت کنید. در این نمودار فاصله‌های زاویه‌ای به طور دقیق بازسازی نشده‌اند.

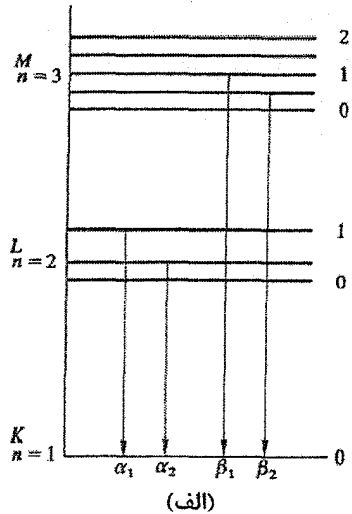
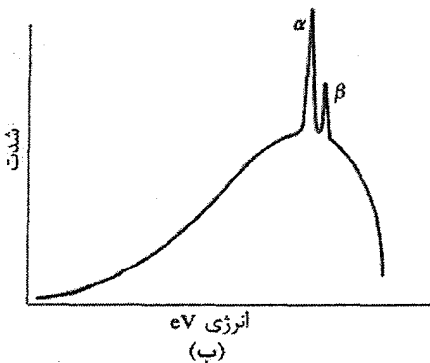
## ۳-۴ شرح روش‌های تجربی

غالباً آشنایی با دو روش زیر برای معرفی اصول تجربی بلورشناسی با پرتو X کافی است:

(الف) روش پودری دبی-شرر<sup>۱</sup> برای اندازه‌گیری پارامتر شبکه (لوح ۳-۱ صفحه ۷۰)؛

(ب) روش پسابزتاب لاهه برای سمت‌یابی تک‌بلورهای درشت (لوح ۳-۲ صفحه ۷۱ و ۷۲).

پیش از توصیف این روش‌ها، لازم است نگاهی هر چند مختصر، به مبانی فیزیکی تولید پرتوهای X داشت. پرتوهای X پس از برخورد الکترون‌های پراثرژی به جامدات تولید می‌شوند. البته شتاب منفی الکترون سبب گسیل یک نوار پهن از تابش X می‌شود. طول موج کوتاه قطع این نوار با  $hc/\lambda = eV$  مشخص می‌شود که V پتانسیل شتاب‌دهنده الکترون بر حسب ولت است. این نوار یک طیف پیوسته است. بر این زمینه پیوسته، خط‌های تیزی که مربوط به طیف مشخصه اتم‌های سازنده جامد مولد پرتو X هستند نیز اضافه می‌شود. این طیف مشخصه از برانگیزش الکترون‌های لایه‌های درونی اتم‌ها به وجود می‌آید. معمولاً تنها طیف حاصل از برانگیزش لایه K مورد نظر است (شکل ۳-۵). در این حالت، پرتوهای  $K\alpha$  و  $K\beta$  گسیل می‌شوند، که در عمل دومی توسط یک صافی حذف می‌شود و تنها خط‌های  $K\alpha_1$  و  $K\alpha_2$  باقی می‌مانند، در حالی که شدت  $K\alpha_1$  دوبرابر  $K\alpha_2$  است. برای جدا کردن این دو، از یک بلور تک‌کام‌ساز استفاده می‌شود، گرچه این کار همیشه لازم نیست.



شکل ۳-۵ (الف) منشأ طیف‌های  $K\alpha$  و  $K\beta$ . اعداد مربوط به هر تراز، اعداد کوانتومی مداری‌اند. (ب) تصویر کیفی طیف نشری، طول موج پرتوهای X منتشر شده از عناصر برگزیده در جدول ۳-۱ داده شده‌اند.

جدول ۱-۳ طول موج‌های پرتو X (Å).

	Cu	Ni	Fe	Mn
$K\alpha_1$	۱,۵۴۰۴	۱,۶۵۵	۱,۹۳۲	۲,۰۹۸
$K\alpha_2$	۱,۵۴۴۴	۱,۶۵۸	۱,۹۳۶	۲,۱۰۱

در روش دبای-شرر از تابش تکفام ( $K\alpha_2$ ,  $K\alpha_1$ ) و نمونه‌ای پودر شده به شکل استوانه‌ای با قطر تقریبی ۰,۲ mm استفاده می‌شود. پودر از بلورهای کوچک زیادی که در همه راستاهای فضایی سمگتری کرده‌اند، تشکیل شده است. افزون بر آن، برای ایجاد توزیع بسیار یکنواخت در سمگتری بلورک‌ها، هنگامی که نمونه زیر تابش پرتو قرار می‌گیرد، حول محور استوانه‌ای خود چرخانده می‌شود. بدین ترتیب، همواره بلورهایی با سمگتری‌های مناسب وجود دارند تا شرط براگ به طور کامل ارضا شود. پرتوهای X در راستای عمود بر محور استوانه به نمونه برخورد می‌کنند. صفحه‌های با سمگتری مناسب برای تولید بازتاب براگ، مخروط‌هایی از پرتوهای X پراشیده را که حول راستای فرودی متقارند، تولید می‌کنند. با استفاده از فیلم عکاسی این پرتوها آشکار شده و سپس زاویه‌های براگ  $\theta$  اندازه‌گیری می‌شوند. این روش در موارد زیر کاربرد دارد:

(الف) تعیین فاصله شبکه‌ای با دقتی حدود ۱ در  $10^4$ ؛

(ب) برای اندازه‌گیری‌ها در دماهای پایین و بالا؛

(پ) شناسایی فازهای آلیاژ و تعیین مرزهای فاز؛

(ت) مطالعه تغییرات فاز؛

(ث) تعیین ساختار (تنها در موارد ساده).

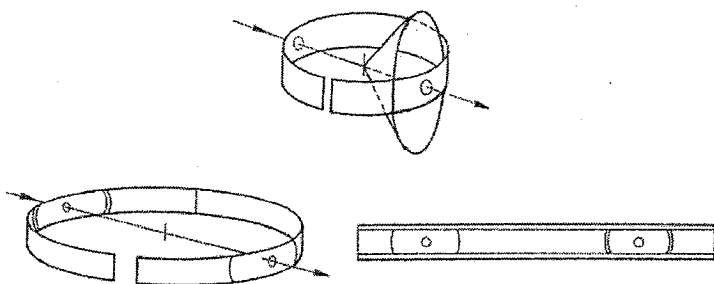
معمولاً شدت خط‌های دبای-شرر فقط به طور کیفی اندازه‌گیری می‌شود. ولی اگر اندازه شدت مورد نیاز باشد، استفاده از نوع جدید طیف‌سنج براگ عملی‌تر خواهد بود. تابش فرودی بر نمونه پودری تخت برخورد می‌کند و باریکه پراشیده توسط یک شمارنده گایگر آشکار می‌شود. در صورت لزوم، پیش از رسیدن باریکه پراشیده به شمارنده، تابش  $K\alpha_1$  آن با یک بلور تکفام‌ساز جدا می‌شود. آشکارساز و نمونه به طور همزمان چرخانده می‌شوند به نحوی که آشکارساز زاویه‌ای دوبرابر زاویه چرخش نمونه را می‌پیماید. به این ترتیب، شرایط برای بازتاب براگ فراهم می‌شود و وجود سمگتری‌های بسیار در نمونه پودری اطمینان می‌دهد که باریکه‌های پراشیده مورد نیاز حاصل می‌شوند. می‌توان از روش خودکار نیز برای چرخاندن همزمان نمونه و آشکارساز استفاده کرد که بسیار آسانتر از روش عکاسی، به ویژه در دماهای بالا و پایین، است.

### لوح ۳-۱ روش دبای-شرر

در روش پرتو X دبای-شرر، نمونه پودر بسیار نرمی است که در یک لوله موین شیشه‌ای نازک ریخته می‌شود. البته بهتر است که یک تار شیشه‌ای چسب‌اندود، در پودر نمونه غلتانده شود. اگر ذرات پودر به اندازه کافی ریز باشند، تعداد زیادی بلور در نمونه آماده شده وجود خواهند داشت که هر یک از آنها در راستای مخصوص به خود سمتگیری کرده است. در عمل تعداد بلورها چنان زیاد است که می‌توان فرض کرد همه سمتگیری‌های ممکن ساختار بلوری نمایانده شده‌اند. یعنی اگر تابش تکفام به کار برده شود، همه صفحات  $\{hkl\}$  که شرط

$$\theta_{hkl} = \sin^{-1}(\lambda / 2d_{hkl}) \leq \frac{\pi}{2}$$

را برآورده سازند، می‌توانند در پراش پرتو X دخالت کنند.



شکل ۳-۶ برگرفته از مرجع [۱].

چون باریکه پرتو X فرودی خود محور تقارن است، هر دسته از صفحات بلوری، مخروطی از پرتوهای پراشیده را تولید می‌کند که بر فیلم عکاسی ثبت می‌شود. با استفاده از طرح ایجاد شده روی فیلم، می‌توان زاویه‌های براگ را اندازه‌گیری کرد. بنا بر شرط براگ داریم:

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4d_{hkl}^2$$

و، گرچه همیشه شاخص‌های  $hkl$  در دست نیستند، اما همواره می‌توان فواصل بین صفحه‌ای را مشخص کرد. در سیستم‌های مکعبی، شرط براگ عبارت است از (رابطه ۳-۱۸):

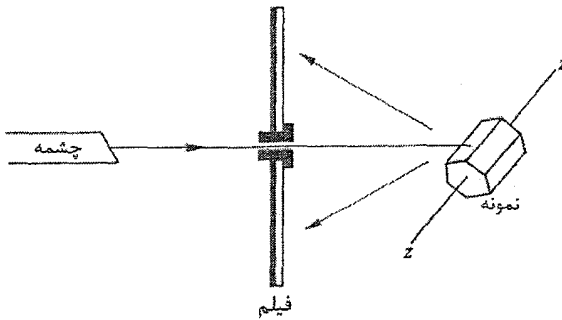
$$\sin^2 \theta = (h^2 + k^2 + l^2) \lambda^2 / 4a^2$$

بسته به ساختار بلور، مجموع  $h^2 + k^2 + l^2$  می‌تواند مقادیر صحیحی جز ۷، ۱۵، ۲۳ و غیره را اختیار کند. اگر فهرستی از مقادیر اندازه‌گیری شده  $\sin^2 \theta$  در دست باشد، آنگاه با تعیین ضریب مشترک  $(\lambda^2 / 4a^2)$ ، می‌توان  $a$  را محاسبه کرد.

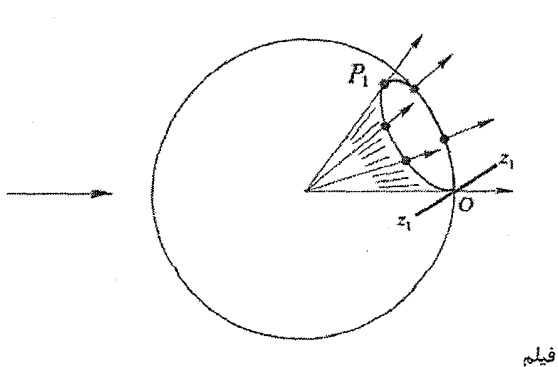


### لوح ۲-۳ روش لاوه

از روش پس‌بازتاب لاوه (شکل ۳-۷)، برای سمت‌دهی بلورهای بزرگ کدر در برابر پرتوهای X استفاده می‌شود. در یک بلور، اغلب گروه‌هایی از صفحات وجود دارند که یکدیگر را در امتداد خط‌های موازی قطع می‌کنند، مثل صفحات  $\{10\cdot0\}$  در ساختار شت‌پ (hcp). چنین گروهی از صفحات را یک منطقه، و راستای مشترک آنها را محور منطقه می‌خوانند. در شبکه وارون، نقطه‌های نماینده چند صفحه بلور که به یک منطقه تعلق دارند، روی صفحه عمود بر محور منطقه قرار می‌گیرند. برای بررسی پراش در شبکه وارون از گره اوالد استفاده می‌شود (شکل ۳-۸).

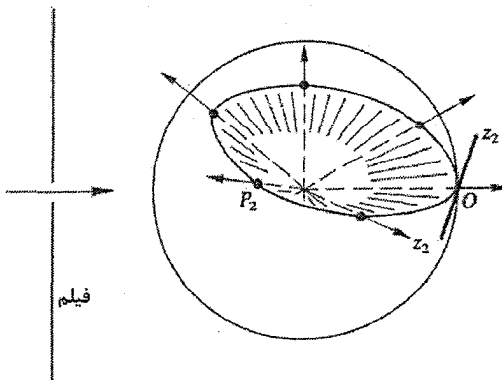


شکل ۳-۷



شکل ۳-۸

اگر  $P_1$  نقطه‌ای از شبکه وارون باشد که بر سطح کره اولد قرار گرفته است، آنگاه می‌توان به راحتی راستای پرتو پراشیده را تعیین کرد. اکنون فرض شود آن دسته از صفحاتی که در شکل با  $P_1$  نشان داده شده‌اند به منطقه‌ای با محور منطقه  $Z_1$  تعلق داشته باشند. در این صورت، نقاط شبکه وارون صفحات دیگر این منطقه روی صفحه عمود بر  $Z_1$  قرار دارند. اگر برخی از این نقاط روی کره اولد نیز قرار گیرند، آنگاه دایره کوچکی تشکیل می‌شود. به این ترتیب، هر منطقه پرتوهای پراشیده‌ای تولید می‌کند که مخروطی با زاویه  $2\theta$  می‌سازند و پرتو فرودی را شامل می‌شوند. روشن است که در هندسه عبوری (یعنی روش لایه)، این مخروط پرتوهای پراشیده، فیلم عکاسی را که عمود بر پرتو فرودی قرار داده شده است، در یک سهمی قطع می‌کنند (شکل ۳-۸). ولی در پس‌بازتاب، که در شکل ۳-۹ با نقطه  $P_2$  وابسته به منطقه  $Z_2$  نمایش داده شده است، مخروط پرتوهای پراشیده فیلم عکاسی را در یک هذلولی قطع می‌کند. از این رو، وقتی با روش پس‌بازتاب بلورها را سمت‌دهی می‌کنیم، لکه‌های پراش روی هذلولی‌ها پدیدار می‌شوند. روابط زاویه‌ای بین منطقه‌هایی که این منحنی‌ها نمایندند آنها را می‌توان تعیین کرد و با استفاده از تصویر برجسته‌نگاری و ساختار بلوری معلوم، بلور را سمت داد.



شکل ۳-۹

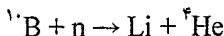
در فیزیک حالت جامد، غالباً اندازه‌گیری‌ها روی نمونه‌های تک‌بلوری انجام می‌گیرند که معمولاً در راستای خاصی شکل گرفته‌اند و از بلورهای بزرگتری که در وسایل ویژه‌ای به طور مصنوعی رشد یافته‌اند، بریده شده‌اند. بلور مادر می‌تواند حجمی از  $1$  تا  $500 \text{ cm}^3$  داشته باشد. شکل خارجی این قبیل بلورهای مصنوعی لزوماً اطلاعی از تقارن درونی آنها در اختیار نمی‌گذارد و سمتگیری

بلور با استفاده از پراش پرتو X تعیین می‌شود. برخلاف باور عمومی، پرتوهای X با  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$  هنگام عبور از ماده به شدت تضعیف می‌شوند و با ورقه‌های نازک فلزی می‌توان آنها را متوقف کرد. از این رو، بلورهای درشت را نمی‌توان با عبور دادن پرتوهای X از آنها سمت‌یابی کرد (هرچند این کار با باریکه‌های نوترون کاملاً امکان‌پذیر است). لذا روش پس‌بازتاب لایه به کار می‌رود. روش کار به این ترتیب است که پرتو X از یک موازی‌ساز که در مرکز یک فیلم عکاسی تخت قرار دارد، عبور داده می‌شود. پرتو پس از برخورد به نمونه و پراشیدن به عقب، نقشی از لکه‌ها روی فیلم ایجاد می‌کند. چون نمونه تک‌بلور است، برای اطمینان از این که سمت خاصی از نمونه موجب پراش شود، نیاز به طیف پیوسته‌ای از تابش X است. با تجزیه و تحلیل فیلم، می‌توان سمتگیری بلور را تعیین کرد. ولی در بلورهای با ساختار ساده، معمولاً می‌توان موقعیت محوری را که بلور در راستای آن تقارن بالایی دارد (مثلاً محور c در فلزات ششگوشی مثل Zn یا Mg)، با چشم نیز تشخیص داد، که این تشخیص ارزیابی سریع نحوه‌ی سمتگیری بلور را امکان‌پذیر می‌سازد.

### ۳-۵ پراش الکترون و نوترون

مبانی فیزیکی پراش باریکه‌های الکترونی و نوترونی با آنچه در مورد پراش پرتوهای X گفته شد یکسان است و تنها اختلاف در سازوکار پراکنده شدن آنهاست. الکترون‌ها در اثر پتانسیل قوی در پیرامون هسته مثبت و الکترون‌های بیرونی اتم، با شدتی بیش از پرتوهای X پراکنده می‌شوند (با ضریبی به بزرگی  $10^4$ ). باریکه‌های الکترونی پراشیده را می‌توان به راحتی با فیلم‌های عکاسی آشکار کرد یا به صورت تصاویری بر پرده‌های فلوئورسان به طور "زنده" مشاهده کرد. برای دستیابی به الکترون‌هایی با طول‌موج  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ ، انرژی آنها باید در حدود  $150 \text{ eV}$  باشد. اما معمولاً از پتانسیل‌های شتاب‌دهنده  $10^4 \text{ V} \times (10 - 5)$  استفاده می‌شود. از این رو، طول‌موج آنها خیلی کوتاهتر از  $1 \text{ \AA}$  و در نتیجه زاویه‌های بزرگ،  $\theta$ ، متناظر با آنها کوچکتر است. از آنجا که اصولاً طول‌موج به طور پیوسته تغییر می‌کند، لذا ولتاژ شتاب‌دهنده باید به دقت ثابت نگه داشته شود تا تابشی تکفام تولید شود. برای ایجاد باریکه‌های الکترونی، به عدسی‌های مغناطیسی یا الکتروستاتیکی نیاز است و تنها در خلأ بالاست که باریکه‌ها می‌توانند وجود داشته باشند. علاوه بر آن، این باریکه‌ها به شدت جذب ماده می‌شوند و به همین دلیل در آرایش‌های عبوری، نمونه‌ها باید بسیار نازک انتخاب شوند. اگر نمونه‌ها بزرگ باشند، از مُد بازتاب با زاویه‌های فرودی خراشان برای مطالعه آنها استفاده می‌شود. در این قبیل نمونه‌ها، پراش الکترون در مطالعه سطح کاربرد دارد، و اغلب می‌توان فرض کرد که طرح پراش توسط ساختارهای دوبعدی ایجاد شده است.

نوترون‌های با انرژی گرمایی (در حدود  $60^\circ\text{C}$ ) در کُندکننده‌های راکتورهای پژوهشی تولید می‌شوند. در سال‌های اخیر، راکتورهایی ساخته شده‌اند که تنها باریکه‌های نوترونی پرشدت (شدیدتر از  $10^{15} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )، در مقایسه با  $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  در یک راکتور پژوهشی معمولی) را تولید می‌کنند. توزیع انرژی نوترون‌ها، مانند انرژی مولکول‌های یک گاز، از قانون ماکسول پیروی می‌کند. طول‌موج‌های هم‌ارز با ریشه میانگین مربعی سرعت گاز نوترون در  $0^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$  به ترتیب  $1.755 \text{ \AA}$  و  $1.33 \text{ \AA}$  است، که دقیقاً مناسب پراش به وسیله بلورهاست. ابتدا نوار مناسبی از طول‌موج‌ها به وسیله بازتاب براگ از دسته صفحات خاصی در یک بلور بزرگ (مثل مس) انتخاب می‌شود. این باریکه تکفام را می‌توان با یک طیف‌سنج براگ و نمونه پودری شکل، و یا برای مطالعه تک‌بلورها به کار گرفت. آشکارسازی بر مبنای  ${}^1\text{B}$  است، جایی که نوترون گرمایی واکنش هسته‌ای زیر را تولید می‌کند:



نوترون‌ها به وسیله هسته‌های نمونه پراکنده می‌شوند. از آنجا که قطر هسته حدود  $10^{-12} \text{ cm}$ ، یعنی خیلی کوچکتر از طول‌موج نوترون‌هاست، لذا عامل شکل اتمی که در مورد نوترون‌ها آن را "طول پراکندگی" می‌نامند، به زاویه فرود بستگی ندارد. نوترون به طور لحظه‌ای در هسته به دام افتاده و پس از تشکیل یک هسته مرکب بازگسیل می‌شود. اگر هسته‌ها دارای اسپین نباشند، آنگاه پراکندگی برای همه هسته‌ها یکسان است و در این حالت، پراکندگی را همدوس می‌نامند. آثار تداخل و پراش در نوترون‌ها دقیقاً مثل پرتوهای X دیده می‌شود. از طرفی، وقتی هسته پراکنده اسپین I دارد، هسته مرکب ممکن است با هر یک از دو مقدار اسپین  $\frac{1}{2} \pm I$  ظاهر شود. در این صورت، پراکندگی حاصل می‌تواند ناهمدوس و یا همدوس باشد. رویدادهای پراکندگی ناهمدوس همبستگی فازی ندارند و موجب آثار تداخلی نمی‌شوند. در برخی موارد، از جمله در وانادیم، سهم پراکندگی ناهمدوس غالب است. برخلاف مورد پراکندگی پرتو X به وسیله اتم‌ها، طول پراکندگی نوترون در سراسر جدول تناوبی تغییرات منظمی ندارد. اتم‌های سبک ممکن است به همان شدت اتم‌های سنگین نوترون را پراکنده کنند. این امر پراکندگی نوترون را برای مطالعه ترکیب‌های عناصر سبک و سنگین مناسب می‌سازد و این توانایی را به پراکندگی نوترون می‌دهد تا ساختارهای منظم آلیاژی چون  $\text{FeCo}$  یا  $\text{CoZn}$  را آشکار کند، که پراکندگی پرتو X این توانایی را ندارد. چون سازوکار پراکندگی فرآیندی است که در آن هسته‌های مرکب ناپایدار خلق می‌شوند، عجیب نیست اگر ایزوتوپ‌های متفاوت یک عنصر، نوترون را به طور یکسان پراکنده نکنند. نوترون گشتاور مغناطیسی نیز دارد، بنابراین می‌تواند با اتم‌های مغناطیسی، یعنی آنهایی که اسپین الکترونی خالص

دارند، برهم کنش کند. این امر تعیین انواع ساختارهای مغناطیسی پیچیده‌ای که در فلزات واسط و خاکی نادر و نیز ترکیبات و آلیاژهای آنها دیده می‌شوند را ممکن می‌سازد. از آنجا که گشتاور مغناطیسی اتم ناشی از الکترون‌های آن است، لذا پراکندگی مغناطیسی، همچون مورد پرتوهای  $X$ ، دارای وابستگی زاویه‌ای معمولی است. (الکترون نیز گشتاور مغناطیسی دارد، اما چرا نمی‌توان با استفاده از پراش الکترون ساختارهای مغناطیسی را مطالعه کرد؟) تحلیل نوسان‌های شبکه با استفاده از پراکندگی ناکشسان نوترون در بخش ۵-۱۱ ارائه خواهد شد.

### ۳-۶ ساختارهای غیر تناوبی

جامدات لزوماً بلوری نیستند، بلکه ممکن است به صورت انواع شیشه‌ها و یا توده‌های آمورفی که در هیچ مقیاس قابل توجهی بلوری نیستند درآیند، یعنی بین مکان‌های اتمی هیچ همبستگی بلندبرد و هیچ تقارن انتقالی وجود نداشته باشد. البته نظم کوتاه‌برد در طول یک یا دو فاصله اتمی ممکن است دیده شود، که درجه این نظم به نوع پیوندی که تشکیل می‌شود بستگی دارد. فلزات آمورف را به خوبی می‌توان به صورت ساختارهای تنگ‌پکیده کتره‌ای توصیف کرد. تقارن انتقالی در مایعات ساده، یعنی آنهایی که از اتم‌های همانند مستقل تشکیل شده‌اند، نیز وجود ندارد. عدم وجود تقارن، توصیف ساختار را بر حسب مفاهیم هندسی، مثل یاخته یک، ناممکن می‌سازد. مایع دارای نوعی تعادل دینامیکی است که در آن مکان نسبی اتم‌ها به طور پیوسته تغییر می‌کند. با وجود این، می‌توان یک میانگین زمانی برای ساختار مایع تصور کرد که بشود آن را به تقریب با یک تابع توزیع شعاعی (RDF) نشان داد.

با انتخاب مبدأ منطبق بر مکان لحظه‌ای یک اتم معین، احتمال یافتن اتمی دیگر در جزء حجم  $d^3R$  به فاصله  $R$  از اتم مورد نظر را چنین تعریف می‌کنیم:

$$\frac{N}{V} g_r(R) d^3R \quad (20-3)$$

که در آن  $N/V$  چگالی میانگین ذرات است و  $g_r(R)$  تابع توزیع زوج خوانده می‌شود. برای  $R$ های به حد کافی بزرگ (مثلاً بزرگتر از  $20 \text{ \AA}$ )، دیگر هیچ همبستگی بین مکان‌های دو اتم وجود ندارد و احتمال بالا تنها می‌تواند به اندازه  $d^3R$  و چگالی میانگین بستگی داشته باشد. بنابراین،  $g_r(R)$  برای  $R$ های بزرگ برابر با یک است. در فواصل بسیار کوچک،  $g_r(R)$  صفر است، زیرا دو اتم نمی‌توانند یک مکان را اشغال کنند. ولی برای گستره معینی از مقادیر  $R$  (در حدود فاصله میانگین ذرات)،  $g_r(R)$  آشکارا تغییر می‌کند (شکل ۳-۱۰). در یک مایع همسانگرد، تابع توزیع شعاعی به صورت

زیر تعریف می‌شود:

$$\text{RDF} = 4\pi R^2 g_r(R) \quad (21-3)$$

انتگرالگیری از RDF بین ۰ و R نشان می‌دهد که چند اتم درون کره‌ای به شعاع R و به مرکز اتم مورد نظر وجود دارند. توابع توزیع مراتب بالاتر، مثلاً توزیع سه‌ذره‌ای ( $g_3(R_{12}, R_{13}, R_{23})$ ) را نیز می‌توان تعریف کرد که بی‌تردید در مایعات اهمیت دارند، ولی چون هیچ راهی برای دستیابی به اطلاعات تجربی دربارهٔ آنها وجود ندارد، لذا بحث مایع و ساختارهای نامنظم دیگر معمولاً به  $g_r(R)$  و RDF محدود می‌شود.

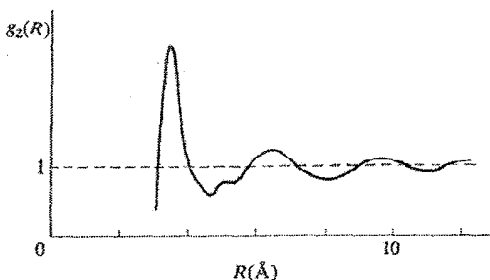
پراش پرتوهای X یا نوترون‌ها از مایعات را می‌توان به کمک یک عامل ساختار، دقیقاً مثل بلورها، توصیف کرد. ولی برای مایعات یا جامدات آمورف باید این کمیت را برای کل نمونه تعریف کرد، زیرا یاختهٔ یک تکراری وجود ندارد. شدت باریکهٔ پراشیده با عبارت

$$\langle S_i(\mathbf{k}) S_j^*(\mathbf{k}) \rangle \quad (22-3)$$

کنترل می‌شود، که در آن بندهای شکسته نشان‌دهندهٔ میانگین زمانی هستند و داریم:

$$\left. \begin{aligned} S_i(\mathbf{k}) &= \sum_{i=1}^N e^{i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \\ S_j^*(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^N e^{-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \end{aligned} \right\} \quad (23-3)$$

در یک مایع، اتمها به تندی در حرکتند و شدت پرتوهای پراشیده به وجود یک همبستگی میانگین بین فاز پرتوهای پراکنده از اتم‌های مختلف بستگی دارد. اگر این همبستگی در طول عمر میانگین یک فوتون وجود نداشته باشد، آنگاه هر اتم پرتوها را به صورت یک واحد مستقل پراکنده می‌سازد و فازها به طور کتره‌ای توزیع می‌شوند. نتیجهٔ آن پراکندگی همسانگردی است که تنها با عامل شکل اتمی و آثار احتمالی جذب تغییر یافته است. در این صورت، پراش لاوه نمی‌تواند ایجاد شود.

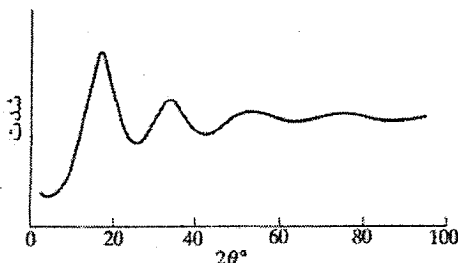


شکل ۳-۱۰ تابع همبستگی زوج (که برای R بزرگ به واحد بهنجار شده است) برای مایع Pb در  $340^\circ\text{C}$ ، که می‌شود از داده‌هایی مانند شکل ۳-۱۱ به دست آورد [۲].

برای پرتوهای X با  $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$  طول عمر میانگین فوتون از مرتبه  $10^{-15} \text{ s}$  است، در حالی که ریشه میانگین مربعی سرعت اتم‌ها در مایع معمولاً کمتر از  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  است. لذا در طول عمر میانگین فوتون، اتم حدود  $10^{-2} \text{ \AA}$ ، یعنی  $10^{-2}$ ، جابه‌جا می‌شود. هر فوتون مستقلاً مطابق با توزیع هندسی لحظه‌ای اتم‌ها در مایع، پراکنده و پراشیده می‌شود. در طول پرتودهی، میلیون‌ها فوتون پراشیده می‌شوند که هر فوتون در شدت نقش پراش نهایی مشارکت می‌کند. بنابراین، نقش پراش حامل اطلاعاتی دربارهٔ میانگین زمانی ساختار مایع است. آزمایش نشان داده است که نقش پراش از هاله‌های متمرکز حول باریکهٔ فرودی تشکیل می‌شود (شکل ۳-۱۱). به روال معمول، نقش پراش، تبدیل فوریهٔ تابع روزنهٔ جسم پراشنده (در این مورد، ساختار هندسی میانگین و قدرت پراکندگی مایع) است. یک تابع تداخل که شدت پرتو پراشیده را نشان می‌دهد، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha(k) = \frac{1}{N} \langle S_i(k) S_j^*(k) \rangle \quad (24-3)$$

اهمیت آن در این است که  $\alpha(k) - 1$  و  $g_r(R) - 1$  یک زوج تبدیل فوریه‌اند، واقعیتی که بدون اثبات می‌پذیریم. (برای آگاهی از جزئیات بیشتر پیرامون ساختار و خواص فلزات مایع، مرجع [۳] را ببینید). آزمایش‌های انجام شده با پرتوهای X و نوترون‌ها به طور کلی با مشکلات زیادی همراه بوده‌اند، ولی یافته‌های دقیقی که به دست می‌آیند رو به افزایش گذاشته‌اند. شکل ۳-۱۰ تصویری نوعی از  $g_r(R)$  را نشان می‌دهد. اگر نخستین بیشینه به‌خوبی مشخص باشد، که معمولاً چنین است، آنگاه می‌توان تعداد میانگین اتم‌های هم‌جوار را محاسبه کرد. فاصلهٔ میانگین اتم‌ها در فلزات مایع درست بالای نقطهٔ ذوب، معمولاً اختلاف زیادی با همین فاصله در جامدات ندارد و اختلاف تنها در همارایی، یعنی تعداد نزدیکترین همسایه‌ها، بروز می‌کند. در موارد خاصی که پیوند جهتی پر قدرتی در جامد وجود دارد (مثل Ge که همارایی چاروجهی دارد)، وقتی ماده مایع می‌شود این ویژگی ممکن است از بین برود که به همسانگردی بیشتر و آرایش تنگ‌پکیده‌تر اتم‌ها منجر می‌شود.



شکل ۳-۱۱ تصویر کیفی نقش پراش از یک فلز مایع.  $2\theta$  زاویهٔ بین پرتوهای فرودی و پراشیده است.

چنین تغییراتی می‌توانند تغییرات مهمی در رفتار ماده ایجاد کنند. مثلاً Ge در حالت جامد نیمرساناست، ولی هنگامی که مایع می‌شود یک فلز واقعی است. در سال‌های اخیر جامدات آمورف مورد توجه روزافزونی قرار گرفته‌اند. آلیاژها و حتی برخی از فلزات خالص را نیز می‌توان به حالت آمورف در آورد. وقتی بخار فلزات معینی مثل Ga یا Be بر بسترهای بسیار سرد در حدود  $2\text{ K}$  می‌نشینند، اتم‌ها هنگام برخورد به بستر «یخ می‌زنند» و ساختار نامنظمی تشکیل می‌دهند. به طور مشابه، با بمباران یونی نیز می‌توان نظم بلوری را بر هم زد. مواد با پیوند کووالانسی، حتی در دمای اتاق در حالت آمورف پایدارند. اخیراً در تولید شیشه‌های آلیاژ فلزی از طریق سرد کردن بسیار سریع (سریعتر از  $10^6\text{ K s}^{-1}$ ) ماده مذاب، پیشرفت‌های چشمگیری حاصل شده است. البته از این راه نمی‌توان فلزات خالص آمورف تهیه کرد، و عناصری مثل B، Si یا P برای پایدار شدن ساختار شیشه‌ای آمورف مورد نیازند. وقتی این آلیاژها شکل می‌گیرند، تا دماهای  $300^\circ\text{C}$  تا  $400^\circ\text{C}$  بازبلورین نمی‌شوند. این آلیاژها کاربردهای تجاری گسترده‌ای دارند، به ویژه مقاومت آنها در برابر خوردگی بهتر از فازهای بلوری است و آلیاژهای مغناطیسی ویژه‌ای از آنها به عنوان هسته ترانسفورماتور به کار برده می‌شوند.

### ۳-۲ ساختارهای بیست‌وجهی

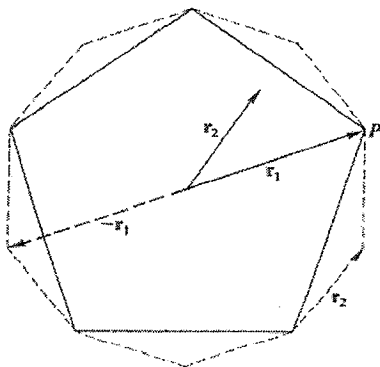
#### ۳-۲-۱ شبه‌بلورها

در سال ۱۹۸۴، دو مقاله یکی نظری و دیگری تجربی، تقریباً همزمان منتشر شدند که در آنها ساختارهای بیست‌وجهی بررسی شده بودند. پیش از آن نیز در شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای حرکت اتمی در یک مایع به هنگام سرد شدن آن، مشخص شده بود که گروه‌بندی اتم‌ها در تقارن بیست‌وجهی ارجحیت دارد. مقاله نظری چگونگی امکان بروز تقارن بیست‌وجهی در یک جامد را پیشنهاد کرده بود و علاوه بر آن نشان می‌داد که نقش پراش از چنین ساختاری تیز و دارای تقارن مشخصه پنج‌تاست، که هرگز در پراش از شبکه‌های براوه دیده نشده است. از سوی دیگر، مقاله تجربی نشان می‌داد که نقش پراش در آلیاژ  $\text{AlMn}$  که به روش سرد کردن سریع (البته نه خیلی سریع) ساخته شده بود، در واقع همان نقش پراش بیست‌وجهی پیش‌بینی شده است. این دو مقاله منجر به کوشش‌های فزاینده‌ای در زمینه خاصی از بلورشناسی شدند که امروزه با نام شبه‌بلورها یا ساختارهای شبه‌تناوبی شناخته می‌شوند. در این بخش تلاش خواهد شد تا ماهیت شبه‌دوره‌داری در دو بعد توصیف شود. بحث بیشتر پیرامون پیدایش و ساختار شبه‌بلورها را می‌توان در مرجع [۴] مطالعه کرد.

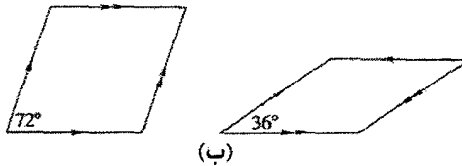
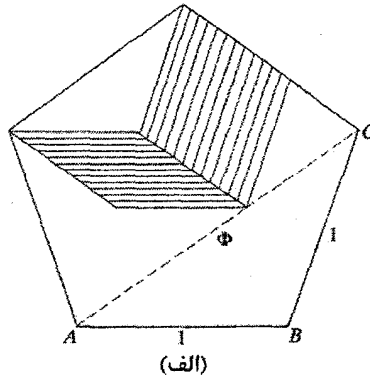


نخست نشان می‌دهیم که چرا تقارن دورانی پنج‌تا هرگز در یک شبکهٔ براوه دیده نمی‌شود. فرض کنیم یک شبکهٔ براوه دوبعدی بر پایهٔ یاخته‌ای پنج‌ضلعی مطابق شکل ۳-۱۲ وجود داشته باشد. فواصل نقاط «شبکه‌ای» در این شکل نشان داده شده‌اند. روشن است که نقطهٔ مرکزی در تعریف ارائه شده برای شبکه نمی‌گنجد، زیرا برای آن تقارن انتقالی وجود ندارد. در واقع، اگر نقطهٔ  $P$  در  $\mathbf{r}_1$  باشد، پس باید نقطهٔ هم‌ارزی در  $-\mathbf{r}_1$  یافت شود، که البته چنین نیست. شاید بهتر بود که یاخته‌ای ده‌ضلعی که به صورت خط‌چین در شکل دیده می‌شود، در نظر گرفته می‌شد. ولی این یاخته نیز راه‌گشا نخواهد بود، زیرا با انتقال بردار لبه‌ای  $\mathbf{r}_2$  به نقطهٔ مرکزی، انتظار می‌رود که آنجا نقطهٔ دیگری از شبکه یافت شود، که چنین نیست. در حقیقت داریم:  $|\mathbf{r}_1| < |\mathbf{r}_2|$ ، یعنی  $\mathbf{r}_2$  کوچکتر از فاصلهٔ شبکه‌ای در یاختهٔ اولی است. به این ترتیب، فرض‌های تقارن پنج‌ضلعی یا ده‌ضلعی با تعریف ارائه شده برای شبکه ناسازگارند. پس چگونه می‌توان چنین تقارن‌های دورانی را در نقش‌های پراش تجربی از نمونه‌هایی که در ابعاد خطی  $1 \mu\text{m}$  یا بیشتر همگند مشاهده کرد؟

برای پاسخ به این سؤال، نخست مطلبی فرعی، یعنی کاشی‌کاری پن‌رُز<sup>۱</sup> بررسی می‌شود. سؤال این است که آیا می‌توان یک سطح تخت دوبعدی را به صورت نامنظم (یعنی نادوره‌ای) با تعدادی کاشی با شکل‌های مختلف فرش (کاشی‌کاری) کرد، و اگر ممکن است، حداقل چند شکل کاشی لازم است. پن‌رُز نشان داد که تنها از دو شکل مختلف کاشی می‌توان برای پوشاندن کامل هر سطح تخت استفاده کرد، ولی تعداد راه‌های نادوره‌ای نامحدود است. کاشی‌های انتخابی پن‌رُز لوزی‌شکل هستند و نسبت مساحت‌های آنها عددی گویا نیست. این نسبت برای لوزی‌های پن‌رُز برابر با مقدار جالب  $\phi = 1,618\dots$  است، که ارتباط مستقیمی با پنج‌ضلعی دارد (شکل ۳-۱۳). نقش‌های پن‌رُز



شکل ۳-۱۲ تقارن پنج‌ضلعی با تقارن انتقالی سازگار نیست.



شکل ۳-۱۳ (الف) یاختهٔ یکهٔ پنج‌ضلعی و کاشی‌های پن‌رز (سایه‌خورده) حاصل از آن. (ب) کاشی‌های پن‌رز. در صورتی می‌توان از کاشی‌های پن‌رز برای فرش کردن کامل یک سطح استفاده کرد که پهلوهای جور آنها که با پیکان‌ها مشخص شده‌اند، کنار هم قرار گیرند.  $AC$  عدد ناگویایی  $\phi$  است.

از دیدگاه‌های زیر قابل توجه‌اند:

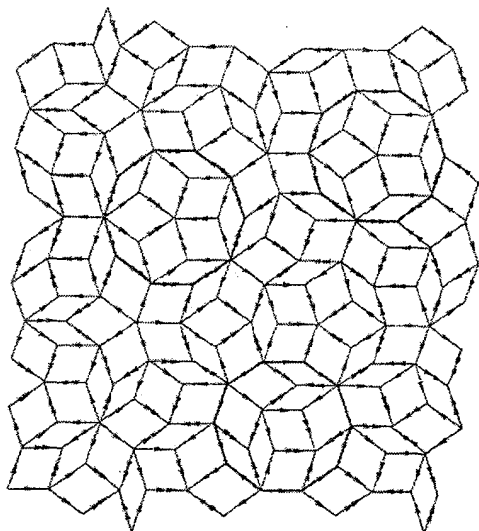
(الف) هر ناحیهٔ متناهی از یک نقش، در هر نقش دیگری می‌گنجد.

(ب) نقش‌های گوناگون به شکل‌های نامحدودی با هم اختلاف دارند، ولی این تفاوت‌ها تنها در حد اندازهٔ نامحدود قابل تشخیصند.

(پ) هر ناحیه با گسترهٔ خطی  $d$  هرگز بیش از  $2d$  از ناحیهٔ مشابه خود فاصله ندارد.

(ت) نقش‌ها دارای محورهای موضعی تقارن پنج‌تاهستند.

برخی از این ویژگی‌ها را می‌توان در شکل ۳-۱۴ مشاهده کرد. رمز شبه‌دوره‌داری بلندبردی که پرتوهای پراشی گسسته را تولید می‌کند در شکل ۳-۱۵ نهفته است، که نشان می‌دهد چگونه می‌توان گروهی از ردیف‌های کاشی یا یاخته‌ها را تشخیص داد. در واقع، در بازه‌های  $72^\circ$  پنج گروه وجود دارند، یعنی به صورت تقارن پنج‌ضلعی. توزیع یاخته‌ها در هر ردیف نامنظم است ولی در یک گروه از ردیف‌ها، فاصلهٔ مشخصهٔ میان دو ردیف که موجب پدیدهٔ پراش می‌شود، قابل تشخیص است، چنان‌که با سایه‌روشن نمایش داده شده است. شکل ۳-۱۴ نمایشی است از «شبکهٔ» شبه‌بلور دوبعدی بر پایهٔ عدد ناگویایی  $\phi$ . این ویژگی اصلی شبه‌بلورهاست، یعنی ساختارهایی که با دو یا چند

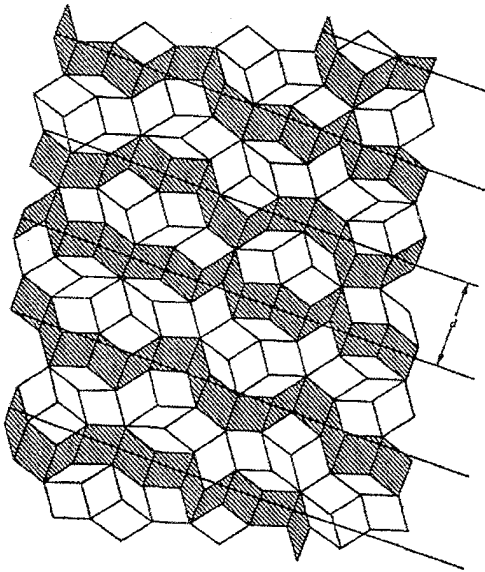


شکل ۳-۱۴ بخشی از یک نقش پن‌رز که ناحیه‌های موضعی با تقارن پنج‌تا را نشان می‌دهد [۵].

کمیت (طول‌ها، مساحت‌ها یا حجم‌ها) که با یکدیگر نسبت‌های ناگویایی می‌سازند مشخص می‌شوند. اکنون با انتخاب یک بیست‌وجهی در شکل ۳-۱۶ به سه بعد باز می‌گردیم. بین پنج چندوجهی منتظم معروف به جامدهای پلاتونیک، این مورد پیچیده‌ترین است.<sup>۱</sup> بیست‌وجهی، چنان که از نامش پیداست، بیست پهلوئی همانند دارد که هر یک از آنها یک مثلث متساوی‌الاضلاع است. در این بیست‌وجهی، شش محور تقارن دورانی پنج‌تا، ده محور سه‌تا و پانزده محور دو‌تا دیده می‌شوند. همان‌طور که یک پنج‌ضلعی نمی‌تواند سطح تخت را به طور کامل پوشاند، بیست‌وجهی نیز نمی‌تواند فضای سه‌بعدی را به طور کامل پر کند. برای ساختن یک خوشه بیست‌وجهی از دانه‌های کروی، سیزده کره مورد نیاز است: یک کره در مرکز و دوازده تا در رأس‌ها. فاصله یک کره بیرونی از کره مرکزی تقریباً ۵٪ کمتر از فاصله کره‌های مجاور در رأس‌هاست.

برای توضیح چگونگی پیدایش عناصر تقارنی مشخصه بیست‌وجهی در نمونه‌های ماکروسکوپیکی، به کاشی‌کاری پن‌رز در سه بعد بازمی‌گردیم. در آن صورت ممکن است دو یاخته لوزی‌رخ (در تشابه با لوزی‌های شکل ۳-۱۴) را در نظر گرفت که بدون هیچ همپوشی یا فضای خالی، می‌توانند فضا را کاملاً پر کنند. این لوزی‌رخ‌ها آرایشی نامنظم ولی شبه‌دوره‌ای از "نقاط شبکه‌ای" تولید می‌کنند. به همان ترتیبی که در دو بعد تقارن پنج‌ضلعی به وجود می‌آید، می‌توان عناصر تقارن بیست‌وجهی را پیدا کرد. با این که می‌توان به چگونگی شکل‌گیری ساختارهای

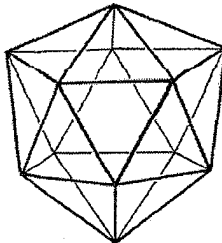
۱- چندوجهی‌های دیگر بدین فرارند: چاروجهی منتظم، مکعب، هشت‌وجهی و دوازده‌وجهی با وجوه پنج‌ضلعی.



شکل ۳-۱۵ یک دسته از ردیف‌هایی که ممکن است پراش براگ تولید کنند. ردیف‌ها با انتخاب یاخته‌هایی با پهلوهای همجوار موازی و عمود بر راستای هر ردیف، تعریف می‌شوند.

شبه‌دوره‌ای پی برد، ولی تعیین مکان آنها در این ساختارها بسیار دشوار است. از زمان کشف شبه‌بلورها در سال ۱۹۸۴ تا کنون، ساختار و منشأ پایداری آنها بسیار مورد توجه بوده است. ترکیب‌های جدید بسیاری (مثل  $\text{Au}_{60}\text{Cu}_{2}\text{Fe}_{12}$ ) کشف شده‌اند که تهیه آنها نیاز به سردسازی سریع ندارد. امروزه شبه‌بلورهایی با ابعاد خطی حدود ۱ mm در دسترسند.

شبه‌بلورها همواره از دو یا چند عنصر تشکیل می‌شوند. البته رفتار شبه‌دوره‌داری ممکن است در یک ناحیه ترکیبی ظاهر شود، که از این لحاظ آنها را می‌توان بینابین حالت دوره‌ای کامل و حالت آمورفی در نظر گرفت. در واقع می‌توان تغییر پیوسته‌ای از حالت شبه‌دوره‌ای به حالت آمورفی را تصور کرد. (برای آگاهی بیشتر در این زمینه، مراجع [۴، ۵ و ۶] را ببینید.)



شکل ۳-۱۶ بیست‌وجهی، یک چندوجهی با بیست پهلو همسان به شکل مثلث متساوی الاضلاع.

## ۲-۲-۳ خوشه‌های اتمی

امروزه ساختار الکترونی اتم‌ها و مولکول‌ها و، چنان که در فصل‌های آینده خواهیم دید، ساختار الکترونی پایه مواد بلوری با جزئیات بسیار قابل تشخیصند. از این نظر، گرچه خوشه‌های اتمی به نوبه خود جالب توجه‌اند، ولی برای آگاهی از خواص مواد کپه‌ای، نیازی به مطالعه هر نوع خوشه اتمی به هر بزرگی نیست. سؤال ویژه‌ای که ممکن است پیش آید این است که کوچکترین اندازه یک خوشه برای ظهور رفتار کپه‌ای چقدر است. بدون شک حد خاصی وجود ندارد، ضمن اینکه این اندازه حدی احتمالاً به خواص فیزیکی مورد بحث بستگی دارد.

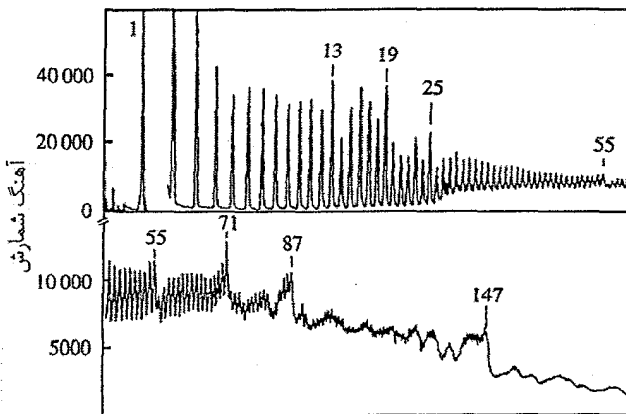
به هر حال، اندازه محدود هر نمونه مستلزم وجود سطحی برای آن است و محیط اتم‌های سطحی متفاوت از اتم‌های حجمی است، که به این ترتیب انرژی سطحی به وجود می‌آید. با در نظر گرفتن مکعبی به ضلع ۱ cm از بلور مس، به راحتی می‌توان نشان داد که نسبت تعداد اتم‌های سطحی به اتم‌های کل یک نمونه،  $\tau$ ، از مرتبه  $10^{-7}$ ، یعنی بسیار کم است. اندازه  $\tau$  نسبت مستقیم با  $1/l$  دارد، که  $l$  اندازه ضلع یک مکعب است. مثلاً مکعبی به حجم  $(1 \mu\text{m})^3$  از  $\text{Cu}$  دارای  $\tau = 0.001$  و شامل حدود  $10^{11}$  اتم است (که بسیار زیاد است)، در حالی که یک مکعب  $(2.3 \text{ nm})^3$  از  $\text{Cu}$  شامل ۱۰۰۰ اتم و دارای  $\tau = 0.45$  است. این ارقام در نمونه‌های کروی شکل متشکل از اتم‌های  $\text{Cu}$  خیلی متفاوت نیستند<sup>۱</sup>. حال قراری می‌گذاریم که برای نمونه‌ای با  $\tau > 0.1$  می‌توان خواص خوشه‌ای را انتظار داشت، در حالی که برای  $\tau < 0.1$  احتمالاً رفتار کپه‌ای حاکم است.  $\tau = 0.1$  با حدود  $10^5$  اتم و اندازه خطی حدود  $l = 10 \text{ nm}$  متناظر است.

در دو دهه گذشته، مطالعه ذرات فوق‌ریز و خوشه‌های اتمی با سرشت‌های شیمیایی کاملاً متفاوت، رشد به‌سزایی داشته است. خواص الکترونی، اپتیکی، مغناطیسی و سایر خواص آنها مورد مطالعه قرار گرفته است، اما همان طور که می‌توان تصور کرد، نظم هندسی اتم‌های خوشه را تنها می‌توان با استفاده از پیش‌بینی‌های نظری مبتنی بر هندسه‌های خاص و مقایسه با رفتار مشاهده شده مشخص کرد. یک مشکل خوشه‌های کوچک یا مولکول‌های مصنوعی، امکان وجود چندین شکل یا ایزومر برای آنهاست. مثلاً یک خوشه از شش اتم فلزی  $M_6$  می‌تواند به صورت یک مولکول تخت، یک هرم با قاعده پنج‌ضلعی یا یک هشت‌وجهی ظاهر شود. تعیین پایدارترین و محتمل‌ترین شکل تنها از طریق محاسبه انرژی‌های درگیر امکان دارد، که بسیار وقت‌گیر است. به علاوه، روش‌های نظری استاندارد، مثل رهیافت اربیتال مولکولی، برای خوشه‌های متشکل از بیش از ده اتم قابل استفاده نیستند، زیرا بار محاسباتی بسیار سنگین می‌شود. البته، رهیافت‌های دیگری نیز وجود دارند.

۱- با استفاده از داده‌های جدول ۳-۲ در پایان فصل، می‌توان ارزیابی‌های مشابهی برای بلورهای عناصر دیگر نیز انجام داد.

خوشه‌های اتمی از بخارهای اتمی، که اغلب توسط یک چشمه تبخیر لیزری تولید می‌شوند، شکل می‌گیرند. یک تپ لیزری بر ماده هدف متمرکز شده و موجب تبخیر موضعی آن می‌شود. توده بخار، کمی به واسطه انبساط پی در پی و بخشی در اثر تماس با یک گاز حامل سرد (معمولاً He یا Ar) خنک می‌شود. خوشه‌های حاصل توسط گاز حامل حمل شده و با سرعت فراصوت از یک افشانه خارج می‌شوند، و به این ترتیب یک باریکه تیز شکل می‌گیرد. دمای خوشه‌ها بسته به شرایط، بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ K است. اندازه خوشه‌های موجود در باریکه اغلب با طیف‌سنجی زمان پرواز و گاهی توسط طیف‌سنجی جرمی معمولی مشخص می‌شود. خوشه‌ها در گاز حامل به تعادل گرمایی رسیده و آنگاه توسط لیزری ویژه یک بار یونیده می‌شوند. این یونها در یک میدان الکتریکی ثابت شتاب می‌گیرند. تمام خوشه‌ها به انرژی جنبشی یکسانی می‌رسند، اما سرعت آنها به طور وارون با جذر جرم آنها متناسب است. بنابراین، زمان پرواز به آشکارساز برای خوشه‌های با جرم متفاوت یکسان نیست. شتاب‌گیری و آشکارسازی با تابش تپ لیزری تبخیرکننده آغاز می‌شود.

بخشی از مطالعات اولیه پیرامون خوشه‌های اتمی روی Xe و Na انجام شد. یک گاز خنثی است و الکترون‌های آن در پوسته‌های بسته پایدار به شدت به هسته‌ها مقیدند. اتم‌ها مانند کره‌های سختی عمل می‌کنند که تنها به طور بسیار ضعیفی با هم برهم‌کنش دارند. طیف جرمی خوشه، شکل ۳-۱۷، تغییرات مشخصه‌ای را نشان می‌دهد که قله‌های فراوان مشاهده‌شده در آن به ساختارهای پایدار خاصی مربوط می‌شوند. گرچه پایداری خوشه‌هایی با اندازه‌های متفاوت می‌تواند متفاوت باشد، اما انتظار می‌رود که با فراوانی یکنواخت و کندتغییری تولید شوند. در واقع،

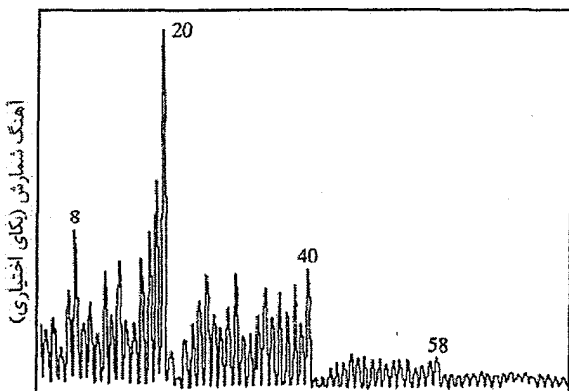


اندازه خوشه (تعداد اتم‌ها)

شکل ۳-۱۷ طیف خوشه اتم‌های Xe. اعداد نشان‌دهنده اندازه خوشه بر پایه هندسه بیست‌وجهی اند [۷].

برخی از خوشه‌ها ممکن است بلافاصله پس از تولید تجزیه شوند و داده‌های آنها به طور ضعیفی ظاهر شود، در حالی که بقیه ممکن است پایدار باشند و بنابراین بیش از سایر خوشه‌ها دوام داشته باشند. قله‌های فراوانی در خوشه‌های با اندازه ۱۳، ۱۹، ۲۵، ۵۵... اتم Xe، به ساختارهای هندسی پایدار بیست‌وجهی یا نزدیک به آن مربوط می‌شوند. گرچه ساختارهای مبتنی بر بیست‌وجهی برای تک خوشه‌ها محتملند، اما در حالت عادی نمی‌توانند برای ماده بلوری معمولی به کار روند، زیرا نمی‌توانند فضا را به طور کامل پر کنند. ساختار بلوری Xe مکعبی رخ‌مرکزدار است.

قله‌های مشخصه در طیف جرمی خوشه‌های Na (شکل ۳-۱۸) در مقایسه با Xe در اندازه‌های خوشه‌ای متفاوتی ظاهر می‌شوند، لذا نمی‌توانند پایه بیست‌وجهی داشته باشند. به احتمال زیاد، خوشه‌های کوچک Na کروی یا شبه کروی‌اند و پایداری آنها منشأ الکترونی دارد، که البته این نتیجه با اندازه‌گیری‌های انرژی یونش خوشه‌ها تأیید شده است. در واقع مشاهده شده است که انرژی یونش در قله‌های پایداری، بیشترین مقدار را دارد و سپس با افزایش اندازه خوشه به میزان یک واحد، به طور قابل ملاحظه‌ای آفت می‌کند. این موضوع نشان‌دهنده یک ساختار پوسته‌ای برای الکترون‌های ظرفیت مقید به خوشه است. محاسبات نیز این نتیجه را تأیید می‌کنند. یک مدل بسیار موفق برای خوشه‌های Na و فلزات مشابه، مدلی برگرفته از مدل پوسته‌ای است که برای توصیف هسته‌ها نیز به کار می‌رود (مرجع [۸] را ببینید). در این رهیافت فرض می‌شود که هر الکترون ظرفیت در یک پتانسیل با تقارن کروی حرکت می‌کند. این پتانسیل از یک زمینه هموار از بارهای یونی مثبت و اثر میانگین تمام الکترون‌های دیگر خوشه (شامل مؤلفه‌های وابسته به اسپین) ناشی می‌شود.



اندازه خوشه (تعداد اتم‌ها)

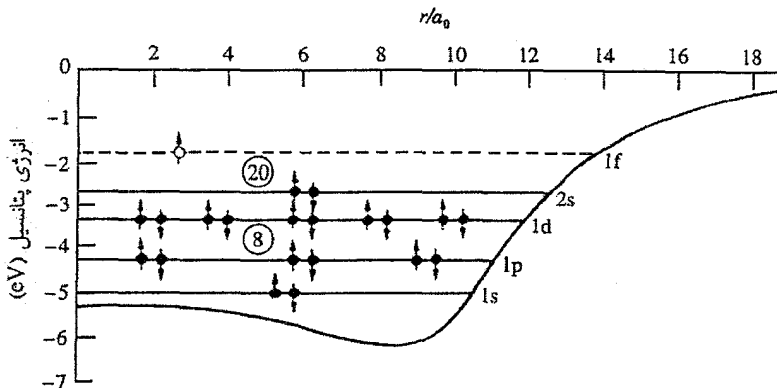
شکل ۳-۱۸ طیف خوشه اتم‌های Na. پایداری خاص برخی خوشه‌های با اندازه مشخص به تشکیل ساختارهای پوسته الکترونی پایدار مربوط می‌شود، شکل ۳-۱۹ را ببینید [۹].

اسپین‌های موازی منجر به برهم‌کنش تبدلی می‌شوند، در حالی که اسپین‌های پادموازی عامل تصحیح بستگی‌ها هستند (به این موضوع در بخش ۶-۸ پرداخته می‌شود). یک محاسبه خودسازگار در پتانسیلی به صورت نشان داده شده در شکل ۳-۱۹، به مجموعه‌هایی از ترازهای انرژی تک‌الکترونی تبهگن منتهی می‌شود. در این شکل از واژگان هسته‌ای استفاده شده است و چنان که مشاهده می‌شود، تبهگنی ناشی از تکانه زاویه‌ای ترازهاست. با ملاحظه پتانسیل‌های خوشه‌ای با تقارن بیضوی می‌توان این بحث را توسعه داد. در این صورت، الکترون‌های ظرفیت مطابق با اصل طرد پاولی در حالت‌های الکترونی قرار می‌گیرند. محاسبات انجام شده بر اساس یک پتانسیل بیضوی برای Na نشان می‌دهند که پوسته‌های الکترونی بسته در خوشه‌هایی متشکل از ۸، ۱۲، ۳۴، ۵۸، ۹۲، ۱۳۸، ۱۹۶، ۲۶۸، ۳۳۸، ۴۴۰، ۵۶۲، ۷۰۴، ۸۵۴، ۱۰۱۲ اتم، و نیز خوشه‌های بزرگتر تا ۲۵۰۰ اتم، می‌توانند پایدار باشند. ساختارهای هندسی این خوشه‌ها شناخته شده نیستند، اما احتمالاً اتم‌ها آرایش تنگ‌بند کتره‌ای دارند که در واقع ممکن است تقریباً شبه‌مایع باشند. داده‌های ورودی اصلی در این محاسبات عبارتند از: ظرفیت شیمیایی و قطر مؤثر اتم، یعنی چگالی الکترون‌های ظرفیت.

انتظار می‌رود که ساختار پوسته الکترونی برای پایداری خوشه‌های Na متشکل از حدود ۲۰۰۰ اتم اهمیت کمتری داشته باشد، زیرا با افزایش اندازه خوشه، انرژی پوسته‌های بالاتر به هم نزدیکتر می‌شود. در واقع به تجربه ثابت شده است که برای خوشه‌های بزرگ با بیش از ۲۰۰۰ اتم Na، الگوی پایداری جدیدی وجود دارد که از یک ساختار لایه‌ای هندسی مبتنی بر بیست‌وجهی‌های کامل سرچشمه می‌گیرد. این ساختار آب‌پوسته در خوشه‌هایی به بزرگی تا ۲۵۰۰۰ اتم Na دیده شده است. بنابراین نتیجه می‌شود که این خوشه‌های بزرگ از نظر ساختاری با Na کپه‌ای (دارای ساختار bcc) تفاوت دارند. به این ترتیب، به نظر می‌رسد که حدس اولیه مبنی بر وجود دست‌کم  $10^5$  اتم برای ظهور رفتار کپه‌ای، چندان اشتباه نبوده است. برای مطالعه بیشتر پیرامون خواص خوشه‌های اتمی Na و سایر فلزات، مرجع [۱۰] توصیه می‌شود.

شاید عجیب به نظر برسد که رفتار خوشه را بتوان با یک چاه پتانسیل بی‌شکل، مانند شکل ۳-۱۹، همراه با یک پارامتر (چگالی الکترونی) توصیف کرد. علت این امر کوچک بودن حجم هسته اتمی و نیز این حقیقت است که انرژی یونش به جزئیات توزیع هندسی یون‌ها خیلی حساس نیست. در واقع، فهم اینکه چرا ساختار آب‌پوسته بیست‌وجهی در انرژی‌های یونش خوشه‌های Na بزرگ مشاهده می‌شود دشوار است. در آینده خواهیم دید که یک مدل گاز الکترون مشابه اما ساده‌تر، را می‌توان با موفقیت برای برخی فلزات کپه‌ای مثل Na (به ویژه در حالت مایع) به کار برد.



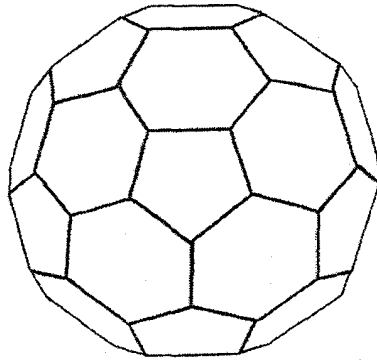


شکل ۳-۱۹ پتانسیل با تقارن کروی، که فرض می‌شود الکترون‌های ظرفیت در خوشه‌های سدیم تحت تأثیر آن قرار دارند، یک سری ترازهای الکترونی تبهگن به وجود می‌آورد که آنها نیز به نوبه خود پایداری‌های خاصی که برای برخی خوشه‌های با اندازه مشخص (برای مثال خوشه‌های با ۸ و ۲۰ اتم) دیده می‌شود را به وجود می‌آورند. نمودار، ساختار ترازها را برای یک خوشه ۲۰ اتمی نشان می‌دهد. شعاع خوشه ( $r$ ) بر حسب شعاع بوهر ( $a_0$ ) داده شده است [۱۱].

### ۳-۷-۳. C<sub>60</sub>

شاید جالب توجه‌ترین رخداد در فیزیک و شیمی ذرات ریز، کشف فولرن‌ها<sup>۱</sup>، به ویژه C<sub>60</sub>، در سال ۱۹۸۵ باشد. C<sub>60</sub> ساختار تقریباً کروی قفس گونه توخالی دارد، که در آن اتم‌های کربن پنج‌ضلعی‌ها یا شش‌ضلعی‌های منتظم با طول ضلع یکسان تشکیل می‌دهند. دوازده پنج‌ضلعی میان بیست شش‌ضلعی چیده می‌شوند تا ظاهر یک توپ فوتبال ایجاد شود. قطر مولکول C<sub>60</sub> برابر با ۷٫۱ Å است و تقارن بیست‌وجهی دارد. شکل آن در واقع به صورت یک بیست‌وجهی ناقص است (شکل ۳-۲۰).

C<sub>60</sub> و سایر خوشه‌های کربن کوچکتر یا بزرگتر را می‌توان با تبخیر لیزری گرافیت تهیه کرد، اما از دود یک قوس کربن DC که در دمای He و در فشار کاهش یافته حدود ۱۳ kPa قرار دارد، مقدار ماده بیشتری به دست می‌آید. C<sub>60</sub> برخلاف C<sub>70</sub> و سایر ذرات کربنی که همراه با آن تشکیل می‌شوند، در بنزن حل می‌شود و یک محلول سرخ‌رنگ تشکیل می‌دهد. پس از تبخیر محلول تصفیه شده، رسوبی بلورین بر جای می‌ماند که برای مطالعات بعدی مناسب است. ترکیب C<sub>60</sub> نخستین بار در سال ۱۹۹۰ جداسازی شد. C<sub>60</sub> جامد در دمای اتاق یک ساختار مکعبی رخ‌مرکزدار نسبتاً باز با ثابت شبکه ۱۴٫۲ Å، متناظر با فاصله نزدیکترین همسایه برابر با ۱۰٫۴ Å، دارد.



شکل ۳-۲۰ ساختار قفس‌گونه توخالی C<sub>۶۰</sub>.

البته، سمتگیری هر توپ از اتمهای کربن به طور دائم و هر  $s^{-1} 10^{11}$  تغییر می‌کند، به نحوی که هر توپ یک تقارن کروی را شبیه‌سازی می‌کند. بنابراین، هیچ ناسازگاری بین تقارن بیست‌وجهی مولکول و تقارن شبکه بلوری وجود ندارد. در دمای حدود  $K 260$ ، یک تغییر فاز به ساختار مکعبی ساده رخ می‌دهد. توپ‌های کربن جایگاه‌های قبلی خود را اکنون در یک آرایش fcc فشرده‌تر حفظ می‌کنند، اما دیگر یکسان نیستند، زیرا هر یک از چهار مولکول C<sub>۶۰</sub> مربوط به یاخته بسیط مکعبی، سمتگیری خاص خود را نسبت به راستاهای مختلف  $\langle 111 \rangle$  دارند. این وضعیت با این حقیقت که مولکول‌های شبه کروی بزرگ بین دو سمتگیری مجزا با انرژی‌های یکسان جهش می‌کنند، پیچیده‌تر می‌شود. البته، مولکول‌های C<sub>۶۰</sub> در  $K 86$  از چرخش بازمی‌ایستند. آنها توزیع fcc خود را حفظ می‌کنند، اما سمتگیری آنها در امتداد راستاهای  $\langle 111 \rangle$  در مکان ثابت می‌شود.

C<sub>۶۰</sub> یک نیم‌رساناست، اما می‌توان آن را با عناصر فلزی، به ویژه فلزات قلیایی، آلیاژ کرد تا رسانا یا حتی در دماهای پایین ابررسانا شود. ساختار الکترونی آن به خوبی شناخته شده است و توافق خوبی بین طیف فروسرخ محاسبه‌شده و مشاهده‌شده به دست آمده است. البته، اهمیت این مطلب احتمالاً بیشتر در شیمی و در رابطه با ترکیب‌های پیچیده جدید مبتنی بر فولرن‌ها آشکار می‌شود. برای جزئیات بیشتر مراجع [۱۲، ۱۳ و ۱۴] را ببینید.

خوشه‌های اتمی می‌توانند گرد هم آیند، که اگر به اندازه کافی بزرگ باشند (بیش از ۱ nm) با یک میکروسکوپ الکترونی قابل مشاهده خواهند بود. به این ترتیب، فولرن‌های استوانه‌ای (نانولوله‌ها) مشاهده شده‌اند. اتم‌های کربن یک یا چند ورقه ششگوشی هم‌مرکز را روی یک سطح استوانه‌ای تشکیل می‌دهند. چند استوانه هم‌مرکز ممکن است یک تک‌نانولوله با طولی از مرتبه  $\mu\text{m}$  و قطر ۲ تا ۳۰ nm تشکیل دهند. انتهای استوانه‌ها می‌تواند باز یا بسته باشد. مشاهده شده است که نانولوله‌های

باز ظرف‌های بسیار خوبی برای اتم‌های فلزی‌اند. گمان می‌رود که این پیشرفت‌ها زمینه‌های تحقیقاتی جدید و شاید کاربردهای تجاری نوینی را مطرح سازند.

جدول ۲-۳ پارامترهای چند عنصر فلزی معمولی.

شعاع یونی (Å)	شعاع میانگین اتمی (Å)	حجم میانگین اتمی (Å <sup>3</sup> )	چگالی (10 <sup>3</sup> kg m <sup>-3</sup> )	a (Å)	ساختار	عنصر
۰٫۶۸(+)	۱٫۷۲	۲۱٫۲۸	۰٫۵۴	۳٫۴۹	bcc	Li
۰٫۹۸(+)	۲٫۰۸	۳۷٫۷۱	۱٫۰۱	۴٫۲۳	bcc	Na
۱٫۳۳(+)	۲٫۵۷	۷۱٫۴۳	۱٫۹۱	۵٫۲۳	bcc	K
۱٫۴۸(+)	۲٫۷۵	۸۷٫۱۱	۱٫۶۳	۵٫۵۹	bcc	Rb
۱٫۶۷(+)	۲٫۹۸	۱۱۰٫۵	۲٫۰۰	۶٫۰۵	bcc	Cs
۰٫۳۰(۲+)	۱٫۲۵	۸٫۲۶	۱٫۸۲	—	hcp	Be
۰٫۶۵(۲+)	۱٫۷۷	۲۳٫۲۶	۱٫۷۴	—	hcp	Mg
۰٫۹۴(۲+)	۲٫۱۸	۴۲٫۴۵	۱٫۵۳	۵٫۵۸	fcc	Ca
۱٫۱۰(۲+)	۲٫۳۸	۵۶٫۱۸	۲٫۵۸	۶٫۰۸	fcc	Sr
۱٫۲۹(۲+)	۲٫۴۶	۶۲٫۵	۳٫۵۹	۵٫۰۲	bcc	Ba
۰٫۴۵(۳+)	۱٫۵۸	۱۶٫۶	۲٫۷۰	۴٫۰۵	fcc	Al
۰٫۶۲(۳+)	۱٫۶۷	۱۹٫۶۱	۵٫۹۱	—	پیچیده	Ga
۰٫۹۲(۳+)	۱٫۸۴	۲۶٫۱۱	۷٫۲۹	—	چارگوشی	In
۰٫۳۸(۴+)	۱٫۶۸	۲٫۰	۲٫۳۳	۵٫۴۳	الماسی	Si
۰٫۴۴(۴+)	۱٫۷۵	۲۲٫۶۲	۵٫۳۲	۵٫۶۶	الماسی	Ge
۰٫۷۴(۴+)	۲٫۰۲	۳۴٫۲۶	۵٫۷۶	—	چارگوشی	Sn
۰٫۸۴(۴+)	۱٫۹۳	۳۰٫۳	۱۱٫۳۴	۴٫۹۵	fcc	Pb
۰٫۹۶(+)	۱٫۴۱	۱۱٫۸۳	۸٫۹۳	۳٫۶۱	fcc	Cu
۱٫۱۳(+)	۱٫۶۰	۱۷٫۰۹	۱۰٫۵۰	۴٫۰۹	fcc	Ag
۱٫۳۷(+)	۱٫۵۹	۱۶٫۹۵	۱۹٫۲۸	۴٫۰۸	fcc	Au
۰٫۸۳(۲+)	۱٫۵۴	۱۵٫۲۷	۷٫۱۳	—	hcp	Zn
۱٫۰۳(۲+)	۱٫۷۳	۲۱٫۵۵	۸٫۶۵	—	hcp	Cd
۱٫۱۲(۲+)	۱٫۹۳	۳۰٫۳۰	۱۴٫۲۶	—	لوزی‌رخ	Hg
۰٫۹۰(۲+)	۱٫۶۲	۱۷٫۶۹	۴٫۵۱	—	hcp	Ti
۰٫۸۸(۲+)	۱٫۴۹	۱۳٫۸۵	۶٫۰۹	۳٫۰۳	bcc	V
۰٫۸۴(۲+)	۱٫۴۲	۱۲٫۰۰	۷٫۱۹	۲٫۸۸	bcc	Cr
۰٫۸۰(۲+)	۱٫۴۳	۱۲٫۲۳	۷٫۴۷	—	پیچیده	Mn
۰٫۷۶(۲+)	۱٫۴۱	۱۱٫۷۷	۷٫۸۷	۲٫۸۷	bcc	Fe
۰٫۷۴(۲+)	۱٫۳۹	۱۱٫۱۵	۸٫۹	—	hcp	Co
۰٫۷۲(۲+)	۱٫۳۸	۱۰٫۹۴	۸٫۹۱	۳٫۵۲	fcc	Ni

1 nm = 10 Å

Ge و Si نیم‌رسانا هستند، ولی در حالت مایع فلزند.

\* بار کاتیون در پرانتزها نوشته شده است.

## مراجع

- [1] N. F. M. Henry, H. Lipson, W. Wooster, *The Interpretation of X-ray Diffraction Photographs*, Macmillan, Basingstoke (1961).
- [2] D. M. North, J. E. Enderby, P. A. Egelstaff, *Proc. Phys. Soc. (Ser. 2)* **1** (1968) 1075.
- [3] T. Faber, *Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
- [4] C. Janot, *Quasicrystals, A Primer*, Oxford University Press, Oxford (1992).
- [5] D. R. Nelson, B. I. Halperin, *Science* **229** (1985) 233.
- [6] C. Janot, J. Dubois, *J. Phys. F* **18** (1988) 2303.
- [7] O. Echt, K. Sattler, E. Rechnagel, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 1121.
- [8] K. S. Krane, *Introductory Nuclear Physics*, Wiley, New York (1988).
- [9] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chow, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2141, and, **53** (1984) 510.
- [10] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 611.
- [11] W. Eckardt, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 1558.
- [12] W. I. F. David, *Europhys. News* **24** (1993) 71.
- [13] D. R. Huffman, *Phys. Today* **44** (1991) 11, 22.
- [14] K. Prassides, H. Kroto, *Physics World* **5**(4) (1992) 44.

## مطالعه بیشتر

- J. Baggot, *Perfect Symmetry*, Oxford University Press, Oxford (1994).
- S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, London (1983).
- J. Lima-de-Faria (Editor), *Historical Atlas of Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, Kingston-upon-Thames (1990).

## مسائل

۳-۱ از یک پراش‌نگاشت دبابی-شرر، اندازه زاویه‌های براگ،  $\theta$ ، را می‌توان به دست آورد. در یک آزمایش با پودر Al، وقتی تابش Cu-K $\alpha$  به کار برده شد داده‌های زیر برای  $\theta$  به دست آمد:

$19,48^\circ$	$41,83^\circ$
$22,64^\circ$	$50,35^\circ$
$33,00^\circ$	$57,05^\circ$
$39,68^\circ$	$59,42^\circ$

با توجه به این که وزن اتمی آلومینیم  $27 \text{ g}$  و چگالی آن  $2,7 \text{ g cm}^{-3}$  است، عدد آووگادرو را محاسبه کنید.

۲-۳ یک نمک قلیایی با روش دبای-شرر و تابش  $Cu-K\alpha$  بررسی شد. زاویه‌های براگ برای پنج خط اول بدین قرارند:  $10,83^\circ$ ،  $15,39^\circ$ ،  $18,99^\circ$ ،  $22,07^\circ$  و  $24,84^\circ$ . مطلوب است:

(الف) پارامتر شبکه؛

(ب) شاخص‌های میلر صفحاتی که باریک‌ها را در زاویه‌های بالا پراشیده می‌کنند؛

(پ) شاخص میلر خط (یا خط‌هایی) که بزرگترین زاویه براگ مجاز را تولید می‌کند.

آیا می‌توانید نمک قلیایی مورد آزمایش را شناسایی کنید.

۳-۳ یاخته‌های ششگوشی ساده و ششگوشی تنگ‌پکیده را در نظر بگیرید. بدون استفاده از عامل ساختار، تعیین کنید در کدام ساختار(ها) بازتاب‌های پرتو X از صفحات (۰۰۰۱)، (۰۰۰۲) و (۱۰۱۰) شکل می‌گیرند.

۴-۳  $KBr$  و  $KCl$  دو نمک قلیایی با ساختار  $NaCl$  هستند. با پراش پرتو X بازتاب‌هایی از صفحات زیر مشاهده شده‌اند:

$(420)$	$(331)$	$(400)$	$(222)$	$(311)$	$(220)$	$(200)$	$(111)$	$KBr$
$(420)$		$(400)$	$(222)$		$(220)$	$(200)$		$KCl$

چرا در دو ساختار هندسی مشابه این اختلاف وجود دارد؟

۵-۳ در بررسی عنصر معینی با استفاده از روش دبای-شرر و تابش  $Cu-K\alpha$  با  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  زاویه‌های پراشی (۲θ) زیر مشاهده شده‌اند:

$45,26^\circ$	$100,60^\circ$
$65,92^\circ$	$118,68^\circ$
$83,56^\circ$	$140,88^\circ$

دو برآورد از قطر اتمی عنصر مورد سؤال را پیدا کنید (یک مقدار با فرض اتم‌ها به صورت گره‌های سخت مماس بر هم، و مقدار دوم بر اساس حجم میانگین بر اتم).

۶-۳ آلیاژی از ۵۰٪ طلا و ۵۰٪ روی در ساختار دم (bcc) بلوری می‌شود. در دماهای بالا، اتم‌های  $Zn$  و  $Au$  به طور کتره‌ای در مکان‌های شبکه توزیع می‌شوند. ولی وقتی آلیاژ به آرامی سرد شود، ساختاری منظم که در آن هر اتم با اتم‌هایی از نوع دیگر احاطه شده است، شکل می‌گیرد. پراش نگاهت‌های دبای-شرر از این دو آلیاژ چه اختلافی دارند؟

۷-۳ چگونگی رسم اولد برای پراش پرتو X را توصیف کنید. در آزمایش دبی-شرر با تابش  $\text{Fe-K}\alpha_{(1,2)}$  ( $\lambda_{\alpha_1} = 1,932 \text{ \AA}$  و  $\lambda_{\alpha_2} = 1,936 \text{ \AA}$ )، مقادیر زیر برای  $\sin^2 \theta$  به دست آمده‌اند:

۰,۷۳۱۴	۰,۱۸۴۳
۰,۷۳۴۵	۰,۲۴۵۰
۰,۹۷۳۹	۰,۴۸۸۷
۰,۹۷۷۷	۰,۶۷۰۷
	۰,۶۷۱۹

ساختار بلوری و پارامتر شبکه را برای ماده مورد آزمایش بیابید.

۸-۳ یک ماده معین در دمای اتاق ساختار مکعبی دارد. وقتی تابش  $\text{Fe-K}\alpha_1$  ( $1,932 \text{ \AA}$ ) به کار برده شود، بازتاب (۴۰۰) در زاویه پراش  $161,48^\circ$  ظاهر می‌شود. در دمای  $83 \text{ K}$  این بازتاب به دو خط، یکی در  $161,48^\circ$  و دیگری در  $161,38^\circ$  با شدت دوبرابر اولی تجزیه خواهد شد. این ماده در  $83 \text{ K}$  چه ساختاری دارد؟

۹-۳ تعیین کنید که دقت روش دبی-شرر در اندازه‌گیری فاصله شبکه (که به صورت  $\Delta a/a$  تعریف می‌شود) چگونه به پارامترهای مختلف در گیر، مثل طول موج و زاویه پراش، بستگی دارد.

۱۰-۳ در ساختارهای بسیار متقارن، بسیاری از دسته صفحات هم‌ارزند و فاصله بین صفحه‌ای یکسانی دارند. لذا این صفحات در یک خط پراش مشترک مشارکت می‌کنند. در سیستم‌های مکعبی، صفحات (۱۲۳)، (۳۲۱) و (۲۱۳) هم‌ارزند، ولی در سیستم‌های راستگوشی چنین نیست. تعداد کل صفحات هم‌ارز برای ترکیب مشخصی از  $k, h$  و  $l$  چندگانگی خوانده می‌شود که همراه با عامل ساختار، شدت خط‌های پراش را کنترل می‌کند. با توجه به این که  $dhk$  و  $l$  می‌توانند مقادیر مثبت و منفی اختیار کنند، چندگانگی صفحات زیر را در ساختارهای مکعبی و راستگوشی محاسبه کنید:  $(hkl)$ ،  $(hhl)$ ،  $(hhh)$ ،  $(0kl)$ ،  $(0kk)$  و  $(00l)$ .

۱۱-۳ در  $300 \text{ K}$ ، آلومینیم ساختار مرم (fcc) با  $a = 3,90 \text{ \AA}$  دارد و ضریب انبساط (خطی) آن  $25,000 \text{ K}^{-1}$  است. در مطالعه Al با استفاده از روش دبی-شرر با تابش  $\text{Cu-K}\alpha_1$ ، اگر دما از  $300 \text{ K}$  به  $600 \text{ K}$  افزایش یابد چه تغییری در زاویه براگ مربوط به بازتاب (۱۱۱) روی خواهد داد؟ این تغییر در زاویه براگ چگونه با خود زاویه براگ تغییر می‌کند؟ برای اندازه‌گیری ضریب انبساط به این روش، کدام بازتاب بهترین دقت را می‌دهد؟

۱۲-۳ یک ماده در دمای اتاق ساختار مرم (fcc) دارد ولی زیر  $40^{\circ}\text{C}$  چارگوشی می شود و هر چه دما کمتر شود در این ساختار می ماند و در توزیع اتم ها در مکان های شبکه تغییر دیگری رخ نمی دهد. توضیح دهید که وقتی ساختار چارگوشی می شود، هر خط پراش تا خط  $h^2+k^2+l^2=20$  چگونه تغییر می کند. فرض کنید  $a=b>c$  است.

۱۳-۳ معمولاً در توصیف ساختار مایع، تابع توزیع زوج به کار می رود. ولی این مفهوم در بلورها نیز قابل استفاده است. تابع توزیع زوج برای شبکه مدم (bcc) را نمایش دهید.

۱۴-۳ تابع همبستگی زوج را برای یک ماده بلوری، مایع و گازی به طور کیفی نمایش دهید.

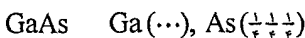
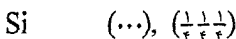
۱۵-۳ یک ساختار مدم (bcc) را در نظر بگیرید که همه نقاط شبکه ای آن با یک نوع اتم اشغال شده باشند. اگر مختصات اتم درون مرکزی از  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  به  $\frac{1}{2n}, \frac{1}{2n}, \frac{1}{2n}$  تغییر کند چه اثری بر بازتاب های مجاز براگ، (hkl)، خواهد داشت؟ n یک عدد مثبت درست است. برای  $n=2$  محاسبات را کامل انجام دهید.

۱۶-۳ اهمیت عامل ساختار موهمی چیست؟

۱۷-۳ در یک عنصر، کدام گذارها باعث بروز تابش های  $K\alpha_1, K\alpha_2, K\beta_1, K\beta_2$  می شوند؟ انرژی های فوتون برای این تابشها در Cu, Ag و Au چه مقدارند؟ در مورد تابش Cu-K $\alpha$  طول موج میانگین موازنه شده چه مقدار است؟ چرا شدت خطوط مؤلفه یکسان نیست؟

۱۸-۳ شبکه دو بعدی مسئله ۲-۱۲ را در نظر بگیرید. اگر همه نقاط شبکه با یک نوع اتم اشغال شوند و شبکه با پراش پرتو X مطالعه شود، بازتاب های مجاز (hk) و (HK) کدامند؟ به طور کلی، وقتی شبکه با یاخته بسیط توصیف شود، بازتاب های مجاز (hkl) کدامند؟

۱۹-۳ Si و GaAs ساختار بلوری یکسانی دارند که پیرامون شبکه مرم (fcc) با پایه



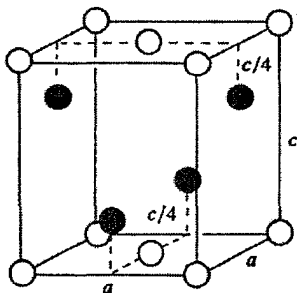
شکل می گیرد. شاخص های میلر بازتاب های مجاز دبابی-شرر را برای این دو ماده تعیین کنید.

۳-۲۰ یک ترکیب مشخص شامل عناصر  $A(O)$  و  $B(\bullet)$ ، دارای ساختار بلوری با یاخته یکه‌ای به صورت شکل زیر است. مطلوب است:

(الف) ترکیب شیمیایی این ماده؛

(ب) شبکه براوه و پایه ساختار؛

(پ) نحوه توصیف نقش پراش پرتو  $X$  دبابی-شرر بر حسب مقادیر مجاز  $h$ ،  $k$  و  $l$ .



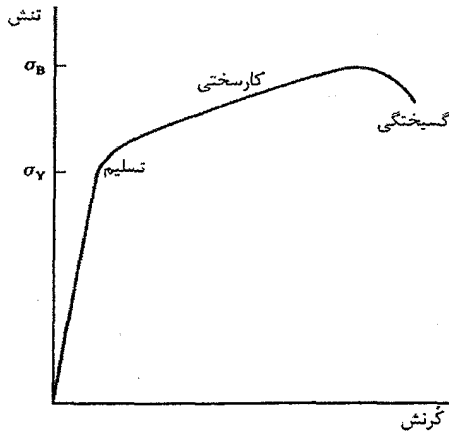


## نقص در بلورها

### ۴-۱ ویژگی‌های مکانیکی

کارایی یک ماده در قطعه‌سازی، نه تنها در استحکام بلکه در ترکیبی از استحکام و شکل‌پذیری آن نهفته است. وقتی ماده‌ای تحت تأثیر باری کمتر از یک حد معین به نام تنش تسلیم، قرار می‌گیرد، نباید همچون شیشه بشکند، بلکه باید به طور مومسان و بدون گسیختگی تغییر شکل دهد. گفته می‌شود شیشه شکننده است ولی مس و آلومینیم شکل‌پذیرند. تمامی فلزات خالص کم‌ویش شکل‌پذیرند و متخصصان متالورژی سعی دارند آلیاژهایی با استحکام بیشتر طراحی کنند که از شکل‌پذیری قابل قبولی نیز برخوردار باشند. رفتار مکانیکی یک ماده را به کمک نمودار تنش- کرنش (شکل ۴-۱) مشخص می‌کنند. در حالت آرمانی، این نمودار، تنش لازم برای ثابت نگه داشتن آهنگ معینی از کرنش را به صورت تابعی از کرنش نشان می‌دهد. در عمل، قابلیت وسیله آزمایشگاهی در پاسخ به رفتار نمونه می‌تواند موجب ظهور تفاوت‌های جزئی در منحنی‌های تنش- کرنش اندازه‌گیری شده با وسایل مختلف شود، ولی در بحث حاضر این تفاوت‌ها مد نظر نیستند. در واقع، آهنگ کرنش، دما و ترکیب شیمیایی نمونه از جمله متغیرهای اصلی‌اند. در اینجا تنها ساده‌ترین جنبه‌های اصلی رفتار مکانیکی بررسی می‌شود، که مثال‌هایی از آنها را می‌توان در فلزات خالص، مانند آلومینیم در دمای اتاق و تحت تأثیر آهنگ آرامی از کرنش (مثلاً  $10^{-5} \text{ min}^{-1}$ )، مشاهده کرد. اگر نمونه، یک بسبلور با دانه‌هایی به اندازه حدود  $10^{-3} \text{ mm}$  باشد، انتظار می‌رود منحنی آن شبیه شکل ۴-۱ باشد که می‌توان آن را به سه بخش تقسیم کرد. بخش نخست، ناحیه کشسان برگشت‌پذیری است که در آن رابطه بین تنش و کرنش خطی است. با استفاده از آن، ثابت کشسانی، یعنی مدول یانگ  $E$ ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E = \frac{\text{تنش}}{\text{کرنش}} = \frac{\text{نیرو بر واحد سطح}}{\text{کشیدگی در واحد طول}}$$



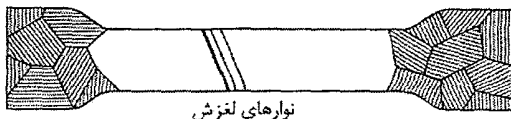
شکل ۱-۴ نمودار تنش-گرش یک فلز بسبلور.

مُدول یانگ برای فلزات معمول در گستره  $۱۰^۹$  تا  $۲ \times ۱۰^{۱۰}$  Pa قرار می‌گیرد. ولی در یک تنش مشخص  $\sigma_Y$  که تنش تسلیم خوانده می‌شود، رفتار برگشت‌ناپذیر خواهد شد و ماده تغییر شکل دائمی خود را آغاز کرده، تسلیم و روان می‌شود. بخش دوم از منحنی شکل ۱-۴ نشان می‌دهد که تغییر شکل مداوم مستلزم افزایش پیوسته تنش است تا آهنگ تغییر شکل انتخابی حفظ شود. این فرآیند کار سختی<sup>۱</sup> خوانده می‌شود. بالاخره هنگامی که تنش به مقدار بیشینه‌ای برابر با مقاومت گسیختگی  $\sigma_B$  می‌رسد، نمونه تحت یک تنش کاهشی سریع، به طور موضعی تغییر شکل قابل توجهی یافته و سپس دو پاره می‌شود. این الگوی رفتاری نوعاً در مواد بسبلور دیده می‌شود، هر چند موادی مثل فولادهای کربنی ممکن است در نزدیکی نقطه تسلیم، ویژگی‌های خاصی از خود نشان دهند. کمیت‌های مهم عبارتند از:  $\sigma_Y$ ،  $\sigma_B$  و کشش کل تا مرز گسیختگی که به صورت درصدی از طول نمونه (البته طولی از نمونه که به طور یکنواخت زیر بار است) بیان می‌شود.

اکنون فرض شود قرار است آزمون‌های مشابهی روی تک‌بلورهای آلومینیم صورت گیرد. هر نمونه می‌تواند استوانه‌ای به قطر مثلاً  $۰٫۵$  cm و یا صفحه‌ای به پهنای  $۲$  cm و ضخامت  $۰٫۲$  cm که به صورت شکل ۱-۴ آماده شده است، باشد. خواهیم دید که الگوی رفتاری به سمتگیری بلور نسبت به محور تنش بستگی دارد و نتیجه نوعی می‌تواند شبیه به منحنی شکل ۱-۴ باشد. برخلاف بسبلور، در این مورد، تسلیم در تنش‌های بسیار پایینتری رخ می‌دهد و سپس ناحیه لغزش آسان آغاز می‌شود که در آن تغییر شکل در تنش تقریباً ثابتی که کمی با  $\sigma_Y$  تفاوت دارد، ادامه می‌یابد. بالاخره

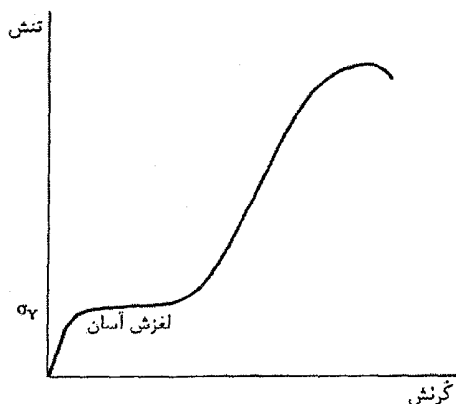
۱- work hardening

۲- در سیستم SI،  $R_e$  (مقاومت جریان) و  $R_m$  (مقاومت بیشینه) به ترتیب جانشین  $\sigma_Y$  و  $\sigma_B$  می‌شوند.

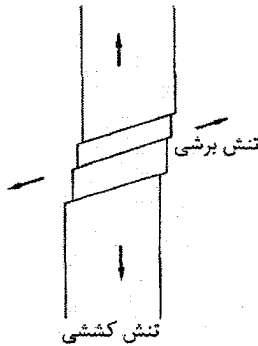


شکل ۴-۲ نمایش طول اصلی نمونه‌ای تک‌بلور که پیدایش نوارهای لغزش را بلافاصله پس از آغاز تغییرشکل مومسان نشان می‌دهد.

کارسختی آغاز می‌شود، که برای حفظ آهنگ تغییرشکل، تنش باید افزایش یابد. در پایان و در تنشی مشابه با نمونه بسبلور،  $\sigma_B$ ، گسیختگی رخ می‌دهد. کشش کل برای تک‌بلور ممکن است خیلی بیشتر از بسبلور باشد. اگر بلور به‌دقت به روش الکتریکی صیقل کاری شود تا سطح آن کاملاً صاف باشد، دیده خواهد شد که در اثر تغییرشکل، خط‌های ویژه‌ای به نام نوارهای لغزش (نوارهای سر خوردن و یا نوارهای تغییرشکل)، روی نمونه ایجاد می‌شوند (شکل ۴-۲). این نوارها نحوه پیشروی تغییرشکل را نشان می‌دهند. بررسی دقیق تعدادی تک‌بلور به‌روشنی نشان داده است که تغییر شکل به صورت برشی پیش می‌رود و قطعات بلور آشکارا روی یکدیگر سر می‌خورند (شکل ۴-۴). بر پایه آزمایش‌های دقیق، معلوم شده است که می‌توان تنش تسلیم و آغاز لغزش آسان را به پیدایش نخستین نوار نسبت داد. این ویژگی می‌تواند برای تعریف صفحه‌ای که لغزش روی آن رخ می‌دهد، راستای لغزش در صفحه لغزش، و نیز رابطه آنها با محورهای بلور و محورهای تنش، به کار برده شود. شمید<sup>۱</sup> با این روش به وجود صفحه و راستای لغزش ارجح در هر فلز پی برد. افزون بر آن،



شکل ۴-۳ نمودار تنش-گرش یک تک‌بلور به شدت به سمتگیری بلور بستگی دارد. این نمودار چگونگی فعال شدن سیستم صفحه لغزش در اثر تنش‌های کوچک را طرحوار نشان می‌دهد، که به «لغزش آسان» منجر می‌شود. بالاخره در پایان این فرآیندها کارسختی به گسیختگی می‌انجامد.

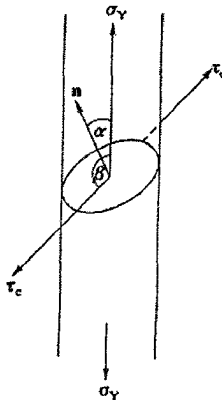


شکل ۴-۴ آزمون میکروسکوپیکی تکبلورها نشان می‌دهد که تغییرشکل با برش ادامه می‌یابد، قطعات بلور آشکارا روی یکدیگر سر می‌خورند.

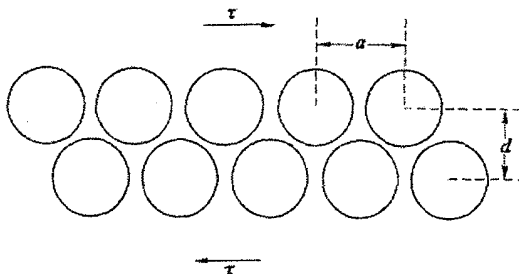
یک تنش برشی بحرانی معین  $\tau_c$  که روی صفحه لغزش و در راستای لغزش تجزیه می‌شود، برای شروع لغزش لازم است. این تنش برشی تجزیه شده بحرانی از تنش‌های عمود بر صفحه لغزش مستقل است. با استفاده از نمادهای شکل ۴-۵، قانون تنش برشی بحرانی شمید به صورت زیر است:

$$\tau_c = \sigma_Y \cos \alpha \cos \beta \quad (1-4)$$

تجربه نشان داده است که لغزش روی صفحات تنگ پکیده و در تنگ پکیده‌ترین راستاها آسانتر رخ می‌دهد. از این لحاظ،  $Mg$ ،  $Zn$  و فلزات مشابه زمینه‌های جالی برای مطالعه‌اند. یادآوری می‌شود که فاصله صفحات تنگ پکیده بزرگتر از فاصله صفحات دیگر است. هنگامی که بیش از یک خانواده از صفحات لغزش وجود داشته باشند، همه آنها ممکن است در دماهای بالا یا زیر تنش‌های زیاد وارد کارزار شوند. ولی معمولاً خانواده‌ای که سمتگیری مناسبتری دارد، زودتر وارد عمل شده و هنگامی



شکل ۴-۵ تغییر شکل اولیه وقتی ظاهر می‌شود که تنش برشی به مقدار بحرانی  $\tau_c$  برسد.  $\sigma_Y$  و  $n$  معمولاً در یک صفحه نیستند.



دو قطعه بلور روی هم به طور صلب حرکت می‌کنند. برای این منظور، صفحه اتمی بالایی باید بر صفحه اتمی زیرین صعود کند. تنش برشی مورد نیاز نخست افزایش می‌یابد، از بیشینه‌ای می‌گذرد، و درست پیش از این که صفحه بالایی به موضع پایدار بعدی به فاصله  $a$  از نقطه آغاز سقوط کند، به صفر می‌رسد. تنش برشی مورد نیاز را به صورت زیر فرض می‌کنیم:

$$\tau = \tau_{\max} \sin \frac{\gamma \pi x}{a}$$

و برای مقادیر کوچک  $x$

$$\tau = \frac{\tau_{\max} \gamma \pi x}{a} \quad \text{و} \quad \tau = \frac{G x}{a}$$

به طوری که

$$\tau_{\max} \approx G / \gamma \pi$$

در لغزش صلب  $\tau_c = \tau_{\max}$ ، پس  $\tau_c \approx G$

شکل ۴-۶ محاسبه ساده بالان نشان می‌دهد که لازمه برش دادن بلور با جابه‌جایی صلب یک بخش نسبت به بخش دیگر، این است که  $\tau_c \approx G$  که کاملاً متفاوت از مشاهدات تجربی است.

که از پای درآمد، صفحات لغزش دیگری وارد عمل می‌شوند. تنش‌های برشی بحرانی مشاهده شده، کوچک و از مرتبه  $G \cdot 10^{-4}$  هستند، که  $G$  مدول برشی است.<sup>۱</sup> این در حالی است که اگر لغزش به صورت حرکت صلب قطعه‌ای از بلور روی قطعه دیگر رخ دهد، انتظار می‌رود تنش برشی بحرانی از مرتبه  $G \cdot 10^{-1}$  باشد (شکل ۴-۶). بنابراین، تنش‌های بحرانی مشاهده شده در حدود  $10^3$  مرتبه کوچکتر از مقادیر نظری‌اند و لذا امکان لغزش صلب وجود ندارد.

## ۴-۲ دررفتگی‌ها

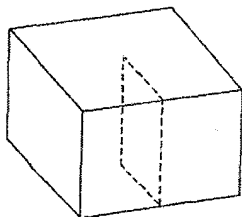
بلورها بسیار نرمند، زیرا نقص‌هایی خطی به نام دررفتگی، در آنها یافت می‌شوند. مفهوم دررفتگی نخستین بار در سال ۱۹۳۴ به کوشش تیلور<sup>۲</sup> (و مستقلاً توسط اوراوان<sup>۳</sup> و پولانیای<sup>۴</sup>) برای توصیف مقادیر پایین تنش برشی بحرانی، وارد فیزیک بلور شد و برگرز<sup>۵</sup> در ۱۹۳۸ مفهوم آن را گسترش داد.

۱- در عمل،  $G \approx E / 2.5$  است. برای یک جامد کُشان همسانگرد  $G = E / 2(1 + \nu)$  است، که  $\nu$  نسبت پواسون است و برای میله استوانه‌ای عبارت است از خارج‌قسمت تغییر جزئی در شعاع بر تغییر جزئی در طول،  $0 \leq \nu \leq 0.5$ .

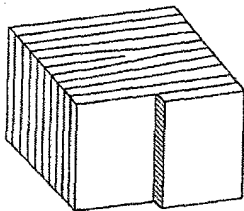
نخستین گواه تجربی بر وجود دررفتگیها در سال ۱۹۴۸ و پس از مشاهده سازگاری نقش‌های رشد یافته بر سطح بلورهای طبیعی بریل<sup>۱</sup> با پیش‌بینی نظریه دررفتگی، ارائه شد. امروزه روش‌های بسیاری برای بررسی دررفتگی‌ها وجود دارد، که استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی مهمترین آنهاست. ساده‌ترین نوع دررفتگی‌ها عبارتند از "لبه‌ای" و "پیچشی". می‌توان چنین تصور کرد که این دررفتگی‌ها از قطعات بلوری کاملی شکل گرفته‌اند که پس از بریده شدن تغییر شکل یافته و آنگاه دوباره به هم پیوند خورده‌اند (شکل ۴-۷). در بلورهای واقعی، دررفتگی موجب یک جابه‌جایی به اندازه یک فاصله بین‌اتمی می‌شود، که این امر برای هر دو نوع دررفتگی لبه‌ای و پیچشی به وضوح دیده شده است. دررفتگی لبه‌ای، خط جهت‌داری است که در اثر ورود یک نیم‌صفحه اضافی به درون بلور کامل شکل می‌گیرد. شکل ۴-۷-ت یک دررفتگی لبه‌ای مثبت را نشان می‌دهد که به سمت داخل صفحه شکل جهت‌گیری کرده است. یک دررفتگی پیچشی می‌تواند چپگرد یا راستگرد باشد.

خط دررفتگی با بازآرایی اتم‌های نزدیک به خود می‌تواند به حرکت در آید. اگر خط دررفتگی به بیرون بلور رانده شود، بخش بالایی بلور نسبت به بخش زیرین آن حرکت می‌کند و یک پله روی سطح ایجاد خواهد شد. به این ترتیب، بدون نیاز به حرکت صلب قطعات بلور، نوعی لغزش روی می‌دهد. بنابراین، اگر دررفتگی‌هایی در بلور وجود داشته باشد، انتظار می‌رود بتوان آنها را با تنش‌های برشی کوچکی به حرکت درآورد که از حرکتشان لغزش به وجود آید. برعکس، می‌توان گفت که ایجاد تغییر شکل در بلوری که فاقد هرگونه دررفتگی است، دشوار خواهد بود و برای این کار به تنش برشی بحرانی نسبتاً بزرگ  $10^{-1}$  G نیاز است. در واقع، چنین بلورهایی را می‌توان رشد داد که اغلب به صورت شاخک‌های کوچکی به نام "تاره" ایجاد می‌شوند و رفتارشان به رفتار ایده‌آل نزدیک است. همچنین می‌توان ریشه بزرگتر بودن قدرت تسلیم نمونه‌های بسپلور از تک‌بلورها را دریافت. در واقع، مرز بین دانه‌ها مانع "خروج" دررفتگی‌ها از دانه‌ها می‌شود و بدین ترتیب، در تنش‌های پایین از لغزش جلوگیری می‌کنند. در واقع، قدرت تسلیم مواد بسپلور با کاهش اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد و با  $d^{-1/2}$  متناسب است، که  $d$  "قطر" میانگین ذره است.

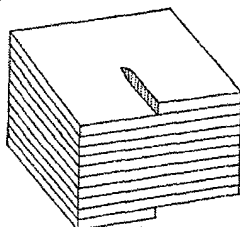
دررفتگی‌ها در بلور چگونه به وجود می‌آیند؟ پاسخ دقیق آن روشن نیست، ولی عموماً گفته می‌شود که هنگام انجماد یک فلز، بی‌نظمی‌های شبکه در آن منجمد شده و دررفتگی‌ها شکل می‌گیرند. دررفتگی‌ها از نظر ترمودینامیکی پایدار نیستند؛ گرچه حذف آنها پس از شکل‌گیری دشوار است، اما آنتروپی پیکربندی آنها کوچک است. بازپخت طولانی از تعداد دررفتگی‌ها می‌کاهد.



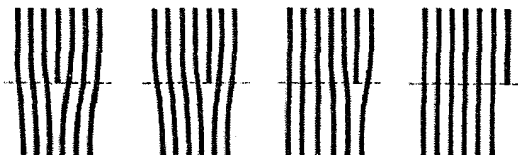
(الف)



لبه‌ای  
(ب)



پیچشی  
(پ)



(ت)

شکل ۴-۷ دررفتگی یک نقص خطی است که ترتیب پیدایش آن در بلور کامل را می‌توان به صورت زیر تصور کرد: (۱) با برش بلور در امتداد صفحه لغزش (الف)، (۲) جابه‌جایی جزئی یک بخش از بلور نسبت به بخشی دیگر به اندازه یک فاصله بین‌اتمی و (۳) جوش خوردن. بسته به راستای برش، دررفتگی پیچشی (ب) و یا دررفتگی لبه‌ای (پ) تشکیل می‌شود. دررفتگی، خط مرزی بین ناحیه‌های جابه‌جا شده (لغزیده) و دست‌نخورده (نلغزیده) است، که اگر به انتهای دررفتگی لبه‌ای در صفحه لغزش آن نگاه کنیم (ت) به آسانی دیده می‌شود. یک علامت و راستا نیز به دررفتگی نسبت داده می‌شود، بسته به این که نیم‌صفحه اضافی از بالا (+) یا پایین (-) صفحه لغزش وارد شده باشد.

خواهیم دید که دررفتگی‌ها می‌توانند حین تغییر شکل بلور به وجود آیند. حتی بلوری که به خوبی بازپخت شود، چگالی دررفتگی‌ها در آن حدود  $10^4 \text{ cm}^{-2}$  است، ولی فلزی که به سختی روی آن کار شده باشد ممکن است تا  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  دررفتگی داشته باشد. (این رقم‌ها تعداد میانگین خط‌های دررفتگی است که از واحد سطح مقطع بلور می‌گذرند.)

دررفتگی‌های لبه‌ای و پیچشی گونه‌های خالص دررفتگی‌ها هستند، و گذار پیوسته‌ای از یک نوع به نوع دیگر نیز امکان‌پذیر است، هر چند که تجسم آن در مقیاس اتمی آسان نیست (صفحه ۱۸ از مرجع [۱] را ببینید). خط دررفتگی را می‌توان به صورت مرز بین دو ناحیه بلور تعریف کرد که یکی از آنها لغزیده و دیگری ثابت مانده است. چون دررفتگی در مقیاس اتمی موجب لغزش

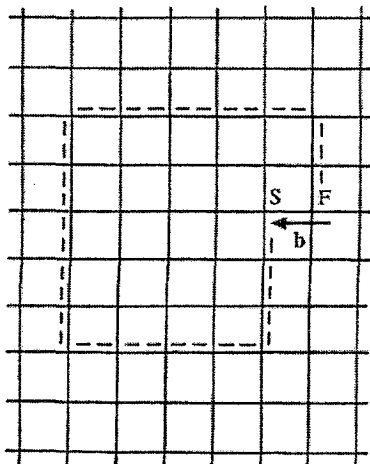
می‌شود، حرکت آن متناظر با انتقال ماده است. بنابراین لازم است که خط دررفتگی یا در سطح بلور پایان یابد، یا حلقه بسته‌ای تشکیل دهد و یا بخشی از یک شبکه از دررفتگی‌ها باشد. در غیر این صورت، باید اتم‌ها یا حفره‌هایی اضافی در بلور پدیدار شوند.

قدرت دررفتگی با برداری به نام بردار برگرز  $b$ ، تعریف می‌شود که معرف راستا و مقدار لغزشی است که دررفتگی تولید می‌کند. بردار برگرز را به صورت زیر می‌توان تعریف کرد. در بلور واقعی که فرض می‌شود اتم‌ها به طور عادی جایگاه‌های یک شبکه برآه را اشغال کرده‌اند، با شروع از یک جایگاه اتمی خاص و حرکت با یک سری گام‌های بین‌اتمی و در نهایت بازگشت به نقطه شروع، می‌توان یک مدار برگرز بسته را رسم کرد. الزامی به حفظ یک صفحه خاص نیست، اما با حرکت در یک صفحه، توصیف وضعیت ساده‌تر می‌شود. در شکل ۴-۸-الف، مدار برگرز یک دررفتگی لبه‌ای که جهت آن به سمت داخل صفحه کاغذ است و نیم‌صفحه اضافی از بالای صفحه لغزش وارد شده است، را در بر گرفته است. بر اساس قرارداد، مدار برگرز به صورت راستگرد نسبت به جهت خط دررفتگی طی می‌شود. البته، با توجه به جهت خط دررفتگی، دو انتخاب وجود دارد: یکی موجب یک بردار برگرز به سمت چپ می‌شود، و از دیگری یک بردار برگرز به سمت راست نتیجه می‌شود. این موضوع نتیجه مستقیمی از تقارن آینه‌ای حول نیم‌صفحه اضافی است. هر دو انتخاب به یک میزان معتبرند. منظور از یک دررفتگی لبه‌ای مثبت، یک دررفتگی لبه‌ای است که نیم‌صفحه از بالا وارد شده باشد، که در این حالت، جهت خط به سمت داخل صفحه کاغذ انتخاب می‌شود.

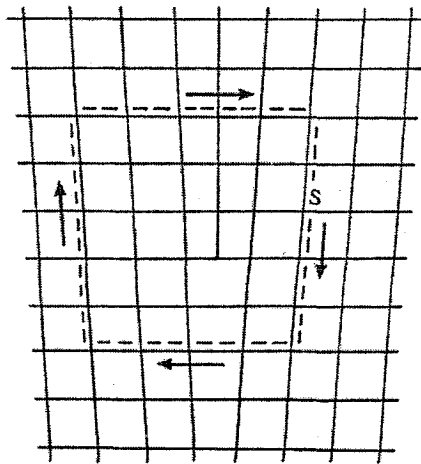
اکنون یک بلور مشابه اما ایده‌آل و عاری از تمام نقصهای احتمالی را در نظر گرفته و همان سلسله گام‌های اتمی که مدار را در بلور واقعی ایجاد کردند به عقب برمی‌گردیم. در این حالت مدار بسته نمی‌شود. نقطه انتهایی  $F$  بر نقطه شروع  $S$  منطبق نیست. بردار بسته کننده  $FS$ ، که سمتگیری آن به سمت چپ است، بردار برگرز دررفتگی تعریف می‌شود (شکل ۴-۸-ب). یک دررفتگی لبه‌ای منفی، نیم‌صفحه اضافی‌اش از پایین صفحه لغزش وارد می‌شود و به سمت خارج صفحه کاغذ سمتگیری کرده است. می‌توان توجیه کرد که این بردار برگرز از نظر قدرت و جهت همانند بردار برگرز دررفتگی لبه‌ای مثبت است. مدارهای برگرز را می‌توان به طریق مشابه برای دررفتگی‌های پیچشی نیز رسم کرد (شکل ۴-۹).

میکروسکوپ الکترونی دلایل بسیاری بر وجود انواع مختلف دررفتگی، راست‌خط‌های بندبند، حلقه‌ها (که لزوماً به یک صفحه محدود نیستند) و شبکه‌های سه‌بعدی فراهم آورده است





بلور ایده‌آل  
(ب)

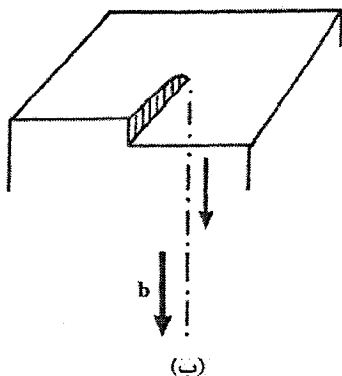


بلور واقعی  
(الف)

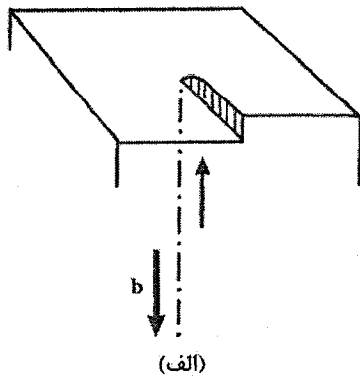
شکل ۴-۸ برای تعیین بردار برگرز  $b$  یک دررفتگی، یک مدار بسته پیرامون دررفتگی در بلور واقعی رسم می‌شود (الف). سپس این مدار در یک بلور ایده‌آل رسم می‌گردد (ب) که بسته نمی‌شود. بردار FS مورد نیاز برای بستن آن مسیر، به عنوان بردار برگرز  $b$  تعریف می‌شود. جهت دررفتگی به سمت داخل صفحه شکل است و مدار ساعتگرد طی می‌شود. این تعریف یک دررفتگی لبه‌ای مثبت است.

(شکل ۴-۱۰). بردار برگرزی که برای یک حلقه یا خط دررفتگی معلوم به دست می‌آید باید همواره یکسان بوده و در یک شبکه دررفتگی پیوسته باشد، به طوری که در یک گره (نقطه برخورد دو یا چند خط دررفتگی)، باید داشته باشیم:

$$\sum b = 0$$

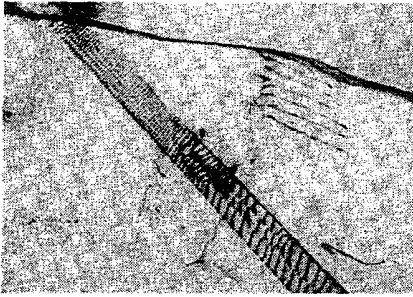


(ب)

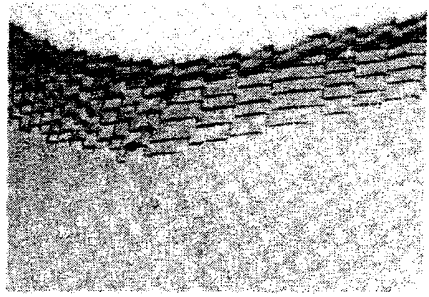


(الف)

شکل ۴-۹ جهت و بردار برگرز دررفتگی‌های پیششی سمت راست (الف) و سمت چپ (ب).



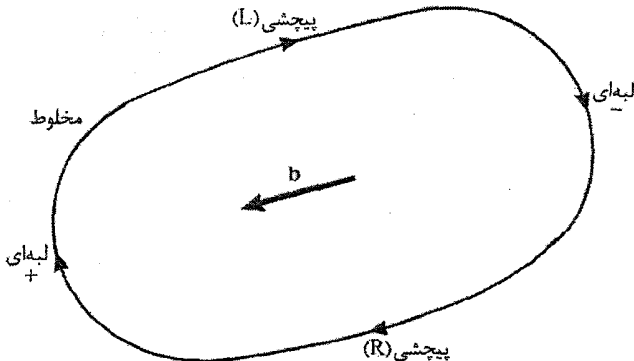
(ب)



(الف)

شکل ۴-۱۰ دررفتگی‌ها در بلور ممکن است به صورت راست‌خطهای منتهی به سطح بلور یا به صورت شبکه‌های پیچیده‌ای دیده شوند. (الف) شبکه‌ای از دررفتگی‌ها در فولاد فریتی، که مرزدانه‌ای با زاویه کوچک را تشکیل می‌دهند. نمونه، برگه بسیار نازکی است که با میکروسکوپ الکترونی بررسی شده است. (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از برگه‌ای مشابه. دررفتگی‌ها از ضخامت برگه گذشته و در تصویر به صورت خطهای راست ظاهر می‌شوند. همه خطها از یک چشمه ریشه می‌گیرند و در یک صفحه لغزش حرکت می‌کنند. مرزدانه‌های با زاویه بزرگ مانع حرکت دررفتگی‌ها شده و موجب "انباشته شدن" آنها می‌شوند.

این حقیقت که دررفتگی‌های (لبه‌ای یا پیچشی) با علامت مخالف، بردار برگز یکسانی دارند یک ویژگی مهم یک حلقه دررفتگی بسته است. یک حلقه دررفتگی، مرزی را نشان می‌دهد که لغزش در آن رخ داده است. عنصر لغزش در سراسر سطح درون حلقه یکسان است. از آنجا که خط دررفتگی در امتداد طول خود جهت یکسانی دارد، لذا علامت بخش‌های متقابل حلقه باید متفاوت باشد (شکل ۴-۱۱). این شرط برای اطمینان از اینکه وقتی حلقه در یک نقطه جمع شود دررفتگی‌ها همدیگر را از بین می‌برند و لغزش محو می‌شود نیز لازم است.

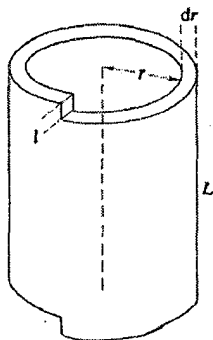


شکل ۴-۱۱ یک حلقه دررفتگی تخت ساعتگرد، که ماهیت متغیر دررفتگی و جهت آن را نشان می‌دهد.

### ۴-۲-۱ انرژی دررفتگی، جابه‌جایی‌های جهشی، چشمه‌ها

دررفتگی دارای انرژی است که در میدان کرنشی کشسان اطراف آن ذخیره شده است. این انرژی، که برای دررفتگی پیچشی به آسانی قابل محاسبه است (شکل ۴-۱۲)، متناسب با  $b^2$  است. یعنی دررفتگی همواره کوچکترین بردار برگرز ممکن را دارد که با فاصله بین‌اتمی در راستای لغزش برابر است. هر دررفتگی با قدرت بیشتر، خودبه‌خود به دررفتگی‌های مجزایی با کوچکترین بردارهای برگرز تجزیه خواهد شد و سپس این دررفتگی‌ها در اثر میدان‌های تنش دافعه بینشان از هم دور می‌شوند. چنان که شکل ۴-۱۳ نشان می‌دهد، به هر دررفتگی می‌توان علامت مثبت یا منفی نسبت داد. روشن است که دررفتگی‌های هم‌علامت یکدیگر را دفع می‌کنند، در حالی که دررفتگی‌های با علامت مخالف ممکن است یکدیگر را جذب کرده یا حتی در هم ادغام شوند. به شکلی دیگر، اگر این دررفتگی‌ها روی صفحات لغزشی مجزایی قرار داشته باشند، می‌توانند خطی از حفره‌های اتمی به نام تهیج‌های شبکه و یا، اگر همپوش شوند، خطی از اتم‌های بینایی اضافی به وجود آورند. این حفره‌های شبکه‌ای یا اتم‌های اضافی که جایگاه‌های شبکه را اشغال نمی‌کنند، "نقص‌های نقطه‌ای" خوانده می‌شوند. در مواردی، بردار برگرز ممکن است کسری  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{6})$  از فاصله بین‌اتمی باشد، که در این صورت دررفتگی را "دررفتگی جزئی" می‌نامند، که در مثالی خاص این مطلب تشریح خواهد شد.

یک خط دررفتگی لزوماً راست خط نیست بلکه ممکن است پله‌ای باشد، که در آن صورت "جابه‌جایی جهشی" خوانده می‌شود (شکل ۴-۱۴). جست این پله‌ها معمولاً به اندازه یک یا دو اتم است و می‌توانند با پخش تهیج‌های شبکه‌ای در امتداد دررفتگی و یا وقتی که دررفتگی‌ها یکدیگر را قطع می‌کنند، تشکیل شوند (شکل ۴-۱۵). معمولاً دررفتگی لبه‌ای تنها می‌تواند با فرآیند پخش که



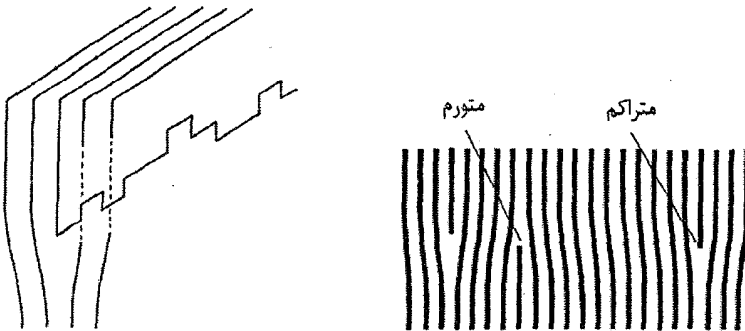
فرض کنیم یک جزء حجم استوانه‌ای، یک دررفتگی پیچشی را در بر گیرد، جابه‌جایی  $l$  موجب کرنش برشی  $e = l/2\pi$  و تنش برشی  $\tau = Ge$  می‌شود. کار لازم برای جابه‌جایی جزئی  $dl$  برابر است با  $dW = \tau L dr dl$ ، بنابراین کار بر واحد طول برای ایجاد دررفتگی مورد نظر عبارت است از:

$$\frac{W}{L} = \int_0^R \int_0^b \frac{G}{2\pi r} l dr dl = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

این کمیت انرژی کرنشی کشسان دررفتگی است.  $r_0$  شعاع مغزی دررفتگی و  $R$  حد بالای گسترش میدان کرنشی است که با چگالی دررفتگی در ماده تعیین می‌شود.

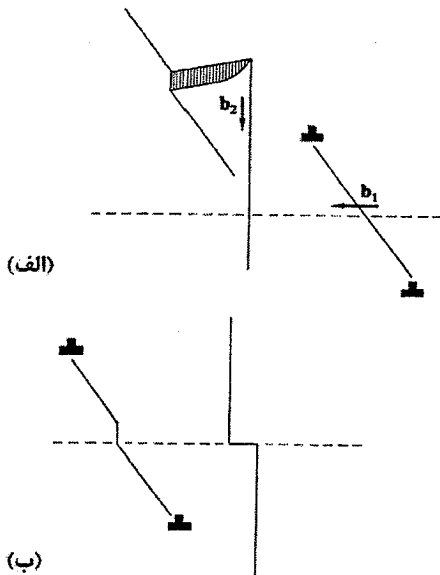
شکل ۴-۱۲ محاسبه انرژی کرنشی کشسان مربوط به واحد طول یک دررفتگی پیچشی (با فرض ناچیز بودن انرژی مغزی).

با افزایش دما احتمال آن بیشتر می‌شود، صفحه لغزش اولیه خود را ترک کند، که در این صورت "صعود دررفتگی" خوانده می‌شود. وقتی یک دررفتگی دارای چند جابه‌جایی جهشی باشد، بخش‌های قائم دررفتگی ممکن است در صفحات لغزش تنگ‌پکیده قرار نگیرند و نتوانند به آسانی دررفتگی مادری خود بلغزند. بنابراین جابه‌جایی‌های جهشی مانع از حرکت دررفتگی می‌شوند. این فرایند به ویژه برای جابه‌جایی جهشی، روی دررفتگی پیچشی به خوبی مشهود است (شکل ۴-۱۶). واضح است که این جابه‌جایی جهشی دارای سرشت لبه‌ای است (با بررسی سمتگیری بردار برگرز خواهید دید که این بردار در سرتاسر این دررفتگی پیوسته است) و حرکت آن با حرکت دررفتگی پیچشی ناسازگار است. اگر با نیروی زیاد، این آرایش وادار به حرکت شود، آنگاه یا ردیفی از اتم‌های اضافی تولید می‌شود، و یا یکی از تهیج‌های شبکه‌ای شکل می‌گیرد (شکل ۴-۱۷). جابه‌جایی جهشی برای دررفتگی پیچشی به صورت یک لنگر عمل می‌کند. تشکیل دررفتگی‌های ویژه‌ای که نتوانند حرکت کنند نیز امکان‌پذیر است، که به آنها دررفتگی‌های "چسبیده" می‌گویند. نکته مهم این است که دررفتگی‌های راست‌خط، علاوه بر امکان حرکت آسان، می‌توانند همراه با جابه‌جایی‌های جهشی یا متصل به دررفتگی‌های چسبیده در مکان‌های خاصی گیر کنند. این ویژگی بسیار مهمی است، زیرا به تولید دوباره دررفتگی‌ها منجر می‌شود. وقتی لغزش رخ می‌دهد، ممکن است چنین تصور شود که دررفتگی‌ها از بلور بیرون می‌روند، که در آن صورت بلور به سرعت تهی می‌شود.



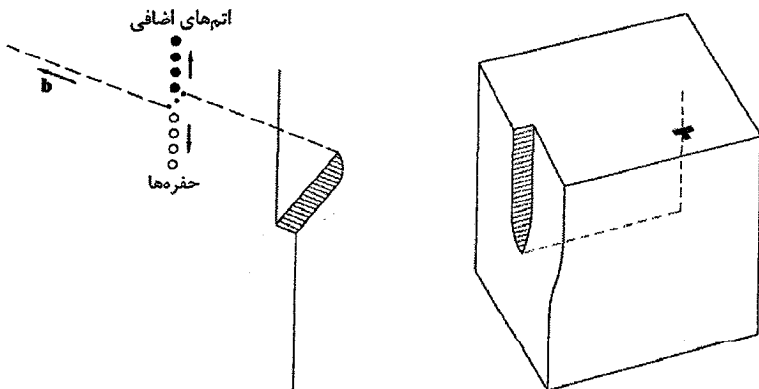
شکل ۴-۱۴ یک خط دررفتگی در مقیاس اتمی لزوماً راست‌خط نیست. ولی ممکن است هنگام شکل‌گیری "جابه‌جایی جهشی"، پله‌های ناهمواری در ابعاد اتمی در خط دررفتگی ظاهر شود.

شکل ۴-۱۳ سازگار با تعریف بردار برگرز، بسته به این که نیم‌صفحه اضافی بالا یا پایین صفحه لغزش باشد، علامت دررفتگی به ترتیب مثبت یا منفی است. هر دررفتگی نواحی مترکم و متورم دارد. دررفتگی‌های با علامت مخالف، بسته به این که روی یک صفحه لغزش باشند یا نباشند، ممکن است به طور کامل یا جزئی یکدیگر را از بین ببرند.



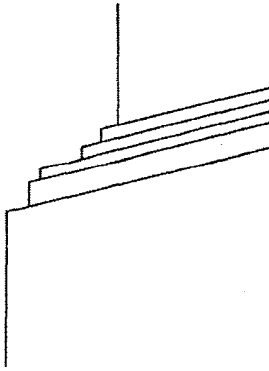
شکل ۴-۱۵ با عبور دررفتگی‌ها از بین هم، جابه‌جایی‌های جهشی شکل می‌گیرند. (الف) دررفتگی‌های جدا از هم پیش از آن که یکدیگر را قطع کنند و (ب) پس از آن، که جابه‌جایی‌های جهشی به درون هر دو دررفتگی راه یافته‌اند.

از این رو، باید با سرعت زیاد سخت شود و به قدرت ایده‌آل برسد. اما، بررسی دقیقتر نوارهای لغزش نشان می‌دهد که روی یک صفحه لغزش معین ممکن است لغزش‌های زیادی رخ دهند، بنابراین می‌توان گفت که دررفتگی‌ها باید روی این صفحات لغزش ایجاد شوند (شکل ۴-۱۸).



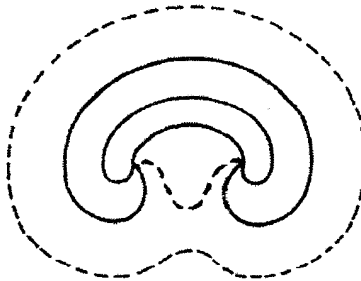
شکل ۴-۱۷ ماده باید هنگام حرکت دررفتگی، پایسته بماند. در اینجا، بسته به راستای حرکت، جابه‌جایی جهشی می‌تواند تهنج‌های شبکه‌ای یا اتم‌های بینابینی را به وجود آورد.

شکل ۴-۱۶ دررفتگی در یک بلور به پایان نمی‌رسد. درست است که در اینجا دررفتگی پیچشی پایان می‌یابد، ولی عنصری از دررفتگی لبه‌ای به دنبال آن شکل می‌گیرد.



شکل ۴-۱۸ بررسی با میکروسکوپ الکترونی نشان داده است که روی یک صفحه لغزش، لغزش چندگانه به وجود می‌آید، که نشان می‌دهد دررفتگی‌ها باید روی صفحه لغزش تولید شوند.

فرانک و رید<sup>۱</sup> به یکی از چشمه‌های بازتولید دررفتگی اشاره کرده‌اند که بارها با تجربه به اثبات رسیده است. فرض کنیم دو سر قطعه‌ای از یک دررفتگی پیچشی راست با دررفتگی‌های لبه‌ای که می‌توانند حرکت کنند (مثلاً به خاطر داشتن تعدادی جابه‌جایی جهشی)، میخکوب شده باشند. توالی خط‌ها در شکل ۴-۱۹ نشان می‌دهد که چگونه هر خط در اثر اعمال تنش به بیرون کمانه می‌کند. از آنجا که دو سر خط دررفتگی ثابت است، در نهایت باید به پشت کمانه کند و بالاخره بخش‌های تشکیل‌دهنده آن حلقه بسته‌ای را تشکیل دهند، ولی همزمان عنصر اولیه بازآفریده می‌شود. در اثر تنش پیوسته، این فرآیند می‌تواند بارها تکرار شود و رشته‌ای از حلقه‌های دررفتگی و لغزش چندگانه روی یک صفحه معین ایجاد شوند.



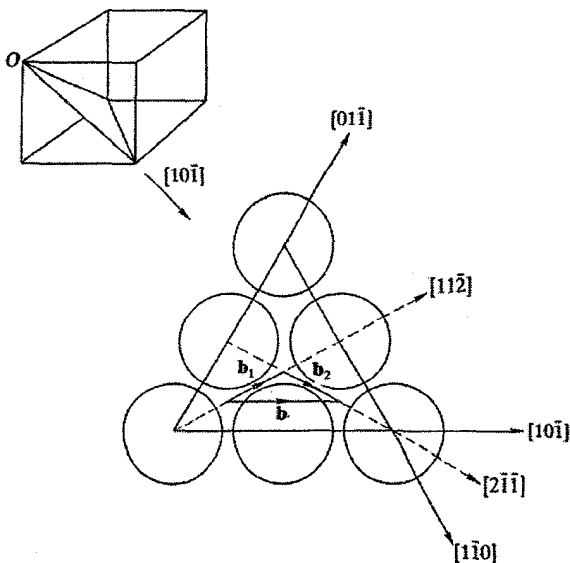
شکل ۴-۱۹ چشمه فرانک-رید. دو انتهای یک بخش راست‌خط دررفتگی لبه‌ای توسط دررفتگی‌های پیچشی با علامت‌های مخالف میخکوب می‌شوند. دررفتگی لبه‌ای تحت تنش، پس‌زده شده و در نهایت به خودش می‌رسد و یک حلقه بسته شکل می‌گیرد. اما در همان زمان، دررفتگی اولیه بازسازی می‌شود (خط‌چین)، که به این ترتیب تشکیل حلقه‌ها به طور مداوم ادامه پیدا می‌کند.

### ۲-۲-۴ واکنش‌های دررفتگی، نقص‌های روی هم‌چینی

گفته شد که دررفتگی‌ها می‌توانند شبکه‌هایی تشکیل دهند و در هر گرهی که دررفتگی‌ها به هم می‌رسند، باید بردار برگرز پایسته بماند. یعنی یک دررفتگی به دو دررفتگی مختلف تجزیه می‌شود، به طوری که می‌توان نوشت:

$$b = b_1 + b_2 \quad (۲-۴)$$

این عمل را «واکنش دررفتگی» می‌خوانند که نمونه‌ای از آن در ساختار مرم (fcc) رخ می‌دهد. در این ساختار، {۱۱۱} صفحات لغزش و <۱۱۰> راستاهای لغزش هستند. اکنون صفحه (۱۱۱) که در شکل ۲۰-۴ مشخص شده است، را در نظر می‌گیریم. اگر فرض شود که چنین صفحه‌ای از کره‌های مماس بر هم ساخته شده است، یک بردار برگرز به صورت  $\frac{1}{2}a [1\bar{0}1]$  قابل تشخیص خواهد بود (شکل ۲۰-۴). ولی با توجه به ساختار تپه‌ماهوری صفحات {۱۱۱}، امکان این که لغزشی بدین بزرگی با یک تک‌جابه‌جایی دررفتگی رخ دهد بسیار کم است، زیرا اتم‌های صفحات مجاور باید روی هم بالا و پایین شوند. بهتر است که جابه‌جایی در امتداد خط‌های شکسته‌ای (جناغی) که از فرورفتگی‌های بین اتم‌های این صفحه لغزش می‌گذرند انجام شود. این حالت را در شکل ۲۰-۴ می‌توان دید که در آن، راستاها و بردارهای درگیر به صورت زیر مشخص شده‌اند:



شکل ۲۰-۴ لغزش جناغی در صفحه (۱۱۱) از یک بلور مرم (fcc). بردار برگرز  $b$  یک دررفتگی کامل را می‌توان به دررفتگی‌های جزئی جناغی با بردارهای برگرز  $b_1$  و  $b_2$  تجزیه کرد.

$$b = \frac{1}{2} a [1 \cdot \bar{0}] \quad (3-4)$$

$$b_1 = \frac{1}{3} (a [1 \cdot \bar{0}] - \frac{1}{2} a [1 \cdot \bar{1}]) = \frac{1}{6} a [1 \cdot \bar{2}] \quad (4-4)$$

همچنین،

$$b_2 = \frac{1}{6} a [2 \cdot \bar{1}] \quad (5-4)$$

روشن است که  $b = b_1 + b_2$ ، زیرا

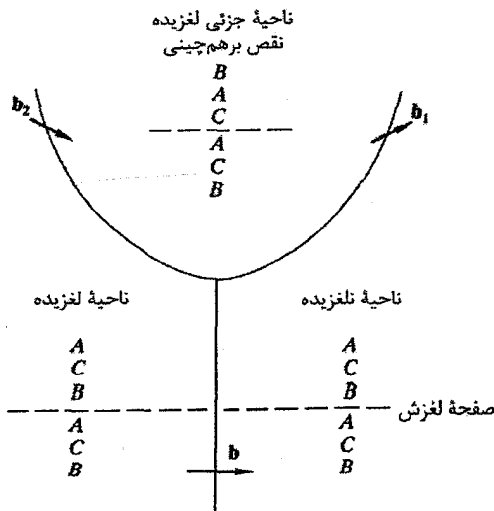
$$\frac{1}{2} a [1 \cdot \bar{0}] = \frac{1}{6} a [1 \cdot \bar{2}] + \frac{1}{6} a [2 \cdot \bar{1}]$$

به این ترتیب،  $b$  که یک بردار دررفتگی کامل است، می‌تواند به دو دررفتگی جزئی  $b_1$  و  $b_2$  تجزیه شود.

با ارزیابی انرژی می‌توان پی برد که آیا چنین تجزیه‌ای رخ می‌دهد. انرژی متناسب با  $b^2$  است، و از طرفی داریم:

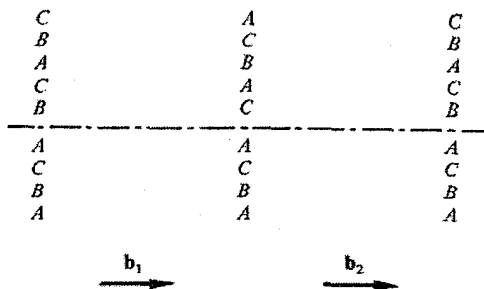
$$b_1^2 + b_2^2 = \frac{1}{3} a^2 \quad \text{در حالی که} \quad b^2 = \frac{1}{2} a^2$$

لذا حالت پایدار از دیدگاه انرژی این است که هر دررفتگی به دو دررفتگی جزئی تجزیه شود. در این صورت می‌توان انتظار داشت که دررفتگی‌های جزئی در اثر دافعه متقابل از هم جدا شده و وضعیتی نظیر شکل ۴-۲۱ را به وجود آورند. اگر دررفتگی‌های جزئی جدا شوند، آنگاه در



شکل ۴-۲۱ تجزیه دررفتگی به دررفتگی‌های جزئی، لایه‌ای از نقص روی هم‌چینی را به وجود می‌آورد. دررفتگی‌های کامل و جزئی همراه با توالی روی هم‌چینی مناسب نشان داده شده‌اند.





شکل ۲-۲ توالی صفحات در بلور کامل و اثر لغزش جزئی که نقص روی هم‌چینی را به وجود می‌آورد.

مرزهای خود ناحیه‌ای از بلور با لغزش جزئی را در بر می‌گیرند. این ناحیه را به دلیل زیر، «نقص روی هم‌چینی» می‌خوانند. می‌دانیم که ساختار مرم (fcc) با روی هم‌چینی صفحه‌های تنگ‌پکیده در توالی ...ABCABCABC... ساخته می‌شود (شکل ۲-۹). اکنون فرض کنیم که بلور در لایه A دارای صفحه لغزش باشد. عبور دررفتگی جزئی  $b_1$  موجب می‌شود که همه ماده واقع در بالای صفحه لغزش به اندازه یک گام جزئی در توالی حرکت کند، به طوری که صفحه B به صفحه C، صفحه C به صفحه A و الی آخر تبدیل شوند. در ناحیه با لغزش جزئی، توالی یاد شده به صورت شکل ۲-۴ می‌شود. در واقع، در محلی که فقط دررفتگی جزئی  $b_1$  عبور کرده است، جزء کوچکی از ساختار شت‌پ (hcp) تشکیل می‌شود که بین توالی مرم (fcc) ساندویچ شده است، که آن را نقص روی هم‌چینی می‌خوانند. سپس با ظهور دومین دررفتگی جزئی  $b_2$ ، لغزش دیگری در ماده بالای صفحه لغزش ایجاد می‌شود، به طوری که صفحه C به صفحه B، صفحه B به صفحه A و الی آخر تبدیل می‌شود. در نتیجه، با برطرف شدن نقص، روی هم‌چینی به توالی درست خود باز می‌گردد. از آنجا که نقص روی هم‌چینی نظم دوره‌ای شبکه را مخلدوش می‌سازد، لذا انرژی سطحی معینی دارد، که این انرژی فاصله دررفتگی‌های جزئی را تعیین می‌کند. اگر انرژی نقص روی هم‌چینی به اندازه کافی بزرگ باشد، می‌تواند از تجزیه دررفتگی به دررفتگی‌های جزئی به طور کامل جلوگیری کند. در این مورد باید شرط انرژی را به صورت زیر نوشت:

$$b^2 < b_1^2 + b_2^2 + \Delta$$

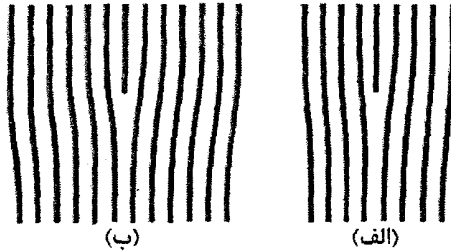
که در آن،  $\Delta$  سهم انرژی نقص روی هم‌چینی را نشان می‌دهد.

اهمیت نقص‌های روی هم‌چینی در این است که مانع لغزش ضربدری، یعنی بیرون رفتن دررفتگی پیمچی از صفحه لغزش خود به صفحه دیگر موازی با آن، می‌شوند. اگر نوعی مانع در راه دررفتگی وجود داشته باشد، وقوع لغزش‌های ضربدری می‌تواند ضروری باشد.

## ۴-۲-۳ کارسختی

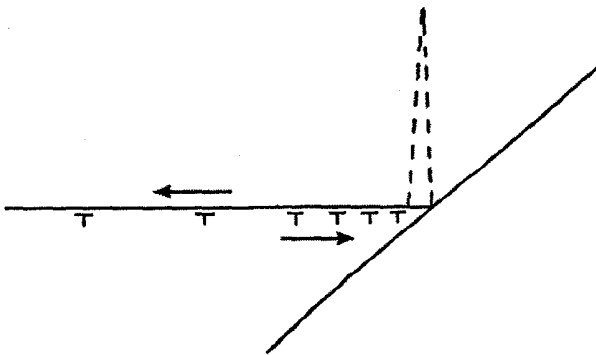
تک بلورها به آسانی تغییر شکل می دهند، زیرا دارای دررفتگی هایی هستند که تحت تنش های برشی کوچک می توانند حرکت کنند. از شکل ۴-۷ پیداست که یک دررفتگی در تعادل دارای ساختاری متقارن است و برای حرکت آن باید کار انجام شود تا بر سدی که هر ردیف از اتمها در راه آن ایجاد می کنند، فائق آید. این مقاومت ذاتی در برابر حرکت دررفتگی را «اصطکاک شبکه» یا نیروی پییر-نابارو<sup>۱</sup> می خوانند. ویژگی دیگر این است که تا کتون صریحاً چنین فرض کرده ایم که دررفتگی یک نقص خطی موضعی است، که چون نیم صفحه اتمی اضافی بین دو یا سه صفحه اتمی قرار می گیرد، این دررفتگی را «دررفتگی باریک» می خوانند. با وجود این در فلزات که پیوند بین اتمها همسانگرد است، دلیلی وجود ندارد که واپسش ایجاد شده توسط نیم صفحه اضافی نتواند روی تعداد بیشتری از صفحات همسایه واهلیده شود، که این باعث ایجاد دررفتگی پهن خواهد شد (شکل ۴-۲۳). انتظار می رود که دررفتگی های پهن آسانتر از دررفتگی های باریک حرکت کنند و وابستگی آنها به دما کمتر باشد. با پیشروی لغزش آسان، دررفتگی ها یکدیگر را قطع کرده و موجب جابه جایی های جهشی می شوند که حرکت دررفتگی ها را کند می سازند. افزون بر آن، واکنش دررفتگی ها می تواند دررفتگی های ساکنی را ایجاد کند که مهار قویتر دررفتگی ها را در پی داشته باشند. فلزاتی با انرژی نقص روی هم چینی پایین (مثل Cu)، به سختی لغزش ضربدری دارند، به طوری که تغییر شکل آنها به تدریج مشکلتر می شود. با فعال شدن چشمه های جدید دررفتگی (مثلاً از طریق سازوکار فرانک-رید یا تنش های درونی افزایشی)، چگالی دررفتگی ها افزایش یافته و موجب تشدید برهم کنش می شود. میدانهای تنشی دررفتگی ها همپوشی کرده و حرکت تک تک دررفتگی ها مشکل و مشکلتر می شود، که پیامد آن افزایش سریع تنش لازم برای حفظ آهنگ کرنش است. برهم کنش دررفتگی ها موجب حفره های میکرونی می شود (شکل ۴-۲۴)، که به عنوان متراکم کننده تنش عمل کرده و بالاخره موجب از هم گسیختگی نمونه خواهند شد.

توصیف ویژگی های مکانیکی آلیاژها در این بحث نمی گنجد، ولی به آسانی می توان دریافت که تورم شبکه حول دررفتگی ها، مکان های مناسبی را برای تجمع عناصر آلیاژساز جانشین (یعنی عناصری که جایگاه های شبکه را اشغال می کنند) فراهم می آورد. تعداد این جایگاهها در محلول های حاوی عناصر آلیاژساز بینابینی (یعنی عناصری که بین جایگاه های معمولی شبکه قرار می گیرند، مثل کربن در آهن)، حتی بیشتر است. لذا می توان انتظار داشت که آلیاژسازی بر اصطکاک شبکه تأثیر گذاشته و موجب افزایش تنش برشی بحرانی شود. تجمع جوئی از محلول پیرامون یک دررفتگی

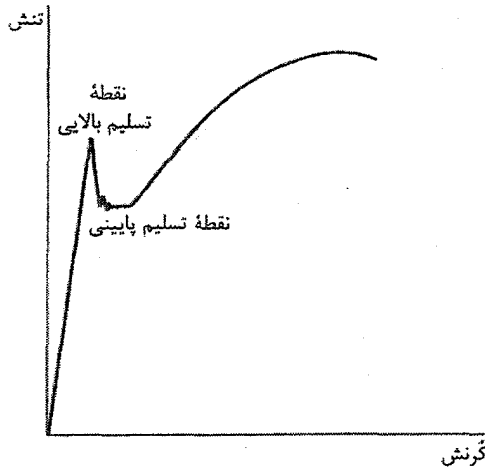


شکل ۴-۲۳ انتظار می‌رود که دررفتگی‌ها (الف) در نارسا ناهای با پیوند یونی و کووالانسی باریک و (ب) در فلزات با همسانگردی بیشتر پهن باشند.

نیز می‌تواند منجر به پدیده نقطه تسلیم شود، که هر چند در بسیاری از سیستم‌ها به وجود می‌آید، ولی نمود آن در فولادهای کربنی بیشتر است (شکل ۴-۲۵). یک روش توصیف این اثر چنین می‌تواند باشد که تنش لازم برای جدا کردن دررفتگی از جو اتم‌های کربن آن، بزرگتر از مقداری است که برای تداوم حرکت پس از جدا شدن مورد نیاز است و این امر منجر به پیدایش نقاط تسلیم بالاتر و پایتتر می‌شود. اگر پس از وقوع تسلیم، آزمون کششی برای لحظه‌ای متوقف و دوباره اعمال شود، آفت تسلیم نخواهیم داشت، زیرا اتم‌های کربن دیگر اطراف دررفتگی نخواهند بود. ولی اگر به اتم‌های کربن فرصت پخش داده شود (یعنی نمونه را «پیر» کنیم)، آنگاه با از سرگیری دوباره کشش، نقطه تسلیم پدیدار می‌شود. این اثر در عمل به ویژه برای شکل‌دهی ورق‌های فولادی که در بدنه خودروها به کار می‌روند، مشکل‌آفرین است، زیرا موجب ناهموازی و ناصافی سطح می‌شود.



شکل ۴-۲۴ دررفتگی‌ها در یک صفحه لغزش ممکن در برابر مانعی مانند مرز دانه (شکل ۴-۱۰-ب) را ببینید) تجمع کنند، که این امر می‌تواند موجب یک ترک اولیه شود. پیکان‌ها تنش‌های برشی که در صفحه لغزش عمل می‌کنند را نشان می‌دهند.



شکل ۳-۴ پدیده نقطه تسلیم در فولادهای کربنی نرم معمولی. تنش لازم برای فعال‌سازی تسلیم، بزرگتر از تنش مورد نیاز برای ایجاد تغییر شکل پیوسته است.

به آسانی می‌توان پی برد که ذرات فازهای مختلف، حرکت دررفتگی‌ها را تحت تأثیر قرار داده و موجب افزایش تنش‌های تسلیم می‌شوند. البته جزئیات رفتار به شدت به اندازه و توزیع ذرات وابسته است. یکی از کاربردهای مهم این اثر فرآیندی است که به «سخت‌سازی رسوبی» معروف است.

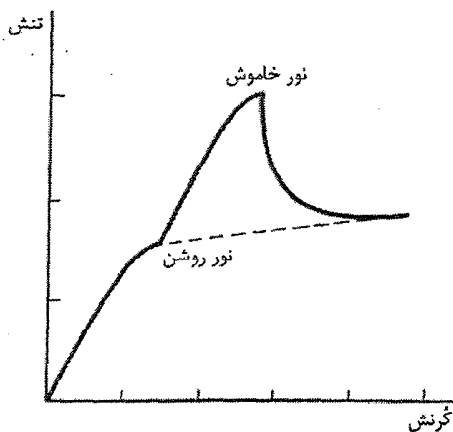
### ۳-۴ رفتار مکانیکی غیرفلزات

دررفتگی ممکن است در هر ساختار بلوری (حتی در شیشه‌های فلزی) رخ دهد. انتظار می‌رود که در موادی با پیوندهای موضعی و به شدت جهت‌دار، دررفتگی‌ها باریک باشند و اصطکاک شبکه‌ای بزرگی را تحمل کنند. از این رو، سیلیسیم و ژرمانیم موادی سخت با تنش‌های برشی بزرگ و انعطاف‌پذیری محدودند، گرچه در دماهای بالا مومسان می‌شوند.

در نمک‌های یونی و اکسیدهایی مثل  $MnO$  و  $Al_2O_3$  نیز، دررفتگی‌هایی به وجود می‌آیند که انتظار می‌رود باریک باشند. این دسته از مواد در دمای اتاق به ندرت مومسانند، ولی در دماهای بالا به آسانی تغییر شکل می‌دهند. معمولاً این مواد را با فشردن یا خم کردن مورد آزمایش قرار می‌دهند. نمک‌های یونی از جمله مواد نسبتاً شکننده‌ای به حساب می‌آیند که به راحتی شکافته می‌شوند. با وجود این، مطالعه همه جانبه  $LiF$  نشان داده است که خالص آن کاملاً نرم و دارای تنش برشی بحرانی حدود  $120 \text{ g mm}^{-2}$  است، که با یک فلز خالص تفاوت چندانی ندارد. ولی حضور  $800 \text{ ppm}$  فلز

Mg کافی است تا تنش برشی بحرانی آن به  $1000 \text{ g mm}^{-2}$  افزایش یابد. با این که LiF ناخالص به آسانی شکافته می‌شود، ولی نمک خالص آن چنین نیست. نتایج آزمایش‌های انجام شده روی LiF، نظریه دررفتگی مومسانی را کاملاً تأیید کرده‌اند. لغزش روی صفحات {۱۱۰} و در راستاهای (۱۱۰) رخ می‌دهد، که علاوه بر سازگاری با ملاک‌هایی که پیشتر بیان شد، مانع کنار هم قرار گرفتن یون‌های همنام می‌شود.

یک اثر غیرعادی جالب در ZnO دیده می‌شود. ساختار ششگوشی دارد و با لغزش صفحه قاعده یاخته ششگوشی، حتی در دمای اتاق، نسبتاً به آسانی تغییر شکل می‌دهد. وقتی ZnO زیر تابش نور سفید شدید قرار گیرد، تنش شارشی دوبرابر می‌شود (شکل ۴-۲۶). ولی اگر تابش نور قطع شود، این تنش به مقدار پایتتر خود برمی‌گردد. منشأ این رفتار عجیب (که در برخی نیمرساناها نیز دیده شده است) بر این واقعیت استوار است که تهیه ZnO با نسبت‌های شیمیایی دقیق تقریباً ناممکن است و معمولاً مقداری Zn اضافی به صورت یون‌های  $Zn^{+}$  در مکان‌های بین‌اتمی وجود دارد. از سوی دیگر، دررفتگی‌ها که در لغزش قاعده ششگوشی دربردارنده اتم‌های هم‌نوع در امتداد خط واقعی دررفتگی‌اند، باردار می‌شوند، زیرا الکترون‌های آزاد شده از  $Zn^{+}$  خود را به پیوندهای اشباع‌نشده (یا پیوندهای آویزان) در خط دررفتگی می‌چسبانند. از این رو، بین یون‌های اضافی  $Zn^{+}$  و دررفتگی‌های با بار منفی، نیروی جاذبه کولنی به وجود می‌آید که اصطکاک شبکه را افزایش می‌دهد. یونهای  $Zn^{+}$  در کناره دررفتگی در اثر تابش، به  $Zn^{2+}$  یونیده می‌شوند و نیروهای کولنی بین دررفتگی‌ها و یون‌های  $Zn^{+}$  تشدید می‌شود، که تنش شارشی بالاتری را در پی دارد. وقتی تابش قطع شود، دوباره یون‌های  $Zn^{+}$  شکل می‌گیرند و «اصطکاک» کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۲۶ اثر تابش بر تنش شارشی بلور ZnO [۲].

## ۴-۴ نقص‌های نقطه‌ای

## ۱-۴-۴ تهیج‌های شبکه

دیدیم که در رفتگی‌ها با حرکت موقتی خود می‌توانند تهیج‌های شبکه و اتم‌های بینایی به وجود آورند (شکل ۴-۱۷). ولی نقص‌های نقطه‌ای از دیدگاه ترمودینامیکی پایدارند و امکان پیدایش آنها از راه‌های دیگر نیز وجود دارد. آنتروپی پیکربندی بلوری متشکل از  $N$  اتم که با وجود متناهی بودن از هر نظر کامل است، صفر است. اگر به روشی  $n$  اتم این بلور از مکان‌های خود برداشته شوند تا  $n$  تهیج در آن به وجود آیند، راه‌های توزیع این تهیج‌ها بین  $N$  مکان ممکن برابر است با

$$\frac{N!}{n!(N-n)!}$$

که به آنتروپی پیکربندی (یا به قول شیمیدان‌ها، آنتروپی آمیختگی) زیر می‌انجامد:

$$S = k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (6-4)$$

این آنتروپی به اندازه‌ای بزرگ است (و به علاوه در  $n \rightarrow 0$  داریم:  $dS/dn \rightarrow \infty$ ) که گرچه تشکیل هر تهیج‌ای شبکه مستلزم انرژی  $E_v$  است، اما انرژی آزاد بلور ناکامل از انرژی آزاد بلور کامل در دماهای متناهی کمتر است. اگر  $\Delta F$  تفاوت این دو انرژی آزاد باشد، می‌توان تراکم تعادلی تهیج‌ها در هر دمای  $T$  را با کمینه کردن  $F$  نسبت به متغیر  $n$  محاسبه کرد. از آنجا که

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T \Delta S \\ &= n E_v - T k_B \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \end{aligned} \quad (7-4)$$

با اعمال شرط

$$\frac{d\Delta F}{dn} = 0 \quad (8-4)$$

خواهیم داشت:

$$\frac{n}{N-n} = e^{-E_v/k_B T} \quad (9-4)$$

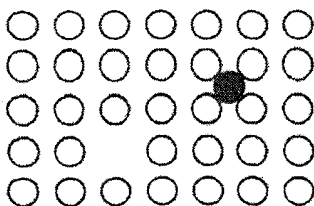
با استفاده از رابطه استرلینگ ( $\ln x! = x \ln x - x$ ) برای ساده‌سازی جمله آنتروپی، معادله (۹-۴) را می‌توان به آسانی از (۷-۴) و (۸-۴) به دست آورد. چون  $n/N \approx 10^{-3}$  است، لذا معادله (۹-۴) را می‌توان با اطمینان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{n}{N} = e^{-E_v/k_B T} \quad (10-4)$$

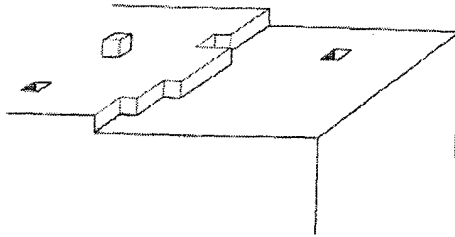
با وجود این، گرچه ممکن است تهیج‌ها از دیدگاه ترمودینامیکی پایدار باشند، اما نمی‌توان نتیجه

گرفت که آنها لزوماً به وجود می‌آیند (الماس شکلی پایدار ولی کمیاب از کربن است که تهیه آن به روش‌های مصنوعی دشوار است). ایجاد یک تهیجا در یک شبکه کامل نامتناهی مستلزم خلق همزمان یک اتم بینابینی است (شکل ۴-۲۷)، که این خود یک مانع مکانیکی قابل ملاحظه است. ولی بلورهای واقعی متناهی، حتی اگر کامل باشند، دارای سطحند. در این کتاب، معمولاً کوشش بر این است که خواص ماده گه‌ای بررسی شود و فرض می‌شود که سطح ماده چنان دور است که بر رفتار ماده تأثیری ندارد. ولی سطح، به ویژه در برهم‌کنش‌های شیمیایی جامدات با گازها و دیگر فازهای جامد، ویژگی مهمی است. خواص سطوح جامدات در حال حاضر زمینه پژوهشی پویایی است، ولی در اینجا به آن نمی‌پردازیم (فصل ۱۴ را ببینید). در حال حاضر، سطح را به عنوان نوعی نقص در نظر می‌گیریم که زمینه تولید تهیجاهای شبکه به روشی ساده را فراهم می‌آورد. طرحواره یک سطح را می‌توان به صورت شکل ۴-۲۸ نشان داد. حتی اگر یک بلور کامل و دارای سطوح جانبی باشد، می‌توان چنین تصور کرد که اُفت‌وخیزهای انرژی گرمایی اتم‌ها این امکان را فراهم می‌آورد که یک اتم از مکانش در سطح پریده و به یک اتم منزوی سطحی تبدیل شود و تهیجایی در سطح باقی‌گذارد. این تهیجای سطحی ممکن است به نوبه خود با اتمی که از لایه عمقی‌تر می‌آید، اشغال شود. بدین ترتیب، تهیجاها می‌توانند در درون بلور به حرکت در آیند و یا پراکنده شوند. بنابراین در حضور سطح، مانع مکانیکی در برابر تشکیل تهیجاها اندک خواهد بود. واضح است که هر چه انرژی گرمایی اتم‌ها بیشتر باشد، تهیجاها آسانتر تشکیل می‌شوند، به طوری که با بازیخت نمونه‌ها در دماهایی نزدیک به نقطه ذوب، می‌توان آنها را ایجاد کرد.

چنان که گفته شد، تهیجاها می‌توانند در بلور حرکت کنند، که این امر نیاز به انرژی معینی دارد (برای حرکت تهیجا نیز مانند حرکت در رفتگی، اصطکاک شبکه وجود دارد). این انرژی جابه‌جایی را با  $E_m$  نمایش می‌دهیم. در واقع، معمولاً  $E_m < E_v$  است، گرچه در فلزات، هر دو کمیت از مرتبه  $1 \text{ eV atom}^{-1}$  هستند. اتم بینابینی نیز یک نقص نقطه‌ای است، ولی چنان که گفته شد، انرژی تشکیل آن چنان بالاست (حدود  $1 \text{ eV atom}^{-1}$ ) که هنگام بحث پیرامون نقص‌های حاصل از انرژی گرمایی می‌توان از تولید آن چشم‌پوشی کرد.



شکل ۴-۲۷ دو نقص نقطه‌ای مهم عبارتند از: تهیجای شبکه و اتم‌های بینابینی.



شکل ۴-۲۸ یک تصویر ساختگی از سطح بلور، با فرض اتم‌های مکعبی شکل. انتظار می‌رود که لایه سطحی ناکامل و حاوی حفره‌ها و اتم‌های سطحی باشد، که این اتم‌های سطحی در تعادل با بخار، آزادانه حرکت می‌کنند.

#### ۴-۴-۲ پخش

با این که تهیج‌های شبکه در تراکم‌های تعادلی پایین شکل می‌گیرند، ولی از ویژگی‌های بی‌اهمیت جامدات نیستند. بدیهی است که حضور آنها باید موجب سهولت پخش در فلزات خالص و در آلیاژها شود. با وجود این، سازوکار دقیق ناظر بر ترابری جرم در جامدات در حضور شیب گرما یا شیب تراکم، به طور کامل به اثبات نرسیده است. اما اگر خودپختی مد نظر باشد، آنگاه فرآیند پخش از طریق تهیج‌ها می‌تواند یکی از سازوکارهای ممکن باشد. خودپختی یعنی ترابری ماده در یک نمونه عنصری، مثلاً پخش Cu در فلز Cu، که این امر مستلزم وجود تهیج‌ها و حرکت آن است. به تجربه می‌دانیم که خودپختی با دما فعال می‌شود و ضریب پخش به صورت زیر است:

$$D = D_0 e^{-E_D / k_B T} \quad (11-4)$$

که در آن،  $E_D$  در گستره ۱ تا ۳ eV است و می‌توان آن را با دقت نسبی تا ۰٫۰۵ eV تعیین کرد، گرچه داده‌های تجربی ممکن است در گستره ۰٫۲ ± eV تغییر کنند. همچنین، مقادیر  $D_0$  ممکن است با ضریبی تا بیش از ۱۰ اختلاف داشته باشند. (داده‌های پخش در مراجع [۳] و [۴] ارائه شده‌اند.) سازوکار پخش از طریق تهیج‌ها مستلزم آن است که

$$E_D = E_v + E_m \quad (12-4)$$

داده‌های جدول ۴-۱ نشان می‌دهد که این رابطه برای برخی فلزات مکعبی رخ‌مرکزدار به‌راستی برقرار است، لذا فرض اقامه شده به یقین نزدیک است. پخش پدیده‌ای بسیار مهم است که ترکیب آلیاژها و مقاومت خزشی فلزات در دماهای بالا را کنترل می‌کند. بنابراین تهیج‌ها در چنین پدیده‌هایی نیز با اهمیت است. در مواد بسلور، پخش درون مرزخانه‌ها نیز رخ می‌دهد، که این امر موجب ترابری سریعتر مواد نسبت به پخش درون توده، به ویژه در دماهای پایین می‌شود.



جدول ۴-۱ اندازه  $E_v, E_m, E_D$  برای تهیجاها در برخی فلزات مرمر (fcc)\*

	Cu	Ag	Au	Pt	Al
$T_m$ (K)	۱۳۵۶	۱۲۳۳	۱۳۳۶	۲۰۴۶	۹۳۱
$E_v$ (eV)	۱,۰۷	۱,۰۹	۱,۰	۱,۳	۰,۷۸
$E_m$ (eV)	۰,۸۸	۰,۸۳	۰,۷۸	۱,۲۱	۰,۵۶
$E_v + E_m$ (eV)	۱,۹۵	۱,۹۲	۱,۷۸	۲,۵۱	۱,۳۴
$E_D$ (eV)	۱,۸۳	۱,۹۷	۱,۸۲	۲,۵۱	۱,۳۹
$n/N \times 10^5$ ( $T_m$ در)	۴,۵	۳,۵	۱۷	۶۳	۶

\* انرژی‌های شکل‌گیری و کوچ تهیجاها در فلزات خالص و برخی از آلیاژها در مرجع [۵] ارائه شده‌اند.

اگر اتم بینابینی دارای انرژی شکل‌گیری حدود ۵ eV باشد، آنگاه به راحتی می‌توان نشان داد که تراکم آنها در نقطه ذوب ناچیز است (از مرتبه  $10^{-19}$ ). بنابراین اتم‌های بینابینی ذاتی نمی‌توانند هیچ نقشی در خودپختی داشته باشند. اما برخی از آلیاژهای مهم، مثل کربن در فولاد، دارای اجزای بینابینی هستند. دیده شده است که اتم بینابینی ضریب پخش بسیار بالایی دارد. از این رو، انتظار می‌رود که اگر اتم‌های بینابینی در فلزات خالص تشکیل شوند (که ممکن است حین تغییر شکل به وجود آیند)، آنها نیز به سرعت تغییر مکان داده ( $E_m \approx 0.1$  eV) و بالاخره در مرزخانه‌ها و دررفتگی‌ها ناپدید شوند.

#### ۴-۴-۳ انبساط گرمایی و ظرفیت گرمایی

اگر واهلش اتم‌های اطراف یک تهیجای شبکه بسیار کوچک باشد، آنگاه حضور تهیجاها موجب کاهش چگالی فلز خالص نسبت به چگالی محاسبه شده بر مبنای فاصله شبکه خواهد شد. برعکس، می‌توان گفت که در دماهای بالا، ضریب انبساط گرمایی حجمی باید از ضریب انبساط شبکه بزرگتر باشد (شکل ۴-۳). به آسانی می‌توان نشان داد که اگر  $L$  طول ماکروسکوپیکی و  $a$  پارامتر شبکه باشد، داریم:

$$\left(\frac{n}{N}\right)_T = \gamma \left[ \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_T - \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_T \right] \quad (4-13)$$

که نشان می‌دهد با اندازه‌گیری همزمان تغییرات در طول ماکروسکوپیکی و پارامتر شبکه می‌توان تراکم تهیجاها را تعیین کرد. این قبیل اندازه‌گیری‌ها نشان داده‌اند که تهیجاها تنها نقص‌های گرمایی مهم در فلزاتند.

### لوح ۴-۱ پخش

پخش یعنی ترابری اتم‌ها در اثر حرکت گرمایی در حضور شیب تراکم. اگر همه اتم‌ها یکسان باشند (جز در مورد ایزوتوپ‌های پرتوزا)، در آن صورت صحبت از خودپخشی است، در حالی که اگر دو نوع اتم متفاوت حضور داشته باشند، آنگاه پخش ناخالصی یا شیمیایی خواهیم داشت. در یک نمونه عنصری، مجموعه‌ای از صفحات را در نظر می‌گیریم (شکل ۴-۲۹) که شیب تراکم در راستای  $x$  به صورت  $dc/dx < 0$  است و فرض می‌کنیم که دو صفحه همجوار به ترتیب در نواحی با تراکم‌های  $c_1$  و  $c_2$  قرار دارند، که اختلاف این دو تراکم بسیار ناچیز است. بنابراین، تعداد  $ac_1$  و  $ac_2$  اتم در واحد سطح این صفحات وجود دارد، که  $a$  فاصله بین صفحه‌های است. اکنون فرض می‌کنیم که همه اتم‌ها با بسامد یکسان  $\nu$  ارتعاش می‌کنند. بدون هیچ آگاهی از سازوکار اتمی درگیر، اگر در زمان  $\delta t$  هر اتم  $\nu \delta t$  بار به راست و به همین تعداد به چپ حرکت کند و نیز  $P$  احتمال جهش به راست یا به چپ اتم در هر برخورد با صفحه‌های همجوار باشد، آنگاه شار خالص اتم‌ها عبارت است از:

$$\delta n = \nu \delta t a (c_1 - c_2) P$$

ولی

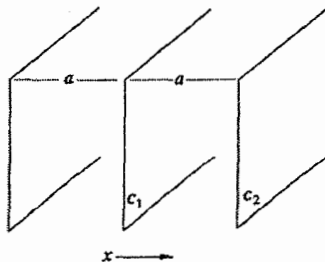
$$c_2 = c_1 + a \frac{dc}{dx}$$

لذا داریم:

$$\frac{\delta n}{\delta t} = j \approx -\nu a^2 P \frac{dc}{dx}$$

$j$  چگالی جریان ماده است که آن را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$



شکل ۴-۲۹

و در سه بعد

$$\mathbf{j} = -D \nabla c \quad (۲)$$

$D$  را ضریب پخش می‌خوانند و تجربه نشان داده است که مستقل از تراکم است، ولی بنا بر رابطه

$$D = D_0 e^{-E_D/k_B T} \quad (۳)$$

بستگی شدیدی به دما دارد، که  $E_D$  انرژی فعال‌سازی برای پخش و  $D_0$  مقداری ثابت است (داده‌ها برای چند فلز در جدول ۴-۲ آورده شده‌اند). پخش به صورت برطرف‌کننده شیب تراکم و برقرارکننده همگنی عمل می‌کند. بنابراین، باید تغییرات تراکم در یک عنصر حجم دقیقاً با شار خالص اتم‌ها به داخل یا خارج از آن عنصر حجم جبران شود. اگر قرار باشد ساختار بلور بدون ایجاد حفره یا تجمع اتم‌های اضافی محفوظ بماند، باید

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dj}{dx}$$

و یا در سه بعد

$$\frac{dc}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (۴)$$

با ترکیب (۲) و (۴) خواهیم داشت:

$$\frac{dc}{dt} = \nabla \cdot (D \nabla c)$$

که برای  $D$  ثابت به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c \quad (۵)$$

معادلات (۲) و (۵) به معادلات فیک<sup>۱</sup> معروفند. مطالعه تجربی پخش معمولاً نیاز به حل معادله (۵) در شرایط مرزی مناسب دارد (برای آگاهی از جزئیات بیشتر مرجع [۶] را ببینید).

حین پخش، هر پرشی که اتم انجام می‌دهد را به صورت حادثه‌ای مستقل و کتره‌ای در نظر می‌گیریم. بنابراین حرکت پخش‌ی هر اتم معین کتره‌ای است و اتم با احتمال مساوی در هر راستایی می‌تواند حرکت کند. این رفتار نمونه‌ای از «گردش کتره‌ای» در مکانیک آماری است. محاسبات نشان می‌دهند که اتم پس از زمان  $t$ ، در فاصله  $x$  از نقطه آغاز حرکت خود خواهد بود، به طوری که [۶]

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

جدول ۲-۴

	$E_D$ (eV atom <sup>-1</sup> )	$D_0$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
Ag	۱,۹۰	۰,۸
Cu	۱,۸۵	۰,۶
Au	۱,۸۶	۰,۱۵
Mg	۱,۴۱	۱,۰
Al	۱,۴۰	۱,۷
Pb	۱,۲۶	۱,۲
$\alpha$ -Fe	۲,۶۰	۲,۰
$\gamma$ -Fe	۲,۸۲	۰,۲
Ni	۳,۰۰	۲,۵
کربن در $\alpha$ -Fe	۰,۸۷	۰,۰۲
کربن در $\gamma$ -Fe	۱,۴۰	۰,۱

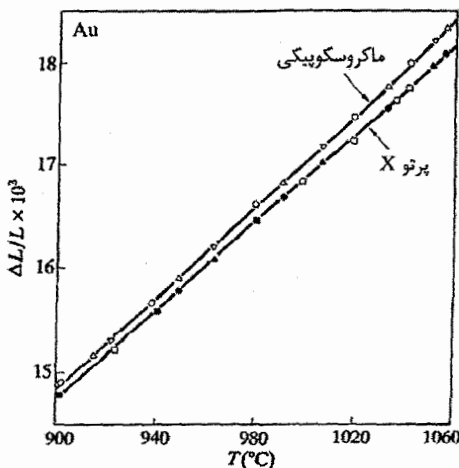
با افزایش تعداد تهیجاها، نیاز به انرژی افزایش می‌یابد و وابستگی انرژی داخلی فلز به تراکم نقص بیشتر می‌شود. این مشارکت را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$\Delta U_v = n E_v = E_v e^{-E_v/k_B T}$$

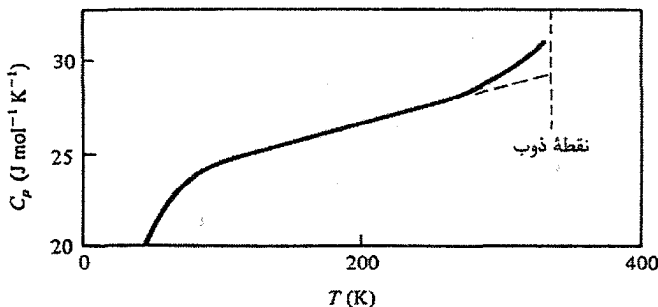
بنابراین سهم افزوده به ظرفیت گرمایی در اثر خلق تهیجاها، عبارت است از:

$$\frac{d}{dT} \Delta U_v = \frac{N E_v^2}{k_B T^2} e^{-E_v/k_B T} \quad (۱۴-۴)$$

چنان که شکل ۳۱-۴ نشان می‌دهد، این تغییرات قابل مشاهده‌اند و در اصل تعیین  $E_v$  را ممکن می‌سازند.



شکل ۳۰-۳ ضرایب انبساط گرمایی ماکروسکوپیکی و اتمی (یعنی: پرتو X) یکسان نیستند [۷].



شکل ۴-۳۱ ظرفیت گرمایی اضافی مربوط به تولید تعادلی تهیجاها در پتاسیم [۸].

### ۴-۴-۴ فلزات به سرعت سرد شده

با سرد کردن سریع سیم‌ها یا برگه‌های فلزی از دماهای بالا، می‌توان به تراکم‌های غیرتعادلی تهیجاها دست یافت. سرد کردن باید به اندازه کافی سریع باشد تا تغییر چشمگیری در تراکم به وجود نیاید. پس از سرد شدن، تهیجاها قادر به حرکت نیستند. با سرد کردن سریع از چند دمای به دقت کنترل شده، تراکم‌های مختلفی از نقص‌ها را می‌توان ایجاد کرد. در دماهای پایین (۴ K)، این نقص‌ها متناسب با تراکمشان در مقاومت الکتریکی فلزات خالص شیمیایی مشارکت می‌کنند. این اثر روش مناسبی برای اندازه‌گیری  $E_v$  را فراهم می‌آورد، زیرا می‌توان نوشت:

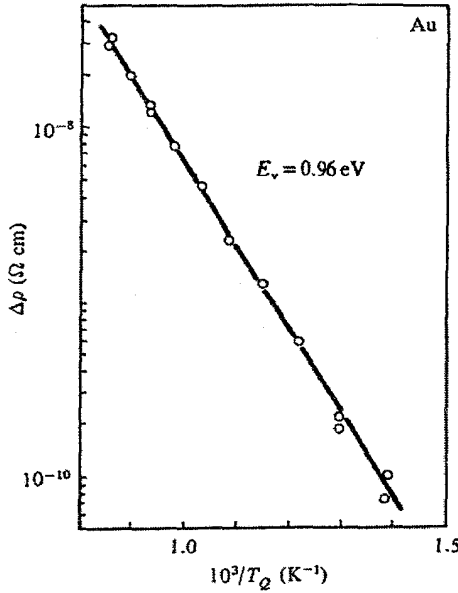
$$\Delta R_T = C n_T = C N e^{-E_v/k_B T} \quad (15-4)$$

$\Delta R_T$  افزایش نموی مقاومت در ۴ K پس از سرد شدن از دمای  $T$  و  $C$  مقداری ثابت است. واضح است که

$$\ln \Delta R_T = \ln C N - \frac{E_v}{k_B T} \quad (16-4)$$

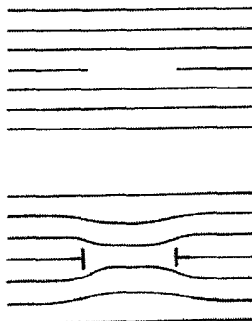
لذا،  $E_v$  را می‌توان مستقیماً از شیب منحنی  $\ln \Delta R_T$  بر حسب  $1/T$  به دست آورد (شکل ۴-۳۲). از این راه است که معمولاً مقادیر  $E_v$  به دست آمده‌اند. اگر پس از سرد شدن سریع، نمونه‌ها به آرامی گرم شوند، آنگاه تهیجاها شروع به حرکت کرده و تراکم تعادلی برقرار می‌شود. جنبش‌شناسی این فرآیند بازیافت که به وسیله مقاومت الکتریکی مشاهده می‌شود، تعیین انرژی کوچ تهیجا را ممکن می‌سازد.

آزمایش بالا را باید با دقت انجام داد. در پی چنین آزمایش‌هایی بود که معلوم شد که بهترین شرایط وقتی است که دماهای مورد استفاده خیلی به نقطه ذوب نزدیک نباشند. در غیر این صورت، ممکن است هم در دمای بالا و هم احتمالاً حین سرد شدن سریع، مجموعه‌هایی از تهیجاها (مثلاً دو



شکل ۳۲-۴ تعیین  $E_v$  از داده‌های مقاومت ویژه.  $\Delta\rho$  نمو مقاومت ویژه در ۴ K است، که در اثر سرد شدن سریع از دمای  $T_Q$  حاصل شده است [۹].

تهیجا و خوشه‌های بزرگتر) تشکیل شوند. در بررسی بر گه‌های به سرعت سرد شده با میکروسکوپ الکترونی، حلقه‌هایی از دررفتگی که در اثر سرد شدن سریع به وجود آمده‌اند، به وضوح دیده شده است. این حلقه‌ها ممکن است دست کم دو منشأ داشته باشند: اول این که تهیجاها ممکن است به صورت خوشه‌های تخت گرد هم آیند و موجب رُمبش صفحات اتمی اطراف شوند تا حلقه دررفتگی شکل گیرد (شکل ۴-۳۳)، دیگر این که، فشارهای داخلی بزرگ وابسته به تراکم غیر تعادلی تهیجاها موجب خلق خودبه‌خودی حلقه‌های دررفتگی می‌شوند.



شکل ۳۳-۴ تهیجاها ممکن است برای تشکیل خوشه‌های تخت گرد آیند.

## ۴-۴-۵ آسیب تابش

تجربه نشان داده است که برای جابه‌جا کردن اتم از جایگاه شبکه به مکان بینایی با استفاده از تابش، ذراتی با انرژی‌هایی حدود  $25 \text{ eV}$  مورد نیازند. از نظر علمی، بهترین راه بمباران با الکترون است، زیرا الکترون‌های  $1 \text{ MeV}$  می‌توانند تهیجای منزوی-زوج‌های بینایی به وجود آورند (که نقص‌های فرانکل نیز گفته می‌شوند). این نقص‌ها به‌خوبی شناخته شده‌اند و برای مطالعات دقیق مناسبند. ذرات سنگینتر، مثل نوترون، پروتون، دوترون و یونها، موجب اغتشاش بیشتر شبکه شده و نقش‌های آسیب‌دیده پیچیده و تغییرات چشمگیری در خواص فیزیکی ماده به وجود می‌آورند. اما تحلیل این آسیب‌ها همیشه ساده نیست.

## ۴-۴-۶ نقص‌های نقطه‌ای در غیرفلزات

مطالعه این نوع نقص‌ها زمینه‌ای بسیار گسترده است. در غیرفلزات، نقص‌های نقطه‌ای به صورت مجموعه‌های گوناگونی دیده می‌شوند، زیرا از یک نقص ساده تعداد زیادی نقص‌های پیچیده به واسطه خوشه‌بندی یا همراه با گونه‌هایی از ناخالصی (مثل  $O^{2-}$  و یونهای دیگر) به وجود می‌آیند. نسبت‌های شیمیایی ترکیب‌های غیرفلزی ممکن است دقیق نباشد، که موجب تغییر چشمگیر خواص فیزیکی، از جمله چگالی، پخش، رسانندگی الکتریکی، رفتار اپتیکی و دی‌الکتریکی می‌شود. در اینجا به بررسی دو ویژگی ساده و شناخته شده نقص‌ها در نمک‌های یونی، یعنی مرکز  $F^{\cdot-}$  و رسانندگی یونی می‌پردازیم.

گرچه بازپخت در دماهای بالا می‌تواند یک عامل تشکیل تهیجای کاتیون و آنیون در یک نمک یونی در نظر گرفته شود، اما رسانندگی گرمایی ضعیف نمک‌ها مانع ابقای تهیجاها هنگام سرد شدن سریع نمونه می‌شود. در واقع، سردسازی سریع ممکن است موجب تخریب نمونه شود. از این رو، تهیجای آنیون با وارد کردن فلز اضافی به نمک ایجاد می‌شوند. بازپخت  $KCl$  در جوی از بخار  $K$  واکنشی از این نوع است، که به صورت زیر نمایش داده می‌شود:



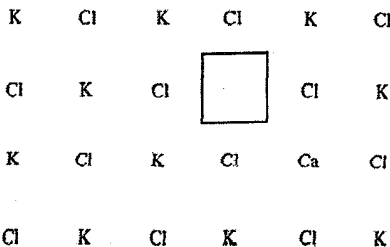
(چارگوش به معنی تهیجای آنیون و علامت منفی درون آن نشانگر الکترون به دام افتاده در تهیجاست.)

با تبدیل اتم فلز به یک یون مثبت، یک تهیجای آنیون آفریده می‌شود. در دماهای پایین، الکترون خلق شده هنگام تشکیل یون فلزی، با پیوند ضعیفی به تهیجای آنیون می‌پیوندد که این واحد (یعنی

تهیجا + الکترون) را "مرکز F" می خوانند، زیرا بلور شفاف را رنگی می کند. الکترون مقید به تهیجا دارای طیف شبه هیدروژن گونه است، که انرژی یونش آن نزدیک به انرژی فوتون های نور مرئی است. از برانگیختگی اپتیکی الکترون به دام افتاده در تهیجای آنیونی، نوار جذب پهنی شکل می گیرد که برای KCl در دمای اتاق در حدود  $5600 \text{ \AA}$  (همارز با فوتونی با انرژی  $2.3 \text{ eV}$ ) ظاهر می شود. برای تشکیل یک نقص تهیجای ساده به صورت جایگاه کاتیونی خالی، کمی یون فلز دوظرفیتی به نمک افزوده می شود، که در نتیجه نمک مخلوط  $K_{1-x}CaCl$  به دست می آید. برای حفظ خنثایی بار، باید هر یون  $Ca^{2+}$  جانشین دو یون  $K^+$  شود. بنابراین، هر یون دوظرفیتی وارد شده به شبکه با یک تهیجای کاتیونی همراه است (شکل ۴-۳۴).

واضح است که رسانش الکتریکی در یک نمک یونی مستلزم حرکت یون هاست. اما اگر شبکه کامل باشد، چنین حرکتی به آسانی صورت نمی گیرد و این نمک ها در دماهای معمولی نارسانا هستند. رسانندگی وقتی حاصل می شود که فرآیند پخش صورت گیرد. در این صورت، رسانندگی الکتریکی نیز همانند ضریب پخش، تابعی نمایی از دماست. واضح است که جایگاه های شبکه ای خالی، فرآیند پخش و رسانندگی الکتریکی را آسان می کنند. لذا حضور یون هایی با ظرفیت های متفاوت می تواند موجب افزایش چشمگیر رسانندگی دمای پایین شود.

در سال های اخیر به ساخت باتری هایی با الکترولیت های جامد، که به ویژه برای استفاده در خودروهای الکتریکی مناسبند، توجه زیادی شده است. مسائل بسیاری در این زمینه وجود دارد که از جمله آنها می توان از الکترودهای مناسب و نیز پایداری شیمیایی و فیزیکی الکترودها و الکترولیت ها نام برد. در عین حال، رفتار الکترولیت جامد مهمترین مسأله است، زیرا باید در دمای محیط، یعنی حول و حوش دمای اتاق، رسانندگی الکتریکی قابل قبولی (بیش از  $1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) داشته باشد. رسانندگی یونی بسیار بالاتر از مقدار متعارف آن برای AgI در دماهای بالاتر از  $147^\circ \text{C}$  مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. تا کنون چندین ترکیب با رسانندگی خوب (یعنی مقدار  $\ln \sigma$  بین ۰ تا ۱) در دماهای بالا شناسایی شده اند و بر همین اساس این ترکیبات را "رساناهای آبریونی" می خوانند.



شکل ۴-۳۴ هر اتم Ca که وارد KCl می شود با یک تهیجای کاتیونی همراه است.



علاوه بر AgI، می‌توان از  $RbAg_2I_5$  و ترکیب‌های مشابه و همچنین ترکیب‌های بر پایه  $\beta$ -آلومینا ( $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ) نیز نام برد. همهٔ رساناهای یونی خوب که تا کنون شناخته شده‌اند از خود گذار فاز نشان می‌دهند و رسانندگی بالایشان مربوط به فاز دمای بالای آنهاست که در آن یک یون خاص تحرک خوبی دارد. در AgI، یون نقره است که حرکت می‌کند و چنین به نظر می‌رسد که گویی یون‌های Ag رفتار آبگونی از خود نشان می‌دهند و می‌توانند به سرعت در شبکهٔ صلب یونهای I پخش شوند. در  $\beta$ -آلومینا، اتم Na یا یون هم‌ارز آن، به سرعت در یک شبکهٔ دوبعدی از کانال‌ها حرکت می‌کند و برای آن نیز رفتار آبگونی فرض می‌شود. در واقع، رسانندگی الکتریکی جامدات آبریونی بیشتر مناسب نمک‌های ذوب شده است، لذا مشخصهٔ شبه آبگونی یون متحرک، تصویر فیزیکی خوبی برای این رفتار است. این تصویر با حقیقت زیر بیشتر تأیید می‌شود: گذار از فاز با رسانندگی ضعیف به فاز با رسانندگی بالا (مثلاً برای AgI در  $147^\circ C$ ) با گرمای گذار بزرگی همراه است که تقریباً نصف گرمای لازم برای ذوب چنین نمکی است.

تا کنون، رفتار آبریونی در دمای اتاق مشاهده نشده است و توسعهٔ باتری‌های کارآمد با مسائل دشواری روبه‌روست.

## مراجع

- [1] W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York (1953).
- [2] L. Carlsson, C. Swenson, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 1652.
- [3] D. Lazarus, *Solid State Physics*, Vol. 10 (ed. F. Seitz, D. Turnbull), p. 71., Academic Press, New York (1960).
- [4] C. J. Smithells (ed.), *Metals Reference Book*, II. Butterworths, London (1967).
- [5] J. I. Takumara, *Physical Metallurgy* (ed. R. W. Cahn), p. 681. North-Holland, Amsterdam (1965).
- [6] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York (1963).
- [7] R. O. Simmons, R. W. Balluffi, *Phys. Rev.* **125** (1962) 862.
- [8] D. K. C. MacDonald, *Defects in Crystalline Solids*, The Physics Society, London (1955).
- [9] J. E. Bauerle, J. S. Koehler, *Phys. Rev.* **107** (1957) 1493.

## مطالعهٔ بیشتر

R. W. Cahn, P. Haasen (Editors), *Physical Metallurgy*, 3rd revised edition, North-Holland Physics Publication, Amsterdam (1983), containing:  
 H. J. Wollenberger, *Point Defects*, pp. 1139-1221.  
 J. P. Hirth, *Dislocations*, pp. 1223-1258.  
 P. B. Hirsch, *The Physics of Metals 2, Defects*, Cambridge University Press, (1975).

## مسائل

۴-۱ (الف) دررفتگی، (ب) بردار برگرز، (پ) تنش برشی بحرانی، (ت) دررفتگی جزئی و (ث) نقص روی هم چینی را به اختصار تعریف کنید.

۴-۲ راستای یک دررفتگی پیچشی در یک بلور، موازی محور  $Z$  و بردار برگرز آن در جهت  $Z$  مثبت است. هنگام تغییر شکل، این دررفتگی پیچشی با یک دررفتگی لبه‌ای متحرک در صفحه  $xy$  قطع می‌شود. با انتخاب بردار برگرز برای دررفتگی لبه‌ای، موقعیت دررفتگی‌ها را قبل و بعد از تقاطع آنها با هم نشان دهید.

۴-۳ مناسبترین راستا برای برهم کنش دررفتگی زیر کدام است؟

$$\frac{1}{2}a[110] = \frac{1}{6}a[11\bar{2}] + \frac{1}{6}a[112] + \frac{1}{6}a[110]$$

۴-۴ وقتی یک دررفتگی (مثل دررفتگی لبه‌ای) صفحه لغزش را به طور کامل پیموده و به سطح بلور می‌رسد، لغزشی به اندازه  $b$  ایجاد می‌کند. فرض کنید که هنگام حرکت دررفتگی در بلور، اندازه لغزش ایجاد شده با جابه‌جایی نسبی دررفتگی در صفحه لغزش متناسب باشد. هنگامی که بلور تحت تنش برشی  $\tau$  قرار دارد، رابطه‌ای را برای نیروی وارد بر طول دلخواهی از دررفتگی بیابید.

۴-۵ یک تک‌بلور روی  $(Zn)$ ، به شکل استوانه‌ای قائم با سطح مقطع  $5 \text{ mm}^2$ ، تحت کرنش محوری قرار گرفته و نوارهای لغزش مشاهده شده‌اند. بررسی دقیق بلور نشان داده است که خط عمود بر صفحه لغزش با محور کرنش زاویه  $30^\circ$  می‌سازد، در حالی که زاویه راستای لغزش با این محور  $120^\circ$  است. نخستین نوار لغزش وقتی ظاهر می‌شود که بار محوری  $2706 \text{ N}$  باشد. تنش برشی بحرانی بلور  $Zn$  چقدر است؟ در بلور  $Zn$ ، لغزش روی کدام صفحه و در چه راستایی (با شاخص‌های معمول بیان کنید) به وجود می‌آید؟

۴-۶ با استفاده از نموداری که به دقت رسم می‌کنید، نشان دهید که آرایه خطی منظمی از دررفتگی‌های لبه‌ای باعث پیدایش مرزهای کم‌شیب می‌شود. رابطه انحراف از سمتگیری را بر حسب قدرت دررفتگی و فاصله جدایی آنها بنویسید.

۴-۷ کدام سیستم از دررفتگی‌های برهم‌کشگر (الف) ردیفی از اتم‌های بینایی و (ب) ردیفی از تهیج‌های شبکه‌ای را تولید می‌کند؟

۴-۸ یک دررفتگی پیچشی که به طور قائم از میان مجموعه‌ای از صفحات بلور عبور می‌کند، دارای جابه‌جایی پرشی است. توضیح دهید که جابه‌جایی پرشی چگونه می‌تواند بر حرکت دررفتگی پیچشی تأثیر بگذارد. به خاطر داشته باشید که دررفتگی پیچشی، صفحه لغزش ثابتی ندارد. نمودارهایی رسم کنید که نشان‌دهنده وضعیتی باشد که در آن دررفتگی پیچشی همراه با جابه‌جایی پرشی در راستای (الف) موازی و (ب) عمود بر جابه‌جایی پرشی حرکت صلب داشته باشد. اگر شرط حرکت صلب برداشته شود، فکر می‌کنید چه رخ می‌دهد؟

۴-۹ انتظار دارید که چگونه تراکم تهیج‌های شبکه که (الف) بزرگتر از مقدار تعادلی و یا (ب) کوچکتر از آن است بر صعود دررفتگی تأثیر بگذارد؟ چنین تراکم‌هایی چگونه به وجود می‌آیند؟

۴-۱۰ چه عاملی تعیین‌کننده تراکم تهیج‌های شبکه در بلور است؟ برای مس، انرژی کوچ تهیج‌ها  $0.8 \text{ eV}$  است، به علاوه ضریب خودپخشی مس در  $700 \text{ K}$  و  $1000 \text{ K}$  به ترتیب برابر با  $3.43 \times 10^{-15}$  و  $1.65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  است. تراکم تهیج‌ها در هر یک از این دو دما چقدر است؟

۴-۱۱ دمای یک سیم طلا را به تدریج بالا می‌برند. در هر دما، با فرو بردن سیم در آب، آن را به سرعت سرد کرده و سپس مقاومتش را در  $4 \text{ K}$  اندازه می‌گیرند. افزایش مقاومت  $\Delta R$  در اثر این سرد شدن سریع همراه با دمای سرد شدن  $T$  در جدول زیر آمده‌اند:

$T$ (°C)	$\Delta R$ ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )
۵۹۷	۰.۰۰۱۳
۶۴۷	۰.۰۰۲۲
۶۹۷	۰.۰۰۴۸
۷۴۷	۰.۰۰۷۸
۷۹۷	۰.۰۱۲۰
۸۴۷	۰.۰۲۰۰
۸۹۷	۰.۰۳۰۰

از داده‌های بالا چه اطلاعات کمی می‌توان به دست آورد؟

۱۲-۴ گاهی با تفجوشی پودرهای فلزی فشرده شده، آلیاژ می‌سازند. قرار است با این روش، آلیاژی از Cu و Ni با ترکیب اتمی CuNi ساخته شود. ذرات دارای اندازه‌های یکنواخت با قطر  $0.1 \text{ mm}$  هستند. فرض کنید که پیش از فشردن، ذرات به طور همگن مخلوط شده باشند و آهنگ پخش متقابل آنها مساوی بوده و با  $D_0 = 0.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  و  $E_D = 2 \text{ eV}$  داده شوند. زمان لازم برای تولید آلیاژی همگن از پودر فشرده شده در دماهای  $727^\circ \text{C}$  و  $927^\circ \text{C}$  چقدر است؟ توجه داشته باشید که Cu و Ni آلیاژی به نام سیستم دوتایی هم‌آمیز تشکیل می‌دهند، بدین معنی که در همه گستره‌های ترکیبی (از Cu خالص تا Ni خالص)، یکدیگر را در ساختار مرم (fcc) کاملاً حل می‌کنند.

۱۳-۴ با استفاده از داده‌های متن، (الف) ضریب خودپخشی آهن در  $850^\circ \text{C}$ ، (ب) ضریب پخش کربن در آهن در  $850^\circ \text{C}$ ، (پ) مقدار  $\langle x^2 \rangle$  برای موارد (الف) و (ب) وقتی نمونه به مدت  $10^5 \text{ s}$ ، یعنی بیش از ۲۴ ساعت، در دمای  $850^\circ \text{C}$  مانده باشد و (ت) ضریب پخش کربن در آهن در  $950^\circ \text{C}$  را حساب کنید.

۱۴-۴ فرض کنید که بتوانید در مدت ۳۰ روز آزمایش پخش انجام دهید و نیز بتوانید لایه پخش را تا ضخامتی از مرتبه  $10^{-3} \text{ cm}$  بررسی کنید. کوچکترین ضریب پخش قابل مطالعه چقدر است؟ اگر نمونه Cu باشد، پایینترین دمایی که این آزمایش را بتوان در آن انجام داد چقدر است؟ اگر دما به  $950^\circ \text{C}$  افزایش یابد، اثر آن بر زمان لازم برای دستیابی به همان نتایج چگونه است؟ تنها به برآوردهای تقریبی بسنده کنید.

۱۵-۴ فرض کنید تهیجا و اتم بینابینی در یک تک‌حادثه به وجود آمده باشند، چنین ترکیبی را نقص فرانکل می‌خوانند. اگر N تعداد کل اتمها، N' تعداد جایگاه‌های بینابینی دسترس‌پذیر، U انرژی شکل‌گیری و S تغییر آنتروپی گرمایی بر هر نقص فرانکل باشد، تراکم تعادلی این نقص‌ها را در دمای T حساب کنید.

## ارتعاشات شبکه

انرژی داخلی یک گاز تک‌اتمی ایده‌آل در حجم ثابت،<sup>۱</sup> تماماً انرژی جنبشی اتم‌هاست، و داریم:

$$dU = dQ = C_v dT$$

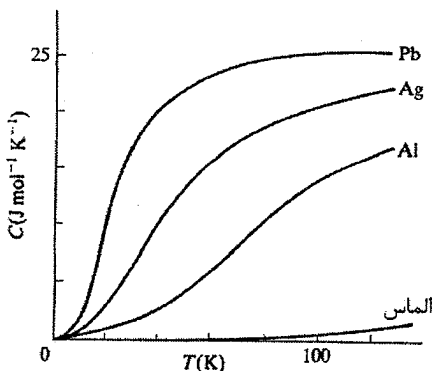
که  $U$ ،  $Q$  و  $C_v$  مفاهیم معمولی ترمودینامیکی خود را دارند. هر اتم سه درجه آزادی دارد<sup>۲</sup> و بنا بر قانون تقسیم مساوی انرژی ماکسول، سهم هر اتم در انرژی کل برابر با  $\frac{3}{2}k_B T$  است، لذا ظرفیت گرمایی بر اتم برابر با  $\frac{3}{2}R$  است. جامدی که از چنین گازی شکل می‌گیرد به ازای هر اتم شش درجه آزادی دارد، زیرا باید انرژی پتانسیل را نیز منظور کرد، که در این صورت ظرفیت گرمایی برابر با  $3R$  (یعنی نزدیک به  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) خواهد بود. این نتیجه با قانون دولون و پتی<sup>۳</sup> که نخستین بار در سال ۱۸۱۹ فرمولبندی شد سازگار است. ولی در اواخر قرن نوزدهم، به‌خوبی معلوم شده بود که ظرفیت گرمایی جامدات ساده (از قبیل عناصر فلزی) در دماهای پایین به‌سرعت کاهش می‌یابد و در دمای صفر کلوین به صفر میل می‌کند. همچنین مشاهده شده بود که الماس در دمای اتاق به‌طور استثنایی ظرفیت گرمایی پایینی دارد (شکل ۵-۱).

## ۵-۱ مدل اینشتین

در سال ۱۹۰۷، اینشتین بر پایه فرض کوانتومی پلاتک (۱۹۰۱) نظریه ظرفیت گرمایی را ارائه داد. او فرض کرد که هر اتم از یک جسم جامد با بسامد زاویه‌ای  $\omega$  حول مکان تعادلی خود ارتعاش می‌کند. بسامد همه اتم‌ها یکسان است، ولی هر اتم مستقل از اتم‌های دیگر ارتعاش می‌کند. بنابراین، در مدل اینشتین فرض می‌شود که هر مول از یک جسم جامد متشکل از  $3N$  نوسانگر یک‌بعدی است.

۱- بحث را به ظرفیت گرمایی در حجم ثابت محدود کرده و تنها تغییرات انرژی داخلی به واسطه دما بررسی می‌شود.

۲- تعداد درجات آزادی با تعداد جملات درجه دوم در رابطه انرژی برابر است.



شکل ۵-۱ تغییر ظرفیت گرمایی چند جامد عنصری با دما.

از مکانیک کوانتومی می‌دانیم که طیف انرژی یک نوسانگر هماهنگ خطی به صورت زیر است:

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (1-5)$$

انرژی نقطه صفر  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  در محاسبه ظرفیت گرمایی اهمیت چندانی ندارد، زیرا آنچه مورد نظر ماست تغییر انرژی داخلی در اثر تغییر دماست. مبدأ انرژی را می‌توان در  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  انتخاب کرد و هر تراز انرژی را به صورت  $E_n = n \hbar \omega$  نوشت.

احتمال اشغال این تراز انرژی با ضریب بولتزمن داده می‌شود:

$$f(E_n) = e^{-n \hbar \omega / k_B T} / \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-n' \hbar \omega / k_B T} \quad (2-5)$$

و انرژی میانگین کل جامد عبارت است از:

$$U = \frac{\nu N \sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n \hbar \omega / k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega / k_B T}} \quad (3-5)$$

با تغییر متغیر  $x = \hbar \omega / k_B T$  و استفاده از بسط زیر

$$\frac{d}{dx} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = - \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = - \frac{d}{dx} \ln (1 - e^{-x})^{-1}$$

داریم:

$$U = \frac{\nu N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad (4-5)$$

در دماهای بالا داریم:  $\hbar\omega \ll k_B T$ ، می توان نوشت:  $e^{\hbar\omega/k_B T} \approx 1 + \hbar\omega/k_B T$ ، لذا

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{\hbar\omega/k_B T} = 3Nk_B T = 3RT$$

و

$$C = \frac{dU}{dT} = 3R$$

که با تجربه سازگار است.

در دماهای پایین داریم:  $\hbar\omega \gg k_B T$  و  $e^{\hbar\omega/k_B T} \gg 1$ ، بنابراین

$$U = 3N\hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

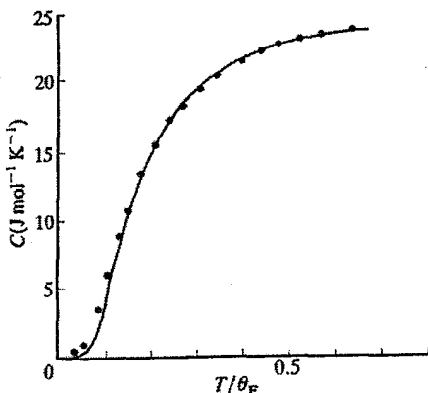
از این رو،

$$\begin{aligned} C &= 3Nk_B \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} e^{-\hbar\omega/k_B T} \\ &= 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T} \end{aligned} \quad (5-5)$$

که در آن،  $\theta_E = \hbar\omega/k_B$  دمای اینشتین نامیده شده و از ویژگی های جامدات محسوب می شود. رابطه عمومی ظرفیت گرمایی اینشتین با مشتق گیری از رابطه (۴-۵) به دست می آید:

$$C = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (6-5)$$

ظرفیت گرمایی اینشتین همراه با داده های تجربی برای نقره، با فرض  $\theta_E = 160\text{K}$ ، در شکل ۲-۵ رسم شده است. سازگاری عمومی این مدل بسیار خوب است ولی در دماهای پایین موفق نیست، زیرا کاهشی که با دما پیش بینی می کند سریعتر از آنی است که در عمل دیده می شود.



شکل ۲-۵ رابطه ظرفیت گرمایی اینشتین که با داده های تجربی مربوط به Ag به ازای  $\theta_E = 160\text{K}$  برازیده شده است. جز در دماهای پایین، برازش بسیار خوب است.

به علاوه، کمیت  $\theta_E$  را باید به عنوان پارامتری «ویژه» در نظر گرفت که نمی توان آن را به طور رضایت بخشی بر حسب ثابت های فیزیکی دیگر نوشت. با وجود این، کاربست موفقیت آمیز نظریه کوانتومی در رفتار گرمایی جامدات توسط اینشتین برجسته ترین کاری بود که او همزمان با به کارگیری و معرفی کوانتوم نور در تفسیر اثر فوتوالکتریک انجام داد و اهمیت نظریه کوانتومی را در پدیده هایی غیر از پدیده تابش گرمایی تثبیت کرد.

## ۲-۵ مدل دَبای

مدل اینشتین خیلی ساده است. علی رغم فرض اساسی این مدل، اتم ها مستقل از هم ارتعاش نمی کنند بلکه مجموعه ای از نوسانگرهای جفت شده هستند. بنابراین انتظار می رود که طیفی از بسامدها مشتمل بر  $3N$  مُد طبیعی وجود داشته باشد. دَبای<sup>۱</sup> (۱۹۱۲) فرض کرد که این طیف بسامد همان طیف محیط پیوستار کشسان با بسامد بالای قطع  $\omega_{\max}$  است که با تعداد مشخص مُدهای ارتعاشی تعیین می شود (به زودی این ویژگی ها را با جزئیات کامل مورد بحث قرار خواهیم داد). سهم هر مُد به اندازه جمله اینشتین است، به طوری که ظرفیت گرمایی را می توان چنین نوشت:

$$C_D = \int_0^{\omega_{\max}} N(\omega) C_E(\omega) d\omega \quad (۷-۵)$$

که در آن،  $N(\omega)$  طیف بسامد و  $C_E(\omega)$  ظرفیت گرمایی اینشتین برای یک نوسانگر با بسامد  $\omega$  است. اکنون، سازگاری با داده های تجربی در دماهای پایین بسیار بهبود می یابد (شکل ۳-۵). در دماهای پایین انتظار می رود که تنها بسامدهای پایین (کم انرژی) برانگیخته شوند. در این صورت، ارتعاش های اتمی طول موج بلند دارند و این ویژگی که اتم های جامد از هم جدایند، کم اهمیت تر می شود. از این رو، تقریب پیوستاری دَبای مناسب می یابد. دمای دَبای به صورت زیر تعریف می شود:

$$\theta_D = \hbar \omega_{\max} / k_B \quad (۸-۵)$$

در حد  $T < 0.1 \theta_D$ ، با استفاده از رابطه (۷-۵) خواهیم داشت (مسئله ۲-۵ را ببینید):

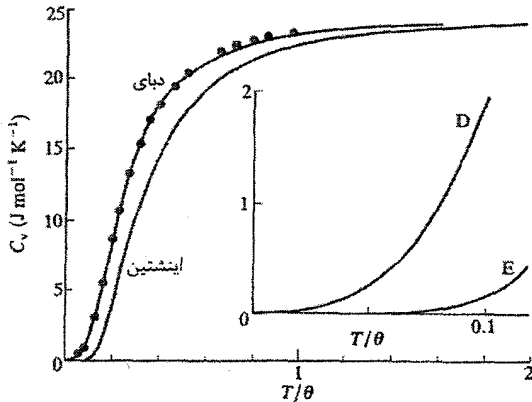
$$C_D = \frac{12}{5} \pi^4 R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (۹-۵)$$

رهیافت پیوستاری تنها می تواند توصیفی تقریبی از حرکت اتمی باشد، در حالی که ترجیح داده می شود که طیف بسامد بر حسب ساختار بلور و نیروی بین اتمی محاسبه شود. گرچه این محاسبه کار مشکلی است، ولی در دورانی که دَبای نظریه خود را ارائه داد نظریه پردازانی مثل بُرن و فَن کارمن<sup>۲</sup>

1- Debye

2- Born, von Kármán





شکل ۳-۵ رابطه ظرفیت گرمایی دبای که با داده‌های Ag به ازای  $\theta_D = 215 \text{ K}$  برازیده شده است. رابطه‌های اینشتین و دبای به ازای  $\theta_D = \theta_E$  نیز مقایسه شده‌اند. نمودار داخلی ناسازگاری مقادیر اینشتین و دبای در نزدیکی دمای صفر مطلق را نشان می‌دهد، که شایان توجه است.

به این کار پرداختند. این گونه محاسبات اطلاعاتی بیش از طیف بسامد نوسان‌های دسته‌جمعی در اختیار می‌گذارند. به عنوان مثال، روابط بین بسامد و عدد موج در راستاهای مشخص، که روابط پاشندگی خوانده می‌شوند، را به دست می‌دهند.

در حرکت موجی، سرعت‌های فاز ( $v_p$ ) و گروه ( $v_g$ ) به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$v_p = \frac{\omega}{k}, \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (10-5)$$

که در آن  $k = 2\pi/\lambda$  اندازه بردار موج  $k$  است. در یک محیط همگن، کمیت  $v_p^{-1}$  با ضریب شکست در ارتباط است و وقتی با  $k$  تغییر می‌کند پاشندگی حاصل می‌شود.

به این ترتیب، رابطه پاشندگی معادله‌ای است بین  $\omega$  و  $k$ . تجزیه باریکه‌ای از نور سفید به طیفی از رنگ‌ها هنگام عبور از منشور شیشه‌ای ساده‌ترین مثال از پاشندگی است. با وجود این، تقریباً تا سال ۱۹۵۵ روش مناسبی برای تعیین روابط پاشندگی ارتعاشات شبکه‌ای وجود نداشت، تا این که روشهایی مبتنی بر پراکندگی ناکشسان باریکه‌های نوترونی، نخستین مطالعه کامل خواص آنها را ممکن ساخت. بنابراین، گرچه کوشش‌های نظری برای محاسبه روابط پاشندگی ارتعاش‌های اتمی در سال ۱۹۱۲ انجام شد، ولی به علت در دست نبودن داده‌های تجربی، تا سال‌های بعد از جنگ جهانی دوم، هیچ پیشرفت چشمگیری در این زمینه حاصل نشد. ظرفیت گرمایی که به میانگین انرژی کل جامد وابسته است، اطلاعاتی از جزئیات حرکت‌های اتمی به دست نمی‌دهد. در ۲۵ سال گذشته، مدل‌های پیشرفته‌ای برای توصیف خواص ارتعاشی جامدات به طور موفقیت‌آمیزی توسعه یافته و به کار گرفته

شده‌اند. البته، در اینجا قصد بررسی دقیق رفتار واقعی را نداریم، بلکه به عنوان یک مسأله پایه‌ای تنها زنجیره‌ای یک‌بعدی از جرم‌های نقطه‌ای جفت‌شده را بررسی می‌کنیم. گرچه این مسأله در توجیه رفتار کم‌تی هیچ جامد واقعی کاربرد ندارد، ولی اهمیت آن به این دلیل است که چگونگی رفتار اتمی را نشان می‌دهد، و به یاری آن می‌توان نتایج تجربی را درک کرد. از طرف دیگر، این مسأله مفاهیم تازه و بسیار مهمی را پیش رویمان می‌گذارد تا به یاری آنها به مطالعه انتشار موج در پتانسیل‌های دوره‌ای بپردازیم. بنابراین، باید کوشید تا روش‌های تازه به کار رفته در این مثال را به‌خوبی درک کرد. اکنون بحث خود را با بررسی نوسان‌های طولی یک میله کشسان ساده آغاز می‌کنیم.

### ۳-۵ جامد پیوسته

میله‌ای از یک ماده کشسان با مقطع  $A$ ، چگالی  $\rho$  و طول دلخواه را در نظر می‌گیریم. اگر میله وادار به ارتعاش طولی شود، جزء طولی به اندازه اولیه  $\Delta L$  در نقطه اختیاری  $L$  به طول  $\Delta(L+u)$  می‌رسد (شکل ۵-۴-الف). اگر  $E$  مدول یانگ میله باشد، رابطه زیر بین تنش  $\sigma$  و نیروی  $F$  وارد بر آن نقطه و کرنش  $(dU/dL)$  برقرار است:

$$F = \sigma A = AE \left[ \frac{\Delta(L+u) - \Delta L}{\Delta L} \right]_{\Delta L \rightarrow 0} = AE \frac{du}{dL}$$

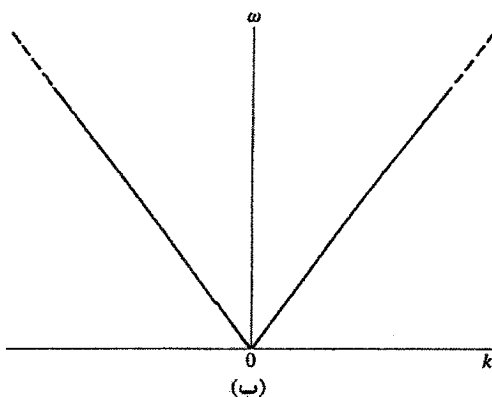
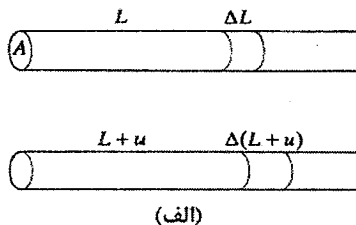
در حضور ارتعاش طولی، کرنش موضعی در طول میله با مکان تغییر می‌کند و به جزء طول مورد نظر با طول اولیه  $\Delta L$ ، نیروی خالص  $\Delta F$  وارد شده و بنا بر رابطه زیر شتاب می‌گیرد:

$$\Delta F = AE \frac{d^2 u}{dL^2} \Delta L = \rho A \Delta L \frac{d^2 u}{dt^2}$$

لذا، معادله حرکت به صورت زیر خواهد بود:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{E}{\rho} \frac{d^2 u}{dL^2} \quad (5-11)$$

این معادله یک موج است و نشان می‌دهد که ارتعاش‌های کشسان با سرعت  $v = (E/\rho)^{1/2}$  انتشار می‌یابند. روشن است که  $v$  مستقل از طول موج است. با نوشتن  $v = \omega/|k|$  (که در آن،  $k$  مثل همیشه، بردار موج و اندازه آن  $2\pi/\lambda$  است) به یک رابطه خطی بین  $\omega$  و  $k$  می‌رسیم (شکل ۵-۴-ب). توجه شود که هیچ محدودیتی بر اندازه  $\omega$  و یا  $k$  وجود ندارد، و اصولاً انتشار ارتعاش‌هایی با طول موج بسیار کوتاه امکان‌پذیر است. از طرف دیگر، چنان که مشاهده می‌شود، سرعت‌های فاز و گروه برابرند و پاشندگی وجود ندارد. گاهی مساحت میله صریحاً به حساب نمی‌آید (مثل مورد فنرهای کشسان)،



شکل ۴-۵ (الف) کشیدگی یک جسم جامد پیوسته. (ب) رفتار عاری از پاشندگی یک محیط پیوستار کشسان.

که در آن صورت از جرم واحد طول میله یا فتر،  $\rho'$ ، استفاده می شود. لذا می توان نوشت:

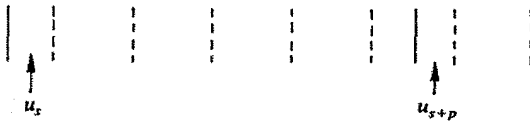
$$\frac{E}{\rho} = \frac{AE}{\rho'} = \frac{c}{\rho'}$$

که  $c$  ثابت نیروی میله یا فتر خوانده می شود و امواج کشسان با سرعت زیر منتشر می شوند:

$$v = \left( \frac{Y}{\rho} \right)^{1/2} = \left( \frac{c}{\rho'} \right)^{1/2}$$

#### ۴-۵ شبکه خطی

اکنون یک شبکه خطی از اتم های ساکن که هر اتم به فاصله  $a$  از اتم مجاور خود قرار دارد را در نظر می گیریم (شکل ۴-۵). اگر چنین شبکه ای ساختگی به نظر می رسد، می توان مجموعه ای از صفحات در یک بلور واقعی را تصور کرد که به موازات هم قرار گرفته اند. ارتعاش های طولی چنین مجموعه صفحاتی به ارتعاش های یک شبکه خطی ساده می شود. برای دامنه های ارتعاشی کوچک، فرض می کنیم که نیروی وارد بر هر اتم متناسب با جابه جایی آن نسبت به همه اتم های دیگر است.



شکل ۵-۵ یک زنجیره خطی از جرم‌های نقطه‌ای یکسان.

این فرض را «تقریب هماهنگ» می‌خوانند. بنابراین در نمادگذاری شکل ۵-۵ و با این فرض که اتم‌های زنجیره شماره گذاری شده‌اند، برآیند نیروی وارد بر اتم برگزیده  $s$  را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$F_s = \sum_p c_p (u_{s+p} - u_s) \quad (12-5)$$

هر اتم  $s$  با همه اتم‌های دیگر زنجیره برهم‌کنش می‌کند، به نحوی که پارامتر  $p$  در معادله بالا همه مقادیر مثبت و منفی را می‌گیرد و ثابت نیروی  $c_p$  وابسته به  $p$  است. انتظار می‌رود که  $c_p$  برای اتم‌های همجوار و اتم‌های بعدی (یعنی:  $p = 1$  و  $2$ ) بزرگ باشد و با افزایش  $p$  به سرعت کاهش یابد.

اگر جرم هر اتم برابر با  $M$  باشد، آنگاه معادله حرکت اتم مورد نظر  $s$  به صورت زیر در می‌آید:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_p c_p (u_{s+p} - u_s) \quad (13-5)$$

به تجربه، ارتعاشات هماهنگ را پذیرفته و می‌نویسیم:

$$u_s = u e^{i(kx_s - \omega t)} \quad , \quad x_s = sa \quad (14-5)$$

که معادله یک موج رونده با دامنه  $u$  است. با توجه به این که

$$u_{s+p} = u e^{i[k(s+p)a - \omega t]} \quad (15-5)$$

معادله حرکت به صورت زیر در می‌آید:

$$Mu(i\omega)^2 e^{i(ksa - \omega t)} = \sum_p c_p u (e^{ik(s+p)a} - e^{iksa}) e^{-i\omega t}$$

که شکل ساده آن چنین است:

$$-M\omega^2 = \sum_p c_p (e^{ikpa} - 1) \quad (16-5)$$

شرط تقارن این است که  $c_p = c_{-p}$  باشد، در نتیجه

$$-M\omega^2 = \sum_{p>0} c_p (e^{ikpa} + e^{-ikpa} - 2)$$

یا

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} c_p (1 - \cos kpa) = \frac{f}{M} \sum_{p>0} c_p \sin^2 \frac{1}{2} kpa \quad (17-5)$$

حتی اگر برهم کنش به اتم‌های همجوار محدود شود، اهمیت کیفی این مسأله از بین نمی‌رود، از این رو، اگر برای سهولت  $p = 1$  باشد، رابطه پاشندگی زیر به دست می‌آید:

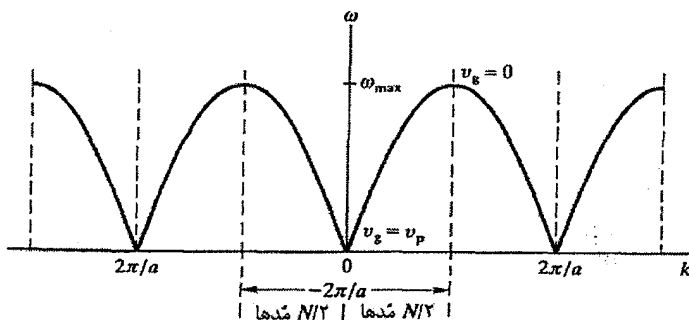
$$\omega^2 = \frac{4c_1}{M} \sin^2 \frac{1}{4} ka \quad (18-5)$$

این رابطه بر حسب  $\omega$  و  $k$  در شکل ۵-۶ رسم شده است، که می‌توان آن را با رفتار فز همگن (شکل ۴-۵) مقایسه کرد. ملاحظه می‌شود که

(الف) یک بسامد ارتعاشی بیشینه  $\omega = 2(c_1/M)^{1/2}$  وجود دارد، و

(ب) رفتار  $\omega$  بر حسب  $k$  دوره‌ای بوده و دوره آن  $2\pi/a$  است.

بسامدهای مجاز  $\omega$  به طور دوره‌ای با  $k$  تغییر می‌کنند، ولی این تکرار هیچ اطلاعات تازه‌ای بیش از آنچه در یک بازه  $k$  به اندازه  $2\pi/a$  وجود دارد، در اختیار نمی‌گذارد. پس کدام بازه را باید انتخاب کرد؟ پیداست که بهتر است  $\omega = 0$  را به  $k = 0$  نسبت داد.  $k = 0$  متناظر با طول موج نامتناهی است و نشان می‌دهد که اتم‌ها ساکنند و یا بدون جابه‌جایی نسبی، همچون جسم صلب حرکت می‌کنند. از این رو، کافی است که گستره  $-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$  به عنوان بازه با اهمیت انتخاب شود. اما در مورد مقادیر  $k$  بیرون از این بازه (یعنی  $k > \pi/a$ ) چه می‌توان گفت؟ به‌زودی با تفسیری دیگر، توجه خواهیم شد که بهتر است از این سؤال گذشت. اما، اگر این مقادیر بزرگتر  $k$  در نظر گرفته شوند، منجر به مقادیر جدید  $\omega$  نمی‌شوند، و شکل‌های موج گره‌ها و شکم‌هایی دارند که به مکان اتم‌ها مربوط نمی‌شوند. مثلاً با  $k = 4\pi/a$  وضعیت رسم شده در شکل ۵-۷ حاصل می‌شود. به همین ترتیب می‌توان شکل‌های مشابهی برای  $\omega > 0$  به دست آورد. ولی در یک نگاه سطحی به این شکل‌ها، به‌خوبی ماهیت غیرفیزیکی پاسخ‌ها برای  $|k| > \pi/a$  دیده می‌شود. توجه داریم که گستره جالب  $k$  از  $-\pi/a$  تا  $+\pi/a$  است، که با اندازه  $2\pi/a$ ، یعنی بردار پایه شبکه وارون مربوطه، مطابقت دارد.



شکل ۵-۶ رابطه پاشندگی برای یک زنجیره خطی از جرم‌های نقطه‌ای همسان با برهم‌کنشی محدود به اتم‌های مجاور.



شکل ۵-۷ - شمای موجی که در آن  $\omega = 0$  و  $k = \frac{4\pi}{a}$  است. شکل موج تنها در گره‌های خاصی بر مکان‌های اتمی منطبق می‌شود.

واضح است که در شبکه فضای حقیقی نمی‌توان اتم‌ها (یا صفحات اتم‌ها) را از هم تمیز داد. از طرف دیگر، مبدأ انتخابی ما نیز کاملاً اختیاری است. به این ترتیب، انتظار می‌رود که همه اتم‌های شبکه حرکت ارتعاشی یکسانی داشته باشند. در حقیقت، مدهای ارتعاشی از ویژگی‌های شبکه‌اند نه تک‌تک اتم‌ها. رابطه بین  $\omega$  و  $k$  (رابطه پاشندگی) از ویژگی‌های شبکه است که در شبکه وارون ترسیم می‌شود. آنچه می‌توان گفت این است که فضای  $k$  و فضای وارون، نه تنها از نظر ابعادی، بلکه با توجه به مقیاس نیز یکی بوده و کاملاً یکسانند. به این ترتیب، انتشار امواج در شبکه فضای حقیقی در فضای  $k$  توصیف می‌شود و باید تأکید کرد که، همچنان که همه یاخته‌ها در شبکه فضای حقیقی هم‌ارزند، انتظار می‌رود که همه یاخته‌ها در فضای وارون (یعنی فضای  $k$ ) هم‌ارز باشند. اگر همه بسامدهای مجاز درون یک یاخته بکه از شبکه وارون را داشته باشیم، آنگاه از چنین یاخته‌هایی باید اطلاعات یکسانی به دست آید. همچنان که در شبکه فضای حقیقی معمولاً از یاخته بسیط معمولی استفاده می‌شود، در شبکه وارون نیز به یاخته ویگنر-سایتس (شکل ۲-۳) نیاز است.

اگر ماهیت اختیاری بودن مبدأ در شبکه وارون را بپذیریم، می‌توان ماهیت غیرفیزیکی امواج با  $\lambda < 2a$  (یعنی  $|k| > \pi/a$ ) را نادیده گرفته و رفتار دوره‌ای  $\omega - k$  زنجیره خطی را به روش شکل ۸-۵ طبقه‌بندی کرد. این نوع طبقه‌بندی مزیت‌های زیر را دارد:

(الف) نشان می‌دهد که هر یاخته فضای  $k$  اطلاعاتی همسان با یاخته‌های دیگر دارد.

(ب) نشان می‌دهد که از نظر فیزیکی، مقدار بیشینه مجاز  $|k|$  با فاصله شبکه‌ای  $\pi/a$   $|k_{\max}|$  تعیین می‌شود، یعنی یک طول موج مجاز کمینه برابر با  $2a$  وجود دارد.

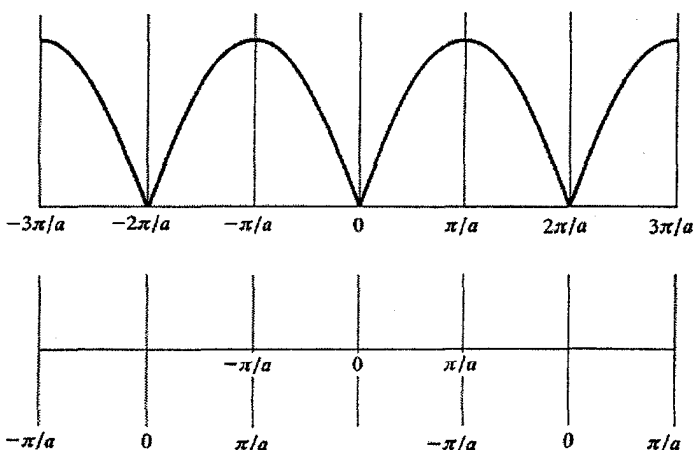
(پ) اگر  $\omega \approx k$  باشد، آنگاه ثابت  $d\omega/dk = \omega/k$  است، که در مورد فتر پیوسته نیز چنین است. این نتیجه قابل انتظار نیز بود، زیرا  $\omega \approx k$  به ارتعاش‌های با طول موج بلند، آنقدر که بتوان از ساختار اتمی ناپیوسته چشم‌پوشی کرد، مربوط است. این وضعیت با مورد انتشار امواج صوتی متناظر است، که سرعت صوت شیب اولیه منحنی پاشندگی را تعیین می‌کند.

(ت) نشان می‌دهد که اگر  $k = \pm \pi/a$  باشد، دیگر دو مُد ارتعاشی جداگانه وجود ندارد بلکه این دو مقدار یک مُد را نمایش می‌دهند. به علاوه، هرگز نمی‌توان  $k = \pi/a$  را بدون دخالت  $k = -\pi/a$  برانگیخت، زیرا امواج ارتعاشی باید پراشیده شوند و برای آنها قانون براگ، درست به همان صورتی که در مورد پراش پرتوهای X یا نوترون‌ها به کار می‌رود، معتبر است. در شبکه خطی، تنها امواجی امکان حضور دارند که در طول شبکه منتشر می‌شوند و زاویه براگ همیشه  $\pi/2$  است، بنابراین واضح است که شرط پراش به صورت زیر در می‌آید:

$$\lambda = 2d \sin \frac{\pi}{2} = 2a \quad (5-19)$$

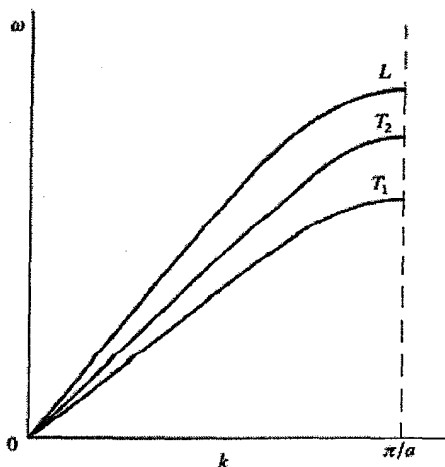
به بیان دیگر، وقتی  $k = \pm \pi/a$  باشد، بازتاب براگ روی می‌دهد. از این رو، حتی اگر تنها حالت  $k = \pi/a$  برانگیخته شود، باید از طریق بازتاب براگ حالت  $k = -\pi/a$  به دست آید. با فرآیند تعادل جزء به جزء، تعداد امواج  $+\pi/a$  و  $-\pi/a$  با هم برابر می‌شود. این وضعیت دقیقاً متناظر با موج ایستاست که برای آن سرعت گروه  $d\omega/dk$  صفر است، زیرا موج ایستا انرژی را انتقال نمی‌دهد.

علاوه بر ارتعاشات طولی، شبکه خطی جابه‌جایی‌های عرضی نیز دارد و دو مجموعه ارتعاش مستقل (در صفحات عمود بر هم) را به وجود می‌آورد که می‌توانند در طول شبکه منتشر شوند. در شبکه خطی، این مُدهای عرضی تبه‌گندند.



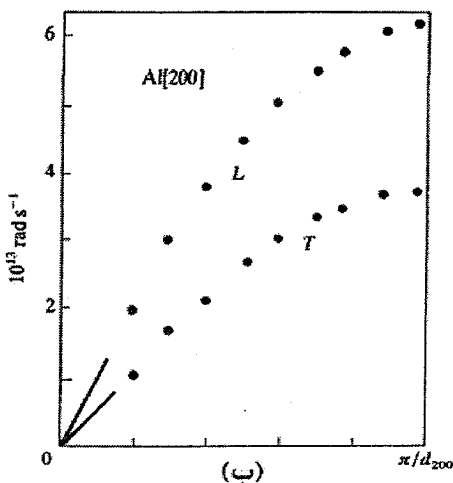
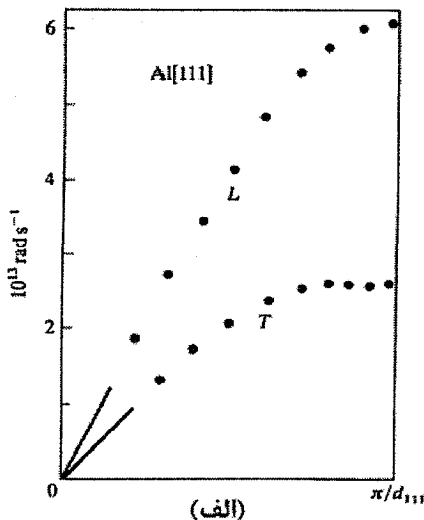
شکل ۵-۸ با استفاده از این واقعیت که مبدأ شبکه وارون اختیاری است، می‌توان محور  $k$  را همچون بخش پایین شکل طبقه‌بندی کرد و گستره  $k$  را به  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$  محدود نمود.

از آنجا که نیروهای وارد بر اتم‌ها در جابه‌جایی‌های عرضی و طولی متفاوتند، لذا جابه‌جایی عرضی اتم‌ها موجب پیدایش شاخهٔ جدیدی از مدهای پاشندگی می‌شود، که با توجه به ضعیفتر بودن نیروهای مربوطه، زیر شاخهٔ طولی قرار می‌گیرند (شکل ۵-۹). معمولاً هر جابه‌جایی دلخواهی از اتم‌ها در زنجیره، تعدادی از این مدهای متفاوت را برمی‌انگیزد. روشن است که می‌توان این تحلیل را به ساختارهای دو و سه‌بعدی تعمیم داد و به این ترتیب رفتار جامدات حقیقی را محاسبه کرد. برای این منظور باید ثابت‌های نیروی  $c_p$  مختلف در دست باشد، که معمولاً چنین نیست. فعلاً نیازی به این گونه محاسبات نیست، زیرا هدف اصلی آگاهی از ویژگی‌های طیف ارتعاشی شبکه است، نه جزئیات مربوط به نمونه‌های خاص. پیشتر ملاحظه شد که شبکه‌های سه‌بعدی را می‌توان به صورت مجموعه‌هایی از صفحات توصیف کرد. هر دسته از صفحات می‌تواند ارتعاش‌های طولی و عرضی با روابط پاشندگی ویژه‌ای که  $\omega$  را به  $k$  مربوط می‌کند، داشته باشند. رفتار اتم‌ها در یاختهٔ ویگنر-سایتس سه‌بعدی شبکهٔ وارون قابل توصیف است. هر مطالعهٔ نظری یا تجربی پیرامون روابط پاشندگی در سرتاسر یاختهٔ وارون کار بسیاری را می‌طلبد، لذا معمولاً تنها راستاهای تقارنی مهم مورد توجه قرار می‌گیرند. نتایج تجربی Al در شکل ۵-۱۰، کاملاً مشابه با پیش‌بینی مدل بسیار مقدماتی در شکل ۵-۹ است. در یک نگاه می‌توان به ویژگی‌های مهم ساختار ناپیوستهٔ اتم‌ها که مقادیر بیشینهٔ  $k$  و  $\omega$  از آن ناشی می‌شوند، پی برد. با ترکیبی از اندازه‌گیری‌های برگزیده و درون‌یابی آنها، می‌توان داده‌ها را بسط داد تا سرتاسر شبکهٔ وارون را در بر گیرند.



شکل ۵-۹ نمایش مدهای طولی و عرضی، مدهای عرضی ممکن است تبهکن باشند، که در ساختارهای مکعبی چنین است.





شکل ۵-۱۰ مدهای ارتعاشی شبکه Al در راستای (الف) [۱۱۱] و (ب) [۲۰۰]. به شباهت کلی نمودار با رفتار زنجیره خطی اتمی توجه کنید [۱].

## ۵-۵ شمارش مدها

اینستین هر اتم ارتعاش کننده را به صورت یک نوسانگر کوانتومی در نظر گرفت و به این ترتیب، ظرفیت گرمایی جامد را برآورد کرد. با وجود این، اگر رفتار کامل پاشندگی در سرتاسر یاخته شبکه وارون در دست باشد، آنگاه محاسبه طیف بسامد ارتعاشی و در نتیجه ظرفیت گرمایی شبکه

اصولاً ممکن خواهد بود. در ادامه، چنین محاسبه‌ای انجام خواهد شد، اما پیش از آن نشان می‌دهیم که در فضای  $k$  مُدها به طور یکنواخت و با چگالی ثابت توزیع شده‌اند.

نخست باید با واژگان مورد استفاده آشنا شد. یک مُد، ارتعاشی با بردار موج مشخص  $k$ ، بسامد  $\omega$  و انرژی  $E = \hbar\omega$  است. گاهی به جای مُد از واژه «حالت» استفاده می‌شود، به ویژه وقتی که رفتار الکترون‌ها مورد بحث باشد. بنابر تعریف، کمیت‌های  $N(\omega)$ ،  $N(E)$  و  $N(k)$  عبارتند از چگالی مُدها یا حالت‌ها، یعنی تعداد آنها در محدوده‌ای معین حول  $(k, E, \omega)$  بر واحد گستره  $\omega$ ،  $E$  یا  $k$  در یکای سنجش نمونه (مثلاً بر واحد حجم، بر اتم یا بر مول).

فرض شود که بین دو مُد  $(k, E, \omega)$  و  $(k + \Delta k, E + \Delta E, \omega + \Delta\omega)$ ، تعداد  $\Delta N$  مُد یا حالت وجود داشته باشد، پس

$$\Delta N = N(\omega) \Delta\omega = N(E) \Delta E = N(k) \Delta^3 k$$

در حالی که  $N(E)$  و  $N(\omega)$  به‌سادگی به هم مربوطند، ولی با  $N(k)$  کاملاً تفاوت دارند. اهمیت  $N(k)$  در این است که مستقل از  $k$  بوده و از طریق آن است که به  $N(E)$  یا  $N(\omega)$  می‌رسند.  $\Delta^3 k$  در رابطه بالا، حجمی از فضای  $k$  محصور بین دو رویه انرژی  $E$  و  $E + \Delta E$  است.

جامدات حقیقی اندازه‌ای متناهی دارند. لذا برای اجتناب از آثار سطح، شرایط مرزی دوره‌ای انتخاب می‌شود. بنابراین، در ذل نمونه ماکروسکوپی کوچک مورد نظر، نمونه‌ای جزئی که اندازه آن در مقایسه با ابعاد اتمی بزرگ است را در نظر گرفته و فرض می‌کنیم که نقاط انتهایی مقابل هم از این نمونه، با فاز و دامنه یکسان ارتعاش کنند. بر اساس مدل شبکه خطی، اگر مرزهای نمونه را اتم‌های  $s$  و  $s + N$  تشکیل دهند (شکل ۵-۱۱)، طول این عنصر  $Na$  (که  $N$  عدد بزرگی است) خواهد بود. در حضور شرایط مرزی دوره‌ای، انتظار می‌رود که اتم‌های  $s$  و  $s + N$  هم‌فاز و با دامنه یکسان ارتعاش کنند. نگرشی دیگر به این مسأله، تصور  $N$  یاخته در نمونه است که به شکل یک حلقه پیوسته در آمده‌اند. به هر صورت، دیگر مشکل سطح وجود ندارد. با در نظر گرفتن رابطه دامنه ارتعاشی (۵-۱۴)، شرط مرزی دوره‌ای را می‌توان به صورت زیر نوشت:

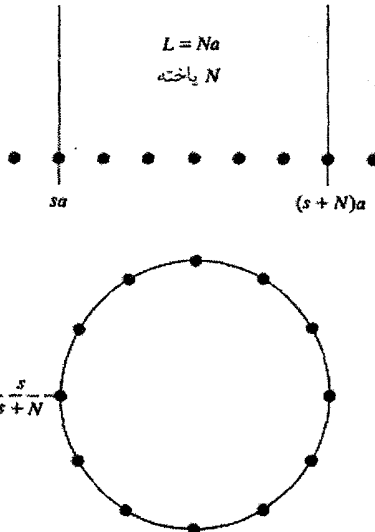
$$u_s = u_{s+N}$$

$$u e^{iks_a} = u e^{ik(s+N)a}$$

در صورتی این تساوی برقرار است که

$$e^{ikNa} = 1$$

$$kNa = n\pi \quad (n \text{ عدد درست})$$



شکل ۵-۱۱ شرایط مرزی دوره‌ای اعمال شده به زنجیره خطی. می‌خواهیم که اتم‌های  $s$  و  $s+N$  با دامنه و فاز یکسان نوسان کنند. با تشکیل یک زنجیره دایره‌ای، این انتظار به آسانی برآورده می‌شود.

کوچکترین مقدار ممکن  $\Delta k$  برابر با فاصله دو مُد متوالی است. در واقع از رابطه بالا داریم:

$$\Delta k = \Delta n \frac{\gamma\pi}{Na}$$

واضح است که چون  $n$  عددی صحیح است، لذا  $\Delta n = 1$  و کوچکترین مقدار ممکن  $\Delta k$  عبارت است از:

$$\Delta k_m = \frac{\gamma\pi}{Na} \quad (۵-۲۰)$$

که  $\Delta k_m$  مستقل از  $k$  است و تنها با ابعاد نمونه تعیین می‌شود. یعنی برای یک نمونه مشخص، توزیع یکنواختی از مُدها در فضای  $k$  وجود دارد.

چگالی، یعنی تعداد مُدها بر واحد گستره فضای  $k$ ، عبارت است از:  $1/\Delta k_m$  یا  $Na/\gamma\pi$ .

چگالی مُدها در فضای  $k$  یک بعدی عبارت است از:

$$\frac{Na}{\gamma\pi} = \frac{L}{\gamma\pi} \quad (۵-۲۱)$$

که  $L$  طول نمونه است.

برای یک زنجیره خطی به طول مثلاً  $1\text{ cm}$  و ثابت شبکه‌ای  $10^{-8}\text{ cm}$ ،  $\Delta k_m$  حدود  $1\text{ cm}^{-1}$  خواهد بود، در حالی که اندازه یاخته و یگتر-سایتس شبکه وارون حدود  $10^8\text{ cm}^{-1}$  است. لذا  $10^8$  مُد وجود دارند که در سرتاسر یاخته یک بعدی و یگتر-سایتس به طور یکنواخت توزیع می‌شوند.

گرچه توزیع مُدها گسسته است، ولی چنان به هم نزدیکند که توزیعی به نام توزیع شبه پیوسته به وجود می آورند (یعنی مُدها چنان نزدیکند که برای همه مقاصد عملی پیوسته جلوه می کنند).  
به ازای هر مقدار  $k$  یک مُد طولی و دو مُد عرضی ممکن هستند. برای یک شبکه خطی، تعداد کل مُدها در نمونه برابر است با:

$$3 \times (\text{چگالی حالت‌ها در فضای } k) \times (\text{اندازه یاخته و یگنر-سایتس در شبکه وارون})$$

به بیان دیگر،

$$3 \frac{N_a}{2\pi} \frac{2\pi}{a} = 3N \quad (22-5)$$

یعنی، شبکه خطی مورد نظر در مجموع دارای  $3N$  مُد است.

با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای به محورهای تقارن اصلی، می توان بحث بالا را به شبکه‌های دو و سه‌بعدی تعمیم داد. لذا اگر ابعاد نمونه  $N_x a$ ،  $N_y b$ ،  $N_z c$  باشد که  $a$ ،  $b$  و  $c$  بردارهای پایه یاخته بسیط راستگوشه‌اند، پس باز هم مُدهای ارتعاشی در سرتاسر یاخته و یگنر-سایتس از شبکه وارون با چگالی زیر به طور یکنواخت توزیع می شوند:

$$\frac{1}{\Delta^3 k_m} = \frac{N_x N_y N_z abc}{8\pi^3} = \frac{V}{8\pi^3} \quad (23-5)$$

که در آن  $V$  حجم نمونه است. این چگالی به هر شاخه از مُدهای ارتعاشی و برای همه شبکه‌های براوه کاربرد دارد. بنابراین می توان مُدها را به صورت نقطه‌هایی تصور کرد که در سرتاسر یاخته بسیط فضای  $k$  به طور یکنواخت توزیع شده‌اند و به هر نقطه، حجم  $\Delta^3 k_m$  نسبت داد.

تعداد نقطه‌ها بستگی به حجم نمونه دارد. اگر این وابستگی نامناسب به نظر می رسد، می توان به جای آن از چگالی حالت‌ها بر یاخته بسیط نمونه، که کمیتی ثابت و مستقل از اندازه ماکروسکوپیکی است، صحبت کرد.

چگالی مُدها بر یاخته بسیط یک نمونه سه‌بعدی برای هر شاخه از مُدها برابر است با:

$$N(\omega) = \frac{\Omega}{8\pi^3}$$

که در آن  $\Omega$  حجم یاخته بسیط در شبکه مستقیم است.

به این ترتیب، از این پس هر دو واژه "حالت" و "مُد" را به کار خواهیم برد. برای نشان دادن چگالی حالت‌ها در فضای  $k$  از نماد  $N(k)$  استفاده می شود و زمینه بحث مشخص می کند که واحد حجم نمونه در نظر است یا حجم یاخته یکه یا بسیط.

اغلب کمیت  $N(\omega)$  (یعنی طیف بسامد) که معرف چگالی حالت‌ها بر واحد گستره بسامد بر

حجم نمونه است، مورد توجه است. حال این کمیت را تعیین می کنیم.

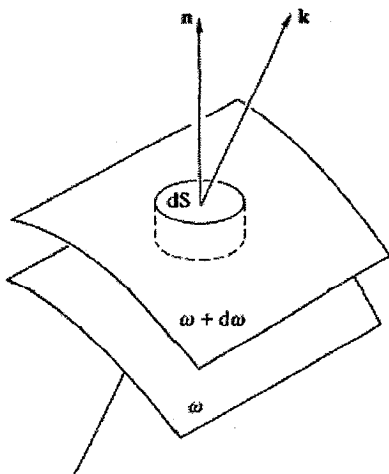
هر نقطه در فضای  $k$  متناظر با یک بسامد ارتعاشی معین است. می‌توان همهٔ نقطه‌های با بسامد یکسان را به هم وصل کرد تا یک پَریند بسامد ثابت تولید شود، که برای نمونهٔ سه‌بعدی این پَریند یک سطح است. دیده شد که برای بسامدهای کوچک، و در نتیجه مقادیر کوچک  $k$ ، پاشندگی وجود ندارد. برای هر شاخهٔ معین طیف، سرعت انتشار همسانگرد است، پس سطح بسامد ثابت یک کره است. گرچه سطوح بسامد ثابت همواره از تقارن بلور پیروی می‌کنند، اما در انرژی‌های بالاتر، ناهمسانگردی پاشندگی بیش از پیش موجب واپیچش آنها از شکل کروی می‌شود. سرانجام این سطح باید به مرزهای یاختهٔ ویگنر-سایتس برسد. پَریندهای بسامد ثابت همواره به صورت عمودی با مرزهای یاخته برخورد می‌کنند تا شرط پیوستگی بین یاخته‌های همجوار ارضا شود.

شکل ۵-۱۲ بخش کوچکی از دو سطح بسامد ثابت همجوار، با بسامدهای  $\omega$  و  $\omega + d\omega$  را نشان می‌دهد. توجه شود که در اثر پاشندگی، این سطوح بر راستای بردار موج  $k$  عمود نیستند. یک قرص کوچک محدود به سطوح  $\omega$  و  $\omega + d\omega$  که نقطهٔ  $k$  درون آن واقع شده باشد را در نظر می‌گیریم. سطح مقطع قرص عبارت است از  $dS \mathbf{n}$ ، که  $\mathbf{n}$  بردار یکهٔ عمود بر سطح بسامد ثابت است. برای یک شاخهٔ ارتعاشی معین، قرصی به حجم  $d^3k$  حاوی  $N(k) d^3k$  حالت است، که از رابطهٔ (۲۳-۵) داریم:

$$d^3k \text{ تعداد حالتها در حجم} = \frac{V}{8\pi^3} d^3k$$

از این رو، بین سطوح  $\omega$  و  $\omega + d\omega$  باید داشته باشیم:

$$d^3k \text{ تعداد حالتها بر شاخه} = \int_{S_\omega} \frac{V}{8\pi^3} d^3k \quad (24-5)$$



شکل ۵-۱۲ عنصر کوچکی از فضای  $k$  که سطوح با بسامد ثابت  $\omega$  و  $\omega + d\omega$  آن را در بر گرفته‌اند.

که این انتگرال گیری روی پوسته انرژی ثابت  $\omega$  به ضخامت  $d\omega$  انجام می شود. ولی اگر چگالی حالت ها بر واحد گستره بسامد برابر با  $N(\omega)$  باشد، پس  $N(\omega) d\omega$  همان کمیت داده شده در رابطه (۲۴-۵) است، از این رو داریم:

$$N(\omega) d\omega = \frac{V}{\lambda\pi^2} \int_{S_\omega} d^3k \quad (25-5)$$

در حالی که، حجم قرص با رابطه زیر داده می شود:

$$d^3k = dS \mathbf{n} \cdot d\mathbf{k} \quad (26-5)$$

از سوی دیگر می توان نوشت:

$$d\omega = \nabla_{\mathbf{k}} \omega \cdot d\mathbf{k} \quad (27-5)$$

چون با سطوح بسامد ثابت سروکار داریم، بردار  $\nabla_{\mathbf{k}} \omega$  عمود بر این سطوح است و هیچ مؤلفه‌ای مماس بر آنها ندارد، بنابراین داریم:

$$d\omega = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega| \mathbf{n} \cdot d\mathbf{k} \quad (28-5)$$

با نشان دادن این نتیجه در روابط (۲۵-۵) و (۲۶-۵) خواهیم داشت:

$$N(\omega) = \frac{V}{\lambda\pi^2} \int_{S_\omega} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|} \quad (29-5)$$

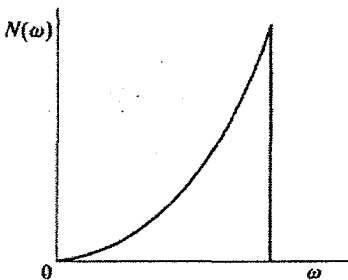
$$= \frac{V}{\lambda\pi^2} \int_{S_\omega} \frac{dS}{v_g} \quad (30-5)$$

معادله (۲۹-۵) دستاورد بااهمیتی در فیزیک حالت جامد است. از این معادله نه تنها در بحث حاضر، بلکه هنگام بررسی خواص الکترون‌ها در جامدات نیز استفاده خواهد شد. اگر بنویسیم  $E = \hbar\omega$ ، در آن صورت می توان رابطه (۲۹-۵) را بر حسب انرژی نیز بیان کرد:

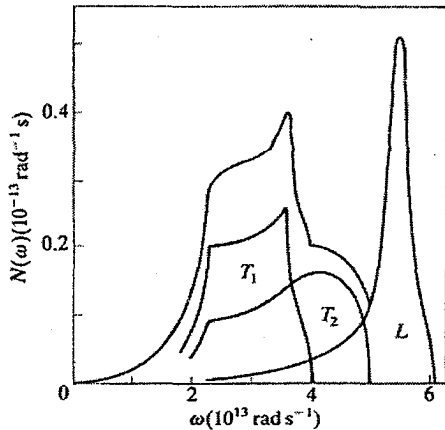
$$N(E) = \frac{V}{\lambda\pi^2} \int_{S_E} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (31-5)$$

بدین ترتیب توانستیم اصول و فرمول‌های بسیار عمومی برای حالت‌های ارتعاشی بلورها را تنها به اعتبار ساختار دوره‌ای آنها به دست آوریم. البته، کاربرد رابطه (۲۹-۵) مستلزم آگاهی کافی از جزئیات پَریندهای بسامد ثابت حاصل از روابط پاشندگی است. یادآور می‌شویم که برای بسیاری از عناصر، این روابط اندازه گیری (و در پاره‌ای موارد محاسبه) شده‌اند.

مُد‌های ارتعاشی شبکه برای Al در شکل ۵-۱۰ نشان داده شدند. اکنون هر شاخه طولی یا عرضی، طیف بسامدی مربوط به خود را دارد، که طیف‌های بسامدی متناظر با داده‌های شکل ۵-۱۰ در شکل ۵-۱۳ نشان داده شده‌اند. ملاحظه می‌شود که چگونه مُدهای عرضی دارای بسامدهای پایینی از مُدهای طولی‌اند. بسامدهای طولی به صورت نوارهای نسبتاً تیزی درست زیر بسامد قطع ظاهر می‌شوند.



شکل ۱۴-۵ طیف دبای.



شکل ۱۳-۵ طیف ارتعاشی اندازه‌گیری شده برای Al [۲].

در مجاورت  $\omega = 0$ ، شباهت آن با طیف دبای (شکل ۱۴-۵) به‌خوبی دیده می‌شود. این دور از انتظار نیست زیرا دبای فرض کرد که قانون پاشندگی  $\omega = v_g k$  باید معتبر باشد، که در بسامدهای بسیار پایین عملاً چنین خواهد بود. با وجود این، باید برای مدهای طولی و عرضی سرعت‌های متفاوتی انتظار داشت.

با استفاده از طیف‌هایی مثل شکل ۱۳-۵ می‌توان ظرفیت گرمایی را به صورت تابعی از دما محاسبه کرد، که البته سازگاری خوبی با آزمایش نیز به دست آمده است. توجه شود که طیف شکل ۱۳-۵ قله‌ها و نوک‌های تیز مشخصه‌ای را نشان می‌دهد که نمایانگر رفتار تکین است. چنین ویژگی‌هایی در همه طیف‌های فونونی بروز می‌کنند و از نقاطی در یاخته و یگنر-سایتس سرچشمه می‌گیرند که در آنجا  $\nabla_k \omega = 0$  است. به این نقاط «تکینه‌های وان هوف»<sup>۱</sup> گفته می‌شود.

## ۶-۵ مروری بر مدل دبای

به عنوان تجربه‌ای کارساز، می‌توان تحلیل بخش پیش را برای ارزیابی ظرفیت گرمایی دبای به کار بست. با چشم‌پوشی از تفاوت بین مدهای طولی و عرضی، یک وابستگی همسانگرد خطی برای  $\omega$  به  $k$  فرض می‌شود. پیامد چنین فرضی، کروی شدن سطوح بسامد ثابت است. برای هر شاخه از مدها داریم:

$$N(\omega) = \frac{V}{\lambda \pi^2 r} \int \frac{dS_\omega}{|\nabla_k \omega|} = \frac{V}{\lambda \pi^2 v_g} \int dS_\omega$$

در حالی که

$$\int dS_{\omega} = 4\pi k^2, \quad \omega = v_g k$$

بنابراین،

$$N(\omega) = \frac{V}{4\pi^2 v_g} 4\pi k^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_g^3} \quad (32-5)$$

اما تعداد کل مُدها  $3N$  است، که  $N$  تعداد اتم‌ها یا یاخته‌های بسیط در نمونه را نشان می‌دهد. بنابراین برای هر یک از سه شاخه همسان مُدها داریم:

$$\int_0^{\omega_{\max}} N(\omega) d\omega = N = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega_{\max}^3}{v_g^3}$$

لذا

$$\omega_{\max}^3 = \frac{6N\pi^2}{V} v_g^3 \quad (33-5)$$

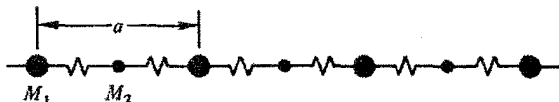
که در آن  $v_g$  سرعت صوت در نمونه است، که در مدل دمای مستقل از  $k$  است. ظرفیت گرمایی بر اساس مدل دمای با اعمال نتایج بالا برای  $N(\omega)$  و  $\omega_{\max}$  در رابطه (۷-۵) قابل محاسبه است. به این ترتیب، دیدیم که تقریب دمای، انتگرال‌گیری روی یاخته ویگنر-سایتس شبکه وارون و پاشندگی واقعی را با یک سطح بسامد کروی محدود‌کننده و رفتار همسانگرد خطی جایگزین می‌سازد. اکنون می‌توان تقریب‌های قابل قبول در دماهای بالا و پایین را ارزیابی کرد (مسئله ۲-۵ را ببینید).

## ۷-۵ مُدهای آکوستیکی و اپتیکی

در بحث پیش فرض بر این بود که نمونه متشکل از عنصر خالصی است که در آن اتم‌ها نقاط شبکه براوه را اشغال می‌کنند، بنابراین همه اتم‌ها هم‌ارزند و باید حرکت یکسانی داشته باشند. در یک شبکه خطی (جز نزدیک گره‌ها) انتظار می‌رود که ذرات موجود در یک طول کوتاه (که البته دربردارنده چندین اتم باشد)، در هر لحظه در یک جهت حرکت کنند. این شبیه به وضعیتی است که از انتشار صوت در یک جامد به وجود می‌آید. به این دلیل است که مُدهای ارتعاشی توصیف شده در شکل‌های ۵-۹ و ۵-۱۰ را «شاخه‌های آکوستیکی» می‌خوانند.

اکنون فرض شود که نمونه دارای ساختاری متشکل از دو نوع اتم متفاوت است (مثل CsCl) و یا از دو اتم همسان که مکان‌های ناهم‌ارزی را اشغال کرده‌اند تشکیل شده است (مثل Mg با ساختار شت‌پ). بدین ترتیب یاخته یک‌ه بلورنگاری شامل دو اتم متمایز است. در شبکه خطی، این حالت را می‌توان با دو جرم مختلف به صورت شکل ۵-۱۵ نمایش داد. حال باید جابه‌جایی‌های متفاوتی





شکل ۵-۱۵ یک زنجیره خطی دواتمی.

برای این دو نوع اتم در نظر گرفته شود. با فرض برهم کنش اتم‌های مجاور، و بر اساس تحلیلی مشابه با بخش ۴-۵، برای معادلات حرکت خواهیم داشت:

$$M_1 \ddot{u}_s = c_1 (u_{s+1/2} + u_{s-1/2} - 2u_s)$$

$$M_2 \ddot{u}_{s+1/2} = c_1 (u_{s+1} + u_s - 2u_{s+1/2})$$

اگر فرض شود که

$$u_s = u e^{i(ksa - \omega t)}$$

$$u_{s+1/2} = u e^{i[k(s+1/2)a - \omega t]}$$

پس با برهمکنش نزدیکترین همسایه‌ها، رابطه پاشندگی زیر به دست می‌آید:

$$M_1 M_2 \omega^2 - 2c_1 (M_1 + M_2) \omega^2 + 4c_1^2 \sin^2 \frac{1}{2} ka = 0 \quad (34-5)$$

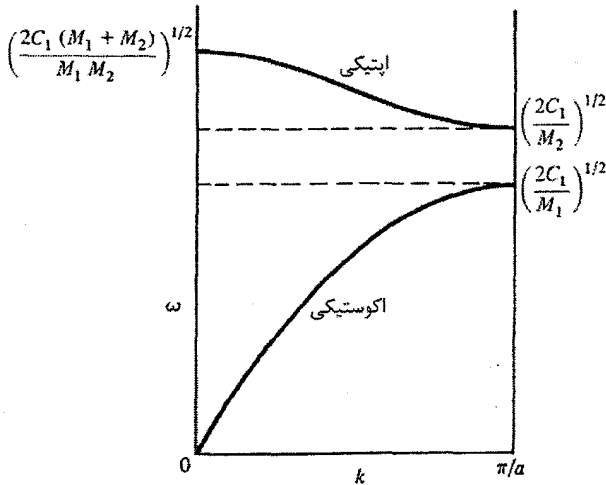
این معادله را می‌توان به سادگی حل کرد و به رابطه زیر رسید:

$$\omega^2 = c_1 \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \left[ c_1^2 \left( \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4c_1^2}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{1}{2} ka \right]^{1/2} \quad (35-5)$$

یا

$$\omega_{\pm}^2 = A \pm (A^2 - B \sin^2 \frac{1}{2} ka)^{1/2} \quad (36-5)$$

این دو پاسخ  $\omega$ ، به دو گروه کاملاً جدا از مدهای ارتعاشی مربوطند. گروه اول با  $\omega_-$ ، مربوط به مدهای آکوستیکی است که پیش از این بررسی شدند. گروه دوم با  $\omega_+$ ، دربرگیرنده «مدهای اپتیکی» است که با حرکت دو نوع اتم در جهت‌های مقابل متناظرند. یعنی در حالی که رفتار آکوستیکی یک حرکت هم‌آواست، حرکت اتم‌ها در یک مد اپتیکی مختلف‌الجهت است (مسئله ۵-۸ را ببینید). نام «مدهای اپتیکی» از آنجا ناشی می‌شود که این مدها در بلورهای یونی، مثل CsCl، قطبش الکتریکی ایجاد می‌کنند به نحوی که این مدها می‌توانند با نور برانگیخته شوند و در نتیجه نور به شدت جذب شود. مدهای اپتیکی در هر ساختاری که دو یا چند اتم متمایز (متفاوت از نظر شیمیایی یا ساختاری) داشته باشد ظاهر می‌شوند. چنان که شکل ۵-۱۶ نشان می‌دهد، مدهای اپتیکی در بسامدهای بالاتری نسبت به شاخه‌های آکوستیکی قرار می‌گیرند و پاشندگی در آنها بسیار ضعیف است. به طور کلی،



شکل ۵-۱۶ مدهای اپتیکی و آکوستیکی. مدهای اپتیکی نسبت به مدهای آکوستیکی بسامد بالاتر و پاشندگی کمتری دارند. بسامدهای حدی را می‌توان مستقیماً از رابطه (۵-۳۵) و با استفاده از مقادیر مناسب  $k$  به دست آورد.

در ماده‌ای متشکل از  $p$  نوع اتم متمایز، یک گروه مد آکوستیکی (شامل یک مد طولی و دو مد عرضی  $(L + 2T)$ ) همراه با  $p - 1$  گروه مد اپتیکی  $(L + 2T)$  برانگیخته می‌شوند. این گروه‌های مختلف با گستره‌هایی از بسامد که برای ارتعاش‌های جمعی ممنوعند از هم جدا می‌شوند. بلور به صورت یک صافی مکانیکی با نوارهای گذرده و بازدارنده عمل می‌کند.

### ۵-۸ میرایی

با نگاهی دوباره به منحنی ساده پاشندگی در شکل ۵-۶، این سؤال مطرح می‌شود که اگر تلاش شود یک ارتعاش شبکه با بسامدی بزرگتر از بسامد بیشینه نمایان شده در مرز یاخته برانگیخته شود چه روی می‌دهد. بنا بر رابطه (۵-۱۸) داریم:

$$\omega^2 = \frac{rc}{M} \sin^2 \frac{1}{4} ka$$

و

$$\omega_{\max} = 2(c/M)^{1/2}$$

که متناظر با مقدار بیشینه  $\sin^2 \frac{1}{4} ka$  است.

اگر  $\omega > \omega_{\max}$  باشد، آنگاه  $\sin^2 \frac{1}{4} ka > 1$  است، و این تنها در صورتی ممکن است که  $k$

مختلط شود. بنابراین برای  $\omega > \omega_{\max}$  انتظار داریم:

$$k = \pm \left( \frac{\pi}{a} + i\alpha \right) \quad (۵-۳۷)$$

پس از جایگذاری در رابطه (۵-۱۴)، بی‌درنگ ملاحظه می‌شود که دامنه ارتعاش با ضریب  $e^{-\alpha x}$  میرا می‌شود. در تقریب هماهنگ، وقتی  $\omega \leq \omega_{\max}$  باشد،  $\alpha$  صفر است، ولی وقتی  $\omega$  از  $\omega_{\max}$  بزرگتر شود،  $\alpha$  به سرعت افزایش یافته و از به وجود آمدن مُدهای بهنجار جلوگیری می‌کند (شکل ۵-۱۷). به آسانی می‌توان نشان داد که رابطه (۵-۳۷) به رابطه پاشندگی زیر منجر می‌شود:

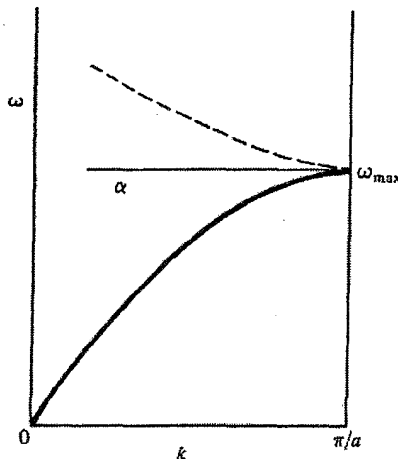
$$\omega^2 = \frac{4c}{M} \cosh^2 \frac{1}{4} \alpha a \quad (۵-۳۸)$$

### ۵-۹ فونونها و کوانتس

حرکت دسته‌جمعی آرایش دوره‌ای اتم‌ها بر حسب مُدهای بهنجار توصیف می‌شود، که هر مُد یک موج رونده به شکل (۵-۱۴) است،

$$u_s = u e^{i(ksa - \omega t)}$$

متناظر با فوتونهای امواج نوری، و با آگاهی از خواص کوانتومی نوسانگر هماهنگ، به هر مُد با بسامد  $\omega$  یک کوانتوم انرژی  $\hbar\omega$  نسبت داده می‌شود (شکل ۵-۱۸). از این دیدگاه، انرژی یک مُد ارتعاشی شبکه با دامنه ارتعاش  $u_0$ ، با حضور تعداد درستی از کوانتوم‌ها متناظر است. هر کوانتوم ارتعاش شبکه "فونون" خوانده می‌شود.



شکل ۵-۱۷ وقتی  $\omega > \omega_{\max}$  باشد، تضعیف شدیدی رخ می‌دهد.  $\alpha$  ضریب تضعیف است که وقتی  $\omega$  بیش از  $\omega_{\max}$  شود، به طور چشمگیری افزایش می‌یابد.  $\alpha$  در شکل به طور افقی به سمت چپ رسم شده است.



$$p = \hbar k$$

$$E = \hbar \omega$$

شکل ۵-۱۸ هرکوانتوم ارتعاش شبکه را یک فونون نامند.

هر حالت ارتعاشی گسسته یا مُد یک بردار موج خوش تعریف  $k$  دارد که بنابر اصل دوپروی، تکانه خطی آن برابر با  $p = \hbar k$  است. اما تنها تکانه مکانیکی حقیقی که دیده می شود حرکت صلب تمام نمونه است. مُدهای ارتعاشی حامل انرژی اند. همه این مُدها از حرکت نسبی تک تک اتم هایی که میانگین جابه جایی آنها صفر است شکل می گیرند، لذا نمی توانند دارای یک تکانه خالص باشند. از این رو، کمیت  $\hbar k$  را نباید با تکانه خطی متداول یکسان گرفت.

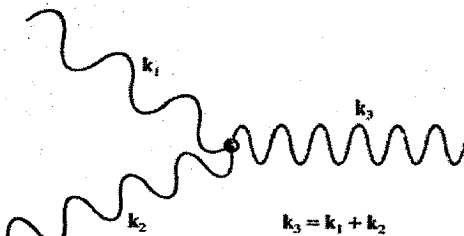
از سوی دیگر، مُدهای ارتعاشی با هم برهم کنش می کنند، که لازمه این برهم کنش ها نه تنها پایسته بودن انرژی است، بلکه کمیت  $\hbar k$  نیز باید پایسته بماند. از این رو، کمیت  $\hbar k$  "تکانه بلوری" یا شبه تکانه خوانده می شود. دو (یا چند) مُد برهم کنش کننده، که اکنون باید آنها را فونون نامید، از قوانین پایستگی زیر پیروی می کنند (شکل ۵-۱۹):

$$\left. \begin{aligned} \hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 &= \hbar \omega_3 \\ \hbar k_1 + \hbar k_2 &= \hbar k_3 + \hbar G \end{aligned} \right\} \quad (۳۹-۵)$$

(کمیت  $\hbar G$  در بخش بعد معرفی می شود).

## ۵-۱۰ مناطق بریلوئن

تا اینجا بحث فونون ها مبتنی بر یاخته و یگنر-سایتس شبکه وارون بوده است. در بررسی انتشار امواج در ساختارهای دوره ای، معمولاً این یاخته که تنها منطقه با اهمیت فیزیکی برای ارتعاش های شبکه است، را "منطقه اول بریلوئن" می خوانند. در بحث های آینده که الکترون ها در پتانسیل های دوره ای بررسی می شوند، مناطق بالاتر بریلوئن نیز وارد بحث می شوند. در مورد فونون ها نیز گاهی به منطقه

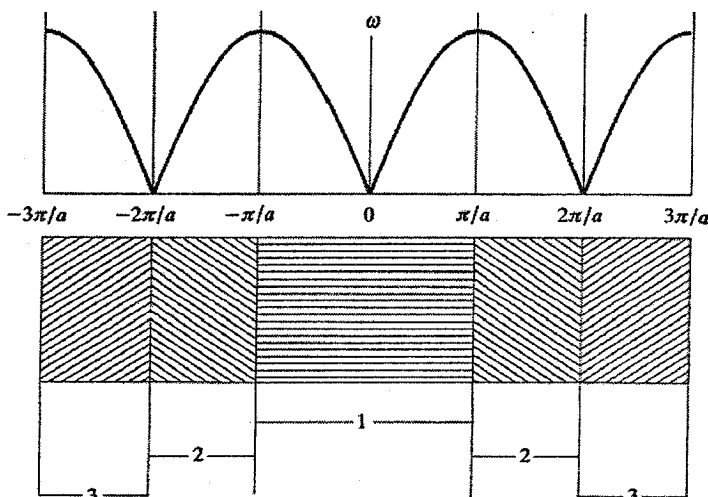


شکل ۵-۱۹ فونون ها به نحوی برهم کنش می کنند که انرژی و بردار موج پایسته می ماند.

دوم رجوع می‌شود. اکنون به شکل ۵-۶ و تغییر دوره‌ای  $\omega$  با  $k$  باز می‌گردیم. برخلاف آنچه در بخش ۴-۵ گفته شد، یک صفر دلخواه در شبکه وارون انتخاب کرده و فرض می‌کنیم که  $k$  به طور یکنواخت تغییر کرده و به مقادیر بزرگ و بزرگتر برسد. گستره مهم هنوز هم  $2\pi/a$  است و فضای  $k$  به مجموعه‌ای از نواحی پیرامون مبدأ انتخابی (و به مرکز آن) تقسیم می‌شود. بنابر پیشنهاد بریلوئن، این تقسیم‌بندی می‌تواند به صورت شکل ۵-۲۰ باشد. نواحی با هاشور یکسان به یک بازه  $2\pi/a$  معین تعلق دارند و تنها ناحیه مرکزی است که با بخش پیوسته شبکه خطی همخوان است. نواحی متوالی با ۱، ۲، ۳ و غیره شماره‌گذاری می‌شوند و به مناطق اول، دوم، سوم و ... بریلوئن معروفند. روشن است که اکنون می‌توان یک مد ارتعاشی یا فونون معلوم که با بسامد خاصی مشخص می‌شود را با بردارهای موج متفاوتی در مناطق مختلف نمایش داد. فرض کنیم  $k$  برداری باشد که به دلخواه انتخاب شده است (و لزوماً در منطقه اول نیست). پس همیشه می‌توان  $k$  را چنین نوشت:

$$k = k_1 + G \quad (۴۰-۵)$$

که در آن،  $k_1$  بردار موج مناسب یک مد معین در منطقه اول و  $G$  بردار شبکه وارون است. یعنی، بردار موج هر فونون با در نظر گرفتن هر یک از بردارهای شبکه وارون ( $G$ ) نامشخص است. بنابراین، بحث آغازین این بخش می‌تواند مبتنی بر منطقه اول بریلوئن تکرار شده قلمداد شود، در حالی که آنچه در اینجا مطرح شد مبتنی بر نمایش منطقه گسترده است. با وجود این، فعلاً کافی است بدانیم که منطقه اول بریلوئن با یاخته و یگتر-سایتس شبکه وارون هم‌ارز است.



شکل ۵-۲۰ مفهوم منطقه بریلوئن در شبکه خطی، سه منطقه نخست در شکل دیده می‌شوند. منطقه‌های دوم و بالاتر همواره از بخش‌های جداگانه‌ای تشکیل می‌شوند که نسبت به مبدأ مقارنند. اندازه همه مناطق یکسان است.

مرزهای منطقه را صفحاتی تشکیل می دهند که عمود منصف خط‌هایی هستند که از نقطه معینی در شبکه وارون به نقطه‌های همجوار رسم می شوند. این صفحات مقادیری از  $k$  را تعیین می کنند که برای آنها بازتاب براگ می تواند رخ دهد. با استفاده از این ویژگی می توان به سادگی معادله‌ای برای رخ‌های منطقه نوشت. شرط بازتاب براگ عبارت است از  $\Delta k = k' - k = -G$  (شکل ۳-۲-ب)، در حالی که  $|k'| = |k|$  است. بنابراین با فرض صفر نبودن عامل ساختار، معادله رخ‌های منطقه عبارت است از:

$$2k \cdot G - G^2 = 0, \quad S_{hkl} > 0 \quad (۴۱-۵)$$

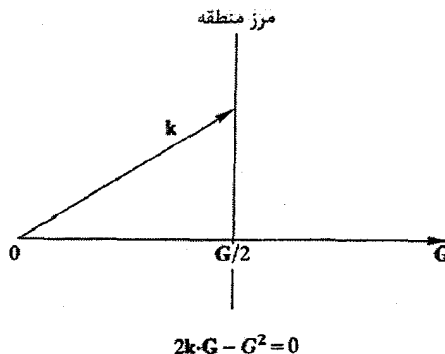
و یا

$$\frac{k \cdot G}{G} = \frac{1}{2} G$$

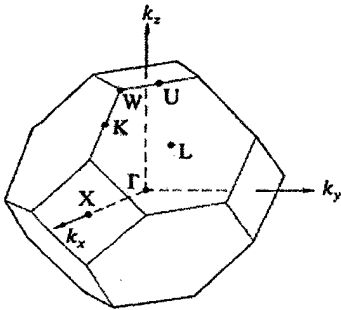
(شکل‌های ۵-۲۱ تا ۵-۲۳ را ببینید). مرزهای مناطق بالاتر نیز در شرط (۴۱-۵) صدق می کنند.

### ۵-۱۱ پراکندگی ناکشان نوترون

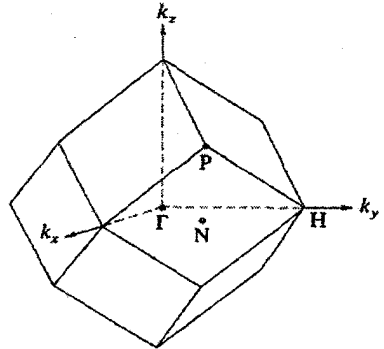
اثر فوتوالکتریک نمایشی است از برهم‌کنش کوانتوم‌های نور با الکترون که یک ذره مکانیکی است. به همین ترتیب، و به شرطی که شرایط (۵-۳۹) برقرار باشند، فونون‌ها نیز می توانند با یکدیگر، با کوانتوم‌های نور و یا با ذرات مکانیکی برهم‌کنش کنند. بنابراین، فونون می تواند با تابش الکترومغناطیسی یا ذره انرژی مبادله کند و از طریق این سازوکار می توان منحنی‌های پاشندگی فونون را به طور تجربی اندازه‌گیری و رسم کرد. روش آزمایش چنین است که نمونه را زیر تابش باریکه‌ای از ذرات با انرژی کاملاً مشخص قرار می دهند. در نتیجه، برخی ذرات یا فوتون‌ها باعث برانگیختگی فونون‌ها می شوند و یا خود از فونون‌ها انرژی دریافت می کنند.



شکل ۵-۲۱ معادله مرز منطقه. این معادله از شرط پراش در شبکه نتیجه می‌شود، اما عامل ساختار نباید صفر باشد.



شکل ۵-۲۳ منطقه اول بریلوئن برای شبکه مرم (fcc) و نمادهای قراردادی برای نقاط تقارنی مهم.



شکل ۵-۲۲ منطقه اول بریلوئن برای شبکه مدم (bcc) که در آن نقاط تقارنی مهم با نمادهای قراردادی علامت‌گذاری شده‌اند. برای نشان دادن مرکز منطقه، معمولاً از علامت  $\Gamma$  استفاده می‌شود.

احتمال این که تنها یک تک‌فونون مبادله شود چنان از احتمالات دیگر بیشتر است که می‌شود توجه خود را تنها به این مورد محدود کرد. در چنین برهم‌کنشی، تابش پراکنده شده به طور ناکشسان، نمونه را با انرژی و بردار موج تغییر یافته‌ای ترک می‌کند. اکنون لازم است تا باریکه ذرات کاوشگر از فونون‌ها تمیز داده شود. لذا از این پس فونون با  $(\omega, \mathbf{q})$  و فوتون‌ها یا ذرات با  $(\nu, \mathbf{k})$  نمایش داده می‌شوند. بدین ترتیب، معادله‌های (۵-۳۹) به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}$$

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \pm \hbar \omega \quad (\text{ذرات})$$

$$\hbar \nu' - \hbar \nu = \pm \hbar \omega \quad (\text{تابش الکترومغناطیسی})$$

اگر بتوان تغییر انرژی و بردار موج پرتوهای کاوشگر را اندازه‌گیری کرد، آنگاه می‌توان مقادیر  $\omega$  و  $\mathbf{q}$  را به دست آورد. ولی پیش از آن باید دید کمیت‌های درگیر چگونه‌اند. انرژی یک بسامد نوعی در میانه شاخه آکوستیکی تقریباً معادل با نصف دمای دمای،  $\theta_D$ ، است، که برای بسیاری از فلزات در حدود  $300 \text{ K}$  است. لذا

$$\hbar \omega = k_B \times 150 = 0.013 \text{ eV}$$

و

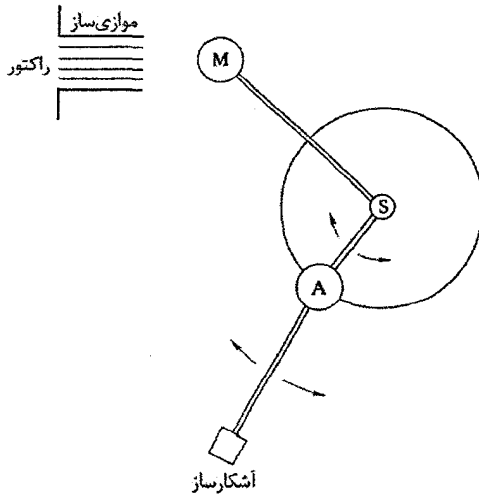
$$\omega \approx 2 \times 10^{14} \text{ rad s}^{-1}, \quad q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}, \quad \lambda \approx 3 \text{ \AA}$$

اکنون داده‌های جدول ۵-۱ را بررسی می‌کنیم. با اینکه در این فرآیند اصولاً پرتوهای X یا الکترونی قابل استفاده‌اند، ولی شرایط تجربی معمولاً مانع استفاده از آنها می‌شود. در واقع، فوتون پرتو X با

جدول ۵-۱

انرژی (eV)	پسامد (rad s <sup>-1</sup> )	طول موج تقریبی (Å)	بردار موج تقریبی (Å <sup>-1</sup> )
۰.۱۳	$2 \times 10^{14}$	۳	۲
۴۱۰۰		۳	۲
۱۶		۳	۲
۰.۰۰۹		۳	۲

انرژی حدود ۴۰۰۰ eV دارای پهنایی از مرتبه ۱ eV است، که بسیار بیشتر از اندازه انرژی مبادله شده با فونون هاست. همچنین، گرچه انرژی الکترون را می‌توان به دقت کنترل کرد، ولی مقطع پراکندگی آن نیز در این فرآیند به مراتب کوچکتر از سایر فرآیندهای پراکندگی است. افزون بر آن، جذب شدید الکترون‌ها در جامدات مانع کاربست آنها می‌شود.<sup>۱</sup> ولی نوترون‌ها از نظر انرژی و بردار موج و نیز به خاطر نداشتن بار و قدرت نفوذ بسیار بالا ایده‌آلند. تنها پرتویی که مطالعه کامل پاشندگی فونون را ممکن می‌سازد پرتو نوترون است. جنبه‌های اصلی آزمایش در شکل ۵-۲۴ نشان داده شده است.



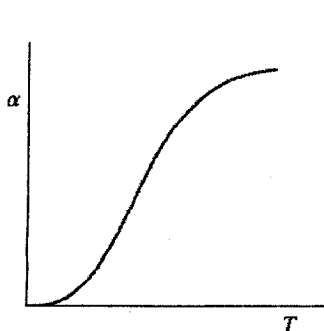
شکل ۵-۲۴ طرحی از یک طیف‌سنج سه‌محوری یا سه‌بلوری. نوترون‌های گرمایی حاصل از راکتور، موازی شده و به بلور درشت M (مثلاً Cu) برخورد می‌کنند. پس از بازتاب براگ از این بلور، یک باریکه تکفام به دست می‌آید. برای انتخاب یک طول‌موج معین، همه قسمت‌ها را می‌توان حول M چرخاند (محور اول). نوترون‌های تکفام پس از برخورد به نمونه تک‌بلور S پراکنده می‌شوند. طول‌موج این باریکه‌های پراکنده با استفاده از بازتاب براگ در بلور سوم A تجزیه و تحلیل می‌شود. برای بررسی پراکندگی در راستاهای گوناگون، بلور تحلیلگر و آشکارساز باید حول S چرخانده شوند (محور دوم). علاوه بر آن، برای تحلیل باریکه‌های پراکنده، آشکارساز را باید حول بلور تحلیلگر نیز چرخاند (محور سوم).

۱- البته، الکترون‌ها برای مطالعه مدهای ارتعاشی در سطح مناسبند.

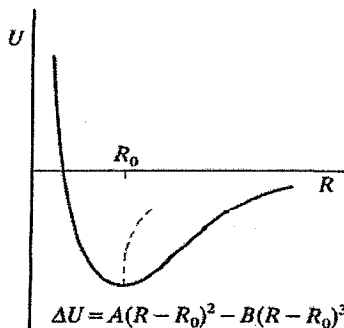


## ۵-۱۲ خواص گرمایی

در جامدات واقعی، نیروهای بین اتم‌ها کاملاً هماهنگ نیستند. انرژی پتانسیل نسبت به فاصله بین اتمی مانند شکل ۵-۲۵ تغییر می‌کند. با افزایش دما، فونون‌های بیشتری برانگیخته می‌شوند و دامنه ارتعاش اتم‌ها افزایش می‌یابد، که بدین ترتیب آثار ناهماهنگی نمود بیشتری می‌یابند. در نتیجه، فاصله تعادلی اتم‌ها تغییر کرده و شبکه منبسط می‌شود. یعنی، انبساط گرمایی نتیجه مستقیم وابستگی نامتقارن انرژی پتانسیل به فاصله اتمی (یعنی ناهماهنگی) است. از این رو، چندان شگفت‌انگیز نیست اگر تغییرات ضریب انبساط گرمایی با دما مثل ظرفیت گرمایی باشد (شکل ۵-۲۶). در بحث پیرامون رفتار گرمایی جامدات، باید به خاطر داشت که انرژی شبکه در فونون‌ها نهفته است نه در اتم‌های خاص. این ادعا ممکن است ضد و نقیض جلوه کند، ولی نکته اینجاست که نمی‌توان انرژی گرمایی را به یک اتم خاص رساند (البته با چشم‌پوشی از حضور اتم‌های ناخالص منزوی). یعنی، بدون برانگیختن یک نوسان جمعی (فونون)، نمی‌توان یک اتم را وادار به ارتعاش کرد. در یک بلور خالص و در تقریب هماهنگی، ممکن است دو یا چند فونون بدون برهم‌کنش از میان هم بگذرند. ولی در سطح نمونه، فونون‌ها بازتابیده شده و به صورت تغییر نیافته به هستی خود ادامه می‌دهند. ناکاملی‌ها و ناهماهنگی‌ها در ساختار جامدات واقعی، باعث برهم‌کنش فونون‌ها، پراکندگی و واپاشی آنها می‌شوند. بنابراین فونون‌ها طول عمر محدودی دارند و باید آنها را به صورت بسته‌های موج فونون با خواص شبه‌ذره‌ای تصور کرد. رفتار این فونون‌ها بسیار شبیه به رفتار ذرات گاز است: پیوسته برهم‌کنش (برخورد) کرده و بالاخره در یک دمای معین به تعادل جنبشی می‌رسند. رسانندگی گرمایی گواه روشنی بر این مدعاست. در غیرفلزات، گرما به طور کامل به وسیله فونون‌ها منتقل می‌شود و انتظار می‌رود که انرژی گرمایی با سرعتی تقریباً برابر با سرعت صوت انتقال یابد.



شکل ۵-۲۶ تغییر دمایی ضریب انبساط گرمایی مثل تغییر ظرفیت گرمایی است.



شکل ۵-۲۵ ناهماهنگی در پتانسیل زوج.

این امر ممکن است در یک تک‌بلور تقریباً کامل و در دماهای بسیار پایین درست باشد. ولی برهم‌کنش‌های متقابل فونون‌ها سبب می‌شود تا مسافت پویس آزاد میانگین آنها به حدود  $100 \text{ \AA}$  برسد، بنابراین گاز فونونی شبیه به یک گاز معمولی گرما را منتقل می‌کند. انرژی طی فرآیندی کُند در گاز پخش می‌شود. در حقیقت، دبای مدتها پیش از آن که مفهوم فونون گسترش یابد، نتایج نظریه جنبشی گاز ساده را با موفقیت کیفی چشمگیری در جامدات به کار برده بود. در نظریه ساده جنبشی گازها، رسانندگی گرمایی،  $K$ ، با رابطه زیر داده می‌شود:

$$K = \frac{1}{3} C \langle v \rangle \Lambda \quad (۴۲-۵)$$

که در آن  $\langle v \rangle$  سرعت میانگین ذرات،  $\Lambda$  مسافت پویس آزاد میانگین و  $C$  ظرفیت گرمایی بر واحد حجم است. چون  $\langle v \rangle$  خیلی با دما تغییر نمی‌کند، لذا وابستگی دمایی  $K$  بیشتر از کمیت‌های  $C$  و  $\Lambda$  ناشی می‌شود. در دماهای پایین، تعداد کمی فونون برانگیخته می‌شوند که بسامدهای پایین و طول‌موجهای بلندی دارند. لذا، چگالی گاز فونون پایین و مسافت پویس آزاد میانگین فونون‌ها بزرگ است. از طرف دیگر، در صفر مطلق داریم:  $C = 0$ ، و با افزایش دما، مقدار آن متناسب با  $T^3$  افزایش می‌یابد. انتظار می‌رود که این ویژگی نقش اصلی را در وابستگی دمایی  $K$  در دماهای پایین بازی کند. در دماهای بالاتر از دمای دبای ( $T > \theta_D$ )،  $C$  اصولاً ثابت است، ولی گاز فونون چگالی بزرگتری دارد که منجر به برهم‌کنش فونونی بزرگتر و  $\Lambda$  کوتاهتر می‌شود. در اینجا، هر چه دما بالاتر باشد برهم‌کنش بیشتر می‌شود. از این رو، انتظار می‌رود که در دماهای بالا، رسانندگی گرمایی ( $K$ ) با افزایش دما کاهش یابد. به این ترتیب انتظار می‌رود که جایی در میانه بازه دمایی،  $K$  به بیشترین مقدار خود برسد، که البته با تجربه سازگار است (شکل ۵-۲۷). مقدار بیشینه  $K$  بستگی به اندازه نمونه دارد، زیرا در یک بلور خالص، ابعاد نمونه حد بالایی را بر مقادیر  $\Lambda$  اعمال می‌کند که می‌تواند از مثلاً  $50 \text{ \AA}$  تا  $50 \text{ mm}$  متغیر باشد. در گستره دماهای بالا داریم:

$$K \sim T^{-1}$$

زیرا، چنان که در بالا اشاره شد، در دماهای بالا انتظار می‌رود که

$$\Lambda \sim \langle n \rangle^{-1}$$

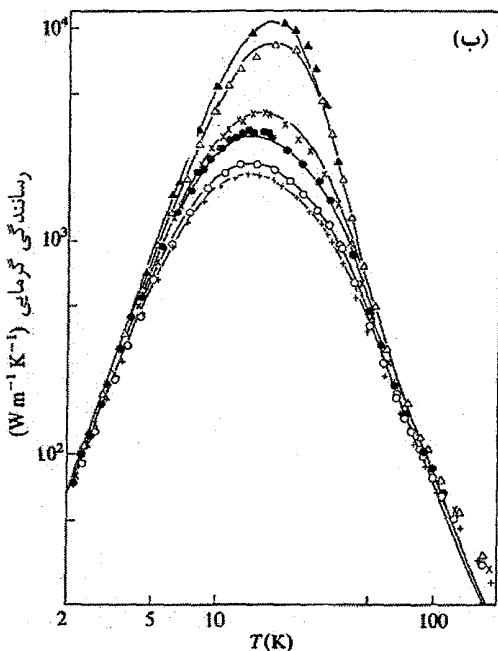
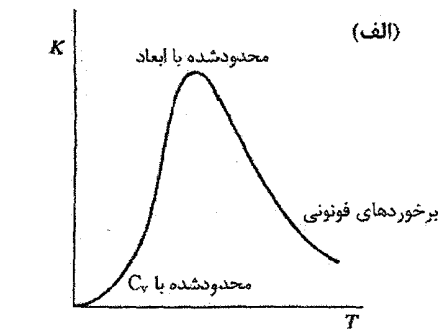
که در آن  $\langle n \rangle$  چگالی میانگین فونون‌هاست که از قانون توزیع بوز-اینشتین (۴-۵) پیروی می‌کند:

$$\langle n \rangle \sim \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \xrightarrow{\hbar\omega \ll k_B T} \frac{k_B T}{\hbar\omega}$$

بنابراین

$$K \sim \Lambda \sim \langle n \rangle^{-1} \sim T^{-1}$$

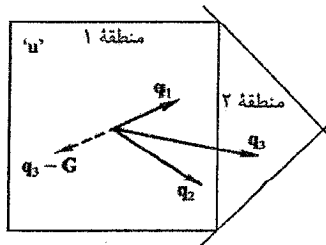
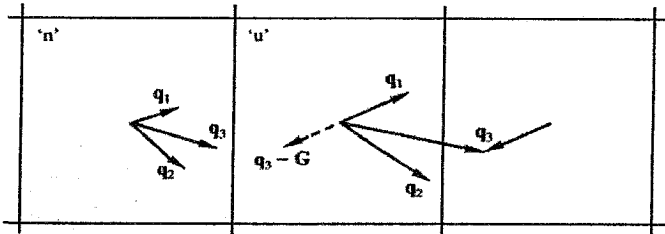
که با رفتار تجربی سازگار است.



شکل ۵-۲۷ (الف) رفتار مورد انتظار برای تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی. (ب) داده‌های تجربی برای بلورهای  $\text{LiF}$  حاوی مقادیر مختلف ایزوتوپ  ${}^7\text{Li}$  (▲):  ${}^7\text{Li}$  ۰.۲٪، (Δ):  ${}^7\text{Li}$  ۱.۰۱٪، (x):  ${}^7\text{Li}$  ۲.۶٪، (●):  ${}^7\text{Li}$  ۹.۴٪، (○):  ${}^7\text{Li}$  ۲۵.۴٪، (+):  ${}^7\text{Li}$  ۵۰.۱٪ [۳]

انواع ناخالصی‌ها با جرم‌های مختلف (و نیز ایزوتوپ‌های یک عنصر) موجب چالش‌هایی در توزیع دوره‌ای جرم‌ها شده و لذا  $\Lambda$  کوتاهتر می‌شود، که این به نوبه خود رسانندگی گرمایی را کاهش می‌دهد. به طور مشابه، رسانندگی گرمایی نمونه‌های سیلور ضعیفتر از تک‌بلورهاست، زیرا در اثر پراکندگی در مرزخانه‌ها، مقدار بیشینه  $\Lambda$  را اندازه بلورک‌ها تعیین می‌کند، نه ابعاد خارجی نمونه.

یک جنبه غیرعادی در پراکندگی فونونی وجود دارد که از شرط پایستگی تکانه بلوری ناشی می‌شود. از برهم‌کنش دو بسته فونونی با بردارهای موج کاملاً معین، ممکن است یک تک‌فونون آفریده شود، در حالی که انرژی و تکانه فونونی باید پایسته بماند، بنابراین  $q_1 + q_2 = q_3$  است. در صورتی که  $q_3$  در منطقه اول بریلوئن بماند، این برهم‌کنش هیچ ویژگی غیرعادی ندارد و بر سانش گرما اثری نمی‌گذارد. چنین رویدادی را فرآیند بهنجار یا "n" می‌خوانند. اما اگر  $q_1$  و  $q_2$  هر دو بزرگتر از  $\frac{1}{4}G$  باشند، آنگاه روشن است که  $q_3$  می‌تواند بزرگتر از  $\frac{1}{4}G$  باشد. بنابراین  $q_3$  خارج از منطقه اول قرار می‌گیرد و باید آن را در منطقه همجوار دیگری به مرکز نزدیکترین نقطه از شبکه وارون جستجو کرد (یا به زبان طرح منطقه گسترده، به منطقه دوم منتهی می‌شود). این نتیجه به هر نحوی که توصیف شود، در بردارنده این نکته مهم است که  $q_3$  در جهت مخالف بردارهای  $q_1$  و  $q_2$  قرار می‌گیرد. در واقع  $q_3$  را می‌توان به وسیله  $q_3 - G$  در منطقه اول بریلوئن نمایش داد (شکل ۵-۲۸). چنین تغییر جهتی در تکانه بلوری، تنها در تصویر منطقه‌ای قابل فهم است. این رخداد با عنوان فرآیند واگرد یا "u" توصیف می‌شود و روشن است که اهمیت به‌سزایی در کاهش رسانندگی گرمایی دارد. اکنون باید پرسید که "تکانه گمشده" کجا رفته است. پاسخ این است که تکانه گمشده به پیکره ساختار بلوری (به شکل یک واحد) منتقل شده است.



شکل ۵-۲۸ فرآیندهای بهنجار (n) و واگرد (u). فرآیند واگرد در طرح تکراری منطقه اول نشان داده شده ولی از مفهوم منطقه دوم (که در این مورد از سطح چهار مثلث شکل می‌گیرد و فقط یکی از آنها نشان داده شده است) نیز استفاده شده است (منطقه‌های دوم و بالاتر با جزئیات کامل در فصل ۷ بررسی می‌شوند). فرآیند u نتیجه مستقیم تقارن انتقالی شبکه است.

بزرگترین شبه تکانه وابسته به فونون برابر است با  $\hbar q_{\max}$  (که  $|G|/2 \sim q_{\max}$  و  $G$  بردار پایه شبکهٔ وارون است). یعنی دو فونون به طور عادی نمی‌توانند ترکیب شده و یک تک فونون با  $q > q_{\max}$  را ایجاد کنند. از طرف دیگر، یک مادهٔ بلورین جامد با ابعاد ماکروسکوپیکی می‌تواند هر سرعت و تکانهٔ کوچک دلخواهی داشته باشد. چنین ماده‌ای می‌تواند به صورت یک جسم صلب که حرکت نسبی اتمهای سازای آن ثابت است، حرکت کند. فرآیند واگرد به این دلیل رخ می‌دهد که شبه تکانهٔ اضافی در برهم کنش فونونی می‌تواند صرف پس زنی کامل نمونه شود. ولی این رویداد تنها در صورتی مجاز است که تکانهٔ پس زنی به صورت واحدهای  $\hbar G$  به وجود آید، زیرا چنین افزایش‌هایی به علت تقارن انتقالی شبکه بر درجه‌های آزادی درونی تأثیر نمی‌گذارند. بنابراین ساختار بلور را باید هم به عنوان یک چشمه و هم یک چاهک برای تکانه بر حسب یکاهای بردار وارون  $G$  تلقی کرد. این ویژگی در همهٔ فرآیندهایی که در آنها میان ذرات (از جمله فوتونها) و بلور مبادلهٔ انرژی صورت می‌گیرد، دیده می‌شود. بلور به صورت سپر تکانه عمل کرده و موجب موازنهٔ انرژی و تکانه می‌شود، حقیقتی که در قانون براگ برای پرتو  $X$  به صورت رابطهٔ (۳-۸) نیز مشهود است.

فرآیند واگرد بیشتر در دماهای بالا روی می‌دهد، زیرا این فرآیند مستلزم حضور فونون‌هایی با بردار موج  $q \approx \frac{1}{4}G$ ، یا به عبارتی انرژی  $\frac{1}{4}k_B\theta_D$  است (در واقع  $\theta_D$  با مقدار بیشینهٔ  $q$ ، یعنی  $\frac{1}{2}G$  در ارتباط است). احتمال این که فونون انرژی  $\frac{1}{4}k_B\theta_D$  داشته باشد با  $e^{-\theta_D/4T}$  متناسب است، از این رو وابستگی رسانندگی گرمایی به دما باید به صورت  $e^{\theta_D/4T}$  باشد. بحث کاملی پیرامون رسانندگی گرمایی جامدات را می‌توان در مرجع [۴] یافت.

## مراجعه

- [1] R. Stedman, G. Nilsson, *Phys. Rev.* **145** (1966) 492.
- [2] R. Stedman, L. Almqvist, G. Nilsson, *Phys. Rev.* **162** (1967) 549.
- [3] R. Berman, J. C. F. Brock, *Proc. R. Soc. Lond.* **A289** (1965) 46.
- [4] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford University Press, (1976).
- [5] C. B. Walker, *Phys. Rev.* **103** (1956) 547.

## مطالعه بیشتر

M. Dove, *Lattice Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).

برای بحث بیشتر در مورد داده‌های گرمایی ویژهٔ  $Cu$ ،  $Ag$  و  $Au$  رجوع شود به

D. L. Martin, *Can. J. Phys.* **65** (1987) 1104.

## مسائل

۱-۵ کدام سه عنصر بالاترین و کدام سه عنصر پایینترین دمای دمای دمای را دارند؟

۲-۵ با استفاده از روابط (۷-۵)، (۳۲-۵) و (۳۳-۵)، رابطه‌ای برای ظرفیت گرمایی دمای بیابید. سپس با انتخاب  $z = \hbar\omega / k_B T$  و  $\theta_D = \hbar\omega_{\max} / k_B$ ، آن را به شکل مناسبتری بنویسید. بکشید مقادیر حدی ظرفیت گرمایی در دمای بالا و پایین را پیدا کنید. برای دماهای پایین، بهتر است انرژی کل تعیین شده و آنگاه از آن نسبت به دما مشتق گرفته شود. فرض بر این است که در دماهای پایین  $Z_{\max} \rightarrow \infty$ . برای حل این مسأله، انتگرال استاندارد زیر مورد نیاز است:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^3}{e^z - 1} dz = \frac{\pi^4}{15}$$

۳-۵ با استفاده از تقریب دمای که در بالا توصیف شد، نشان دهید که  
(الف) ظرفیت گرمایی یک شبکه دویبعدی در دمای پایین متناسب با  $T^3$  تغییر می‌کند؛  
(ب) ظرفیت گرمایی یک شبکه خطی در دمای پایین متناسب با  $T$  تغییر می‌کند.

۴-۵ نشان دهید که برای یک فنر کشسان ساده، ثابت نیرو در ارتعاشات عرضی بسیار کوچکتر از ثابت نیرو در ارتعاشات طولی است.

۵-۵ با دنبال کردن مثال زنجیره خطی (بخش ۴-۵)، طیف بسامد را تعیین کرده و شکل آن را رسم کنید.

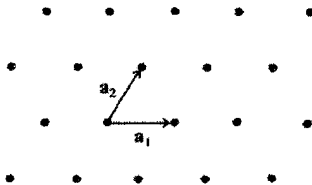
۶-۵ بحث شبکه خطی (بخش ۴-۵) را تکرار کنید، ولی علاوه بر برهم کنش کشسان بین اتم‌های همجوار، برهم کنش بین نزدیکترین اتم‌های بعدی را نیز با انتخاب  $c_2 = \frac{1}{4}c_1$  در نظر بگیرید. منحنی پاشندگی حاصل را نمایش داده و طیف بسامد را رسم کنید.

۷-۵ فونون‌ها امواج کشسانند. امواج صوتی و امواج گرمایی نیز فونون هستند. صوت با سرعتی از مرتبه  $10^5 \text{ cm s}^{-1}$  منتشر می‌شود، ولی امواج گرما بسیار آهسته‌تر و به روش پخشی انتشار می‌یابند. این اختلاف رفتاری را توضیح دهید.

۸-۵ مطالعه ارتعاشات طولی زنجیره دواتمی در بخش ۵-۷ را در موارد زیر دنبال کنید: (الف) سرعت فاز مُدهای آکوستیکی در نزدیکی  $k=0$  را تعیین کنید و (ب) نشان دهید که در مُدهای اپتیکی، اتم‌های مختلف در جهت‌های متقابل حرکت می‌کنند (یعنی نشان دهید که نسبت دامنه‌های جابه‌جایی آنها،  $u/v$ ، منفی است). اهمیت این حقیقت که در حد  $k = \pi/a$ ، بسامد مُد آکوستیکی تنها شامل  $M_1$  می‌شود و بسامد حدی مُد اپتیکی فقط وابسته به  $M_2$  است ( $M_1 > M_2$ ) چیست؟ (راهنمایی: رفتار  $u/v$  چگونه است؟)

۹-۵ معمولاً ارتعاشات شبکه سرچشمه تغییرات انرژی داخلی یک جامد با دماست. با وجود این، سهم عوامل دیگر را نباید فراموش کرد، از جمله گذارهای بین ترازهای چندگانه الکترونی نزدیک به هم و ساختار فوق‌ریز هسته در دماهای بسیار پایین. سهم این عوامل در انرژی داخلی یک جامد را توضیح دهید (در بخش ۱۵-۴ توضیح کوتاهی داده شده است).

۱۰-۵ شبکه تنگ‌پکیده دویعدی زیر و یاخته یکۀ آن که با بردارهای پایه  $a_1$  و  $a_2$  مشخص شده است را در نظر بگیرید:



منطقه اول بریلوئن مناسب با این شبکه را بیابید. ترتیبی دهید که بردارهای  $A_1$  و  $A_2$  به درستی سمتگیری کنند، سپس با استفاده از تقریب منطقه همجوار برای تور ارتعاشی حاصل از جرم‌های نقطه‌ای، معادله باشندگی را تعیین کنید (مختصات جرم نقطه‌ای را با  $ma_1$  و  $na_2$  نشان دهید). بسامد در دو نقطه واقع بر مرز منطقه که هم‌ارز تقارنی نباشند را حساب کنید. (ارتعاشات عرضی را در نظر بگیرید.)

۱۱-۵ رسانندگی گرمایی رده خاصی از الماس در دمای اتاق چهار بار بهتر از مس است و بلور  $Al_2O_3$  در  $50\text{ K}$  دارای رسانندگی گرمایی  $60\text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  است، که از بهترین مقدار برای مس در هر دمایی بزرگتر است. توضیح دهید که چرا چنین است.

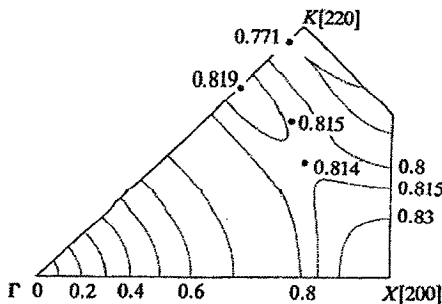
۱۲-۵ شیشه تشکیل شده است از آرایش نامنظم یون‌های Si و O با فاصله میانگین حدود  $10\text{ \AA}$ . رسانندگی گرمایی آن که در دمای اتاق حدود  $0.1\text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  است، با دما افزایش می‌یابد. چرا؟

۵-۱۳ یاخته ویگنر-سایتس شبکه وارون را منطقه اول بریلوئن می‌نامیم. حجم این منطقه در مقایسه با حجم کره دبابی، یعنی کره‌ای با  $q_{\max}$  که با  $\theta_D$  تعیین می‌شود، چگونه است؟

۵-۱۴ با استفاده از خواص پاشندگی شبکه خطی (که با خواص شبکه سه‌بعدی در یک راستای تقارنی خاص، مثلاً [۱۰۰] یا [۱۱۰] مانسته‌اند)، نشان دهید که اگر همه فونون‌های درگیر دارای قطبش همسان باشند (یعنی قطبش همه  $L$  یا  $T$  باشد)، فرآیند  $n$  یا  $u$  نمی‌تواند رخ دهد، ولی اگر قرار باشد انرژی و تکانه پایسته بمانند، تغییر مشخصه قطبش اجتناب‌ناپذیر است. (راهنمایی: خواص پاشندگی  $L$  و  $T$  که در شکل ۵-۱۰ رسم شده است، را بر یک کاغذ کالک کپی کنید. با قرار دادن کالک روی شکل اصلی، چگونگی ترکیب دو مُد  $T$  و ظهور یک مُد  $L$  قابل مشاهده خواهد بود.)

۵-۱۵ شکل زیر بخشی از مقطع (۰۰۱) منطقه اول بریلوئن بلور  $Al$  را نشان می‌دهد. این را بخش کاهش‌ناپذیر منطقه بریلوئن می‌نامند. این بخش کوچکترین ناحیه از منطقه است که با توجه به شکل آن و تقارن شبکه وارون، می‌توان مقطع کامل منطقه بریلوئن را ساخت. در تجربه یا محاسبه کافی است که رابطه پاشندگی  $\omega(q)$  تنها در این ناحیه از فضای  $q$  تعیین شود. پرندهای بسامد ثابت برای مُدهای ارتعاشی طولی در شکل رسم شده‌اند. (این داده‌ها با مطالعه پراکندگی پخش پرتوهای  $X$  از آلومینیم به دست آمده‌اند [۵]). با استفاده از خواص تقارنی منطقه، با این بخش کاهش‌ناپذیر می‌توان از خواص پاشندگی در سرتاسر مقطع آگاهی یافت. مقیاس  $q$  در راستاهای [۲۰۰] و [۲۲۰] خطی است و خود باید تقسیم‌بندی  $q$  را نشان‌گذاری کنید (مقادیر  $q$  در مرزهای منطقه چقدرند؟). بسامد بر حسب  $Hz$   $10^{13}$  داده شده است.

$\omega$  را به صورت تابعی از  $q$  در راستاهای [۲۰۰] و [۲۲۰] رسم کرده و سرعت صوت در این دو راستا را برآورد کنید.



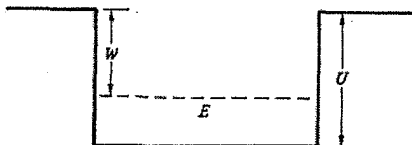


## رفتار فلزی و گاز الکترون آزاد

بیشتر عناصر خالص جامد، فلز و یا به عبارتی دیگر رسانای الکتریسیته‌اند، که هر چه دما پایینتر باشد رسانندگی آنها بهتر است. فلزات کدرند، نور را به خوبی منعکس می‌کنند، مومسان و استحکام‌پذیرند. در این فصل کوشش می‌شود تا با برخی از این ویژگی‌ها به ساده‌ترین روش ممکن، یعنی در قالب مدل گاز الکترون آزاد ایده‌ال، آشنا شویم.

به تجربه می‌دانیم که یک فلز به خوبی از قانون اهم پیروی می‌کند، و هر چه میدان الکتریکی مورد استفاده ضعیف باشد، باز هم این گفته صادق است. البته انحراف‌هایی از قانون اهم در میدان‌هایی بسیار شدید دیده شده‌اند. رسانندگی فلزی به انرژی فعالسازی نیاز ندارد، در صورتی که برای رسانندگی الکتریکی در نمک‌های یونی یا نیمرساناهایی مثل Si چنین نیست. بنابراین، برخی از الکترون‌ها در فلزات نمی‌توانند همواره به اتم‌های خاصی مقید باشند، بلکه باید آزاد باشند تا در نمونه حرکت کنند. تصویری که از این الکترون‌های آزاد در ذهن می‌سازیم چنین است که گویی آنها نظیر مولکول‌های یک گاز معمولی محبوس در یک ظرف شیشه‌ای، در فلز محبوس شده‌اند. ظرف محدودکننده برای الکترون سد پتانسیلی است که در سطح فلز ظاهر می‌شود (شکل ۶-۱). درون فلز، الکترون‌های آزاد گازی با چگالی یکنواخت تشکیل می‌دهند.

روشن است که الکترون‌های آزاد باید الکترون‌های ظرفیت باشند، زیرا این الکترون‌ها ضعیف‌ترین بستگی را به اتم‌های مادر دارند. در یک تصویر ساده ولی از بسیاری جهات کاملاً دقیق از یک فلز بلوری (مثل آلومینیم)، می‌توان تصور کرد که بلور یک مولکول بسیار بزرگ است که در آن همه اتم‌ها به وسیله گاز الکترون ظرفیت به طور کووالانسی به یکدیگر پیوند خورده‌اند، ولی پیوندها هیچ مشخصه جهتی ندارند (یعنی نوعی «کووالانسی همسانگرد»). پارامترهای شبکه بلوری فلزها و ترکیب‌های یونی را می‌توان اندازه گرفت و سپس اندازه اتم‌های فلز و یون‌های مربوطه را تخمین زد. با اختصاص این بحث به فلزات ساده‌تر، درمی‌یابیم که حجم یونی تنها ۱۰ تا ۱۵٪ حجم اتم است.



شکل ۱-۶ جعبه پتانسیل ثابت یکبعدی.  $U$  پتانسیلی است که همه الکترون‌ها در آن حرکت می‌کنند و  $E$  انرژی جنبشی الکترون‌هاست که از ته جعبه اندازه‌گیری می‌شود.

هر یون موجب پیدایش یک چاه پتانسیل عمیق می‌شود و چاه‌های پتانسیل یون‌های مجاور به هم می‌رسند تا یک پتانسیل مؤثر همانند شکل ۲-۶ به وجود آید. هر الکترون ظرفیت در پتانسیل کل حاصل از تمامی یون‌ها و دیگر الکترون‌های ظرفیت حرکت می‌کند. هر یاخته اتمی فلز خالص بلوری، لزوماً یک واحد خنثای الکتروستاتیکی است و هر الکترون در چاه پتانسیل مؤثری حرکت می‌کند که هموارتر از پتانسیل شکل ۲-۶ است. ساده‌ترین رهیافت این است که آن را ثابت فرض کنیم. البته این فرض چندان مناسبی نیست، ولی مسأله را خیلی ساده می‌کند و چنان که خواهیم دید هنوز می‌تواند با رفتار واقعی سازگار باشد. تأکید می‌شود که این پتانسیل ثابت، پتانسیل مؤثری است که یک الکترون ظرفیت دریافت می‌کند و عبارت است از پتانسیل کل میانگین حاصل از برهم‌کنش با همه یون‌ها و الکترون‌های دیگر، از جمله برهم‌کنش‌های متقابل کولنی و تبدلی. این پتانسیل را نخستین بار زومرفلد<sup>۱</sup> در سال ۱۹۲۸ بررسی کرد.

## ۱-۶ خواص بنیادی گاز الکترون آزاد

معادله شرودینگر برای یک الکترون در گاز الکترون آزاد ایده‌ال به صورت زیر است:

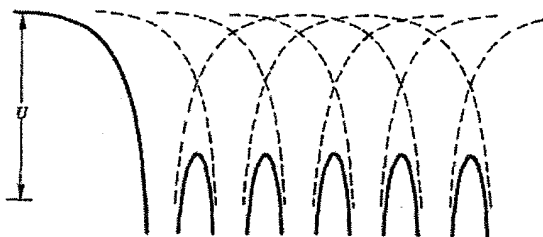
$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi = i \hbar \frac{d\psi}{dt} \quad (1-6)$$

که در آن،  $U$  انرژی پتانسیل ثابتی است که هر الکترون دریافت می‌کند. جواب عمومی معادله شرودینگر (۱-۶) را می‌توان چنین نوشت:

$$\psi_+ = A e^{i(k \cdot r - \omega t)} + B e^{-i(k \cdot r + \omega t)} \quad (2-6 \text{ الف})$$

$$\psi_- = A e^{i(k \cdot r - \omega t)} - B e^{-i(k \cdot r + \omega t)} \quad (2-6 \text{ ب})$$

که در آن،  $\omega = W/\hbar$  و  $W$  ویژه‌مقدار انرژی است. مؤلفه‌های  $\psi$  امواج رونده در راستاهای متقابل را نشان می‌دهند. در جعبه‌ای با پتانسیل ثابت و ابعاد متناهی، دامنه موج در مجاورت مرزهای جعبه



شکل ۲-۶ شکل پتانسیل در امتداد خطی از اتم‌های یک جامد.

باید صفر باشد، که این امر به امواج ایستاده می‌انجامد. لذا معادله (۲-۶) با  $A = B$  یک تابع موج مناسب است. ولی با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای (بخش ۵-۵)، می‌توان از امواج ایستاده دوری جست (همچون مورد فونون‌ها) و تابع موج را به صورت موج رونده زیر نوشت:

$$\psi = A e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (3-6)$$

که در آن،  $k$  می‌تواند علامت‌های مثبت و منفی اختیار کند. (به عنوان تمرین، نشان دهید که با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای به بخشی از یک گاز الکترون آزاد خطی، به نتیجه  $N(k) = L/\pi$  برای چگالی حالت‌ها در فضای بردار موج می‌رسیم). با جانشانی رابطه (۳-۶) در (۱-۶)، داریم:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = W - U = E \quad (U < W < 0) \quad (4-6)$$

که  $E$  انرژی جنبشی الکترون با ویژه مقدار انرژی  $W$  است. بهتر است  $E$  نسبت به ته جعبه پتانسیل اندازه‌گیری شود. به علاوه، دیگر نیازی نیست وابستگی زمانی تابع موج را به طور صریح به حساب آورد. با نوشتن

$$|k| = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (5-6)$$

در می‌یابیم که بردار موج، عدد کوانتومی الکترون در این گاز است. از آنجا که همه الکترون‌ها در گاز انرژی پتانسیل یکسانی دارند، لذا حالت‌های الکترونی گوناگون تنها از نظر انرژی‌های جنبشی با هم تفاوت خواهند داشت. بنابراین، حالت‌های مختلف با مقدار  $k$  ی افزایشی به ترتیب توسط الکترون‌های موجود پر می‌شوند.

الکترون‌ها در نمونه‌ای به حجم  $V$  محبوسند، به طوری که از بهنجارش تابع موج داریم:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dV = A^2 V = 1$$

بنابراین

$$\psi = V^{-1/2} e^{ik \cdot r} \quad (6-6)$$

احتمال یافتن الکترون در عنصر حجم  $dV$  عبارت است از:  $\psi^* \psi dV$ ، یعنی  $dV/V$ . بنابراین الکترون‌های آزاد که به وسیلهٔ توابع موج تخت با بردارهای موج ویژه  $k$  توصیف می‌شوند، گازی با چگالی یکنواخت تشکیل می‌دهند. در اینجا مانند مورد فونون‌ها، با تعریف شرایط مرزی دوره‌ای، حالت‌های الکترونی ویژه را به هر بردار موج مجاز نسبت می‌دهیم. باز هم هر حالت انرژی، حجم  $\Delta^3 k = 8\pi^3/V$  از شبکهٔ وارون را اشغال می‌کند، که در فضای  $k$  به همان چگالی حالت‌هایی منجر می‌شود که در بخش ۵-۵ به صورت زیر به دست آمد:

$$N(k) = V / 8\pi^3 \quad (7-6)$$

با وجودی که فونون‌ها و الکترون‌ها ذرات بسیار متفاوتی هستند، اما هر دو با امواج تخت توصیف می‌شوند و از این دیدگاه مبنا فیزیکی یکسانی دارند. هرگاه رفتار فیزیکی با توابع موجی به شکل (۶-۳) مشخص شود، رابطه (۶-۷) قابل استفاده است. این نتیجه برای همهٔ ساختارهای دوره‌ای و پیوسته معتبر است؛ ساختار پیوسته حالت خاص ساختار دوره‌ای با دورهٔ صفر است.

## ۶-۱-۱ بردار موج فرمی

الکترون دارای تکانهٔ زاویه‌ای اسپینی متناظر با عدد کوانتمی  $s = \frac{1}{2}$  است و در یک میدان مغناطیسی خارجی هر چند ضعیف، تنها می‌تواند دو سمتگیری نسبت به راستای میدان اختیار کند. از این رو، هر حالت الکترونی مجاز  $k$  به طور دوگانه تبهگن است. رابطه (۶-۴) و همسانگردی پتانسیل ثابت بدین معناست که سطوح انرژی ثابت در فضای  $k$  کروی‌اند. اگر یک گاز ایده‌آل متشکل از  $N$  الکترون باشد، پس در صفر مطلق پایینترین ترازها تا تراز  $\frac{1}{2}N$  پر می‌شوند و برای بردار موج نیز مقدار بیشینه‌ای متناظر با بالاترین تراز اشغال‌شده وجود دارد. این مقدار بیشینه را «بردار موج فرمی» می‌خوانند و با نماد  $k_F$  نمایش می‌دهند. روشن است که

$$\frac{N}{2} = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3$$

و لذا

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (8-6)$$

که در آن،  $n$  چگالی الکترون ( $N/V$ ) است. به علاوه، برای الکترون‌ها انرژی جنبشی بیشینه‌ای متناظر با  $k_F$ ، به نام «انرژی فرمی»، به صورت زیر وجود دارد:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (9-6)$$

### ۶-۱-۲ نوار انرژی الکترون آزاد

هر گستره‌ای از  $k$  تا  $k + dk$  متناظر است با یک پوسته کروی محصور بین سطوح انرژی ثابت  $E$  و  $E + dE$ . فرض کنید که این پوسته در بردارنده  $dN$  حالت الکترونی باشد. با توجه به بحث پیش روشن است که

$$\frac{dN}{V} = \frac{V}{4\pi^2} 4\pi k^2 dk$$

با استفاده از رابطه (۶-۴)،  $k$  را بر حسب  $E$  می‌نویسیم:

$$dN = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (\gamma m^3 E)^{1/2} dE \quad (10-6)$$

اکنون چگالی حالت‌های الکترونی  $N(E)$  را تعریف می‌کنیم که عبارت است از تعداد ترازهای الکترون (با احتساب اسپین) بر واحد گستره انرژی در نمونه. در نتیجه، اگر  $dN$  تعداد ترازهای الکترون در گستره انرژی  $E$  تا  $E + dE$  باشد، انتظار داریم که

$$dN = N(E) dE \quad (11-6)$$

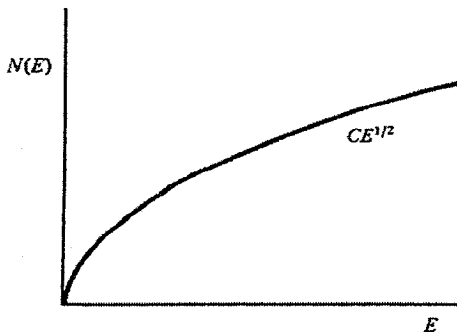
که از مقایسه آن با رابطه (۱۰-۶) داریم:

$$N(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (\gamma m^3 E)^{1/2} \quad (12-6)$$

یعنی، چگالی حالت‌ها با  $E^{1/2}$  و حجم نمونه متناسب است (شکل ۶-۳). البته می‌توان آن را به واحد حجم بهنجار کرد، ولی این کار چندان مناسبی نیست، زیرا  $N(E)$  مقادیر بسیار بزرگی به خود می‌گیرد. بهتر است که به حجم اتمی رجوع شود و در نتیجه چگالی حالت‌های الکترونی بر واحد گستره انرژی بر اتم به صورت زیر تعریف شود:

$$N(E) = \frac{\Omega}{\pi^2 \hbar^3} (\gamma m^3 E)^{1/2} = \text{ثابت} \times E^{1/2} \quad (13-6)$$

که در آن  $\Omega$  حجم اتمی است.



شکل ۶-۳ نوار انرژی سهموی الکترون‌های آزاد.

## ۶-۱-۳ نوسان‌های چگالی بار

گاز الکترون آزاد ایده‌ال را می‌توان به صورت توزیع همگنی از بار منفی در نظر گرفت که به طور الکتروستاتیکی با زمینه یکنواختی از بار مثبت خنثی شده است. بار مثبت زمینه را یون‌ها تأمین می‌کنند که اصولاً همه جرم سیستم را تشکیل می‌دهند. یون‌ها را به صورت زمینه‌ای ساکن در نظر می‌گیریم که الکترون‌ها در آن حرکت می‌کنند. در این صورت، گاز الکترون یک سیستم دینامیکی است و بنابراین می‌توان انتظار داشت که اُفت‌وخیزهایی در چگالی میانگین یکنواخت آنها بروز کند. فرض کنیم که در یک حجم کوچک و، برای سادگی، استوانه‌ای شکل، الکترون‌ها و ادار به جابه‌جایی صلب  $\Delta$  شوند (شکل ۶-۴). از آنجا که بستر مثبت ایستاست، این جابه‌جایی منجر به یک گشتاور دوقطبی الکتریکی با شدت  $\mathbf{p} = -ne\Delta A l$  می‌شود، که متناظر با قطبش (گشتاور دوقطبی بر واحد حجم)  $\mathbf{P} = -ne\Delta$  است. این قطبش، که در مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یون‌ها (که رویهم‌رفته خنثی است) ایجاد شده است، منجر به یک میدان الکتریکی به صورت زیر می‌شود:

$$\mathbf{E} = \frac{-\mathbf{P}}{\epsilon_0} = \frac{ne\Delta}{\epsilon_0}$$

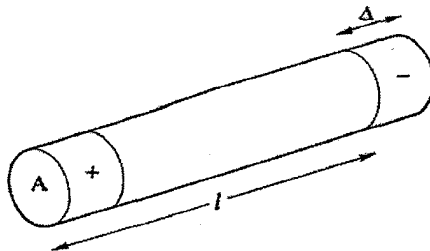
که  $\epsilon_0$  نفوذپذیری خلأ است. بنابراین معادله حرکت هر الکترون در اُفت‌وخیز چگالی عبارت است از:

$$m \frac{d^2 \Delta}{dt^2} = -eE = -\frac{ne^2}{\epsilon_0} \Delta$$

که معادله‌ای است برای حرکت هماهنگ با بسامد

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (6-14)$$

به این ترتیب ملاحظه می‌شود که گاز الکترون می‌تواند دستخوش نوسان‌های طولی چگالی بار شود که به «نوسان‌های پلاسما» معروفند. گرچه واژه «پلاسما» برای توصیف گاز یونیزه معمولی موجود در لامپ‌های تخلیه ابداع شد، ولی روشن است که در مورد گاز الکترون نیز واژه مناسبی است. کوانتوم نوسان پلاسما،  $\hbar\omega_p$  «پلاسمون» خوانده می‌شود.



شکل ۶-۴ اُفت‌وخیز چگالی بار در گاز الکترون آزاد. فقط الکترون‌ها در زمینه‌ای از بارهای مثبت ایستا حرکت دارند.

تا اینجا با جنبه‌های بنیادی گاز الکترون ایده‌ال به قرار زیر، آشنا شده‌ایم:

$$k_F = (\frac{3}{4}\pi^2 n)^{1/3} \quad \text{بردار موج فرمی}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad \text{انرژی فرمی}$$

$$N(E) = \frac{\Omega}{\pi^2 \hbar^3} (2m^2 E)^{3/2} \quad \text{چگالی حالت‌ها بر واحد انرژی بر اتم}$$

$$\hbar\omega_p = \hbar \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{1/2} \quad \text{انرژی پلاسما}$$

## ۶-۲ مقادیر عددی $N(E)$ ، $E_F$ ، $k_F$ و $\hbar\omega_p$

روشن است که در گاز الکترون ایده‌ال تنها یک متغیر مستقل وجود دارد، و آن چگالی الکترون  $n$  است که می‌تواند به صورت  $n_0/\Omega$  نیز نوشته شود ( $n_0$  ظرفیت اتم‌های سازای گاز و  $\Omega$  حجم اتمی است). روش دیگر نمایش  $n$  استفاده از شعاع  $r_0$  کرهٔ قلمرو هر الکترون است، یعنی:

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 = n^{-1} \quad (۱۵-۶)$$

معمولاً  $r_0$  را بر حسب شعاع بوهر  $a_0$  (یعنی شعاع مدار الکترون در اتم هیدروژن) می‌نویسند:

$$r_s = r_0 / a_0 \quad (۱۶-۶)$$

مقادیر نوعی  $n$  و  $r_s$  برای چند فلز ساده‌تر در جدول ۶-۱ داده شده‌اند. به مقادیر فرینه برای Be و Cs توجه کنید.

کاربرد روابط گاز الکترون آزاد در مواد واقعی ممکن است اقدامی جسورانه تلقی شود. نخست باید مفهوم ظرفیت روشن شود، که در مورد فلزات ساده (مثل Na، Mg، In و Pb) آسان است و دقیقاً از ظرفیت قراردادی در شیمی استفاده می‌شود. ولی این کار در مورد فلزات واسطه، فلزات خاکی نادر یا اکتیدها مجاز نیست. بنابراین محاسبات عددی روابط گاز الکترون آزاد که در زیر می‌آید، تنها به فلزات ساده محدود می‌شوند. مقادیر حاصل در جدول ۶-۱ فهرست شده‌اند. دیده می‌شود که  $E_F$  و  $\hbar\omega_p$  مرتبهٔ بزرگی یکسانی دارند، ولی  $\hbar\omega_p$  همواره تا حدی از  $E_F$  بزرگتر است.

گاهی انرژی فرمی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$k_B T_F = E_F \quad (۱۷-۶)$$

پرانرژی‌ترین الکترون دارای انرژی فرمی است، که اگر بر حسب دمای هم‌ارز  $T_F$  که «دمای فرمی» خوانده می‌شود، بیان شود می‌توان به مقدار بسیار بزرگ آن پی برد. این دما در گسترهٔ  $10^4 - 10^5$  K

جدول ۶-۱ داده‌های الکترون آزاد برای برخی فلزات.

	$n_0$	$n$ ( $10^{28} \text{ m}^{-3}$ )	$r_s$	$k_F$ ( $10^{-10} \text{ m}^{-1}$ )	$E_F$ (eV)	$\hbar\omega_p$ (eV)
Li	۱	۴,۶۳	۳,۳۷	۱,۱۱	۴,۷۱	۸,۰
Na	۱	۲,۵۳	۴,۰	۰,۹۲	۳,۱۵	۵,۹۱
K	۱	۱,۳۲	۴,۰	۰,۷۵	۲,۰۴	۴,۲۷
Rb	۱	۱,۰۷	۵,۳۳	۰,۷۰	۱,۷۸	۳,۸۵
Cs	۱	۰,۸۷	۵,۷۱	۰,۶۴	۱,۵۴	۳,۴۶
Be	۲	۲۴,۶۳	۱,۸۷	۱,۹۳	۱۴,۳	۱۸,۵
Mg	۲	۸,۶	۲,۶۶	۱,۳۷	۷,۱۲	۱۱,۰
Ca	۲	۴,۶	۳,۲۸	۱,۱۱	۴,۶۸	۸,۰
Zn	۲	۱۳,۱۴	۲,۳۱	۱,۵۷	۹,۴۴	۱۳,۴
Al	۳	۱۸,۰۷	۲,۰۸	۱,۷۵	۱۱,۶۶	۱۵,۸
Pb	۴	۱۳,۱۹	۲,۳۱	۱,۵۷	۹,۴۶	۱۳,۵

است. بزرگی انرژی فرمی (و در نتیجه انرژی پلاسمون) کاملاً مشهود است. ترازهای انرژی اشغال شده گاز الکترون در صفر کلوین، اساساً از انرژی جنبشی صفر آغاز و تا انرژی فرمی ادامه می‌یابند. چنان که دیدیم، ترازها بنا بر تابع  $N(E)$  که نشان‌دهنده یک نوار انرژی سهموی است (شکل ۶-۳)، توزیع می‌شوند. استفاده از واژه «نوار» از آن جهت است که ترازهای انرژی قابل دسترس در همه نمونه‌های واقعی آنچنان به هم نزدیکند که توزیعشان را معمولاً «توزیع شبه‌پیوسته» می‌نامند، یعنی چیزی که با وجود ناپیوستگی، در عمل پیوسته به حساب می‌آید. چگالی حالت‌ها را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$N(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (\gamma m^3 E)^{1/2} = CE^{1/2}$$

و کافی است که نحوه وابستگی به انرژی مشخص باشد (در صورت لزوم، شکل ضریب ثابت را می‌توان به آسانی به دست آورد). در واقع، چنان که از محاسبه زیر برای انرژی میانگین الکترون در صفر کلوین دیده می‌شود، غالباً نیازی به دانستن مقدار دقیق ضریب ثابت  $C$  نیست:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_0^{E_F} N(E) E dE / \int_0^{E_F} N(E) dE \\ &= \int_0^{E_F} CE^{3/2} dE / \int_0^{E_F} CE^{1/2} dE \end{aligned}$$

بنابراین

$$\langle E \rangle = \frac{\gamma}{5} E_F \quad (18-6)$$



با بهنجار کردن  $N(E)$  به حجم اتمی و اندازه گیری انرژی بر حسب الکترون ولت، اگر ظرفیت  $n_0$  معلوم باشد، آنگاه چنان که مثال زیر نشان می دهد، می توان  $N(E)$  را به سادگی بر حسب  $n_0$  و  $E_F$  محاسبه کرد. واضح است که

$$\int_0^{E_F} N(E) dE = \frac{2}{3} C E_F^{3/2} = n_0$$

که نتیجه می دهد

$$C = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_F^{3/2}}$$

بنابراین

$$N(E) = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_F^{3/2}} E^{1/2} \quad (19-6)$$

به ویژه در مجاورت سطح فرمی، داریم:

$$N(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n_0}{E_F} \quad (20-6)$$

که برای برآورد  $N(E_F)$  رابطه مناسبی است. به عنوان مثال، آلومینیم را در نظر می گیریم که برای آن  $E_F = 11.6 \text{ eV}$  و  $n_0 = 3$  است. در نتیجه  $N(E_F) = \frac{3}{2} (3/11.6) = 0.39 \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1}$ ، که مرتبه بزرگی نوعی  $N(E_F)$  در یک فلز ساده است. یک مول آلومینیم (۲۷ g) شامل  $6 \times 10^{23}$  اتم و دارای حجم مولی  $10 \text{ cm}^3$  است. بنابراین در حجم  $10 \text{ cm}^3$  آلومینیم، چگالی حالتها در تراز فرمی برابر با  $4.3 \times 10^{24} \times 10^{-24} \text{ eV} = 4.3$  است. بدین ترتیب می توان به ماهیت شبه پیوسته ترازها و دلیل استفاده از واژه «نوار انرژی» پی برد. همچنین روشن است که چرا ترجیح داده می شود که  $N(E)$  به اتم نسبت داده شود.

### ۳-۶ مقایسه با آزمایش

در هر حال، آیا می توان ارزیابی های ساده خود از  $E_F$ ،  $N(E_F)$  و  $\hbar\omega_p$  را با خواص فلزات واقعی مقایسه کرد؟ پیش از پاسخ به این سؤال، باید توجه داشت که اغلب اندازه گیری ها در دمای اتاق انجام شده اند و باید اثر دما بر گاز الکترون را در نظر گرفت. از دید فیزیکی، روشن است که میانگین انرژی الکترون در مقایسه با انرژی گرمایی متناظر با دماهای آزمایشگاهی، چنان بزرگ است که به نظر می رسد گاز الکترونی به تغییرات دما حساس نباشد. الکترون ها از اصل طرد پاولی پیروی می کنند، یعنی هیچ دو الکترونی در یک اتم مجموعه اعداد کوانتومی یکسانی ندارند.

در مورد گاز الکترونی، اصل طرد پاولی بدین معناست که دو الکترون ممکن نیست مؤلفه‌های  $(k_x, k_y, k_z)$  و نیز جهت‌های اسپینی یکسانی داشته باشند. به این دلیل، اشغال حالت‌های الکترونی از توزیع آماری فرمی-دیراک پیروی می‌کند و احتمال این که تراز انرژی  $E$  اشغال شده باشد با رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E')/k_B T} + 1} \quad (۲۱-۶)$$

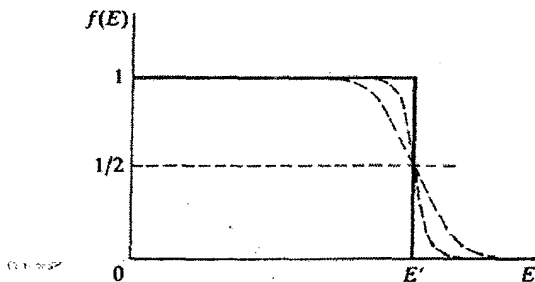
که در آن،  $E'$  پارامتر مشخصه گاز (پتانسیل شیمیایی) است، که برای گاز الکترون آزاد، وابستگی ضعیفی به دما دارد:

$$E' \approx E_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (۲۲-۶)$$

معمولاً نیازی به ملاحظه این وابستگی دمایی ضعیف نیست و می‌توان انرژی فرمی ( $E_F$ ) را جانشین  $E'$  کرد، به طوری که

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (۲۳-۶)$$

شکل ۵-۶ احتمال اشغال یک تراز الکترونی را نشان می‌دهد. در دمای اتاق، پهنای باریکی برای گذار از حالت‌های پُر به حالت‌های اشغال نشده وجود دارد. از آنجا که این پهنای حدود  $0.705 \text{ eV}$  و بسیار کوچکتر از  $E_F$  است، لذا انرژی قطع فرمی همچنان تیز می‌ماند. معمولاً مرز تیز بین حالت‌های پر و خالی در فضای  $k$  را «سطح فرمی» می‌خوانند. چنان که دیدیم، سطح فرمی گاز الکترون ایده‌آل کروی است، ولی در فلزات واقعی شکل‌های پیچیده‌ای دارد.



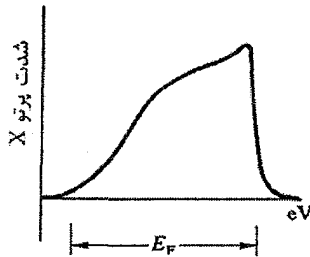
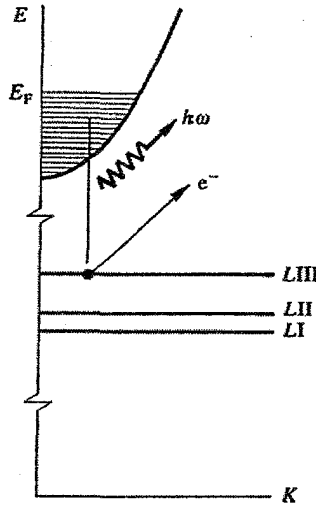
شکل ۵-۶ تابع توزیع فرمی-دیراک. خط پُر، تابع توزیع در صفر کلونین را نشان می‌دهد که دارای قطع پله‌ای در  $E'$  است. در دماهای مخالف صفر (منحنی‌های خط‌چین)، احتمال اشغال حالتی با انرژی نزدیک به  $E'$  به طور تدریجی تغییر می‌کند، که هر چه دما بالاتر رود تغییر بیشتر می‌شود. با وجود این، در همه دماهای آزمایشگاهی معمول، تغییر در  $f(E)$  نزدیک به  $E'$  هنوز بسیار تیز است، زیرا  $k_B T \ll E'$ .

### ۶-۳-۱ پلاسمون‌ها

از آنجا که  $\hbar\omega_p \approx 10 \text{ eV}$ ، واضح است که نوسان‌های پلاسما، یعنی نوسان‌های چگالی بار در گاز الکترون، نمی‌تواند خودبه‌خود رخ دهند، بلکه برای خلق یک کوانتوم از چنین نوسانی که «پلاسمون» خوانده می‌شود، انرژی بسیار زیادتری مورد نیاز است. در عمل، می‌توان با عبور الکترون‌های پُرانرژی از درون فلز، پلاسمون‌ها را برانگیخت. فیلم‌های نازک فلزی با ضخامت حدود  $1000 \text{ \AA}$ ، در برابر الکترون‌ها شفافند، ولی مشاهده شده است که برخی از الکترون‌ها هنگام عبور از فیلم، انرژی خود را به صورت مقادیر گسسته از دست می‌دهند. وقتی الکترون‌ها از سطح فلزات بازتابیده می‌شوند نیز، این گونه اُفت گسسته انرژی رخ می‌دهد. مثلاً در آلومینیم، مقادیر گسسته اُفت انرژی در حدود ۱۵، ۳۱ و ۴۶ eV هستند که به  $\hbar\omega_p$ ،  $2\hbar\omega_p$  و  $3\hbar\omega_p$  بسیار نزدیکند. چنین پدیده‌ای در فلزات دیگر نیز دیده شده است، که از این رو به نظر می‌رسد مدل ساده گاز الکترون ایده‌ال مدل مناسبی باشد.

### ۶-۳-۲ طیف‌سنجی پرتو X

فرض کنیم فلز هدف یک لامپ پرتو X از جنس آلومینیم باشد و ترتیبی داده شود که تنها بالاترین تراز مغزی، که در مورد آلومینیم LIII است، یونیزه شود (شکل ۶-۶). حالت الکترونی خالی در تراز L ممکن است با یک الکترون ظرفیت که به داخل آن سقوط می‌کند، پر شود. در این رویداد، الکترون یک فوتون با انرژی ۷۰ eV، به نام «پرتو X نرم» تابش می‌کند. پرتو X گسیلی را می‌توان با استفاده از طیف‌سنج توری خلأ مطالعه کرد. اگر الکترون‌های ظرفیت، نواری از ترازهای انرژی را اشغال کرده باشند، آنگاه توزیع طول‌موج پرتوهای X نرم گسیلی باید نمایانگر پهنای توزیع انرژی الکترون‌های ظرفیت باشد. بدین ترتیب، این آزمایش امکان می‌دهد که (الف) وجود یا عدم وجود نواری از ترازهای الکترون مشخص شود، و (ب) بخش اشغال‌شده نواری (یعنی پهنای نواری) اندازه‌گیری شود که به عبارتی همان اندازه‌گیری  $E_F$  است. در اصل باید می‌توانستیم توزیع  $N(E)$  را نیز به دست آوریم، ولی انجام این مهم مستلزم آگاهی دقیق از احتمال گذار است. برای جلوگیری از اکسایش یا هر گونه آلودگی نمونه، آزمایش‌ها باید در خلأ بسیار بالا (بهرتر از  $10^{-10} \text{ Torr}$ ) انجام شوند. نتایج تجربی وجود نوارهای الکترون ظرفیت را به طور کلی تأیید می‌کنند، و پهنای نواری برای فلزات ساده‌تر به طور شگفت‌انگیزی با مقادیر  $E_F$  مدل الکترون آزاد سازگار است. به علاوه، دلیل روشنی بر وجود یک انرژی قطع فرمی وجود دارد (شکل ۶-۷).

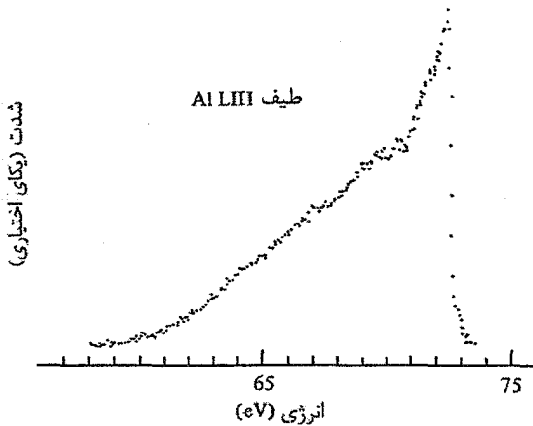


شکل ۶-۶ منشأ طیف پرتو X نرم در یک فلز و نمایش طرحوار سیمای عمومی آن. یکی از بالاترین ترازهای مغزی برانگیخته می‌شود، حالت خالی با یک الکترون از نوار ظرفیت پر شده و انرژی به صورت فوتون آزاد می‌شود.

یکی از روش‌های تجربی تکمیلی برای بیرون راندن فوتوالکترون‌ها از نمونه، استفاده از پرتوهای X تکفام یا پرتوهای فرابنفش است. فوتون‌های پرتو X معمولاً  $K\alpha_{1,2}$  با انرژی  $Al$  یا  $K\alpha_{1,2}$  با انرژی  $Mg$  یا  $1486.6$  eV یا  $1253.6$  eV هستند. این انرژی‌ها برای بیرون راندن الکترون‌های مغزی و نیز الکترون‌های ظرفیت به اندازه کافی زیادند. برخی از الکترون‌های فوتوگسیلیده، هنگام فرار از نمونه انرژی از دست نداده و فلز را با انرژی جنبشی (KE) معینی ترک می‌کنند (شکل ۶-۸):

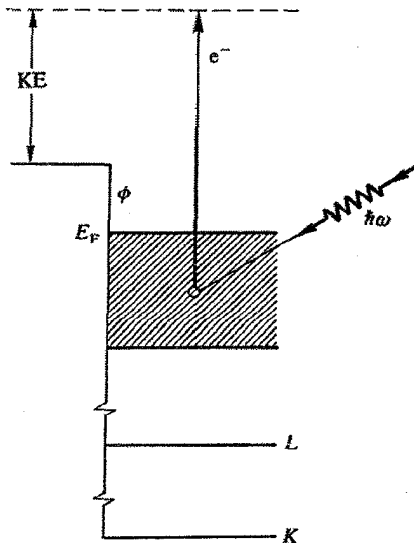
$$KE = \hbar\omega - \Phi - \text{انرژی بستگی} \quad (۶-۲۴)$$

که در آن، انرژی بستگی، عمق زیر تراز فرمی که الکترون از آنجا سرچشمه می‌گیرد را نشان می‌دهد و  $\Phi$  تابع کار (یعنی کمترین انرژی لازم برای بیرون راندن یک الکترون از فلز) است. روشن است که هر چه انرژی بستگی الکترون کمتر باشد، انرژی جنبشی آن بزرگتر است و الکترون‌هایی که از



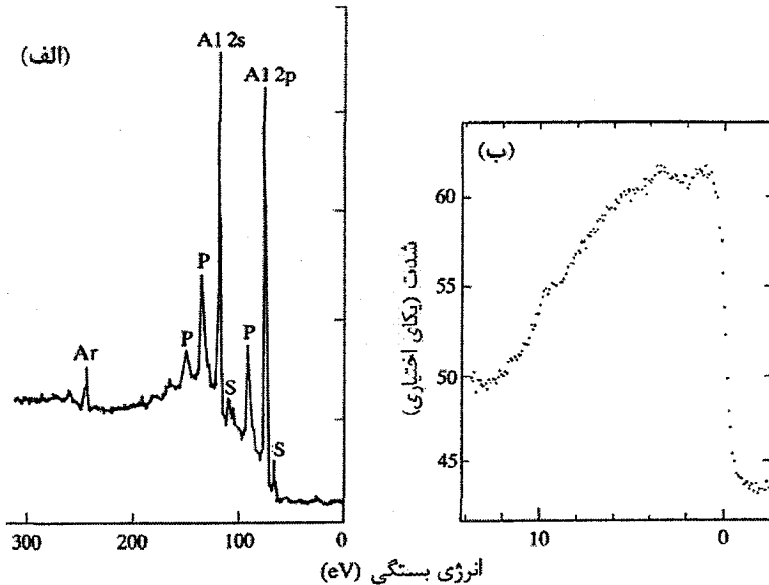
شکل ۷-۶ یک طیف پرتو X نرم نوعی از یک فلز ساده. پهنای نوار با مقدار  $E_F$  (جدول ۶-۱) برای الکترون آزاد قابل مقایسه است [۱].

نزدیکی تراز فرمی سرچشمه می گیرند بیشترین انرژی جنبشی را دارند. طیف فوتوگسیل پرتو X به صورت شکل ۶-۹ است. قله های تیز مربوط به الکترون های مغزی فوتوگسیلیده هستند. در انرژی های بستگی پایینتر، توزیع پیوسته ای از الکترون ها، همخوان با نواری از حالت های ظرفیت اشغال شده، وجود دارد. انرژی های جنبشی را می توان با استفاده از یک پتانسیل ترمزی به سادگی بررسی کرد،



شکل ۸-۶ اساس آزمایش فوتوگسیل. یک فوتون باعث کنده شدن یک الکترون می شود که این الکترون بدون اتلاف انرژی نمونه را با انرژی جنبشی مشخصه اش ترک می کند.

اما روش‌های پیچیده‌تری نیز بر پایه الکترون پتیک وجود دارند. از نور فرابنفش ( $h\nu < 50 \text{ eV}$ ) نیز می‌توان استفاده کرد که برای مطالعه الکترون‌های ظرفیت بسیار مؤثر است، ولی تفسیر دقیق طیف آن اغلب پیچیده‌تر از طیف‌سنجی فوتوگسیل پرتو X است. در این مورد نیز خلأ بسیار بالایی لازم است و جزئیات روش تجربی بسیار پیچیده‌تر از آنی است که از توصیف اصول آن برداشت می‌شود. لذا، بحث بیشتر در مورد این روش‌ها به بعد موکول می‌شود. فعلاً توجه به این نتیجه متقاعدکننده آزمایش‌ها کافی است که نشان می‌دهند پهنای نوارهای انرژی اشغال‌شده توسط الکترون‌های ظرفیت در فلزات ساده، مشابه با مقادیر  $E_F$  مدل الکترون آزاد است. ترسیم شکل دقیق نوارهای الکترون ظرفیت در فلزات ساده با استفاده از این اندازه‌گیری‌ها دشوار است، ولی دلیل کافی وجود دارد که شکل این نوارها بسیار شبیه به سهمی الکترون آزاد است.



انرژی بستگی (eV)

شکل ۹-۶ (الف) طیف فوتوگسیلی پرتو X برای Al که با تابش  $Mg K\alpha$  گرفته شده است. قله‌های 2s و 2p اتمی به‌سادگی قابل تشخیصند. قله‌های اضافی (P) توسط الکترون‌هایی به وجود می‌آیند که حین خروج از فلز انرژی خود را (به صورت مضرب صحیحی از انرژی پلاسمون) از دست می‌دهند. قله‌های همزاد ضعیف اضافی (S)، از تابش کتره‌های مازاد در منبع سرچشمه می‌گیرند. سطح مقطع فوتیونش برای الکترون‌های ظرفیت بسیار کوچک بوده و طیف آنها به‌سختی قابل آشکارسازی است. الکترون‌های ظرفیت با استفاده از نور فرابنفش  $h\nu \leq 50 \text{ eV}$  بهتر قابل بررسی‌اند. (ب) نوار ظرفیت برای Al که با پرتو X حاصل از  $Mg K\alpha$  و با زمان نوردهی  $72 \text{ h}$  تهیه شده است. قطع تیز انرژی در تراز فرمی (که با پهن‌شدگی ناشی از دستگاه‌های آزمایش تعدیل شده است) به‌روشنی دیده می‌شود. پهنای نوار ظرفیت حدود  $13 \text{ eV}$  است. (شکل (الف) از مرجع [۲] و (ب) از [۳] اقتباس شده‌اند.)

### ۳-۳-۶ ظرفیت گرمایی الکترونی

در پایان قرن نوزده، درود<sup>۱</sup> کوشید تا رفتار فلزی را بر حسب گاز الکترون کلاسیک توضیح دهد. نظریه او از چند جهت موفقیت چشمگیری داشت ولی در یک مورد به شدت زیر سؤال رفت. اگر الکترون‌ها همچون ذرات مستقل یک گاز رفتار کنند، آنگاه قانون تقسیم مساوی انرژی برای آنها معتبر است که بر اساس آن انرژی هر الکترون  $\frac{3}{2} k_B T$  خواهد بود، و بنابراین ظرفیت گرمایی الکترونی برابر با  $\frac{3}{2} n_0 R$  بر مول می‌شود (که  $n_0$  ظرفیت است). با وجود این، در عمل تقریباً تفاوتی بین ظرفیت‌های گرمایی فلزات و نارساناها مشاهده نمی‌شود (فصل قبل). تقریب کوانتومی ساده برای گاز الکترون آزاد، توضیح متقاعدکننده‌ای از این اختلاف کلاسیکی به دست می‌دهد.

الکترون‌هایی را در نظر می‌گیریم که نواری از ترازهای انرژی با توزیع  $N(E)$  را اشغال کرده‌اند. در دمای  $T$ ، انرژی جنبشی کل الکترون‌ها عبارت است از:

$$\Sigma = \int_0^{\infty} N(E) f(E) E dE$$

و برای ظرفیت گرمایی الکترونی داریم:

$$C_e = \frac{d\Sigma}{dT}$$

محاسبه  $\Sigma$  و  $C_e$  به دلیل حضور تابع فرمی پیچیده است (برای بحث کامل مرجع [۴] را ببینید). در اینجا تنها نتیجه را می‌آوریم که عبارت است از:

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) T \quad (۲۵-۶)$$

البته، می‌توان به روش ساده‌ای نیز این نتیجه را به طور تقریبی به دست آورد. در مقایسه با انرژی میانگین الکترون‌ها در گاز، انرژی‌های گرمایی چنان کوچکند که تنها قادر به تغییر اشغال ترازهای انرژی در نوار باریکی از انرژی به پهنای  $2k_B T$  حول تراز فرمی هستند. در این گستره باریک، می‌توان فرض کرد که چگالی حالت‌ها ثابت بوده و با  $N(E_F)$  داده می‌شود. به علاوه،  $f(E_F)$  همیشه برابر با  $\frac{1}{2}$  است (شکل ۵-۶). از این رو، تعداد الکترون‌هایی که انرژی گرمایی  $\frac{3}{2} k_B T$  بر الکترون را دریافت می‌کنند دقیقاً برابر است با:

$$N(E_F) \times 2 k_B T \times \frac{1}{2}$$

لذا،

$$\Sigma = \frac{3}{2} N(E_F) k_B^2 T^2$$

که مقداری نزدیک به (۶-۲۵) را برای  $C_e$  به دست می‌دهد:

$$C_e = 3k_B^2 N(E_F) T \quad (26-6)$$

به یاد داشته باشیم که بنابر تعریف،  $N(E_F)$  چگالی حالت‌ها بر  $eV$  بر اتم است. پس مقدار  $C_e$  به یک اتم به عنوان واحد مربوط می‌شود. با استفاده از یک ضریب مناسب به سادگی می‌توان  $C_e$  را بر واحد جرم یا مول به دست آورد. لازم به یادآوری است که این نتیجه مستلزم آن نیست که  $N(E)$  به شکل چگالی حالت‌های الکترون آزاد باشد، بلکه در حالت کلی، برای هر شکل نوار انرژی قابل استفاده است.

در اصل،  $C_e$  وسیله‌ای است برای اندازه‌گیری  $N(E_F)$  در فلزات. رابطه (۶-۲۵) را به صورت زیر

بازنویسی می‌کنیم:

$$C_e = \gamma T \quad (27-6)$$

ظرفیت گرمایی الکترونی به طور خطی به  $T$  بستگی دارد. به علاوه، از فرمول گاز الکترون آزاد پیداست که  $\gamma$  کوچک و از مرتبه  $1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  است. معمولاً ظرفیت گرمایی الکترونی به طور کامل در حضور ظرفیت گرمایی بسیار بزرگتر شبکه ناپدید می‌شود. تنها در دماهای بسیار پایین (مثلاً کمتر از  $10^2 \text{ K}$ )، و در صورت کاهش دمای دمای، پایتتر از این) قابل مشاهده است.

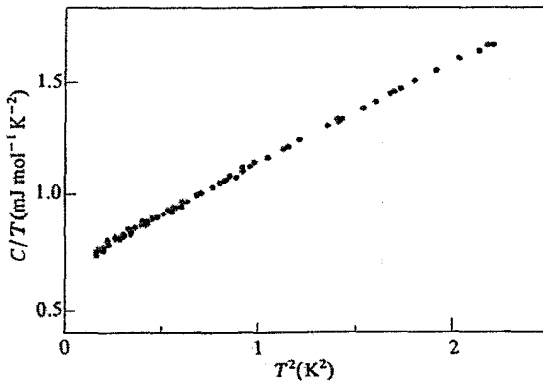
اکنون با ملاحظه جمله دمای، ظرفیت گرمایی کل را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$C = \gamma T + \alpha T^2$$

و یا،

$$\frac{C}{T} = \gamma + \alpha T \quad (28-6)$$

با فرض این که بزرگی  $\gamma$  و  $\alpha T^2$  قابل مقایسه باشند، از رسم  $C/T$  بر حسب  $T^2$  یک خط راست تشکیل می‌شود که از برخوردگاه آن با محور قائم،  $\gamma$  به دست می‌آید (شکل ۶-۱۰).



شکل ۶-۱۰ منحنی  $C/T$  بر حسب  $T^2$  تعیین  $\gamma$  را ممکن می‌سازد. داده‌ها مربوط به Au خالصند [۵].



تا کنون، ظرفیت گرمایی الکترونی تعداد زیادی از فلزات خالص و آلیاژها تعیین شده‌اند. این نتایج نکات ارزشمندی دربارهٔ  $N(E_F)$  به دست می‌دهند، گرچه با توجه به برهم کنش‌های گوناگون بین الکترون‌های ظرفیت و حتی مهمتر از آن، بین الکترون‌های ظرفیت و یون‌ها، در تفسیر مشروح داده‌ها باید دقت کافی داشت.

از معادلهٔ زیر می‌توان برآورد سریعی از مقدار ظاهری  $N(E_F)$  (در یکای  $\text{eV}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ) بر حسب  $\gamma$  (در یکای  $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) به دست آورد:

$$\gamma = 2,36 N(E_F) \quad (29-6)$$

با وجود این، داده‌های تجربی برای فلزات ساده اغلب سازگاری نسبتاً خوبی با برآوردهای حاصل از نظریهٔ گاز الکترون آزاد دارند. وقتی تفاوت‌ها نمایان می‌شوند، مرسوم است که با در نظر گرفتن جرم الکترون به عنوان یک پارامتر قابل تنظیم، نظریه و تجربه را سازگار کنند. اگر  $\gamma_0$  مقدار الکترون آزاد نظری و  $\gamma_{\text{exp}}$  مقدار اندازه‌گیری شده باشند، جرم مؤثر الکترون  $m^*$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\left(\frac{m^*}{m}\right) = \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_0} \quad (30-6)$$

که با نشان دادن مقدار مناسب جرم مؤثر،  $\gamma_0$  و  $\gamma_{\text{exp}}$  سازگار می‌شوند. رابطهٔ بالا هم‌ارز است با:

$$\left(\frac{m^*}{m}\right) = \frac{N(E_F)_{\text{true}}}{N(E_F)} = \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_0} \quad (31-6)$$

البته باز هم باید مراقب بود که هنگام استفاده از چنین تحلیل ساده‌ای، تأثیر برهم کنش‌های دیگر نادیده گرفته نشود. استفاده از جرم مؤثر الکترون برای سازگار کردن تجربه با نظریه (یا برعکس)، راه‌کاری رایج است. گرچه با این کار هیچ مشکلی حل نمی‌شود اما راه‌کار مناسبی است. در آینده دلایل کافی به دست خواهد آمد که نشان می‌دهند چرا یک الکترون باید جرمی متفاوت از جرم سکون خود داشته باشد. بررسی مقادیر تجربی  $\gamma$  برای فلزات مختلف نشان می‌دهد، در حالی که برای فلزات ساده  $\gamma \approx 1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  است، مقادیر  $\gamma$  برای فلزات واسط به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر ( $10-5 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) است (جدول ۶-۲). به‌زودی علت این اختلاف روشن می‌شود.

جدول ۶-۲ مقدار  $\gamma$  ( $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ ) برای برخی عناصر.

Na	۱,۳۸	Ti	۳,۳۵
K	۲,۰۸	V	۹,۲۶
Mg	۱,۳۰	Cr	۱,۴۰
Al	۱,۳۵	Mn	۹,۲۰
Pb	۲,۹۸	Fe	۴,۹۸
Cu	۰,۷۰	Co	۴,۷۳
Ag	۰,۶۵	Ni	۷,۰۲
Au	۰,۷۳	Pt	۷,۰۰

۶-۳-۴ پذیرفتاری مغناطیسی<sup>۱</sup>

الکترون دارای یک گشتاور مغناطیسی دائمی به اندازهٔ مگنتون بوهر  $\mu_B$  است که درود از وجود آن بی‌اطلاع بود. با توجه به این گشتاور مغناطیسی، گاز الکترون کلاسیکی باید نوعی پذیرفتاری مغناطیسی که به سرعت با دما تغییر می‌کند ( $\kappa \propto T^{-1}$ ) داشته باشد، که البته این رفتار مشاهده نشده است. باز هم با استفاده از رهیافت مکانیک کوانتمی می‌توان به پاسخ رسید. در یک میدان خارجی  $B_0$ ، الکترون آزاد دارای انرژی پتانسیل  $-\mu_B B_0$  است که در آن مگنتون بوهر است (پیوست ۱۱-۲ را ببینید). از آنجا که  $eV G^{-1} = 5.766 \times 10^{-9}$  است،  $\mu_B = e\hbar/2m$ ، لذا اگر  $B_0$  برابر با  $10^4$  T (یعنی  $10^5$  G) باشد، داریم:

$$\mu_B B_0 \approx 6 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

بدین ترتیب دیده می‌شود که میدان‌های مغناطیسی با شدت معمولی (از مرتبهٔ  $10^4$  G)، تنها تغییرات اندکی در انرژی گاز الکترونی ایجاد می‌کنند. انرژی مغناطیسی را می‌توان با این فرض که نوار ظرفیت به دو نیمهٔ مساوی تقسیم می‌شود که هر نیمه مربوط به یک جهت اسپین است، محاسبه کرد. میدان مغناطیسی خارجی هر یک از این دو نیم‌نوار را به اندازهٔ  $\mu_B B_0$ ، ولی در دو جهت مخالف، جابه‌جا می‌کند. الکترون‌های یک نیم‌نوار، خود را در بالای حالت‌های خالی نیم‌نوار دیگر می‌بینند، لذا برای کمینه کردن انرژی، با واگرد اسپین خود به نیم‌نوار دیگر می‌روند. این روند تا ایجاد تعادل بین دو نیم‌نوار ادامه می‌یابد. بدین ترتیب، میدان خارجی سبب اختلاف در اشغال دو نیم‌نوار اسپینی شده و گاز با مغناطش  $M$  (گشتاور دوقطبی در واحد حجم) مغناطیده می‌شود. از شکل ۶-۱۱ پیداست که

$$M = \frac{1}{V} \mu_B [N(\uparrow) - N(\downarrow)]$$

که می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

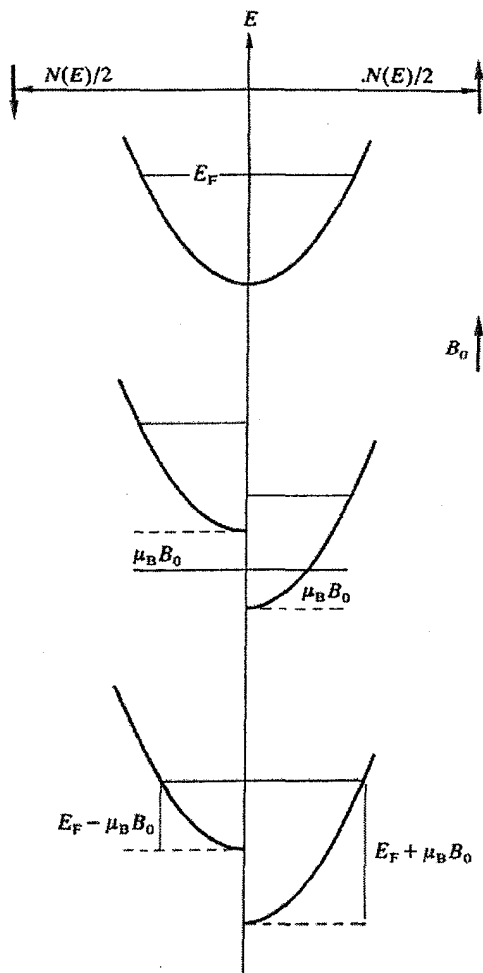
$$M = \frac{\mu_B}{V} \left[ \int_{-\mu_B B_0}^{E_F + \mu_B B_0} N(E) dE - \int_{\mu_B B_0}^{E_F - \mu_B B_0} N(E) dE \right]$$

چون  $\mu_B B_0 \ll E_F$  است، با اطمینان می‌توان نوشت:

$$\int_{\mu_B B_0}^{E_F \pm \mu_B B_0} N(E) dE = \int_{-\mu_B B_0}^{E_F} N(E) dE \pm \mu_B B_0 N(E_F)$$

که به نتایج زیر می‌انجامد:

$$M = \mu_B^2 N(E_F) B_0 \quad (۶-۳۲)$$



شکل ۶-۱۱ جابه‌جایی نوار اسپین‌های مختلف در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی موجب جمعیت نامساوی نیم‌نوارها و گشتاور مغناطیسی خالص می‌شود. نمودارها به صورتی اغراق‌آمیز رسم شده‌اند، زیرا  $\mu_B B_0$  برای میدان‌های معمولی تنها از مرتبه  $10^{-3} E_F$  است.

$$\kappa = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \mu_0 \mu_B^{\uparrow} N(E_F) \quad (۶-۳۳)$$

که در آن،  $\kappa$  پذیرفتاری مغناطیسی بر واحد حجم است. این نتیجه، لااقل در اساس، یک بار دیگر نشان می‌دهد که نتیجه‌ای عمومی است و تنها به الکترون آزاد محدود نمی‌شود. دیده می‌شود که بر خلاف نتیجه کلاسیکی، پذیرفتاری  $\kappa$  مستقل از دما بوده و مستقیماً با  $N(E_F)$  متناسب است.

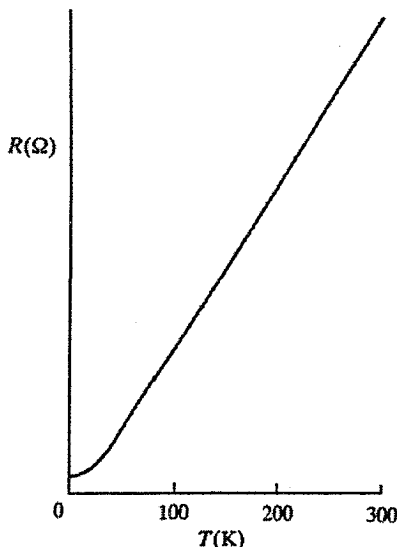
این پارامغناطیس، که «پارامغناطیس پاؤلی» نامیده می‌شود، تقریباً با دیامغناطیس حاصل از بار منفی الکترون جبران می‌شود. الکترون‌های مغزی در مدارهای خود حول هسته‌های اتمی، مانند حرکت آزاد خود، طوری به میدان خارجی واکنش نشان می‌دهند که مخالف با برقراری آن است. واکنش آنها یک گشتاور دوقطبی مغناطیسی القایی در خلاف جهت  $B_0$  ایجاد می‌کند. بنابراین پذیرفتاری منفی و نیز مستقل از دماست. در تمام فلزات، جز سبکترین آنها، پارامغناطیس پاؤلی بر دیامغناطیس الکترون‌های مغزی غالب است، لذا در تعیین  $N(E_F)$  به اندازه‌ی ظرفیت گرمایی الکترونی اهمیت ندارد. نظیر بحث گاز الکترون آزاد، لاندائو<sup>۱</sup> نشان داد که اندازه‌ی این سهم دیامغناطیس برابر با یک سوم سهم پذیرفتاری پاؤلی است. فلزات واسطه، همچنان که در ظرفیت گرمایی استثنا هستند، یک پارامغناطیس خالص قوی استثنائی نیز از خود نشان می‌دهند که اصولاً مستقل از دماست، و از نظر کیفی با رابطه (۶-۳۳) سازگار است. البته، دیامغناطیس الکترون‌های مغزی ویژگی همه‌اتم‌ها در همه‌مواد است.

## ۶-۴ خواص الکتریکی

رسانندگی الکتریکی از برجسته‌ترین خواص فلزات است که انگیزه‌ی تعریف مدل گاز الکترون آزاد بوده است. وقتی به یک فلز میدان الکتریکی اعمال شود جریان الکتریکی در آن شارش می‌یابد، ولی آگاهی از چگونگی ایجاد مقاومت الکتریکی و یا نحوه‌ی تغییر آن با دما کار چندان آسانی نیست (شکل ۶-۱۲). ممکن است چنین تصور شود که الکترون‌ها به نحوی با یون‌ها (که در مقایسه با الکترون‌ها خیلی بزرگند) برخورد می‌کنند. با وجود این، رهیافت مدل گاز الکترون آزاد برای چنین مسأله‌ای به هیچ وجه راه‌حل مناسبی نیست و باید به روشی دیگر فرض کرد که وجود نوعی نیروی چسبندگی مانع شتاب گرفتن مداوم و یکنواخت الکترون می‌شود. بنابراین، معادله‌ی حرکت را به شکل زیر می‌نویسیم:

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{mv}{\tau} = -eE \quad (۶-۳۴)$$

که در آن،  $E$  شدت میدان الکتریکی است. جمله‌ی دوم سمت چپ این معادله، مؤلفه‌ی ترمزی نیروی چسبندگی و  $\tau$  کمیتی است به نام «زمان واهلش». از دیدگاه کلاسیکی  $2\tau$  زمان مؤثر شتاب‌گیری الکترون و یا به بیان دیگر، زمان بین دو برخورد متوالی است. فرض می‌شود که پس از هر برخورد، سرعت سوق  $v$  حاصل از اثر میدان  $E$  به صفر کاهش یافته و شتاب‌گیری دوباره آغاز می‌شود.



شکل ۶-۱۲ در دماهای معمولی، فلزات دارای مقاومت الکتریکی اند که اصولاً با دما به طور خطی تغییر می‌کند، ولی زیر ۲۰ K تقریباً ثابت می‌ماند. برای رساناهای خوب (مثل Cu یا Al)، مقاومت ویژه در ۴ K ممکن است تنها حدود  $10^{-3}$  برابر مقدار آن در دمای اتاق باشد. ولی برای فلزات واسطه، بهترین مقدار این نسبت حدود ۰/۱ است.

سرعت سوق  $v$  به سرعت حرکت کتراهی الکترون‌های گاز (که برای الکترون‌های نزدیک به تراز فرمی، همان سرعت فرمی  $v_F$ ، با انرژی  $E_F = \frac{1}{2}mv_F^2$  است) اضافه می‌شود (جدول ۶-۳). اکنون فرض کنیم که در لحظه معین  $t_0$  میدان قطع شود. در این صورت، از رابطه (۶-۳۴) خواهیم داشت:

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{mv}{\tau} = 0$$

یعنی:

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dt}{\tau}$$

بنابراین

$$v(t) = v(t_0) e^{-(t-t_0)/\tau} \quad (۶-۳۵)$$

که در آن، سرعت با ثابت زمانی  $\tau$  کم می‌شود. از طرف دیگر، تجربه نشان می‌دهد که اگر یک میدان خارجی ثابت اعمال شود، جریان ثابتی در نمونه شارش می‌یابد، یعنی چگالی جریان باید ثابت باشد. بنابراین در حضور یک میدان الکتریکی خارجی ثابت، سرعت سوق ثابت، یعنی شتاب صفر است، و از معادله حرکت داریم:

$$v = -e\tau E/m \quad \text{یعنی} \quad mv/\tau = -eE \quad (۶-۳۶)$$

جدول ۳-۶ سرعت فرمی و زمان واهلش حاصل از رسانندگی در دمای اتاق و رابطه (۳۷-۶).

	$v_F$ ( $10^8 \text{ cm s}^{-1}$ )	$\tau (RT)$ ( $10^{-12} \text{ s}$ )
Li	۱,۲۹	۰,۸۸
Na	۱,۰۵	۲/۳
K	۰,۸۵	۱/۴
Be	۲,۲۵	۰,۵۱
Mg	۱,۵۸	۱,۱
Al	۲,۰	۰,۸
Pb	۱,۸۳	۰,۱۴
Cu	۱,۵۷	۲,۷
Ag	۱,۳۹	۴,۰
Au	۱,۳۹	۲,۰

لذا چگالی جریان عبارت است از:

$$-nev = ne^2 \tau E/m$$

بنابراین، با توجه به رابطه  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ ، رسانندگی به صورت زیر داده می‌شود:

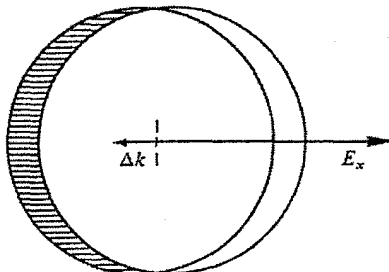
$$\sigma = ne^2 \tau / m \quad (37-6)$$

این رابطه‌ای است که اغلب برای رسانندگی به کار می‌رود و در نگرش‌های پیشرفته‌تر نیز اهمیت خود را حفظ می‌کند. اصل مسأله که به آن توجهی نشد، در محاسبه  $\tau$  یا توصیف آن بر حسب کمیت‌های بنیادی تر نهفته است. فعلاً،  $\tau$  به صورت یک پارامتر پدیده‌شناختی باقی می‌ماند که باید با آزمایش مشخص شود. یکی از ویژگی‌های  $\tau$  که نیاز به توضیح دارد تغییر آن با دماست، ولی چنان که در بالا اشاره شد، نمی‌توان بر مبنای مدل گاز الکترون آزاد به این موضوع پرداخت.

اکنون، چگونه می‌توان رسانندگی الکتریکی را در فضای  $\mathbf{k}$  بررسی کرد؟ بدین منظور، رابطه (۳۶-۶) را بر حسب  $\mathbf{k}$  بازنویسی می‌کنیم:

$$\hbar \Delta \mathbf{k} = -eE\tau \quad (38-6)$$

که متناظر با رسیدن به یک سرعت سوق  $v$  است. این رابطه نشان می‌دهد که در حضور یک میدان الکتریکی خارجی ثابت  $E$ ، بردار موج همه الکترون‌های گاز در فضای  $\mathbf{k}$  به اندازه  $\Delta \mathbf{k}$  جابه‌جا می‌شوند. فرض کنیم  $E$  در جهت مثبت محور  $x$  باشد. در این صورت، تمامی کره فرمی ترازهای اشغال‌شده در راستای منفی محور  $x$  به اندازه  $\Delta k$  جابه‌جا می‌شود و تا زمانی که میدان تغییر نکند به همان صورت باقی می‌ماند (شکل ۶-۱۳). می‌دانیم که  $\Delta k$ ، در مقایسه با  $k_F$ ، کمیت کوچکی است،



شکل ۶-۱۳ در فضای  $k$ ، رسانش الکتریکی به جایه‌جایی اندک کره فرمی نسبت به مبدأ وابسته است. اگر  $E_x \approx 1000 \text{ V m}^{-1}$  و  $\tau \approx 10^{-12} \text{ s}$  باشد، آنگاه  $\Delta k \approx 10^{-2} k_F$  است.

لذا چنان که از شکل ۶-۱۳ پیداست، باز توزیع مؤثر حالت‌های الکترونی اشغال شده تنها در فواصل بسیار نزدیک به  $E_F$  اتفاق می‌افتد. در واقع، افزایش اشغال حالت‌های نزدیک به  $-k_F$  به بهای کاهش اشغال حالت‌های نزدیک به  $+k_F$  رخ می‌دهد، که این عدم توازن موجب شارش جریان می‌شود. اگر میدان خارجی  $\mathbf{E}$  حذف شود، سوق بار نیز متوقف شده و کره حالت‌های اشغال شده به موضع متقارن خود حول مبدأ باز می‌گردد. در حضور یک میدان متناوب به شکل

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

انتظار می‌رود که الکترون‌ها هم‌فاز با میدان اعمال شده حرکت کنند و به سرعت سوق زیر برسند:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 e^{-i\omega t}$$

لذا معادله حرکت (۶-۳۴)، به صورت زیر در می‌آید:

$$-i\omega m \mathbf{v} + \frac{m\mathbf{v}}{\tau} = -e\mathbf{E}$$

بنابراین

$$\mathbf{v} = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m(1-i\omega\tau)}$$

که به رابطه زیر برای رسانندگی الکتریکی متناوب منجر می‌شود:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m(1-i\omega\tau)} = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau} \quad (۶-۳۹)$$

که در آن،  $\sigma_0$  رسانندگی DC (در رابطه (۶-۳۷)) است. از رابطه (۶-۳۹) برای توصیف رفتار اپتیکی گاز الکترون آزاد استفاده خواهد شد.

## ۵-۶ خواص اپتیکی

معمولاً فلزات به عنوان جذب کنندگان و بازتابنده‌های بسیار خوب نور شناخته می‌شوند. این رفتار برای نور مرئی و تابش فروسرخ حقیقت دارد، ولی در گستره فرابنفش طیف الکترومغناطیسی، معمولاً بازتابندگی فلزات بسیار پایین و جذب کنندگی آنها نیز کمتر از حد انتظار است. رفتار اپتیکی جامدات تنها به الکترون‌های آزادشان وابسته نیست، بلکه متأثر از همه الکترون‌های آنهاست. روشن است که تنها می‌توان امیدوار بود که رفتار اپتیکی الکترون‌های ظرفیت به تقریب با مدل گاز الکترونی قابل توجیه باشد. در بررسی‌های خود در این زمینه خواهیم دید که نتایج ما بیشتر برای گستره‌های سرخ و فروسرخ طیف معتبرند.

در بخش گذشته دیدیم که با استفاده از زمان واهلش ( $\tau$ ) می‌توان رسانندگی‌های الکتریکی ایستا ( $\sigma_0$ ) و وابسته به زمان ( $\sigma$ ) را محاسبه کرد. این رسانندگی‌ها، ترابری بار در نمونه بر اثر میدان الکتریکی خارجی حاصل از الکترودهای متصل به نمونه را توصیف می‌کنند. می‌توان چنین استدلال کرد که تابش الکترومغناطیسی تنها قادر به ایجاد جریان‌های القایی در نمونه است. این جریان‌ها به پس و پیش نوسان می‌کنند، بدون این که هیچ باری به نمونه وارد و یا از آن خارج شود. علاوه بر آن، راستای شارش این جریان‌های القایی بر بردار موج تابش عمودند. اگر طول موج نور در مقایسه با ابعاد اتمی بسیار بزرگ باشد، می‌توان از این جریان‌های القایی چشم‌پوشی کرده و چنین فرض کرد که رفتار بارها از قانون آمپر پیروی می‌کند، که صورت ماکسولی آن عبارت است از:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon \frac{d\mathbf{E}}{dt} = \varepsilon_0 \frac{d\mathbf{E}}{dt} + \frac{d\mathbf{P}}{dt} \quad (۴۰-۶)$$

با توجه به بحث اخیر پیرامون گاز الکترون، می‌توان نوشت:

$$\mathbf{P} = -ne\Delta$$

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -ne \frac{d\Delta}{dt} = -nev = \sigma \mathbf{E}$$

اگر  $-nev$  را به عنوان جریان حاصل از میدان  $\mathbf{E}$  در نظر بگیریم، رابطه (۴۰-۶) به صورت زیر در می‌آید:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon_0 \frac{d\mathbf{E}}{dt} + \sigma \mathbf{E}$$

که در آن  $\sigma$  با رابطه (۳۹-۶) داده می‌شود. رابطه بالا را با توجه به

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$$

$$\frac{d\mathbf{E}}{dt} = -i\omega \mathbf{E}$$



می توان به دو صورت زیر نوشت:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \left( \varepsilon_0 + \frac{i\sigma}{\omega} \right) \frac{d\mathbf{E}}{dt} = \varepsilon \frac{d\mathbf{E}}{dt} \quad (۶-۴۱-الف)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\sigma - i\omega\varepsilon_0) \mathbf{E} = \bar{\sigma} \mathbf{E} \quad (۶-۴۱-ب)$$

توصیف اول به دی الکتریک اتلافگر، و توصیف دوم به فلز دارای راکتانس مربوط می شود (ε و σ کمیت هایی مختلطند). با نشان دادن (۶-۳۹) به جای σ در رابطه (۶-۴۱-الف) داریم:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + i \frac{ne^2 \tau}{\omega m (1 - i\omega\tau)}$$

که پس از گویاسازی (و با استفاده از رابطه (۶-۱۴) برای ω<sub>p</sub>) می شود:

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (۶-۴۲-الف)$$

یا

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (۶-۴۲-ب)$$

که ε<sub>۱</sub> و ε<sub>۲</sub> بخش های حقیقی و موهومی عدد مختلط ε<sub>r</sub> هستند. رابطه متناظر برای σ̄ عبارت است از:

$$\frac{\bar{\sigma}}{\varepsilon_0} = \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} - i\omega \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} \right) \quad (۶-۴۳-الف)$$

و

$$\frac{\bar{\sigma}}{\varepsilon_0} = \sigma_1 - i\sigma_2 \quad (۶-۴۳-ب)$$

که می توان نشان داد:

$$\sigma_2 = \omega \varepsilon_1 \quad \text{و} \quad \sigma_1 = \omega \varepsilon_2$$

بنابراین، به طور کلی انتظار می رود که از برهم کنش موج نور با یک گاز الکترونی، جریان هایی تولید شوند که با بردار میدان الکترومغناطیسی همفاز باشند و یا با آن به اندازه یک چهارم موج اختلاف فاز داشته باشند. تنها مؤلفه های همفازند که از راه گرمایش ژول موجب جذب اپتیکی می شوند. این اتلاف انرژی بر واحد حجم و بر واحد شدت میدان را می توان بر حسب " رسانندگی اپتیکی " کاملاً حقیقی (σ(°) و در صورت نبودن احتمال اشتباه، با استفاده از σ̄) توصیف کرد. لذا، σ(°) نشان دهنده اندازه جذب اپتیکی است. به طور مشابه، ثابت دی الکتریک کاملاً حقیقی ε(°) بر جریان های با اختلاف فاز یک چهارم اثر دارد. بنابراین

$$\nabla \times \mathbf{H} = \varepsilon(\circ) \frac{d\mathbf{E}}{dt} + \sigma(\circ) \mathbf{E}$$

و از بحث گذشته داریم:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_1 \quad (۴۴-۶ \text{ الف})$$

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \sigma_1 = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (۴۴-۶ \text{ ب})$$

به این ترتیب، جذب اپتیکی را می‌توان بر حسب  $\sigma_1$  یا  $\omega \varepsilon_r$  بیان کرد. از آنجا که ضریب شکست  $\mathcal{N}$  را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

$$\mathcal{N}^2 = \varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}} \quad (۴۵-۶)$$

لذا بخش موهومی این کمیت نیز می‌تواند به عنوان مقیاسی از جذب اپتیکی به کار رود. اکنون ساده‌ترین حالت، یعنی گاز الکترون کاملاً رسانا، را در نظر گرفته و فرض می‌کنیم که  $\tau \rightarrow \infty$ ، به طوری که

$$\mathcal{N}^2 = \varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (۴۶-۶)$$

روشن است که

(الف) وقتی  $\omega > \omega_p$  باشد، آنگاه  $\varepsilon_r > 0$  و  $\mathcal{N}$  کاملاً حقیقی است؛

(ب) وقتی  $\omega < \omega_p$  باشد، آنگاه  $\varepsilon_r < 0$  و  $\mathcal{N}$  کاملاً موهومی است.

مفهوم این دو حالت چیست؟ فرض کنیم بردار میدان الکتريکی در گاز الکترون به صورت زیر باشد:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

که در آن،  $\mathbf{k} = \mathcal{N} \mathbf{k}_0$  و  $\mathbf{k}_0$  بردار موج در خلأ است. اگر  $\mathcal{N}$  حقیقی باشد، آنگاه  $\mathbf{E}$  بدون تغییر دامنه‌اش منتشر می‌شود و در این صورت جذب وجود نخواهد داشت و فلز مثل یک دی‌الکتریک با بازتابندگی ضعیف رفتار می‌کند. توجه داریم که این حالت وقتی بروز می‌کند که  $\omega > \omega_p$  باشد، یعنی فوتون دارای انرژی‌های بالایی باشد. به این ترتیب، می‌توان علت خواص "فلزی" ضعیف در ناحیه فرابنفش دور را تا حدی درک کرد. از سوی دیگر، وقتی  $\mathcal{N}$  کاملاً موهومی باشد (یعنی  $\mathcal{N} = i\kappa$ )، شکل موج چنین است:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 e^{i(\kappa \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \\ &= \mathbf{E}_0 e^{-\kappa \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_e - i\omega t} \end{aligned}$$

هنگام انتشار موج الکترومغناطیسی در گاز، دامنه موج به طور نمایی کاهش می‌یابد و پس از فاصله  $(\kappa \mathbf{k}_0)^{-1}$  به  $e^{-1}$  برابر مقدار اولیه خود می‌رسد.

از اپتیکی می‌دانیم که ضریب بازتاب از مرز دو محیط که یکی از آنها خلأ باشد، عبارت است از:

$$|r|^2 = \frac{|1 - \mathcal{N}|^2}{|1 + \mathcal{N}|^2} \quad (\text{برای تابش عمودی}) \quad (۴۷-۶)$$

که اگر  $\mathcal{N} = ik$  باشد، آنگاه  $|r|^2 = 1$  و بازتابندگی کامل حاصل می‌شود. برای گاز الکترون کاملاً رسانا، این وضعیت وقتی بروز می‌کند که  $\omega < \omega_p$  باشد.

بنابراین، بسامد پلاسما حد فاصل بین گستره‌های جذب و تراگیسیل اپتیکی گاز الکترون را مشخص می‌کند. حتی وقتی  $\tau$  متناهی شود، این نتیجه پابرجا می‌ماند. از آنجا که  $\hbar\omega_p \approx 5-15 \text{ eV}$  و محدوده نور مرئی در حدود  $3 \text{ eV}$  است، لذا روشن است که چرا فلزات معمولاً بازتابندگی بالایی از خود نشان می‌دهند. ممکن است سؤال شود که آیا شفافیت فلزات در برابر فوتون‌های پُرانرژی، با خلق پلاسمون‌ها کاهش نمی‌یابد. پاسخ این است که معمولاً تولید پلاسمون‌ها با نور ممکن نیست، زیرا نور یک حرکت موجی عرضی است، در حالی که پلاسمون‌ها نوسان‌های طولی چگالی دارند. لذا نور به طور عادی نمی‌تواند با پلاسمون‌ها جفت شود.

با توجه به آنچه گفته شد، اکنون به رابطه (۴۲-۶) بازگشته و  $\epsilon_r$  را بر حسب بخش‌های حقیقی و موهومی آن می‌نویسیم:

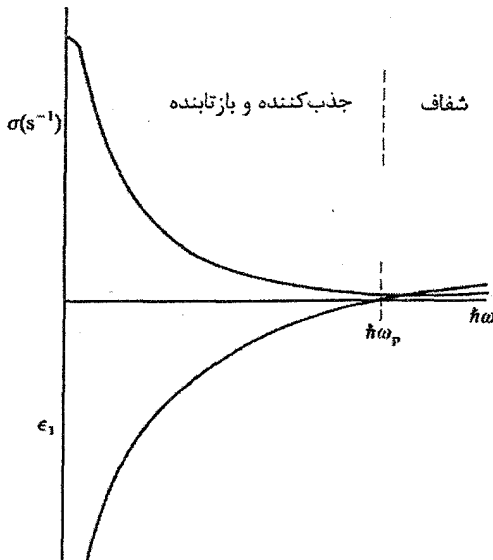
$$\text{Re } \epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} = \epsilon_1 \quad (۴۸-۶)$$

$$\text{Im } \epsilon_r = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} \frac{1}{\omega\tau} = \epsilon_2 \quad (۴۹-۶)$$

و بیش از این دیدیم که

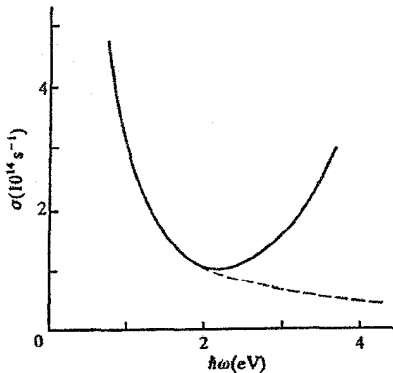
$$\epsilon_r = \frac{\sigma_1}{\omega}$$

هم‌ارز این رابطه‌ها برای گاز الکترون کلاسیک را نخستین بار درود به دست آورد که هنوز ارزش خود را برای توصیف رفتار اپتیکی فروسرخ فلزات حفظ کرده است. این روابط در شکل ۶-۱۴ رسم شده‌اند. داده‌های تجربی نوعی برای برخی از فلزات را نیز می‌توان در شکل‌های ۶-۱۵ و ۶-۱۶ دید. این شکل‌ها نشان می‌دهند که در انرژی‌های پایین، بین تجربه و این نظریه ساده شباهت زیادی وجود دارد. از برآزش داده‌ها با روابط (۴۸-۶) و (۴۹-۶) می‌توان برآوردی از  $\omega_p$  و  $\tau$  به دست آورد. داده‌های اپتیکی موجود برای بسیاری از فلزات ساده در فاز مایع، سازگاری چشمگیری با نظریه الکترون آزاد دارند. مقادیر تجربی  $\omega_p$  با مقادیر محاسبه‌شده بر پایه مدل الکترون آزاد همخوانی خوبی دارند و چنانچه تفاوت‌هایی دیده شود می‌توان با تعدیل جرم الکترون و تعریف یک «جرم مؤثر اپتیکی» برای آن، توافق لازم را ایجاد کرد.

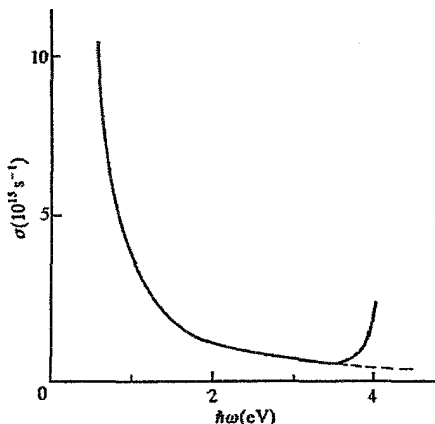


شکل ۶-۱۴ رسانندگی اپتیکی  $\sigma$  و ثابت دی‌الکتریک  $\epsilon_1$  برای گاز الکترون بنابر معادلات درود.

فلزات ساده در فاز مایع از نظر اپتیکی بهتر از فازهای بلوری خود از شرایط گاز الکترون آزاد پیروی می‌کنند. این نکته در مقایسه طیف‌های اپتیکی آلومینیم جامد و مایع به‌خوبی دیده می‌شود (شکل ۶-۱۷). آلومینیم جامد نوارهای جذب مشخصه تیزی از خود نشان می‌دهد. خواهیم دید که این نوارها به عنوان نتیجه مستقیم آرایش دوره‌ای اتم‌ها در بلور به وجود می‌آیند.

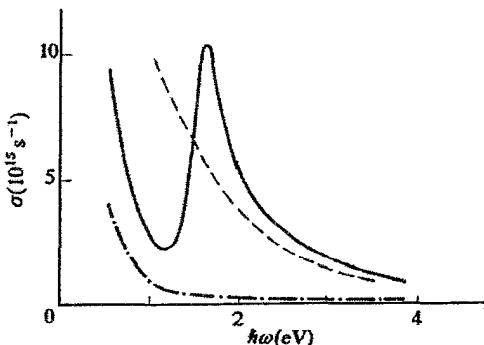


شکل ۶-۱۵ رسانندگی اپتیکی فلز  $Li$  در دمای اتاق. افزایش در بالاتر از  $2\text{ eV}$  به علت ساختار بلوری به وجود آمده است (که در فصل ۹ توضیح داده خواهد شد)، ولی جذب در انرژی‌های پایین درودگونه است [۶].



شکل ۶-۱۶ رسانندگی اپتیکی Ag در دمای اتاق. گسترهٔ "درود" این فلز پهن است. افزایش جذب در حدود ۴ eV به علت ساختار بلوری و حضور الکترون‌های d در این فلز به وجود می‌آید [۷].

فلزات دیگر، به ویژه Cu، Ag و Au، نیز در برابر انرژی‌های فوتونی پایین، رفتار درودگونه از خود نشان می‌دهند ولی در بسامدهای بالاتر لبه‌های جذب کاملاً مشخصی دارند. از طرفی، ژرمانیم که به شرط خالص بودن و در دماهای بسیار پایین یک نارسناست و لذا الکترون آزاد ندارد، در ناحیهٔ فروسرخ طیف الکترومغناطیسی شفاف است ولی در انرژی‌های بالاتر، طیف جذبی آن با طیف فلزات تفاوت چندانی ندارد. به‌زودی ویژگی‌های اصلی این طیف‌ها توضیح داده خواهد شد، ولی در حال حاضر نکتهٔ مهم این است که از دیدگاه پدیده‌شناختی، گاز الکترون ایده‌آل توصیف خوبی از بازتابندگی بالای فلزات (به ویژه برای حالت مایع) به دست می‌دهد.



شکل ۶-۱۷ رسانندگی اپتیکی Al آثار مشخصهٔ ساختار بلوری را نشان می‌دهد، در حالی که فاز مایع این فلز رفتار کاملاً درودگونه به نمایش می‌گذارد. —: جذب کل در ۲۵ K، ---: پیش‌بینی درود در ۲۵ K و - - -: جذب مایع در ۹۰۰ K [۶ و ۸].

## ۶-۶ اثر هال

رسانایی با سطح مقطع مربع مستطیل را در نظر می‌گیریم که جریان  $I$  از آن می‌گذرد (لوح ۶-۱ در صفحات ۱۹۸ و ۱۹۹ را ببینید). اگر یک میدان مغناطیسی  $B_0$  در جهت عمود بر یکی از وجه‌های جانبی به این نمونه اعمال شود، آنگاه یک اختلاف پتانسیل یکنواخت در دو طرف رسانا و در راستای عمود بر  $I$  و  $B_0$  ظاهر می‌شود. این پدیده را "اثر هال" می‌خوانند و ضریب هال  $R_H$ ، به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (۵۰-۶)$$

علامت  $R_H$  با نوع حامل بار  $q$  تعیین می‌شود و اندازه آن با عکس چگالی حامل‌های بار متناسب است. انتظار می‌رود که در فلزات  $q = -e$  و در نتیجه علامت  $R_H$  منفی و  $n$  چگالی الکترون باشد. با انتخاب  $n$  مساوی با چگالی الکترون‌های ظرفیت،  $R_H$  را می‌توان به آسانی محاسبه کرد. ضریب هال، حتی در مورد فلز مایع نیز به راحتی قابل اندازه‌گیری است. در جدول ۶-۴،  $R_H$  تعدادی از عناصر داده شده‌اند. چنان که این جدول نشان می‌دهد، جز یک یا دو استثنا، ضریب‌های هال فلزات ساده در فاز مایع سازگاری نزدیکی با ضرایب محاسبه‌شده گاز الکترون آزاد ظرفیت دارند. اما، این سازگاری در مورد فلزات جامد دیده نمی‌شود و حتی گاهی علامت مقدار اندازه‌گیری شده مثبت است که با دیدگاه فعلی نمی‌توان به علت آن پی برد. بار دیگر یادآور می‌شویم که سازگاری رفتار یک فلز مایع با مدل ساده گاز الکترون آزاد بهتر از فاز بلوری آن است. روشن است که گذار از توزیع نامنظم همسانگرد یون‌ها، که سرشت مایعات است، به توزیع هندسی کاملاً منظم یون‌ها، که سرشت نوعی بلور هاست، موجب تغییرات چشمگیری در جزئیات حرکت الکترون‌ها می‌شود.

## ۶-۷ رسانندگی گرمایی

معمولاً فلزات رسانندگی گرمایی خوبی دارند و فلزات ساده رساناهای خوب گرما هستند. با استفاده از نتیجه استاندارد نظریه جنبشی و متناظر با بحثی که در گذشته در مورد گاز فونونی داشتیم، می‌توان رسانندگی گرمایی را به صورت زیر نوشت:

$$K = \frac{1}{3} C_e \langle v \rangle \lambda$$

برای گاز الکترونی، تنها الکترون‌های مجاور تراز فرمی مجازند انرژی‌های کم گرمایی را بپذیرند، زیرا اصل پاولی مانع تغییر انرژی الکترون‌های درون کره فرمی می‌شود، چرا که همه حالت‌های الکترونی

جدول ۶-۴ ضرایب هال.

	$R_H (10^{-11} m^2 A^{-1} s^{-1})$			$n_0$
	جامد	مایع	بر مبنای الکترون آزاد	
Li	-۱۷		-۱۳,۱	۱
Na	-۲۵	-۲۵,۵	-۲۵,۵	
Cu	-۵,۵	-۸,۲۵	-۸,۲۵	
Ag	-۹,۰	-۱۲,۰	-۱۲,۰	
Au	-۷,۲	-۱۱,۸	-۱۱,۸	
Be	+۲۴,۴	-۲,۶	-۲,۵۳	۲
Zn	+۳,۳	-۵	-۵,۱	
Cd	+۶,۰	-۷	-۷,۲۵	
Al	-۳,۵	-۳,۹	-۳,۹	۳
Ga		-۳,۹	-۳,۹۵	
In		-۵,۶	-۵,۶۵	
Bi	-۱۰ <sup>۴</sup>	-۳	- <sup>۳</sup> / <sub>۴</sub>	۵
Mn	-۹,۳			
Fe	+۲,۴۵			
Co	-۱,۳۳			
Ni	-۶,۱۱			
Mo	+۱۲,۶			
Ta	+۱۰,۱			
W	+۱۱,۸			

توجه: (الف) برخی از فلزات جامد ساده و نیز فلزات واسط ضریب هال مثبت دارند. (ب) فلزات مایع ساده سازگاری بسیار خوبی با مقادیر محاسبه شده بر مبنای مدل الکترون آزاد دارند. (پ) رفتار Bi استثنایی است [۹].

در دسترس آنها اشغال شده اند. بنابراین می توان نوشت:

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 k_B^2 N(E_F) T$$

به طور معمول،  $N(E_F)$  را بر اتم در نظر گرفته و آن را به صورت  $\frac{3}{2} n_0 / E_F$  می نویسند. ولی  $K$  را باید بر حسب واحد حجم محاسبه کرد، از این رو  $n$  را جانشین  $n_0$  می کنیم:

$$C_e = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} T$$

افزون بر آن، فرض می شود که

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = E_F \quad \text{که } \langle v \rangle = v_F$$

$$\Lambda = v_F \tau$$

## نوح ۶-۱ اثر هال

گاز الکترون آزاد یک سیستم همسانگرد است، یعنی رسانندگی الکتریکی به راستای میدان الکتریکی اعمال شده بستگی ندارد. این موضوع در مورد فلزات واقعی با ساختارهای مکعبی نیز صادق است، ولی فلزات با تقارن کمتر ناهمسانگرد بوده و رفتار آنها با تانسور رسانندگی  $\sigma$  مؤلفه‌ای توصیف می‌شود. با اعمال میدان مغناطیسی  $\mathbf{B}$  به گاز الکترون آزاد می‌توان ناهمسانگردی را در آن القا کرد. فرض کنیم این میدان در راستای محور  $z$  باشد. معادله (۶-۳۴) برای حرکت الکترون‌ها، به صورت زیر در می‌آید:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{m\mathbf{v}}{\tau} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

در شرایط پایا، شتاب صفر است و داریم:

$$\mathbf{v} = -\frac{e\tau}{m}(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

این معادله را می‌توان بر حسب مؤلفه‌های  $x$ ،  $y$  و  $z$  نوشت و آن را به آسانی برای مؤلفه‌های سرعت حل کرده و به معادلات چگالی جریان زیر رسید:

$$j_x = -nev_x = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} (E_x - \omega_c \tau E_y)$$

$$j_y = -nev_y = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} (\omega_c \tau E_x + E_y)$$

$$j_z = -nev_z = \sigma_0 E_z$$

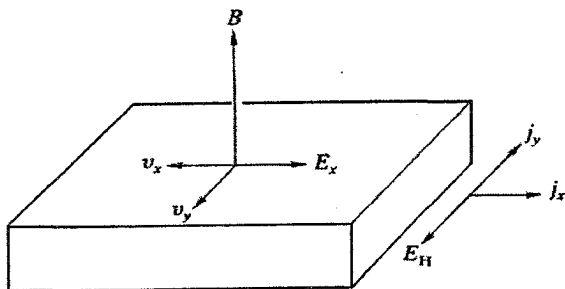
که در آنها،  $\omega_c = eB/m$  « بسامد سیکلوترونی » خوانده می‌شود (مسئله ۶-۲۲ را ببینید). صورت ماتریسی معادلات بالا چنین است:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c \tau & \cdot \\ \omega_c \tau & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 + \omega_c^2 \tau^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

دیده می‌شود که  $\sigma$  مؤلفه تانسور رسانندگی عبارتند از:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2}, \quad \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = -\frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2}$$





در اثر هال، میدان‌های خارجی  $E_x$  و  $B_z (= B)$  هستند. میدان  $B$  موجب سوق الکترون‌ها در راستای  $y$  می‌شود ولی هیچ جریان پایایی در این راستا شارش نمی‌یابد، زیرا پیوستگی مدار وجود ندارد. در عوض، بارها بر سطح جانبی نمونه جمع می‌شوند و میدان الکتریکی عرضی  $E_y$  را برقرار می‌کنند. این میدان، نیروی لورنتس، که مولد سوق اولیه بار است، را خنثی می‌کند. با فرض  $j_y = 0$ ، "میدان هال"  $E_H$  از معادلات چگالی جریان به دست می‌آید:

$$j_y = -nev_y = 0 = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} (\omega_c \tau E_x + E_y)$$

که نتیجه می‌دهد

$$E_H = E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB}{m} \tau E_x$$

در حالی که

$$j_x = \frac{\sigma_0}{1 + \omega_c^2 \tau^2} (E_x + \omega_c^2 \tau^2 E_x) = \sigma_0 E_x$$

ضریب هال به صورت  $R_H = E_H / j_x B$  تعریف می‌شود، یعنی:

$$R_H = -\frac{e\tau}{\sigma_0 m} = -\frac{1}{ne}$$

بعلاوه، مقاومت هال نیز به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$R_H = \frac{V_y}{I_x}$$

بنابراین

$$K = \frac{\pi^r k_B^r n \tau}{r m} T \quad (۵۱-۶)$$

اکنون با تقسیم این رابطه بر رابطه رسانندگی الکتریکی

$$\sigma_0 = \frac{ne^r \tau}{m}$$

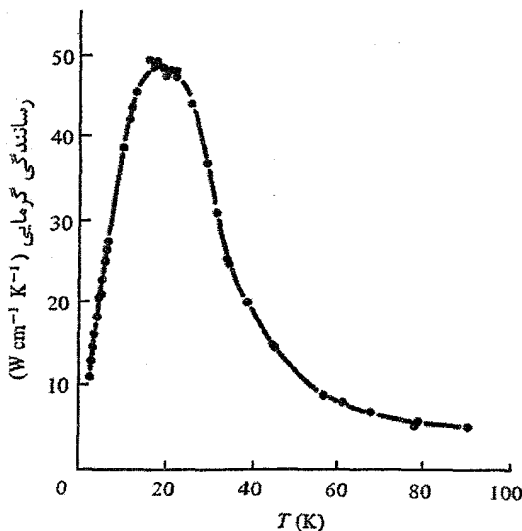
کسر زیر به دست می‌آید:

$$\frac{K}{\sigma_0 T} = \frac{\pi^r k_B^r}{r e^r} T \quad (۵۲-۶)$$

کمیت  $K/\sigma_0 T$  مستقل از دماست و به «عدد لورنس»<sup>۱</sup> معروف است (لورنس دانمارکی بود و نباید با لورنتس<sup>۲</sup> هلندی اشتباه شود). رابطه (۵۲-۶) بیانگر قانون ویدمان-فرانس است که رسانندگی‌های گرمایی و الکتریکی را به هم ربط می‌دهد و نخستین بار توسط درود به دست آمد.

در فلزات خالص، الکترون‌ها سهم اصلی را در فرآیند رسانندگی گرمایی دارند، اما تغییرات  $K$  با دما برای فلزات (شکل ۶-۱۸) شباهت بسیاری به نارساناها دارد. دقیقاً مشابه با مورد رسانندگی الکتریکی، انتظار نمی‌رود که بدون اتخاذ یک تصمیم مناسب درباره وابستگی  $\tau$  به دما، بتوان به جزئیات تغییرات رسانندگی گرمایی پی برد. با وجود این، شباهت موجود بین رفتار رسانندگی گرمایی فلزات و نارساناها، بلوری، مبین آن است که در فلزات بلوری الکترون‌های مسؤول ترابری گرما، دستخوش فرآیندهای پراکندگی بهنجار و واگرد نیز می‌شوند. به علاوه، هرچند رسانندگی گرمایی فلزات در دمای اتاق بهتر از نارساناهاست، ولی مقادیر بیشینه آنها در دماهای پایین قابل مقایسه‌اند. اندازه‌گیری رسانندگی گرمایی بسیار خسته‌کننده و در مقایسه با اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی ذاتاً از دقت کمتری برخوردار است. بنابراین، گاهی برای برآورد رسانندگی گرمایی از مقادیر رسانندگی الکتریکی و رابطه (۵۲-۶) می‌توان استفاده کرد، به شرطی که  $\tau$  برای هر دو فرآیند رسانش یکسان باشد.

مقادیر اندازه‌گیری شده  $K$  و  $\sigma_0$  برای فلزات خالص در دمای اتاق و بالاتر از آن، از قانون ویدمان-فرانتس پیروی می‌کنند. از این رو، به نظر می‌رسد که فلزات واقعی با مقاومت الکتریکی و گرمایی بالا، بهترین سازگاری را با این قانون دارند. آلیاژسازی همواره مقاومت الکتریکی و گرمایی را افزایش می‌دهد و این نشان می‌دهد که قانون ویدمان-فرانس باید برای آلیاژها نیز معتبر باشد. بنابراین از طریق رسانندگی الکتریکی می‌توان به برآوردی از رسانندگی گرمایی دست یافت.



شکل ۶-۱۸ تغییرات رسانندگی گرمایی Cu با دما [۱۰].

## ۶-۸ آخرین سخن‌ها

### ۶-۸-۱ تبادل و برهم کنش‌های بس ذره‌ای

مدل گاز الکترون آزاد به طور شگفت‌آوری در توصیف برخی از ویژگی‌های بنیادی رفتار فلزی موفق است، البته به شرطی که محدودیت‌های استفاده از زمان واهلش در فرآیندهای ترابری را بپذیریم. گرچه با استفاده از مدل الکترون آزاد، برآورد کمیت‌هایی که فقط به انرژی الکترون‌ها یا چگالی حالت‌های الکترونی وابسته‌اند، امکان‌پذیر است، ولی نه می‌توان مقاومت ویژه یا رسانندگی گرمایی را از پیش برآورد کرد و نه به این سؤال پاسخ داد که چرا برخی از عناصر فلزند و برخی دیگر نارسانا. علی‌رغم این محدودیت‌ها، فرمولهای ساده‌ای در مدل الکترون آزاد به دست می‌آیند که برخی از آنها کاربردهای گسترده‌ای دارند. افزون بر آن، تجربه نشان می‌دهد که مایعات اغلب رسانا هستند و برخی از مواد (مثل Ge و Bi)، در فاز مایع رسانندگی الکتریکی بهتری دارند. نتیجه این که بلوری بودن برای رفتار فلزی ضروری نیست و حداقل از نظر کیفی، شاید بتوان پی برد که چرا مدل الکترون آزاد فلزات مایع را بهتر از رساناهای جامد توصیف می‌کند. یک مایع، نظم ساختاری بلندبرد ندارد و همگنی آماری آن، سازگاری‌اش با مدل گاز الکترون را بهبود می‌بخشد. تجربه نشان می‌دهد که رسانش در جامدات و مایعات با افزایش عدد همارایی (عملاً بزرگتر از هشت) و تضعیف پیوندهای جهتی قوی بهبود می‌یابد. روشن است که فعلاً نمی‌توان بیش از این

درباره جزئیات ساختار الکترونی فلزات جامد یا مایع سخنی گفت، جز این که بگویم بین توزیع حالت‌های انرژی الکترون‌های ظرفیت و آنچه بر مبنای مدل الکترون آزاد محاسبه شده است باید شباهت زیادی وجود داشته باشد. به بیان دیگر، به نظر می‌رسد که فلزات واقعی باید دارای نوعی توزیع شبه‌پیوسته حالت‌های الکترون ظرفیت باشند. در غیر این صورت مشکل بتوان پی برد که چگونه این رهیافت مقدماتی به طور کیفی و کمی موفق بوده است. یکی از مسائل اساسی فیزیک حالت جامد که هنوز هم پابرجاست، تعیین شکل دقیق این توزیع شبه‌پیوسته حالت‌های الکترون در جامدات واقعی و مایعات است. ولی پیش از پرداختن به این مسأله، چند نکته‌نهایی در مورد دستاوردهای دیگر مدل گاز الکترون آزاد را مورد توجه قرار می‌دهیم.

در مدل مقدماتی توصیف شده در این فصل، فرض بر این بود که هر الکترون در میدان کولنی یونها و همه الکترون‌های آزاد دیگر حرکت می‌کند. فرض شد که از ترکیب این دو میدان، پتانسیل ثابتی شکل می‌گیرد که همه الکترون‌های آزاد در آن حرکت می‌کنند. در این صورت، تابع موج هر الکترون فقط به مختصات خودش بستگی دارد نه به مختصات الکترون‌های دیگر. یعنی به جای حل مسأله با  $3N$  متغیر ( $N$  تعداد الکترون‌ها در گاز است)،  $N$  مسأله سه‌متغیره را حل می‌کنیم. در مدل گاز الکترون آزاد ساده، این  $N$  مسأله یکسانند، زیرا همه الکترون‌ها در پتانسیل یکسانی قرار دارند. این روال که در آن، مسأله بر حسب رفتار تک الکترون متحرک در میدان یونها و پتانسیل میانگین (نه لزوماً ثابت) حاصل از همه الکترون‌های دیگر بررسی می‌شود، در همه محاسبات امروزی برای ترازهای انرژی الکترون در جامدات به کار برده می‌شود. این رهیافت به نام «تقریب تک‌الکترون» یا «تقریب ذره مستقل» خوانده می‌شود، زیرا معادله شرودینگر همواره برای یک الکترون حل می‌شود نه مجموعه‌ای از  $N$  ذره برهمکنش‌کننده سازای سیستم. این روش، شاید بهتر از آنچه انتظار می‌رفته است، کاراست، ولی باید به یاد داشت که برای حل معادله شرودینگر برای یک الکترون معین در میدان میانگین  $N-1$  الکترون دیگر، باید توزیع بار آنها معلوم باشد، و این تنها در صورتی امکان‌پذیر است که از توابع موج آنها آگاه باشیم. لذا، روش کار چنین است که نخست تابع موج این  $N-1$  الکترون دیگر را به‌خوبی حدس زده و سپس معادله را برای تابع موج آن الکترون انتخابی حل کنیم. با استفاده از این جواب، می‌توان برآورد دیگر و شاید بهتری برای  $N-1$  تابع موج دیگر به دست آورد. با تکرارهای پی‌درپی، تقریب‌های بهتر و بهتری برای توابع موج الکترونی به دست می‌آید. بالاخره به وضعیتی می‌رسیم که در آن توابع موج  $\Psi$  سیستم الکترونی پس از تکرار محاسبات، تفاوت ناچیزی با توابع موج  $\Psi$  به کار رفته برای توصیف پتانسیل در آغاز، خواهد

داشت. در این وضعیت،  $N$  تابع موج حاصل سازگارند، یعنی پتانسیلی تولید می کنند که توابع موج به دست آمده پاسخ های معادله شرودینگر تک الکترونی (در حضور آن پتانسیل) هستند. گفته می شود که این توابع موج و پتانسیل ها خودسازگارند. گرچه می توان ویژه مقدار انرژی را بدون تعیین توابع موج به دست آورد، اما اگر توابع موج محاسبه نشوند، هیچ تضمین صریحی وجود ندارد که خودسازگاری حاصل شده است. اگر بخواهیم رفتار  $N$  الکترون ظرفیت در یک فلز واقعی یا گاز الکترون آزاد ایده آل را به عنوان مجموعه ای از الکترون های برهم کنش کننده بررسی کنیم، با یک مسأله بس ( $10^{23}$ ) ذره ای سروکار خواهیم داشت. به این مطلب به زودی بازمی گردیم، ولی فعلاً بحث پیرامون گاز الکترون را در تقریب تک الکترون ادامه می دهیم. ممکن است چنین تصور شود که مدل جعبه پتانسیل ثابت، در مورد فلزات واقعی (به ویژه فلزات واسط) چنان ساده و نامناسب است که انگیزه ای برای پالایش آن نباشد، ولی واقعیت چنین نیست. علی رغم چشم پوشی از برجسته ترین مشخصه یک ماده بلورین، یعنی پتانسیل دوره ای، کوشش های فراوانی برای تعمیم مدل الکترون های آزاد به عمل آمده است. از آنجا که اصول زیربنایی این تعمیم از اهمیت فراوانی برخوردارند، لذا توصیف مختصری از آنها ارائه می شود (برای بحث جامعی درباره موضوعات ارائه شده در این بخش به [۱۱] رجوع شود).

دو کمیت مهمی که قرار است در اینجا به طور کیفی توصیف شوند عبارتند از "تبادل" و "همبستگی".

فرض کنیم مسأله گاز الکترون آزاد در تقریب تک الکترون حل شده باشد. هر الکترون تابع موج  $\phi_i(\mathbf{q}_i)$  دارد، که نیازی به نوشتن شکل صریح آن نیست. این تابع موج به مختصات فضایی و اسپینی الکترون  $i$  ام وابسته است که هر دوی آنها با  $\mathbf{q}_i$  نشان داده می شوند. تابع موج مجموعه کل  $N$  الکترون را می توان به صورت حاصلضرب ساده توابع موج تک الکترون ها نوشت، یعنی:

$$\Psi_N = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{q}_i) \quad (53-6)$$

اما الکترون ها تمیزناپذیرند و نمی توان روی الکترونی که حالت  $\phi_i$  و مختصه  $\mathbf{q}_i$  را اشغال می کند علامت گذاشت. در واقع، حالت ها و مختصات را می توان علامت گذاری کرد ولی الکترون های اشغال کننده آنها را نه. یعنی می توان  $N$  الکترون را در  $N$  مختصه شان جابه جا کرد تا  $N!$  تابع موج هم ارز به شکل (۵۳-۶) ایجاد شود. در نتیجه ممکن است هر  $\phi_i$  را به هر  $\mathbf{q}_i$  وابسته کرد. هر تابع موجی که از ضرب توابع موج تک الکترون ها به دست می آید، توصیف هم ارزی از گاز الکترون خواهد بود، اما هر یک از این حاصلضرب ها مستقل از ترتیب قرار گرفتن الکترون ها در مختصات

مختلف است. لذا این توابع موج حاصلضرب، اصل طرد پاولی را برآورده نمی‌سازند. اصل طرد، با تأیید بر تمیزناپذیری الکترون‌ها، مستلزم پادمتقارن بودن تابع موج کل نسبت به جایگشت مختصات الکترونی (فضایی و اسپینی) است. یعنی، تعویض مختصات هر دو الکترون باید موجب تغییر علامت تابع موج شود، و اگر به دو الکترون مختصات یکسانی داده شود، تابع موج باید صفر شود. چنانچه تابع موج کل به صورت دترمینان مرتبه  $N$  زیر نوشته شود، شرایط یادشده برآورده می‌شوند:

$$\psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) & \phi_1(\mathbf{q}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{q}_N) \\ \phi_2(\mathbf{q}_1) & \phi_2(\mathbf{q}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{q}_1) & \phi_N(\mathbf{q}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (54-6)$$

ضرب دترمینان، ثابت بهنجارش برای توابع موج تک‌الکترونی  $\phi$  راست‌هنجار است. این دترمینان نشان می‌دهد که یک الکترون معین ممکن است هر مختصه‌ای را اشغال کند (یعنی ردیف‌ها)، و یا هر مختصه معینی ممکن است به هر حالت الکترونی مربوط باشد (یعنی ستون‌ها). از محاسبه دترمینان، تعداد  $N!$  تابع موج حاصلضرب به شکل (۵۳-۶) به دست می‌آید. اکنون اصل پاولی با  $\psi$  برآورده می‌شود، زیرا تعویض مختصات سبب جابه‌جایی دو ستون دترمینان و در نتیجه تغییر علامت خواهد شد، در حالی که اگر دو الکترون حالت یکسانی را اشغال کنند، برای مثال اگر  $\phi_1(\mathbf{q}_i) = \phi_1(\mathbf{q}_j)$  آنگاه دو ردیف دترمینان یکسان شده و در نتیجه دترمینان صفر می‌شود.

استفاده از تابع موج دترمینانی پادمتقارن، کمیت جدیدی به نام «برهم‌کنش تبادلی» را به فیزیک سیستم‌های متشکل از دو الکترون یا بیشتر معرفی می‌کند.

اکنون از سیستمی  $10^{23}$  ذره‌ای، به سیستمی متشکل از تنها دو ذره بازمی‌گردیم، یعنی اتم هلیوم. ریمز<sup>۱</sup> در سال ۱۹۶۱ این مسأله را به طور مشروح بررسی کرده است، که در اینجا تنها نتیجه اصلی آن بیان می‌شود. برای سهولت، حالت‌های هر یک از دو الکترون اتم He را به صورت  $\psi_a(\mathbf{r}_1)$  و  $\psi_b(\mathbf{r}_2)$  علامت می‌گذاریم. این توابع موج تنها به مختصه فضایی  $\mathbf{r}$  بستگی دارند، زیرا در نظر گرفتن صریح اسپین لزومی ندارد. علاوه بر انرژی‌های این دو الکترون در میدان هسته، دو انرژی هم به خاطر برهم‌کنش متقابل آنها با هم به وجود می‌آیند. نخست، جمله متداول دافعه کولنی:

$$C = \iint \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_2) \psi_b^*(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (55-6)$$

که مستقل از سم‌گیری اسپین الکترون‌هاست. دومین جمله که کاملاً تازگی دارد، حاصل از کاربست

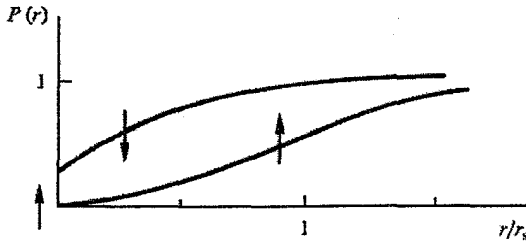
تابع موج درمینانی است و مستقیماً از اصل طرد پاؤلی ریشه می‌گیرد. این جمله را «جمله تبادلی» خوانده و با آن نشان می‌دهند:

$$J = \iint \psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_a^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_b(\mathbf{r}_2) \psi_b^*(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (۵۶-۶)$$

که تقریباً یکسان با جمله کولنی به نظر می‌رسد، جز برای تبدیل مختصات. معمولاً در مکانیک موجی الکترون‌ها در اتم‌ها، این جمله تبادلی تنها بین زوج الکترون‌های با اسپین موازی به وجود می‌آید. علامت این جمله مثبت است و لذا موجب کاهش انرژی کل اتم می‌شود. به این دلیل است که ساختار الکترونی یک اتم همواره به صورتی است که با رعایت محدودیت‌های ایجاد شده توسط اصل پاؤلی، اسپین کل الکترون‌ها بزرگترین مقدار ممکن است. کاهش انرژی کل در اثر تبادل را می‌توان به این ترتیب درک کرد که بنا بر اصل پاؤلی، الکترون‌های با اسپین موازی از یکدیگر دوری می‌کنند. یعنی، این الکترون‌ها به اندازه الکترون‌های با اسپین پادموازی به هم نزدیک نمی‌شوند و لذا برهم‌کنش الکتروستاتیکی آنها کاهش می‌یابد.

اکنون با ملاحظه برهم‌کنش تبادلی، به‌وضوح می‌توان مدل گاز الکترون را ارتقا داد. این عمل در قالب تقریب تک‌الکترونی که پیش از این معرفی شد، به‌خوبی امکانپذیر است ولی اثر آن بد است، زیرا سازگاری مدل گاز الکترون با تجربه کاملاً از بین می‌رود. در این حالت، شکل نوار دیگر سهموی نیست و علاوه بر آن،  $N(E_F)$  و کمیت‌های وابسته به آن به طور کامل با تجربه اختلاف پیدا می‌کنند.

این نتیجه مایوس‌کننده از آنجا ناشی می‌شود که، هرچند ملاحظه برهم‌کنش تبادلی کاری معتبر است، ولی این تنها تصحیحی نیست که می‌توان در یک مدل ساده وارد کرد. به‌علاوه، واضح است که دافعه الکتروستاتیکی متقابل الکترون‌ها مانع نزدیک شدن الکترون‌های با اسپین‌های پادموازی می‌شود. یعنی، الکترون‌ها به دلیل داشتن بار مشابه از یکدیگر دوری می‌جویند نه صرفاً به خاطر موازی بودن اسپین‌هایشان. با وجود این، چنان که شکل ۶-۱۹ نشان می‌دهد، دافعه کولنی بین اسپین‌های پادموازی ضعیفتر از اسپین‌های موازی است. دوری جستن الکترون‌ها از هم موجب حرکت همبسته آنها می‌شود، که کاهش انرژی دافعه کولنی حاصل از این دوری را «انرژی بستگی» می‌خوانند. وقتی اثر تبادل همراه با اثر همبستگی در محاسبات لحاظ شوند، آنگاه مدل گاز الکترون آزاد دوباره سازگاری قابل‌قبولی با تجربه پیدا می‌کند. انرژی‌های تبادلی و بستگی، اجزای اصلی محاسبه نظری ترازهای انرژی الکترون‌ها در اتم‌ها و جامدات محسوب می‌شوند، ولی برآورد صحیح این انرژی‌ها با مشکلات فراوانی روبه‌روست.



شکل ۶-۱۹ احتمال یافتن الکترونی با اسپین همسان و یا ناهمسان در مجاورت یک الکترون معین [۱۲].

اکنون به جنبه‌های بس ذره‌ای رفتار الکترون‌ها بازمی‌گردیم. یک گاز الکترون، خواه کاملاً آزاد باشد یا محدود به یک شبکه دوره‌ای، سیستم فیزیکی بسیار پیچیده‌ای است. الکترون‌ها در جامدات علاوه بر یون‌ها با یکدیگر نیز برهم‌کنش می‌کنند، و لذا سیستم ذرات برهم‌کنش‌کننده‌ای را تشکیل می‌دهند. در صفر مطلق، یون‌ها حول جایگاه‌های شبکه نوسان می‌کنند که «حرکت نقطه صفر» نامیده می‌شود، و الکترون‌ها نیز گاز تبهگنی با انرژی پتانسیل شیمیایی کاملاً معین و برابر با انرژی فرمی تشکیل می‌دهند. نخست اثر دما بر یون‌ها را بررسی می‌کنیم (البته در اصل، تفکیک اثر دما بر یون‌ها و الکترون‌ها ممکن نیست، زیرا یون‌ها از طریق الکترون‌ها برهم‌کنش می‌کنند به نحوی که هر گونه برانگیختگی یون‌ها لزوماً با الکترون‌های ظرفیت درگیر است. ولی در اینجا فرض می‌شود که بتوان یون‌ها را به طور جداگانه بررسی کرد). پیش از این، در بحث مربوط به ارتعاش‌های شبکه دیدیم که برهم‌کنش‌های قوی بین یون‌ها ایجاب می‌کند که حرکت اتم‌ها را نه به صورت حرکت تک‌تک آنها، بلکه به صورت حرکت جمعی آنها که به شکل موج انتشار می‌یابد (یعنی فونون) در نظر بگیریم. رفتار ارتعاشی شبکه نیز یک مسأله بس ذره‌ای است، که تاکنون از این جنبه به موضوع ارتعاش توجه نشده بود. دما موجب ارتعاش‌های مکانیکی جمعی شبکه می‌شود. در واژگان بس ذره‌ای، این ارتعاش‌ها برانگیختگی‌های بنیادی خوانده می‌شوند. در اینجا قرار است برانگیختگی‌های سیستم کاملی از ذرات با برهم‌کنش متقابل بررسی شود. این برانگیختگی‌های بنیادی همان فونون‌ها هستند. فونون‌ها با انرژی گسسته و بردار موج خوش‌تعریفی که به تکانه بلور بستگی دارد، مشخص می‌شوند. بسته‌های موج فونونی نیز ممکن است ساخته شوند که مثل ذرات مکانیکی با هم برهم‌کنش می‌کنند (حین برهم‌کنش آنها، انرژی و تکانه بلور پایسته می‌ماند) و به خاطر این رفتار ذره‌گونه، آنها را «شبه‌ذره» می‌نامند.

گاز الکترون، به عنوان مجموعه بسیار بزرگی از ذرات مشابه که از طریق بار و اسپین‌شان در برهم‌کنش متقابلند، نیز یک سیستم بس ذره‌ای است. تقریب تک‌ذره‌ای به الکترون‌های «معمولی»



محدود می‌شود، ولی رهیافت بس‌ذره‌ای با برانگیختگی‌های بنیادی سیستم کامل ذرات برهم‌کنش کننده سروکار دارد. پلاسمون یکی از انواع چنین برانگیختگی‌هایی است، که به عنوان شبه‌ذره نیز در نظر گرفته می‌شود. چنان که دیده شد، پلاسمون‌ها به خاطر انرژی بالایشان به طور عادی برانگیخته نمی‌شوند. ضعیف‌ترین برانگیختگی بنیادی گاز الکترون در دمایی کمی بالاتر از صفر کلوین به وجود می‌آید. در مدل تک‌ذره‌ای، با افزایش جزئی دما تنها برخی از الکترون‌ها حالت‌های کمی بالاتر از  $E_F$  را اشغال می‌کنند، ولی بیشتر آنها دست‌نخورده می‌مانند. در تصویر بس‌ذره‌ای، توصیف رفتار هر الکترون بدون آگاهی همزمان از نحوه تغییر رفتار بقیه سیستم ممکن نیست. در واقع، پتانسیل شیمیایی به حالت برانگیخته سیستم بستگی پیدا می‌کند. این مسأله بسیار پیچیده است و در اینجا بررسی نمی‌شود. با وجود این، و علی‌رغم صحت مبانی منطقی آن، نظریه بس‌ذره‌ای (شاید به ظاهر تا حدی نادرست) نتوانسته است اعتقاد به تقریب تک‌الکترون را از بین ببرد، بلکه استفاده از آن را نسبتاً موجه ساخته و موقعیت آن را تحکیم بخشیده است. علت آن است که آثار بس‌ذره‌ای عموماً دارای تأثیر محدود (ولی کاملاً قابل‌اندازه‌گیری) هستند، ضمن این که برانگیختگی‌های بنیادی را می‌توان بر حسب خواص تک‌ذره‌ای تعدیل یافته با اصلاحات ضربی ساده که در آنها اغلب جرم مؤثر الکترون وارد می‌شود، تفسیر کرد. مهمترین پیامدهای برهم‌کنش‌های بس‌ذره‌ای در ابرشارگی که در ایزوتوپ‌های هلیم مشاهده شده است، و نیز در ابررسانایی بسیاری از فلزات و آلیاژها بروز می‌کند.

مسأله دیگری که باید اشاره مختصری به آن شود پاسخ دی‌الکتریکی الکترون‌هایی است که آزادانه در جامدات حرکت می‌کنند. یک فلز در حضور یک میدان الکتریکی ایستا، ثابت دی‌الکتریک منفی بینهایت بزرگی دارد (رابطه (۶-۴۶) را ببینید) و جز در یک لایه سطحی نازک (به ضخامت حدود  $50 \text{ nm}$ )، میدان الکتریکی درون آن وجود ندارد. اما یک فلز از هسته‌های ذاتاً ساکن، الکترون‌های مقید و الکترون‌هایی که آزادانه حرکت می‌کنند، تشکیل شده است. الکترون‌های آزاد می‌توانند به راحتی خود را با هر آفت و خیز احتمالی بار در فلز تطبیق دهند. لذا اگر یک بار اضافی به فلز وارد شود (مثلاً با نشانیدن یک تک پروتون در درون آن)، الکترون‌های فلز برای خنثی کردن میدان آن به حرکت در می‌آیند، به نحوی که اثر بار اضافی بسیار محدود می‌شود. البته نمونه بار خالص مثبت خواهد داشت که روی سطح فلز توزیع شده و درون آن هیچ میدان الکتریکی به وجود نمی‌آورد. بنابراین، تغییرات چگالی بار و میدان‌های الکتریکی درون‌اتمی توسط الکترون‌های رسانشی که آزادانه حرکت می‌کنند، تعدیل می‌شوند. یعنی، فلز دارای یک "ثابت" دی‌الکتریک است.

گفته می‌شود که بارها و میدان‌های حاصل از آنها "استتار" می‌شوند به نحوی که اندازه این میدان‌ها بسیار کوچکتر از میدان‌های خالص کولنی این بارها در خلأ است.

از آنجا که پاسخ دی‌الکتریکی فلزات به تغییرات زمانی و فضایی میدان‌های الکتریکی درون آنها بستگی دارد، لذا به جای ثابت دی‌الکتریکی از عبارت "تابع دی‌الکتریکی" استفاده می‌شود. استتار دی‌الکتریکی در خواص فلزات (جامد و مایع) مهم است و اهمیت آن در وقوع ابررسانایی نیز کم نیست، ولی محاسبه آن برای الکترون‌ها در پتانسیل‌های دوره‌ای دشوار است و لذا معمولاً از شکل گاز الکترون آزاد آن استفاده می‌شود.

### ۶-۸-۲ تابع دی‌الکتریکی

یک تقریب اولیه از ثابت دی‌الکتریکی ایستای گاز الکترون آزاد را می‌توان به شرح زیر به دست آورد. فرض کنیم یک بار  $+Q$  (مثلاً یک پروتون یا یک یون خارجی) به گاز الکترونی که در ابتدا همگن بوده است، وارد شده و یک پتانسیل اختلالگر  $V(r)$  به وجود می‌آورد. این امر با تغییر چگالی الکترونی موضعی،  $\Delta\rho$ ، در همسایگی بار  $Q$  همراه است. با فرض این که  $eV(r)$  در مقایسه با  $E_F$  کوچک است، تعداد الکترون‌های درگیر برابر با  $N(E_F) \cdot eV(r)$  خواهد بود. در این صورت، معادله پواسون را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned}\nabla^2 V(r) &= -\Delta\rho/\epsilon_0 \\ &= (e^2/\epsilon_0) \cdot V(r)N(E_F) \\ &= \lambda_D^{-2} V(r)\end{aligned}\quad (57-6)$$

که

$$\lambda_D^{-2} = (e^2 N(E_F)/\epsilon_0) \quad (58-6)$$

بعد  $\lambda_D$  عکس طول است. در حضور یک پتانسیل اختلال با تقارن شعاعی، انتظار می‌رود که

$$V(r) \rightarrow Q/4\pi\epsilon_0 r, \quad r \rightarrow 0 \text{ وقتی}$$

و

$$V(r) \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty \text{ وقتی}$$

با توجه به این شرایط می‌توان نوشت:

$$V(r) = (Q/4\pi\epsilon_0 r) \cdot \exp(-\lambda_D r) \quad (59-6)$$

درستی این پتانسیل را می‌توان با قرار دادن آن در رابطه (۶-۵۷) تحقیق کرد.  $\Lambda_0$  "پارامتر استتار توماس-فرمی" نامیده می‌شود که، با استفاده از داده‌های عددی جدول ۶-۱، مشاهده می‌شود که مقدار آن برای Al برابر با  $10^{11} \text{ m}^{-1}$  و برای Na برابر با  $10^{11} \times 1/5 \text{ m}^{-1}$  است. به طور کلی،  $\lambda_0$  از مرتبه  $10^{11} \text{ m}^{-1}$  است. یعنی، پتانسیل اختلال در فاصله  $0.3$  نانومتری ( $3 \text{ \AA}$ ) از مرکز اختلال تا  $1/5$  مقدار خود در فضای آزاد کاهش می‌یابد، و آثار آن در فاصله دو تا سه قطر اتمی به طور کامل محو می‌شود. این رهیافت توماس-فرمی به رهیافت دبای-هوکل<sup>۲</sup> در نظریه الکترولیت‌ها مربوط می‌شود (مرجع [۱۳] را ببینید).

می‌توان نشان داد که این استتار معادل یک تابع دی‌الکتریک وابسته به طول موج، به صورت زیر است [۴ و ۱۴]:

$$\epsilon_r(q) = 1 + \lambda_0^2 / q^2 \quad (6-60)$$

که  $q$  بردار موج یک مؤلفه فوریه خاص از پتانسیل اختلال است.

محاسبه دقیقتری بر مبنای تقریب تک‌الکترونی، اما با چشم‌پوشی از برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون، توسط لینارد<sup>۳</sup> انجام شد. او نشان داد که در صفر کلونین

$$\epsilon_r(q) = 1 + \lambda^2 / q^2 \quad (6-61)$$

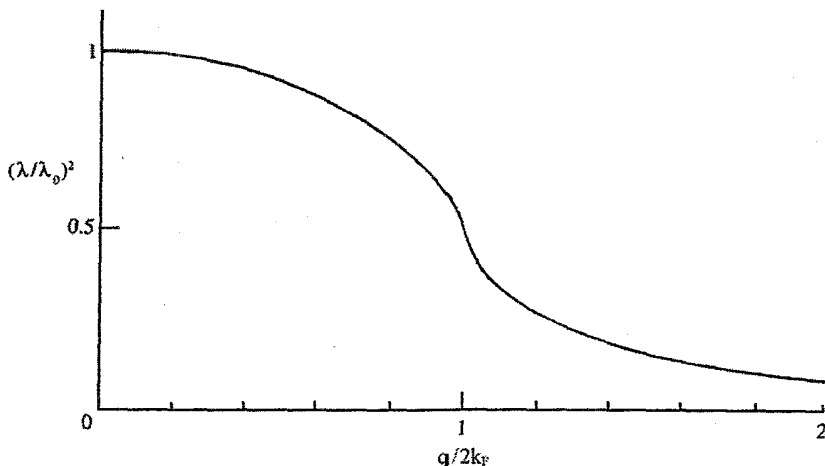
که

$$\lambda^2 = \lambda_0^2 \left\{ 1/2 + [(1-x^2)/4x] \cdot \ln |(1+x)/(1-x)| \right\} \quad (6-62)$$

و

$$x = q / 2k_F$$

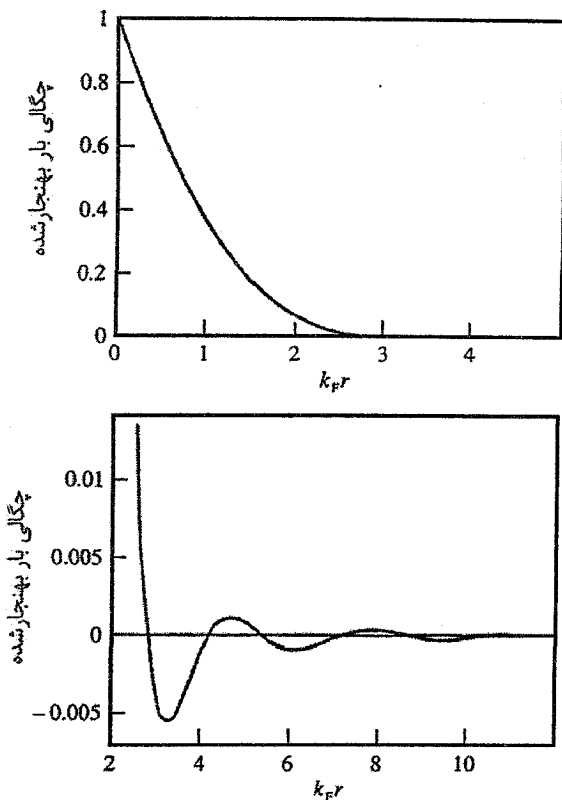
کمیت  $\lambda^2$  در شکل ۶-۲۰ رسم شده است. اکنون  $\epsilon_r(q)$  با افزایش  $q$  سریعتر از رهیافت توماس-فرمی کاهش می‌یابد. در این صورت، انطباق گاز الکترون با تغییرات فضایی سریع پتانسیل اختلال مشکل و مشکلتر می‌شود. یک ویژگی مهم، بینهایت شدن شیب  $\epsilon_r(q)$  در  $q = 2k_F$  است، که نتیجه مستقیمی از تیزی سطح فرمی است. تیز بودن سطح فرمی همچنین موجب نوسان چگالی بار استتار شده تقریباً متناسب با  $\cos 2k_F r / r^3$  می‌شود، هرچند این امر به‌خوبی مشهود نیست. این رفتار نخستین بار توسط فریدل<sup>۴</sup> در مطالعه پراکندگی از یک بار ناخالصی در گاز الکترون پیش‌بینی شد، و به همین خاطر "نوسانات فریدل" نامیده می‌شوند (شکل ۶-۲۱). این نوسانات در چگالی بار استتار شده منجر به شیب‌هایی در میدان الکتریکی می‌شوند که در فواصل دور عمل کرده و معمولاً توسط ۵۰ تا ۱۰۰ اتم همسایه دریافت می‌شوند. آثار نوسانات فریدل، به عنوان مثال، در آزمایش‌های تشدید مغناطیسی هسته بر روی آلیاژهای رقیق بر پایه مس، آشکار می‌شوند (بخش ۱۵-۳ را ببینید).



شکل ۶-۲۰ تغییرات پارامتر استتار لینارد ( $\lambda$ )، که با پارامتر استتار توماس-فرمی ( $\lambda_0$ ) بهنجار شده است، بر حسب مؤلفه فوریه فضایی پتانسیل، که با  $k_F$  بهنجار شده است.

یک مانسته مغناطیسی نیز برای این نوسانات بار وجود دارد. زیرا یک اتم دارای گشتاور مغناطیسی (که معمولاً از الکترون‌های  $d$  یا  $f$  آن ناشی می‌شود)، می‌تواند اسپین الکترون‌های  $sp$  که سازای گاز الکترونی در سیستم‌های واقعی‌اند، را قطبیده کند. میزان قطبش با افزایش فاصله از اتم مغناطیسی، به صورت نوسانی و متناسب با جمله کسینوسی که در بالا ذکر شد ( $\cos^2 k_F r / r^3$ )، اُفت می‌کند. این نوسانات در قطبش مغناطیسی به رادرن، کیتل، کاسویا و یوسیدا (RKKY) نسبت داده می‌شود. این خاصیت به ویژه برای جفت‌شدگی تعاونی گشتاورهای مغناطیسی اتمی جایگزیده، که در فلزات خاکی نادر رخ می‌دهد (بخش ۱۱-۵)، و همچنین رفتار ساختارهای ساندویچی متشکل از لایه‌های نازک مغناطیسی/غیرمغناطیسی (که در بخش ۱۱-۱۰ توصیف می‌شوند) اهمیت دارد.

در این کتاب، تابع دی‌الکتریک بیش از این مورد بحث قرار نمی‌گیرد، فقط تأکید می‌شود که ملاحظه آثار اختلال‌های وابسته به زمان، امکان محاسبه یک  $\epsilon_r(q, \omega)$  را فراهم می‌آورد، که آن تابع نیز به نوبه خود خواص اپتیکی گاز الکترون را آن گونه که بیشتر به روش ساده‌تری (معادلات ۶-۴۲) به دست آمدند، مشخص می‌کند. خواننده علاقمند می‌تواند برای بحث بیشتر در این زمینه به مراجع [۴ و ۱۴] مراجعه کند.



شکل ۶-۲۱ تغییرات چگالی بار استتار شده بهنجار حاصل از یک بار اختلالی در مبدأ، با فاصله از مبدأ. در شکل پایین، نوسانات فریدل در مقیاس بزرگتری نشان داده شده‌اند. در حضور یک گشتاور مغناطیسی جایگزیده در مبدأ، تغییرات مشابهی در قطبش چگالی اسپین الکترون آزاد دیده می‌شود. با وجود کوچک بودن دامنه نوسانات، بُرد آنها زیاد است. (توجه شود که  $k_{Fr} = 10$  متناظر با  $r = 1 \text{ nm}$  است)

الکترون‌های مقید به مغزی‌های اتمی، با میدان‌های الکتریکی داخلی نیز برهم‌کنش می‌کنند، به عبارتی قطبش پذیرند. اما قطبش پذیری آنها بسیار کم و در مقایسه با آثار الکترون‌های آزاد یا سرگردان قابل چشم‌پوشی است.

## مراجع

- [1] O. Aita, T. Sagawa, *J. Phys. Soc. Japan* **27** (1969) 164.  
 [2] G. E. Muilenberg (ed.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, Minnesota (1979).  
 [3] Y. Bear, G. Brsch, *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 280.  
 [4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, New York (1976).  
 [5] D. L. Martin, *Phys. Rev.* **170** (1968) 650.  
 [6] A. G. Mathewson, H. P. Myers, *J. Phys.* **F2** (1972) 403.  
 [7] O. Hunderi, H. P. Myers, *J. Phys.* **F3** (1973) 683.  
 [8] J. C. Miller, *Phil. Mag.* **20** (1969) 115.  
 [9] G. Busch, H. J. Güntherodt, *Solid State Physics*, vol. 29 (ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull), p. 235, Academic Press, New York (1974).  
 [10] R. Berman, D. K. C. MacDonald, *Proc. R. Soc. Lond.* **A211** (1952) 122.  
 [11] S. Raimes, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals*, North-Holland, Amsterdam (1961).  
 [12] J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* **6** (1934) 228.  
 [13] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, vol II, Addison-Wesley, Reading (1965).  
 [14] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).

## مسائل

۱-۶ حجم اتم‌های Na، Cs، Mg، Al، Cu، Pb و Ag را با حجم یون‌های آنها مقایسه کنید (از ظرفیت استاندارد استفاده کنید).

۲-۶ با توجه به این که Cs و Be مثال‌های فریته "فلزات با الکترون تقریباً آزاد" هستند، جدول زیر را کامل کنید:

	$n$	$r_s$	$k_F$	$E_F$	$\hbar\omega_p$
Cs					
Be					

۳-۶ در هر دمایی، انرژی فرمی برابر با انرژی بالاترین تراز اشغال شده است، البته اگر همه الکترون‌های موجود پایتترین حالت‌های انرژی قابل دسترس را اشغال کرده باشند. با استفاده از فرمول‌های گاز الکترون آزاد، عباراتی برای تغییر انرژی فرمی با انبساط گرمایی و یا فشار هیدروستاتیکی خارجی به دست آورید. آنگاه موارد زیر را برای Na و Cu حساب کنید:

- (الف) درصد تغییر انرژی فرمی بر اثر یک درجه افزایش دما (ضرب انبساط گرمایی خطی  $\alpha$  برای Na برابر با  $10^{-5} K^{-1}$  و برای Cu برابر با  $10^{-5} K^{-1} \times 1.7$  است)؛
- (ب) فشار هیدروستاتیکی مورد نیاز برای تغییر انرژی فرمی به میزان  $1,000,001$  (تراکم پذیری های تک دما (k) برای Na و Cu به ترتیب برابرند با  $10^{-11} \times 14.7 Pa^{-1}$  و  $10^{-11} \times 0.73$ ).

۴-۶ نشان دهید که برای گاز الکترون آزاد می توان نوشت:

$$N(E) = C_d E^{(d-2)/2}$$

که در آن،  $d$  بعد فضایی گاز است (یعنی ۱، ۲ یا ۳).  $C_d$  را برای هر مورد حساب کنید.

- ۵-۶ دمایی را بیابید که در آن، ظرفیت گرمایی الکترونی و شبکه ای برای (الف) Al و (ب) Pb برابر باشند.

- ۶-۶ سه کمیت نام ببرید که مستقیماً وابسته به  $N(E_F)$  باشند. اگر قرار باشد یکی از آنها به طور تجربی اندازه گیری شود، کدام یک مناسبتر است؟ برای گاز الکترون آزاد، رابطه  $N(E_F)$  و  $E_F$  چگونه است؟

- ۷-۶ Na یک فلز تک ظرفیتی با ساختار بلوری مدم (bcc) و ثابت شبکه ای  $4.225 \text{ \AA}$  است. شدت میدان مغناطیسی چقدر باشد تا جابه جایی نسبی نوارهای اسپینی به اندازه ۱٪ انرژی  $E_F$  شود؟ (برای آگاهی از نحوه ایجاد میدان های مغناطیسی شدیدتر از ۰.۵ MG، به بخش ۱-۱ رجوع کنید).

۸-۶ در یک آزمایش مقادیر زیر برای ظرفیت گرمایی به دست آمده اند:

T (K)	C (mJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
۰.۵	۱.۳۸
۱.۰	۵
۱.۵	۱۳.۱
۲.۰	۲۸
۲.۵	۵۲
۳.۰	۸۷
۳.۵	۱۳۶

ماده مورد مطالعه چه بوده است؟

- ۹-۶ الکترون های ظرفیت Na به خوبی به صورت الکترون های آزاد توصیف می شوند. نسبت بردار موج فرمی به شعاع بزرگترین کره ای که می توان در منطقه اول بریلوئن رسم کرد، را محاسبه کنید.

۶-۱۰ با فرض رفتار الکترون آزاد، فاصله ترازهای انرژی در تراز فرمی در نمونه‌ای از Al به حجم (الف)  $10 \text{ cm}^3$ ، (ب)  $10 \mu\text{m}^3$  و (پ)  $100 \text{ \AA}^3$  چقدر است؟

۶-۱۱ در چه طول موجی، آلومینیم در مقابل تابش الکترومغناطیسی شفاف می‌شود؟ پاسختان به چه فرض‌هایی بستگی دارد؟

۶-۱۲ Si دارای عدد اتمی ۱۴ و ساختار مکعبی الماسی با ثابت شبکه‌ای  $3.56 \text{ \AA}$  است. اگر بتوان فرض کرد که همه الکترون‌های Si زیر تابش فوتون‌های پُرانرژی نظیر الکترون آزاد رفتار می‌کنند، ضریب شکست Si برای پرتوهای X با طول موج  $1.5 \text{ \AA}$  را برآورد کنید.

۶-۱۳ فلز سدیم رفتار الکترون آزادگونه از خود نشان می‌دهد. انرژی فرمی  $3.7 \text{ eV}$ ، جرم مؤثر گرمایی الکترون ۱ و دمای دمای آن  $160 \text{ K}$  است. در  $300 \text{ K}$ ، چه کسری از ظرفیت گرمایی کل فلز سدیم ناشی از الکترون‌هاست؟

۶-۱۴ در دمای اتاق،  $\rho$  برای مس برابر با  $1.78 \times 10^{-8} \Omega \text{ m}$  است. مسافت پویش آزاد میانگین الکترون‌های آزاد رسانشی آن چقدر است؟ پارامتر شبکه‌ای Cu برابر با  $3.61 \text{ \AA}$  است.

۶-۱۵ مقادیر  $\epsilon_r$  برای Al در  $300 \text{ K}$  به قرار زیرند:

eV	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$	eV	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_2$
۰.۷	۳۱۲	۶۲.۳	۱.۵	۵۱.۵	۴۵.۶
۰.۸	۲۳۸	۴۸.۵	۱.۶	۵۹.۵	۴۷.۳
۰.۹	۱۸۶	۳۶.۹	۱.۷	۶۱.۰	۳۸.۱
۱.۰	۱۴۷	۳۰.۵	۱.۸	۵۷.۵	۳۰.۴
۱.۱	۱۱۷	۲۶.۷	۲.۰	۵۰.۰	۲۰.۲
۱.۲	۹۳	۲۵.۶	۲.۳	۳۹.۵	۱۲.۰
۱.۳	۷۳	۲۷.۴	۲.۵	۳۳.۵	۹.۱
۱.۴	۵۵.۵	۳۳.۱			

$\hbar\omega_p$  و جرم مؤثر اپتیکی الکترون‌های Al را تعیین کنید. چه اطلاعات دیگری می‌توان به دست آورد؟ (فرض شود که  $1 \gg \omega\tau$  است.)

۶-۱۶ ضریب هال Hg در دمای اتاق برابر با  $10^{-11} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$   $7.6 \times 10^{-11}$  است. انتظار دارید در چه طول موجی این فلز بازتابندگی بالای خود را از دست بدهد؟



۶-۱۷ تابع کار یک فلز به صورت کمترین انرژی لازم برای خارج کردن یک الکترون از درون فلز به خلأ تعریف شده و معمولاً با  $\phi$  نمایش داده می‌شود. وقتی دو فلز با توابع کار متفاوت در تماس با یکدیگر قرار گیرند، چه رخ می‌دهد؟

۶-۱۸ ضریب هال Al مایع برابر است با  $3.9 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$ . در  $7 \text{ K}$ ، زمان واهلش الکترون‌های Al مایع برابر با  $6.5 \times 10^{-14} \text{ s}$  است. رسانندگی الکتریکی و گرمایی Al در  $7 \text{ K}$  را حساب کنید.

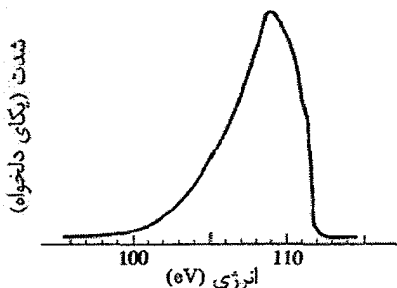
۶-۱۹ با چشم‌پوشی از آثار ناهماهنگی و انبساط گرمایی، رابطه‌ای برای ظرفیت گرمایی Al که انتظار می‌رود در بازه  $50 \text{ K}$  از نقطه ذوب آن معتبر باشد، به دست آورید.

۶-۲۰ پرتوهای X حاصل از چشمه‌های سینکروترون برای مطالعه سطوح جامد و مایع بسیار مفیدند. با فرض این که همه الکترون‌های Si چنان عمل کنند که گویی آزادند، زاویه بحرانی بازتاب کلی داخلی از فصل مشترک Si و خلأ، برای پرتوهای X با طول موج  $10 \text{ \AA}$  چقدر است؟

۶-۲۱ چه اثبات تجربی دارید که الکترون‌های ظرفیت در فلزات نوارهای انرژی را اشغال می‌کنند؟ اصول درگیر در آزمایش‌های طراحی شده برای مطالعه ترازهای انرژی الکترون در جامدات را توصیف کنید.

۶-۲۲ اثر میدان مغناطیسی بر گاز الکترون آزاد را در نظر بگیرید (لوح ۶-۱) و نشان دهید که حرکت حالت‌ها در فضای  $k$  دایره‌ای و با بسامد زاویه‌ای  $\omega_c = eB/m$  است.

۶-۲۳ طیف گسیل پرتو X نرم از یک فلز دوظرفیتی الکترون آزادگونه به صورت زیر است:



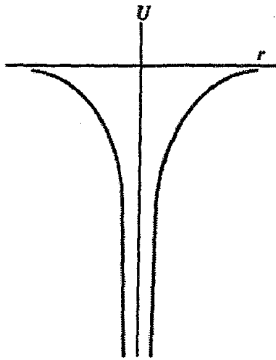
در  $300 \text{ K}$ ، سهم الکترون‌ها در ظرفیت گرمایی چقدر است؟

## پتانسیل دوره‌ای

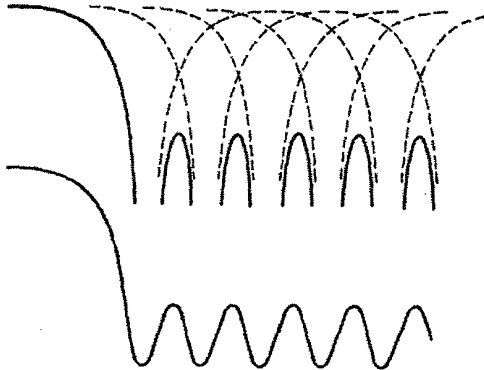
### ۷-۱ الکترون در اتم‌های آزاد و در جامدات

برای آگاهی از چگونگی توزیع حالت‌های الکترونی در جامدات واقعی، نخست فرض می‌کنیم جسم جامد از اتم‌های همانند ساخته شده باشد. یک عنصر فلزی، مثل Al یا Na، شاید ساده‌ترین مثال باشد. اتم Al دارای سه الکترون ظرفیت است که به یک یون سه‌ظرفیتی مقیدند. هر یون منزوی یک پتانسیل کولنی تولید می‌کند (شکل ۷-۱)، ولی در آرایه‌ای از یون‌ها، پتانسیل‌های منزوی همپوشی کرده و پتانسیلی مشابه شکل ۷-۲ را به وجود می‌آورند. وقتی الکترون‌های ظرفیت به آرایه یون‌ها افزوده شوند، سیستمی خشی به دست می‌آید و الکترون‌ها احتمالاً ترازهایی بسیار مشابه با ترازهای انرژی محاسبه شده برای گاز الکترون آزاد را اشغال می‌کنند. اکنون این سؤال مطرح می‌شود که وقتی اتم‌ها یک جسم جامد می‌سازند، برای الکترون‌های مغزی چه رخ می‌دهد. با آزمایش زیر می‌توان بهترین پاسخ را به این سؤال داد.

پرتوهای  $K\alpha X$  مشخصه Al را می‌توان توسط بخار اتم‌های Al و یا از کلوخه‌ای از فلز آلومینیم تولید کرد. در هر دو روش، یک خط تیز  $K\alpha$  ایجاد می‌شود ولی انرژی‌های آنها اندکی با هم تفاوت دارند. این نشان می‌دهد که ترازهای K و L در اتم منزوی و اتم‌های جسم جامد، مشخصه اتمی تیز مشابهی دارند ولی انرژی‌های آنها اندکی جابه‌جا شده‌اند. نتیجه می‌شود که قطر مدار الکترون‌های مغزی اتم‌ها بسیار کوچکتر از فاصله بین‌اتمی است، به طوری که الکترون‌های مغزی اتم‌های مجاور قادر به برهم‌کنش با هم نبوده و لذا مشخصه اتمی خود را حفظ می‌کنند. از سوی دیگر، در یک جسم جامد، حجم حریم هر اتم کاملاً مشخص است (در ساده‌ترین مورد برابر با حجم یاخته بسیط) و معمولاً از حجم وابسته به یک اتم آزاد که به خاطر کاهش آرام تابع موج شعاعی قابل تشخیص نیست، کوچکتر است. این اختلاف حجم، همراه با همپوشی پتانسیل‌های یونی، تغییرات کوچکی را در چگالی میانگین بار و به واسطه آن، در پتانسیل میانگین وارد بر الکترون‌های مغزی ایجاد می‌کند،



شکل ۱-۷ پتانسیل کولنی یون عریان.



شکل ۲-۷ پتانسیل الکتروستاتیکی در سراسر خطی از اتم‌های یک بلور و به موازات آن خط.

که به نوبه خود موجب اختلاف بین فوتون‌های پرتو X حاصل از اتم‌های آزاد و از اتم‌های درون جامدات می‌شود. این اختلاف، در انرژی‌های بستگی حالت مغزی نمونه‌های مختلف که با استفاده از طیف‌نگاری فوتوگسیل پرتو X تعیین شده‌اند، نیز مشهود است. درک این مطلب دشوار نیست که چرا پتانسیل مؤثر وارد بر اتم‌های آلومینیم در محیط‌های گوناگون (مثلاً  $Al$ ،  $Al_2O_3$ ،  $NiAl$ ) نسبتاً متفاوت بوده و انرژی‌های مغزی مشخص در مواد مختلف یا در اتم‌های آزاد یکسان نیستند. اختلاف انرژی به محیط شیمیایی بستگی دارد؛ از این رو آن را «جابه‌جایی شیمیایی» می‌خوانند.<sup>۱</sup> اما الکترون‌های ظرفیت چگونه تحت تأثیر پتانسیل دوره‌ای قرار می‌گیرند؟ درست مشابه

۱- این جابه‌جایی کوچک و در حدود ۱ eV است، ولی به‌خوبی قابل اندازه‌گیری است.

با بحث فونون‌ها، قصد نداریم به این سؤال به طور مشروح پاسخ دهیم، بلکه برای داشتن تصویر فیزیکی خوبی از آنچه رخ می‌دهد، مسأله را به روش ساده‌ای مورد بررسی قرار می‌دهیم. ارائه یک بحث کمی مشروح برای مقصود فعلی ضروری نیست.

## ۲-۷ گاف انرژی

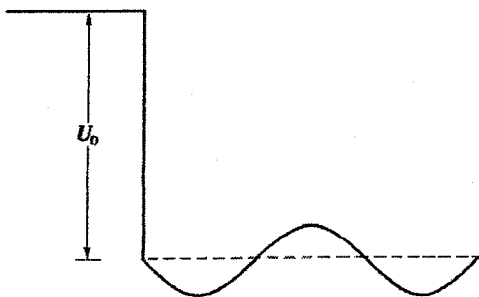
پتانسیل وارد بر یک الکترون ظرفیت در جامدات حقیقی، به سرعت با مکان الکترون تغییر می‌کند. گرچه باید آثار تبادلی، همبستگی و احتمالاً بس ذره‌ای را در انرژی الکترون به حساب آورد، ولی آنچه بیش از همه اهمیت دارد، اثر یک پتانسیل دوره‌ای است. دوره‌ای بودن ویژگی مهمی است و، با این که جزئیات رفتار الکترون قطعاً به قدرت و مؤلفه فوری پتانسیل وابسته است، پیامدهای اصلی دوره‌ای بودن باید برای همه پتانسیل‌های دوره‌ای یکسان باشند. بنابراین ساده‌ترین وضعیت را انتخاب کرده و پتانسیل هماهنگ ضعیفی به شکل زیر را در نظر می‌گیریم:

$$U = U_0 + U_1 \cos \frac{\gamma \pi x}{a} \quad (۱-۷)$$

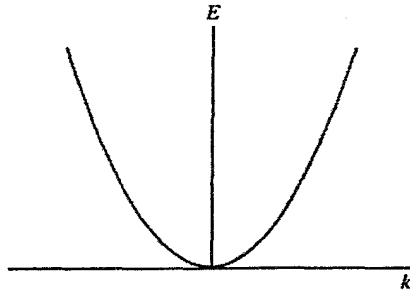
که در آن،  $a$  پارامتر شبکه‌ای شبکه خطی است و  $U_1$  در مقایسه با  $U_0$  کوچک است (شکل ۷-۳). اگر  $U_1$  صفر می‌بود، دوباره به گاز الکترون آزاد می‌رسیدیم و توابع موج باید امواج تخت می‌بودند. در واقع، این حالت برای الکترون‌هایی با  $k \ll \pi/a$  برقرار است، زیرا در این شرایط طول موج تابع موج بسیار بزرگتر از فاصله شبکه‌ای است و میانگین پتانسیل دوره‌ای ضعیف به مقدار ثابت  $U_0$  می‌رسد. پس برای بردارهای موج کوچک انتظار داریم:

$$\psi = A e^{ikx}$$

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m$$



شکل ۷-۳ یک پتانسیل دوره‌ای ساده.



شکل ۴-۷ برای مقادیر کوچک بردار موج، تفاوتی با نمودار انرژی گاز الکترون آزاد دیده نمی‌شود.

بنابراین برای  $k$ ی کوچک، نمودار  $E(k)$  همان رفتار الکترون آزاد در شکل ۴-۷ را دارد. با افزایش  $k$ ، انتظار می‌رود که آثار دوره‌ای آشکار شوند. اما در مورد انتشار امواج در ساختارهای دوره‌ای، می‌دانیم که اگر  $k = \pm p\pi/a$  (عدد صحیح  $p$ ) باشد، بازتاب براگ رخ می‌دهد. بنابراین با نزدیک شدن به  $\pi/a$  انتظار می‌رود که موج پس‌بازتابیده شود. لذا، تابع موج را به شکل ترکیب خطی مؤلفه‌های پیشرو و پسرو می‌نویسیم، که البته دو انتخاب برای این ترکیب وجود دارد:

$$\psi_{\pm} = A e^{ikx} \pm B e^{-ikx} \quad (۲-۷)$$

که  $B$  خیلی کوچکتر از  $A$  است، مگر این که  $k$  به  $\pi/a$  خیلی نزدیک باشد. اما اگر  $k = \pi/a$  باشد، بازتاب‌هایی تکراری و پی‌درپی به دست می‌آیند که منجر به یکسان شدن دامنه مؤلفه‌های موج پیشرو و پسرو می‌شوند، یعنی:

$$\psi_{\pm} = C(e^{ikx} \pm e^{-ikx}) \quad (۳-۷)$$

که  $C = 2^{-1/2} A$  است. از دو ترکیب (۳-۷)، دو چگالی بار به دست می‌آیند که متناسبند با:

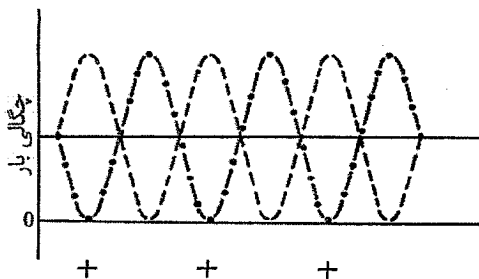
$$\psi_+ \psi_+^* = 4C^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} = 2A^2 \cos^2 \frac{\pi x}{a} \quad (۴-۷)$$

$$\psi_- \psi_-^* = 4C^2 \sin^2 \frac{\pi x}{a} = 2A^2 \sin^2 \frac{\pi x}{a} \quad (۵-۷)$$

در حالی که در غیاب دوره‌داری ( $U_1 = 0$ )، داریم:

$$\psi \psi^* = A^2 \quad (۶-۷)$$

این توزیع‌ها در شکل ۵-۷ نشان داده شده‌اند. به‌وضوح مشاهده می‌شود که ترکیب  $\psi_+$ ، بار الکترون را روی جایگاه‌های یونی انباشته می‌کند، در حالی که ترکیب  $\psi_-$ ، آن را بین جایگاه‌ها قرار می‌دهد. از آنجا که جایگاه‌های یونی بار مثبت دارند، لذا با قرار گرفتن الکترون‌ها در مناطقی با پتانسیل مثبت، انرژی پتانسیل حالت  $\psi_+$  کوچکتر از  $\psi_-$  می‌شود. بنابراین در هر پتانسیل دوره‌ای، هرگاه بردار موج



شکل ۵-۷ در مقادیر بحرانی  $k$  ( $|k| = p\pi/a$ )، بازتاب براگ الکترون رخ می‌دهد که منجر به دو توزیع بار با انرژی‌های پتانسیل متفاوت می‌شود. +: جایگاه یون،  $\psi^*$ : الکترون‌های آزاد،  $\psi_+ \psi_+^*$ : — و  $\psi_- \psi_-^*$ : —

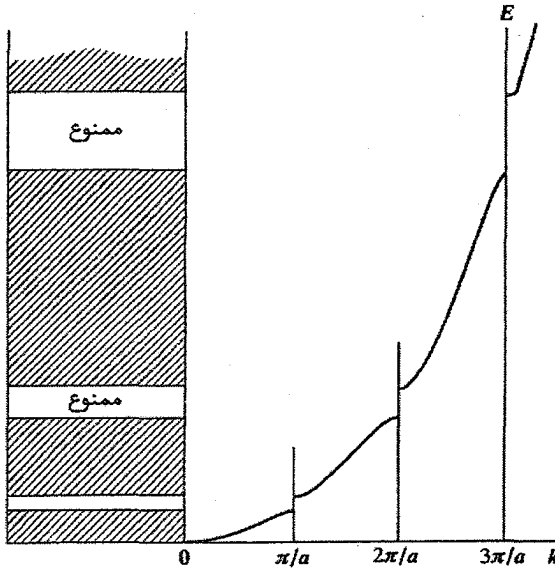
الکترون دارای مقدار  $\pm p\pi/a$  ( $p \neq 0$ ) باشد، بازتاب براگ موجب پیدایش دو حالت انرژی می‌شود که با توابع موج ایستا، متشکل از دو ترکیب خطی ممکن، توصیف می‌شوند. انرژی جنبشی این حالت‌ها یکسان ولی انرژی پتانسیل آنها متفاوت است و یک گاف انرژی به وجود می‌آید. درون این گاف انرژی، ویژه حالتی برای الکترون‌ها وجود ندارد. این ناحیه از انرژی برای هر الکترونی که تنها تحت تأثیر پتانسیل دوره‌ای باشد، یک ناحیه ممنوع است.

اکنون، بخش دوره‌ای پتانسیل را به شکل  $\sum_G U(G)e^{iGx}$  انتخاب می‌کنیم که در آن،  $G = \pm p\pi/a$  و  $p = 1, 2, \dots$  است. اگر همه  $U(G)$ ها در آغاز صفر باشند، انرژی الکترون با رابطه (۴-۶) داده می‌شود (شکل ۴-۷). حال فرض کنیم که هر مؤلفه فوری پتانسیل،  $U(G)$ ، به نوبت مقدار مثبت یا منفی اختیار کند. در آن صورت منحنی  $E(k)$  متناوباً به بخش‌هایی با اندازه  $\pi/a$  شکسته می‌شود که با گاف‌های انرژی به وجود آمده به ازای  $|k| = p\pi/a$  از هم جدا می‌شوند (شکل ۶-۷). اگر قرار باشد در  $|k| = p\pi/a = \frac{1}{2}G$  یک گاف انرژی به وجود آید، آنگاه مؤلفه فوری  $U(G)$  مربوط به آن باید مخالف صفر باشد. در واقع، اندازه گاف انرژی برابر با  $2|U(G)|$  است (پیوست ۱-۷ را ببینید).

دیدیم که پتانسیل دوره‌ای، منحنی  $E(k)$  را به بخش‌هایی با پهنا  $\pi/a$  تقسیم می‌کند. این موضوع مهمی است که در اصل، علت بسیاری از ویژگی‌های مشخصه جامدات را روشن می‌سازد. توجه شود که هیچ حدی برای  $k$  وجود ندارد، زیرا انرژی الکترون حدی ندارد. در مورد فونون‌ها، که دامنه موج یک کمیت فیزیکی، یعنی دامنه ارتعاش اتمی را نشان می‌دهد، قرار شد که

$$|k| \leq \pi/a$$

و تعداد مدها به  $3N$  محدود شود. اما برخلاف تابع موج فونونی، تابع موج الکترونی سرشت فیزیکی واقعی ندارد و  $k$  می‌تواند به هر بزرگی باشد. ولی معمولاً خواص حالت پایه الکترون مورد نظر است،



شکل ۶-۷ رابطه  $E(k)$  در مقادیر بحرانی  $k$  ( $|k| = p\pi/a$ ) گسسته شده و گاف‌های انرژی مربوط به دو توزیع بار ممکن (شکل ۵-۷) به وجود می‌آیند. در مواد خالص، الکترون‌ها هیچ ویژه‌حالتی با انرژی واقع در این گاف‌های انرژی ندارند. دقت شود که هر چه انرژی نوار بالاتر باشد پهنای نوار انرژی بزرگتر است.

که در آن صورت بردار فرمی به طور طبیعی یک نقطه مرجع خواهد بود. درک کامل خواص یک جسم جامد مستلزم محاسبه  $E$  برحسب  $k$  در راستاهای مختلف، تعیین گاف‌های انرژی، چگالی حالت‌های الکترونی و توابع موج است. البته، با بحث‌های کاملاً کیفی نیز می‌توان اطلاعات بسیاری پیرامون جامدات به دست آورد.

### ۳-۷ مناطق بریلوئن و رسانندگی الکتریکی

در هر بلور واقعی چندین دوره‌داری یا تناوب وجود دارد که با راستاهای تقارنی اصلی مشخص می‌شوند. اگر الکترون‌ها دارای مقادیر درست  $k$  بوده و عامل ساختار  $S_{\mathbf{hk}}$  مخالف صفر باشد (بخش ۳-۳)، هر دوره‌داری موجب بازتاب براگ الکترون‌ها می‌شود. همانند مورد فونون‌ها، در اینجا نیز صفحاتی با مقادیر بحرانی  $k$  را تعریف می‌کنیم که با شرط براگ (۵-۴۱) مشخص می‌شوند:

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} - G^2 = 0$$

حجم‌هایی از فضای  $k$  که با این صفحات احاطه شده‌اند، همان مناطق بریلوئن هستند (بخش ۵-۱۰).

در بحث فونون‌ها تنها از منطقه اول استفاده شد، ولی برای الکترون‌ها چنین محدودیتی وجود ندارد و اغلب لازم است سه یا چند منطقه در نظر گرفته شوند. در اینجا نخست ویژگی‌های مفهوم منطقه را با استفاده از یک شبکه خطی، که توصیف را آسان می‌سازد، بیان می‌کنیم.

دوره‌داری سبب بخش‌بندی منحنی  $E(k)$  می‌شود. در شکل ۷-۷ با انتخاب یک مبدأ اختیاری، فضای  $k$  به رشته‌ای از مناطق، هر یک با اندازه  $2\pi/a$ ، تقسیم شده است. در اصل، این رشته مناطق تا بینهایت ادامه دارند. این توصیف، که برای پتانسیل‌های ضعیف شباهت زیادی به سهمی الکترون آزاد دارد، به «طرح منطقه گسترده» معروف است. چنان که پیش از این تأکید شد، چون انتخاب مبدأ صفر اختیاری است، لذا باز ترسیم نمودار کامل از هر مبدأ هم‌ارزی می‌توان به «طرح منطقه تکراری یا دوره‌ای» رسید. اغلب مناسبتر است که از «منطقه کاهش یافته» استفاده شود. با توجه به رابطه (۵-۴۰)، یعنی:

$$k = k_1 \pm G = k_1 \pm nG_1$$

همواره می‌توان بخش‌های بالاتر مختلف طرح منطقه گسترده را در منطقه اول رسم کرده و برای شناسایی آنها از یک شاخص استفاده کرد. با توجه به این که هر بخش ناحیه مستقلی از ترازهای انرژی شبه‌پیوسته را تشکیل می‌دهد، این ترازها را نوار می‌نامند. به این ترتیب، اگر بخش واقع در منطقه  $p$  ام شامل حالت‌های  $k_p^p$  باشد، تقارن فضای وارون امکان می‌دهد که این بردارها در منطقه اول به صورت  $k_{ip}$  بازنویسی شوند، به طوری که

$$k_{ip} = k_i^p - G \quad (7-7)$$

که در آن،  $G$  یک بردار شبکه وارون در راستای تقارنی خاص است. در این صورت،  $p$  یک شاخص نوار می‌شود. به آسانی دیده می‌شود که برای شبکه‌های خطی و دو بعدی، اندازه همه منطقه‌ها یکسان است، که این امر برای مورد سه بعدی نیز صادق است. همه ایده‌های بنیادی که در محاسبه مدهای فونونی با استفاده از شرایط مرزی دوره‌ای ارائه شدند (بخش ۵-۵)، بی‌درنگ در اینجا نیز قابل استفاده‌اند، و چون گذشته (روابط (۵-۲۳) و (۶-۶)) چگالی حالت‌های بردار موج به صورت زیر به دست می‌آید:

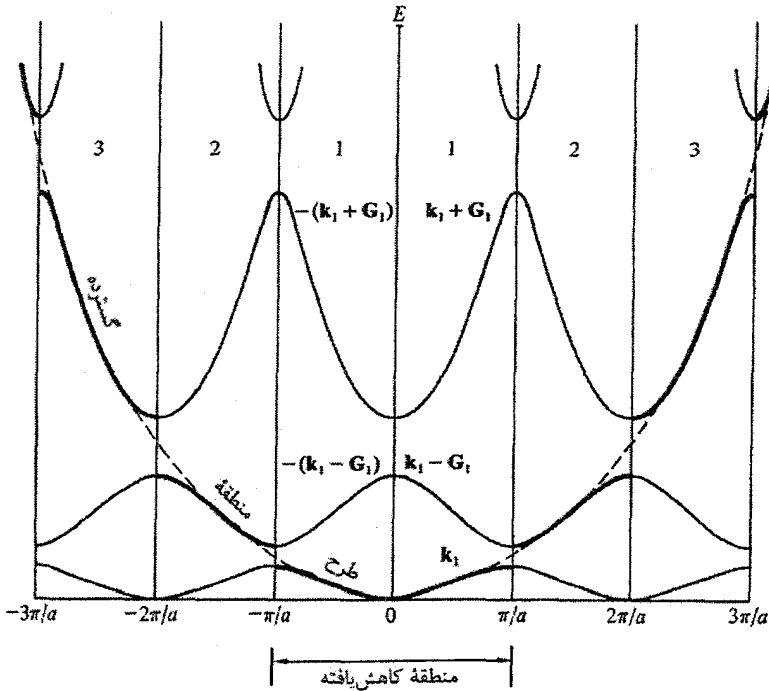
$$N(k) = V / \lambda \pi^r = N \Omega / \lambda \pi^r$$

در حالی که اکنون چگالی حالت‌های الکترونی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$N(E) = \frac{V}{\lambda \pi^r} \int_{S_E} \frac{dS}{|\nabla_k E|} \quad (8-7)$$

زیرا باید تبه‌گنی اسپینی در نظر گرفته شود. به غیر از ضریب ۲، این دقیقاً همان رابطه (۵-۳۱) است که قبلاً به دست آمده بود. پیش از این منطقه اول بریلوئن به عنوان یاخته و یگنر-سایتس شبکه وارون





شکل ۷-۷ این نمودار ویژگی‌های یک شبکهٔ خطی را نشان می‌دهد، ولی این رفتار در امتداد هر راستای تقارنی از یک بلور سه‌بعدی نیز نوعاً وجود دارد. اگر  $E$  به صورت تابعی افزایشی و هموار از  $k$  رسم شود، منحنی ضخیم حاصل می‌شود که برای یک پتانسیل دوره‌ای ضعیف، شباهت نزدیکی به سهمی الکترون آزاد دارد. چنین نمایشی «طرح منطقهٔ گسترده» خوانده می‌شود. اما درست نظیر بحث فونون‌ها، می‌توان این منحنی را از همهٔ مبدأهای ممکن شبکهٔ وارون بازترسیم کرد، که این کار منجر به رشته‌ای از منحنی‌های پیوسته می‌شود که هر یک در سراسر فضای  $k$  گسترده شده‌اند. این توصیف را «طرح منطقهٔ دوره‌ای» می‌نامند. اگر تنها منحنی سیاه ضخیم در نظر گرفته شود کافی است، ولی این منحنی در همهٔ مناطق، که تنها سه تایی آنها در شکل دیده می‌شوند، گسترش می‌یابد. اصولاً الکترون می‌تواند هر انرژی‌ای داشته باشد و یک الکترون برانگیخته (قبل از ترک نمونه) ممکن است در یک حالت انرژی واقع در مثلاً منطقهٔ دهم قرار گیرد. طرح منطقهٔ گسترده آموزنده ولی نامناسب است، لذا از «منطقهٔ کاهش‌یافته» استفاده می‌شود. برای این منظور، همهٔ حالت‌های با  $|k| > \pi/a$ ، توسط تعداد صحیحی از بردارهای پایهٔ شبکهٔ وارون به منطقهٔ اول منتقل می‌شوند. از این رو، حالت‌های واقع در بازهٔ  $-\pi/a \leq k \leq -2\pi/a$  به صورت  $-(k_1 + G_1)$ ، و حالت‌های واقع در گسترهٔ  $2\pi/a \leq k \leq 3\pi/a$  به صورت  $k_1 + G_1$  و  $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$  نشان داده می‌شوند. همهٔ حالت‌های ممکن  $k$  را می‌توان به این ترتیب در منطقهٔ اول بازترسیم کرد. نوارهای مختلف را می‌توان بر اساس افزایش انرژی شماره‌گذاری کرد.  $G_1$  بردار پایهٔ شبکهٔ وارون است.

توصیف شد که اندازه آن در سه بعد برابر با  $8\pi^3/\Omega$  است. بنابراین، تعداد حالت‌های  $k$  موجود در هر منطقه عبارت است از:

$$N(k) 8\pi^3 / \Omega = N$$

که در آن،  $N$  تعداد یاخته‌های بسیط در نمونه‌ای به حجم  $V$ ، و  $\Omega$  حجم هر یاخته است. بنابراین، هر منطقه بریلوئن برای یک حالت بردار موج یا دو الکترون بر یاخته یک‌گانه بسیط نمونه جا دارد. برای شبکه خطی با یک اتم در هر نقطه شبکه، موارد زیر صادق است:

منطقه اول	منطقه دوم	منطقه سوم	
نیمه‌پر	خالی	خالی	عنصر تک‌ظرفیتی
پر	خالی	خالی	عنصر دوظرفیتی
پر	نیمه‌پر	خالی	عنصر سه‌ظرفیتی
پر	پر	خالی	عنصر چهارظرفیتی

و به همین ترتیب.

بنابراین اگر منطقه‌ای نیمه‌پر باشد، الکترون‌های نزدیک به انرژی فرمی می‌توانند در اثر یک میدان الکتریکی خارجی شتاب بگیرند. لذا، درست نظیر گاز الکترون آزاد، ممکن است رسانش رخ دهد، که متناظر با رفتار فلزی است. اما اگر همه مناطق پر یا خالی باشند، آنگاه بالاترین ترازهای اشغال شده به وسیله گاف انرژی موجود در مرز منطقه از نزدیکترین حالت‌های خالی قابل دسترس جدا هستند. در یک منطقه پر، حالت‌های  $+k$  و  $-k$  همواره به تساوی حضور دارند و نمی‌توان توازن آنها را به سادگی بر هم زد، زیرا لازمه آن برانگیختن الکترون و عبور آن از گاف انرژی است. اگر این گاف بزرگ باشد (مثلاً ۵ eV)، آنگاه در دماهای معمولی و میدان‌هایی با شدت متعارف، ماده قادر به رسانش الکتریکی نخواهد بود. اما اگر گاف انرژی کوچک اما مخالف صفر باشد، آنگاه گرچه رفتار ماده در صفر مطلق مانند رفتار نارساناهاست ولی در دماهای بالاتر (مثلاً دمای اتاق و بالاتر از آن)، برانگیختگی دمایی الکترون‌ها منجر به پرش آنها از گاف انرژی می‌شود، که تراکم الکترونی کوچکی (از مرتبه  $10^{-8}$  الکترون بر اتم) در نوار خالی به وجود می‌آید. این تراکم پایین الکترون‌ها، رسانندگی ویژه کوچکی ایجاد می‌کند که مختص نیمرساناهاست.

بنابراین، خواص شبکه‌های خطی بسیط را به روشنی می‌توان توصیف کرد: عناصر با ظرفیت فرد فلزند و آنهایی که ظرفیت زوج دارند، نارسانا یا نیمرسانا هستند. ممکن است سؤال شود که آیا

عنصر تک‌ظرفیتی می‌تواند نارسانا باشد؛ پاسخ در صورتی مثبت است که ساختار خطی، با یک پایه دوامی همراه باشد. ساختار منطقه با یک شبکه خطی براوه مشخص می‌شود، اما اکنون دو اتم در هر یاخته یافت می‌شود که هر کدام یک الکترون دارند و دقیقاً برای پُر کردن منطقه اول کافی‌اند. نتیجه می‌شود که ترازهای انرژی الکترون‌ها در ساختارهای دوره‌ای در همه جامدات شکل عمومی یکسانی دارند. الکترون‌های فلزات در بالاترین حالت‌های اشغال‌شده دسترسی مستقیم به حالت‌های خالی دارند، اما در نارساناها و نیم‌رساناها این حالت‌ها با گاف‌های انرژی از یکدیگر جدا شده‌اند. در فلزات، مرز بین حالت‌های انرژی اشغال‌شده و خالی همجوار در فضای  $k$  یک سطح تشکیل می‌دهد. در مورد گاز الکترون آزاد سه‌بعدی، این سطح کروی است ولی در بسیاری از فلزات واقعی شکل پیچیده‌تری دارد. این سطح به هر شکلی که باشد سطح فرمی خوانده می‌شود، و در سی سال گذشته کوشش‌های تجربی گسترده‌ای برای تعیین شکل دقیق آن در فلزات مختلف به عمل آمده است. روشن است که یک نارسانا یا نیم‌رسانا سطح فرمی ندارد.

## ۷-۴ شبکه‌های دوبعدی

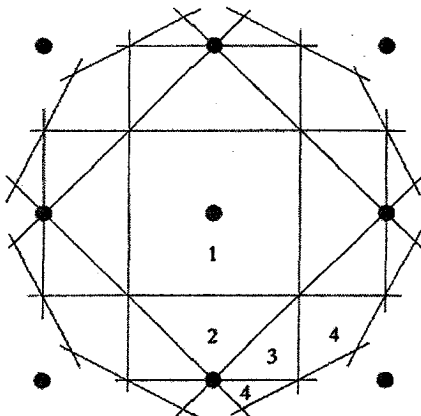
فرض کنید شبکه مربعی ساده‌ای از اتم‌ها با بردار پایه  $a$  در اختیار داریم. شبکه وارون نظیر آن نیز مربعی، با بردار پایه  $2\pi/a$  است. ساختار منطقه بریلوئن را می‌توان به روش زیر تعیین کرد:

(الف) یک نقطه از شبکه وارون را به عنوان مبدأ انتخاب می‌کنیم؛

(ب) این نقطه را به ترتیب به نقاط شبکه‌ای مجاورش وصل کرده و عمودمنصف‌های این فواصل بین نقطه‌ای را رسم می‌کنیم؛

(پ) اکنون فضای وارون را به مساحت‌هایی تقسیم می‌کنیم که در حصار این عمودمنصف‌ها بوده و عمودمنصف‌ها به درون آنها امتداد نیافته باشند.

منطقه اول بریلوئن به راحتی به دست می‌آید و مناطق بالاتر از مساحت‌های جداگانه‌ای شکل می‌گیرند که هرچه منطقه بالاتر باشد، بخش‌های سازنده آن کوچکترند (شکل ۷-۸). سه منطقه نخست در شکل ۷-۹ بازترسیم شده‌اند. اکنون اگر اتم‌ها دارای ۱، ۲ یا ۳ الکترون ظرفیت باشند، ترازهای انرژی الکترونی چگونه در این مناطق بریلوئن توزیع می‌شوند؟ نخست فرض کنیم که یک پتانسیل دوره‌ای معرف شبکه است، ولی چنان ضعیف است که هیچ انحرافی از خواص الکترون آزاد به وجود نمی‌آید. در آن صورت «سطح» فرمی به شکل دایره است. دایره‌هایی متناظر با ۱، ۲ و ۳ الکترون بر اتم را با این مقیاس که منطقه بریلوئن فقط برای دو الکترون بر اتم جا دارد، رسم می‌کنیم.



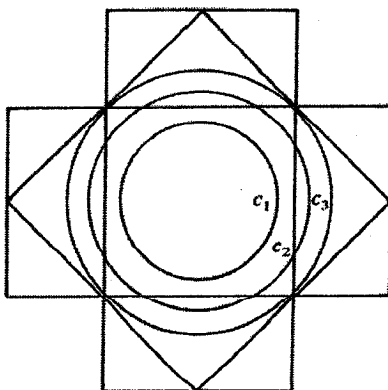
شکل ۷-۸ چهار منطقه نخست یک شبکه مربعی. نقطه‌های سیاه نقاط شبکه وارونند. توجه شود که هرچه منطقه بالاتر باشد، بخش‌های سازنده آن کوچکترند؛ با وجود این، همه مناطق اندازه یکسانی دارند.

از این رو در دو بعد، چگالی حالت‌های الکترونی در فضای  $k$  باید برابر با  $a^2/2\pi^2$  باشد. یعنی اگر  $k_{F1}$ ،  $k_{F2}$  و  $k_{F3}$  بردارهای فرمی متناظر با ۱، ۲ و ۳ الکترون بر اتم باشند، در آن صورت:

$$\pi(k_{F1})^2 a^2 / 2\pi^2 = 1, \quad \pi(k_{F2})^2 a^2 / 2\pi^2 = 2 \quad \text{و غیره}$$

که در نتیجه:

$$k_{F1} = \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\pi}{a}, \quad k_{F2} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\pi}{a}, \quad k_{F3} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\pi}{a}$$

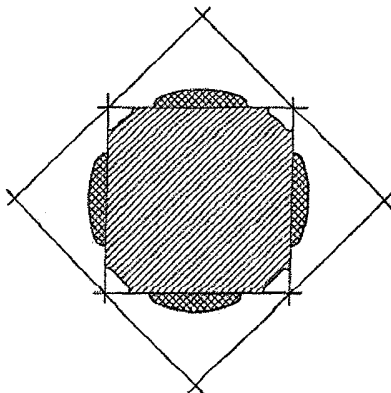


شکل ۷-۹ دایره‌های فرمی دویبعدی متناظر با ۱، ۲ و ۳ الکترون بر اتم، که درون ساختار منطقه‌ای یک شبکه مربعی رسم شده‌اند.

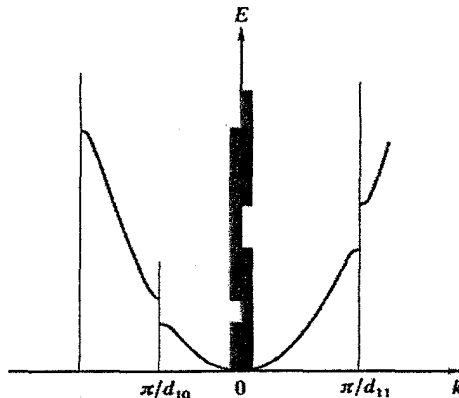
در شکل ۷-۹ دایره‌های فرمی مناسب، یعنی  $c_1$ ،  $c_2$  و  $c_3$  نشان داده شده‌اند. دیده می‌شود که  $c_1$  به طور کامل درون منطقه اول قرار گرفته است، در حالی که  $c_2$  و  $c_3$  مرزهای منطقه را قطع می‌کنند. اکنون پتانسیل دوره‌ای را افزایش می‌دهیم تا گاف‌های انرژی نمایان شوند. در این حالت، دایره‌های  $c_2$  و  $c_3$  پیوسته نمی‌مانند. هر نقطهٔ بینهایت نزدیک به مرز منطقه اول ولی درون آن، نسبت به نقطهٔ مجاور خود در خارج از مرز و درون منطقه دوم انرژی متفاوتی دارد. دو حالت انرژی به اندازهٔ گاف انرژی اختلاف دارند. بنابراین یک پتانسیل ضعیف در پربندهای انرژی واپیچش ایجاد می‌کند (شکل ۷-۱۰). روشن است که در یک شبکهٔ دوبعدی، اتم دوظرفیتی لزوماً منطقهٔ اول را پر نمی‌کند، بلکه الکترون‌ها به منطقهٔ دوم سرازیر می‌شوند و سطح فرمی سازگار با بخش‌های جداگانه در دو منطقه حفظ می‌شود، یعنی سطح فرمی ناپیوسته می‌شود. چنین سیستمی یک سیستم فلزی است.

شبکهٔ مربعی ساده دارای دو دوره‌داری اصلی متناظر با راستاهای [۱۰] و [۱۱] است که هر یک رابطهٔ پاشندگی  $E(k)$  مربوط به خود را دارند (شکل ۷-۱۱). گرچه در یک راستای تقارن خاص، نوارها هرگز همپوشی نمی‌کنند، روشن است که وقتی حالت‌های انرژی روی همهٔ بردارهای ممکن  $k$  جمع زده شوند، این امکان وجود دارد که حضور راستاهای تقارنی مختلف موجب توزیع پیوسته‌ای از حالت‌های مجاز شود.

در شکل ۷-۱۲ نحوهٔ اختلال پربندهای انرژی بر اثر یک پتانسیل دوره‌ای ضعیف، وقتی که از مبدأ به سمت مرزهای منطقه پیش می‌رویم، به طور طرحوار نشان داده شده است. از آنجا که



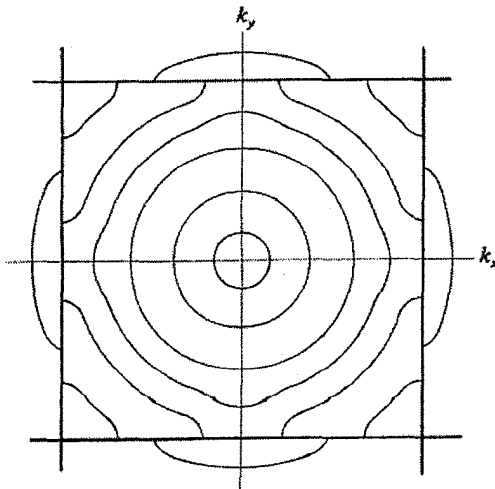
شکل ۷-۱۰ واپیچش دایرهٔ فرمی یک گاز الکترون دوبعدی در اثر یک پتانسیل دوره‌ای ضعیف. چنین واپیچشی در تصویر دوبعدی تخت از یک سیستم سه‌بعدی نیز مشاهده می‌شود.



شکل ۱۱-۷ حضور بیش از یک دوره‌داری ممکن است سبب همپوشی چگالی کل حالت‌ها شود.

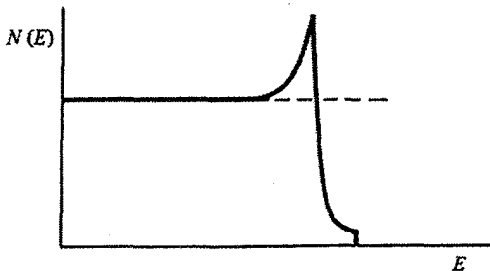
وقتی پریندها مرزهای منطقه را قطع می‌کنند، «گلوگاه‌هایی» بر آنها شکل می‌گیرند، لذا بر سطح پریندهایی که در آستانه تماس با مرزهایند، برآمدگی‌هایی ظاهر می‌شوند. تغییر شکل پریندها نتیجه مستقیم رهایی رابطه  $E(k)$  از وابستگی به  $k^2$  (یعنی مشخصه الکترون‌های آزاد) است. در دو بعد، رابطه چگالی حالت‌های الکترونی (۷-۸) به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$N(E) = \gamma \frac{A}{4\pi^2} \int_{E} \frac{dl}{|\nabla_k E|}$$

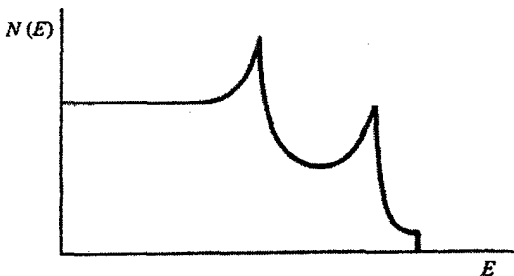


شکل ۱۲-۷ با نزدیک شدن پریندهای انرژی به مرزهای منطقه، احتمال بازتاب براگ افزایش می‌یابد که منجر به واپیچش دایره‌های الکترون آزاد می‌شود. واپیچش، برآمدگی‌هایی را ایجاد می‌کند که محیط (در سه بعد، سطح) پریند را افزایش می‌دهند. ولی پس از تماس با مرز منطقه، اندازه پریند انرژی ثابت در هر منطقه معین، کاهش می‌یابد.

که در آن،  $A$  مساحت یاخته بسیط است. اگر پربندهای انرژی مثل مورد الکترون‌های آزاد، دایره‌ای باشند، آنگاه می‌توان نشان داد که  $N(E)$  که با طول پربند انرژی ثابت متناسب است، در واقع برابر با مقدار ثابت  $Am/\pi\hbar^2$  است. بنابراین نوار دارای شکل مستطیلی است (شکل ۷-۱۳). با وجود این، پربندهای انرژی تحت تأثیر پتانسیل واپیچیده می‌شوند. وقتی  $k$  به  $\pi/a$  نزدیک شود، «برآمدگی‌ها» ظاهر شده و طول پربند بیشتر می‌شود، که افزایش مقدار  $N(E)$  نسبت به مقدار متناظر الکترون آزاد را در پی دارد. این اثر درست پیش از تماس با منطقه، به بحرانی‌ترین مقدار خود می‌رسد. پس از تماس، پربند در منطقه اول به چهار پاره تقسیم می‌شود که با پُر شدن تدریجی منطقه، طول هر پاره به سرعت کم شده و شکل نوار مشابه با شکل ۷-۱۳ می‌شود. به هر منطقه بریلوئن یک چنین نواری نسبت می‌دهیم که هرچه منطقه بالاتر باشد، پهنای نوارها بیشتر می‌شود. این تغییر در شبکه خطی (شکل ۷-۶) به آسانی دیده می‌شود. چون هر منطقه یا نوار تعداد یکسانی (دو) الکترون دارد، نوارها با پهن شدن باید کم‌عمقتر شوند. جزئیات ساختار نوارها به تقارن ساختار بلوری بستگی دارد. مثلاً برای شبکه مستطیلی، مناطق مورد نظر دارای دو دسته مرزهای ناهم‌ارزند که منجر به یک نوک اضافی در منحنی  $N(E)$  می‌شود (شکل ۷-۱۴).



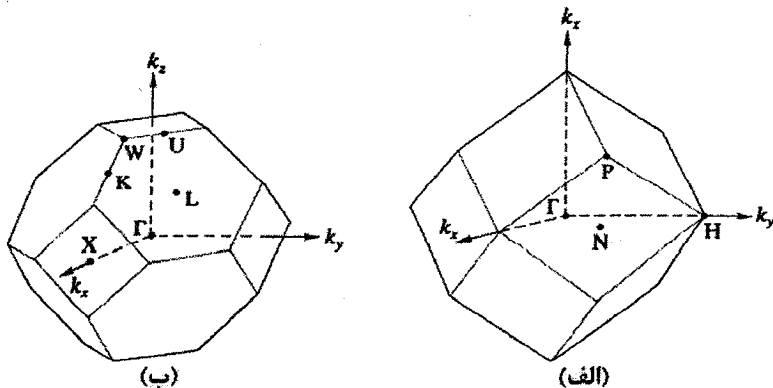
شکل ۷-۱۳ اثر مرزهای منطقه بر شکل منحنی  $N(E) - E$  برای شبکه مربعی. خطچین نوار انرژی الکترون‌های آزاد در دو بعد است.



شکل ۷-۱۴ مشابه با شکل ۷-۱۳، ولی برای شبکه مستطیلی.

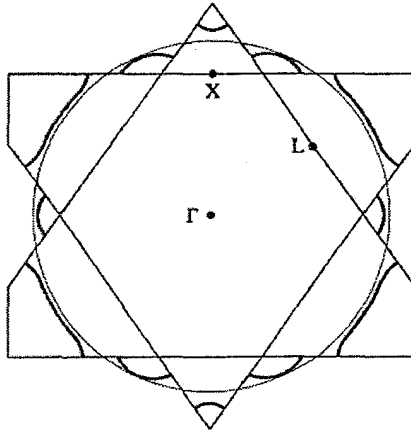
## ۵-۷ شبکه‌های سه‌بعدی

همه جنبه‌های بالا در توصیف سیستم‌های سه‌بعدی به قوت خود باقی است، ولی نمایش آنها حتی در ساده‌ترین مورد، به مراتب دشوارتر است. شکل منطقه اول بریلوئن برای شبکه‌های مدم (bcc) و مرم (fcc) در شکل ۷-۱۵ نشان داده شده است. گرچه یاخته یک‌ه برای توصیف شبکه مستقیم به کار می‌رود، اما منطقه بریلوئن، یک یاخته بسیط واقعی به حجم  $8\pi^3/\Omega$  در شبکه وارون است، که  $\Omega$  حجم یاخته بسیط در شبکه مستقیم است. این منطقه دارای فضای لازم برای دو الکترون بر یاخته بسیط شبکه براوه مستقیم است. در شکل ۷-۱۵، نمادهای نشانگر نقاط تقارنی نیز نشان داده شده‌اند. باز هم اگر پتانسیل یونی ضعیف باشد، پربندها شباهت به پربندهای الکترون آزاد دارند که برای مقادیر کوچک  $k$  به صورت کره در می‌آیند. با نزدیک شدن به مرز منطقه، سطوح انرژی واپیچش یافته و روی آنها برآمدگی‌هایی ظاهر می‌شوند، که وقتی واقعاً با مرز منطقه تماس حاصل شود به گلوگاه تبدیل می‌شوند. منطقه بریلوئن ساختار مدم (bcc) تنها با صفحات  $\{110\}$  محصور می‌شود، در حالی که در ساختار مرم (fcc) با صفحات  $\{111\}$  و  $\{200\}$ . با توجه به بحث قبل پیرامون شبکه‌های مربعی و مستطیلی، می‌توان انتظار داشت که شکل نوار برای موادی با ساختار مرم (fcc) پیچیده‌تر از ساختار مدم (bcc) باشد. همانند مورد دوبعدی، انتظار می‌رود که سطح فرمی برای مواد چندظرفیتی بر چند منطقه بریلوئن گسترش داشته و سطحی ناپیوسته باشد. این مطلب را می‌توان با نمایش بخشی از سطح فرمی Pb که به طور تجربی اندازه‌گیری شده است، به‌خوبی نشان داد (شکل ۷-۱۶). تعجب‌آور است که شکل این بخش کاملاً نزدیک به دایره است، که مبین یک سطح فرمی تقریباً کروی است. از طرف دیگر، نواحی تماس با مرز منطقه واپیچیده شده و سطح به چند پاره



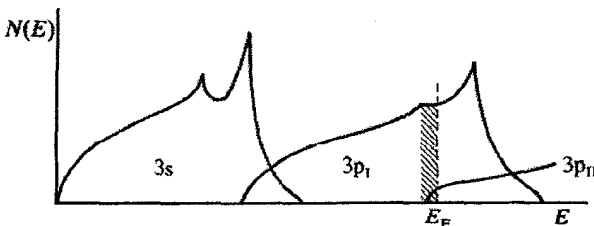
شکل ۷-۱۵ منطقه اول بریلوئن برای شبکه‌های (الف) مدم و (ب) مرم.





شکل ۷-۱۶ بخشی از سطح فرمی Pb به موازات صفحه  $\{110\}$  [۱].

تقسیم می‌شود (با شکل ۷-۱۰ مقایسه کنید). تجربه نشان داده است که سطوح فرمی فلزات ساده‌تر، تا حد قابل توجهی کروی‌اند، گرچه سرشت ناپیوسته آنها منجر به خواصی می‌گردد که در تقریب ساده الکترون آزاد دیده نمی‌شود. این واقعیت که بسیاری از فلزات واقعی دارای سطوح فرمی بسیار نزدیک به کره‌اند تا حدی معماگونه است، زیرا انتظار می‌رود که پتانسیل‌های حاصل از یونها قوی باشند؛ این معما را بعداً حل خواهیم کرد. وقتی سطوح انرژی ثابت به دو یا چند منطقه تقسیم می‌شوند، روشن است که نوارهای انرژی که از مناطق جداگانه ریشه می‌گیرند باید همپوش شوند. از این رو، نوارهای دسترس‌پذیر برای الکترون‌های ظرفیت در آلومینیم را می‌توان مانند شکل ۷-۱۷ نمایش داد که در آن، نوارها با همان حالت‌های اتمی که الکترون‌ها در اتم‌های منزوی اشغال می‌کنند، نشانه‌گذاری شده‌اند و نوارها را می‌توان ناشی از آن حالت‌ها پنداشت.



شکل ۷-۱۷ نمایش طرحوار حالت‌های الکترون ظرفیت در Al. انتظار می‌رود سه زیرنوار ۳p مشاهده شوند که تنها دو تا از آنها نشان داده شده‌اند.

## ۶-۶ حل بر حسب امواج تخت

محاسبه حالت‌های انرژی الکترون‌ها در یک پتانسیل دوره‌ای واقعی کار دشواری است. در رهیافت‌های نخستین، پتانسیل ضعیف فرض می‌شد که این فرض به «تقریب الکترون نسبتاً آزاد» معروف شد. گرچه انتظار نمی‌رفت که این تقریب برای مواد واقعی کاربرد داشته باشد، ولی به صورت یک مدل محاسباتی مفید به کار می‌رفت. در سال‌های اخیر، این رهیافت کاربرد عملی غیرمنتظره‌ای داشته است. فرض کنیم پتانسیل دوره‌ای در راستای تقارن خاصی از یک بلور خطی، با سری فوریه به صورت زیر نمایش داده شود:

$$U(x) = \sum_q U(q) e^{iqx} \quad (9-7)$$

هم‌ارزی همهٔ یاخته‌های شبکه مستلزم آن است که

$$U(x) = U(x + pa)$$

که در آن،  $p$  عددی صحیح و  $a$  ثابت شبکه است. بنابراین داریم:

$$\sum_q U(q) e^{iqx} = \sum_q U(q) e^{iq(x+pa)} \quad (10-7)$$

این معادله برای همهٔ  $q$  ها و  $p$  ها، از جمله  $p = 1$ ، صادق است، لذا

$$e^{iqpa} = 1 \quad (11-7)$$

که مستلزم آن است که  $q$  یک بردار شبکهٔ وارون باشد. از این رو، پتانسیل چنین نوشته می‌شود:

$$U(x) = \sum_G U(G) e^{iGx} \quad (12-7)$$

رابطهٔ بالا به خودی خود شگفت‌آور نیست، زیرا از دیدگاه فیزیکی انتظار می‌رود که مؤلفه‌های فوریه، هماهنگ‌های دوره‌داری اصلی شبکه باشند. فرض می‌شود که یک مرکز وارونی وجود داشته باشد به نحوی که داشته باشیم:  $U(G) = U(-G)$ .

تابع موج الکترون را همچنین می‌توان با بسط امواج تخت، به صورت سری فوریهٔ زیر نشان داد:

$$\psi = \sum_k c(k) e^{ikx} \quad (13-7)$$

با نشان دادن (۱۲-۷) و (۱۳-۷) در معادلهٔ مستقل از زمان شرودینگر خواهیم داشت:

$$\sum_k \lambda_k c(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k U(G) c(k) e^{i(k+G)x} = E \sum_k c(k) e^{ikx} \quad (14-7)$$

که در آن از  $\lambda_k$  به جای  $\hbar^2 k^2 / 2m$  استفاده شده است. حال اگر دو طرف معادلهٔ بالا در  $e^{-ik'x}$  ضرب شده و سپس در طول بلور انتگرال گرفته شود، خواهیم دید که به خاطر تعامد امواج تخت، تنها

جملات شامل  $k'$  و  $k' - G$  باقی می‌مانند، به طوری که (پیوست ۷-۱ را ببینید)

$$\lambda_{k'} c(k') + \sum_G U(G) c(k' - G) = E c(k') \quad (15-7)$$

$k'$  یک بردار موج اختیاری بوده و دیگر نیازی به پریم نیست. این معادله را به شکل زیر مرتب می‌کنیم:

$$(\lambda_k - E) c(k) + \sum_G U(G) c(k - G) = 0 \quad (16-7)$$

این رابطه دنباله‌ای بی‌پایان از معادلاتی است که ویژه‌مقدارهای مورد نیاز ( $E$ ) متناظر با حالتی با بردار موج  $k$  را به ضرایب فوریه پتانسیل و نیز ضرایب فوریه تابع موج ربط می‌دهد. با داشتن  $U(G)$  می‌توان معادلات (۷-۱۶) را برای رسیدن به ویژه‌مقدارهای  $E$ ، که ریشه‌های معادله دترمینانی توصیف شده در پیوست این فصلند، حل کرد.

با بازگشت به رابطه (۷-۱۶)، ضریب  $c(k)$  را می‌توان چنین نوشت:

$$c(k) = \sum_G \frac{U(G) c(k - G)}{E - \lambda_k} \quad (17-7)$$

ملاحظه می‌شود که  $c(k)$  کوچک است مگر این که  $\lambda_k \approx E$  باشد. از طرف دیگر، مجموعه موج تخت در تابع موج، تنها شامل جملاتی به شکل  $|k - G\rangle$  است، بنابراین

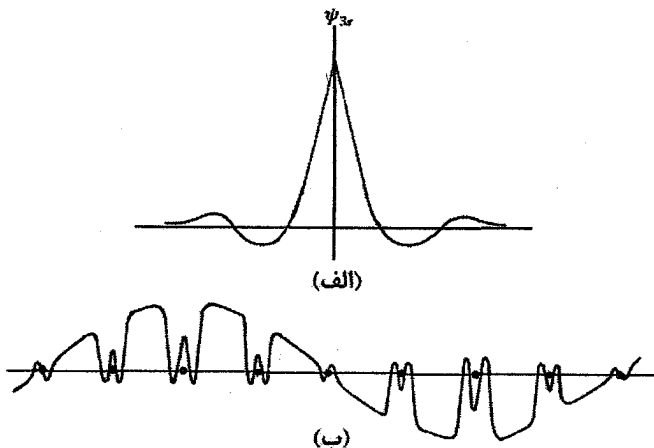
$$\begin{aligned} \psi_k &= \sum_G c(k - G) e^{i(k - G)x} \\ &= \left( \sum_G c(k - G) e^{-iGx} \right) e^{ikx} \end{aligned}$$

این تابع موج یک موج تخت است که با پیش‌ضریبی ناشی از دوره‌داری شبکه مدوله شده است. چنین تابع موجی را «تابع بلوخ» خوانده و معمولاً به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = U_{kG}(\mathbf{r}) e^{ik \cdot \mathbf{r}} \quad (18-7)$$

این نتیجه نشان می‌دهد که تقارن انتقالی شبکه بر تابع موج الکترونی‌هایی که در پتانسیل دوره‌ای حرکت می‌کنند تحمیل می‌شود به نحوی که این تابع موج همیشه به شکل تابع بلوخ است. الکترون‌ها در پتانسیل‌های دوره‌ای را اغلب الکترون‌های بلوخ می‌نامند تا از الکترون‌های آزاد ایده‌آل تمیز داده شوند.

اما شکل چنین تابع موجی چگونه است؟ فلز ساده‌ای مثل سدیم را در نظر می‌گیریم که دارای یک الکترون ظرفیت در تراز  $3s$  است. در اتم آزاد، تابع موج  $3s$  دارای توزیع شعاعی نظیر شکل ۷-۱۸-الف است. حالت‌های مغزی ( $1s$ ،  $2s$ ،  $2p$ ) اتم سدیم در ناحیه‌ای محصور شده‌اند



شکل ۷-۱۸ (الف) نمایش طرحوار تابع موج الکترون ۲s در سدیم. (ب) در فلز سدیم، مغزی یونی در مقایسه با قطر اتمی بسیار کوچک است، توابع بلوخ برای الکترون‌های ۳s، جز در ناحیه بسیار نزدیک به مغزی، مؤلفه موج تخت قابل توجهی دارند.

که فقط حدود ۱۰٪ حجم متعلق به هر اتم در یک نمونه سدیم جامد است و «پتانسیل اتمی» تنها در این حجم کوچک قابل ملاحظه بوده و در خارج از آن پتانسیل تقریباً ثابت است. این ملاحظات در مورد همه فلزات ساده‌تر صدق می‌کنند. بر همین اساس است که آنها را سیستم‌های الکترون تقریباً آزاد می‌خوانند. لذا برای یک بردار موج معلوم، تابع موج بلوخ برای الکترون‌های ۳s به صورت شکل ۷-۱۸-ب در می‌آید. توجه شود که این تابع، مؤلفه موج تخت قابل توجهی دارد.

استفاده از معادلات ۷-۱۶، حتی برای تعیین ساختار نوار انرژی فلزات ساده، کاری غیرعملی است، زیرا ممکن است جملات لازم در بسط فوریه بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ جمله باشد. هرچند بسط فوریه در اصل درست است، ولی در شکل کنونی بلااستفاده است. از این رو، به جای سری فوریه ساده، به توصیف بهتری از پتانسیل و تابع موج نیاز است.

پر واضح است که تابع موج الکترون ظرفیت در داخل مغزی اتم سرشت اتمی دارد و، از آنجا که ویژه تابع معادله شرودینگر است، باید بر توابع موج حالت‌های مغزی عمود باشد. توابع اخیر با توابع موج حالت مغزی در اتم‌های آزاد یکسانند (ولی انرژی آنها به خاطر پتانسیل‌های اتمی همپوشان اندکی تفاوت دارد). توابع موج اتمی به خوبی شناخته شده‌اند، بنابراین اگر توابع موج تختی بسازیم که بر همه توابع موج حالت‌های مغزی عمود باشند، نمایش به مراتب بهتری از توابع موج الکترون‌های ظرفیت در فلزات ساده به دست خواهد آمد (پیشنهادی که نخستین بار در سال ۱۹۴۰

توسط هرینگ<sup>۱</sup> ارائه شد). چنین تابع موجی را "موج تخت متعامد" (OPW)<sup>۲</sup> می‌خوانند. در مقایسه با روش بسط تیلور، برای توصیف تابع موج به تعداد نسبتاً کمتری OPW نیاز است، به طوری که زحمت محاسبه توابع موج الکترون‌های ظرفیت بسیار کمتر از رهیافت موج کاملاً تخت است.

کاربرد این روش حتی به رهیافت ساده‌تری می‌انجامد که استفاده از "شبه‌توابع موج" موج کاملاً تخت را ممکن می‌سازد. استفاده از امواج تخت متعامد نشان داد که می‌توان مسئله محاسبه توابع موج الکترون‌های ظرفیت را بر حسب پتانسیل مؤثری، که معمولاً "شبه‌پتانسیل"<sup>۳</sup> نامیده می‌شود، بیان کرد. شبه‌پتانسیل بسیار ضعیفتر از پتانسیل واقعی است، بخشی به این دلیل که از نظر عددی کوچکتر است و دیگر اینکه این پتانسیل در اثر استتار دی‌الکتریکی گاز الکترون ظرفیت کاهش می‌یابد. به این ترتیب با معرفی شبه‌پتانسیل، رهیافت الکترون تقریباً آزاد دوباره احیاء شد.

شاید این سؤال مطرح شود که چگونه می‌توان یک شبه‌پتانسیل ضعیف را جانشین پتانسیل کولنی قوی کرد. یک یاخته تک اتمی در یک ساختار دوره‌ای نوعی برای فلز ساده‌ای مثل Na، Al یا Pb را در نظر بگیرید. دیدیم که پتانسیل تنها در ناحیه کوچک مغزی بسیار قوی است و خارج از آن، تقریباً ثابت است. می‌دانیم که ویژه‌انرژی یک الکترون ظرفیت نوعی نسبت به تراز خلا حدود  $10\text{ eV}$  است. در نواحی خارج از یاخته اتمی، این انرژی متشکل از مثلاً  $20\text{ eV}$  انرژی پتانسیل و  $10\text{ eV}$  انرژی جنبشی است. وقتی این الکترون وارد ناحیه مغزی می‌شود، ویژه‌انرژی آن ثابت می‌ماند ولی به حاصل جمع یک انرژی پتانسیل بزرگ منفی و یک انرژی جنبشی بزرگ مثبت تبدیل می‌شود؛ به عبارتی، سرعت الکترون بالاست و الکترون در عبور از ناحیه مغزی سرعت می‌گیرد. بنابراین، نه تنها مغزی کوچک است، بلکه الکترون آن را با سرعت بالا می‌پیماید و زمان نسبتاً کوتاهی را در این ناحیه سپری می‌کند. با این حساب، مغزی تنها تأثیر محدودی بر الکترون‌های ظرفیت دارد.

بحث بالا را می‌توان به شرح زیر تعمیم داد تا، حداقل در اصول، معلوم شود که چرا پتانسیل مؤثر نسبتاً کوچک است. هنگام عبور از میان یاخته اتمی، انرژی کل الکترونی که یک حالت بلوخ را اشغال کرده است باید ثابت بماند. اگر تابع موج الکترون ورودی به هر دلیلی مجبور به تغییر باشد، انرژی کل آن باید ثابت بماند، یعنی فقط فاز تابع موج می‌تواند تغییر کند. گفته می‌شود که هنگام عبور الکترون از مغزی اتمی، پتانسیل موجب تغییر فاز  $\pi$  در تابع موج آن می‌شود. تغییرات

1- Herring

2- Orthogonal Plane Wave

۳- گاهی عبارت "پتانسیل مدل" نیز به کار می‌رود.

فاز  $p\pi$ ، که  $p$  عددی صحیح است، تغییری در تابع موج ایجاد نمی‌کنند، زیرا پراکندگی به  $\sin \eta$  بستگی دارد. بنابراین برای تغییر فاز کل  $\eta$  می‌توان نوشت:

$$\eta = p\pi + \Delta, \quad 0 < \Delta < \pi$$

از بحث بالا می‌توان تصور کرد که، اگر پتانسیل مغزی «عریان» موجب تغییر فاز  $\eta$  شود به طوری که  $\Delta$  در مقایسه با  $\pi$  کوچک باشد، آنگاه چنان عمل می‌کند که گویی پتانسیل ضعیفی بوده است. در این حالت بهتر است که این پتانسیل مؤثر ضعیف بر حسب تبدیل فوریه آن بیان شود و سپس مؤلفه‌های سازگار با دوره‌داری شبکه (یعنی  $U(G)$ ) به دست آیند. این مؤلفه‌ها با مؤلفه‌های فوریه تابع دی‌الکتریک مناسب استوار شده و با هم پتانسیل ضعیفی را تولید می‌کنند که می‌توان آن را با آمیزه ساده‌ای از دو یا سه موج تخت، چنان که پیش از این دیده شد، به کار برد. این پتانسیل‌های ضعیف را می‌توان با استفاده از اصول اولیه (شبه پتانسیل‌ها) محاسبه کرد، و یا با یافتن ضعیف‌ترین پتانسیل لازم برای بازسازی یک پدیده آشنا مثل طیف ظرفیت اتم (پتانسیل‌های مدل) به طور نیمه تجربی به دست آورد. در ۳۵ سال گذشته، این پتانسیل‌های ضعیف کاربردهای گسترده‌ای برای فلزات ساده‌تر و حتی نیمرساناهایی مثل Si و Ge پیدا کرده‌اند. در همه این موارد می‌توان الکترون‌های مغزی و ظرفیت را به دقت جداسازی کرد. در واقع، حذف اثر پتانسیل مغزی و تمرکز بر مؤلفه‌های موج تخت تابع موج الکترون‌های ظرفیت این مواد مورد نظر است. سطوح فرمی که به تجربه تعیین شده‌اند (نظیر شکل ۷-۱۶)، این برداشت را به خوبی تأیید می‌کنند (برای آگاهی بیشتر مرجع [۲] را ببینید).

از طرف دیگر، اگر قرار باشد ساختار نواری با استفاده از پتانسیل کامل تعیین شود، که برای بیشتر فلزات این تنها راه حل است، مسأله بسیار پیچیده‌تر خواهد شد. این کار عمدتاً در سه بخش مطرح می‌شود:

(الف) انتخاب پتانسیل؛

(ب) انتخاب توابع بنیادی؛

(پ) محاسبه عددی.

اگر محاسبه موفق باشد، ویژه توابع باید منجر به چگالی باری شوند که پتانسیل اولیه را بازسازی کند، یعنی محاسبه باید خودسازگار باشد. ولی، اغلب تنها ویژه مقادیر انرژی محاسبه می‌شوند. از آنجا که فلزات ساده دارای سطوح فرمی بسیار مشابه با کره الکترون آزادند، مقایسه ساختارهای نواری آنها با ساختار نواری گاز الکترون آزاد سودمند خواهد بود. انجام این کار مستلزم توصیف «شبكة خالی» است.

## ۷-۷ شبکه خالی و فلزات ساده

بار دیگر از تخیل خود برای کنترل شدت پتانسیل بهره برده و پتانسیلی متناهی را برای تعریف شبکه در نظر می‌گیریم. حال اندازه آن را بسیار کاهش می‌دهیم، به نحوی که الکترون‌ها عملاً آزاد شوند. این شبکه را شبکه "خالی" نامیده و فرض می‌شود که دوره‌داری همچنان باقی مانده است، گرچه شدت آن صفر است. اما مقصود از این کار چیست؟ می‌خواهیم با در نظر گرفتن تقارن‌های اصلی شبکه و تبهگنی‌های احتمالی، نوارهای انرژی الکترون آزاد را نظیر یک فلز واقعی نمایش دهیم. دیدیم که دوره‌داری مستلزم این است که الکترون‌های آزاد در شبکه با امواج تخت  $\Psi_{(\mathbf{k}-\mathbf{G})}(\mathbf{r}) = A \exp i(\mathbf{k}-\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}$  توصیف شوند و انرژی آنها به صورت زیر باشد:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}-\mathbf{G}|^2 \quad (19-7)$$

لذا با کاهش پتانسیل دوره‌ای، ساختار نوار واقعی باید به ساختار نواری گاز الکترون آزاد تغییر کند، یعنی گاف‌های انرژی ناپدید شده و منحنی‌های  $E(\mathbf{k})$  سهموی شوند. ولی در هر حال، ساختار منطقه‌ای حفظ می‌شود.

به عنوان مثالی ویژه، شبکه مدم (bcc) با ثابت  $a$  را در نظر می‌گیریم، که شبکه وارون مربوط به آن دارای بردارهای پایه زیر است:

$$\frac{\gamma\pi}{a} \mathbf{g}_r, \quad \frac{\gamma\pi}{a} \mathbf{g}_t, \quad \frac{\gamma\pi}{a} \mathbf{g}_l \quad (20-7)$$

که  $\mathbf{g}_i$  ها بردارهای یکه موازی با محورهای  $x$ ،  $y$  و  $z$  هستند (شکل ۷-۱۵-الف). مقادیر انرژی  $E$  را در نمایش منطقه کاهش یافته حساب کرده و می‌نویسیم:

$$\mathbf{k} = \frac{\gamma\pi}{a} (x\mathbf{g}_l + y\mathbf{g}_t + z\mathbf{g}_r) \quad (21-7)$$

که در آن،

$$0 \leq x \leq 1, \quad \text{در راستای } [100],$$

$$0 \leq y \leq \frac{1}{2} \text{ و } 0 \leq x \leq \frac{1}{2}, \quad \text{در راستای } [110],$$

که حد بالای  $x$  و  $y$  در مرز منطقه مربوطه قرار می‌گیرند. چنان که شکل ۷-۱۵ نشان می‌دهد، منطقه اول بریلوئن شبکه مدم (bcc) یک دوازده وجهی است که با مرزهای  $\{110\}$  مشخص می‌شود. نباید فراموش کرد که منشأ گاف‌های انرژی، برهم کنش الکترون با پتانسیل دوره‌ای و بازتاب براگ است. در این زمینه، تنها آن دسته از بردارهای  $\mathbf{G}$  اهمیت دارند که با عامل‌های ساختار مخالف صفر همراه باشند. برای ساختار مدم (bcc)، نخستین سه بردار  $\mathbf{G}$  مهم عبارتند از:  $\{110\}$ ،  $\{200\}$  و  $\{220\}$ .

بردار  $G$  را به شکل معمول آن می نویسیم:

$$G = \frac{\hbar^2 \pi}{a} (hg_x + kg_y + lg_z) \quad (۲۲-۷)$$

آنگاه از (۱۹-۷) داریم:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} [(x-h)^2 + (y-k)^2 + (z-l)^2] \quad (۲۳-۷)$$

که صورت ساده تر آن عبارت است از:

$$\lambda = E \frac{ma^2}{\hbar^2 \pi^2} = (x-h)^2 + (y-k)^2 + (z-l)^2 \quad (۲۴-۷)$$

سمت راست این رابطه، بسط ساده انرژی بر حسب یکای  $(ma^2/\hbar^2 \pi^2)^{-1}$  است که به جای آن از  $\lambda$  استفاده شده است.

اکنون محاسبه نوارهای الکترون آزاد در راستای [۱۰۰] را، با احتساب چند بردار  $G$  خاص و چندگانگی آنها، انجام می دهیم:

$$h = k = l = 0, \quad \mathbf{G} = 0 \quad (\text{الف})$$

$$\lambda_1 = x^2 \quad \text{که یک تک نوار سهموی ایجاد می کند؛}$$

(ب)  $G = \{100\}$  حضور ندارد، چون عامل ساختار صفر است؛

(پ)  $G = \{110\}$  چندگانگی ۱۲ تایی داشته و نوارهای انرژی زیر را تولید می کند:

$$\lambda_2 = (x-1)^2 + 1 \quad \text{برای } (1,0,1), (1,0,\bar{1}), (1,1,0) \text{ و } (\bar{1},1,0), \text{ داریم:}$$

$$\lambda_3 = (x+1)^2 + 1 \quad \text{برای } (1,0,1), (1,0,\bar{1}), (1,1,0) \text{ و } (\bar{1},1,0), \text{ داریم:}$$

$$\lambda_4 = x^2 + 1 + 1 \quad \text{برای } (0,1,1), (0,1,\bar{1}), (0,1,1) \text{ و } (0,1,1), \text{ داریم:}$$

که هر یک از نوارهای  $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$  و  $\lambda_1$  تبهگنی چهارگانه دارند.

$$G = \{200\} \quad (\text{ت})$$

$$\lambda_5 = (x-2)^2 \quad \text{برای } (2,0,0), \text{ داریم:}$$

$$\lambda_6 = (x+2)^2 \quad \text{برای } (2,0,0), \text{ داریم:}$$

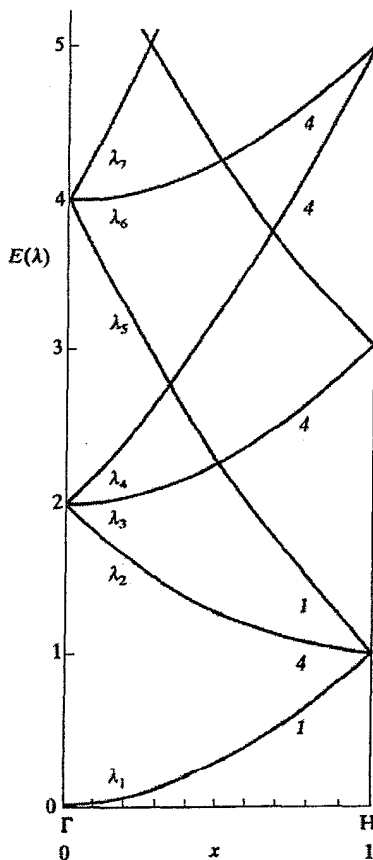
$$\lambda_7 = x^2 + 4 \quad \text{برای } (0,2,0), (0,2,0), (0,0,2), (0,0,2), \text{ داریم:}$$

که  $\lambda_5$  و  $\lambda_6$  تبهگن نیستند، در حالی که  $\lambda_7$  تبهگنی چهارگانه دارد.



نوارهای انرژی متناظر با  $\lambda_1$  تا  $\lambda_7$  در شکل ۷-۱۹ رسم شده‌اند. مشاهده می‌شود که چگونه انرژی، در اثر برهم کنش با بردارهای مختلف شبکه وارون، به سرعت بالا می‌رود. محاسبه منحنی‌های مشابه برای مقادیر بالاتر  $G$ ، در راستاهای تقارنی دیگر و برای ساختارهای مختلف، کار ساده‌ای است. در شکل ۷-۲۰ ترسیم مدل شبکه خالی همراه با ساختار نواری محاسبه شده برای آلومینیم در چند راستای تقارنی در منطقه اول بریلوئن مرم (fcc) نشان داده شده است. نکات زیر قابل توجه‌اند:

(الف) گرچه تفاوت‌های چشمگیری وجود دارد، اما رابطه تنگاتنگی بین ساختارهای نواری در مدل شبکه خالی و ساختارهای نواری واقعی به خوبی دیده می‌شود.

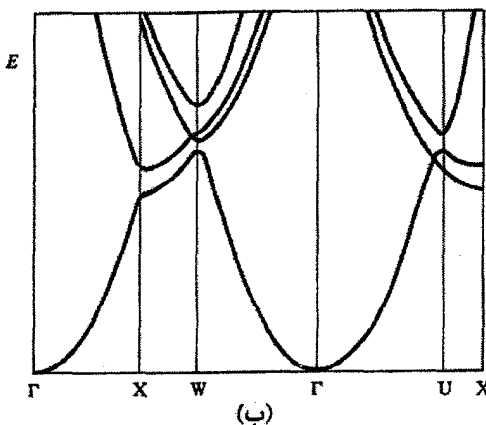
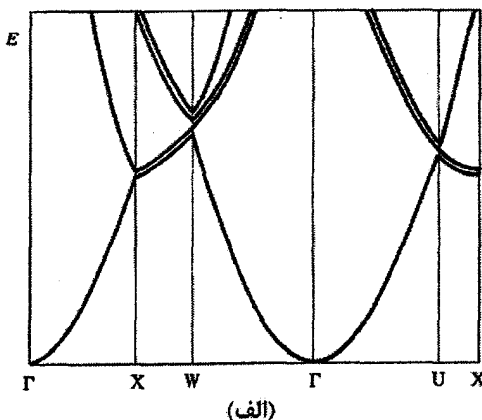


شکل ۷-۱۹ پیش‌بینی مدل شبکه خالی برای نوارهای انرژی الکترون آزاد در راستای  $[100]$  در ساختار مدم (bcc). همه نوارها به شکل  $E \sim (k-G)^2$  هستند. انرژی  $E$  بر حسب  $\lambda$  (که در متن تعریف شد) رسم شده است و اعداد مایل تبهگنی را نشان می‌دهند.

(ب) پتانسیل واقعی تنها برخی از تبهگنی‌ها را از بین می‌برد، نه همه آنها را.  
 (پ) در ساختار نواری واقعی، گاف‌های انرژی در مرزهای منطقه ظاهر می‌شوند، و نقاط مهم عبارتند از  $X$  و  $L$ ، به ترتیب در مرکز رخ‌های  $\{002\}$  و  $\{111\}$ .

(ت) برخی از تقاطع‌های نواری که در تصویر شبکه خالی پدید می‌آیند، در ساختار نواری واقعی نیز وجود دارند. تقاطع یا عدم تقاطع نوارهای انرژی با تقارن توابع موج مشخص می‌شود. تقاطع بین نوارهایی با تقارن‌های مختلف دیده می‌شود، در حالی که هیبریدشدگی (آمیختگی) و نیز شکافتگی بین نوارهایی با تقارن‌های مشابه بروز می‌کند.

(ث) جز در مجاورت مرزهای منطقه، شکل این نوارها نسبت به نوار الکترون آزاد تفاوت اندکی دارد.



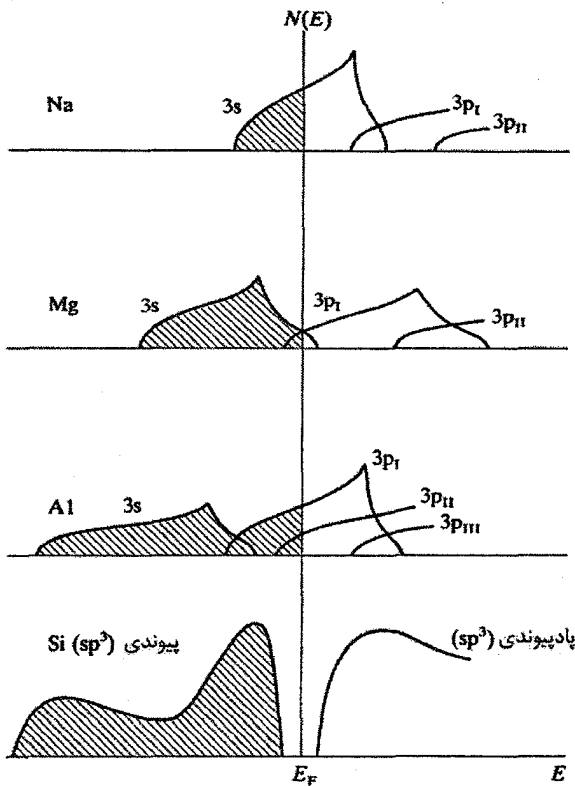
شکل ۷-۲۰ مقایسه نوارهای انرژی در (الف) تصویر شبکه خالی و (ب) محاسبات دقیق برای  $Al$ . بار دیگر سرشت الکترون تقریباً آزاد  $Al$  تأیید می‌شود [۳].

## ۸-۷ حالت‌های مغزی و حالت‌های نواری

دیده شد که در جامدات چگال، ترازهای مختلف الکترون‌های مغزی درونی، سرشت اتمی خود را حفظ می‌کنند، در حالی که ترازهای ظرفیت بیرونی و حالت‌های اشغال نشده بالاتر، نوارهای انرژی پهنی تشکیل می‌دهند. اما الکترون‌های ظرفیت در مثلاً Be (پوسته ۲s)، هم‌ارز الکترون‌های مغزی در Na هستند، به همین ترتیب الکترون‌های ظرفیت Na (پوسته ۳s)، با حالت‌های مغزی K متناظرند. لذا انتظار می‌رود که این حالت‌های الکترونی مثلاً در پوسته ۳s در عناصری با عدد اتمی پایینتر از عدد اتمی  $^{11}\text{Na}$ ، نوارهای پهنی تشکیل دهند، که البته این نوارها خالی خواهند ماند. از سوی دیگر، در عناصری با عدد اتمی بزرگتر از عدد اتمی  $^{19}\text{K}$ ، الکترون‌های ۳s در حالت‌های مغزی با سرشت اتمی قرار گرفته و همه آنها کاملاً پُرند. بنابراین با پیشروی در امتداد سری عناصر  $\text{Al}$ ،  $\text{Mg}$ ،  $\text{Na}$  تا  $\text{K}$ ، نوار ۳s باید به سمت انرژی‌های پایینتر حرکت کند. (وقتی صحبت از نوارهای s و نوارهای p به میان می‌آید، این مفهوم را می‌رساند که الکترون‌ها دارای توابع موجی با تقارن خاصند. اما چنین نیست، زیرا حالت‌های s و p آمیخته می‌شوند. پس صحبت از الکترون‌هایی با سرشت s یا p غالب است. به شرط آنکه این نکته را از یاد نبریم، می‌توان برای سهولت از اصطلاح نوار ۳s یا نوار ۳p به صورت شکل ۷-۲۱ استفاده کرد.) در  $\text{Si}$ ، اتم‌ها به صورت کووالانسی به هم پیوند خورده‌اند و حالت‌های s و p هیبرید (آمیخته) شده و نوارهای پیوندی و پادپیوندی را می‌سازند، که نوارهای پیوندی کاملاً پُر و نوارهای پادپیوندی کاملاً خالی‌اند. به علاوه، این نوارها با گاف انرژی  $1.17\text{ eV}$  از هم جدا شده‌اند، به طوری که  $\text{Si}$  در صفر کلوین نارسا است. وقتی به  $\text{K}$  (پتاسیم) می‌رسیم، ترازهای ۳s و ۳p دیگر حالت‌های ظرفیت نیستند. بنابراین تراز ۳s پهنایی در حدود  $0.1\text{ eV}$  داشته و بخشی از مغزی اتمی را تشکیل می‌دهد.

فلزات قلیایی در حالت خالص کاربرد چندانی ندارند، گرچه  $\text{Na}$  و  $\text{K}$  و ترکیب  $\text{NaK}$  به عنوان سردکننده در راکتورهای سریع مورد استفاده قرار می‌گیرند. ترکیبات فلزات قلیایی با هالوژن‌ها، مثل  $\text{NaCl}$ ،  $\text{LiF}$  و  $\text{CsBr}$ ، به شکل تک‌بلور، به عنوان اجزای اپتیکی نظیر دریچه و منشور در طیف‌سنج‌های فروسرخ، کاربردهای مهمی دارند.

عناصر دوظرفیتی اصلی از گروه‌های IIA و IIB عبارتند از  $\text{Zn}$ ،  $\text{Cd}$  و  $\text{Hg}$ . عناصر  $\text{Zn}$  و  $\text{Cd}$  به عنوان آلیاژساز و نیز به عنوان پوشش‌های محافظ (ورقه‌های آهنی گالوانیزه)، همچنین عنصر  $\text{Sn}$  (به ویژه برای ظروف غذا) اهمیت دارند. از  $\text{Zn}$ ،  $\text{Cd}$ ،  $\text{Hg}$  و  $\text{Pb}$  در باتری‌ها و دیگر لوازم الکتریکی استفاده می‌شود. در گذشته از اکسیدهای  $\text{Zn}$  و  $\text{Pb}$  به عنوان رنگ‌دانه استفاده می‌شد.



شکل ۷-۲۱ نمایش چگالی حالت‌های کل برای چند عنصر همسایه. باید به یاد داشت که در Si، الکترون‌های s و p به طور جدایی‌ناپذیری به شکل اربیتال‌های هیبریدی  $sp^3$  آمیخته شده‌اند، همچنین هیبریدشدگی (پیوند) حالت‌های s و p در عناصر دیگر نیز رخ می‌دهد.

از طرف دیگر، سولفیدهای روی، کادمیم و سرب نیمرسانا هستند، مثلاً ZnS فلئوئورسان و PbS آشکارساز مهمی برای تابش فرو سرخ است. در سال‌های اخیر، ذرات کاملاً به هم فشرده ZnO به عنوان واریستورها (قطعات غیرخطی محدودکننده جریان) کاربرد زیادی پیدا کرده است. وقتی آلومینیم با Mg، Ca یا Sn آلیاژ شود، ماده ساختمانی مهمی به دست می‌آید، در حالی که اکسید آن  $Al_2O_3$  به طور گسترده‌ای به عنوان نارسانای سرامیکی (الکتریکی و گرمایی) و نیز ساینده (سنگ سنباده) کاربرد دارد و در حالت تک‌بلور (سافایر)، بستری برای لیزر یاقوتی و قطعات جواهر نشان است.

## ۹-۷ فلزات واسط و حالت‌های d

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

حل مسأله ساختار نواری بستگی زیادی به انتخاب مناسب پتانسیل و توابع پایه دارد. تقریب بستگی قوی، رهیافتی مکمل تقریب الکترون نسبتاً آزاد است. در این تقریب، با این که فرض می‌شود الکترون‌ها برهم کنش داشته و در نتیجه نوارهای انرژی را اشغال می‌کنند، ولی این برهم کنش چنان ضعیف در نظر گرفته می‌شود که توابع موج به شکل پریشیده اتمی جلوه می‌کنند. یعنی فرض می‌شود که الکترون‌ها قویاً، اما نه کاملاً، به اتم‌های مادر مقیدند. تقریب بستگی قوی کاربرد خاصی برای الکترون‌های d فلزات واسط دارد.

در تقریب بستگی قوی، تابع موج یک الکترون d به صورت ترکیب خطی اربیتال‌های اتمی که شرایط تابع بلوخ را برآورده می‌سازند، نوشته می‌شود:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_j \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{I}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (۲۵-۷)$$

که در آن،  $\mathbf{I}_j$  بردار مکان یک یون مشخص،  $\phi_m$  اربیتال اتمی و m عدد کوانتومی مغناطیسی است. برهم کنش بین الکترون‌ها محدود به الکترون‌های اتم‌های نزدیکترین همسایه است. برای محاسبه انرژی‌های الکترونی از انتگرال‌های همپوشی زیر استفاده می‌شود:

$$\int \psi_{jm}^*(\mathbf{r}) \sum_{i \neq j} V_i \psi_{jm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۲۶-۷)$$

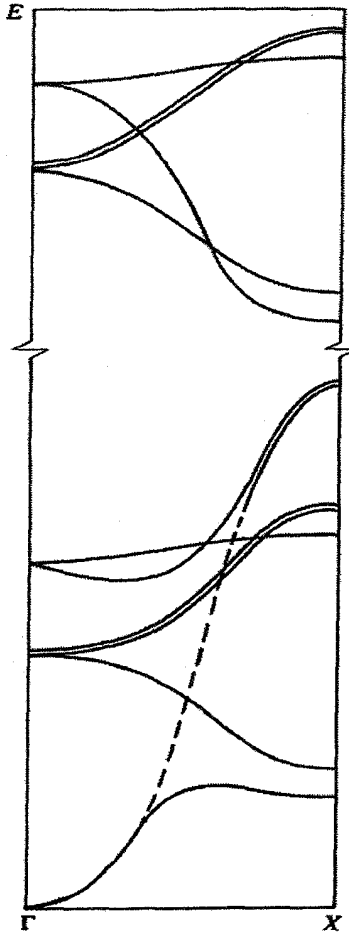
که انرژی حالت‌های d را جابه‌جا می‌کند، و

$$\int \psi_{jm}^*(\mathbf{r}) V_i \psi_{jm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (۲۷-۷)$$

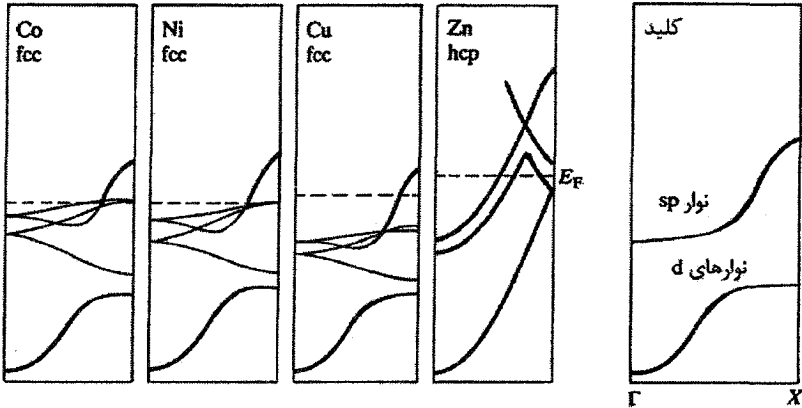
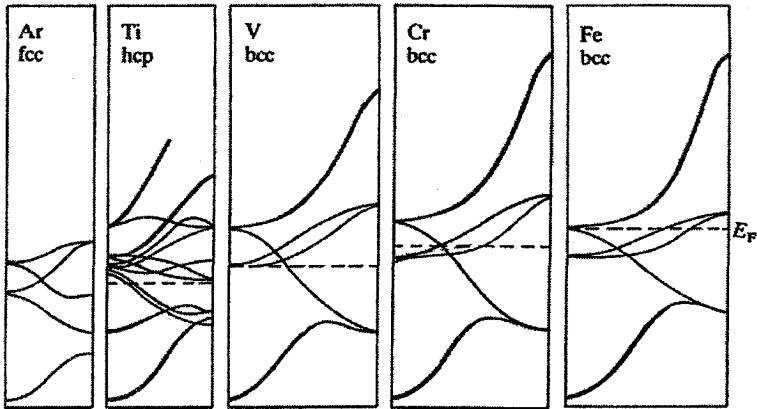
که حالت‌های d اتم‌های همسایه را در هم می‌آمیزد. در این رابطه‌ها،  $V_i$  پتانسیل اتمی در جایگاه i است. به خاطر حضور اتم‌های دیگر در جایگاه‌های i، انتگرال همپوشی (۲۶-۷) موجب جابه‌جایی شیمیایی ترازهای انرژی در یک جایگاه معین می‌شود، در حالی که (۲۷-۷) نشان می‌دهد که الکترونی که عمدتاً به موضع زوابسته است پاره‌ای از وقت خود را نزدیک به جایگاه i گذرانده و با الکترون‌های آن جایگاه برهم کنش می‌کند. الکترون‌های حالت‌های jm و im' یکدیگر را پریشیده می‌کنند و درهم آمیختگی آنها منجر به نوار باریکی از ترازهای شبه پیوسته می‌شود. به بیان ساده،

يك تشديد بين‌اتمی  $d_1-d_2$  روی می‌دهد که حالت‌های تبهگن مستقل  $d$  اولیه را روی نواری از انرژی توزیع می‌کند. شدت تشديد به درجه همپوشی و، در نتیجه، به قطر پوسته  $d$  و فاصله بین‌اتمی بستگی دارد. افزون بر آن، چون حالت‌های  $d$  شامل پنج ارییتالند، لذا نوار کامل  $d$  باید دارای پنج زیرنوار باشد، که ظرفیت هر زیرنوار دو الکترون بر اتم است. این نوارهای  $d$  ساختار نسبتاً پیچیده‌ای داشته و جزئیات شکل آنها به تقارن بلور بستگی دارد.

در بحث بالا، یکی از مهمترین ویژگی‌های حالت‌های  $d$  در نظر گرفته نشد. در واقع، انرژی حالت‌های  $d$  می‌تواند بین انرژی الکترون‌های ظرفیت  $s$  قرار گیرد.  $K$ ،  $Rb$  و  $Cs$  فلزات تک‌ظرفیتی‌اند که هر یک، یک الکترون ظرفیت به ترتیب در حالت‌های  $4s$ ،  $5s$  و  $6s$  دارند. در مورد  $Cu$ ،  $Ag$  و  $Au$  نیز چنین است، اما این عناصر دارای الکترون‌هایی در حالت‌های  $3d$ ،  $4d$  و  $5d$  نیز هستند. مثلاً از عنصر  $K$  تا  $Cu$ ، حالت‌های  $d$  در آغاز خالی بوده و در  $K$  بالای اولین تراز الکترونی  $4s$  قرار دارند، در حالی که حالت‌های  $d$  در  $Cu$ ، زیر این تراز بوده و انرژی الکترون‌های  $s$  و  $d$  همپوشی دارند. به‌علاوه، دلیلی وجود ندارد که گفته شود الکترون‌های  $s$  در  $Cu$  اساساً با الکترون‌های مثلاً  $K$  تفاوت دارند. بنابراین الکترون‌های  $s$  در  $Cu$  باید تا حد زیادی سرشت موج تخت داشته باشند، که به معنی توزیع فضایی تقریباً یکنواخت آنهاست. لذا ارییتال‌های الکترون‌های  $s$  و  $d$  باید همپوشی کنند. این همپوشی در فضای حقیقی و در انرژی موجب ظهور تشديد درون‌اتمی  $s-d$  می‌شود که نوارهای  $s$  و  $d$  را در هم آمیخته یا هیبرید می‌کند. از این رو، اختلاف بین نوارهای  $s$  (که در آینده نوارهای رسانش نامیده خواهند شد) در  $K$  و  $Cu$  این است که بین حالت‌های  $s$  و  $d$  در فلز مس برهم‌کنش صورت می‌گیرد. اثر این تشديد بر ساختار نواری عمومی در شکل ۷-۲۲ نشان داده شده است. در توصیف کلی، نوار کامل  $d$  باریک است و به صورت یک گوه رانده شده به درون نوار رسانش عمل کرده و آن را به دو بخش تقسیم می‌کند. این هیبریدشدگی مسأله‌ای است که سال‌ها در شیمی، به عنوان عامل شکل‌گیری ارییتال‌های مولکولی هیبریدی همچون  $d^2sp^3$  مطرح بوده است. معمولاً منظور از فلزات واسطه فلزاتی‌اند که پوسته‌های  $d$  آنها کاملاً پر نیستند. ولی نوارهای خالی  $d$  در فلزات قلیایی خاکی ( $Ca$ ،  $Sr$  و  $Ba$ ) و نوارهای کاملاً پر  $d$  در  $Cu$ ،  $Ag$  و  $Au$  چنان به انرژی فرمی نزدیکند که آثار مهمی را به همراه دارند. به این خاطر، می‌توان گروه اول از فلزات بالا را «فلزات واسطه نخستین» و گروه دوم را «فلزات واسطه پسین» نامید. از سوی دیگر، وقتی به  $Zn$ ،  $Cd$  و  $Hg$  می‌رسیم، نوارهای  $d$  به اندازه کافی زیر  $E_F$  قرار می‌گیرند، به طوری که تأثیر آنها قابل چشم‌پوشی است. لذا این عناصر فلزاتی ساده‌اند که ویژگی‌های آنها با الکترون‌های  $sp$  تعیین می‌شود. شکل ۷-۲۳ تحول نوار  $d$  در نخستین سری از فلزات واسطه را نشان می‌دهد. انتظار می‌رود که



شکل ۷-۲۲ به خاطر همپوشی بین‌اتمی اربیتال‌های الکترونی اتم‌های مجاور، پنج زیرنوار  $d$  در یک فلز واسطه شکل می‌گیرند. هر یک از پنج اربیتال یک زیرنوار باریک با رابطه پاشندگی مشخصه خود را می‌سازد (بخش بالایی شکل). گرچه روشن نیست که چرا پاشندگی نوارهای متفاوت بدین گونه است، ولی این شکل‌ها را بدون اثبات می‌پذیریم. از طرف دیگر، الکترون‌های  $d$  با حالت‌های الکترون ظرفیت، هم در فضا و هم در انرژی، همپوشی دارند، که این امر موجب هیبریدشدگی یا آمیختگی حالت‌ها می‌شود. این پدیده تشدید  $s-d$  است که در متن توصیف شد. اثر این آمیختگی در بخش پایینی شکل نشان داده شده است. تنها یکی از زیرنوارهای  $d$  به شدت تحت تأثیر قرار گرفته است که پیامد وابستگی هیبریدشدگی به جنبه‌های تقارنی است. زیرنوار غیرهیبریدی  $d$  و نوار رسانش  $sp$  به صورت خطچین نشان داده شده‌اند. این نمودار تنها مربوط به رفتار در راستای  $\Gamma X$  ساختار برم (fcc) است. شکل ۷-۲۵ نمودار نواری کامل این ساختار بلوری را نشان می‌دهد [5].

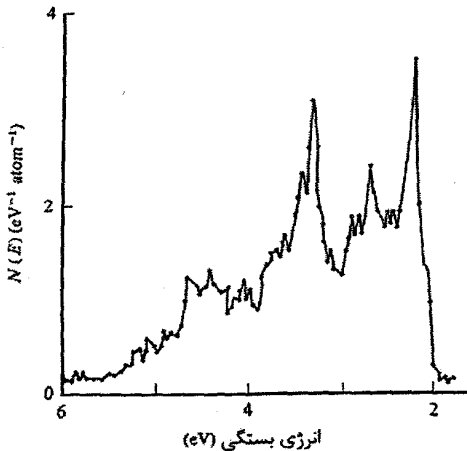


شکل ۷-۲۳ تحول نوار ۳d در انرژی فرمی برای برخی عناصر در نخستین سری از فلزات واسط و نزدیک به آن. توجه شود که این عناصر ساختارهای بلوری متفاوتی دارند، ولی این تنها بخش کوچکی از تفاوت‌های آنهاست (البته جز Ti و Zn که هر دو ساختار ش‌تپ (hcp) دارند). نوار d در عناصر آغازین این سری نسبتاً پهن است ولی با پیشروی از Ti به سوی Zn نوار باریکتر شده و به سمت انرژی‌های پایینتر می‌رود. در Zn، ترازهای d کاملاً پُر بوده و به حالت‌های مغزی تبدیل شده‌اند و دیگر بر رفتار فلزی تأثیری ندارند. در Ar، نوار ۳d گذر از ترازهای ۴s را شروع نکرده است و آمیختگی s-d وجود ندارد؛ هر دو تراز ۳d و ۴s در این عنصر خالی‌اند. حالت‌های الکترونی پُر شده در Ar به فاصلهٔ زیادی در زیر نوار ۴s قرار دارند، لذا این عنصر در حالت بلورین خود یک نارسانای شفاف است. پیچیدگی ساختار نواری Ti و Zn به این دلیل است که ساختار بلوری آنها متشکل از پایهٔ دوامی است، که موجب دو برابر شدن تعداد نوارها می‌شود. نوارهایی با سرشت اولیهٔ sp با خط‌های پررنگتر نشان داده شده‌اند. مقیاس انرژی را می‌توان از پهنای بخش اشغال‌شدهٔ نوار رسانش Cu، که در حدود ۱۰ eV است، تخمین زد [۶].



الگوی رفتاری مشابهی در دومین و سومین سری نیز مشاهده شود، و این تشابه در خواص فیزیکی مشاهده شده این فلزات به وفور تأیید شده است. نوارها در فلزات مختلف با ساختار بلوری یکسان، در درجه اول از نظر پهنا و مکان تراز فرمی تفاوت دارند. نوارها در عناصر آغازین هر سری بهتر بوده و با افزایش عدد اتمی باریکتر می‌شوند. این نکته با توجه کاهش همپوشی مدار  $d$  با افزایش عدد اتمی در امتداد سری معینی از فلزات قابل درک است.

الکترون‌های  $d$  سرشتی بینابینی دارند، یعنی نه مثل الکترون‌های آزاد و نه مثل الکترون‌های مغزی‌اند. رفتار آنها ضدونقیض است، یعنی ترکیبی است از خواص سرگردان بودن الکترون‌ها (با امکان حرکت از میان شبکه) و همزمان با آن، تا حد زیادی خواص موضعی آنها. غالباً سازگاری این دو سیما دشوار است و گاهی یک خاصیت بر دیگری ترجیح داده می‌شود. چون نوار کامل  $d$  با ده الکترون پر می‌شود و پهنای آن نسبتاً کوچک و در حدود  $5 \pm 2 \text{ eV}$  است، میانگین چگالی حالت‌های الکترونی  $d$  بزرگ و تقریباً برابر با  $2 \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1}$ ، یعنی ۵ تا ۱۰ بار بیشتر از مقدار آن در فلزات ساده است. ولی چگالی حالت‌های  $d$ ، تغییرات چشمگیری را در طول نوار نشان می‌دهد، که البته قابل انتظار است چرا که خود نوار از پنج نوار باریک همپوشان تشکیل شده است. نمونه‌ای از جزئیات این تغییرات در شکل ۷-۲۴ نشان داده شده است. بی‌درنگ مشاهده می‌شود که چگالی حالت  $d$  در تراز فرمی باید همراه با پُر شدن تدریجی نوار، یعنی با پیشروی از Ti به Cu، تغییرات تندی را نشان دهد.

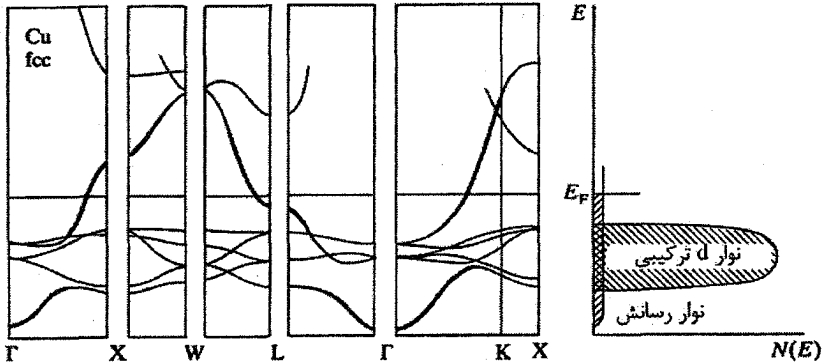


شکل ۷-۲۴ چگالی حالت‌ها در نوار  $d$  محاسبه شده برای Cu که ساختار جزئی لقیقی را نشان می‌دهد [۷].

فلزات واسط از نظر شیمیایی بسیار واکنش‌پذیرند. این فلزات اغلب چندین حالت اکسایشی داشته و به آسانی با غیرفلزاتی نظیر O، C و S ترکیب می‌شوند. در نتیجه، تهیه آنها به صورت خالص غالباً دشوار است. افزون بر آن، بیشتر آنها دارای دو یا چند ساختار بلوری هستند که هر ساختار در گستره دمایی خاصی پایدار است. این ویژگی‌ها امکان آماده‌سازی آسان بلورهای خالص بی‌کرنش را از بین برده و مطالعه سطوح فرمی آنها را (که در مواردی انتظار می‌رود بسیار پیچیده باشند) دشوار می‌سازد. با این وجود، فلزات واسط غالباً موضوعات جالبی برای پژوهش‌های تجربی بوده‌اند، زیرا چگالی بزرگ حالت‌های d در آنها، اندازه‌گیری ظرفیت‌های گرمایی الکترونی و پذیرفتاری‌های پائولی فلزات واسط را آسان می‌سازد، ضمن اینکه این فلزات محیط‌های مناسبی برای پیدایش ابررسانایی هستند. برخی از فلزات واسط (البته دسته‌ای بسیار مهم از آنها)، به ویژه Fe، Co و Ni و نیز Cr و Mn، رفتار مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. با این وجود، فلزات واسط d عموماً مغناطیسی (بدین مفهوم که بتوان یک گشتاور مغناطیسی دائمی به هر اتم نسبت داد) نیستند، و استفاده از اصطلاح مغناطیسی برای فلزات خاکی نادر بهتر است. این که فلزات واسط با یکدیگر و با فلزات سکه‌زنی آلیاژ می‌سازند، انگیزه دیگری برای کارهای تجربی است. این فلزات چه به صورت خالص و چه به صورت ترکیب با عناصر دیگر (به ویژه اکسیژن و کربن)، در فناوری نیز بسیار ارزشمندند.

## ۱۰-۷ فلزات سکه‌زنی Au، Ag، Cu

فلزات Au، Ag و Cu را ممکن است به عنوان ساده‌ترین فلزات واسط در نظر گرفت. گرچه حالت‌های d در آنها پُرند، اما در میان ناحیه اشغال شده نوار رسانش (نوار sp) قرار دارند و سرشت اصلی این نوارها (یعنی الکترون تقریباً آزاد) را مختل می‌سازند. سطح فرمی این فلزات به شکل کروی و پیچیده است و برخلاف فلزات قلیایی، گلوگاه‌هایی در نزدیکترین رخ‌های مرزمنطقه، یعنی در نقطه L به وجود می‌آیند (شکل ۷-۱۵؛ شکل ۹-۱ را نیز ببینید). گاف‌های نواری بین اولین و دومین نوارهای رسانش، که در نقاط L و X ایجاد می‌شوند، نیز از گاف‌های نواری فلزات قلیایی بسیار بزرگترند. در شکل ۷-۲۵ نمودار کامل ساختار نواری Cu همراه با طرحی از چگالی حالت‌ها، که در بحث پیرامون خواص فیزیکی از آن استفاده خواهیم کرد، بازسازی شده است. فلزات سکه‌زنی، به ویژه از لحاظ خواصی که با  $N(E_F)$  مشخص می‌شوند، بسیار مشابه فلزات قلیایی هستند. ولی یک استثنای مهم وجود دارد: در حالی که مغزی‌های یونی فلزات قلیایی کوچکند،



شکل ۲۵-۷ ساختار نواری کامل Cu در امتداد راستاهای تقارنی اصلی (با منطقه بریلوئن شکل ۷-۱۵-ب مقایسه کنید). سمت راست: نمایش طرحوار ساده‌ای از چگالی کل حالت‌ها برای بحث دربارهٔ بسیاری از خواص فیزیکی فلزات پسین "d" مبنايي مناسب است. به‌زودی خواهیم دید که الکترون‌های ظرفیت sp مسؤول رسانندگی الکتریکی این فلزات هستند و به این دلیل است که صحبت از "نوار رسانش" می‌شود [۸].

مغزی‌های فلزات سکه‌زنی، به علت حضور پوسته‌های کامل d، بزرگ بوده و به خاطر محدودیت‌های اعمال شده بر همپوشی پوسته‌های الکترونی پُر، یون به صورت کراهی سخت عمل می‌کند. از این رو، تراکم‌پذیری این فلزات بسیار کمتر از فلزات قلبایی است. Cu، Ag و Au از دیرباز جایگاه مهمی در مطالعات بنیادین فلزات داشته‌اند. آنها را می‌توان به صورت خالص تهیه کرد، ضمن این که محلول‌های بسیار خوبی برای فلزات دیگر (فلزات چندظرفیتی ساده و فلزات واسط) هستند. در صنعت، اهمیت Cu از دو فلز دیگر بیشتر است. مس، به خاطر هزینهٔ بسیار پایینش، جایگاه خاصی دارد و نه تنها به عنوان رسانای خوب الکتریکی و گرمایی به کار می‌رود، بلکه به عنوان مادهٔ سازندهٔ برنج (یعنی آلیاژ Cu با Zn)، یا انواع برنرها (یعنی آلیاژهای Cu با مقادیر کمی Sn، Be و Al) کاربرد دارد، که بیشتر مورد نظر و علاقهٔ شیمیدان‌های حالت جامد است. با وجود این، کشف ابررسانایی دمای بالا در  $La_{1-x}Ba_xCuO_f$  جایگاه مس را به طور کلی متحول کرده است. در کاربردهای خاصی که بالاترین رسانندگی الکتریکی مورد نیاز باشد، می‌توان Ag را جانشین Cu کرد، اما مهمترین کاربرد Ag به صورت AgBr در عکاسی است. Au در وسایل الکترونیکی جدید برای تولید اتصال‌های الکتریکی مطمئن کاربرد روزافزونی پیدا کرده است. به عنوان مثال، هزینهٔ صنایع الکترونیک آمریکا برای استفاده از Au در مداربندی، سالیانه چند صد میلیون دلار است.

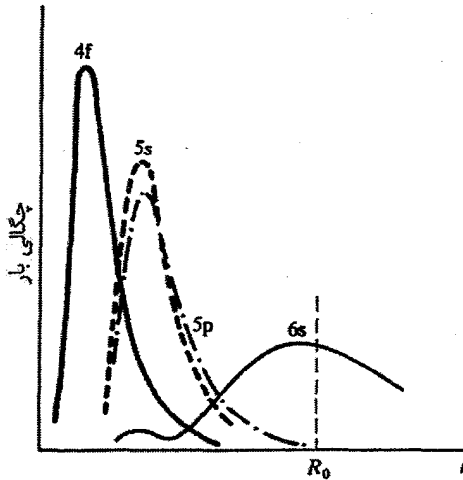
## ۱۱-۷ فلزات خاکی نادر

فلزات خاکی نادر با پوستهٔ ناکامل ۴f مشخص می‌شوند و از La با پیکربندی  $5d^1 6s^2$  شروع شده و به Lu با پیکربندی  $4f^{14} 5d^1 6s^2$  ختم می‌شوند. جز Eu و Yb که معمولاً دوظرفیتی‌اند و Ce که گاهی چهارظرفیتی است، این عناصر سه‌ظرفیتی بوده و برخلاف فلزات "d"، حالت‌های اکسایش چندگانه نشان نمی‌دهند. چنان که در جدول ۷-۱ دیده می‌شود، شعاع یونی ( $3^+$ ) تا پُر شدن پوستهٔ ۴f پیوسته کاهش می‌یابد، که این کاهش را "انقباض لاتانید" می‌خوانند. شعاع پوستهٔ ۴f در هر عنصر تقریباً نصف شعاع یونی است. بنابراین الکترون‌های ۴f به مغزی یونی تعلق داشته و نیروهای کولنی و تبدالی قوی درون‌اتمی را تحمل می‌کنند. از این رو، ساختار الکترونی پوستهٔ ۴f این عناصر در مادهٔ جامد نسبت به اتم یا یون آزاد، تنها کمی تفاوت دارد. عدم برهم‌کنش الکترون‌های ۴f اتم‌های مختلف را می‌توان در شکل ۷-۲۶ مشاهده کرد.

در مقایسه با اتم‌های آزاد، عناصر خاکی نادر جامد معمولاً دارای یک الکترون ۵d و دو الکترون ۶s هستند که از ترکیب این دو، الکترون‌های ظرفیت شکل می‌گیرند. نوار ظرفیت کامل باید از نظر جزئیات ساختاری نسبتاً پیچیده باشد، زیرا این نوار از شش زیرنوار تشکیل می‌شود (پنج زیرنوار از حالت‌های d و یک زیرنوار از حالت‌های s). در عمل، این وضع حتی پیچیده‌تر جلوه می‌کند،

جدول ۷-۱

	شعاع Å	
	یون $3^+$	پوستهٔ ۴f
		پیکربندی اتمی (خارج از مغزی Xe)
		مغزی $Xe^{3+}$
		اتم X
La	۱,۰۶۱	$5s^1 5p^6$
Ce	۱,۰۳۴	$4f^1 5s^1 5p^6$
Pr	۱,۰۱۳	$4f^2 5s^1 5p^6$
Nd	۱,۰۰۵	$4f^3 5s^1 5p^6$
Pm	۰,۹۷۹	$4f^4 5s^1 5p^6$
Sm	۰,۹۶۴	$4f^6 5s^1 5p^6$
Eu	۰,۹۵۰	$4f^7 5s^1 5p^6$
Gd	۰,۹۳۸	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	۰,۹۲۳	$4f^8 5s^1 5p^6$
Dy	۰,۹۰۸	$4f^9 5s^1 5p^6$
Ho	۰,۸۹۴	$4f^{10} 5s^1 5p^6$
Er	۰,۸۸۱	$4f^{11} 5s^1 5p^6$
Tm	۰,۸۶۹	$4f^{12} 5s^1 5p^6$
Yb	۰,۸۵۸	$4f^{13} 5s^1 5p^6$
Lu	۰,۸۴۸	$4f^{14} 5s^1 5p^6$



شکل ۷-۲۶ توزیع بار الکترون در یک اتم فلز خاکی نادر.  $R_0$  شعاع اتمی در فلز است. الکترون‌های ۴f در مغزی اتم قرار گرفته و توسط پوسته‌های ۵s و ۵p پوشیده می‌شوند. تنها همپوشی کمی بین الکترون‌های ۴f با الکترون‌های ظرفیت وجود دارد. از سوی دیگر، انرژی الکترون‌های ۴f به مراتب بزرگتر از انرژی الکترون‌های ۵s و ۵p بوده و با انرژی الکترون‌های ظرفیت هم‌مرتب است.

زیرا فلزات خاکی نادر ساختار شت‌پ (hcp)، که پایهٔ یاختهٔ بسیط شبکهٔ آن دواتمی است، را ترجیح می‌دهند. نتیجه این که نوار ظرفیت حداقل شامل ده نوار ۵d و دو نوار ۶s است، که احتمالاً در انرژی‌های بالاتر، با نوارهای ۶p نیز همراهی می‌شوند. حالت‌های ۵s و ۵p در فلزات خاکی نادر، همانند اتم‌های آزاد، پُر می‌مانند. ساختار الکترونی فلزات خاکی نادر در جدول ۷-۲ داده شده‌اند و نمایش طرح‌وار ساختار نواری Gd در شکل ۷-۲۷ دیده می‌شود.

توجه شود که عناصر Eu و Yb که الکترون ۵d ندارند، مستثنا هستند؛ در Eu، پوستهٔ ۴f تا نیمه و در Yb، به طور کامل پر شده است. از این رو، الکترون‌های ۴f در هر دو عنصر تکانهٔ زاویه‌ای مداری صفر دارند. در این دو عنصر، انرژی‌های تبدیلی و همبستگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و موجب مشخصهٔ فلزی و دوظرفیتی آنها می‌شوند، در حالی که سایر فلزات خاکی نادر سه‌ظرفیتی‌اند. به‌علاوه دیده می‌شود که می‌توان برای این دو فلز خاکی نادر از ظرفیت فلزی سخن به میان آورد، زیرا امکان شناسایی و شمارش الکترون‌های ظرفیت در آنها وجود دارد. سرشت واسط بودن فلزات خاکی نادر در الکترون‌های ۴f آنها نهفته است، که برهم‌کنش آنها با الکترون‌های خارجی ۵d و ۶s ضعیف است. این ویژگی با ماهیت فلزات واسط قراردادی کاملاً ناسازگار است. در واقع، در فلزات واسط قراردادی، الکترون‌های ۴d یا ۵d به صورتی جدایی‌ناپذیر با الکترون‌های sp آمیخته شده و

جدول ۷-۲ پیکربندی الکترونی فلزات خاکی نادر جامد.

Z	فلز	پیکربندی الکترونی			ساختار بلوری	
		۴f	۵d	۶s		
۵۷	لاتانتیم	La	۰	۱	۲	dhcp
۵۸	سریوم*	Ce	۱	۱	۲	fcc
۵۹	پرازئودیمیم	Pr	۲	۱	۲	dhcp
۶۰	نئودیمیم	Nd	۳	۱	۲	dhcp
۶۱	پرومتیم	Pm	-	-	-	
۶۲	ساماریوم	Sm	۵	۱	۲	rh
۶۳	اروپیم	Eu	۷	۰	۲	bcc
۶۴	گادولینیم	Gd	۷	۱	۲	hcp
۶۵	تریمیم	Tb	۸	۱	۲	hcp
۶۶	دیسپروسیم	Dy	۹	۱	۲	hcp
۶۷	هولمیم	Ho	۱۰	۱	۲	hcp
۶۸	اربریم	Er	۱۱	۱	۲	hcp
۶۹	تالیوم	Tm	۱۲	۱	۲	hcp
۷۰	ایتربیم	Yb	۱۴	۰	۲	fcc
۷۱	لوتتیم	Lu	۱۴	۱	۲	hcp

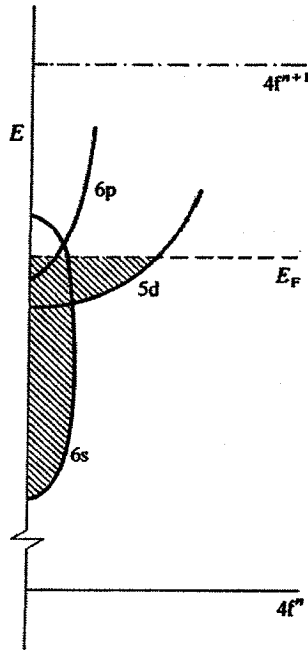
hcp = dhcp دوگانه، با زنجیره روی هم چینی... ABACABAC... rh = لوزی رخ  
\* برخی از خواص Ce به ویژه در فشارهای بالا، بر مشخصه ظرفیت آمیخته آن دلالت دارند.

مشخصه واسط بودن را در نوار ظرفیت ایجاد می‌کنند و (حداقل در ارتباط با خواص ترابری) این نوار را به صورت کمیتی در می‌آورند که دیگر نمی‌توان تعریف دقیقی برای آن ارائه داد.

برای الکترون‌های ۴f سرشت شبه‌اتمی در نظر می‌گیریم؛ یعنی حالت‌های ۴f پُر زیر انرژی فرمی و حالت‌های خالی بالای آن قرار می‌گیرند. به دلیل سرشت اتمی پوسته ۴f، فلزات خاکی نادر دارای خاصیت مغناطیسی، با گشتاورهای اتمی بسیار مشابه با گشتاور یون‌ها یا اتم‌های آزاد، هستند. خاصیت مغناطیسی قابل ملاحظه فلزات خاکی نادر بسیاری از خواص فیزیکی دیگر آنها، مثل خواص ترابری، برهم‌کنش‌های فوق‌ریز و ظرفیت‌های گرمایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

فلزات خاکی نادر بسیار واکنش‌پذیر بوده و به آسانی اکسید می‌شوند. به‌علاوه، با عناصری مثل P، B، N و S ترکیب می‌شوند، که این ترکیبات به خاطر خواص ترابری (اغلب نیم‌رسانایی)، اپتیکی و مغناطیسی خود، بسیار مورد توجه‌اند. ترکیب‌های بین‌فلزی عناصر خاکی نادر با Fe و Co، مواد مغناطیسی مهمی را تشکیل می‌دهند.

چنان که گفته شد، حتی وقتی اتم خاکی نادر بخشی از یک فلز جامد، یک ترکیب و یا یک آلیاژ را تشکیل می‌دهد، ظرفیت آن کمیتی خوش‌تعریف است. در واقع با آگاهی از خواص فیزیکی،



شکل ۷-۲۷ نمودار طرحوار انرژی برای یک فلز خاکی نادر. الکترون‌های ظرفیت معمولاً دو الکترون  $6s$  و یک الکترون  $5d$  هستند که با هم یک نوار ظرفیت هیبریدی تشکیل می‌دهند. ترازهای  $4f$  ذاتاً مشخصه اتمی دارند. عناصر مختلف خاکی نادر دارای نوارهای ظرفیت مشابه و وابسته به پیکربندی‌های متفاوت  $4f$  اتمی هستند. در تلاش برای نشان دادن برانگیختگی‌های بین حالت‌های اشغال‌شده مختلف  $4f$  روی نمودارهای ساختار نواری تک‌ذره‌ای، باید دقت کافی به عمل آید.

که در این زمینه اندازه اتمی کمیت بسیار مؤثری است، می‌توان ظرفیت را تعیین کرد. امروزه، ظرفیت «آمیخته» یا «افت‌وخیزی» موضوعی بسیار مورد توجه است. مثلاً در  $SmB_6$  چنین به نظر می‌رسد که اتم‌های  $Sm$  دارای ظرفیت کسری‌اند و تصور می‌شود که هر اتم با نوعی افت‌وخیزی، بخشی از وقت خود را در حالت با ظرفیت  $+3$  و بخشی را در حالت  $+2$  می‌گذراند، و بدین ترتیب ظرفیت میانگین کسری مناسب را نشان می‌دهد.

در بسیاری از موارد، کار تجربی با ترکیب‌ها و آلیاژهای خاکی نادر، به ویژه ترکیب‌های با خواص نیمرسانایی، به خاطر مشکلات ناشی از آماده‌سازی تک‌بلورهایی با نسبت‌های شیمیایی معین، مختل می‌شود. حتی تهیه فلزات با درجه خلوص بسیار بالا دشوار است، که این امر محدودیت‌هایی را در مطالعه سطوح فرمی آنها با روش‌های معمولی‌تر ایجاد می‌کند. از لحاظ نظری نیز، مسائل مهمی وجود دارند. ترازهای  $4f$ ، که جایگزیده‌اند، خارج از حیطه محاسبات ساختار نواری تک‌الکترونی

معمولی که تأکید آن بر تابع بلوخ است، قرار می‌گیرند. بنابراین، با این که کوشش‌هایی برای محاسبه سرشت نواری حالت‌های  $f$ sd به عمل آمده است، اما این محاسبات با توجه به موقعیت حالت‌های  $f$ sd نسبت به ترازهای  $f$  در نمودار انرژی، اطلاعات اندکی را به دست می‌دهد. در سال‌های اخیر، تلاش زیادی برای حل تجربی این مسأله با استفاده از طیف‌سنجی فوتوالکترونی به عمل آمده است. امروزه، تولید سالانه جهانی عناصر خاکی نادر حدود ۴۰۰۰ تن است، ولی بیشتر آن به صورت فلز ممزوج<sup>۱</sup> است، که آلیاژی است مرکب از  $50\% \text{Ce}$ ،  $30\% \text{La}$  و  $20\%$  عناصر خاکی نادر مختلف، بسته به کانی اولیه. فلز ممزوج کاربردهای متالورژیکی دارد: قابلیت تراشکاری آهن قالب‌گیری شده را بالا می‌برد و اگر به فولاد اضافه شود، گوگرد و فسفر را با ترکیب‌های خاکی نادر دیرگداز پیوند داده و بدین وسیله از تشکیل سولفید منگنز جلوگیری می‌کند. ورق فولاد نورد گرم شده دارای همسانگردی بهتر و قدرت مکانیکی بیشتر است. سالانه حدود ۳۵۰۰ تن فلز ممزوج تولید می‌شود. کاربرد دیگری که کمتر جنبه صنعتی دارد، آلیاژی است مرکب از  $75\%$  فلز ممزوج و  $25\%$  آهن که به فرورسیریم معروف است و در تولید سنگ چخماق برای فندک سیگار استفاده می‌شود. کاربرد علمی تر خاکی‌های نادر استفاده از آنها به عنوان کاتالیزور در پالایش مواد نفتی و به صورت ماده افزودنی در شیشه‌های اپتیکی با کیفیت بالاست. در سال‌های اخیر، به ترکیبات  $\text{RT}_2$  (R یک عنصر خاکی نادر و T یک فلز واسط) توجه زیادی شده است. مثلاً  $\text{SmCo}_5$  سال‌ها به عنوان بهترین ماده مغناطیسی دائمی مورد استفاده قرار می‌گرفت، ولی امروزه کاربرد آن به خاطر مشکل دستیابی و هزینه بالای Sm و Co محدود شده است (کبالت در واقع ماده نادری است. تولید جهانی آن در حدود ۳۵۰۰۰ تن در سال است، که  $70\%$  آن از معادن کنگو استخراج می‌شود). پژوهش برای رسیدن به آلیاژهای جایگزین منجر به کشف خواص عجیب  $\text{LaNi}_5$  شد. این آلیاژ مقادیر شگفت‌انگیزی از هیدروژن را در خود حل می‌کند و وقتی به اشباع می‌رسد، هیدروژن آن بیش از هیدروژن مایع هم‌حجم آلیاژ است. ولی آنچه اهمیت بیشتری دارد این است که با کنترل دمای آلیاژ، هیدروژن ممکن است به سرعت آزاد یا دوباره جذب شود. این ویژگی‌ها، آلیاژ  $\text{LaNi}_5$  را به عنوان محیطی مناسب برای ذخیره هیدروژن برای سیستم‌های انرژی هیدروژنی مطرح می‌سازند. گرچه La فراوان و ارزان است، اما Ni گران است. لذا تلاش‌هایی به عمل آمده است تا ترکیبات دیگری برای این منظور شناسایی شوند. نتیجه اخیر پژوهش‌های متالورژیکی خاکی نادر، کشف ماده مغناطیسی دائمی  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  با کیفیت استثنائی بوده است. بی‌تردید، این عناصر در آینده کاربردهای بسیاری خواهند داشت و با وجود گرانی دیگر نادر نیستند.



## ۱۲-۷ فلزات اکتینید

Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf

از این مجموعه، U، Th، و Pu بیش از همه مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. همه آنها پرتوزا و لذا خطر آفرینند. با وجود این، می‌توان ایزوتوپ‌هایی مثل  $^{238}\text{U}$  و  $^{244}\text{Pu}$  را تهیه کرد که خطر کمتری دارند. فلزات بعد از U به طور طبیعی وجود نداشته و باید آنها را از طریق برهم‌کنش‌های هسته‌ای تهیه کرد. اکتینیدها فقط تا اینشتینیم (Es)<sup>۱</sup> در دسترس و توزین پذیرند. به‌علاوه، از آنجا که در اغلب کارهای علمی نیاز به تک‌بلورهاست، شگفت‌انگیز نیست که به U، Th، و Pu توجه بیشتری شده است. از این سه فلز، به ویژه Pu فلزی بسیار پیچیده است که زیر نقطه ذوب نسبتاً پایین خود (۶۴۰°C)، حداقل در شش فاز مختلف بلوری می‌شود. در مقایسه با فلزات خالص، اطلاعات صریح کمی درباره ساختار نواری این فلزات وجود دارد، مگر Th که داده‌هایی از سطح فرمی آن در دست است. در حال حاضر، تصور می‌شود که اکتینیدهای سنگین (Am و بعد از آن) دارای ترازهای ۵f قویاً جایگزیده‌ای بوده و به خاکی نادرها شباهت دارند، در حالی که در اکتینیدهای سبکتر، الکترون‌های ۵f سرگردان بوده و با حالت‌های ۶d و ۷s یک نوار رسانش کاملاً هیبریدی را تشکیل می‌دهند. این فلزات، جز اهمیتشان در صنعت انرژی هسته‌ای، کاربردهای عملی کمی داشته‌اند؛ حتی Th تنها در آرایش رشته‌های تنگستن و یا به شکل اکسید به عنوان سرامیک آزمایشگاهی کاربرد محدودی پیدا کرده است. اما از طرفی، این عناصر از دیدگاه بنیادی مقوله‌های مهمی در پژوهش هستند.

## پیوست ۷-۱ تقریب الکترون نسبتاً آزاد

نقطه آغاز استخراج (۷-۱۵) رابطه زیر است:

$$\sum_k \lambda_k c(k) e^{ikx} + \sum_G \sum_k U(G) c(k) e^{i(k+G)x} = E \sum_k c(k) e^{ikx} \quad (28-7)$$

طرفین این رابطه را در  $e^{-ik'x}$  ضرب کرده و روی x از ۰ تا L (ابعاد بلور) انتگرال می‌گیریم:

$$\sum_k \lambda_k c(k) \int_0^L e^{i(k-k')x} dx + \sum_G \sum_k U(G) c(k) \int_0^L e^{i(k-k'+G)x} dx = E \sum_k c(k) \int_0^L e^{i(k-k')x} dx \quad (29-7)$$

۱- البته، عناصر  $^{238}\text{U}$ ،  $^{235}\text{U}$ ،  $^{239}\text{Pu}$ ،  $^{241}\text{Am}$ ،  $^{243}\text{Am}$ ،  $^{244}\text{Pu}$ ،  $^{247}\text{Bk}$ ،  $^{247}\text{Cf}$ ،  $^{251}\text{Cf}$ ،  $^{252}\text{Cf}$  که در اینجا نامده‌اند، نیز جزء اکتینیدها محسوب می‌شوند (مترجم).

با فرض

$$I_{kk'} = \int_0^L e^{i(k-k')x} dx = \frac{1}{i(k-k')} [e^{i(k-k')x}]_0^L \quad (۳۰-۷)$$

مقادیر مجاز  $k$  و  $k'$  با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای تعیین می‌شود. شرایط مرزی دوره‌ای در یک شبکه خطی مستلزم آن است که

$$k = p \frac{2\pi}{L}, \quad k' = p' \frac{2\pi}{L}$$

که  $p$  و  $p'$  اعداد صحیحند، لذا  $e^{i(k-k')L} = e^{i2\pi(p-p')} = 1$  است. بنابراین وقتی  $k = k'$  باشد، خواهیم داشت:

$$I_{kk'} = L$$

و وقتی  $k \neq k'$  باشد، داریم:

$$I_{kk'} = 0$$

در نتیجه معادله (۲۹-۷) به صورت زیر در می‌آید:

$$\lambda_{k'} c(k') + \sum_G U(G) c(k' - G) = E c(k') \quad (۳۱-۷)$$

علامت پریم روی  $k$  دیگر لازم نیست و بالاخره به (۱۶-۷) می‌رسیم، یعنی:

$$(\lambda_k - E) c(k) + \sum_G U(G) c(k - G) = 0 \quad (۳۲-۷)$$

اکنون نشان می‌دهیم که چگونه می‌توان از (۳۲-۷) برای تعیین رفتار الکترونی که در یک پتانسیل دوره‌ای حرکت می‌کند، استفاده کرد. فرض کنیم که این پتانسیل با تک‌ضریب فوریه  $U(G_1)$  مشخص می‌شود، یعنی وضعیتی نظیر آنچه با رابطه (۱-۷) داده شده، ولی با  $U_0 = 0$ . معادله (۳۲-۷) دنباله‌ی پایانی از معادلات شامل  $k, k \pm G_1, k \pm 2G_1, k \pm 3G_1, \dots, k \pm nG_1, \dots$  است. این دنباله را در  $k \pm 3G_1$  قطع می‌کنیم. نخست (۳۲-۷) را بر مبنای  $k$  می‌نویسیم، که خودبه‌خود بردارهای موج  $k - G$  و  $k + G$  را در بر می‌گیرد (به جای  $G_1$ ، می‌نویسیم  $G$ ):

$$(\lambda_k - E) c(k) + U c(k - G) + U c(k + G) = 0$$

اگر معادله (۳۲-۷) برای  $k - G$  و  $k + G$  نوشته شود، معادلاتی دربردارنده بردارهای موج جدید  $k - 2G$  و  $k + 2G$  به دست می‌آیند و به همین ترتیب می‌توان ادامه داد. معادلات مورد نیاز، که به طور متقارن حول معادله آغازین مرتب شده‌اند، به قرار زیرند:

$$\begin{aligned}
 (\lambda_{k-\gamma G} - E) c(k - \gamma G) + U c(k - \gamma G) + U c(k - \gamma G) &= 0 \\
 (\lambda_{k-\gamma G} - E) c(k - \gamma G) + U c(k - \gamma G) + U c(k - G) &= 0 \\
 (\lambda_{k-G} - E) c(k - G) + U c(k - \gamma G) + U c(k) &= 0 \\
 (\lambda_k - E) c(k) + U c(k - G) + U c(k + G) &= 0 \\
 (\lambda_{k+G} - E) c(k + G) + U c(k) + U c(k + \gamma G) &= 0 \\
 (\lambda_{k+\gamma G} - E) c(k + \gamma G) + U c(k + G) + U c(k + \gamma G) &= 0 \\
 (\lambda_{k+\gamma G} - E) c(k + \gamma G) + U c(k + \gamma G) + U c(k + \gamma G) &= 0
 \end{aligned}$$

که می‌توان به طور نامتناهی ادامه داد. اگر ضرایب بالاتر  $U$  نیز در نظر گرفته شوند، هیچ مشکلی پیش نمی‌آید، فقط معادلات بزرگتر می‌شوند. معادلات بالا را می‌توان بر حسب ضریب  $c$  مرتب کرد، که در آن صورت دستگاهی از معادلات خطی برای  $c$ ها تشکیل می‌شود. این معادلات تنها در صورتی برای  $c$ ها ریشه قابل قبول دارند که دترمینان ضرایب صفر باشد. این دترمینان را می‌توان به آسانی به شکل زیر نوشت:

$$\begin{vmatrix}
 \lambda_{k-\gamma G} - E & U & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 U & \lambda_{k-\gamma G} - E & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \lambda_{k-G} - E & U & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & U & \lambda_k - E & U & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & U & \lambda_{k+G} - E & U & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & U & \lambda_{k+\gamma G} - E & U & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{k+\gamma G} - E & U \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \lambda_{k+\gamma G} - E
 \end{vmatrix} = 0 \quad (۳۳-۷)$$

$k$  در گستره  $-\pi/a \leq k_i \leq \pi/a$  است و برای هر  $k_i$  خاص، یک  $\lambda_i$  متناظر و یک دترمینان مثل (۳۳-۷) وجود دارد. حل (۳۳-۷) برای یک  $k_i$  معین منجر به هفت ویژه‌مقدار  $E_{ip}$  (از ۱ تا ۷) می‌شود. این  $E_{ip}$ ها وقتی به صورت تابعی از  $k_i$  رسم شوند، هفت نوار نخستین را در طرح منطقه کاهش‌یافته توصیف می‌کنند. حل (۳۳-۷)، حتی فقط با یک ضریب پتانسیل، کار دشواری است. اگر تنها الکترون‌های دو نوار نخست (یعنی الکترون‌های با بردار موج‌های  $k$  و  $k - G$ ) مد نظر باشند، آنگاه از مقایسه اندازه  $\lambda$ های مختلف با مقادیر  $E$  مورد نظر، دیده می‌شود که ضرایب  $c$  مربوط به  $k \pm \gamma G$  و  $k \pm 2G$  بسیار کوچک می‌شوند. لذا این جملات را در نظر نمی‌گیریم، و چنان که در زیر خواهیم دید، حتی  $c(k + G)$  نیز قابل چشم‌پوشی است. بنابراین، بحث تک‌مؤلفه فوریه حاضر را می‌توان به یک ماتریس  $2 \times 2$  تنها شامل جملات  $k$  و  $k - G$  محدود کرد.

بنابراین اکنون مقادیر انرژی را در مرز منطقه، یعنی وقتی  $k_i = G/2 = \pi/a$  است، تعیین کرده و با چشم‌پوشی از جملاتی که برای آنها  $c(k_i)$  کوچک است، مسأله را ساده‌تر می‌کنیم. ضرایب  $c(k)$  با رابطه (۷-۳۲) داده می‌شوند:

$$c(k) = \frac{\sum U(G)c(k-G)}{\lambda_k - E}$$

تنها آن ضرایبی که برای آنها  $\lambda_k - E$  کوچک است اهمیت دارند. حال روی مرز منطقه که  $k > 0$  است، داریم:  $k = \frac{1}{2}G$ ، بنابراین ضرایب به قرار زیرند:

$c(k)$	$k = \frac{1}{2}G$	$\lambda_k \approx E$
$c(k-G)$	$k = \frac{1}{2}G - G = -\frac{1}{2}G$	$\lambda_k \approx E$
$c(k+G)$	$k = \frac{1}{2}G + G = \frac{3}{2}G$	$\lambda_{k+G} > E$

ادامه عملیات نشان می‌دهد که تنها لازم است ضرایب  $c(k)$  و  $c(k-G)$  در نظر گرفته شوند، که در این صورت، دترمینان مسأله به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{vmatrix} \lambda_{k-G} - E & U \\ U & \lambda_k - E \end{vmatrix} = 0$$

که به معادله زیر برای  $E$  می‌انجامد:

$$(\lambda_{k-G} - E)(\lambda_k - E) - U^2 = 0$$

چون در مرز منطقه داریم:

$$\lambda_k = \lambda_{G/2} = \lambda_{k-G} = \lambda$$

بنابراین،

$$(\lambda - E)^2 - U^2 = 0$$

که در نتیجه، پاسخ  $E = \lambda \pm |U|$  به دست می‌آید، یعنی پهنای گاف انرژی در مرز منطقه برابر با  $2|U|$  است.

## مراجع

- [1] J. R. Anderson, A. V. Gold, *Phys. Rev.* **139** (1967) A1459.  
 [2] V. Heine, *Solid State Physics*, Vol. 24 (ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York (1970).  
 [3] W. Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York (1966).  
 [4] A. Mackintosh, O. Krogh Andersen, *Electronics at the Fermi Surface* (ed. M. Springford), Cambridge University Press, Cambridge (1980).  
 [5] N. F. Mott, *Adv. Phys.* **13** (1964) 325.  
 [6] L. F. Mattheis, *Phys. Rev.* **134** (1964) A970.  
 [7] F. M. Mueller, *Phys. Rev.* **153** (1967) 659.  
 [8] B. Segall, *Phys. Rev.* **125** (1962) 1099.

## مطالعه بیشتر

N. W. Ashcroft, *Lessons from Six Decades of Selectively Successful Band Theory*, Proc. Int. Conf. Teaching Modern Physics, Condensed Matter, pp. 133, World Scientific Publishing Co., Singapore (1989).

## مسائل

۱-۷ با استفاده از شکل ۷-۸ نشان دهید که اجزای منطقه چهارم بریلوئن را می‌توان چنان انتقال داد که منطقه اول را کاملاً بپوشانند. از مداد رنگی استفاده کنید تا مکان‌های اولیه و نهایی هر جزء به سهولت مشخص شود.

۲-۷ تراکم الکترون (الکترون بر اتم) چقدر باشد تا کره فرمی با سطوح منطقه بریلوئن در ساختارهای مدم (bcc) و مرم (fcc) مماس باشد؟

۳-۷ در تقریب الکترون آزاد، کمینه گاف‌های انرژی مورد نیاز در مرزهای منطقه بریلوئن برای یک ماده مرم دو ظرفیتی چه مقدار باید باشد تا منطقه اول کاملاً پر شود؟ برای Ca با  $a = 0.356 \text{ \AA}$  مقادیر عددی را محاسبه کنید.

۴-۷ محاسبه بخش ۷-۷ را برای شبکه خالی در ساختار مرم و راستای [۱۱۱] تکرار کنید.

۵-۷ یک شبکه خطی از اتم‌ها با رابطه پاشندگی زیر برای الکترون‌های ظرفیت مشخص می‌شود:

$$E = A - B \cos ka$$

که در آن  $E$ ،  $k$  و  $a$  معانی متداول خود را دارند. برای این الکترون‌های ظرفیت،  $E$  را بر حسب  $k$  و  $N(E)$  را بر حسب  $E$  تعیین کنید. خواسته‌های مسأله را با رسم نمودار نمایش دهید.

۶-۷ آلیاژی با مؤلفه‌های  $X$  و  $Y$  به صورت ترکیب  $XY$  و ساختار خطی در می‌آید. ساختار این آلیاژ ممکن است نامرتب باشد به طوری که هر جایگاه را با احتمال مساوی یک اتم  $X$  یا  $Y$  اشغال کند، یا ممکن است دارای ساختار مرتب باشد که همسایه هر اتم  $X$ ، یک اتم  $Y$  باشد. اگر شکل نوار ساختار نامرتب مشابه با مسأله ۵-۷ باشد، شکل نوار آلیاژ مرتب چگونه است؟ نتیجه را با رسم نمودار نشان دهید.

۷-۷ مفهوم فیزیکی (الف) تشدید درون‌اتمی  $s-d$  و (ب) تشدید بین‌اتمی  $d-d$  چیست؟

۸-۷ با توجه به بحث‌های این فصل، نمودارهایی رسم کنید که نشان‌دهنده شکل کیفی ساختارهای نواری انرژی کل (یعنی منحنی‌های  $N(E)$  بر حسب  $E$ ) برای عناصر زیر باشند:  $Ti$ ،  $Mo$ ،  $Pt$  و  $Cd$ . چه نوع داده‌های تجربی برای تأیید نظر خود انتخاب می‌کنید؟

۹-۷  $Cr$  و  $Gd$  هر دو فلز واسطند. شباهت‌ها و تفاوت‌های ساختارهای الکترونی آنها را وقتی به شکل اتم‌های آزاد و وقتی به صورت فلزهای چگالند تشریح کنید.

۱۰-۷ چگونه می‌توان با استفاده از نظریه نواری، شکل‌های اصلی ماده چگال (یعنی نارساها، نیم‌رساناها و فلزات) را شناسایی کرد؟

۱۱-۷ چهار منطقه نخست بریلوئن را برای یک شبکه فضایی راستگوشی با ابعاد یاخته بسط  $a$  و  $b$  ( $a = b$ )، رسم کنید.

## چسبندگی فلزات خالص

اکنون که تصویر فیزیکی مناسبی از ساختار نواری انرژی فلزات خالص در دست داریم، بهتر می‌توان انرژی چسبندگی فلزات را درک کرد. برای این منظور به بحث فصل اول بازمی‌گردیم.

### ۱-۸ فلزات ساده‌تر

بحث را با فلزات قلیایی آغاز می‌کنیم. چنان که دیدیم، نوارهای انرژی این فلزات شباهت زیادی به نوارهای الکترون آزاد دارند. البته نیازی به بررسی ساختار نواری در فضای  $k$  نیست، ولی باید دید نوار ترازهای الکترون ظرفیت، چگونه در اثر همپوشی مدارهای بیشتر به علت کاهش فاصله بین اتمی میانگین، پهن می‌شوند (شکل ۱-۸). این پدیده با دو اثر مهم زیر همراه است:

(الف) پهن‌شدگی حالت‌های اتمی تیز اولیه در اثر برهم‌کنش متقابل مدارهای الکترونی اتم‌های

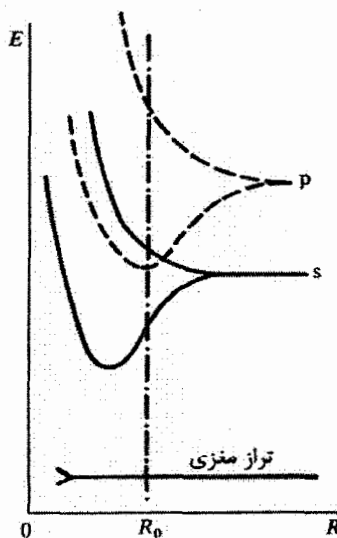
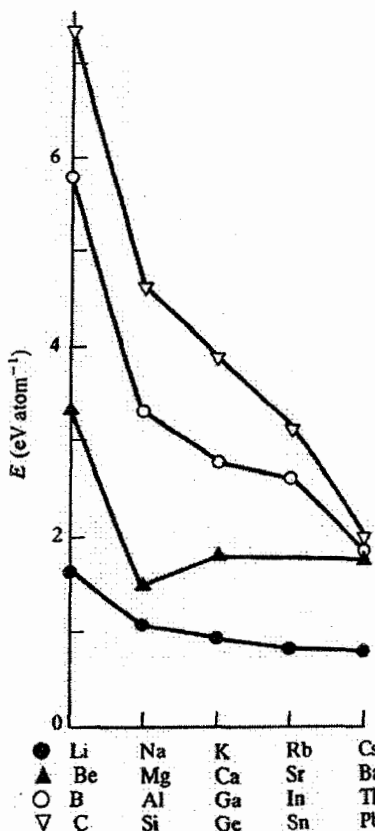
مختلف، که آنها را به تشدیدهای پیوندی و پادپیوندی نسبت می‌دهیم؛

(ب) جابه‌جایی مرکز گرانی ترازها، بخشی در اثر همپوشی پتانسیل‌های اتمی و بخشی دیگر به

علت سرشت پهن‌شدگی.

در تصویر ساده‌ارائه شده در شکل ۱-۸ دیده می‌شود که برای عنصری با یک تک‌الکترون ظرفیت (یا به طور کلی، یک زیرنوار نیمه‌پُر)، حالت چگالیده پایدارتر از بخار اتم‌های مستقل است، زیرا تنها حالت‌های موجود در نیمه پایینی نوار اشغال شده‌اند. حتی اگر مرکز گرانی ترازها به انرژی‌های پایتتراز تراز انرژی در اتم آزاد جابه‌جا نشود، این پایداری حفظ می‌شود. این چسبندگی را می‌توان بر حسب جاذبه الکترواستاتیکی بین توزیع یکنواخت گاز الکترونی و یون‌های مثبت توجیه کرد، جاذبه‌ای که جزئی از آن با انرژی جنبشی الکترون‌ها خنثی می‌شود. محاسبه مناسب انرژی چسبندگی مستلزم بررسی دقیق سهم‌های تبادلی و همبستگی است، که می‌توان این محاسبه را با دقت خوبی برای فلزات قلیایی انجام داد. این بررسی‌ها نشان می‌دهند که انرژی چسبندگی را می‌توان به صورت

تابعی از  $r_s$  (بخش ۶-۲) بیان کرد، که البته با کاهش  $r_s$  (یعنی افزایش چگالی گاز الکترون) افزایش می‌یابد. با گذر از قلیایی‌های تک‌ظرفیتی به فلزات قلیایی خاکی دوظرفیتی، می‌توان انتظار داشت که نوار ظرفیت پر شده و در نتیجه اثر بستگی توصیف شده در بالا از بین برود. ولی، چندین ویژگی دیگر نیز وجود دارند که باید لحاظ شوند. امکان جابه‌جایی شیمیایی مرکز گرانی ترازهای الکترونی به پایتتر از انرژی اتم آزاد وجود دارد، ولی این امکان هم هست که قبل از پُر شدن کامل حالت‌های  $s$ ، حالت‌های پایتتر نخستین زیرنوار  $p$  اشغال شوند، که این امر یک تأثیر پیوندی قوی به دنبال دارد. افزون بر آن، گاز الکترون در فلزات قلیایی خاکی نسبت به فلزات قلیایی به مراتب چگالتر است. اثر نهایی عبارت است از افزایش انرژی چسبندگی در این فلزات در مقایسه با فلزات قلیایی (شکل ۸-۲)، افزایشی که ممکن است با حضور نوارهای خالی  $d$  در نزدیکی تراز فرمی (نظیر آنچه در  $Ca$  رخ می‌دهد) باز هم بیشتر شود. در ادامه بار دیگر به این موضوع باز خواهیم گشت.



شکل ۸-۱ و ۸-۲ وابستگی ترازهای انرژی الکترون به فاصله بین‌اتمی.  $R_0$  فاصله تعادلی اتم‌هاست.

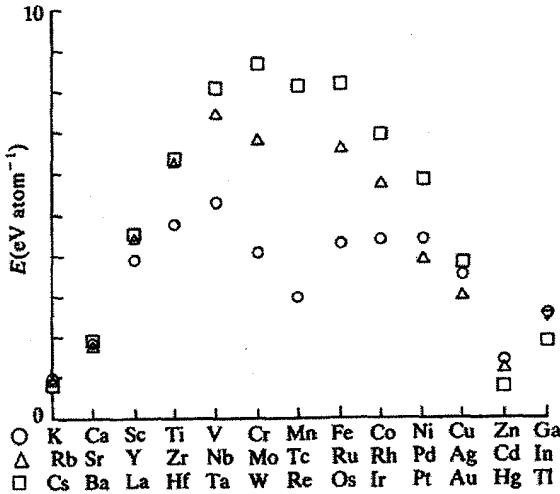


عناصر سه‌ظرفیتی In، Ga، Al و TI را می‌توان به روشی مشابه با فلزات قلیایی بررسی کرد زیرا، گرچه حالت‌های s پُرند، اما پایینترین نوار فقط تا نیمه پُر است، بنابراین تنها اربیتال‌های پیوندی اشغال شده‌اند. عناصر سه‌ظرفیتی نیز دارای مقادیر  $r_s$  نسبتاً کوچک بوده و انرژی‌های چسبندگی آنها بزرگتر از فلزات دوظرفیتی‌اند.

عناصر چهارظرفیتی Si و Ge را می‌توان برحسب پیوند کووالانسی (توصیف شده در فصل اول) بررسی کرد، که این نوع پیوند نتیجه تقسیم حالت‌های الکترونی به حالت‌هایی با سرشت پیوندی و پادپیوندی است. شاید سؤال شود که چرا عناصر Sn و Pb به صورت فلزات واقعی و نه به صورت نیمرساناهایی با پیوند کووالانسی ظاهر می‌شوند؟ پاسخ این است که در Pb، برای راندن یک الکترون s به درون سومین حالت p برای تشکیل اربیتال‌های هیبریدی  $sp^2$  انرژی زیادی لازم است. لذا ساختار الکترونی فلزی با گاز تقریباً یکنواختی از الکترون‌های توصیف شده با توابع موج تخت، حالتی با کمترین انرژی است. با توجه به زوج بودن تعداد الکترون‌ها، بستگی این عناصر نسبتاً ضعیف است، ولی باز هم  $r_s$  به طور چشمگیری کوچکتر از  $r_s$  در فلزات قلیایی است، به طوری که چسبندگی در Pb بزرگتر از چسبندگی در فلزات قلیایی است.

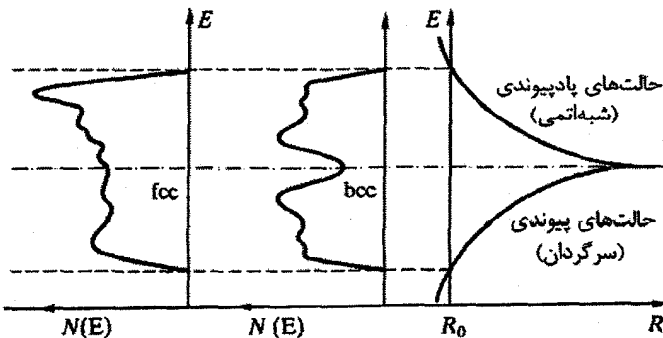
## ۸-۲ فلزات واسطه

از شکل ۸-۳ پیداست که نه تنها انرژی بستگی فلزات واسطه به مراتب بزرگتر از انرژی فلزات sp ساده‌تر است، بلکه تغییرات مشخصه مشابهی در هر سه ردیف از این عناصر نیز وجود دارد. این ویژگی را باید به حضور الکترون‌های d نسبت داد. دیدیم که الکترون‌های d نوار نسبتاً باریکی از ترازها را اشغال می‌کنند که از توزیع حالت‌ها در پنج زیرنوار شکل گرفته است. بار دیگر تأکید می‌شود که تشدیدهای بین‌اتمی بین حالت‌های dی اتم‌های همجوار، موجب تشکیل نواری از ترازها می‌شوند، که نیمه پایین نوار را به حالت‌های پیوندی و بخش بالایی آن را به حالت‌های پادپیوندی نسبت می‌دهیم. توزیع دقیق ترازها به تقارن بلور بستگی دارد؛ شاید تجزیه نوارها به سرشت پیوندی و پادپیوندی در ساختار مدم (bcc) نسبت به ساختارهای دیگر آشکارتر باشد (شکل ۸-۴). در هر ردیف، از چپ به راست پهنای نوار d باریکتر می‌شود، که البته در بحث کیفی حاضر، این ویژگی نادیده گرفته می‌شود. روشن است که با پُر شدن تدریجی نوار d، الکترون‌ها نخست ترازهای پیوندی، یعنی ترازهای واقع در زیر انرژی تراز اتمی d تبهگن، را اشغال می‌کنند. بنابراین، افزایش انرژی



شکل ۸-۳ انرژی‌های چسبندگی سه ردیف از فلزات واسطه  $d$  همراه با انرژی‌های برخی از عناصر همجوار [۱].

چسبندگی از Sc به V، Y به Mo و La به W، به‌سادگی قابل درک است. این اثر وقتی نوار  $d$  نیمه‌پُر است باید محسوس‌تر باشد، که برای Mo و W تقریباً چنین است، اما چنان که دیده می‌شود، رفتار Cr و Mn (با این که نوار  $d$  در آنها دقیقاً تا نیمه پُر است) از الگوی مورد انتظار انحراف چشمگیری دارد. همچنین در شکل ۸-۳ دیده می‌شود که انرژی چسبندگی هر سه عنصر هم‌الکترون (هم‌گروه)، با ترتیب  $5d < 4d < 3d$  افزایش می‌یابد، که می‌تواند ناشی از افزایش همپوشی بین‌اتمی، در اثر افزایش قطر مدار الکترون‌های ظرفیت با عدد اتمی باشد.



شکل ۸-۴ نمایش طرزوار نوارهای  $d$  برای ساختارهای مرم (fcc) و مدم (bcc)، که اثر فاصله بین‌اتمی  $R$  و تقسیم نوارها به بخش‌های پیوندی و پادپیوندی را نشان می‌دهد.

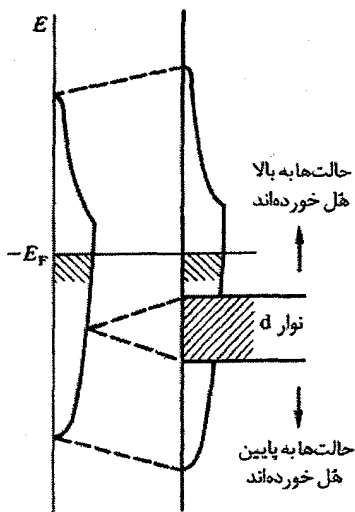
پس از این که نوارهای d تا نیمه پُر شدند، افزایش بیشتر الکترون‌ها با اشغال ترازهای پادیوندی همراه می‌شود که لزوماً کاهش چسبندگی را به دنبال دارد. در مورد Cu، Ag و Au با نوارهای d کاملاً پُر، ممکن است گفته شود که الکترون‌های d دیگر مشارکت قابل توجهی در انرژی بستگی ندارند، که این موضوع به طور مشروح مورد بحث قرار خواهد گرفت.

البته الکترون‌های رسانش نیز در چسبندگی فلزات واسط شرکت می‌کنند، ولی اثر آنها در مقایسه با سهم الکترون‌های d در چسبندگی کوچک است.

### ۳-۸ فلزات پس‌واسط

در بحث حاضر، مهمترین فلزات پس‌واسط عبارتند از Cu، Ag و Au و نیز Zn، Cd و Hg. نخست Cu را در نظر می‌گیریم، که نوار d آن کامل است و، چنان که در بالا اشاره شد، به نظر می‌رسد که دیگر نقشی در سازوکارهای پیوند نداشته باشد. از طرفی، می‌دانیم که گرچه الکترون‌های رسانش در Cu نسبت به الکترون‌های رسانش مثلاً در K تفاوت چندانی ندارند، ولی انرژی چسبندگی Cu به مراتب بیشتر از انرژی چسبندگی K است (در حدود ۴ برابر). مسلماً،  $\Gamma_8$  در Cu به مراتب کوچکتر از  $\Gamma_8$  در K است، گرچه به کوچکی  $\Gamma_8$  در Al نیست. لذا گمان نمی‌رود که بتوان چسبندگی بهتر فلزات سکه‌زنی را صرفاً بر حسب چگالی گاز الکترون رسانش توضیح داد. سؤال اینجاست که با این که نوار d در این عناصر کاملاً پُر است، آیا الکترون‌های آن هیچ اثری دارند؟ در واقع این تفکر وجود دارد که شاید الکترون‌های d از طریق یک برهم‌کنش واندروالسی مشارکت داشته باشند، ولی این اثر ضعیفی است و برای ارائه یک توضیح قانع‌کننده، کافی نیست. به جای آن باید سازوکار دفع ترازهای انرژی را به عنوان یک سازوکار ممکن در نظر گرفت.

برخلاف K، نوار رسانش در Cu توسط نوار d به دو بخش تقسیم می‌شود، به عبارتی، نوار d را می‌توان به صورت گوه‌ای تصور کرد که بخش‌های بالایی و پایینی نوار رسانش را از هم جدا می‌کند. یک نوار چگال باریک از ترازهای d، حالت‌های رسانش را دفع می‌کند، بدین ترتیب که حالت‌های بالاتر از خود را به انرژی‌های بالاتر فرستاده و حالت‌های زیرین را فشرده می‌کند (شکل ۵-۸). مسلماً اثر خالص، دفع حالت‌های خالی به انرژی‌های بالاتر و فشرده شدن ترازهای اشغال‌شده به انرژی‌های پایینتر خواهد بود. به این ترتیب، الکترون‌های d مشارکت چشمگیری در پیوند دارند. سازوکار مشابهی برای Ag و Au نیز وجود دارد.



شکل ۵-۸ سازوکاری که به واسطه آن، نوار  $d$  پُر در  $\text{Cu}$  به بستگی این عنصر کمک می‌کند.

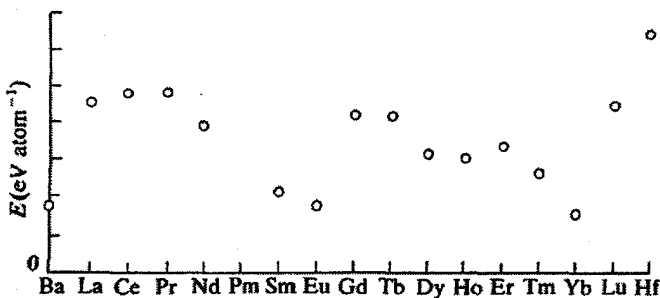
اکنون می‌توان پی برد که چرا با گذر از یک فلز سکه‌زنی به عنصر دوظرفیتی همجوار آن، چنین کاهش چشمگیری در انرژی بستگی مشاهده می‌شود. در  $\text{Zn}$ ، الکترون‌های  $d$  به اندازه  $14/5 \text{ eV}$  زیر  $E_F$  و درست زیر لبه پایین نوار رسانش قرار دارند. جز جاذبه بسیار ضعیف و اندروالسی، آنها تنها می‌توانند با هل دادن تمامی نوار رسانش به انرژی‌های بالاتر، اثری منفی بر انرژی چسبندگی داشته باشند. بنابراین نوار  $d$  پر از هیچ راهی به بستگی کمک نمی‌کند. این وضعیت به خاطر دوظرفیتی بودن  $\text{Zn}$  باز هم بدتر می‌شود. برای این عناصر دوظرفیتی، نتیجه می‌گیریم که نوار  $d$  برای ایجاد پیوند زیان‌بخش است.

با گذر از  $\text{Zn}$  به  $\text{Ga}$ ،  $\text{Cd}$  به  $\text{In}$  و یا  $\text{Hg}$  به  $\text{Tl}$ ، انرژی چسبندگی افزایش می‌یابد؛ اکنون الکترون‌های  $d$  به صورت بخشی از مغزی یونی درمی‌آیند و تراز انرژی آنها چنان از سطح فرمی دور است که بی‌اثر می‌شوند، و لذا بار دیگر ملاحظات گاز الکترون آزاد را پذیرفته و انتظار داریم که فلز سه‌ظرفیتی پایدارتر از فلز دوظرفیتی باشد.

اکنون می‌توان  $\text{K}$  و  $\text{Ca}$  را مقایسه کرد. جز در مورد کاهش  $s$ ، پی بردن به این که چرا  $\text{Ca}$  پایدارتر از  $\text{K}$  است، دشوار است، ولی در اینجا دوباره با الکترون‌های  $d$  مواجه می‌شویم. نوار  $d$  در  $\text{Ca}$  خالی است، ولی پایتترین ترازهای آن درست بالای  $E_F$  قرار می‌گیرند. بر اساس سازوکار دافعه ترازها، الکترون‌های  $d$  می‌توانند با فشردن ترازهای اشغال‌شده  $4sp$  به انرژی‌های پایتتر، موجب بستگی پایدارتر شوند.

## ۴-۸ فلزات خاکی نادر

این عناصر معمولاً به دو گروه خاکی‌های نادر سبک (Ce تا Eu) و سنگین (Gd تا Lu) تقسیم می‌شوند. بررسی گروه نخست مشکلتر است، زیرا با وجودی که به نظر می‌رسد الکترون‌های ۴f به شدت به یون‌ها مقیدند، ولی مدار آنها نسبت به مدار الکترون‌ها در عناصر سنگینتر این سری، قطر بزرگتری داشته و لذا به میدان‌های بلوری موضعی بسیار حساسند. هنوز هم بحث قابل ملاحظه‌ای پیرامون امکان «شبه‌غیرموضعی شدن» الکترون‌های f در خاکی‌های نادر سبکتر در جریان است. ساده‌ترین رهیافت این است که فرض شود تنها حالت‌های ۶s و ۵d نوار انرژی تشکیل می‌دهند و در این صورت، تعداد الکترون‌های رسانشی با توجه به عدد اشغال پوسته ۴f تعیین می‌شود. در حالت فلزی چگالیده، انتظار می‌رود که این عناصر دارای سه الکترون ظرفیت بر اتم بوده و ساختار نوار انرژی همه خاکی‌های نادر تقریباً یکسان باشد. لذا می‌توان انتظار داشت که همه آنها انرژی چسبندگی یکسانی داشته باشند. اما چنان که شکل ۸-۶ نشان می‌دهد، در واقع تغییرات چشمگیری به صورت *دندان‌اره‌ای* وجود دارد. این رفتار در نگاه اول ممکن است عجیب به نظر برسد، ولی باید به خاطر داشت که انرژی چسبندگی مبتنی بر مقایسه انرژی جرم معلومی از فلز با انرژی همان جرم از بخار اتم‌های آزاد آن است. می‌دانیم که اتم‌های خاکی نادر خنثی La، Gd و Lu سه ظرفیتی‌اند، در حالی که بقیه آنها دو ظرفیتی هستند (جدول ۷-۱ را ببینید). بنابراین در بررسی انرژی‌های چسبندگی مشاهده‌شده، وضعیت‌های فلزی مشابه (سه ظرفیتی) را با پیکربندی‌های مختلف اتم‌های آزاد (دو یا سه ظرفیتی) مقایسه می‌کنیم. این امر منشأ تغییرات مشاهده شده در شکل ۸-۶ است. اما اگر انرژی‌های فازهای فلزی با اتم‌های آزاد در پیکربندی یکسانی مقایسه شوند (یعنی، همه سه ظرفیتی باشند)، مشاهده خواهد شد که مطابق با انتظار اولیه ما، انرژی‌های بستگی به‌راستی اساساً مساوی‌اند.



شکل ۸-۶ انرژی چسبندگی فلزات خاکی نادر [۱].

مرجع

[1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn. Wiley, New York (1986).

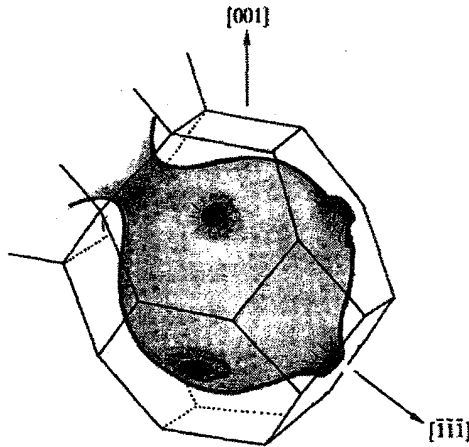
## برخی از خواص فیزیکی فلزات

### ۹-۱- سطح فرمی<sup>۱</sup>

نخستین ماده‌ای که سطح فرمی آن تعیین شد، Cu بود (شکل ۹-۱). داده‌های مربوطه در سال ۱۹۵۸ گزارش شدند و از آن پس روش‌های تجربی زیادی برای مطالعه سطح فرمی ارائه شده‌اند. شاید مهمترین روش، استفاده از اثر دهاس-فن آلفن<sup>۲</sup> باشد که مبتنی بر تغییر نوسانی پذیرفتاری دیامغناطیسی با شدت میدان مغناطیسی خارجی است.<sup>۳</sup> این روش جزئیات سطوح فریته سطح فرمی را مشخص می‌کند. همه روش‌های اساسی تعیین سطح فرمی به تک‌بلورهای بسیار خالص بدون گرنش، دماهای پایین (کمتر از ۲ K) و میدان‌های مغناطیسی شدیدی نیاز دارند. معمولاً امروزه میدان‌های مغناطیسی شدید به وسیله الکترومگنت‌های ابررسانا با توانایی تولید میدانهای ۱ تا ۱۰ T تولید می‌شوند (در صورت کار در دماهای پایینتر می‌توان از میدان‌های ضعیفتری استفاده کرد). آگاهی از سطح فرمی چگونگی اشغال مناطق مختلف بریلوئن را مشخص می‌کند، ضمن این که آزمونی است برای بررسی اعتبار محاسبات ساختار نواری در انرژی ثابت  $E_F$ . اشکال عمده این است که انجام این آزمایش‌ها روی آلیاژهای بی‌نظم ممکن نیست، زیرا اصول بیشتر روش‌های دقیق بر این مبناست که مسافت آزاد میانگین الکترونی بسیار بزرگ باشد، که در حضور عناصر آلیاژساز، حتی در تراکم‌هایی به کوچکی ۱/۰۰۱، چنین امری ممکن نیست.

اکنون به اثر دهاس-فن آلفن پرداخته و چگونگی پیدایش آن در گاز الکترون آزاد "بی‌اسپین" با زمان واهلش بینهایت بزرگ را در دماهای بسیار پایین حدود ۱ K توصیف می‌کنیم (لوح ۹-۱ در صفحات ۲۷۶ تا ۲۷۹ را ببینید). الکترون‌ها در گاز الکترون آزاد با عدد کوانتومی  $k$  (با مؤلفه‌های

۱- مراجع [۱ و ۲] را ببینید.



شکل ۹-۱ سطح فرمی  $Cu$ . این سطح عمدتاً کروی است، اما تماس‌های آن با مرزهای منطقه در نقاط  $L$  (مراکز وجوه شش‌ضلعی) موجب می‌شود تا در آنجا "گلوگاه‌ها" شکل گیرند.

$k_x, k_y, k_z$  مشخص می‌شوند. پرندهای انرژی ثابت در فضای  $k$  کروی‌اند و برای یک مقدار مشخص  $k$  سرعت الکترون با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\hbar v = \nabla_k E$$

فرض کنیم یک میدان مغناطیسی  $B$  در جهت منفی محور  $z$  اعمال شود. این میدان بر حرکت الکترون در راستای محور  $z$  اثری ندارد، ولی نیروی لورنتس در صفحه  $xy$  الکترون را به حرکت دایره‌ای وامی‌دارد. بهتر است که حرکت متناظر در فضای  $k$  توصیف شود. نیروی لورنتس موجب می‌شود تا یک نقطه نمادین در فضای  $k$  و در صفحه  $(k_y, k_x)$  با بسامد  $\omega_c = eB/m$  بچرخد. این بسامد که به "بسامد سیکلوترونی" معروف است، مستقل از  $k$  است، لذا کل مجموعه نقاط نمادین، حول محوری که از مبدأ فضای  $k$  گذشته و با  $B$  موازی است، می‌چرخند.

این حرکت منظم دوره‌ای، کوانتش جدیدی از ترازهای انرژی را در صفحه  $(k_y, k_x)$  ایجاد می‌کند که با ترازهای انرژی یک نوسانگر هماهنگ با بسامد  $\omega_c$  و انرژی زیر مطابقت دارد:

$$E_{xy} = \hbar \omega_c \left( L + \frac{1}{4} \right) \quad (1-9)$$

در حالی که برای انرژی جنبشی در امتداد محور  $z$  داریم:

$$E_z = \hbar^2 k_z^2 / 2m$$



عدد کوانتومی  $l$ ، مقادیر صحیح ۰، ۱، ۲، ۳، ... را می‌گیرد. همه ترازهای  $E(l)$  تبهگنی یکسان  $p$  دارند و هر تراز حالت‌هایی از پیوستار  $(k_x, k_y)$  با انرژی‌های بالاتر یا پایتتر را برمی‌گزینند. انرژی کل تقریباً، نه به طور کامل، ثابت می‌ماند. معمولاً گفته می‌شود که توزیع یکنواخت اولیه حالت‌ها در قالب ترازهای گسسته تبهگن جدید، چگالیده شده است. این ترازهای گسسته جدید را "ترازهای لاندائو" می‌خوانند و فرض بر این است که این ترازها بینهایت تیزند. همچنین با افزایش  $B$  و کاهش  $T$ ، می‌توان اطمینان یافت که  $k_B T \ll \hbar \omega_c$  است. اثر خالص میدان مغناطیسی این است که توزیع "شبه‌پیازی" اصلی پرندهای انرژی ثابت، که پیش از اعمال میدان وجود داشته‌اند، را به ساختار "شبه‌تره‌فرنگی" تغییر می‌دهد. فاصله ترازهای لاندائو و در نتیجه تبهگنی آنها، با افزایش میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد. در فضای  $k$ ، نقاط نمادین روی استوانه‌های هم‌محور با راستای میدان توزیع می‌شوند که همه استوانه‌ها تعداد یکسانی از حالت‌ها را در بر دارند. با وجود این، حالت‌های اشغال‌شده درون یک پوش کروی که توسط کره فرمی اولیه و بردار موج فرمی گاز الکترون مشخص می‌شود، قرار می‌گیرند (به یاد داشته باشید که انرژی کل اساساً بدون تغییر می‌ماند، زیرا با این که نصف حالت‌ها به انرژی‌های بالاتر رفته‌اند، نصف دیگر به انرژی‌های پایتتر تغییر مکان داده‌اند، در نتیجه موازنه تقریباً کامل است).

با افزایش میدان،  $\omega_c$  و  $p$  افزایش یافته و شعاع استوانه‌ها نیز بزرگتر می‌شوند. با افزایش شعاع یک استوانه لاندائو، تعداد حالت‌های اشغال‌شده مربوط به آن استوانه کاهش می‌یابد، زیرا مقطع برخورد آن با پوش کروی فرمی کوچکتر می‌شود. عاقبت، وقتی شعاع از  $k_F$  بزرگتر شود، استوانه کاملاً خالی می‌شود. همچنان که یک تراز به تدریج خالی می‌شود، در ابتدا تا وقتی که انرژی آن در فاصله‌ای کمتر از  $\frac{1}{2} \hbar \omega_c$  زیر تراز فرمی است موجب کاهش بسیار جزئی انرژی کل می‌شود و سپس هنگام گذر از تراز فرمی، انرژی کل را تا اندازه‌ای افزایش می‌دهد. بدین ترتیب، هر بار که یک استوانه لاندائو از داخل پوش کروی عبور می‌کند، افت و خیز منظمی در انرژی کل گاز الکترونی رخ می‌دهد. هنگامی که استوانه عاقبت دقیقاً در حال ترک پوش است، این اثر بیشینه است، زیرا در این حالت استوانه لاندائو بر کره فرمی مماس بوده و تعداد حالت‌هایی که به طور همزمان درگیرند بیشینه است.

بنابراین در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی افزایش‌یابنده، انرژی کل گاز الکترونی نوسان می‌کند (گرچه با دامنه‌ای بسیار کوچک)، که دوره نوسان با افزایش  $B$  زیاد می‌شود. برای توصیف کاملتر ترازهای لاندائو، لوح ۹-۱ در صفحات ۲۷۶ تا ۲۷۹ را ببینید.

گشتاور مغناطیسی سیستمی با انرژی آزاد  $F$  به صورت  $-dF/dB$  تعریف می‌شود. در بحث حاضر، روشن است که حرکت سیکلوترونی الکترون یک گشتاور مغناطیسی ایجاد می‌کند که در خلاف جهت میدان مغناطیسی است. این دقیقاً بیان قانون لئز است. بنابراین، پذیرفتاری مغناطیسی ( $\mu_0 M/B$ ) منفی بوده و گفته می‌شود که سیستم دیامغناطیس است (فصل ۱۱ را ببینید). لذا با افزایش میدان انرژی افت و خیز می‌کند و در نتیجه نوسان‌هایی در پذیرفتاری مغناطیسی به وجود می‌آید (شکل ۹-۶). نخستین بار در سال ۱۹۳۰، دهاس و فن آلفن چنین رفتاری را در بیسموت و در حضور میدان‌هایی با شدت کاملاً معمولی (حدود ۱ T) مشاهده کردند. اما چرا این اثر تا این اندازه دربارهٔ سطح فرمی اهمیت دارد؟ در محدودهٔ گاز الکترون آزاد بی‌اسپین، اگر مساحت دایرهٔ استوایی پوش کروی برابر با  $A_0$  باشد (در این مورد  $k_F^2 \pi$ )، با توجه به این که افت و خیزهای پذیرفتاری مغناطیسی هنگام عبور یک استوانهٔ لاندائو از کرهٔ فرمی به وجود می‌آیند، لذا هر یک از این افت و خیزها به تعداد درستی از ترازهای جزئی اشغال‌شدهٔ لاندائو مربوط می‌شوند، یعنی:

$$A_0 = (L+1)\Delta A_L$$

که در آن،  $L+1$  تعداد ترازهای جزئی اشغال‌شده و  $\Delta A_L$  مساحت بین هر دو استوانهٔ لاندائو همجوار در صفحهٔ  $(k_x, k_y)$  است.  $\Delta A_L$  مستقل از  $L$  است، زیرا بسامد سیکلوترونی برای همهٔ الکترون‌ها یکسان بوده و  $N(k)$  در سراسر فضای  $k$  ثابت است. برای الکترون‌های آزاد داریم (لوح ۱-۹ را ببینید):

$$\Delta A_L = 2\pi eB/\hbar \quad (2-9)$$

در زیر، این رابطه را برای حالت کلی به دست می‌آوریم. تناوب نوسان‌ها وقتی ظاهر می‌شود که  $L$  به اندازهٔ واحد تغییر کند. به عبارت دیگر، هر بار که در رابطهٔ زیر  $\Delta s = 1$  باشد:

$$A_0/\Delta A_L = s \quad (3-9)$$

یا هر بار که داشته باشیم:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar A_0} \quad (4-9)$$

این نوسان‌ها در پذیرفتاری مغناطیسی و دورهٔ تناوب آنها برحسب  $\Delta(1/B)$ ، اطلاعات کاملی دربارهٔ  $A_0$ ، که مساحت فرینتهٔ سطح فرمی نامیده می‌شود، به دست می‌دهد. در فلزات واقعی، سطح فرمی ممکن است دارای دو یا چند مساحت فرینتهٔ هم‌محور باشد که هر یک از آنها مؤلفهٔ بسامد مربوط به خود را در پذیرفتاری مغناطیسی وارد می‌کند (شکل ۹-۶ را ببینید). مثلاً چنان که شکل ۹-۱ نشان می‌دهد، سطح فرمی  $Cu$  در راستای  $(111)$ ، علاوه بر سطح مقطع استوایی که پیشینه است، یک سطح مقطع کمینه نیز در گلوگاه دارد.

در فلزات واقعی و مشخصاً در فلزات واسط، سطح مقطع‌های فرینه لزوماً دایره‌ای نیستند. افزون بر این، زمان واهلش به طور نامتناهی بزرگ نیست. ولی اگر الکترون پیش از پراکنده شدن بتواند چندین دور سیکلو ترونی را کامل کند، بسامد سیکلو ترونی به خوبی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\omega_c = \frac{qdk}{dk/dt}$$

که در آن، مدار روی سطح فرمی است که لزوماً دایره‌ای نیست. ترازهای لاندائو درست مثل مورد الکترون آزاد، به وجود می‌آیند. این ترازها استوانه‌های دایره‌ای نیستند، بلکه استوانه‌هایی هستند که شکل پَریندهای انرژی ثابت واقعی فلز در صفحه عمود بر میدان مغناطیسی را به خود گرفته‌اند. با وجود این، حساسیت به سطح مقطع‌های فرینه همچنان باقی است. از آنجا که

$$\frac{dk}{dt} = \frac{eBv}{\hbar} \quad (5-9)$$

لذا می‌توان نوشت:

$$\omega_c = \frac{\gamma \pi eBv}{\hbar} / \int q dk \quad (6-9)$$

علاوه بر این،

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

که در آن از  $\delta k$  استفاده شده است تا بین  $\delta k$  که عمود بر پَریند انرژی است و  $dk$  که موازی با آن است تفاوت قائل شویم. با نشان دادن  $v$  در رابطه (۶-۹)، داریم:

$$\omega_c = \frac{\gamma \pi eB}{\hbar^2} \frac{dE}{\delta k} / \int q dk \quad (7-9)$$

ولی  $\delta k \int q dk$  برابر با  $dA$ ، یعنی یک جزء سطح حلقوی شکل در صفحه  $(k_x, k_y)$  است، بنابراین:

$$\omega_c = \frac{\gamma \pi eB}{\hbar^2} \frac{dE}{dA} \quad (8-9)$$

از آنجا که انرژی  $E_{xy}$  مربوط به حرکت سیکلو ترونی کوانتیده است، لذا  $dA$  نیز باید کوانتیده باشد. یعنی در یک  $B$  معلوم، ترازهای لاندائو توسط مساحت‌هایی یکسان از هم جدا می‌شوند. با در نظر گرفتن  $\hbar \omega_c$  به عنوان  $dE$ ، کوانتوم زیر به دست می‌آید:

$$\Delta A_L = \frac{\gamma \pi eB}{\hbar}$$

این همان مقداری است که برای گاز الکترون آزاد به دست آمد. باز هم دیده می‌شود که دوره تناوب نوسان پذیرفتاری دیامغناطیسی عبارت است از:

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{\gamma \pi e}{\hbar A_0} \quad (9-9)$$

### لوح ۹-۱ ترازهای لانداؤ در گاز الکترون آزاد

یک میدان مغناطیسی  $B$  در راستای منفی محور  $Z$  وجود دارد. نیروی لورنتس بر هر الکترون اثر گذاشته و همه نقاط نمادین در فضای  $k$  با سرعت  $dk/dt$  مماس بر سطوح انرژی ثابت حرکت می کنند (شکل ۹-۲):

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} = -ev \times B$$

حرکت دایره‌ای دارای دوره زیر است:

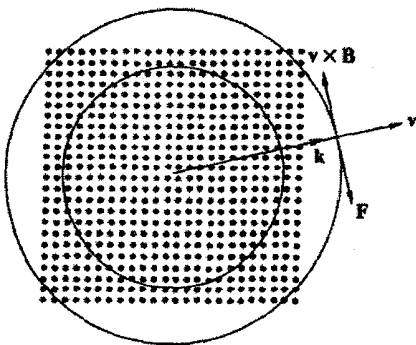
$$T = \frac{\oint dk}{dk/dt} = \frac{\gamma \pi \hbar k}{evB} = \frac{\gamma \pi m}{eB}$$

بسامد زاویه‌ای عبارت است از:

$$\omega_c = \frac{\gamma \pi}{T} = \frac{eB}{m}$$

که  $\omega_c$  بسامد سیکلوترونی خوانده می شود.

پیش از اعمال میدان مغناطیسی  $B$ ، حالت‌های الکترونی به طور یکنواخت در فضای  $k$  توزیع شده‌اند. این حالت‌ها در صفحه  $(k_x, k_y)$  با یک تور مربعی نامحدود از نقاط نشان داده می شوند، که برخی از آنها در شکل ۹-۲ دیده می شوند. اعمال میدان خارجی موجب بازتوزیع



شکل ۹-۲ یک مقطع تخت از فضای  $k$ ، حالت‌های الکترونی مجاز به صورت توزیع یکنواخت نامحدودی از نقاط نمادین ظاهر می شوند که فقط تعدادی از آنها نشان داده شده‌اند. در حضور میدان مغناطیسی  $B$  که به طور عمود به سوی داخل صفحه قرار گرفته است، هر حالت  $k$  تحت تأثیر نیروی لورنتس قرار می گیرد و همه حالت‌های  $k$  پیرامون محوری که از مبدأ گذشته و با میدان موازی است، با بسامد سیکلوترونی می چرخند.

حالت‌ها در این صفحه می‌شود، به طوری که بنابر کوانتتش جدید ناشی از حرکت سیکلوترونی، این حالت‌ها روی حلقه‌هایی روی حلقه‌هایی با انرژی‌های زیر قرار می‌گیرند (شکل ۳-۹):

$$E_L = \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c = \frac{\hbar^2 k_L^2}{2m}$$

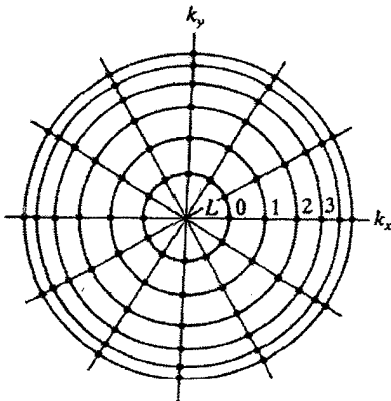
البته میدان  $B$  اثری بر حرکت الکترون در راستای  $z$  نداشته و توزیع حالت‌های  $k_z$  شکل شبه پیوسته معمولی خود را دارد. بنابراین نقاط نمادین در فضای  $k$  روی استوانه‌های لاندائو قرار می‌گیرند، که سطح مقطع آنها حلقه‌های لاندائو در شکل ۳-۹ است. در مقایسه با انرژی فرمی،  $\hbar \omega_c$  کمیت بسیار کوچکی است و انرژی کل گاز الکترونی اساساً تحت تأثیر میدان قرار نمی‌گیرد. حالت‌های اشغال شده  $k$  هنوز هم درون کره فرمی یافت می‌شوند و استوانه‌های لاندائو یا به طور جزئی اشغال شده‌اند یا کاملاً خالی‌اند (شکل ۴-۹).

به هر حلقه لاندائو مساحتی از فضای  $k$  تعلق می‌گیرد که برای یک تراز  $L$  با دایره‌هایی با

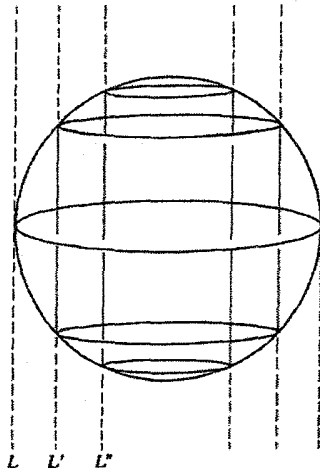
$$k_{L-1/2} \leq k \leq k_{L+1/2}$$

مشخص می‌شود. میدان مغناطیسی باعث چگالش حالت‌هایی با انرژی‌های بالاتر و پایتتر، در یک تراز لاندائوی معین می‌شود (شکل ۵-۹). مساحت بین دو حلقه همجوار، عبارت است از:

$$\pi \Delta(k_L^2) = \frac{\pi \gamma m \Delta E}{\hbar^2} = \frac{\gamma \pi m \hbar \omega_c}{\hbar^2} = \frac{\gamma \pi e B}{\hbar}$$



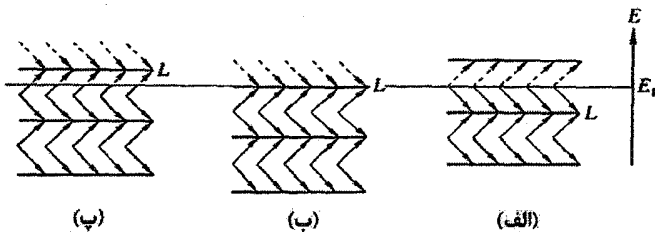
شکل ۳-۹ حرکت سیکلوترونی، ترازهای کوانتیده‌ای با انرژی‌های  $E_{xy} = \left(L + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c$ ، موسوم به ترازهای لاندائو، را ایجاد می‌کند. ترازهای لاندائو در صفحه  $(k_y, k_x)$  به شکل دایره‌های هم‌مرکز، و در فضای سه‌بعدی  $k$  به صورت سطوح استوانه‌ای‌اند. همه ترازهای لاندائو تبهگنی یکسانی دارند.



شکل ۹-۲ گاز الکترون آزاد دارای سطح فرمی کروی است. ولی در حضور میدان مغناطیسی قوی، سیستمی از ترازهای استوانه‌ای هم‌مركز لانداؤ ظاهر می‌شود. بخش‌های اشغال‌شده این ترازها با کره فرمی اولیه تعیین می‌شوند. با افزایش میدان مغناطیسی، استوانه‌های لانداؤ گسترش یافته و بالاخره با خارج شدن از کره فرمی خالی می‌شوند.

اما از آنجا که  $N(k) = \mathcal{A} / 2\pi^2$  است، که  $\mathcal{A}$  مساحت نمونه در راستای عمود بر میدان است،<sup>۱</sup> تبهگنی هر تراز لانداؤ بر واحد سطح نمونه به صورت زیر به دست می‌آید:

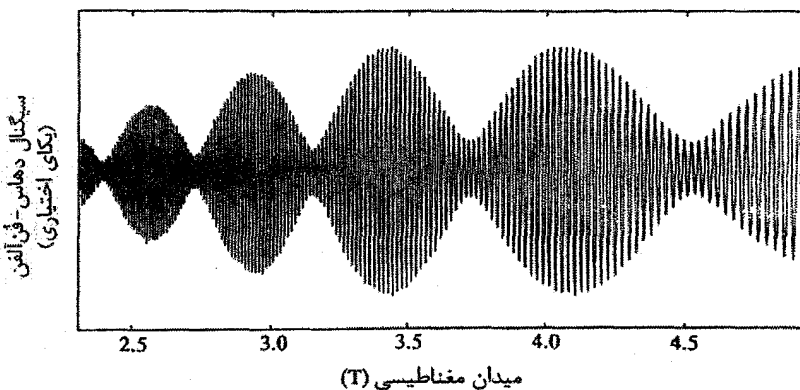
$$p = \frac{eB}{\pi \hbar}$$



شکل ۹-۵ ترازهای لانداؤی جدا از هم  $L$  در نمودار تراز انرژی. پیکان‌ها نشان می‌دهند که هر تراز لانداؤ، حالت‌هایی با انرژی‌های پایینتر و بالاتر از خود را از پیوستار حالت‌های الکترون آزاد اولیه دریافت کرده است. خط‌چین‌ها حالت‌های خالی را نشان می‌دهند. عبور ترازهای لانداؤ از تراز فرمی موجب آفت‌وخیز انرژی کل سیستم می‌شود. این اثر به صورت تغییر دوره‌ای پذیرفتاری دیامغناطیسی قابل مشاهده است.

۱- در اینجا از  $\mathcal{A}$  به جای  $A$  استفاده شده است تا با مساحت در فضای  $k$  اشتباه نشود.

با افزایش تدریجی  $B$ ، حلقه‌ها گسترده‌تر شده و عاقبت کره فرمی را ترک می‌کنند. بدین ترتیب، انرژی کل به صورتی منظم افت و خیز می‌کند. شکل ۹-۵ یک تراز ویژه  $L$  را نشان می‌دهد که به تراز فرمی نزدیک شده و از آن عبور می‌کند. وقتی  $E_F$  درست بین دو تراز لاندائو قرار گیرد، انرژی به کمترین مقدار خود می‌رسد (شکل ۹-۵-الف). وقتی تراز  $L$  در تراز فرمی باشد، انرژی کل بیشتر است (شکل ۹-۵-ب)، و حتی وقتی  $L$  از  $E_F$  گذر کند به افزایش خود ادامه می‌دهد (شکل ۹-۵-پ). سپس تراز خالی شده و باز گشت ناگهانی به حالت با انرژی کل کمینه رخ می‌دهد. این چرخه حین عبور هر تراز لاندائو از مقابل تراز فرمی تکرار می‌شود.



شکل ۹-۶ نمونه‌ای از سیگنال دهاس-فون آلفن در بلور ایریدیم ( $Ir$ ). سطح فرمی از سهم‌های مختلفی تشکیل شده است که بین آنها یک برگه تقریباً بیضوی با مشخصه  $d$  وجود دارد که مرکز آن نقطه  $X$  در منطقه اول بریلوئن مرز ( $fcc$ ) است. وقتی میدان مغناطیسی خارجی زاویه  $1^\circ$  با صفحه  $(110)$  می‌سازد، این برگه خاص (که برگه  $X_1$  نامیده می‌شود) در سطح مقطع فرینیه مشابه نزدیک به هم را نشان می‌دهد که دو سیگنال نوسانی ایجاد می‌کنند. این دو نوسان به صورت زنش‌هایی در یک پوش مدوله ظاهر می‌شوند. اختلاف این دو مساحت فرینه حدود ۳٪ است (یعنی حدود ۳۵ نوسان در هر مدولاسیون زنش وجود دارد). برگه  $X_2$  (و برگه مشابه دوم، ولی بزرگتر، که  $X_3$  نامیده می‌شود) به حالت‌های  $d$  معینی وابسته است و مدارها، مدارهای حفره‌اند (یعنی، نوارهای مناسب اغلب پُرند). در این زمینه به بخش‌های ۹-۶ و ۹-۷ مراجعه کنید. علاوه بر این سطوح حفره،  $Ir$  دارای دو مؤلفه بزرگ سطح فرمی قراردادی (یکی  $s$ -مانند و دیگری  $d$ -مانند) برای الکترون است، که مرکز هر دو پیرامون نقطه  $\Gamma$  است.

عبارت کامل برای مغناطش دیامغناطیسی یک گاز الکترون بسیار پیچیده است. نکته مهم این است که مغناطش با دوره تناوبی که از رابطه (۹-۹) به دست می آید، نوسان می کند. نیازی به تعیین اندازه مطلق مغناطش دیامغناطیسی نیست، و تنها باید دوره تناوب آن مشخص شود. در عمل، نمونه تک بلوری که معمولاً بسیار ریز است، در یک پیچۀ آشکارساز که به دقت پیچیده شده است، قرار می گیرد. این پیچه به گونه ای طراحی شده که اثر القایی میدان خارجی در آن جبران شده است و تنها اثر القایی ناشی از مغناطش نمونه در آن ظاهر می شود. میدان خارجی به صورت کنترل شده ای تغییر می کند. القای دیامغناطیسی متغیر، یک ولتاژ نوسانی در پیچۀ آشکارساز ایجاد می کند که به عنوان سیگنال خروجی ضبط می شود. به عبارت ساده، کاری که باید کرد شمارش تعداد دوره های ظاهر شده بین دو مقدار خوش تعریف از میدان مغناطیسی خارجی است، که به وسیله یک دستگاه کمکی (مثل نمایشگر تشدید مغناطیسی هسته ای اغلب مبتنی بر  $Al^{27}$ ) تعیین می شود (بخش ۱۵-۳ را ببینید). بسته به این که یک یا چند سطح مقطع فرینۀ هم محور در ایجاد سیگنال خروجی مشارکت داشته باشند، این رفتار نوسانی می تواند ساده یا پیچیده باشد. ارتعاش های مکانیکی و ناهمگنی های موجود در میدان، منشأ نوفه های ناخواسته اند.

به منظور دستیابی به زمان واهلش بزرگ و بسامد سیکلوترونی خوش تعریف، نمونه های واقعی باید تا حد امکان خالص، بدون گرنش و به شکل تک بلور باشند. استفاده از شکل تک بلور برای تفکیک سطح مقطع های فرینۀ مختلف ضروری است. پراکندگی توسط فونون ها وقتی کمینه می شود که آزمایش در نزدیکی یا زیر  $1\text{ K}$  انجام شود. افزون بر آن، اگر بتوان نحوه تغییر دامنه نوسان های دهاس-فن آلفن با دما را تعیین کرد، آنگاه می توان جرم مؤثر الکترون در مداری خاص را به دست آورد. این جرم مؤثر، یک جرم دینامیکی متوسط در یک مدار سیکلوترونی خاص است، و می تواند کاملاً متفاوت از جرم معمولی الکترون آزاد باشد. این ویژگی عجیب نیست، زیرا الکترون در مدار سیکلوترونی خود در فضای آزاد حرکت نمی کند، بلکه در پتانسیل دوره ای پیچیده شبکه قرار دارد که صراحتاً در تحلیل ها به حساب نیامده است. باید توجه داشت که الکترون های درون یک نمونه که بر مدارهای مختلفی در حرکتند، ممکن است با جرم های مؤثر متفاوتی جلوه گر شوند. این جرم مؤثر بستگی به نحوه تغییر  $E$  با  $k$  دارد و در ادامه این فصل بار دیگر به این موضوع باز می گردیم.

از رابطه (۹-۹) پیداست که هر چه سطح مقطع فرینۀ سطح فرمی بزرگتر باشد، بسامد نوسان پذیرفتاری بزرگتر بوده و برای تفکیک تناوب های آن به میدان مغناطیسی بزرگتری نیاز است. به این ترتیب، فلزات قلیایی نیاز به دقیقترین شرایط آزمایشی دارند، در حالی که شبه فلز  $Bi$  که تعداد بسیار کمی (از مرتبه  $10^{-4}\text{ atom}^{-1}$ ) الکترون آزاد دارد، دارای مساحت های فرینۀ ریز بوده و لذا



یکی از ساده‌ترین مواد برای مشاهده اثر دهاس-فن آلفن به شمار می‌رود. به همین دلیل این اثر نخستین بار در Bi دیده شد. با اندازه‌گیری مساحت‌های فرینه برای سم‌نگیری‌های مختلف نمونه نسبت به میدان خارجی B، می‌توان سطح فرمی را به طور کامل تعیین کرد.

اثر دهاس-فن آلفن دقت نسبی بسیار بالایی (حدود ۱ در  $10^4$ ) دارد، ولی دقت مطلق به خاطر لزوم آگاهی از اندازه دقیق میدان مغناطیسی محدود است. این روش پس از معرفی آن در سال ۱۹۶۰، در فلزات گوناگونی، به ویژه فلزات sp و نیز Cu، Ag، و Au، به کار گرفته شد. نتایج تجربی در حد قانع‌کننده‌ای ماهیت تقریباً آزاد الکترون‌های ظرفیت در فلزات ساده را نشان می‌دادند. بدین وسیله، «تقریب تک‌الکترون» توجیه شده و روند استفاده گسترده از نظریه شبه‌پتانسیل برای فلزات ساده تسریع شد.

داده‌های مربوط به فلزات سکه‌زنی نیز بسیار با ارزشند، زیرا با استفاده از آن داده‌ها بالاخره به این سؤال پاسخ داده شد که آیا سطوح فرمی این فلزات با مرزهای منطقه تماس دارند یا نه (پرسی در ارتباط با نظریه شکل‌گیری آلیاژ با این فلزات).<sup>۱</sup> امروزه درک این نکته دشوار است که طرح این سؤال در آن زمان چه اهمیتی داشت. در چهل سال گذشته، آگاهی ما از ساختار نواری فلزات خالص رشد بسیاری داشته است، که حاصل پیشرفت همزمان پژوهش‌های تجربی و نظری است. فلزات واسط مشکلات بیشتری دارند. تهیه آنها با خلوص بالا دشوار است (به ویژه فلزات خاکی نادر) و به طوری که خواهیم دید، ذاتاً زمان‌های واهلش کوتاهی دارند. افزون بر این، سطوح فرمی آنها غالباً بسیار پیچیده است. در مورد فلزات d، داده‌های بسیاری در دست است، ولی نتایج موجود پیرامون خاکی‌های نادر بسیار محدودند؛ برای آگاهی از جزئیات بیشتر در این زمینه به مراجع [۱ و ۲] رجوع شود.

اثر دهاس-فن آلفن قطعاً مهم‌ترین وسیله برای مطالعه سطح فرمی است، گرچه تنها وسیله در این زمینه نیست. این حقیقت که انرژی کل و نیز  $N(E_F)$  در حضور میدان مغناطیسی متغیر به افت و خیز در می‌آیند، خواص دیگری را تحت تأثیر قرار می‌دهد که به طور مستقیم یا غیرمستقیم اطلاعاتی را درباره سطح فرمی به دست می‌دهند. به همین ترتیب، با مشاهده جذب تشدید تابش میکروموج در حضور یک میدان مغناطیسی، می‌توان بسامد سیکلوترونی را تعیین کرد. با این که کاربرد این روش در فلزات محدود است (به خاطر اثر پوسته بسامد رادیویی)، ولی روش بسیار مفیدی برای نیم‌رساناهاست که اندازه‌گیری جرم‌های مؤثر حامل‌های بار در این مواد را ممکن می‌سازد.

۱- اعتبار این کشف به پپارد (Pippard) تعلق می‌گیرد، که برای نخستین بار سطح فرمی فلز مس (Cu) را با استفاده از اثر ناهنجار پوسته به دست آورد.

با این که اثر دهاس-فن آلفن در آلیاژهای خاصی مشاهده شده است (در حضور مقادیر بسیار کمتر از ۱٪ از عنصر آلیاژساز) ولی به خاطر وابستگی شدید آن به زمان واهلش طولانی، روی هم رفته این روش برای آلیاژهای با تراکم معمولی مناسب نیست. با وجود این، در ترکیب‌های بین فلزی با نسبت‌های شیمیایی دقیق و نظم بسیار بالا که زمان واهلش طولانی می‌شود، این اثر قابل مشاهده است و به همین دلیل است که امروزه این مواد مورد توجه بسیاری قرار دارند.

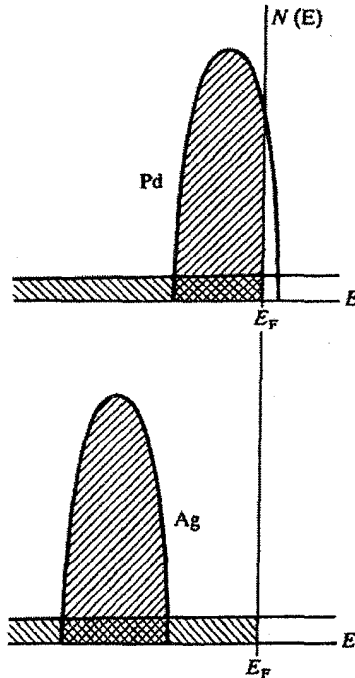
برای کسب اطلاعاتی پیرامون آلیاژهایی که از نظر شیمیایی بی‌نظمند، از روش نابودی پوزیترون استفاده می‌شود. در این روش، که به جزئیات آن نمی‌پردازیم، نیازی به طولانی بودن زمان واهلش الکترون‌های ظرفیت نیست. پوزیترون‌ها از یک منبع خارجی، مثل  $^{22}\text{Na}$ ،  $^{58}\text{Co}$  یا  $^{64}\text{Cu}$  به درون یک نمونه تک‌بلور هدایت می‌شوند. انرژی اولیه آنها حدود  $100\text{ keV}$  است و تا چندین میلی‌متر به درون نمونه نفوذ کرده و آنجا در مدتی کوتاه (حدود  $10^{-12}\text{ s}$ ) به انرژی گرمایی می‌رسند (یعنی انرژی مناسب با دمای نمونه، که معمولاً دمای اتاق است). طول عمر پوزیترون در یک فلز حدود  $10^{-10}\text{ s}$  است و طی این مدت برخی از پوزیترون‌ها با الکترون‌ها در یک فرآیند نابودی متقابل ترکیب شده و دو فوتون پرتو  $\gamma$  تولید می‌شود. در این فرآیند، انرژی و تکانه پایسته می‌مانند. تکانه پوزیترون در مقایسه با الکترون در حد صفر است، بنابراین کل تکانه‌ای که فوتون‌ها با خود حمل می‌کنند همان تکانه الکترون است. به خاطر پایستگی تکانه، مسیرهای دو فوتون زاویه کوچکی با هم می‌سازند (حدود  $1\text{ mrad}$ ) و هدف در این روش اندازه‌گیری همبستگی زاویه‌ای فوتونهای پرتو  $\gamma$  است. انجام دقیق این کار دشوار است، زیرا باید بین شدت سیگنال و قدرت تفکیک زاویه‌ای سازگاری برقرار کرد. داده‌های حاصل چگالی تکانه الکترون‌های نابود شده در برش‌های تخت (یا در برخی موارد، خطوط) توزیع کامل حالت‌های اشغال‌شده درون سطح فرمی را نشان می‌دهند. سپس می‌توان این توزیع‌های تجربی چگالی تکانه را با آنچه که از محاسبه ساختارهای نواری الکترونی به دست آمده است، مقایسه کرد. البته، برخی از ویژگی‌های برجسته مثل پیدایش گلوگاه‌ها در Cu را می‌توان مستقیماً تشخیص داد و یا تیزی سطح فرمی را برآورد کرد.

بدین ترتیب معلوم می‌شود که وقتی Zn با Cu آلیاژ می‌سازد، سطح فرمی باز هم به‌وضوح قابل تشخیص بوده و تنها حدود ۱۰٪ نسبت به فلز خالص بهتر است. اضافه کردن Zn، تراکم الکترون ظرفیت را افزایش و گسترش ساده‌ای به سطح فرمی می‌دهد. ویژگی مفید دیگر روش نابودی پوزیترون حساسیت آن به حضور نقص‌های نقطه‌ای (به ویژه تهیج‌های شبکه) است، که آثار مشخصه‌ای در توزیع همبستگی زاویه‌ای ایجاد می‌کنند.

## ۹-۲ خواص گرمایی

اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی شبکه اطلاعات مستقیم ناچیزی از ساختار الکترونی ماده در اختیار می‌گذارد. حتی آگاهی دقیق از روابط پاشندگی فونونی تنها به طور غیرمستقیم مفید است. در حالی که می‌توان یک نظریه ساختار الکترونی را با محاسبه طیف فونونی و مقایسه آن با داده‌های تجربی آزمود، اما نمی‌توان این کار را برعکس انجام داد، یعنی نمی‌توان از دستاوردهای تجربی شروع کرد و به نتایج ویژه‌ای از ساختار الکترونی رسید، مگر در چند مورد نادر که به اطلاعاتی درباره سطح فرمی منجر می‌شود. با وجود این، ظرفیت گرمایی الکترونی منبع اطلاعاتی با اهمیتی پیرامون چگالی حالت‌ها در سطح فرمی ( $N(E_F)$ ) محسوب می‌شود، گرچه به واسطه یک یا چند عامل از منابع افزاینده زیر تا حدی از سودمندی آن کاسته می‌شود: برهم‌کنش‌های الکترون-فونون، الکترون-الکترون و مغناطیسی. در غیاب این برهم‌کنش‌ها، ظرفیت گرمایی الکترونی اندازه‌گیری شده بزرگتر از مقدار واقعی آن خواهد بود، و اگر نتوان اثر این برهم‌کنش‌ها را محاسبه کرد، استفاده مستقیم از رابطه (۶-۲۵) مقداری از  $N(E_F)$  را به دست می‌دهد که ممکن است تا دو برابر مقدار واقعی آن باشد. علی‌رغم این اشکال، ثابت ظرفیت گرمایی الکترونی  $\gamma$  معرف خوبی برای  $N(E_F)$  و نیز نحوه تغییر آن با آلیاژ شدن یک فلز است.

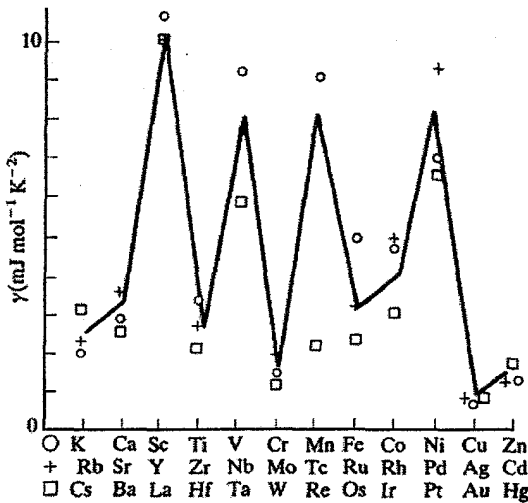
اکنون می‌توان به علت بزرگی مقادیر اندازه‌گیری شده  $\gamma$  برای فلزات واسطه، بخش (۶-۳-۳)، پی برد. آن مقادیر حاصل از چگالی جزئی بزرگ حالت‌های  $d$  در تراز فرمی‌اند. یادآور می‌شود که حالت‌های  $d$  نوار باریکی با چگالی الکترونی بالا می‌سازند. این وضعیت در شکل ۹-۷ نشان داده شده است. در این شکل، نوارهای  $d$  در  $Pd$  و  $Ag$  به طور طرحوار مقایسه شده‌اند. در واقع،  $Pd$  به شدت پارامغناطیس است و در آستانه تبدیل به یک ماده فرومغناطیس قرار دارد. برهم‌کنش‌های مغناطیسی قوی یک سهم اضافی در ظرفیت گرمایی الکترونی ایجاد می‌کنند و با این که مقدار اندازه‌گیری شده  $\gamma$  برابر با  $9.4 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  و در نتیجه  $N(E_F) = 4 \text{ eV}^{-1} \text{atom}^{-1}$  است، به نظر می‌رسد که مقدار واقعی آن به  $2 \text{ eV}^{-1} \text{atom}^{-1}$  نزدیکتر باشد. مقدار  $N(E_F)$  برای  $Ag$  خالص به مراتب کوچکتر از این (حدود  $0.25 \text{ eV}^{-1} \text{atom}^{-1}$ ) است. با رسم  $\gamma$  برای سه ردیف از فلزات واسطه به صورت شکل ۹-۸، اطلاعات جالبی به دست می‌آید. شباهت چشمگیری در نقش‌های این سه سری مشاهده می‌شود که تنها می‌تواند حاکی از ویژگی‌های مشترکی برای سه نوار  $d$  باشد. این شباهت در تغییر پذیرفتاری مغناطیسی، گرمای نهان تبخیر و انرژی چسبندگی این عناصر نیز دیده می‌شود. از طرف دیگر، ظرفیت گرمایی الکترونی آلیاژهای عناصر همجوار را نیز می‌توان مطالعه کرد و به این ترتیب نشانه‌ای از تغییر در شکل نوار  $d$  به صورت تابعی از تراکم الکترونی به دست آورد.



شکل ۷-۹ طرحواره نوارهای Pd و Ag، که تفاوت نوارهای d و sp را نشان می‌دهد. در Pd، نوار d کاملاً پُر نشده و  $N(E_F)$  بسیار بزرگ و حدود  $2 \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1}$  است، در حالی که در Ag حدود  $0.2 \text{ eV}^{-1} \text{ atom}^{-1}$  است.

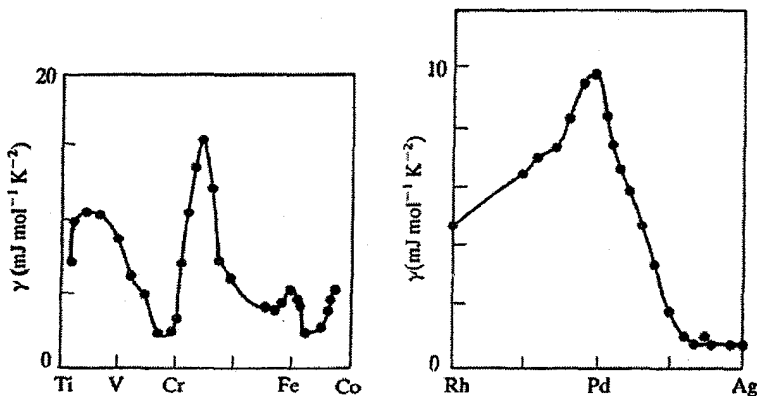
این امر در شکل ۹-۹ صورت گرفته است، و نشان می‌دهد که چگونه وقتی Pd با Rh آلیاژ می‌سازد،  $\gamma$  از مقدار یک بیشینه می‌گذرد. مفهوم این بیشینه آن است که در Pd خالص درست زیر تراز فرمی، یک بیشینه در  $N(E)$  رخ می‌دهد، که این موضوع با محاسبه سازگار است.

شاید انتظار برود که مقادیر  $\gamma$  فلزات خاکی نادر تقریباً مشابه باشند، زیرا گمان نمی‌رود که ساختار نوار از یک فلز به فلز دیگر تغییر چندانی داشته باشد. ولی، سرشت مغناطیسی آنها همراه با اسپین هسته‌هایشان باعث ایجاد گرماهای ویژه بزرگی می‌شوند، که ناشی از برهم‌کنش‌های فوق‌ریزند و با این که حامل اطلاعات بااهمیتی‌اند اما مانع اندازه‌گیری دقیق ظرفیت گرمایی الکترونی می‌شوند. مقادیر اندازه‌گیری‌شده  $\gamma$  در حدود  $10 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  است. بحث بالا به فلزات واسطه مربوط بود، که مقادیر  $\gamma$  آنها بزرگ و به‌سادگی قابل اندازه‌گیری‌اند. بنابر داده‌های تجربی، این باور شکل می‌گیرد که چگالی حالت‌های d در تراز فرمی بزرگ است، ولی امکان این که چگالی از یک فلز به فلز دیگر تغییر کند وجود دارد. در مجموع، نتیجه می‌گیریم که رفتار آنها مطابق انتظار و بر اساس تصور ما از ساختار نواری آنهاست که در فصل ۷ توصیف شد.



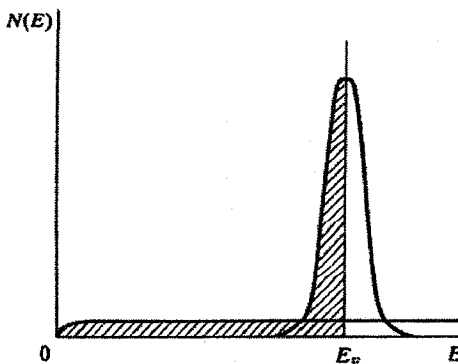
شکل ۸-۹ تغییر ضریب ظرفیت گرمایی الکترونی  $\gamma$  در سه سری از فلزات واسطه d. شباهت چشمگیر الگوهای تغییر نشان می‌دهد که زیرنوارهای d در عناصر این سه سری شکل عمومی یکسانی دارند.

دیدیم که مقادیر  $\gamma$  فلزات ساده سازگاری قابل قبولی با نظریه الکترون تقریباً آزاد دارند. اما در مورد آلیاژهای فلزات ساده یا آنها که با افزودن یک فلز چندظرفیتی مثل Zn یا Ga به Cu شکل می‌گیرند، چه می‌توان گفت؟ هیچ مسأله شگفت‌آوری وجود ندارد، زیرا مقادیر  $\gamma$  فلزات ساده کوچک (از مرتبه  $1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ) و تغییرات آنها با آلیاژسازی ناچیز است، چنان که تعیین دقیق تغییرات آنها دشوار است، ضمن اینکه این تغییرات از دیدگاه ساختار نواری اهمیت چندانی ندارند.



شکل ۹-۹ با اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی الکترونی آلیاژهای عناصر همجوار، می‌توان به نحوه تغییر  $N(E_F)$  با تراکم الکترون پی برده و از آن نشانه‌ای از شکل نوار به دست آورد [۳ تا ۵].

در اینجا کمی از موضوع منحرف می‌شویم تا به این سؤال پردازیم که چگونه برخی آلیاژهای شامل اتم‌هایی با الکترون  $d$  یا  $f$  می‌توانند سهم بسیار زیادی در ظرفیت گرمایی الکترونی داشته باشند. نخست با در نظر گرفتن آلیاژ  $AlMn$ ، این سؤال مطرح می‌شود که وقتی یک اتم  $Mn$  به عنوان اتم میهمان در  $Al$  ظاهر می‌شود، برای الکترون‌های  $3d$  چه رخ می‌دهد. بررسی را با این فرض شروع می‌کنیم که تعداد اتم‌های  $Mn$  موجود آنقدر کم است که می‌توان تصور کرد که هر یک از آنها به طور کامل با اتم‌های  $Al$  دربر گرفته شده‌اند (وضعیت تک‌ناخالصی). مشاهده شده است که نوار  $3d$  در فلز  $Mn$  خالص، مانند سایر فلزات واسطه، حاصل از یک تشدید  $d_1-d_2$  شدید است که با یک تشدید ضعیفتر ولی قابل ملاحظه  $s-d$  تعدیل شده است. اتم  $Al$  هیچ حالت  $d$  اشغال‌شده‌ای ندارد، بنابراین حالت  $d$  اتم  $Mn$  می‌تواند تنها با گاز الکترون ظرفیت که در کل آلیاژ نفوذ کرده است، تشدید شود. این امر موجب یک تشدید بسیار باریک  $s-d$  می‌شود (به عبارت دیگر، یک حالت  $d$  اتمی پهن شده). از آنجا که تنها پنج یا شش الکترون در حالت  $d$  اتم  $Mn$  وجود دارند، لذا این تشدید باید دربرگیرنده تراز فرمی باشد. در این صورت ساختار تراز انرژی مشابه شکل ۹-۱۰ خواهد بود. این تشدید حالت  $d$  اتم  $Mn$  پهنایی از مرتبه  $1\text{ eV}$  دارد، که بسیار کمتر از پهنای نوار  $d$  در فلز  $Mn$  است و چگالی بسیار بالای حالت  $d$  بر هر اتم  $Mn$  را به دنبال دارد. وضعیتی مشابه در حضور فلزات واسطه دیگری جز  $Mn$  نیز رخ می‌دهد، ولی تنها اشغال تراز  $d$  متفاوت خواهد بود تا با تعداد الکترون‌های اتم ناخالصی مطابقت داشته باشد. بنابراین، اگر مثلاً  $Cu$  به  $Al$  اضافه شود، باید حالت تشدید  $3d$  کاملاً زیر تراز فرمی قرار گیرد، به طوری که تمام ده الکترون  $d$  را دربرگیرد (یا وضعی بسیار نزدیک به آن).



شکل ۹-۱۰ چگالی حالت‌های الکترونی مربوط به یک تشدید الکترون  $d$  موضعی شده.

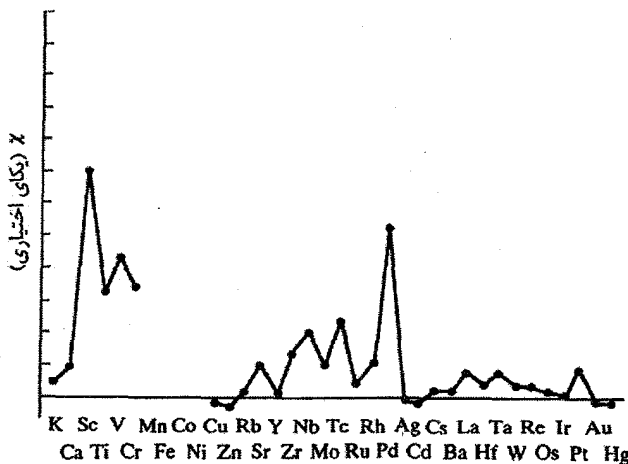
شواهد تجربی بسیاری برای تصحیح کلی تصویر بالا وجود دارد. در این آلیاژها، چگالی بالای حالت تشدید  $d$  در تراز فرمی به مقادیری از  $\gamma$  در گستره  $20$  تا  $50 \text{ mJ K}^{-2}$  بر مول فلز واسط منجر می‌شود. باید به این نکته اشاره کرد که در اثر موضعی شدن حالت‌های  $d$  در اتم و به دلیل غیاب برهم‌کنش‌های  $d-d$ ، چگالی بسیار بزرگتری از حالت  $d$  بر اتم فلز واسط وجود دارد. اگر تراکم  $Mn$  در آلیاژ  $AlMn$  افزایش می‌یافت، اتم‌های همجوار  $Mn-Mn$  یافت می‌شدند که در آن صورت علاوه بر تشدید  $s-d$ ، تشدید  $d-d$  نیز وارد عمل می‌شد، ترازهای  $d$  به سرعت پهن شده و نوار معمولی  $d$  شکل می‌گرفت (البته نواری که هنوز به اتم‌های  $Mn$  محدود بوده و اتم‌های  $Al$  را دربر نمی‌گیرد). با پهن شدن نوار  $d$ ،  $N(E_F)$  همخوان با مقدار کوچکتر  $\gamma$ ، کاهش می‌یابد.

بنابراین می‌توان انتظار داشت که  $50 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2} \approx \gamma$  باشد، یعنی نزدیک به مقدار مطلق پیشین‌اش. از این رو، مقادیری در گستره  $0.1$  تا  $1 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  که اخیراً برای برخی آلیاژها به دست آمد تعجب‌آور بود. این آلیاژها را امروزه «آلیاژهای فرمیون سنگین» یا «آلیاژهای الکترون سنگین» می‌خوانند. واژه «سنگین» به این دلیل به کار می‌رود که مقدار بالای  $\gamma$  به معنای بزرگ بودن جرم مؤثر گرمایی الکترون،  $100$  تا  $1000$  برابر جرم معمولی الکترون آزاد، است. چنین جرم دینامیکی بزرگی با اندازه‌گیری‌های دهاس-فن آلفن نیز به تأیید رسیده است. برخی از آلیاژها با چنین خواص غیرمعمولی عبارتند از:  $UBe_{13}$ ،  $UPt_3$ ،  $CeAl_3$ ،  $UAl_3$  و  $CeAl_3$ . این بحث در بخش ۳-۴-۱۱ دنبال خواهد شد.

### ۳-۹ پذیرفتاری مغناطیسی

فلزات ساده، به استثنای سبکترین آنها، دیامغناطیس هستند، زیرا در آنها، خاصیت دیامغناطیس مربوط به پوسته‌های پُر هسته‌های یونی بر پارامغناطیس پاؤلی الکترون‌های رسانشی می‌چربد. از طرف دیگر، فلزات واسط معمولاً خاصیت پارامغناطیسی پاؤلی شدیدی از خود نشان می‌دهند، که مثل ظرفیت گرمایی الکترونی، از چگالی بزرگ حالت‌های  $d$  در تراز فرمی سرچشمه می‌گیرد. در اینجا نیز بار دیگر شباهت رفتاری در سه ردیف از عناصر  $d$  دیده می‌شود (شکل ۹-۱۱).

پذیرفتاری پارامغناطیسی معمولاً وابستگی دمایی ضعیفی از خود نشان می‌دهد، که این امر به مقادیر بزرگ  $|dN_d(E_F)/dE|$  که در ساختارهای نواری این عناصر به وجود می‌آیند، مربوط می‌شود. پیدایش خاصیت فرومغناطیسی در  $Fe$ ،  $Cu$  و  $Ni$  را می‌توان به عنوان نتیجه‌ای از سرشت اتمی شدید بالاترین نوارهای  $d$  در نظر گرفت. همچنان که نوار مرکب  $d$  در طول نخستین سری از فلزات



شکل ۹-۱۱ پذیرفتاری مغناطیسی فلزات واسطه "d" در طول سه سری از آنها نیز تغییرات مشخصه‌ای نشان می‌دهد، گرچه روال آن به اندازه تغییرات ظرفیت‌های گرمایی الکترونی چشمگیر نیست.

واسطه پُر می‌شود، باریک نیز می‌شود و بالاترین نوار d پهنا و لذا پاشندگی بسیار کمی دارد. هرچه سرشت اتمی یک نوار d بیشتر باشد، احتمال ظهور یک گشتاور مغناطیسی بیشتر می‌شود. به نظر می‌رسد که این شرایط به خوبی در Fe، Co و Ni فراهم است. در سری‌های دوم و سوم از عناصر واسطه، مدارهای d قطرهای بزرگتری داشته و بیشتر همپوش می‌شوند، لذا ظهور خاصیت فرومغناطیسی ممکن نیست. این ویژگی‌ها با جزئیات بیشتر در فصل ۱۱ مورد بحث قرار خواهند گرفت.

#### ۹-۴ مطالعات طیفی

دیدیم که گاز الکترون آزاد دارای جذب اپتیکی مشخصه‌ای است که از معادلات درود (۶-۴۸) و (۶-۴۹) پیروی می‌کند. الکترون‌های ظرفیت در نوارهای پُر نشده فلزات واقعی نیز از خود جذب "الکترون آزاد" نشان می‌دهند، که آن را معمولاً جذب "درون‌نواری" می‌خوانند زیرا الکترون‌های برانگیخته در نوار رسانش باقی می‌مانند. ولی الکترون‌های فلزات درست مثل اتم‌های آزاد یا یون‌ها، می‌توانند با جذب فوتون پرش‌های کوانتومی انجام داده و بدین وسیله حالت اشغال شده اولیه  $\psi_i(\mathbf{r})$  با بردار موج  $\mathbf{k}_i$  در یک نوار را ترک کنند تا حالت نهایی  $\psi_f(\mathbf{r})$  در یک نوار خالی یا نیمه‌پُر بالاتر را اشغال کنند، این را گذار جذبی "بین‌نواری" می‌خوانند.

در هر دو گذار درون‌نواری و بین‌نواری، انرژی و بردار موج باید پایسته باشند، یعنی:

$$k_f = k_i + \Delta k$$



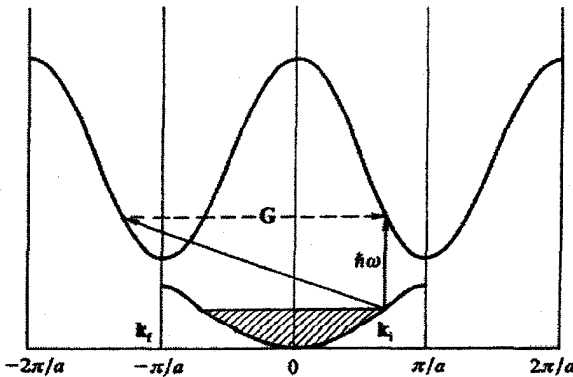
مشاهده این که  $\Delta k$  (بردار موج فوتون) در مقیاس ابعاد منطقه بریلوئن کمیت بسیار کوچکی نزدیک به صفر است، دشوار نیست. در مورد یک فوتون مرئی با انرژی حدود  $2 \text{ eV}$  ( $\lambda \sim 600 \text{ nm}$ ) داریم:  $\Delta k \approx 2\pi/\lambda \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ ، در حالی که ابعاد مرزهای منطقه بریلوئن در حدود  $10^{10} \text{ m}^{-1}$  قرار دارند. بنابراین  $|\Delta k|$  ناچیز بوده و با اطمینان خاطر می‌توان آن را مساوی صفر گرفت. پس چگونه ممکن است در گذارهای اپتیکی هر دو کمیت  $E$  و  $k$  پایسته بمانند؟

در گذار درون‌نواری داریم  $k_f - k_i \ll \pi/a$ . فونون‌ها دارای  $0 \leq q \leq \pi/a$  هستند، ضمن این که انرژی آنها بسیار کم (حدود  $10^{-2} \text{ eV}$ ) است. لذا فونون‌ها نماینده یک منبع کم‌انرژی از تکانه بلورند که همراه با نقص‌های بلوری (که مدهای ارتعاشی خاص خود را دارند)، موازنه بردار موج در گذار درون‌نواری را حفظ می‌کنند.

گذار بین‌نواری کاملاً متفاوت است، زیرا احتمال گذار تنها وقتی مخالف صفر است که

$$k_f = k_i \pm G$$

باشد. این وضعیت را می‌توان در طرح منطقه گسترده و یا کاهش‌یافته نمایش داد (شکل ۹-۱۲). در طرح منطقه کاهش‌یافته، گذار قائم می‌شود. مرسوم است که گذارهای بین‌نواری را گذارهای قائم می‌خوانند. چنین گذاری مستلزم تغییر تکانه بلوری به اندازه  $\hbar G$  است که به وسیله شبکه تأمین می‌شود. با در نظر گرفتن بحث بخش ۵-۱۲ درباره فرآیندهای "n" و "u"، گذار بین‌نواری را می‌توان به عنوان یک فرآیند واگرد توصیف کرد. فونون‌ها در گذار بین‌نواری درگیر نمی‌شوند، گرچه می‌توانند آثار ثانویه‌ای به وجود آورند که در برخی از نیم‌رساناها حائز اهمیتند (بخش ۱۰-۲ را ببینید).

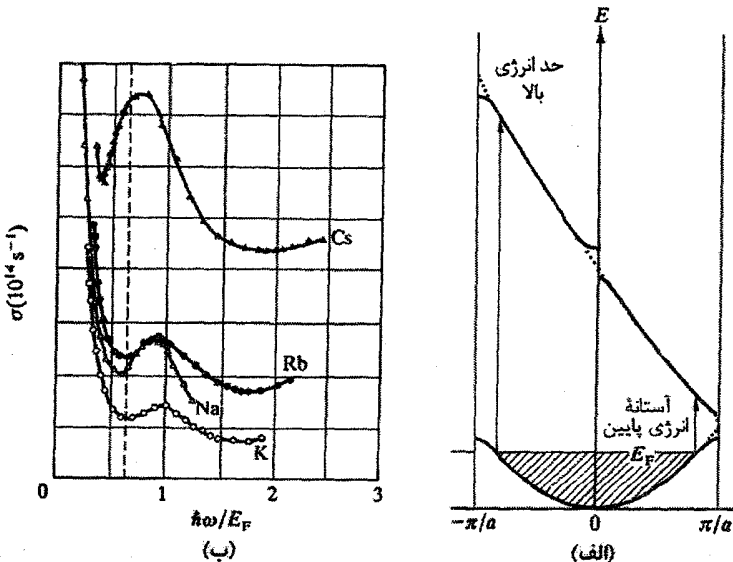


شکل ۹-۱۲ جذب اپتیکی بین‌نواری مستلزم تغییر بردار  $k$  الکترون برانگیخته است، ولی فوتون‌ها در مقیاسه با الکترون‌های فلزات، اساساً دارای بردار موج صفرند. در ساختارهای کاملاً دوره‌ای، تنها چشمه تکانه بلوری خود شبکه است، که به صورت یک منبع تکانه در واحدهای  $\hbar G$  عمل می‌کند. لذا تنها گذارهای اپتیکی بین‌نواری مجاز از نوع واگردند. در طرح منطقه کاهش‌یافته، این امر معین آن است که تنها گذارهای قائم مجازند.

رسانش اپتیکی بین‌نواری را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\sigma = \frac{c}{\omega^2} M^2 (\text{JDS}) \quad (10-9)$$

که در آن،  $c$  مقداری ثابت،  $M$  عنصر ماتریسی برای گذار الکترونی و  $\text{JDS}$  چگالی توأم حالت‌هاست. جذب به تعداد زوج حالت‌هایی بر واحد گستره انرژی بستگی دارد که به اندازه انرژی فوتون  $\hbar\omega$  از هم فاصله دارند، که آن را چگالی توأم حالت‌ها یا چگالی بین‌نواری می‌خوانیم. خواهیم دید که این کمیت در حالت‌های خاص، ممکن است رفتار تکنیک‌های داشته باشد که موجب نوارهای جذبی مشخصه‌ای شود. فلزات قلیایی (شکل ۹-۱۳) طیف بین‌نواری ساده‌ای با لبه نسبتاً مشخصی دارند، که این لبه با برانگیختن الکترون‌ها از تراز فرمی به نزدیکترین حالت خالی که به طور قائم بالای آن قرار گرفته باشد، تعیین می‌شود. گاف انرژی در مرز منطقه تأثیر اندکی بر این لبه دارد و مکان آن را می‌توان به راحتی از ترسیم شبکه خالی برآورد کرد. سهم بین‌نواری یا درود به آسانی تشخیص داده شده و برآورد  $\hbar\omega_p$  را ممکن می‌سازد (جدول ۹-۱).



شکل ۹-۱۳ طیف‌های فلز قلیایی. در (الف) سه نوار برای فلزی با الکترون تقریباً آزاد نشان داده شده‌اند. گاف‌های انرژی اثر بسیار محدودی بر رابطه  $E(k)$  دارند. در یک فلز قلیایی، فقط نخستین نوار حاوی الکترون است و آستانه گذارهای قائم به صورت برانگیختگی از تراز فرمی نشان داده شده است. همه الکترون‌ها در طیف جذبی مشارکت می‌کنند و برای نوارهای انرژی نشان داده شده، حدی برای جذب انرژی بالا وجود دارد، که این نیز گذار از تراز فرمی است. در (ب) طیف‌های مشاهده شده برای چهار فلز قلیایی نشان داده شده‌اند. انرژی فوتون نسبت به انرژی فرمی بهنجار شده است. ناحیه مشخصه درود در انرژی‌های فوتونی پایین و یک لبه بین‌نواری مشخص نزدیک به  $0.64 E_F$  قابل توجه است (مسأله ۹-۶ را ببینید) [۶].

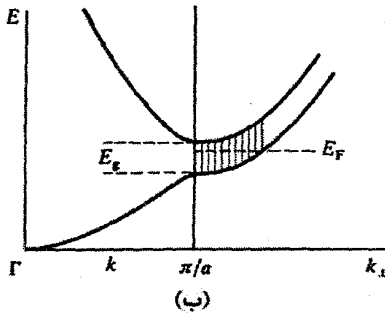
جدول ۹-۱. انرژی‌های پلاسمونی برای فلزات قلیایی.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\hbar\omega_p$ (eV)	۶٫۹	۵٫۷	۳٫۸	۳٫۴	۳٫۰

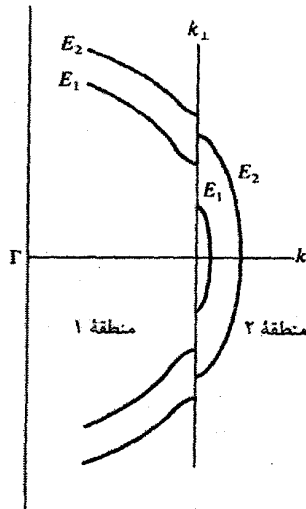
این نتایج را می‌توان با برآوردهای داده شده در جدول ۶-۱ مقایسه کرد. علاوه بر این، آزمایش‌ها نشان می‌دهند که وقتی  $\omega > \omega_p$  باشد، فلزات قلیایی در مقابل نور شفاف می‌شوند، که با بحث بخش ۶-۵ سازگار است. روشن است که می‌توان الکترون‌ها در نوار رسانش و دیگر حالت‌های مغزی اشغال شده را به همه نوارهای خالی بالاتر نیز برانگیخت، ولی انرژی‌های برانگیختگی آنچنان بزرگند که بیرون از گسترهٔ «اپتیکی» قراردادی قرار می‌گیرند. لذا در اینجا فقط برانگیختگی‌هایی در فاصلهٔ حدود  $\pm 5$  eV از  $E_F$  در نظر گرفته می‌شوند. فلزات چندظرفیتی ساده طیف مشخصتری از فلزات قلیایی دارند، زیرا سطوح فرمی آنها مرزهای منطقه را قطع می‌کنند. برای پی بردن به اهمیت این امر باید پرندهای انرژی واقع در صفحهٔ مرزی منطقه را بررسی کرد. این پرندها آنهایی هستند که از برخورد گلوگاه‌ها با صفحهٔ مرزی شکل می‌گیرند، که در فلزات ساده به شکل دایره‌اند. به طور مشابه، بخش‌هایی از پرندها که در منطقهٔ دوم واقع می‌شوند نیز برخوردگاه‌های دایره‌ای در رخ منطقه می‌سازند. بنابراین روی صفحهٔ مرزی منطقه، دو دسته پرندهای انرژی دایره‌ای وجود دارد، که یک دسته در منطقهٔ اول و دستهٔ دیگر در منطقهٔ دوم قرار دارند.

برای یک مقدار معین  $k$  در صفحهٔ مرزی منطقه، این پرندها با گاف انرژی ویژهٔ مرز منطقه از یکدیگر جدا می‌شوند. سرشت دایره‌ای بیانگر این است که  $E$  با مؤلفه‌ای از  $k$  واقع در مرز منطقه که « $k$ -عمود» ( $k_{\perp}$ ) خوانده می‌شود، به طور سهمی‌وار تغییر می‌کند (شکل ۹-۱۴). دو نواری که در رخ منطقه قرار دارند موازی بوده و با گاف انرژی از هم جدا می‌شوند. یعنی به مجرد قرار گرفتن تراز فرمی درون یا درست بالای گاف نواری، می‌توان تعداد زیادی گذارهای قائم بین حالت‌های پُر و خالی که همه به اندازهٔ  $E_g$  از هم فاصله دارند،<sup>۱</sup> را به دست آورد. در واقع می‌توان نشان داد که رفتار تکینه می‌شود، بدین معنی که لبهٔ جذب بینهایت تیزی به وجود می‌آید. در عمل، تیزی لبه از بین می‌رود و چنان که برای Mg در شکل ۹-۱۵ نشان داده شده است، لبهٔ جذب به صورت نوار باریکی ظاهر می‌شود. این نوع جذب در همهٔ فلزات چندظرفیتی رخ می‌دهد، گرچه همیشه به روشنی مورد Mg نیست. دیده می‌شود که این اندازه‌ای از گاف نواری را به دست می‌دهد.

۱- به نمودار نواری Al در شکل ۷-۲۰ مراجعه کرده و نوارهای موازی در امتداد خط مثلاً XW را در نظر بگیرید.



(ب)

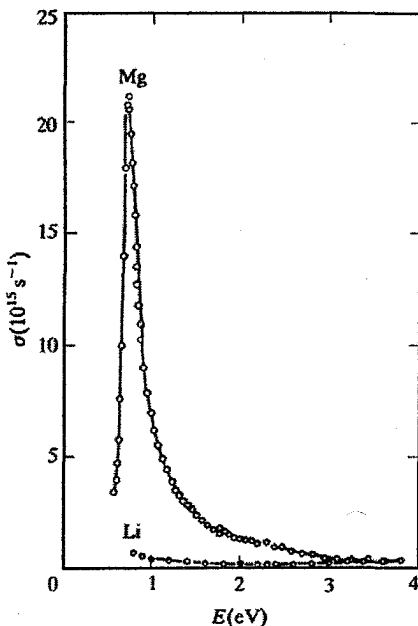


(الف)

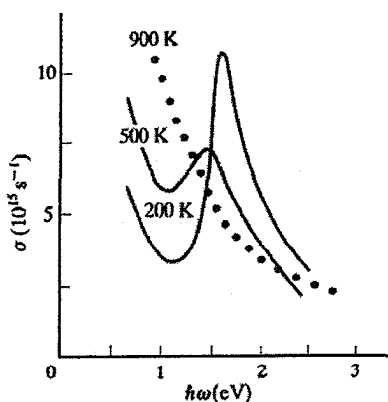
شکل ۹-۱۳ سطح فرمی در یک فلز چندظرفیتی با الکترون تقریباً آزاد، مرزهای منطقه را قطع می‌کند. لذا در یک جهت خاص، پربندهای کروی انرژی در مرز منطقه ناپیوسته می‌شوند (الف). تغییرات  $E$  با  $k$  در صفحه مرزی منطقه، یعنی نسبت به  $k_1$  را در نظر می‌گیریم. برای هر  $k_1$  معین دو مقدار انرژی وجود دارد (یکی در منطقه اول و دیگری در منطقه دوم)، که مقدار انرژی دومی به اندازه گاف انرژی بالاتر از اولی است. دو نوار انرژی سهموی با فاصله  $E_g$  وجود دارند (ب). وقتی تراز فرمی درون گاف انرژی یا درست بالای آن قرار گیرد، به ازای یک مقدار مشخص انرژی فوتون (برابر با انرژی گاف) تعداد زیادی گذار بین‌نواری می‌توانند به وجود آیند. این امر موجب قله جذب بین‌نواری شدیدی در انرژی فوتون معادل با انرژی گاف می‌شود. همه فلزات چندظرفیتی ساده به نوعی این چنین جذبی را از خود نشان می‌دهند.

البته در این زمینه، جذب نواری موازی، چنان که معمولاً چنین خوانده می‌شود، به شرطی سودمند واقع می‌شود که از تغییرات نسبتاً محدودی که مثلاً با آلیاژسازی یا تغییر دما به وجود می‌آید، آگاه باشیم. می‌توان نشان داد که با افزایش دما، اندازه گاف نواری کاهش می‌یابد.

در شکل ۹-۱۶ بار دیگر داده‌های Al در سه دما نشان داده شده‌اند، که یکی از آنها بالاتر از نقطه ذوب است. دیده می‌شود که در فاز جامد، چگونه افزایش دما نوار را پهن و آن را به انرژی پایین‌تر منتقل می‌کند. چنان که انتظار می‌رود در فاز مایع، به دلیل نبود ساختار منطقه‌ای، نوار ناپدید می‌شود. در این فاز تنها جذب شبه‌الکترون آزاد درود باقی می‌ماند. به ندرت اتفاق می‌افتد که طیف اپتیکی یک فلز چنین تفسیر مستقیم و ساده‌ای داشته باشد. معمولاً اگر قرار باشد یک طیف به طور رضایت‌بخشی تفسیر شود باید نمودار دقیق ساختار نواری در دست باشد.



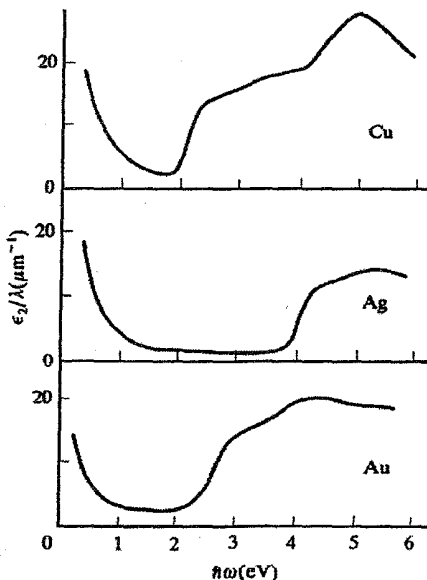
شکل ۹-۱۵ جذب نواری موازی در صفحه (۱۱۰۱) مرز منطقه در ساختار شتاب (hcp) فلز Mg. نوارهای دیگر در انرژی‌های فوتونی پایین‌تر به وجود می‌آیند. Li یک الکترون ظرفیت کمتر از Mg دارد و عدم وجود تماس با مرز منطقه به این معنی است که Li دارای طیف نوعی فلزات قلیایی است. چنان‌که در شکل دیده می‌شود، طیف ویژگی خاصی ندارد، گرچه بخشی از این امر مربوط به مقیاس به کار رفته است. با شکل ۶-۱۵ مقایسه کنید [۷].



شکل ۹-۱۶ در Al به خاطر تماس سطح فرمی با مرزهای منطقه (۲۰۰) و (۱۱۱)، دو قله جذب نواری موازی وجود دارند. قله اولی در ۱٫۵ eV و دومی که نسبتاً ضعیف بوده و در شکل قابل تشخیص نیست، در ۰٫۴ eV قرار دارد. افزایش دما قله‌های جذب را پهن و به انرژی‌های پایین‌تر منتقل می‌کند (گاف‌های انرژی کوچکتر می‌شوند). در Al مایع، به دلیل نبود ساختار منطقه‌ای، نوارها حضور ندارند [۸] و [۹].

فلزات سکه‌زنی مورد توجه بسیار بوده‌اند، که طیف‌های اپتیکی آنها در شکل ۹-۱۷ نشان داده شده است. نواحی متمایز جذب درون‌نواری و بین‌نواری از ویژگی‌های مشخصه این طیف‌هاست. جذب بین‌نواری به خاطر لبه‌های شاخص آن که در  $\text{Cu}$ ،  $\text{Ag}$  و  $\text{Au}$  به ترتیب در ۲،۴ و ۲،۲ eV ظاهر می‌شوند، قابل توجه است. لبه‌های جذب حاصل از گذار از بالای نوار d (که گفته شد بسیار تخت است) به تراز فرمی موجب رنگ‌های مشخصه این فلزات می‌شوند.

جزئیات بیشتر را فقط برای  $\text{Cu}$  بیان می‌کنیم. گذارهای دیگری نیز از پایین نوار d به تراز فرمی ( $5.2 \text{ eV}$ ) و نیز در امتداد گاف در رخ منطقه، نزدیک به  $L$  ( $4.8 \text{ eV}$ ) وجود دارند. دو گذار اخیر با هم ترکیب شده و قله بزرگی را تقریباً در  $5 \text{ eV}$  ایجاد می‌کنند. توجه شود که بدین ترتیب برآوردی از پهنای نوار d (حدود  $3.2 \text{ eV}$ ) به دست می‌آید (شکل ۹-۱۸). برای به دست آوردن جرم مؤثر اپتیکی می‌توان مؤلفه درود یا درون‌نواری ثابت دی‌الکتریک را بررسی کرد. این جرم برای  $\text{Cu}$ ،  $\text{Ag}$  و  $\text{Au}$  به ترتیب  $1.45$ ،  $0.85$  و  $1.12$  به دست می‌آید. چگونه می‌توان این جرم‌ها را با جرم‌های گرمایی مقایسه کرد؟

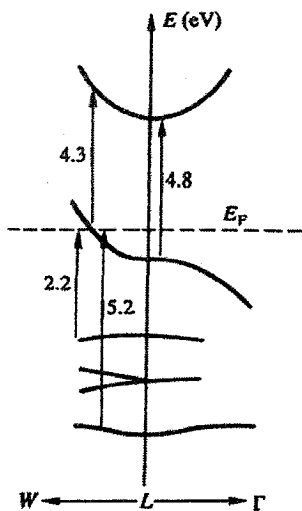


شکل ۹-۱۷ در فلزات سکه‌زنی، نوار d پُر بوده و بنابراین زیر تراز فرمی قرار دارد. طیف‌های اپتیکی در انرژی‌های پایین عمدتاً از جذب درود ناشی می‌شوند. جذب بین‌نواری ناگهان در "لبه‌های" حاصل از گذار از سطح تخت نوار پُر شده d به حالت‌های خالی درست بالای انرژی فرمی شروع می‌شود. در انرژی‌های فوتونی بالاتر، در اثر چندین گذار قائم بین حالت‌های پُر و خالی، ساختار طیفی توسعه می‌یابد. برای جزئیات بیشتر شکل ۹-۱۸ را ببینید.

یک ویژگی جالب طیف فلزات سکه‌زنی در حالت مایع این است که لبه نوار  $d$  آنها از بین نمی‌رود، که نشان می‌دهد حتی در فاز مایع، الکترون‌های  $d$  نوار باریکی را جدای از حالت‌های رسانش  $sp$  اشغال می‌کنند. این ویژگی جلوه‌ای از سرشت بستگی قوی حالت‌های  $d$  را نشان می‌دهد. مطالعات اپتیکی آلیاژهای ساخته شده از  $Cu$  با  $Ag$  یا  $Au$  اطلاعات مهمی را پیرامون ساختارهای الکترونی این آلیاژها در اختیار می‌گذارد.

طیف‌های فلزات واسط  $d$  ویژگی چشمگیری ندارند و تاکنون اطلاعات محدودی از آنها برداشت شده است. از سوی دیگر، فلزات خاکی نادر ویژگی‌های برجسته‌ای دارند، اما جزئیات آنها مورد شرح و بسط قرار نگرفته است. داده‌های اپتیکی اکتینیدهای  $Th$  و  $U$  که اخیراً به دست آمده‌اند، سرگردان بودن الکترون‌های  $5f$  در این فلزات را تأیید می‌کنند.

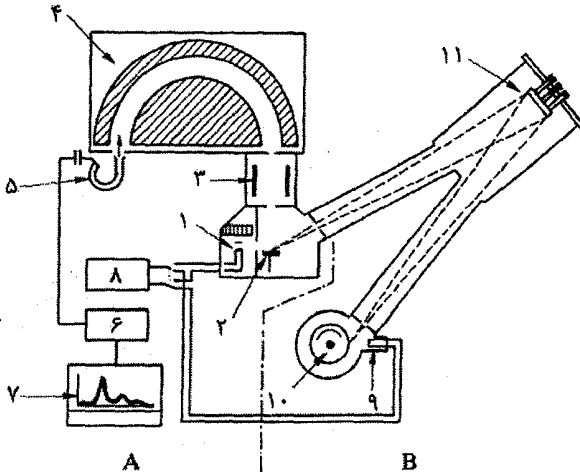
اگر ساختار نواری یک فلز خاص در همهٔ منطقه‌ها (و نه فقط در امتداد راستاهای تقارن اصلی) در دست باشد، می‌توان چگالی حالت‌ها را به صورت تابعی از انرژی محاسبه کرد. انرژی یک کمیت سرجمع شده است که با تعیین تجربی آن نمی‌توان به روابط پاشندگی رسید. در بسیاری از آلیاژها، ترکیب‌ها، فلزات خالص مثل فلزات واسط و به ویژه مواد بی‌نظم یا آمورف، شکل نوار سرجمع شده از اهمیتی بنیادی برخوردار است، لذا تلاش زیادی برای مطالعهٔ آن با گسیل پرتو  $X$  نرم و طیف‌سنجی



شکل ۹-۱۸ گذارهای اپتیکی در همهٔ بردارهای  $k$  در سرتاسر منطقهٔ کاهش‌یافتهٔ بریلوئن صورت می‌گیرند، گرچه اغلب نزدیک به نقاط تقارنی شدیدند. در  $Cu$ ،  $Ag$  و  $Au$  نقطهٔ  $L$  اهمیت دارد. این شکل گذارهایی را نشان می‌دهد که در  $Cu$  از حالت‌های اشغال‌شدهٔ بالا و پایین نوار  $d$  به انرژی فرمی و نیز بین حالت‌ها در اولین نوار رسانش (اشغال‌شده) و دومین آن (اشغال‌نشده) رخ می‌دهند.

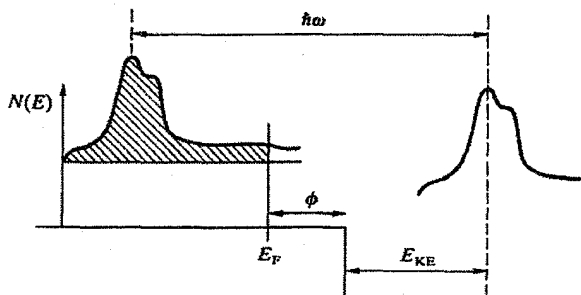
فوتوگسیل پرتو X انجام شده است، که در اینجا روش دوم را مورد توجه قرار می‌دهیم؛ شمای تجهیزات مناسب این کار در شکل ۹-۱۹ نشان داده شده است. پرتوهای X تکفام  $Al K\alpha$  الکترون‌ها را از نمونه بیرون می‌رانند و انرژی آنها با یک تحلیلگر الکتروستاتیکی تعیین می‌شود. اگر فرض شود که تعداد قابل ملاحظه‌ای از الکترون‌های گسیلی حین فرار از نمونه انرژی از دست نمی‌دهند، که معمولاً چنین است، در آن صورت انتظار می‌رود که جریان الکترون با یک انرژی جنبشی خاص  $E_{KE}$  مقیاسی از چگالی حالت‌های الکترونی در حالت اولیه واقع در انرژی  $E_{KE} - \phi - \hbar\omega$  زیر انرژی فرمی باشد (به بحث گذشته در بخش ۶-۳-۲ رجوع کنید).

فوتوجریان اطلاعاتی از حالت اولیه (پیش از این که فوتون، الکترون را بیرون براند) ارائه می‌دهد چرا که انرژی فوتون‌های پرتو X حدود  $1500 \text{ eV}$  است و الکترون‌های بیرونی به اندازه کمتر از  $20 \text{ eV}$  زیر  $E_F$  قرار دارند. به این ترتیب الکترون‌های برانگیخته انرژی بسیار بالایی (بیش از  $1400 \text{ eV}$ ) دارند و حالت‌هایی را در فلز اشغال می‌کنند که اساساً بخشی از یک پیوستار یکنواخت از حالت‌های نواری اند. بنابراین هر گونه تغییر سریعی در فوتوجریان به تغییرات سریع چگالی حالت‌های



شکل ۹-۱۹ اجزای اصلی یک طیف‌سنج فوتوگسیل پرتو X: (۱) چشمه معمولی پرتو X برای پرتوهای  $Al K\alpha$  که با آب خنک می‌شود، (۲) نمونه، (۳) عدسی‌های تأخیری برای الکترون‌های فوتوگسیلیده، (۴) تحلیلگر الکتروستاتیکی نیم‌کروی برای الکترون‌های فوتوگسیلیده، (۵) آشکارساز کانالی، (۶) رایانه، (۷) رسام، (۸) منبع تغذیه تفنگ الکترونی (که به ۱ و ۹ وصل می‌شود)، (۹) تفنگ الکترونی برای چشمه پرتو X با آند چرخان  $Al$  که با آب خنک می‌شود، (۱۰) آند استوانه‌ای چرخان  $Al$  که با آب خنک می‌شود و (۱۱) تکفام‌ساز بلور کوارتز برای پرتوهای  $Al K\alpha$ . بخش A اجزاء یک وسیله معمولی را نشان می‌دهد و بخش B چشمه پرتو X تکفام است که قدرت تفکیک بالاتری را فراهم می‌آورد [۱۰].

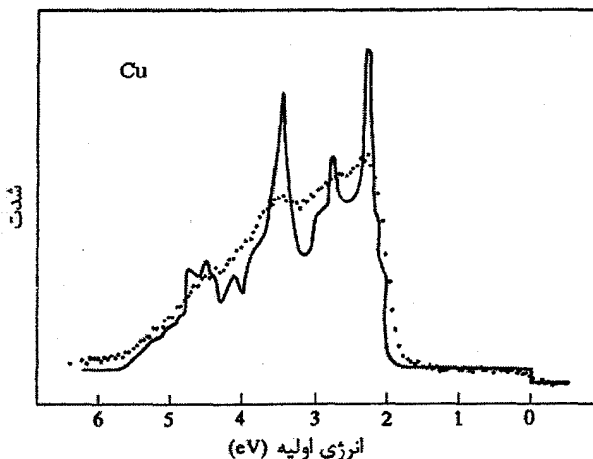




شکل ۹-۲۰ اصول فوتوگسیل پرتو X. انرژی جنبشی الکترون فوتوگسیلیده اندازه‌گیری می‌شود و فوتوجریان به صورت تابعی از انرژی جنبشی، توزیع انرژی حالت‌های مبدأ (حالت‌های اولیه) در نمونه را نشان می‌دهد.

اولیه وابسته است. این اندازه‌گیری‌ها مکان و شکل عمومی یک نوار اشغال‌شده و نیز پهنای آن را به دست می‌دهند (شکل ۹-۲۰).

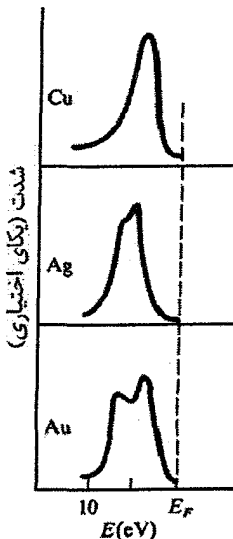
فوتون پرتو X به درون نمونه، که معمولاً در مورد عناصر فلزی یک برگه نازک یا فیلم تبخیر شده است، نفوذ می‌کند. فوتوالکترون‌های پراثری طول فراری در حدود  $20 \text{ \AA}$  دارند. بنابراین چنین تصور می‌شود که این فوتون‌ها نشان‌دهنده خواص درونی نمونه‌اند نه خواص لایه‌های سطحی. نتیجه یک آزمایش دقیق روی نمونه Cu همراه با نمودار نواری محاسبه‌شده در شکل ۹-۲۱ دیده می‌شود، که سازگاری آنها بسیار چشمگیر است. به خصوص کم‌عمقی بخش sp نوار در مقایسه با مؤلفه d، قابل توجه است. ساختار نوار d محاسبه‌شده بسیار تیزتر از آن چیزی است که



شکل ۹-۲۱ داده‌های تجربی (---) برای نوار d فلز Cu [۱۰] همراه با شکل نوار محاسبه‌شده [۱۱].

در عمل مشاهده می‌شود، اما باید به خاطر داشت که حد تفکیک نتایج تجربی به حدود  $0.35$  eV (که بسیار خوب محسوب می‌شود) محدود است. افزون بر آن، محاسبات ساختار نواری معمولاً در دمای صفر کلوین انجام می‌شوند و آثار ارتعاش‌های گرمایی و فرآیندهای ناخواسته به حساب نمی‌آیند. باز هم دیده می‌شود که برای Cu، پهنای کلی نوار حدود  $3.5$  eV است، که با برآورد قبلی نیز سازگار است. داده‌های مربوط به Cu، Ag و Au در شکل ۹-۲۲ ارائه شده‌اند. نوار  $5d$  برای Au به مراتب بهتر از نوار  $3d$  در Cu است. فلز بسیار سنگینی است و می‌دانیم که جفت‌شدگی اسپین-مدار در عناصری با عدد اتمی بزرگ اهمیت دارد. از این نظر، شکافتگی به حالت‌های  $z = \frac{3}{2}$  و  $z = \frac{5}{2}$  زبرای حالت‌های  $d$  در Au عامل بااهمیتی است که به نوار بسیار بهتری منجر می‌شود. ولی، نسبت دادن مستقیم دو قله شاخص به این شکافتگی نباید صحیح باشد، زیرا جدایی این دو قله از شکافتگی اسپین-مدار اتم آزاد بسیار بزرگتر است.

بیشتر فلزات واسطه به این روش مطالعه شده‌اند و سازگاری خوبی در ارتباط با شکل و پهنای نوار بین داده‌های نظری و تجربی به دست آمده است. داده‌هایی نیز برای فلزات خاکی نادر در دستند که اطلاعاتی درباره شکل نوار رسانش و موقعیت ترازهای  $4f$  ارائه می‌دهند. ولی این داده‌ها پیچیده‌اند، چرا که پس از یونش، پوسته  $4f$  می‌تواند یکی از چند نوع پیکربندی را اختیار کند و این به نوبه خود موجب طیف پیچیده‌ای می‌شود که در عین حال به خوبی قابل تفسیر است.



شکل ۹-۲۲ نوارهای  $d$  فلزات سکه‌زنی که با طیف‌سنجی معمولی فوتوگسیل پرتو X تعیین شده‌اند. صفر انرژی در انرژی فرمی است.

## ۵-۹ ساختار الکترونی برخی آلیاژها

کاترل<sup>۱</sup> (۱۹۶۷) آلیاژ را به این صورت تعریف کرد که «آلیاژ، یک جامد یا مایع فلزی است که از ترکیب کامل دو یا چند عنصر تشکیل شده باشد. هر عنصر شیمیایی را می‌توان برای آلیاژسازی به کار برد، اما تنها فلزاتند که با چگالی‌های بالا به کار می‌روند.» فازهای (ساختارهای بلوری) متفاوتی که در آلیاژها شکل می‌گیرند بستگی به دما، فشار و ترکیب آنها دارند. معمولاً رفتار آلیاژ در فشار جو مورد توجه است. نمودار فاز یک آلیاژ دوتایی ساختارهای تعادلی را نشان می‌دهد که برای یک سیستم دو مؤلفه‌ای در ترکیب‌ها و دماهای مختلف پیش می‌آید. نمودار فاز ممکن است ساده یا بسیار پیچیده باشد. بدیهی است که نمودار فاز یک سیستم آلیاژی متشکل از سه سازا یا بیشتر پیچیده‌تر خواهد بود. مبانی ترمودینامیکی نمودار فاز توسط کاترل (۱۹۶۷) توصیف شده است [۱۲].

فعلاً محلول‌های جامدی مورد توجه قرار می‌دهیم که از نشانیدن ساده فلز B در فلز دیگر A شکل گرفته‌اند، به نحوی که ساختار بلوری آلیاژ همان ساختار بلوری فلز A است. فرض می‌شود که سازه‌های آلیاژ به طور کتره‌ای در جایگاه‌های شبکه توزیع شوند. این توزیع کتره‌ای حاکی از آن است که تشکیل زوج‌های AA، BB یا AB هیچ ارجحیتی بر یکدیگر ندارند، که البته بسیار بعید است. آلیاژ معمولاً یا به نظم کوتاه‌برد (زوج‌شدگی AB) و یا به خوشه‌سازی (تشکیل زوج‌های AA و BB) گرایش دارد، که هر چه دما بالاتر باشد، احتمال آنها کمتر می‌شود و با گرمادهی مناسب می‌توان آنها را حذف کرد. هنگامی که ساختار A و B یکسان است این امکان وجود دارد که حلالیت در کل بازه ترکیبی (یعنی از ۱۰۰٪ A تا ۱۰۰٪ B) وجود داشته باشد که گفته می‌شود سیستم حل‌پذیر است. برخی آلیاژها می‌توانند در نسبت‌های ترکیبی ساده، مثل AB و  $A_3B$ ، نظم بلندبرد داشته باشند. ساختار شبکه اصلی تغییری نمی‌کند ولی هر یک از اتم‌های A و B زیرساختار مربوط به خود را اشغال می‌کنند (شکل ۹-۳۹). این ساختارهای آبرشبه‌ای معمولاً در دماهای بینابینی (بیش از  $500^\circ\text{C}$ ) از بین می‌روند. محلول‌های جامد اولیه معمولاً پایداری ترکیبی محدودی دارند و فازهای بینابینی با ساختارهای بلوری خاص تشکیل می‌شوند. فازهای بینابینی گاهی تنها در یک گستره ترکیبی بسیار محدود که به نسبت‌های چگالی ساده‌ای مثل  $\text{CuZn}$  یا  $\text{Ni}_3\text{Al}$  مربوط می‌شوند، پایدارند.

افزون بر این، اتم‌های مختلف به طور کتره‌ای توزیع نمی‌شوند، بلکه جایگاه‌های شبکه‌ای ارجحی را به صورتی منظم اشغال می‌کنند و بسیاری از آنها در دماهای بالا پایدارند. از آنجا که

آنها شبیه یک ترکیب شیمیایی بوده و لذا « ترکیب‌های بین‌فلزی » نامیده می‌شوند. بسیاری از این ترکیب‌ها در مرجع [۱۳] مورد بحث قرار گرفته‌اند، نمونه‌هایی نیز در شکل ۲-۱۳ آورده شده‌اند. با این که رفتار هر خانوادهٔ آلیاژی را می‌توان به کمک نمودار فاز آن نظام‌بندی کرد، ولی هیچ نتیجهٔ مهمی از اطلاعات فراوان موجود در نمودارهای فاز موجود به دست نمی‌آید. البته به روش قیاس می‌توان ساختار بلوری برخی ترکیب‌های بین‌فلزی (مثل فازهای لیوز<sup>۱</sup> (شکل ۲-۱۳) و بسیاری دیگر) را بر حسب اندازهٔ اتمی تشخیص داد. معروفترین روابط، شاید روابط منتسب به هوم-روتزی<sup>۲</sup> باشند که بر پایهٔ مطالعات گسترده‌ای پیرامون آلیاژهای مبتنی بر فلزات سکه‌زنی با فلزات چندظرفیتی sp، به دست آمدند. به عقیدهٔ آنها عوامل مهم عبارتند از:

*اندازهٔ اتمی:* اگر قطر اتمی عناصر تشکیل‌دهندهٔ آلیاژ بیش از ۱۵٪ با هم اختلاف داشته باشند، در آن صورت حل‌پذیری ساده نیست.

قطر اتمی را می‌توان به روش‌های مختلف تخمین زد. یک راه مناسب محاسبهٔ آن با استفاده از میانگین حجم اتم کرووی در نمونهٔ خالص است. در این روش عدد همارایی در نظر گرفته نمی‌شود.

*ضرب الکتروشمیایی:* هرچه اختلاف ماهیت الکتروشمیایی سازهای آلیاژ بیشتر باشد، تمایل آنها برای تشکیل ترکیب بیشتر و حل‌پذیری جامد اولیه محدودتر خواهد بود.

*ضرب ظرفیت نسبی:* فلزات با ظرفیت کم تمایل به حل کردن فلزات با ظرفیت بیشتر در خود دارند.

ملاحظات بالا که با ظرفیت سروکار دارند، فلزات واسط را شامل نمی‌شوند، زیرا تشخیص ظرفیت یک فلز واسط در حالت فلزی دشوار است.

آلیاژ به صورت یک محلول جامد ساده یا یک ترکیب بین‌فلزی نسبت به فلز خالص سیستم بسیار پیچیده‌تری است. سؤال اینجاست که نظریه‌های مطرح در فصل ۷ را تا کجا می‌توان به صورت موفقیت‌آمیزی برای آلیاژها به کار برد. یعنی آیا ساختار نوار انرژی الکترونی خوش‌تعریف، مناطق بریلونن، سطح فرمی و غیره وجود دارند. در ادامه، دلایل تجربی بر تأیید این بحث ارائه خواهد شد. در حال حاضر، ادعا می‌شود که نظریه‌ای که پیش از این برای یک فلز خالص بیان شد، حداقل از نظر کیفی، قابل اعمال به آلیاژها نیز هست، ولی با یک استثنای مهم. در آلیاژی که از نظر شیمیایی بی‌نظم است هیچ تقارن انتقالی خاصی وجود ندارد. یک ساختار شبکه

اصلی وجود دارد و بازتاب براگ پرتوهای X به راحتی مشاهده می شود (در غیر این صورت هیچ اطلاعاتی از ساختار فازهای بینابینی در دست نبود) و بنابراین می توان شبکه وارون و منطقه بریلوئن مربوطه را به دست آورد. با وجود این، بی نظمی شیمیایی موجب بی نظمی پتانسیل شبکه می شود و توافق عمومی بر این است که این بی نظمی موجب افزایش پراکندگی الکترون های ظرفیت و یک عدم قطعیت در عدد موج حالت الکترونی می شود، که مستلزم عدم وجود تابع بلوخ است. از طرف دیگر، اگر بازتاب براگ پرتوهای X صورت پذیرد، چرا نباید این رویداد برای الکترون های ظرفیت آلیاژ رخ دهد؟ شاید انتظار رود که سطح فرمی به طور کامل مشخص نباشد، ولی تجربه نشان می دهد که برخلاف آنچه ممکن است در ابتدا تصور شود، اثر آلیاژسازی، حداقل برای برخی آلیاژهای فلزی sp، مفاهیم بنیادی نظریه نواری را مخدوش نمی کند. بی نظمی شیمیایی شبکه نوع ضعیفتری از بی نظمی در حالت مایع یا آمورف است، که مفاهیم شبکه، منطقه بریلوئن و گاف انرژی در آنها به کلی وجود ندارد.

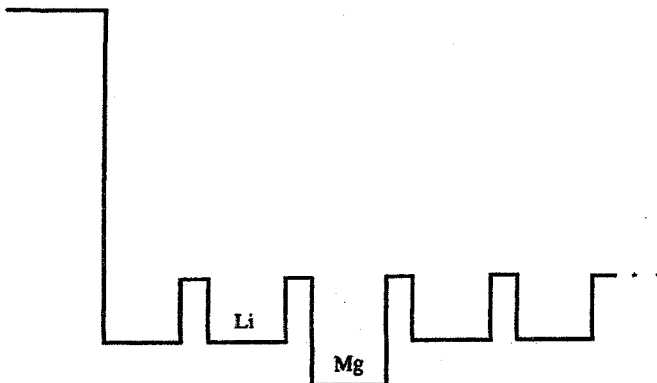
## ۹-۵-۱ آلیاژهای sp

هدف اصلی این بحث دستیابی به یک درک کیفی، ولی مبتنی بر اصول فیزیکی، از ساختار الکترونی یک آلیاژ ساده متشکل از دو فلز sp است، یعنی یک آلیاژ شبه اتمی مثل  $\text{MgCd}$ ،  $\text{KRb}$  یا  $\text{LiMg}$ . ممکن است تصور شود که بهترین نقطه شروع فلزات قلیایی اند. اما، تنها سه سیستم حل پذیر از این دست وجود دارند:  $\text{KRb}$ ،  $\text{KCs}$  و  $\text{RbCs}$ . رفتار آلیاژی فلزات قلیایی را می توان در درجه اول به آثار اندازه اتمی آنها نسبت داد. به علاوه، این آلیاژها، برخلاف آنچه ممکن است در ابتدا تصور شود، سیستم های چندان خوبی نیستند. جدای از واکنش پذیری بالا، فلزات قلیایی ظرفیت یکسانی داشته و گازهای الکترونی نسبتاً رقیقی تشکیل می دهند. تغییراتی که در نتیجه آلیاژسازی در خواص فیزیکی وابسته به  $E_F$  یا  $N(E_F)$  آنها ایجاد می شود ناچیز است که اندازه گیری و احتمالاً تحلیل آنها به صورت قطعی دشوار خواهد بود. لذا ترجیح داده می شود که آلیاژ مورد مطالعه از دو عنصر با ظرفیت متفاوت تشکیل شده باشد، تا تغییر رفتار آن مشخصتر باشد. در این زمینه، آلومینیم باید حلال خوبی باشد، ولی در عمل چنین نیست، زیرا آلومینیم برای فلزات دیگر حلال بسیار ضعیفی است. در حقیقت تعداد بسیار کمی آلیاژ دوتایی شبه اتمی وجود دارند که بازه حل پذیری جامد آنها گسترده است. یکی از این آلیاژها سیستم  $\text{LiMg}$  است، که برای بحث حاضر مناسب خواهد بود.

لیتیم می‌تواند با حفظ ساختار bcc (مدم) خود تا ۷۰٪ منیزیم را در خود حل کند. نخست محلول بسیار رقیقی از Mg در Al در نظر می‌گیریم، آنقدر رقیق که هیچ همسایه Mg-Mg در آلیاژ یافت نشود و درصد بسیار کم Mg تأثیری بر حجم Li میزان نداشته باشد. این شرایط را به صورت آرمانی می‌توان با حضور یک اتم ناخالصی Mg تصور کرد. اتم‌های مادهٔ میزان Li و اتم میهمان Mg را می‌توان با شبه‌پتانسیل‌های آنها توصیف کرد، که برای راحتی به صورت جعبه‌های پتانسیلی با دو عمق متفاوت در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۹-۲۳).

اتم Mg یک اختلال موضعی در محیط Li ایجاد می‌کند. با توجه به خواص استتاری بسیار خوب گاز الکترون (بخش ۶-۸)، تراز فرمی و تابع کار مادهٔ میزان نمی‌توانند تحت تأثیر قرار گیرند. لذا تراز فرمی باید در سرتاسر آلیاژ حاوی Mg یکسان باشد. ولی Mg دوظرفیتی است و در نتیجه یک الکترون اضافی به یک اتم Li تک‌ظرفیتی خالص افزوده شده است. الکترون‌های ظرفیت Mg باید در همسایگی هستهٔ یونی Mg باشند، لذا در واقع نمی‌توان آنها را به گاز الکترون ظرفیت بکنواخت مادهٔ میزان Li افزود، زیرا این به معنی جدایی آنها از یاختهٔ Mg است، که آن نیز مستلزم افزایش قابل‌ملاحظه انرژی پتانسیل خواهد بود. در این صورت این الکترون‌ها یاختهٔ Mg را با یک انرژی مثبت ترک خواهند کرد، که این نیز با خواص استتاری بسیار خوب گاز الکترون سازگار نیست. بهترین تقریب اولیه این است که فرض شود اتم ناخالصی Mg در Li به صورت واحدی خنثی است، درست همان طور که هر یاختهٔ اتمی Li از لحاظ الکتریکی خنثی است.

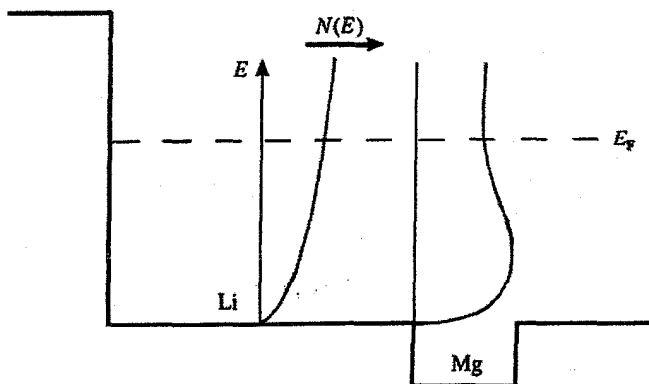
چاه پتانسیل موضعی پیرامون اتم Mg احتمالاً برای به دام انداختن دو الکترون ظرفیت در یک حالت مقید به اندازهٔ کافی قوی است. با وجود این، گاز الکترونی Li تا حدی در یاختهٔ Mg نفوذ



شکل ۹-۲۳ نمایش طرحواری از پتانسیل در یک آلیاژ LiMg بسیار رقیق.

می‌کند و به عنوان یک محیط دی‌الکتریک، انرژی بستگی را کاهش می‌دهد و دو الکترون را آزاد ساخته و امکان مقید بودن آنها را از بین می‌برد. اما در مورد یک حالت مقید و یک الکترون آزاد وضعیت به چه صورت خواهد بود؟ در این حالت به خاطر اسپین خنثی‌نشده الکترون پیوندی، یک حالت مغناطیسی شدید ایجاد می‌شود، که مستلزم برهم‌کنش‌های کولنی قوی است که هیچ تأیید تجربی برای آن وجود ندارد. محتمل‌ترین توصیف برای ناخالصی Mg این است که Mg باید یک واحد خنثی بماند، ولی خود را به شرایطی که به وسیله محیط میزبان Li دیکته می‌شود تطبیق دهد. یعنی دو الکترون ظرفیت Mg باید در یک نوار رسانش با همان پهنای نوار Li، ولی نه با همان شکل، قرار گیرند. چگالی الکترون‌های اضافی به سمت پایین نوار رسانش Li کشیده می‌شود (شکل ۹-۲۴). به عبارت دیگر، یک نوار رسانش موضعی مربوط به Mg وجود دارد. اتم ناخالصی Al در Li نیز وضع مشابهی دارد: سه الکترون ظرفیت آن باید با شرایط محیط میزبان Li سازگار شوند، که وضعی است اجباری.

با افزودن تعداد بیشتری اتم Mg به Li، شرایط تا جایی تغییری نمی‌کند که الکترون‌ها نتوانند از یک اتم Mg به اتم دیگر تونل بزنند. وقتی چگالی Mg به حدود ۲۰٪ برسد، الکترون‌ها می‌توانند مسیرهای پیوسته‌ای بین اتم‌های میهمان ایجاد کنند، که در نتیجه حالت‌هایی سرگردان در زیر نوار رسانش Li تشکیل می‌شوند، که البته به اتم‌های Mg محدود می‌مانند. اتم‌های میهمان نوار رسانش آلیاژ را عمیق می‌کنند. با افزایش چگالی Mg به حدود ۵۰٪، تعداد اتم‌های میزبان و میهمان موجود در آلیاژ قابل مقایسه می‌شود و بهتر است یک پتانسیل متوسط ترکیبی که مجموعه الکترون‌های ظرفیت Li و Mg در آن حرکت می‌کنند، در نظر گرفته شود. این پتانسیل متوسط ( $V_{vc}$ ) را



شکل ۹-۲۴ نوار رسانش موضعی مربوط به یک اتم Mg حل‌شده در Li.

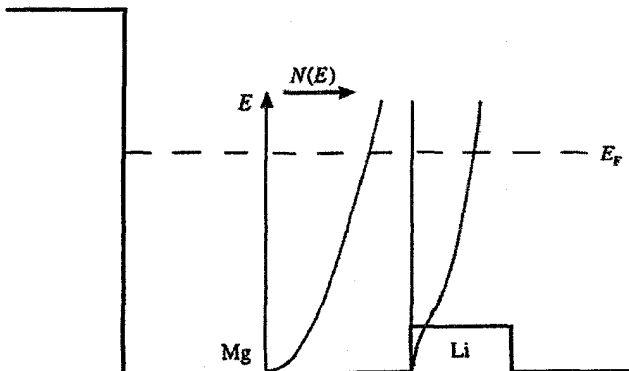
می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$V_{vc} = cV_{Mg} + (1-c)V_{Li} \quad (11-9)$$

آلیاژی که از نظر شیمیایی بی‌نظم است را می‌توان به صورت یک فلز عنصری در نظر گرفت که پتانسیل در همه جایگاه‌های آن یکسان است. این "تقریب بلور مجازی" خوانده می‌شود که می‌تواند برای برآورد مقدار  $E_F$  و  $N(E_F)$  بسیار مناسب باشد. ولی در این رهیافت یک سیستم بسیار ناهمگن با یک سیستم همگن تقریب زده می‌شود، بنابراین کار بعدی تصحیح نتیجه قبلی با ملاحظه انحراف از پتانسیل متوسط واقعی هر جایگاه شبکه است، یعنی  $V_{Li} - V_{vc}$  و  $V_{Mg} - V_{vc}$ . این ناهمگنی‌ها برای بررسی فرآیندهای پراکندگی ضروری‌اند. (در آینده خواهید دید که مقاومت الکتریکی یک سیستم آلیاژی حل‌پذیر در ترکیب ۵۰٪ یا نزدیک به آن، به یک مقدار بیشینه می‌رسد.)

وقتی  $Mg$  به سازای اکثریت تبدیل شود، تقریب بلور مجازی به تدریج کمتر قابل اعمال خواهد بود، تا بالاخره  $Li$  به صورت ناخالصی در می‌آید. این حالت مکمل شکل‌های ۹-۲۳ و ۹-۲۴ است. در این حالت یاخته  $Li$  موجب یک اختلال دافعه در محیط میزبان  $Mg$  می‌شود (شکل ۹-۲۵).

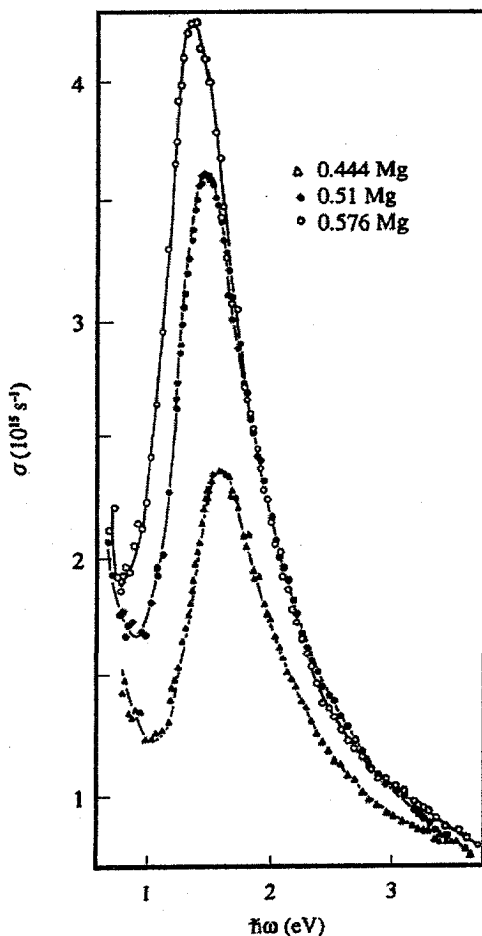
اکنون این الکترون ظرفیت  $Li$  است که باید خود را با ساختار نواری  $Mg$  تطبیق دهد (که برای مقدار کم  $Li$  ساختار آن hcp است). در این حالت، یاخته اتمی  $Li$  با حالت‌های الکترونی سرگردانی با انرژی‌هایی بسیار کمتر از انرژی چاه پتانسیل  $Li$  احاطه می‌شود. حالت‌های ظرفیتی سرگردان  $Mg$  با حالت‌های ظرفیتی سرگردان اتم  $Li$  مخلوط شده و موجب می‌شود تا حالت‌های  $Li$  به بخش پایینی نوار  $Mg$  نفوذ کنند. در این حالت نیز هر دو یاخته  $Li$  و  $Mg$  در تقریب اولیه از نظر الکتریکی خنثی می‌مانند. گرچه چگالی حالت نیمه پایینی نوار در یاخته  $Li$  بسیار باریک است، ولی انرژی فرمی و پهنای نوار هر دو یاخته  $Li$  و  $Mg$  یکسانند.



شکل ۹-۲۵ نوار رسانش موضعی مربوط به یک اتم  $Li$  حل‌شده در  $Mg$ .



در تصویر کیفی ولی واقع گرایانه بالا، انتظار می‌رود که  $E_F$  و  $N(E_F)$  در آلیاژهای رقیق Li و Mg به مقدار نسبتاً کمی تغییر کنند. سطح فرمی باید تغییرات چگالی الکترونی را نشان دهد، ولی در این زمینه هیچ داده‌ای در دست نیست. از طرف دیگر، اندازه گاف نوار انرژی آلیاژهای bcc-LiMg که در رخ (۱۱۰) منطقه بریلوئن بروز می‌کند، و چگونگی تغییر آن با ترکیب آلیاژ را می‌توان از روی طیف اپتیکی آنها مشخص کرد. در Li خالص، این گاف انرژی با بازتاب براگ همراه است، و حضور آن به‌خوبی در جذب نوار موازی که در آلیاژها رخ می‌دهد، آشکار است (شکل ۹-۲۶).



شکل ۹-۲۶ جذب اپتیکی آلیاژهای LiMg در میانه گستره ترکیبی، که جذب نوار موازی چشمگیری را نشان می‌دهد. با شکل ۹-۱۵ مقایسه شود [۷].

چنانچه جذب Mg خالص با ساختار bcc محاسبه شود، دیده می‌شود که با جذب مورد انتظار برای Mg با ساختار hcp (شکل ۹-۱۴) یکسان است. این مهم از آنجا ناشی می‌شود که اگر فرض شود حجم اتمی در هر دو ساختار یکی است، فاصله بین صفحه‌های (۱۱۰) bcc و (۱۱۰۱) hcp یکسان خواهد بود. با این که خط جذب در آلیاژ به طور چشمگیری بهتر از خط جذب در Mg خالص است، باز هم منشأ آن به خوبی قابل تشخیص است. این فرض که مفهوم تابع بلوخ هنوز در این نوع آلیاژ معتبر است، منطقی به نظر می‌رسد. نتیجه کلی این که: بی‌نظمی شیمیایی در آلیاژهای شبه‌اتمی یک اختلال ضعیف است، ولی این به معنی بی‌اهمیت بودن آن نیست؛ به ویژه در ارتباط با مفهوم نوارهای رسانش موضعی مربوط به گونه‌های شیمیایی مختلف، بی‌نظمی شیمیایی اهمیت دارد. میزان بی‌نظمی شیمیایی یا بی‌نظمی در پتانسیل باید با افزایش اختلاف ظرفیت اتم‌های میزبان و میهمان زیاد شود، که موجب انحراف بیشتر آلیاژ از شرایط فلز خالص می‌شود. این ایده‌های کیفی ولی کلی را می‌توان برای شناخت سایر محلول‌های جامد متشکل از یک فلز sp در فلز sp دیگر، یا الکترون‌های sp در مثلاً آلیاژهای فلزات سکه‌زنی به کار برد.

### ۹-۵-۲ آلیاژهای بر پایه Cu، Ag و Au

با این که در اینجا آلیاژهای Cu مورد توجه قرار می‌گیرند، ولی نتایج به دست آمده برای آلیاژهایی از Ag یا Au نیز معتبرند. فلزات سکه‌زنی تک‌ظرفیتی‌اند، اما نوارهای d باریک پُری دارند که با نوارهای رسانش حاوی الکترون‌های ظرفیت همپوشانند (شکل‌های ۷-۲۵ و ۹-۷ را ببینید). حالت‌های d پُر موجب می‌شوند تا مغزهای یونی این فلزات بسیار بزرگتر از مغز یونی فلزات sp باشند.

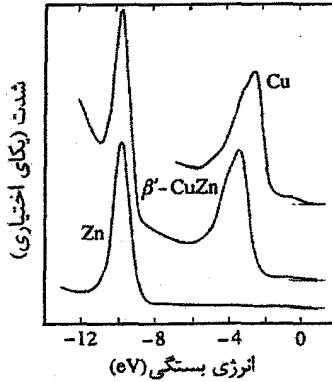
آلیاژهای  $\text{CuZn}$ ،  $\text{CuIn}$ ،  $\text{CuSn}$ ،  $\text{CuAs}$  و مشابه آنها توسط هوم-روتوری و همکارانشان در سال‌های بین جنگ‌های جهانی اول و دوم با جزئیات بسیار مورد مطالعه قرار گرفتند. دیده شد که در میان آلیاژهای بالا هر چه ظرفیت اتم میهمان بیشتر باشد، حد حلالیت اولیه ماده میهمان در Cu کمتر است. این اثر را می‌توان با توجه به نسبت الکترون ظرفیت به اتم ( $e/A$ ) برای ترکیب حدی، به صورت قانون بیان کرد. بدون توجه به سیستم مورد مطالعه، مقدار  $e/A$  برای ترکیب حدی نزدیک به ۱٫۳۶ است. به‌علاوه، نخستین فاز بینابینی محتوی درصد بالایی ماده میزبان (موسوم به فاز  $\beta$  با ساختار bcc) در آلیاژهای بالا و نیز سیستم‌های مشابه، تنها در یک گستره ترکیبی بسیار محدود حول ۱٫۵  $e/A \approx$  پایدار است. سایر فازهای بینابینی با ساختار ویژه به سایر مقادیر  $e/A$  مربوط می‌شوند، ولی در اینجا به آنها نمی‌پردازیم. این نتایج جالب توجه باعث شده‌اند تا این فازها را

آلیاژهای الکترون "بنامند. شاید تصور شود که این قبیل آثار عمومی و برجسته باید علت روشنی داشته باشند، ولی چنان که تا کنون مشخص شده است، چنین نیست.

مات و جونز<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۶ متوجه شدند که نسبت  $e/A$  برابر با  $۱/۳۶$  و  $۱/۴۸$  دقیقاً متناظر با اندازه کره الکترون آزاد مماس بر نزدیکترین صفحه مرزی منطقه بریلوئن، به ترتیب برای ساختارهای fcc و bcc است. لذا نسبت  $e/A$  عامل اصلی نشان دهنده تماس است. ولی از سال ۱۹۵۸ پی برده‌اند که سطح فرمی Cu، Ag و Au خالص پیش از آن با نزدیکترین مرز منطقه تماس پیدا می‌کند، به نحوی که رفتار به صورت یک اثر سطح فرمی - منطقه بریلوئن نیست. یک علت ممکن که برای آن بیان شده است به رفتار تکینه تابع بریلوئن در  $q = 2k_F$  (بخش ۶-۸ را ببینید) برمی‌گردد، گرچه معمولاً تأثیر آن ضعیف در نظر گرفته می‌شود.

علت واقعی فازهای  $e/A$  هم-روتتری هرچه باشد، معلوم نیست که چرا نباید ملاحظات بخش قبل را برای الکترون‌های ظرفیت خارج از نوار d به کار برد. به بیان دیگر، انتظار می‌رود که اتم‌های میزبان و میهمان خنثی و نوارهای رسانش مربوط به آنها وجود داشته باشند. بینیم نوار d چگونه است. نخست فاز بینابینی  $\beta$  از سیستم CuZn، یعنی برنج  $\beta$  با ساختار bcc و نسبت اتمی یک به یک، را در نظر می‌گیریم. این فاز ممکن است در یک حالت منظم یا بی‌نظم به دست آید، که در بحث حاضر اهمیتی ندارد. دیده شده است که مرکز نوار ۳d در Cu خالص در انرژی  $۴/۵$  eV زیر تراز فرمی قرار دارد و پهنای آن در حدود  $۵$  eV است. نوار ۳d در Zn خالص بسیار باریکتر است و در انرژی حدود  $۹$  eV زیر تراز فرمی قرار می‌گیرد. در تمام آلیاژهای بین Cu و Zn، انرژی حالت‌های d دو عنصر چنان متفاوت است که این حالت‌ها هیچ اختلاط مستقیمی با هم ندارند. لذا انتظار می‌رود که دو نوار d وجود داشته باشند: یکی فقط به اتم‌های Cu مربوط است و دیگری به فقط به اتم‌های Zn (در واقع در برنج  $\beta$  چنین است، شکل ۹-۲۷). این حالت گاهی "نوار شکافته" نامیده می‌شود. در این حالت، هم در نوار رسانش و هم در تراز نوار d ناهمگنی فضایی وجود دارد.

نوارهای d در برنج  $\beta$  از نوارهای فلزات خالص باریکترند، زیرا تعداد همسایه‌های Cu-Cu و Zn-Zn در آلیاژ کمتر است و همسایه‌های Cu-Zn برهم کنش d-d چشمگیری ندارند. توجه شود در حالی که مکان نوار dی مربوط به Zn با آلیاژسازی فقط کمی تغییر می‌کند، ولی بالای نوار Cu در انرژی کمتری نسبت به Cu خالص قرار می‌گیرد. این علت رنگ زرد برنج  $\beta$  است، در این مورد آستانه گذارهای اپتیکی از بالای نوار d به نزدیکی تراز فرمی، به ناحیه سبز طیف مرئی نزدیک می‌شود.



شکل ۹-۲۷ طیف نورگسیل  $\beta'$ CuZn و Cu و Zn که نوار ۲d شکافته در آلیاژ را نشان می‌دهد [۱۴].

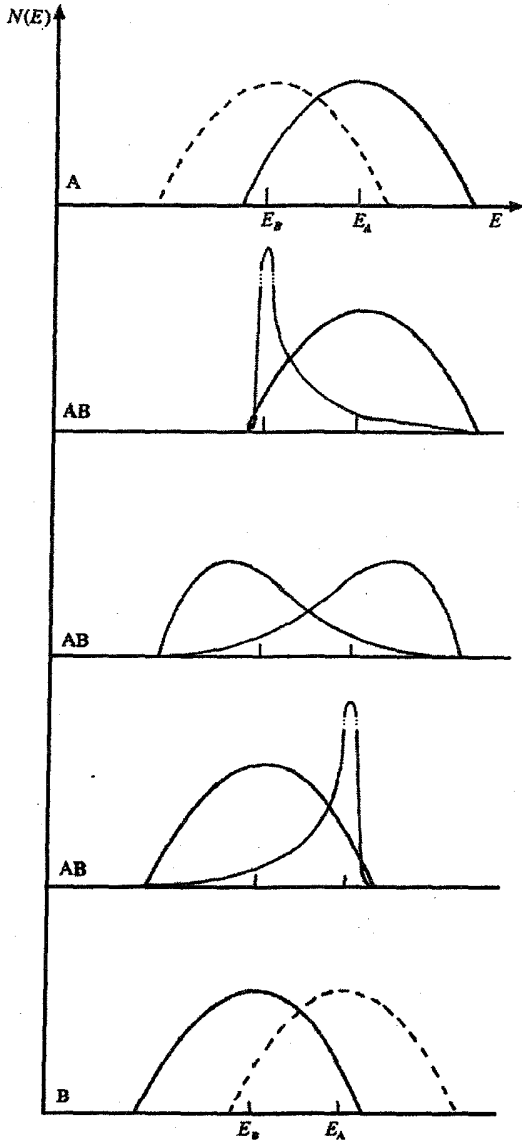
در آلیاژهای غنی از Cu نیز یک حالت نوار d شکافته مشابه وجود دارد. ولی هرچه درصد Cu بیشتر باشد، نوار d مربوط به Cu بهتر و نوار d مربوط به Zn باریکتر می‌شود، و بالاخره وقتی تعداد همسایه‌های Zn-Zn آنقدر کم شود که برای پرش پیوسته الکترون‌ها کافی نباشند، نوار d مربوط به Zn از بین می‌رود. در این صورت توزیع باریکی از حالت‌های d مربوط به هر اتم Zn جانشین نوار d آن می‌شود.

اگر دو نوار d عناصر آلیاژی همپوشی داشته باشند، نظیر آلیاژهای Ag-Au، چه رخ می‌دهد؟ این آلیاژها یک سیستم حل‌پذیر تشکیل می‌دهند. نوار d اتم Au خالص پهنایی برابر با ۶ eV داشته و در انرژی حدود ۵ eV زیر تراز فرمی قرار می‌گیرد، در حالی که پهنای نوار d اتم Ag خالص برابر با ۳٫۵ eV است و در انرژی حدود ۵٫۵ eV زیر تراز فرمی قرار دارد. نوارهای رسانش این دو فلز (Ag و Au) کمی با هم فرق دارد، آنها به ترتیب به اندازه ۷٫۵ eV و ۹ eV در زیر تراز فرمی گسترش می‌یابند، که می‌توان از این اختلاف چشم‌پوشی کرد. آزمایش‌های نورگسیلی نشان می‌دهند که الکترون‌های d در دو سازای تشکیل‌دهنده، ماهیت خاص خود را تا حد زیادی حفظ می‌کنند. یک استدلال کیفی برای این ویژگی‌ها بر پایه نتایج تقریب پتانسیل همدوس (CPA)<sup>۱</sup> بوده و تصویر ساده‌شده زیر را به دنبال دارد: از تشدید s-d گشتاور چشم‌پوشی شده و دو فلز سکه‌زنی A و B با پهنای نوار یکسان W در نظر گرفته می‌شوند، که نوارها در فلزات خالص در انرژی‌های  $E_A$  و  $E_B$  قرار دارند ( $E_B$  و  $E_A$  انرژی ترازهای d در اتم آزاد نیستند، بلکه مقادیر اصلاح‌شده آنها پس از احتساب تغییرات حجم اتمی و چگالی الکترون‌های s اند، که وقتی اتم‌ها بخشی از یک جامد را تشکیل می‌دهند تغییر می‌کنند). یکی از پارامترهای مهم نسبت  $R = \Delta/W$  است، که  $\Delta = E_A - E_B$ .

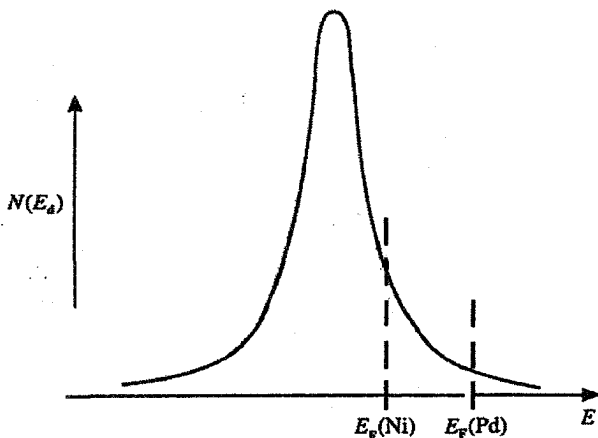
اگر  $0.725 < R$  باشد، در آن صورت تقریب بلور مجازی قابل اعمال به نوارهای  $d$  است، در حالی که وقتی  $0.5 < R$  باشد، نوارهای  $d$  شکافته می‌شوند، اما برهم کنش همیشه حاضر ولی ضعیفتر  $s-d$  می‌تواند مستلزم تیز شدن چشمگیر این شرط باشد. در فاصله  $0.5 < R < 0.725$ ، ممکن است نوارهای  $d$  در آلیاژهای رقیق به طور مجزا توزیع شده باشند، ولی در آلیاژهای چگالتر یک نوار  $d$  مرکب وجود خواهد داشت. الکترون‌های  $d$  در آلیاژهای چگالتر، باید در مجموع دو نوار  $d$  مربوط به سازها یافت شوند، ولی توزیع آنها در فضای حقیقی و انرژی یکنواخت نخواهد بود (شکل ۹-۲۸).

به اختصار می‌توان گفت که همپوشی‌های مربوط به بستگی قوی در سازهای خالص موجب تشدیدهای  $d_A-d_A$  و  $d_B-d_B$  و لذا پهنای نواری  $W$  می‌شوند. در یک آلیاژ، نوارهای همپوشان  $d$  تشدیدهای اضافی  $d_A-d_B$  را نیز موجب می‌شوند، که در نتیجه همه الکترون‌های نوارهای  $d$  ماده میزبان و میهمان مخلوط و جفت می‌شوند. بنابراین پهنای نوار  $d$ ی هر دو ماده میزبان و میهمان برابر با ترکیبی از دو نوار است و الکترون‌های هر دو سازا در چگالی حالت‌های نواری آلیاژ در کل انرژی‌ها مشارکت دارند. البته، سهم الکترون‌های  $d$ ی عنصری که نوار  $d$ ی آن در حالت خالص در مکان بالاتر یا پایتتری قرار دارد، به ترتیب در نیمه بالایی یا پایینی نوار ترکیب بیشتر است. باید توجه داشت که تشدید همیشه حاضر ولی ضعیفتر  $s-d$  به ترکیب بیشتر حالت‌های  $d$  کمک می‌کند. این نتیجه حتی در آلیاژهای فلزات سکه‌زنی با ستون‌های انتهایی فلزات واسطه  $d$ ، به ویژه آلیاژهای  $AgPd$  و  $CuNi$  که هر دو سیستم‌های حل‌پذیری را تشکیل می‌دهند، بهتر قابل مشاهده است.

فلز  $Pd$  دارای یک نوار  $4d$  با پهنایی نزدیک به  $5.5 eV$  است و اندازه‌گیری‌های سطح فرمی حاکی از آن است که تقریباً  $9.7$  الکترون دارد. بنابراین، تعداد  $0.3$  الکترون بر اتم در نوار رسانش وجود دارد. پیش از این در شکل ۹-۷ دیدیم که ضریب گرمایی الکترونی  $\gamma$  بسیار بزرگ است، که ناشی از یک مقدار تقریبی برای  $N(E_F)$  نزدیک به  $1 \text{ atom}^{-1} eV^{-1}$  است. نوار  $4d$  در  $Pd$  انرژی بسیار بالاتری نسبت به نوار  $4d$  در  $Ag$  قرار دارد. آرایش اتم آزاد  $Pd$  به صورت  $4d^{10}$  است. وقتی یک اتم  $Pd$  در  $Ag$  حل شود، حالت‌های  $d$ ی آن کاملاً بالای نوک نوار  $d$  در  $Ag$  قرار می‌گیرند، و برهم کنش اصلی با گاز الکترون رسانش حاصل از  $Ag$  (با  $N(E_F)$  نزدیک به  $1 \text{ atom}^{-1} eV^{-1}$ ) رخ می‌دهد. لذا سازوکار پهن‌شدگی  $s-d$  ضعیف است. معلوم شده است که در این شرایط، حالت‌های  $d$ ی مربوط به  $Pd$ ، در یک تقریب اولیه، شکلی لورنتسی به خود می‌گیرند که گفته می‌شود در یک "حالت مقید تشدید" هستند. تکانه زاویه‌ای بزرگ ذاتی الکترون‌های  $d$  پتانسیل جاذبه هسته یونی را تضعیف کرده و لذا الکترون‌های  $d$  می‌توانند از حالتی که باید واقعاً



شکل ۹-۲۸ نمایش طرحوار ساختار نوار  $d$  در آلیاژی از دو فلز که دارای نوارهای مشابه ولی همپوشانند. الکترون‌ها در هر دو سازای آلیاژ برهم‌کنش‌های  $d_A-d_B$  و  $d_A-d_A$  را تجربه می‌کنند. برهم‌کنش‌های  $d_A-d_A$  پهنای نواری  $W$  را برای هر نوار ایجاد می‌کنند، در حالی که برهم‌کنش‌های  $d_A-d_B$  موجب اختلاط و جفت‌شدگی دو نوار می‌شوند. منحنی‌ها چگالی حالت‌های  $d$  بر هر اتم سازا را نشان می‌دهند. در آن صورت چگالی حالت‌ها بر هر اتم آلیاژ یک میانگین ترکیبی خواهد بود. (هیبریدشدگی  $s-d$  در نظر گرفته نشده است.)

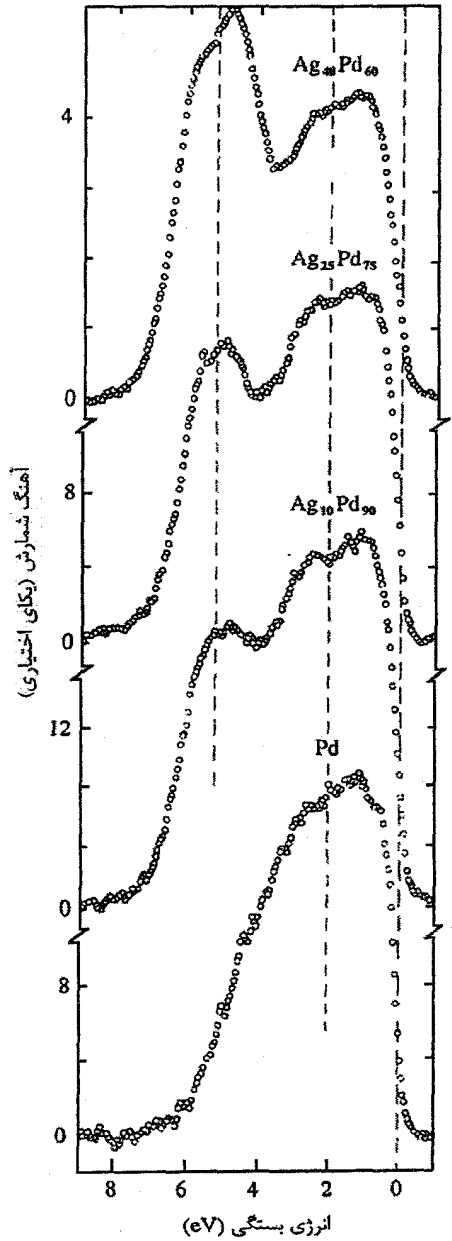
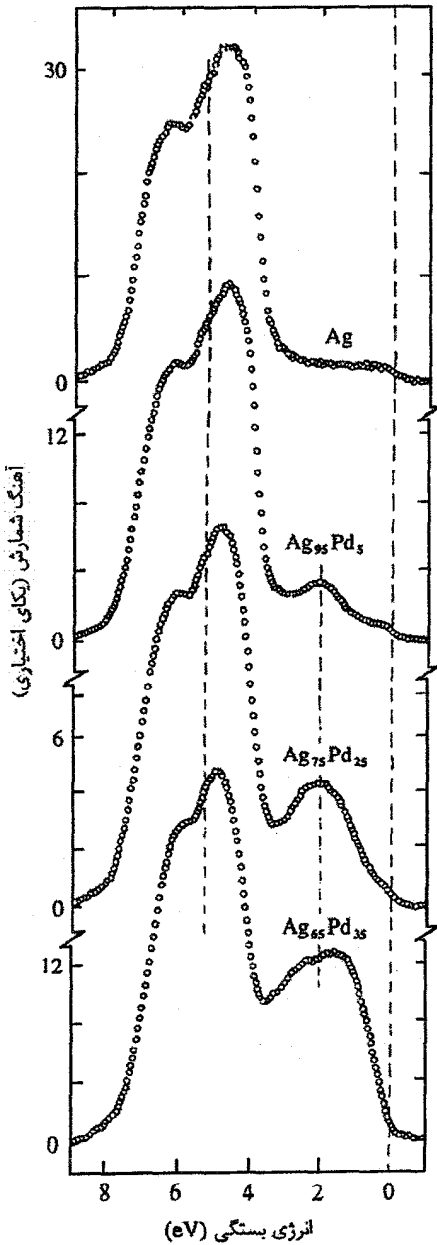


شکل ۹-۲۹ چگالی حالت‌های d مقید تشدیدي در یک آلیاژ رقیق CuNi یا AgPd. چگالی حالت‌های d در تراز فرمی دو آلیاژ به طور محسوسی متفاوت است، زیرا تعداد الکترون‌های d در Ni بسیار کمتر از Pd است.

مقید می‌بود به گاز الکترون زمینه نفوذ کنند. تابع موج به گونه‌ای است که الکترون‌های d بیشتر (ولی نه تمام) وقت خود را در نزدیکی اتم مادر می‌گذرانند. این حالت مقید تشدیدي، حداقل در اصل، در سراسر نوار رسانش گسترش می‌یابد. بنابراین شامل تا حدی کمتر از ۱۰ الکترون است، زیرا نوار رسانش در بالای تراز فرمی حالت‌های خالی دارد (شکل ۹-۲۹ را ببینید و بحث قبلی در مورد AlMn را به یاد آورید). درست همانند Pd خالص، در نوار رسانش مربوط به اتم Pd میهمان نیز الکترون‌های گمشده وجود خواهند داشت.

با توجه به آزمایش‌های نورگسیلی روی محلول‌های رقیق Pd در Ag (شکل ۹-۳۰)، و داده‌های گرمای ویژه الکترونی AgPd (شکل ۹-۹) و آلیاژهای AgCd، می‌توان نتیجه گرفت که در حدود ۰٫۳۵ حالت خالی در حالت d تشدیدي Pd وجود دارد، یعنی تقریباً همان تعداد که در فلز Pd خالص وجود دارد. اما شکل نوار و مقدار  $N(E_F)$  در دو حالت بسیار متفاوت است.

ایده‌های CPA را می‌توان به این سیستم اعمال کرد. یادآور می‌شود که نماد  $E_A$  مربوط به Pd و  $E_B$  مربوط به Ag است. شرایط در حد فاصل نوار شکافته و آنچه پیشتر بیان شد (شکل ۹-۲۶) است. با افزودن Pd بیشتر به آلیاژ، برهم‌کنش‌های Pd-Pd حالت مقید تشدیدي را پهن کرده و شکل آن را تغییر می‌دهند. بالاخره در چگالی Pd حدود ۴۰٪، یک نوار d معمولی با نوار d مربوط به Ag همپوشی کرده و با هم مخلوط می‌شوند تا چنان که پیشتر بیان شد، یک مجموعه را به وجود آورند. داده‌های گرمای ویژه الکترونی به‌خوبی نشان می‌دهند که با افزایش درصد Pd به بیش از ۴۰٪،



شکل ۹-۳۰ نتایج نورگسیل پرتو X برای آلیاژهای AgPd که استقلال ساختار الکترونی دو سازا را به خوبی نشان می‌دهد. چنان که خط‌چین‌ها نشان می‌دهند، جنبه‌های اصلی ساختار نواری تمام ترکیبات می‌توانند به هر یک از دو عنصر Ag یا Pd نسبت داده شوند. جدانشدگی حالت‌های d در این آلیاژها برای ایجاد حالت نوار d شکافته کافی نیست. این حالت مشابه شکل ۹-۲۸ است. انرژی فرمی در انرژی بستگی صفر قرار دارد [۱۵].



چگالی حالت‌ها در تراز فرمی افزایش می‌یابد، که می‌تواند ناشی از تغییر شکل زیرنوار Pd و نیز تعداد الکترون‌های d باشد (یک جنبهٔ پیچیده این است که برهم‌کنش‌های تبادلی و نیز الکترون-فونون که هر دو در Pd قوی‌اند، با ترکیب تغییر می‌کنند). با افزایش درصد Pd، نوار d مربوط به Ag باریکتر می‌شود. در آلیاژ حاوی مقادیر بسیار کمی Ag، این نوار به یک حالت باریک با انرژی حدود ۵٫۵ eV زیر تراز فرمی و در حد پایینی نوار d مربوط به Pd تبدیل می‌شود. در این حالت نیز ناهمگنی اتمی اهمیت دارد.

وضعیت مشابهی در سیستم حل‌پذیر CuNi نیز مشاهده می‌شود. البته، پیکربندی اتم آزاد Ni به صورت  $3d^9 4s^1$  است. وقتی مقدار کمی Ni در Cu حل شود، حالت d مقید تشدید می‌شود (شکل ۹-۲۹). تعداد الکترون کمتر در حالت d تشدید می‌ماند تا به حالت‌های رسانش بروند (شکل ۹-۲۹). تعداد الکترون کمتر در حالت d تشدید می‌شود و گرمای ویژه الکترونی به طور قابل توجهی با درصد Ni افزایش می‌یابد. آلیاژهایی با چگالی Ni بیش از ۵٪ پارامغناطیس پاؤلی‌اند. این ویژگی‌ها به راحتی بر اساس حالت مقید تشدید می‌شود که مقدار  $N(E_F)$  آن همواره مخالف صفر، و در مورد Ni قابل ملاحظه است، توضیح داده می‌شوند. آلیاژهای حاوی حدود ۴۰٪ نیکل فرامغناطیسند و گشتاور اتم Ni (که تنها حامل گشتاور مغناطیسی است) به طور خطی با درصد Ni افزایش می‌یابد. گشتاور اتمی Ni خالص در صفر مطلق برابر با  $0.6 \mu_B$  است. چنان که در فصل ۱۱ خواهیم دید، از آنجا که این گشتاور به طور کامل از اسپین خنثی نشده الکترون‌های d نتیجه می‌شود، لذا دلالت بر این دارد که تعداد الکترون در نوار d اتم Ni و ۰٫۶ الکترون در نوار رسانش آن وجود دارند. باز هم نتیجه این که: هنگام تلاش برای شناخت خواص این نوع آلیاژ باید شکل نوار و میزان پرشدگی آن را در نظر گرفت.

در فصل ۱۱ خواهیم دید که چگونه حالت مقید تشدید می‌شود در برخی آلیاژهای رقیق، مثل CuMn، گشتاورهای مغناطیسی قوی روی چند اتم فلز واسط ایجاد می‌کند.

در اینجا آلیاژهای حاوی دو فلز واسط مورد بررسی قرار نمی‌گیرند، ولی روشن است که این قبیل آلیاژها، به ویژه وقتی دو سازای آنها همسایه‌های نزدیک در یک سری جدول تناوبی باشند (مثل آلیاژهای FeCr)، باید در توافق با رهیافت بالا باشند. در یک آلیاژ، هر دو سازا دارای نوارهای d نیمه‌پر و یک تراز فرمی مشترکند. همواره همپوشی  $d_A-d_B$  قابل ملاحظه‌ای برای ترکیب شدن حالت‌های d دو سازا وجود دارد، که منجر به توضیح شکل ۹-۲۸ می‌شود.

## ۹-۶ مقاومت الکتریکی

بحث دربارهٔ خواص الکترون‌ها در شبکه‌های دوره‌ای کامل موجب معرفی تابع بلوخ شد. در فرمول‌بندی موج تخت، این تابع به شکل زیر است:

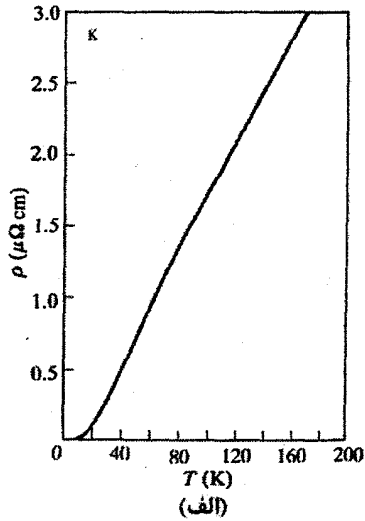
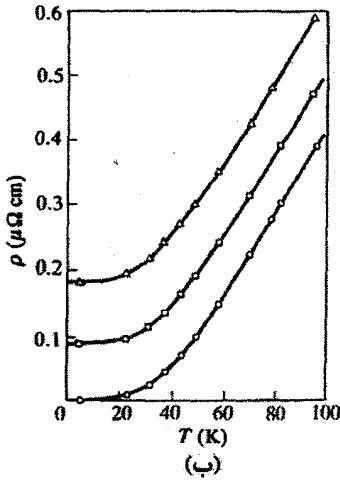
$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}} &= \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{k}-\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{k}-\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= U_{\mathbf{k}\mathbf{G}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}\quad (9-12)$$

در رابطه بالا، جمله میرایی وجود ندارد و تابع موج افست نمی‌کند. یک نوار انرژی الکترون تقریباً آزاد شامل یک الکترون را در نظر می‌گیریم. اعمال یک میدان الکتریکی مثلاً در راستای  $x$ ، موجب افزایش بردار  $k_x$  الکترون می‌شود، و به شرطی که شبکه کامل باشد، جریان الکتریکی وابسته افزایش می‌یابد. در این حالت هیچ مقاومت الکتریکی وجود ندارد. بالاخره بردار  $k_x$  الکترون به مرز منطقه بریلون  $(k = \pi/a)$  می‌رسد و در اثر بازتاب براگ، به مرز مقابل منطقه در  $k = -\pi/a$  «وای گرد»<sup>۱</sup>. اگر بردار موج الکترون در ابتدا  $k = 0$  باشد، سرعت الکترون در حضور میدان الکتریکی  $(\hbar^{-1} dE/dk)$  با افزایش  $k$  زیاد می‌شود. ولی وقتی  $k$  به مرز منطقه نزدیک شود، احتمال بازتاب براگ بیشتر و بیشتر می‌شود که کندی سرعت الکترون را به دنبال دارد و بالاخره در مرز منطقه، بازتاب به مرز مقابل منطقه صورت می‌گیرد. در مرز منطقه‌ها، سرعت الکترون در فضای حقیقی صفر است. پس از واگرد، میدان در جهت کاهش بردار  $k_x$  الکترون که اکنون منفی است، عمل می‌کند (یعنی منفی بودن آن را کاهش می‌دهد). بردار سرعت در فضای حقیقی در راستای  $x$  است. همچنان که بردار  $k_x$  منفی به تدریج کاهش می‌یابد، سرعت دوباره در  $k = 0$  صفر شده و چرخه کامل می‌شود. تا زمانی که میدان خارجی برقرار باشد، این چرخه به طور نامحدود تکرار می‌شود. در فضای حقیقی، الکترون حول مکان میانگینش روی محور  $x$  بدون مقاومت به عقب و جلو می‌رود. از طرف دیگر، اگر میدان برای مدت زمانی کوتاه اعمال شود، به نحوی که الکترون را فقط تکان دهد، در آن صورت یک جریان ثابت ایجاد می‌شود. مشروط بر آن که نوار انرژی کاملاً پُر نباشد، چنین تکانی همواره با یک جریان الکتریکی خالص همراه خواهد بود. اما در یک نوار پُر، هیچ جریان خالصی ظاهر نمی‌شود، زیرا مقدار میانگین  $k$  برای یک نوار کامل صفر است. چنین ماده‌ای یک نارسانا است.

تصویر بالا یک تصویر آرمانی است؛ بلورها در عمل هرگز کامل نیستند و انحراف از تناوب شبکه کامل باعث تغییر شکل پتانسیل و محدود شدن رشد بردار  $k$  تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی می‌شود. الکترون توسط این ناکاملی‌ها پراکنده می‌شود، ولی انرژی آن به سختی تحت تأثیر قرار می‌گیرد و تغییر اندازه بردار موج در مقایسه با  $k_F$  بسیار کوچک است. لذا، تنها پوسته باریکی از سطح فرمی حالت‌های الکترونی در رسانش الکتریکی شرکت می‌کند (درست نظیر بحثی که پیشتر پیرامون گاز الکترون آزاد ارائه شد، شکل ۶-۱۳). آنچه تغییر چشمگیری می‌کند، جهت بردار  $k$  الکترون است. بنابراین هدف توصیف منشأ مقاومت الکتریکی و سعی در توضیح این است که چرا برخی فلزات، به ویژه فلزات واسطه، چنین رساناهای ضعیفی هستند.

فلزاتی مثل Ag یا K در صفر مطلق، مقاومتی بسیار کوچک ولی مخالف صفر دارند. نمونه‌ای از تغییر مقاومت با دما در شکل ۹-۳۱ نشان داده شده است. وابستگی اصولاً خطی است، ولی در دماهای بسیار پایین، مقاومت ثابت می‌ماند. این مقدار ثابت به درجه خلوص و شرایط مکانیکی نمونه بستگی دارد. هرچه نمونه خالصتر بوده و به شکل کاملتری بازیخت شده باشد، مقاومت مانده آن کمتر است. لذا اعتقاد بر این است که اگر می‌شد یک تک‌بلور کاملاً خالص فاقد گرنش از فلز در اختیار داشت، آنگاه در دمای صفر مطلق دارای مقاومت صفر می‌بود. این رفتار مقاومتی ایده‌آل است. ولی به علت ناخالصی‌های باقیمانده، گرنش‌ها و دررفتگی‌ها، فلزات واقعی در صفر کلوین مقاومتی مخالف صفر دارند. از این رو، مقاومت ثابت فلزات در پایینترین دماها را «مقاومت مانده» می‌خوانند. افزایش دمای نمونه باعث افزایش ارتعاش‌های اتمی و تضعیف دوره‌داری می‌شود. بنابراین توابع موج الکترونی یا بسته‌های موجی که از آنها شکل گرفته‌اند، پراکنده شده و ترابری بار مختل می‌شود. به زبان ساده می‌توان گفت که الکترون‌ها با فونون‌ها برخورد می‌کنند. فونون‌ها در مقایسه با الکترون‌های حاضر در سطح فرمی یا نزدیک به آن انرژی‌های کوچکی دارند. ولی بردار موج فونون‌ها بزرگ و با  $k_F$  قابل مقایسه است. بنابراین فونون‌ها باعث می‌شوند که الکترون‌ها از یک نقطه سطح فرمی به نقطه‌ای دیگر روی آن پراکنده شوند. تنها تبادل‌های انرژی بسیار کوچکی با فونون‌ها انجام می‌شود، که همین تبادل‌ها موجب پیدایش گرمای ژول می‌شوند. با وجود این، تغییرات بزرگی در تکانه بلوری می‌تواند به وجود آید (شکل ۹-۳۲).

اکنون با فرض دمای بالا، به بررسی ارتعاش‌های شبکه با استفاده از مدل اینشتین می‌پردازیم. در این مدل داریم:  $\hbar\omega = k_B \Theta_E$  که این کمیت انرژی مبادله شده با الکترون‌ها را مشخص می‌کند. فرض می‌شود که مقاومت الکتریکی متناسب با  $\langle s^2 \rangle$  باشد، که در آن  $s$  جابه‌جایی یون‌هاست.  $\langle s^2 \rangle$  مقیاسی از مقطع برخورد الکترون‌ها با یون‌هاست.



شکل ۹-۳۱ (الف) تغییرات دمایی مقاومت الکتریکی پتاسیم خالص. در گستره وسیعی از دما، رفتار تقریباً خطی است ولی پایین‌تر از حدود ۲۰ K مقاومت ثابت می‌شود. در دماهای بالا، به ویژه در فلزات واسطه، ممکن است تغییرات دیگر خطی نباشد. (ب) اثر مقادیر کمی از عناصر آلیاژساز (ناخالصی) بر مقاومت مانده در Ag.  $\circ$ : Ag خالص،  $\square$ : Ag + ۰٫۰۲ اتمی Sn و  $\Delta$ : Ag + ۰٫۵ اتمی Au [۱۶].

با در نظر گرفتن مؤلفه  $x$  حرکت، می‌نویسیم:

$$M\ddot{x} = -cx \quad \text{لذا} \quad \omega = c/M$$

ولی در مدل اینشتین داریم:  $\hbar\omega = k_B \theta_E$ ، لذا

$$c = M k_B^2 \theta_E^2 / \hbar^2$$

افزون بر آن، از قضیه همپاری انرژی داریم:

$$\frac{1}{2} c \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

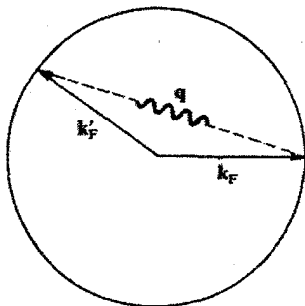
یعنی:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{c} = \frac{\hbar^2}{k_B M \theta_E^2} T$$

بنابراین اگر مقاومت الکتریکی با  $\langle x^2 \rangle$  متناسب باشد، در آن صورت خواهیم داشت:

$$R \propto \frac{T}{M \theta_E^2} \quad (۹-۱۳)$$

لذا انتظار می‌رود که در دماهای بالاتر از  $\theta_E$  ( $\approx \theta_D$ ) وابستگی مقاومت به دما خطی باشد.



شکل ۹-۳۲ مقاومت الکتریکی به این دلیل به وجود می‌آید که الکترون‌های رسانش به واسطه برهم‌کنش با فونون‌ها پراکنده می‌شوند. در این پراکنش، انرژی و بردار موج پایسته می‌مانند. با این که فونون‌ها انرژی بسیار کوچکی دارند ولی تکانه بلوری آنها از مرتبه  $\hbar k_F$  است؛ بنابراین می‌توانند موجب تغییر قابل‌ملاحظه بردار موج الکترون‌های رسانشی شوند بدون آن که اثر چشمگیری بر انرژی آنها داشته باشند.

اندازه‌گیری مقاومت ویژه  $\rho$  معمولاً در  $0^\circ \text{C}$  صورت می‌گیرد و برای یک مکعب واحد (یعنی حجم واحد) از نمونه تعریف می‌شود. روشن است که گرچه مقاومت ویژه از نظر عملی کمیت مناسبی است، اما در مقایسه فلزات مختلف از اهمیت بنیادی چندانی برخوردار نیست.

مثلاً Pb، با دمای دمای حدود  $100 \text{ K}$ ، در  $0^\circ \text{C}$  دارای گاز فونونی به مراتب چگالتی نسبت به Al (با دمای دمای  $400 \text{ K} \approx \theta_D$ ) است، و باید جرم‌های اتمی متفاوتی مطابق با رابطه (۹-۱۳) منظور شوند. بنابراین باید داده‌های مقاومت ویژه را با احتساب دمای دمای، جرم یونی و حجم اتمی بهنجار کرد. با این کار تغییراتی حاصل می‌شوند که در شکل ۹-۳۳ رسم شده‌اند. در یک نگاه دیده می‌شود که

(الف) فلزات تک‌ظرفیتی پایین‌ترین مقاومت ویژه بهنجار را دارند.

(ب) همواره با گذر از یک فلز تک‌ظرفیتی به فلز دوظرفیتی همجوار آن، مقاومت ویژه به طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

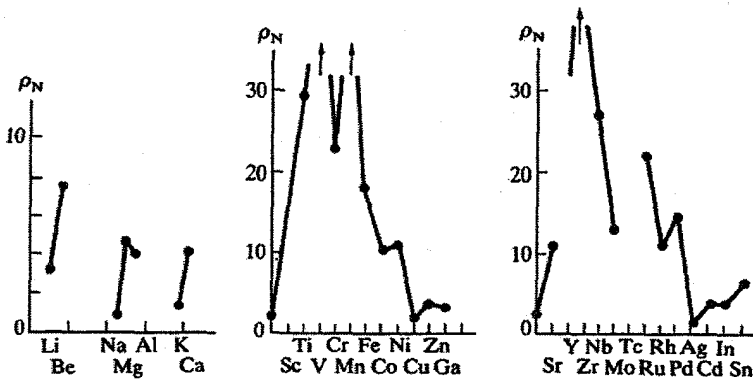
(پ) فلزات واسط و فلزات خاکی نادر مقاومت ویژه بهنجار بزرگی دارند.

آیا می‌توان با استفاده از دانش پیشین به علت این الگوی رفتاری پی برد؟ در بحث گاز الکترون آزاد دیده شد که رسانندگی با رابطه (۶-۲۷) داده می‌شود، یعنی:

$$\sigma = ne^2 \tau / m$$

که می‌توان آن را وارون کرد تا مقاومت ویژه به دست آید:

$$\rho = \frac{m}{ne^2 \tau} \quad (9-14)$$



شکل ۹-۳۳ تغییر مقاومت ویژه بهنجار، که در متن تعریف شد، برای برخی فلزات. ویژگی‌های با اهمیت این شکل‌ها عبارتند از: افزایش قابل‌ملاحظه در گذر از یک فلز تک‌ظرفیتی به فلز دوظرفیتی همجوار آن و مقاومت‌های ویژه بهنجار بزرگ فلزات واسط [۱۷].

۲۳ را به عنوان فاصله زمانی بین دو رخداد پراکندگی یا برخورد با فونون‌ها در نظر می‌گیریم. تنها الکترون‌های نزدیک به سطح فرمی (تقریباً در گستره  $\pm k_B \theta_D$ ) می‌توانند دستخوش پراکندگی شوند. در ضمن، «برخوردها» رخدادهایی هم‌ارز نیستند، زیرا ممکن است فونون‌ها بردارهای موج متفاوتی داشته باشند. باز هم باید انرژی و بردار موج پایسته بمانند، که پایستگی بردار موج در شبکه دوره‌ای به معنی حضور هر دو فرآیند  $u$  و  $n$  است. الکترونی را در نظر بگیرید که در حالت  $k_F$  قرار داشته و در اثر برخورد با یک فونون با بردار موج  $q$ ، با طی زاویه  $\phi$  به حالت دیگر  $k'_F$  پراکنده شود. در این پراکندگی، باید داشته باشیم:

$$k'_F - k_F = q$$

حالت  $k'_F$  در جزء سطح فرمی  $dS$  قرار دارد و احتمال گذار معین  $P(kk')$  برای این پراکندگی وجود دارد. برای محاسبه مقاومت الکتریکی آگاهی از سیستم الکترونی، سیستم فونونی و نیز برهم‌کنش متقابل آنها در حضور میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی ضروری است. این مسأله‌ای بسیار پیچیده است و تلاش برای محاسبه دقیق مقاومت ویژه حتی در ساده‌ترین موارد نیز با ضریبی بزرگتر از ۲ با تجربه نمی‌خواند.

از دیدگاه ما می‌توان به تصویر فیزیکی قابل‌قبولی دست یافت و در شرایط زیر از روابط کلاسیکی ارائه شده استفاده کرد:

(الف) از آنجا که تنها الکترون‌های نزدیک به انرژی فرمی می‌توانند در جریان مشارکت کنند، فرض می‌شود که تعداد مؤثری الکترون آزاد وجود داشته باشد.

(ب) برای الکترون‌های آزاد مؤثر، یک زمان واهلش میانگین بر اساس رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\langle \tau^{-1} \rangle \sim \left\langle \int_{FS} P(\mathbf{k}_F \mathbf{k}'_F) dS \right\rangle$$

(پ) الکترون‌هایی که در جریان الکتریکی مشارکت دارند ممکن است دارای جرم مؤثری متفاوت از جرم یک الکترون کاملاً آزاد باشند. در این صورت کمیتی به نام جرم نواری تعریف می‌شود.

پیداست که فرض (الف) بدین معناست که  $N(E_F)$  عامل مهمی در تعیین رسانندگی است. به جزئیات بحث مربوط به (ب) وارد نشده و تنها یادآور می‌شویم که مفهوم کلاسیکی زمان برخورد را می‌توان به احتمال پراکندگی کوانتوم مکانیکی الکترون-فونون مربوط کرد. به‌زودی دلیل مناسبی برای فرض (پ) خواهیم یافت.

تأکید می‌شود که یک برهم‌کنش کوانتوم مکانیکی پیچیده را با سه مفهوم، که برخلاف مورد کلاسیکی چندان جدا از هم نیستند، جایگزین کرده‌ایم. فرض (الف) افزایش ناگهانی مقاومت ویژه بهنجار هنگام گذر از یک فلز تک‌ظرفیتی به فلز دوظرفیتی همجوار آن را قابل درک می‌سازد. فلزات تک‌ظرفیتی دارای سطوح فرمی کروی یا تقریباً کروی بوده و اتلاف چگالی حالت در اثر تماس این سطوح با مرزهای منطقه اندک است.  $N(E_F)$  در مقایسه با کمیت نظیرش برای فلزات دوظرفیتی بزرگ است. خواص رسانندگی فلزات دوظرفیتی ناشی از الکترون‌هایی است که حالت‌هایی را در مناطق اول و دوم اشغال می‌کنند. به خاطر  $N(E_F)$  کوچکتر، این نوع سطح فرمی به تعداد کاهش یافته الکترون‌های آزاد مؤثر نسبت داده می‌شود. اما این استدلال را نمی‌توان به‌راحتی برای فلزات سه، چهار یا چندظرفیتی بسط داد.

پیش از این بیان شد که فلزات واسط (از جمله فلزات خاکی نادر) دارای مقاومت‌های ویژه بهنجار بزرگی هستند. از طرفی، معلوم شده است که این فلزات دارای مقادیر  $N(E_F)$  بزرگی‌اند که از مشارکت الکترون‌های  $d$ ی آنها حاصل می‌شوند. ولی این اطمینان وجود دارد که اگر تعداد مؤثر الکترون‌های آزاد زیاد باشد، مقاومت ویژه کوچک خواهد بود. این نقطه‌نظرهای متناقض چگونه سازگار می‌شوند؟ واقعیت این است که گرچه مقدار  $N(E_F)$  در این فلزات بزرگ است، ولی الکترون‌های فعال  $d$  "جرم‌های نواری" بزرگی دارند که مشارکت آنها در رسانندگی را تضعیف می‌کنند.

## ۹-۶-۱ جرم مؤثر نواری

در فصل ۶ با جرم‌های الکترونی مؤثر متفاوتی، مثل جرم‌های گرمایی و اپتیکی آشنا شدیم. جرم الکترون در رابطه‌ای که با استفاده از مدل ساده‌ای به دست آمده بود متغیر فرض می‌شد تا سازگاری آن رابطه با تجربه فراهم شود. این مفهوم جرم مؤثر موردی و اختیاری است. اکنون جرم مؤثر نواری الکترون معرفی می‌شود که کمیتی بسیار بنیادی‌تر است. یک حالت خطی را در نظر گرفته و الکترون‌ها را با بسته‌های موج نمایش می‌دهیم به طوری که سرعت الکترون سرعت گروه یا سرعت انرژی است:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (15-9)$$

در حضور یک میدان الکتریکی خارجی  $\mathbf{E}$ ، نیروی  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$  به الکترون وارد شده و انرژی آن به اندازه زیر افزایش می‌یابد:

$$\begin{aligned} \delta E &= F \delta x = F v_g \delta t \\ &= F \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \delta t \end{aligned} \quad (16-9)$$

اما می‌توان نوشت:

$$\delta E = \frac{dE}{dk} \delta k \quad (17-9)$$

از ترکیب دو رابطه آخر خواهیم داشت:

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (18-9)$$

این رابطه بدون توجه به این که الکترون آزاد باشد یا نباشد، معتبر است. برای محاسبه شتاب، از رابطه (۱۵-۹) استفاده می‌کنیم:

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (19-9)$$

که می‌توان آن را چنین نوشت:

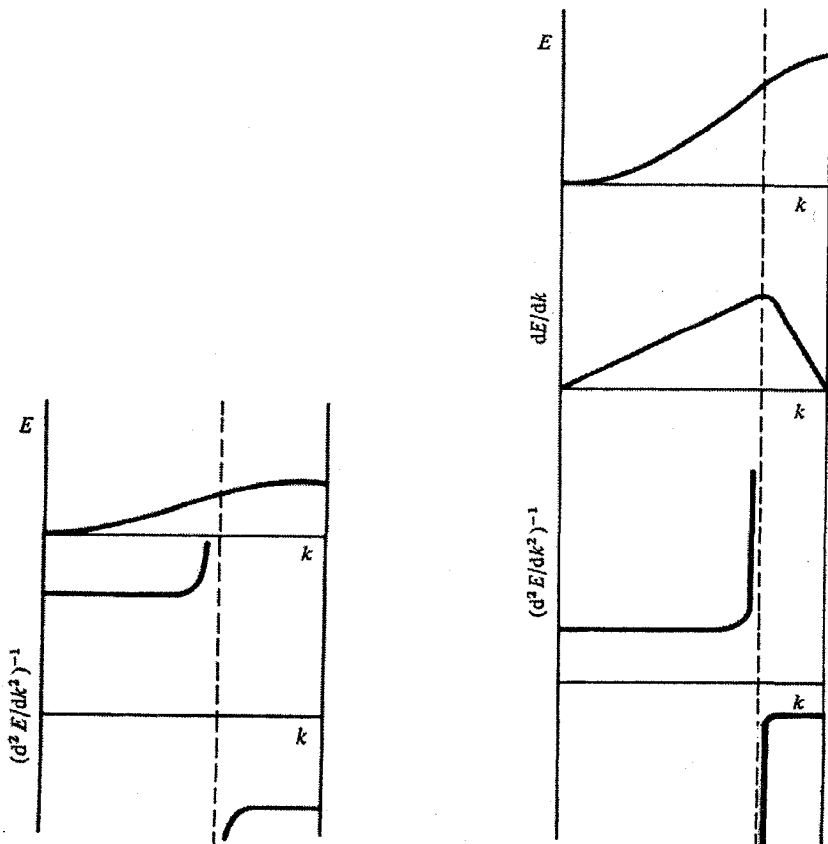
$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \left( \hbar \frac{dk}{dt} \right)$$

اما، چنان که رابطه (۱۸-۹) نشان می‌دهد، این رابطه معادل است با:

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \frac{dv_g}{dt} \quad (20-9)$$



مقایسه این رابطه با قانون نیوتون نشان می‌دهد که کمیت  $\hbar^2/(d^2E/dk^2)$  را باید به عنوان جرم الکترون تلقی کرد؛ این کمیت "جرم نواری الکترون" خوانده می‌شود، زیرا با پاشندگی  $E$  نسبت به  $k$  تعیین می‌شود. جرم نواری مؤثر از آنجا ناشی می‌شود که فرض شده است الکترون تنها تحت تأثیر میدان خارجی  $E$  قرار دارد. ولی در واقع الکترون تحت تأثیر  $E$  و نیز میدان دوره‌ای شبکه حرکت می‌کند. اگر قرار باشد در بحث دینامیک الکترون‌ها اثر هر دو میدان صریحاً به حساب آید، آنگاه الکترون‌ها جرم معمول خود را بروز خواهند داد. بنابراین آنچه رخ داده این است که میدان دوره‌ای شبکه صریحاً به حساب نیامده بلکه به صورت جرم مؤثر الکترون وارد شده است. جرم نواری الکترون‌های آزاد، چنان که انتظار می‌رود، جرم معمولی الکترون است. در جامدات واقعی، جرم نواری به مقدار  $k$  الکترون بستگی دارد (چنان که در شکل‌های ۹-۳۴ و ۹-۳۵ دیده می‌شود).



شکل ۹-۳۵ نوارهای باریک انرژی موجب جرم‌های نواری الکترونی بزرگ می‌شوند.

شکل ۹-۳۴ تغییر  $m^* \sim (d^2E/dk^2)^{-1}$  در سرتاسر نوار انرژی.

جرم مؤثر الکترون در نوارهای باریک، مثل الکترون‌های  $3d$ ،  $4d$  و  $5d$  بزرگ است. در نزدیکی قله نوار، جرم مؤثر منفی می‌شود؛ این به علت افزایش احتمال بازتاب براگ حین نزدیک شدن  $k$  به مرز منطقه است. جرم مؤثر نواری الکترون در سه بعد به صورت یک کمیت تانسوری درمی‌آید.

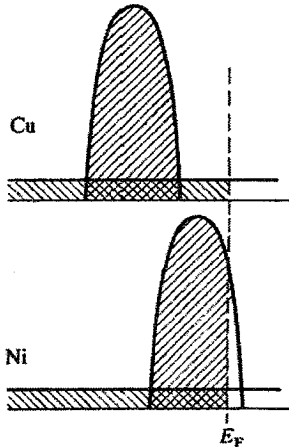
بنابراین، علی‌رغم چگالی بزرگ حالت‌های  $d$  در نزدیکی تراز فرمی یک فلز واسط، مشارکت آنها در رسانندگی الکتریکی اندک است، زیرا جرم‌های مؤثر نواری منسوب به آنها بزرگ است. با وجود این، یک بررسی دقیقتر نشان می‌دهد که این نمی‌تواند همه داستان باشد. در نوار ساده شده  $Ni$  و  $Cu$  (شکل ۹-۳۶) فرض بر این است که نوارهای  $d$  بر روی نوارهای رسانش  $sp$  تخت قرار گرفته‌اند. انتظار می‌رود که در  $Cu$  و  $Ni$ ، چگالی الکترون‌های  $sp$  در  $E_F$  اصولاً مساوی باشند. (البته خاصیت فرومغناطیسی  $Ni$  تا حدی مسأله را پیچیده می‌کند، ولی در اینجا از این ویژگی چشمپوشی می‌شود). بنابراین، حتی اگر الکترون‌های  $d$  در  $Ni$  یا فلزات واسط دیگر هیچ مشارکتی در رسانندگی نداشته باشند (یعنی حتی اگر جرم نواری نامحدود داشته باشند)، باز هم باید انتظار داشت که رسانندگی‌های  $sp$  هم‌ارز مشاهده شوند. اما چرا فلزات واسط در مقایسه با فلزات تک‌ظرفیتی رساناهای بسیار ضعیفتری هستند؟ برای پاسخ به این سؤال باید به  $\langle \tau^{-1} \rangle$  توجه کرد.

در پتاسیم یا مس، سطح فرمی از حالت‌های  $sp$  با توزیع تقریباً همسانگرد تشکیل شده است. یک الکترون از حالت  $k_F$  به حالت مشابه  $k'_F$  پراکنده می‌شود. همه حالت‌ها در سطح فرمی شکل یکسانی دارند. در اینجا، سازوکار پراکندگی  $s-s$  یا پراکندگی پتانسیل مورد نظر است زیرا پراکندگی به تغییرات کوچک پتانسیل در اثر ارتعاش‌های شبکه وابسته است. در  $Ni$  یا هر فلز واسط دیگر، سطح فرمی پیچیده‌تر است؛ علاوه بر توزیع تقریباً یکنواخت حالت‌های  $sp$  رسانشی، بخش‌های بزرگی با سرشت  $d$  باید وجود داشته باشند که نه تنها خود در رسانش شرکت نمی‌کنند، بلکه امکان تازه‌ای برای پراکندگی الکترون‌های  $sp$  نیز فراهم می‌آورند. بنابراین الکترون حالت  $k_F$  (یک الکترون رسانشی) می‌تواند نخست به یک حالت خالی  $d$ ، که تعدادشان زیاد است، و سپس به حالت رسانشی دیگر  $k'_F$  پراکنده شود (شکل ۹-۳۷).

به علت چگالی بزرگ حالت‌های  $d$  در نزدیکی انرژی فرمی، این فرآیندی با احتمال بالا بوده و موجب زمان واهلش میانگین بسیار کوچکی می‌شود، زیرا در این صورت باید نوشت:

$$\tau^{-1} = \tau_{ss}^{-1} + \tau_{sd}^{-1} \quad (9-21)$$

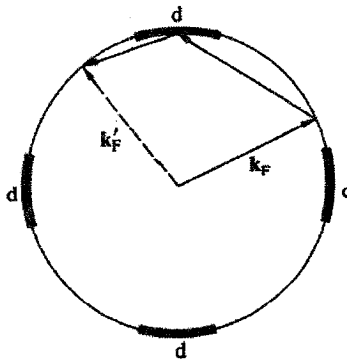
حضور نوارهای باریک نیمه‌پر  $d$  موجب پراکندگی  $s-d$  و کاهش چشمگیر رسانندگی می‌شود. به این دلیل است که فلزات واسط، چنان که نخستین بار مات<sup>۱</sup> اشاره کرد، مقاومت ویژه بالایی دارند.



شکل ۹-۳۶ نمایش طرحوار نوارهای انرژی سرجمع شده برای Cu و Ni؛ با شکل ۹-۷ مقایسه شوند.

رسانندگی کامل به نظم ساختاری کامل وابسته است. هر انحرافی از نظم بلوری کامل، عاملی برای پراکندگی بوده و به سبب آن مقاومت الکتریکی بروز می کند. مهمترین عوامل سهمیم در مقاومت الکتریکی به اختصار عبارتند از (برای بحث بیشتر در این زمینه، مرجع [۱۶] را ببینید):

- (الف)  $T \geq \theta_D$ ، پراکندگی گرمایی به وسیله فونون ها  $\rho \propto T$
- (ب)  $T \leq \theta_D$ ، پراکندگی در زاوایای کوچک به وسیله فونون ها ( $k'_F - k_F \approx 0$ )  $\rho \propto T^5$
- (پ) پراکندگی الکترون-الکترون  $\rho \propto T^2$
- (ت) پراکندگی از ناخالصی ها و نقص ها ثابت  $\Delta\rho \approx$
- (ث) فرآیندهای پراکندگی مغناطیسی رفتار پیچیده.



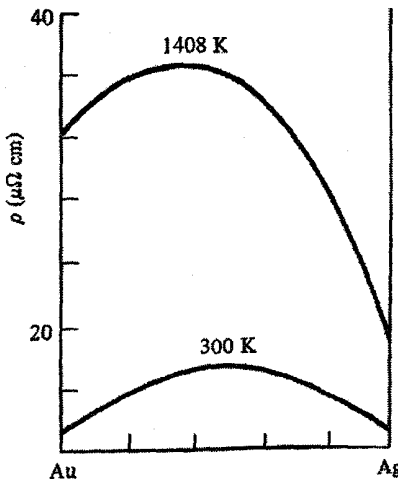
شکل ۹-۳۷ حضور ناحیه هایی با چگالی بزرگ حالت های d روی سطح فرمی یک فلز واسطه، فرآیندهای جدیدی را برای پراکندگی الکترون های رسانش مطرح می کنند که به افزایش مقاومت منجر می شوند.

## ۹-۶-۲ مقاومت الکتریکی برخی آلیاژها

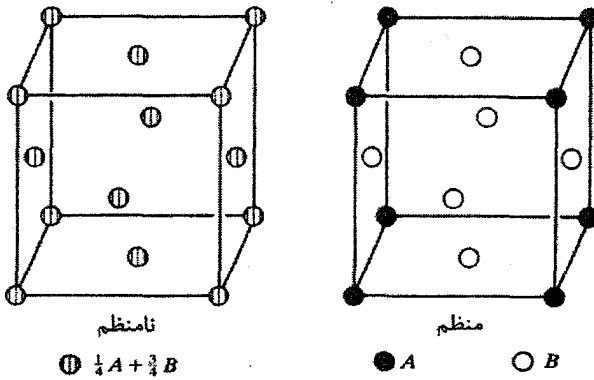
آلیاژسازی در فاز مایع یا حالت جامد، مقاومت الکتریکی را افزایش می‌دهد. در سیستم‌های دوتایی آمیزه‌پذیر (دارای حل‌پذیری کامل در همهٔ تراکم‌ها)، مقاومت به شکل مشخصهٔ سهمی‌وار تغییر می‌کند (شکل ۹-۳۸). در برخی از آلیاژهای دوتایی، وقتی تراکم نسبی دو مؤلفه نسبت‌های ساده‌ای داشته باشند (مثل ۱:۱، ۲:۱ یا ۳:۱)، اتم‌ها که معمولاً بر جایگاه‌های شبکه‌ای به طور کتره‌ای توزیع می‌شوند، ممکن است در آبرشکه‌های بسیار منظم مرتب شوند (شکل ۹-۳۹) و به دنبال آن کاهش چشمگیری در مقاومت ایجاد شود (شکل ۹-۴۰). این نشانهٔ روشنی از اهمیت نظم ساختاری برای رسانندگی الکتریکی است.

وقتی یک فلز با مقادیر کمی (مثلاً ۱٪) از فلز دیگر آلیاژ می‌شود، نخستین اثر آن افزایش مقاومت مانده است و بر رفتار ایده‌ال فلز میزبان تقریباً بی‌تأثیر است. در واقع مقادیر کم افزودنی‌های آلیاژساز تأثیری بر ضریب دمایی مقاومت ندارند، که این مطلب به قاعدهٔ ماتیسن (۱۸۶۴)<sup>۱</sup> معروف است. البته این قاعده فقط یک تقریب است.

افزایش مقاومت مانده‌ای که به واسطهٔ افزودن ۱٪ از یک فلز چندظرفیتی به یک فلز سکه‌زنی مثل Cu ایجاد می‌شود، وابستگی ساده‌ای به ظرفیت مادهٔ میهمان نشان می‌دهد. مشاهده شده است که

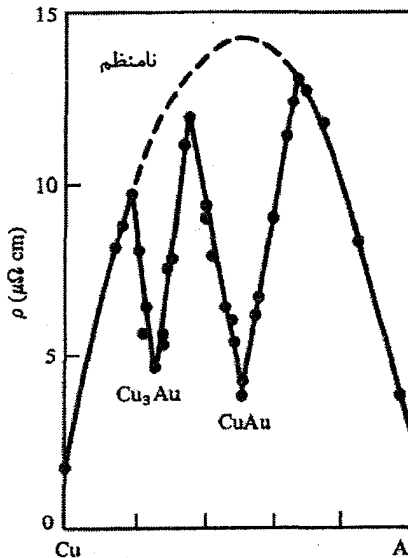


شکل ۹-۳۸ افزودن یک فلز به فلز دیگر باعث افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود. این شکل تغییرات مشخصهٔ سهمی‌واری را نشان می‌دهد که در آلیاژهای آمیزه‌پذیر Au و Ag در دو حالت مایع و جامد، به ترتیب در  $T = 300 \text{ K}$  و  $T = 1408 \text{ K}$  به وجود می‌آید.



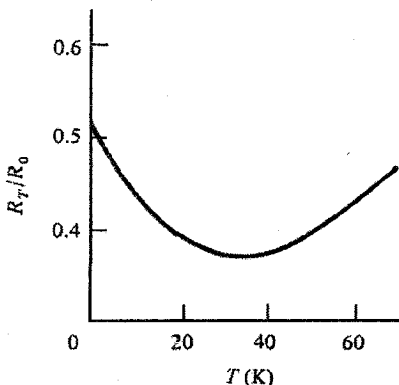
شکل ۹-۳۹ آبرشیکه‌ای که مثلاً در یک آلیاژ دوتایی  $A_xB_y$  (x و y اعداد درستی مثل ۱، ۲ یا ۳ هستند) به وجود می‌آید. اتم‌های A و B در ساختار منظمی مثل ساختار بالا، جایگاه‌های ویژه‌ای را اشغال می‌کنند. در دماهای بالاتر از تقریباً  $500^\circ\text{C}$  توزیع اتم‌ها در جایگاه‌های شبکه‌ای به صورت کتره‌ای می‌شود که چنین آلیاژی را نامنظم می‌خوانند. گذار از حالت منظم به حالت نامنظم یک گذار فاز مرتبه دوم است که با افزایش چشمگیر ظرفیت گرمایی مشخص می‌شود (پیوست ۱۱-۴ را ببینید).

این وابستگی متناسب با مربع اضافه ظرفیت اتم میهمان به ماده میزبان است. این پدیده به عنوان قاعده لیند<sup>۱</sup> شناخته می‌شود [۱۶]. البته، برخی از فلزات واسط میهمان الگوی رفتاری بسیار متفاوتی از خود نشان می‌دهند.



شکل ۹-۴۰ اثر نظم آبرشیکه بر مقاومت الکتریکی آلیاژهای Cu-Au [۱۸]

سال‌ها پیش (در دهه ۱۹۴۰-۱۹۳۰) با اندازه‌گیری‌هایی در دماهای پایین روی فلزاتی به ظاهر خالص (مثل Au یا Mg)، یک کمینه کوچک در مقاومت الکتریکی در دماهای زیر  $30\text{ K}$  مشاهده شد (شکل ۹-۴۱). این اثر پس از جنگ جهانی دوم دوباره مورد توجه قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های مفصل نشان داد که این اثر به خاطر حضور مرزخانه‌ها یا دیگر نقایص صرفاً ساختاری نیست. بالاخره روشن شد که این مقاومت کمینه تنها در حضور ناخالصی‌هایی از جنس فلز واسط و دارای گشتاور مغناطیسی ظاهر می‌شود. کاندو<sup>۱</sup> در سال ۱۹۶۴ توضیحی برای این رفتار به ظاهر بی‌ضرر ارائه کرد. کاندو نشان داد که اگر هیچ برهم‌کنشی بین اتم‌های مغناطیسی (مثل Fe یا Mn) وجود نداشته باشد (که معادل با چگالی بسیار کم آنهاست)، پراکندگی یک الکترون از یک یون حامل گشتاور مغناطیسی می‌تواند وابسته به اسپین باشد. تجربه نشان می‌دهد که یک الکترون حین حرکت در بلور و برهم‌کنش با نقص‌های بلوری یا فونون‌ها، ترجیحاً راستای اسپین خود را حفظ می‌کند. الکترونی با بردار موج  $k$  در یک پیکربندی چندالکترونی، به واسطه برهم‌کنش با یک اختلال  $V$  در پتانسیل، با دامنه احتمالی وابسته به ماتریس انتقال  $V_{kk'}$ ، مستقیماً به حالت دیگری با بردار موج  $k'$  و با همان انرژی پراکنده می‌شود. معمولاً گذارهای مستقیمی از این نوع روی سطح فرمی در نظر گرفته می‌شوند. ولی راه دیگر رسیدن الکترون به حالت نهایی  $k'$  که اینقدر مستقیم نیست، از طریق یک حالت بینابینی  $q$  است. کاندو با در نظر گرفتن چنین گذار مرتبه دومی، این سؤال را مطرح کرد که اگر قرار بود وقتی الکترون وارد حالت ناپایدار  $q$  می‌شود، جهت اسپینش تغییر کند و وقتی آن را ترک می‌کند به جهت اولیه خود بازگردد، چه رخ می‌داد؟ لازم به ذکر است که وارون شدن اسپین محتمل است، زیرا اسپین الکترون با اسپین  $d$  برابند ناخالصی مغناطیسی برهم‌کنش می‌کند، در حالی که ناخالصی مغناطیسی به عنوان یک میانگیر اسپین نیز عمل کرده و پایداری اسپین کل سیستم را ممکن می‌سازد. دو امکان برای حالت بینابینی  $q$  وجود دارد، زیرا این حالت می‌تواند یک حالت اشغال نشده یا اشغال شده باشد و به سطح فرمی محدود نمی‌شود. احتمال اول که روشن است. دومین احتمال غیرعادی به نظر می‌رسد، ولی حالت‌های اولیه و نهایی واقعی  $k$  و  $k'$  هستند. فرض می‌شود که ابتدا یک الکترون در یک حالت اشغال شده  $q$  به حالت نهایی  $k'$  برانگیخته شود و سپس حالت  $q$  که اینک خالی است، بلافاصله با الکترون حالت  $k$  پُر شود. بنابراین نتیجه نهایی عبارت است از حالت  $k$  خالی و حالت  $k'$  اشغال شده. البته این دو احتمال (خالی یا پُر بودن حالت  $q$ ) یکسان نیستند. این مطلب، همراه با این واقعیت که توابع موج دو حالت نهایی مختلف علامه‌اند، به این معنی است که این اختلاف آنهاست که وارد محاسبات مرتبط به احتمال گذار می‌شود.



شکل ۹-۴۱ کمینه مقاومتی که در آلیاژ رقیق CuFe (۰.۱٪ Fe در Cu) ظاهر می‌شود.

از محاسبه احتمال گذار روی یک کره فرمی تیز از حالت‌های رسانشی، مقاومت «اسپین برگردان» به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\rho_{\text{spin}} \propto J^2 \ln T$$

که  $J$  یک انرژی تبادلی است که برهم‌کنش بین اسپین الکترون رسانشی و اسپین  $d$  اتم ناخالصی مغناطیسی (معروف به برهم‌کنش  $s-d$ ) را مشخص می‌کند. اگر  $J$  منفی باشد، آنگاه  $\rho_{\text{spin}}$  با افزایش دما کاهش می‌یابد. این کاهش همراه با رفتار عادی مقاومت دمای پایین، کمینه کم‌عمق مقاومت الکتریکی را موجب می‌شود.

یک  $J$  منفی به این معنی است که جفت‌شدگی حالت‌های  $s$  رسانشی و یون مغناطیسی موجب می‌شود تا اسپین الکترون‌های  $s$  در خلاف جهت اسپین برآیند الکترون‌های  $d$  اتم ناخالصی مغناطیسی جهت‌گیری کنند. این جفت‌شدگی در دماهای بالا، در اثر اغتشاش گرمایی از بین می‌رود. ولی زیر دمای خاصی موسوم به «دمای کاندو»، که برای CuFe برابر با  $30\text{ K}$  و برای CuMn فقط  $10\text{ mK}$  است، گشتاور مغناطیسی اتم میهمان به واسطه جوی از الکترون‌های رسانشی ماده میزبان با اسپین‌های مخالف، شروع به کاهش می‌کند. این تغییر به آرامی صورت می‌گیرد و در دمای صفر مطلق به طور کامل جبران می‌شود (یعنی اسپین کل به صفر می‌رسد).

توضیح کاندو درباره کمینه مقاومت الکتریکی به یک سؤال مهم پاسخ داد، ولی نظریه کامل نبود و سؤالات بسیار دیگری را مطرح می‌کرد. تلاش‌های فراوان و متنوعی برای اصلاح نظریه کاندو انجام شد که با توجه به تغییرات مقاومت ویژه و پذیرفتاری مغناطیسی در نزدیکی صفر مطلق، پیش‌بینی‌های مختلفی را ارائه می‌کردند. این تلاش‌ها زمینه مطالعات تجربی متعددی را

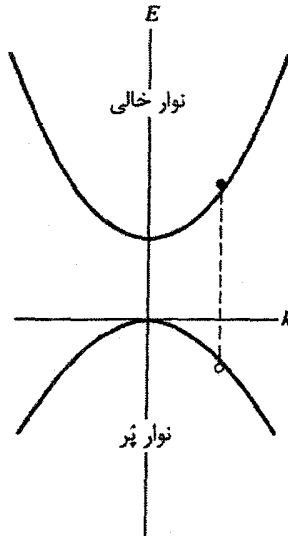
بیرامون آلیاژهای رقیق فراهم آوردند. البته پژوهشگران ضمن این مطالعات، ناخواسته به بررسی اثر ناخالصی‌های مغناطیسی که با برهم کنش‌های نسبتاً قوی متحول شده باشند، می‌پرداختند. معلوم شد که اگر قرار بود حد تک‌ناخالصی حاکم باشد، درصد آن می‌بایست بسیار کم (ترجیحاً کمتر از ۵۰ ppm) باشد. نکته دیگر این بود که برخی سیستم‌های جالب مثل  $\text{CuFe}$ ، مشکلات متالورژیکی داشتند. اولین راه‌حل نظری کامل برای مسأله کاندو توسط ویلسون<sup>۱</sup> و با استفاده از روش‌های محاسباتی که او برای مطالعه پدیده‌های بحرانی معرفی کرد، ارائه شد.

مقاومت الکتریکی کمیتی مناسب برای مطالعه تجربی است. این کمیت را می‌توان در شرایط گوناگون دما، فشار، میدان مغناطیسی، ترکیب شیمیایی و غیره، به‌دقت اندازه‌گیری کرد. مقاومت الکتریکی اغلب به عنوان نشان‌دهنده پدیده‌های دیگر (مثل تغییرات فاز یا رفتار مغناطیسی) به کار می‌رود. سیستم‌های بی‌نظم، که مثال بارز آنها شیشه‌های فلزی‌اند، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای آگاهی از جدیدترین مطالبی که در سطح مقدماتی در این زمینه منتشر شده است مطالعه مرجع [۱۹] توصیه می‌شود.

## ۹-۷ حفرة مثبت

با استفاده از اثر هال (بخش ۶-۶) می‌توان علامت حامل بار را تعیین کرد. انتظار می‌رود که فلزات دارای ثابت هال منفی باشند، زیرا الکترون‌ها حامل جریاتند. رفتار بسیاری از فلزات جامد با این انتظار سازگار است، ولی استثنایی نیز وجود دارند. از جمله فلزات دوظرفیتی  $\text{Zn}$  و  $\text{Cd}$  و نیز تعدادی از فلزات واسط، ضریب هال مثبت دارند. برای درک علت «علامت مخالف»، باید رفتار الکترون‌ها را در یک نوار تقریباً پُر بررسی کرد. نمودار نواری ارائه شده در شکل ۹-۴۲ را در نظر بگیرید که در آن نوار پایین‌تر پُر و نوار بالاتر خالی است. در این صورت، هیچ جریانی نمی‌تواند شارش یابد. اکنون فرض کنیم که یک الکترون از نوار پُر به نوار خالی برانگیخته شود؛ می‌توان تصور کرد که این کار با جذب یک فوتون صورت پذیرفته و الکترون برانگیخته درست نزدیکترین حالت بالای خود را پُر می‌کند. در نمایش منطقه کاهش‌یافته،  $k$  پایسته است. تک الکترون موجود در نوار دوم می‌تواند به روشی که پیش از این توصیف شد، موجب رسانش الکتریکی شود. آنچه که اکنون باید بررسی شود روشی است که الکترون‌ها در نوار اول به میدان الکتریکی واکنش نشان می‌دهند. نوار اول پُری را در نظر می‌گیریم که شامل  $N$  الکترون است که به طور مساوی در





شکل ۹-۲۲ شکل‌گیری یک حفرهٔ مثبت در یک نوار الکترونی پُر. الکترون از حالت  $k = +z$  بیرون می‌رود؛ این جایگاه حالت حفره است، که حرکت آن با مقدار  $k$ ی خودش (که به حالت الکترون در  $k = -z$  مربوط است) و سرعت خودش (سرعتی که یک الکترون می‌توانست در جایگاه حفره داشته باشد) مشخص می‌شود.

حالت‌های  $k \pm$  (که می‌نویسیم  $k_{\pm z}$ ) توزیع شده‌اند. فرض می‌شود نوار حول مبدأ  $k$  متقارن است، به طوری که برآیند بردار موج در دو بخش مثبت و منفی محور  $k$  برابر و مختلف‌الجهت است، یعنی  $k_{-z} = -k_{+z}$  برای نوار پُر داریم:

$$\sum_{i=\pm 1}^{\pm N/2} \mathbf{k}_i = 0 \quad (22-9)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\sum_{i \neq j}^{\pm N/2} \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j = 0$$

یعنی:

$$\sum_{i \neq j}^{\pm N/2} \mathbf{k}_i = -\mathbf{k}_{+j} = \mathbf{k}_{-j}$$

وقتی حالت  $z+$  خالی باشد، نوار ناکامل و دارای بردار  $k$  مؤثر  $k_{-z}$  است.

شارش جریان در نوار ناکامل را می‌توان به روشی مشابه بررسی کرد. در حضور میدان خارجی  $E$ ، هر الکترون به سرعت  $v_i$  می‌رسد و داریم:

$$\sum_{i=\pm 1}^{\pm N/2} (-ev_i) = \sum_{i \neq j}^{\pm N/2} (-ev_i) - ev_j = 0 \quad (24-9)$$

بنابراین

$$\sum_{i \neq j}^{\pm N/r} (-ev_i) = +ev_j \quad (25-9)$$

لذا نواری کامل با حالت  $j$  خالی را می‌توان با بار مثبتی نمایش داد که با همان سرعتی حرکت می‌کند که یک الکترون می‌توانست در حالت  $j$  داشته باشد.

خواص الکترون‌ها در نوار ناکامل در صورتی با خواص حالت خالی زهم‌ارز است که پارامترهای زیر به این حالت خالی نسبت داده شوند:

(الف) بردار موج  $-k$ ،(ب) سرعت  $v_{+j}$ ،(پ) بار  $+e$ 

این حالت خالی را یک «حفره مثبت» می‌خوانند. اکنون با در نظر گرفتن شتاب این حالت حفره در یک میدان خارجی  $E$ ، داریم:

$$m_h \frac{dv_h}{dt} = +eE \quad (26-9)$$

اما،

$$v_h = v_e$$

و

$$\frac{dv_h}{dt} = \frac{dv_e}{dt} = \frac{-eE}{m_e} \quad (27-9)$$

با استفاده از رابطه (۲۷-۹) در (۲۶-۹) خواهیم داشت:

$$-eEm_h / m_e = +eE$$

که تنها در صورتی صادق است که  $m_h = -m_e$  باشد. لذا یک جرم الکترونی منفی به حفره مثبت نسبت داده می‌شود. ولی پیش از این دیده شد که جرم نواری الکترون در نزدیکی بالای یک نوار، منفی است، بنابراین جرم نواری حفره مثبت در این حالت‌ها مثبت است. بالاخره می‌توان نیروی کل وارد بر حالت حفره را چنین نوشت:

$$F = \hbar \frac{dk_h}{dt} = e(E + v_h \times B) \quad (28-9)$$

نوار ناکامل را می‌توان یا بر حسب حالت‌های الکترونی پُر و یا بر حسب حالت‌های خالی توصیف کرد. اگر توصیف دوم انتخاب شود، خواهیم دید که حالت‌های خالی با بارهایی مثبت با ویژگی‌های بالا هم‌ارزند. درک این نکته مهم است که تنها با یکی از این دو حالت سروکار داریم.

در شرایط تعادلی هرگز نیازی به ملاحظه رفتار الکترون‌ها و حفره‌ها در یک نوار انرژی نیست؛ تنها وقتی یک نوار یا زیرنوار تقریباً پُر باشد، به استفاده از مفهوم حفره نیاز می‌شود. در این صورت حفره‌ها تنها نوع حامل‌های بار در نوارند و خواص نوار تقریباً پُر به طور کامل با حفره‌ها توصیف می‌شود. از طرف دیگر، اگر حضور حفره‌ها در یک نوار ناشی از گسترش سطح فرمی روی دو منطقه باشد (چنان که در یک فلز دو ظرفیتی اتفاق می‌افتد)، در آن صورت تعداد الکترون‌های منطقه دوم مساوی با تعداد حفره‌ها در نوار نخست است؛ این الکترون‌ها و حفره‌ها کمیت‌های مستقلی بوده و هر دو تحت تأثیر میدان  $E$  در ترابری بار مشارکت می‌کنند.

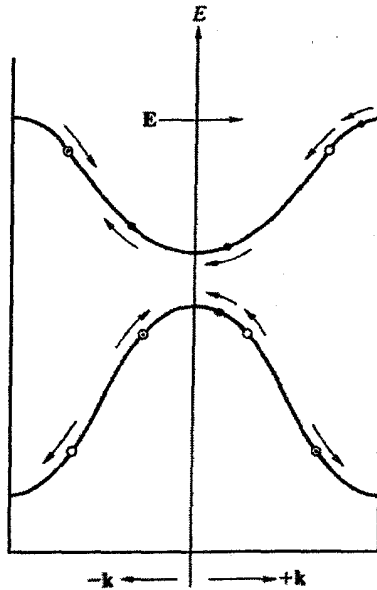
### ۹-۸ الکترون‌ها و حفره‌ها

معمولاً سطح فرمی یک فلز از بخش‌های الکترون و حفره شکل می‌گیرد. فهم دقیق این مطلب اهمیت دارد. برای این منظور، نخست رفتار حالت‌های الکترون و حفره همجوار هنگام حرکت در فضای  $k$  توصیف می‌شود. مهمترین خواص الکترون و حفره در جدول ۹-۲ ارائه شده‌اند. توجه شود که این خواص با این فرض فهرست شده‌اند که الکترون یا حفره موجود در حالت "ز"، در یک منطقه یا نوار قرار دارند. نخست بحث قبل را دنبال کرده و سپس مورد دویعدی را بررسی می‌کنیم.

نمودار نواری شکل ۹-۲۳ را در نظر می‌گیریم، که در آن تعدادی حالت الکترون (●) و حفره (○) دیده می‌شوند. نماد ○ مکان حفره در فضای  $k$  را نشان می‌دهد، ولی حرکت حفره توسط بردار موج آن و در شکل با نماد ● مشخص می‌شود. حرکت نقطه ○ در یک میدان الکتریکی خارجی را نباید با حرکت حالت الکترون ● که آن نیز در همان نقطه است، اشتباه گرفت. (وجود دو حالت یاد شده در یک نقطه به این دلیل است که  $dk/dt$  برای این دو ذره علامت‌های مخالف دارد که ناشی از بارهای مخالف آنهاست). بنابراین حرکت حالت‌های الکترون و حفره، تحت تأثیر میدان الکتریکی

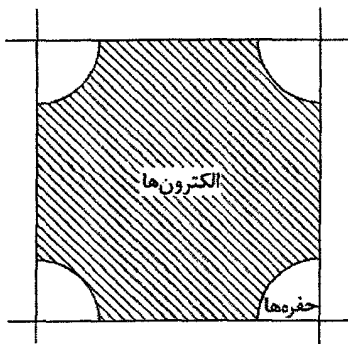
جدول ۹-۲

حفره	الکترون	
$+e$	$-e$	بار
$-k_j$	$k_j$	بردار موج
$m_h = -m_e$	$m_e = \hbar^2 / (d^2E/dk^2)$	جرم نواری
$F_h = \hbar(dk/dt)_j = +eE$	$F_e = \hbar(dk/dt)_j = -eE$	اثر میدان $E$
$v_h = v_e$	$\hbar v_e = (dE/dk)_j$	سرعت در فضای حقیقی



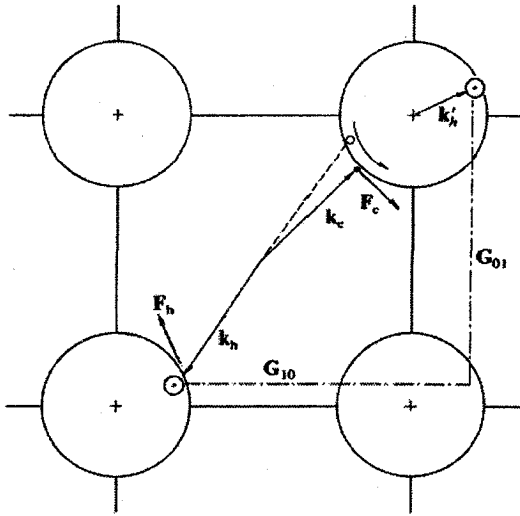
شکل ۹-۲۳ بدون توجه به این که حالت حفره کجا قرار دارد، حالت‌های الکترون و حفره تحت تأثیر میدان الکتریکی  $\mathcal{E}$  همواره در فضای  $k$  به صورت یکپارچه و بدون تغییر در مکان‌های نسبی خود با هم حرکت می‌کنند.

خارجی  $\mathcal{E}$  به صورتی است که در شکل با پیکان نشان داده شده است. برای حفره، کمیت  $dk/dt$  همواره مثبت است، لذا نقاط  $\odot$  همواره در همان جهت میدان اعمال شده حرکت می‌کنند، ولی جایگاه‌های حفره (نقاط  $\circ$ ) در جهت مقابل حرکت می‌کنند. دیده می‌شود که حالت‌های حفره و حالت‌های الکترون در یک نوار یا منطقه، مثل دانه‌های تسیخ در طول نخ، به طور یکپارچه حرکت می‌کنند. اگر میدان الکتریکی در جهت مثبت محور  $k$  باشد، آنگاه حرکت همواره در جهت منفی محور  $k$  است. وقتی حالت‌های الکترون و حفره به مرز منطقه می‌رسند چه رخ می‌دهد؟ رفتار این ذرات را می‌توان بر حسب طرح منطقه کاهش یافته یا تکراری توصیف کرد. در منطقه کاهش یافته، با ورود به مرز منطقه در  $k = -\pi/a$ ، حالت الکترون یا حفره بیدرنگ به  $k = +\pi/a$  به عقب "واگرد" می‌کند و حرکت در فضای  $k$  دوباره آغاز شده و بدین ترتیب این فرآیند تا قطع میدان الکتریکی ادامه می‌یابد. این تصویر در طرح منطقه تکراری، شاید ساده‌تر باشد: باید توالی بی‌پایانی از منطقه‌های مشابه را تجسم کرد. در این صورت، منحنی‌های  $E(k)$  پیوسته‌اند (حالت‌های الکترون و حفره یکسانی در هر منطقه تکرار وجود دارند)؛ باز هم حالت‌های الکترون و حفره در اثر میدان الکتریکی به طور یکپارچه در یک قطار بی‌پایان در سرتاسر فضای  $k$  حرکت می‌کنند.



شکل ۹-۴۴ یک مقطع تخت عمود بر (۰۰۱) در یک ساختار منطقه مکعبی با حالت‌هایی که فقط در منطقه اول اشغال شده‌اند. منطقه تقریباً پُر است ولی حالت‌های خالی در گوشه‌های منطقه باقی مانده‌اند. در فضای  $k$  سه‌بعدی و در طرح منطقه تکراری، این حالت‌های خالی کره‌های حالت‌های حفره را تشکیل می‌دهند. رفتار فیزیکی ترجیحاً بر حسب حالت‌های حفره توصیف می‌شود.

اکنون به مفهوم سطح فرمی بازگشته و این سؤال مطرح می‌کنیم که چگونه حفره‌ها در این سطح به وجود می‌آیند. اصل بحث را به مثال دوبعدی محدود می‌کنیم، تعمیم آن به سه بعد آسان است. شکل ۹-۴۴ یک منطقه بریلون مربعی ساده را نشان می‌دهد که تقریباً پُر است. البته در اینجا حالت‌های اشغال شده در منطقه دوم نشان داده نشده‌اند. با استفاده از طرح منطقه تکراری مشاهده می‌شود که چگونه حالت‌های حفره به صورت ناحیه‌های دایره‌ای در گوشه‌های هر یک از منطقه‌ها به وجود می‌آیند (این ناحیه‌ها در سه بعد به شکل کره‌های توخالی به نام "کیسه‌های" حفره در می‌آیند). در حضور یک میدان مغناطیسی، مدارهای سیکلوترونی شکل می‌گیرند. حرکت حالت‌های حفره را به روشی مشابه با آنچه پیش از این در یک بعد به کار رفت، بررسی کرده و از خواص حفره در فضای  $k$  صریحاً استفاده می‌کنیم. سؤال این است که حالت الکترون و حفره مجاور آن چگونه به میدان مغناطیسی خارجی پاسخ می‌دهند. بردارهای  $k$ ی این دو حالت و نیروهای لورنتس وارد بر این ذرات در شکل ۹-۴۵ نشان داده شده‌اند (باید به خاطر داشت که  $v_{h1} = v_e$  است). حرکت حالت الکترون مشکلی ندارد، ولی حرکت حفره وابسته به نحوه تغییرات  $k_{h1}$  است. با به کار بردن شرط  $z(k_h) = -z(k_e)$  و اعمال نیروی  $F_{h1}$  به بردار حفره، حرکت حفره را تعیین می‌کنیم. اکنون باید دید که پیامدهای انجام این کار بر حرکت جایگاه واقعی حفره چگونه است. چنان که نمودار نشان می‌دهد، حالت‌های الکترون و حفره هم‌جوار در یک جهت حرکت می‌کنند، یعنی در وضعیت نشان داده شده در شکل، به طور پادساعتگرد حول مرز مشترکشان. اکنون برای چنین توزیعی از حالت‌ها، می‌توان همه توجه خود را به حفره‌ها معطوف کرده و با استفاده از تقارن فضای  $k$ ,



شکل ۹-۲۵ مقطعی از طرح منطقه تکراری شکل ۹-۳۷، که نواحی دایره‌ای حالت‌های حفره در گوشه‌های منطقه را نشان می‌دهند. یک میدان مغناطیسی عمود به درون صفحه منطقه سمتگیری کرده است. سؤال این است که اثر این میدان بر حالت‌های حفره  $\circ$  و الکترون  $\bullet$  چگونه است. حالت الکترون مشکلی ندارد،  $v_e$  با  $k_e$  موازی است و  $F_e$  به صورت نشان داده شده است. نحوه حرکت حالت حفره به  $k_h$  و نقطه  $\circ$  بستگی دارد. ویژگی مهم این است که سرعت حفره پادموازی با  $k_h$  است، که به نیروی  $F_h$  منجر می‌شود که نشان می‌دهد نقطه  $\circ$  چگونه حرکت می‌کند. برای دستیابی به حرکت جایگاه حفره  $\circ$ ، باید چگونگی حرکت  $k_h -$  بررسی شود. معلوم شده است که حالت‌های الکترون و حفره با هم حرکت می‌کنند. بر حسب تقارن انتقالی فضای  $k$ ، می‌توان با استفاده از بردار مناسب  $G_{10} + G_{01}$  بردار  $k_h$  را روی  $k_h'$  تصویر کرد.

$k_h$  را به اندازه یک بردار کامل شبکه وارون انتقال داد تا بردار هم‌ارز  $k_h'$  برای حفره به دست آید (چنان که در شکل نشان داده شده است)، یعنی:

$$G = G_{10} + G_{01}$$

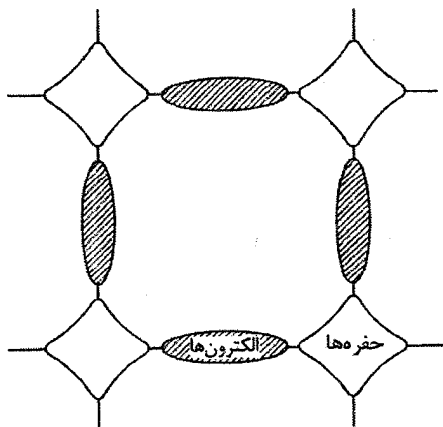
به این ترتیب می‌توان حرکت حفره را حول مرکز  $A$ ، که گوشه‌ای از مرز منطقه و مرکز کیسه حفره‌هاست، در نظر گرفت. تصور حالت سه‌بعدی هم‌ارز و سطح فرمی کروی حفره در منطقه‌ای که الکترون‌ها آن را تقریباً پُر کرده‌اند، دشوار نیست. حرکت حالت‌های الکترون و حفره هم‌جوار در یک منطقه مورد بحث قرار گرفت، ولی پیش از این گفته شد که همواره با یکی از این دو حالت مواجه‌ایم. در عمل در بررسی خواص نوار انرژی تقریباً پُر، رفتار حالت‌ها فقط بر حسب حفره‌ها توصیف می‌شود. مطالعه هم‌ارز سه‌بعدی شکل ۹-۴۵ به روش دهاس-فن آلفن مساحت فریته سطح انرژی حفره و جرم حفره را در اختیار خواهد گذاشت.

اغلب گفته می‌شود که الکترون‌ها و حفره‌ها در حرکت سیکلوترونی خود در فضای  $k$  در دو جهت مخالف می‌چرخند. ولی این بیان در صورتی درست است که حالت‌های الکترون و حفره در نوارها یا منطقه‌های متفاوتی باشند. در عمل همواره چنین است، زیرا به طوری که بیشتر تأکید شد، خواص ترابری یک نوار یا بر حسب الکترون‌ها تفسیر می‌شود یا حفره‌ها (گرچه چنین تفسیری امکان یافتن توأم مسیرهای الکترون و حفره در یک ناحیه از سطح فرمی، ولی در راستاهای عمود بر هم، را رد نمی‌کند).

فرض کنیم در یک نمونه دوظرفیتی، پیدایش حفره‌ها در منطقه اول ناشی از سرازیر شدن الکترون‌ها به منطقه دوم باشد. روش توصیف حالت‌های حفره را می‌دانیم، پس اکنون به الکترون‌های منطقه دوم می‌پردازیم. با استفاده از طرح منطقه تکراری، حالت‌های اشغال شده در دو بعد تقریباً بیضی شکل (در سه بعد، بیضوی) خواهند بود (شکل ۹-۴۶). الکترون‌ها در این بخش‌های سطح فرمی دارای بسامدهای سیکلوترونی، جرم‌های مؤثر و مساحت‌های فرینۀ مشخصه خود هستند. این حالت‌های الکترون از حالت‌های حفره در منطقه اول مستقل هستند. سطوح انرژی الکترون و حفره در منطقه‌های متفاوت به وجود می‌آیند و نقاط نمایشگر آنها در فضای  $k$  تحت تأثیر میدان مغناطیسی در دو جهت مخالف می‌چرخند.

فلزات واسط با چندین زیرنوار پُر نشده  $d$  مثال‌هایی از سطوح فرمی با ساختار پیچیده‌ای از مؤلفه‌های الکترون و حفره را ارائه می‌دهند. در حالی که فلزات دوظرفیتی (مثل  $Mg$ ) ساده‌تر و تا حدی شبیه به شکل ۹-۴۶ هستند. اکنون می‌توان رفتار یک فلز دوظرفیتی که الکترون‌های آن بین دو نوار (منطقه) تقسیم شده‌اند که یکی نسبتاً پُر و دیگری تقریباً خالی است، را درک کرد. نوار نسبتاً پُر رفتار حامل مثبت را نشان داده و اثر هال ناشی از الکترون‌های نوعی در نوار تقریباً خالی را به طور جزئی یا کامل جبران می‌کند. حالت مشابهی برای یک فلز واسط که یکی از زیرنوارهای آن تقریباً پُر است، به آسانی قابل تجسم است. بررسی دقیق این رفتار پیچیده بوده و به ساختار خاص سطح فرمی هر فلز بستگی دارد؛ لذا این بحث را در همین جا رها می‌کنیم. اما حفره مثبت در توصیف رفتار نیمرسانایی نقش اساسی دارد و این در حالی است که نیمرساناها دارای سطح فرمی نیستند.

حفره بر حسب رفتارش در فضای  $k$  توصیف شد. در مورد حفره در فضای حقیقی چه می‌توان گفت؟ از نظر اصولی، حفره را می‌توان به صورت ماهیتی فیزیکی با خواص فهرست شده در جدول ۹-۲ تصور کرد. در حضور یک میدان الکتریکی  $E$ ، الکترون‌ها و حفره‌ها در نوارهای مختلف به خاطر بارهای مخالفشان در جهت‌های مقابل در فضای حقیقی حرکت کرده و هر دو در جریان الکتریکی مشارکت دارند. جرم آنها مثبت ولی متفاوت است؛ زمان واهلش آنها نیز متفاوت است



شکل ۹-۴۶ معمولاً سطح فرمی یک فلز دوظرفیتی دارای بخش‌هایی از حفره در منطقه اول و بخش‌هایی از الکترون در منطقه دوم است. با استفاده از طرح منطقه تکراری می‌توان هر دو را روی یک نمودار نشان داد. بخش اعظم منطقه اول پُر است، اما این حالت‌ها با حالت‌های حفره جایگزین شده‌اند (با شکل ۹-۴۴ مقایسه شود).

(زیرا شکل نوارها متفاوت است). اگر به خاطر داشته باشیم که رفتار الکترون‌ها در نوار تقریباً پُر را می‌توان هم‌ارز با رفتار ذرات مثبتی در نظر گرفت که حفره خوانده می‌شوند، در آن صورت رسماً هیچ مشکلی در پذیرش مفهوم حفره وجود نخواهد داشت. به بیان دیگر، در یک فلز نباید به حفره یک هستی واقعی نسبت داده شود.

ولی در یک نیم‌رسانا به حالت متفاوتی برمی‌خوریم. Si خالص در صفر کلوین یک نارسانا است، زیرا الکترون‌های ظرفیت، نوارهای (منطقه‌های) انرژی پُر را اشغال می‌کنند و یک گاف انرژی وجود دارد که آنها را از نزدیکترین ترازهای خالی جدا می‌کند. یعنی همه نوارهای انرژی یا پُرند یا خالی. باز هم می‌توان چنین تصور کرد که الکترون از بالاترین تراز اشغال‌شده به یکی از حالت‌ها در نوار خالی برانگیخته شود. در این صورت، یک الکترون با حرکت آزاد و یک حفره متحرک تولید می‌شوند. Si دارای ساختار الماسی با پیوند کووالانسی است و برای برانگیختن یک الکترون باید یک پیوند شکسته شود. این امر بار مثبتی را روی اتم Si با پیوند شکسته باقی می‌گذارد. در این مورد که حفره مثبت به این پیوند شکسته مربوط است، حفره مثبت هم در فضای حقیقی و هم در فضای  $k$  ماهیت واقعی دارد. در فصل بعد خواهیم دید که نارساناها و نیم‌رساناها تنها در اثر برانگیختگی رسانای الکتریسته می‌شوند. حامل‌های بار، یعنی الکترون‌ها و حفره‌ها (پیوندهای شکسته)، هر دو بارهای موضعی‌اند، یعنی یک میدان کولنی بین آنها وجود دارد و ممکن است در واقع یک موجود ترکیبی شبه پایدار (یک مولکول الکترون-حفره مثبت) تشکیل دهند که آن را «اکسایتون» می‌خوانند.



البته اگر به آنها انرژی کافی داده شود، آزاد شده و مستقلاً حرکت می‌کنند. بنابراین وقتی در اثر برانگیختگی، حفره‌های مثبت به وجود می‌آیند، این حفره‌ها ماهیت فیزیکی واقعی دارند. در حالی که وقتی در فلزات در شرایط تعادل از مفهوم حفره استفاده می‌شود، بار مثبت دیگر موضعی نیست و تلاش نمی‌شود تا به حفره‌ها ماهیت مادی نسبت داده شود.

از طرف دیگر نظیر نیم‌رساناها، می‌توان "زوج الکترون-حفره" در یک فلز را برانگیخت، هر چند که به خاطر خواص رسانندگی فلز، این برانگیختگی تنها دارای یک ماهیت زودگذر است. بدین ترتیب وقتی با برانگیختن مثلاً Al، پرتوهای X با مشخصه  $K\alpha$  تابش شوند، تراز K یونیده می‌شود. در این حالت، یک الکترون از تراز K بیرون رفته و یک "حفره مغزی" در این پوسته خلق می‌شود. ولی این حفره به سرعت پُر خواهد شد و موجب تابش X مشخصه می‌شود. با وجود این، معمولاً عمر این حفره‌های زودگذر در فلزات آنقدر طولانی است که می‌توانند ساختار الکترونی را مختل کرده و بر اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی اثر گذارند.

## مراجع

- [1] A. P. Cracknell, C. Wong, *The Fermi Surface*, Oxford University Press (1973).
- [2] M. Springford (ed.), *Electrons at the Fermi Surface*, Cambridge University Press (1980).
- [3] C. H. Cheng, C. T. Wei, P. A. Beck, *Phys. Rev.* **120** (1960) 426.
- [4] C. H. Cheng, K. P. Gupta, E. C. van Reuth, P. A. Beck, *Phys. Rev.* **126** (1962) 2030.
- [5] F. E. Hoare, B. Yates, *Proc. R. Soc. Lond.* **240** (1957) 42.
- [6] N. V. Smith, *Phys. Rev.* **B2** (1970) 2840.
- [7] A. G. Mathewson, H. P. Myers, *J. Phys.* **F3** (1973) 623.
- [8] A. G. Mathewson, H. P. Myers, *J. Phys.* **F2** (1972) 403.
- [9] J. C. Miller, *Phil. Mag.* **20** (1969) 115.
- [10] Y. Baer, G. Busch, P. Cohn, *Rev. Sci. Instrum.* **46** (1975) 466.
- [11] F. Mueller, *Phys. Rev.* **153** (1967) 659.
- [12] A. Cottrell, *An Introduction to Metallurgy*, Edward Arnold, London (1967).
- [13] J. Westbrook, *Intermetallic Compounds*, Wiley, New York (1967).
- [14] P. O. Nilsson, I. Lindau, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1** (1971) 854.
- [15] S. Hüfner, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, *Phys. Rev.* **B8** (1973) 4511.
- [16] J. S. Dugdale, *The Electrical Properties of Metals and Alloys*, Edward Arnold, London (1977).
- [17] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford University Press (1960).
- [18] C. H. Johansson, J. O. Linde, *Ann. Physik* **25** (1936) 1.
- [19] J. S. Dugdale, *The Electrical Properties of Disordered Metals*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).

## مطالعه بیشتر

- D. Shoenberg, *Magnetic Oscillations in Metals*, Cambridge University Press (1984).  
 J. M. Ziman (Editor), *The Physics of Metals, Electrons*, Cambridge University Press, Cambridge (1969).

## مسائل

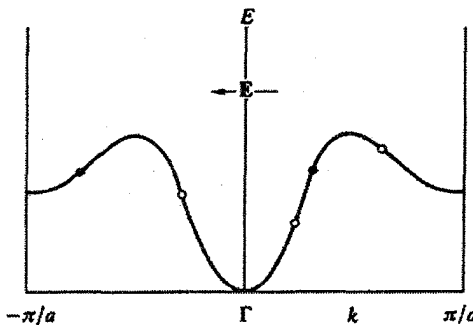
- ۱-۹ با استفاده از داده‌های شکل ۹-۸، بالاترین و پایین‌ترین مقادیر ظاهری  $N(E_F)$  برای فلزات "d" را تخمین بزنید. برای بهبود این برآوردها به چه ویژگی‌های دیگری ممکن است نیاز باشد؟
- ۲-۹ برداشت مناسب از داده‌های گرمای الکترونی برای آلیاژهای Ag-Cd دشوار ولی در مورد آلیاژهای Ag-Pd بسیار نویدبخش است. آیا می‌توانید دلیل مناسبی برای آن ارائه دهید؟
- ۳-۹ رفتار حالت حفره در یک سیستم دوبعدی را توصیف کنید. فرض کنید یک الکترون از حالت  $(k_x, k_y)$  در منطقه ناپدید شده است. نشان دهید که تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی  $E_x$ ، حالت حفره به طور یکپارچه همراه با حالت‌های الکترون حرکت می‌کند.
- ۴-۹ اغلب گفته می‌شود که تحت تأثیر میدان مغناطیسی، حالت‌های الکترون و حفره در دو جهت مقابل می‌چرخند. در چه شرایطی این توصیف در (الف) فضای حقیقی و (ب) فضای  $k$  صحیح است؟
- ۵-۹ طیف‌های اپتیکی Cu، Ag و Au در شکل ۹-۱۵ نشان داده شده‌اند. طیف‌ها تعیین‌کننده رنگ این فلزاتند؛ توضیح دهید چرا چنین است؟
- ۶-۹ فلزات قلیایی دارای گاف‌های انرژی بسیار کوچکی هستند که نوارهای رسانش اول و دوم را از هم جدا می‌کنند. در واقع، این گاف‌ها چنان کوچکند که بر جذب اپتیکی این فلزات اثر چندانی ندارند. در چنین شرایطی، آستانه جذب بین‌نواری این فلزات را بر حسب انرژی فرمی آنها تعیین کنید (شکل ۹-۱۱ را ببینید). آیا می‌توانید دلیلی بیاورید که چرا Cs در این ارتباط مناسب نیست؟

۷-۹ فلز Li می‌تواند تا ۷۰ درصد اتمی Mg را در خود حل کند. به طور کیفی توصیف کنید که طیف ایتیکی Li با اضافه کردن Mg چگونه باید تغییر کند. ویژگی مهم کدام است؟

۸-۹ در جدول ضرایب هال در فصل ۶، دیده می‌شود که این کمیت برای Bi حدود ۱۰۰۰ مرتبه از مقدار الکترون آزاد بیشتر است. با توجه به نتایج این فصل، آیا می‌توانید برای این تفاوت فاحش دلیلی ارائه دهید؟ Bi دارای ساختار مکعبی ساده و پیچیده، با دو اتم در یاخته بسیط است. تنها اصول را در نظر بگیرید نه جزئیات را.

۹-۹ شکل ۹-۴ مقاومت الکتریکی آلیاژهای نامنظم CuAu را نشان می‌دهد. Cu نیز کاملاً با Pd در هم می‌آمیزد. فکر می‌کنید مقاومت ویژه آلیاژهای CuPd نامنظم چگونه با ترکیب تغییر می‌کند؟ روی نمودار نشان دهید.

۱۰-۹ نمودار نوار انرژی زیر را در نظر بگیرید که در آن تعدادی از حالت‌های الکترون و حفره مشخص شده‌اند. میدان الکتریکی مطابق شکل اعمال شده است. حرکت این حالت‌ها در نمودار انرژی و علامت جرم‌های مؤثر آنها را تعیین کنید.



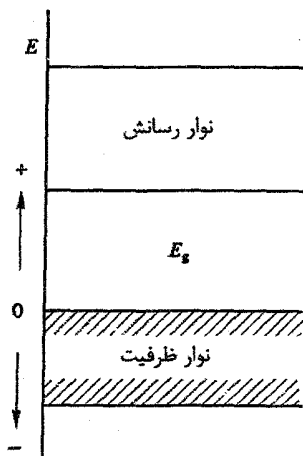
۱۱-۹ شکل ۱۶-۷ مقطع (۰۱۱) سطح فرمی Pb را نشان می‌دهد که شامل بخش‌های الکترون و حفره است. با استفاده از تقارن شبکه وارون، مقطع‌های بسته متناظر سطوح بسته الکترون و حفره را رسم کنید.

۱۲-۹ در بحث ترازهای لانداؤ در بخش ۹-۱ فرض شد که اسپین الکترون حضور ندارد. با احتساب اسپین، طیف انرژی الکترون‌های آزاد در میدان مغناطیسی قوی چگونه تغییر می‌کند؟ آیا نتیجه‌گیری‌های بخش ۹-۱ باز هم اعتبار دارند؟

## نیمرساناها

نظریهٔ الکترونی جامدات که در قالب نظریهٔ نواری مطرح می‌شود، از آن جهت اهمیت دارد که وسیلهٔ توانمندی برای آگاهی از چگونگی رفتار یک جسم جامد به صورت نارسانا، نیمرسانا و یا فلز ارائه می‌دهد. این ویژگی به وجود یا عدم وجود سطح فرمی بستگی دارد. وجود سطح فرمی باعث رفتار فلزی می‌شود. اگر در صفر کلونین ترازهای الکترونی پُر از ترازهای خالی جدا باشند، جسم جامد دارای ویژگی‌های یک نارسانا است. اگر این جداسدگی زیاد باشد ( $\leq 5 \text{ eV}$ ) ماده در دماهای بالاتر از صفر کلونین نیز همچنان نارسانا خواهد ماند، در حالی که اگر اختلاف انرژی ترازهای پُر و خالی کمتر از حدود  $2 \text{ eV}$  باشد، خواص نیمرسانایی ظاهر می‌شود.

در فیزیک نیمرساناها از اصطلاحات خاصی استفاده می‌شود. نوار انرژی پُر، نوار ظرفیت نامیده می‌شود که از نظر انرژی بالاتر از همهٔ نوارهای اشغال‌شده توسط الکترون‌های ظرفیت قرار دارد. نوار خالی‌ای که بلافاصله بالای نوار ظرفیت قرار دارد، نوار رسانش نامیده می‌شود. معمولاً بالای نوار ظرفیت به عنوان صفر انرژی انتخاب می‌شود (شکل ۱۰-۱). گاف انرژی جداکنندهٔ دو نوار را با  $E_g$  نشان می‌دهند. هر فرآیندی که یک الکترون را از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیزد، دو حامل بار برای رسانش الکتریکی خلق می‌کند: یکی الکترون برانگیخته و دیگری حفرهٔ مثبتی که جای خالی آن الکترون در نوار ظرفیت است. فرآیندهای برانگیختگی گرمایی و اپتیکی دو روش مهم برای القای رفتار نیمرسانایی به حساب می‌آیند که اصولاً شامل الکترون‌ها (ذرات منفی  $n$ ) و نیز حفره‌ها (ذرات مثبت  $p$ ) هستند. نیمرساناها ممکن است عناصر خالصی مثل  $\text{Si}$  و  $\text{Ge}$ ، و یا ترکیب‌هایی مانند  $\text{SiC}$ ،  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{GaAs}$  باشند. خواص نیمرساناها به شدت متأثر از حضور ناخالصی‌ها، نقص‌ها و انحراف‌های ترکیب ماده از موازنهٔ شیمیایی دقیق است؛ گرچه این امر مطالعهٔ مقدماتی نیمرساناها را مبهم ساخته بود، ولی همین تأثیرپذیری شدید زمینهٔ ساخت قطعات مهم تکنولوژیک را فراهم می‌آورد. خواص یک بلور کامل که از یک عنصر خالص یا ترکیبی با



شکل ۱-۱۰ نمودار نوار انرژی متداول برای یک نیمرسانا. صفر انرژی در بالای نوار ظرفیت قرار دارد.

موازنه شیمیایی کامل تهیه شده باشد را خواص ذاتی می‌نامند، در حالی که آثار ناشی از نقص‌ها یا ناخالصی‌های افزوده به عنوان خواص غیرذاتی معرفی می‌شوند.

### ۱-۱۰ رفتار ذاتی

در شرایط آرمانی، رسانندگی الکتریکی ذاتی یک نیمرسانا در صفر کلون برابر با صفر است و با افزایش دما، که برانگیختگی گرمایی حامل‌های بار (الکترون‌ها و حفره‌ها) را در پی دارد، بالا می‌رود. معمولاً، رسانندگی الکتریکی به صورت زیر برحسب جرم مؤثر، زمان پویش آزاد میانگین و چگالی الکترون‌ها و حفره‌ها نوشته می‌شود:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_e}{m_e} + \frac{pe^2\tau_h}{m_h} \quad (1-10)$$

که نمادهای به کار رفته در این رابطه، همان مفاهیم متداول خود را دارند. مشاهده می‌شود که رسانندگی به تراکم‌های  $n$  و  $p$  بستگی دارد، که با افزایش دما به سرعت افزایش می‌یابند. همچنین، زمان‌های واهلش نیز وابسته به دما هستند، گرچه این وابستگی در نیمرساناها بسیار ضعیفتر از وابستگی دمایی چگالی حامل‌هاست. بنابراین، با یک تقریب مقدماتی بسیار خوب می‌توان تغییرات دمایی رسانندگی اکثریکی نیمرساناها را به تغییر تراکم حامل‌های بار نسبت داد. این در حالی است که در فلزات، که تراکم حامل‌ها زیاد و ثابت است، وابستگی دمایی رسانندگی به طور کامل ناشی از تغییر زمان واهلش است (جدول ۱-۱۰).

جدول ۱-۱۰ مقاومت ویژه در ۲۰ °C (Ω m).

$1.6 \times 10^{-8}$	Ag
$1.7 \times 10^{-8}$	Cu
$10.0 \times 10^{-8}$	Fe
$100.0 \times 10^{-8}$	نیکروم
۰.۵	Ge (خالص)
$3.0 \times 10^2$	Si (خالص)
$1.0 \times 10^{14}$	الماس

رسانندگی الکتریکی یک نیمرسانا به طور تجربی به شکل  $10^{-1}$  تا  $10^{-2}$  با دما تغییر می‌کند. رفتار رسانندگی در دماهای بالا ( $\ln \sigma \propto T^{-1}$ ) ناشی از ویژگی‌های ذاتی است. جز در مواردی که نمونه با دقت بسیار زیاد تهیه شده باشد، معمولاً مقادیر قابل ملاحظه‌ای از ناخالصی‌ها حضور دارند، به نحوی که خواص دمای پایین نیمرساناها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. خواهیم دید که ناخالصی‌هایی با ظرفیت متفاوت از ظرفیت نمونه، می‌توانند چشمهٔ سرشار حامل‌ها باشند. این گونه ناخالصی‌ها در دمای پایین به آسانی موجب خلق حامل بار و در نتیجه تغییر رفتار نیمرسانا می‌شوند. با افزایش دما، از آنجا که تراکم ناخالصی‌ها محدود است، سهم آنها به حد اشباع می‌رسد و پس از آن امکان دارد رسانندگی کاهش یابد تا جایی که سهم رسانش ذاتی خودنمایی کند. در هر دمایی، تراکم‌هایی تعادلی برای الکترون‌ها ( $n$ ) و حفره‌ها ( $p$ ) وجود دارند که با توزیع فرمی-دیراک مشخص می‌شوند. اما تراز فرمی یک نیمرسانا در کجای نوار انرژی آن قرار می‌گیرد؟ انتظار می‌رود که با یک تحلیل اصولی به این سؤال پاسخ داده شود، ولی می‌توان این طور نیز استدلال کرد که چون در فلزات انرژی فرمی در مرز بین حالت‌های پر و خالی قرار می‌گیرد، لذا در نیمرسانا نیز می‌توان وضعیت مشابهی را انتظار داشت، جز این که حالت‌های پر و خالی در نیمرسانا به اندازهٔ گاف انرژی  $E_g$  از هم جدا شده‌اند. بنابراین فرض می‌کنیم که تراز فرمی در انرژی  $\mu +$  بالای قلهٔ نوار ظرفیت، یعنی جایی بین حالت‌های اشغال شده و خالی، قرار می‌گیرد.

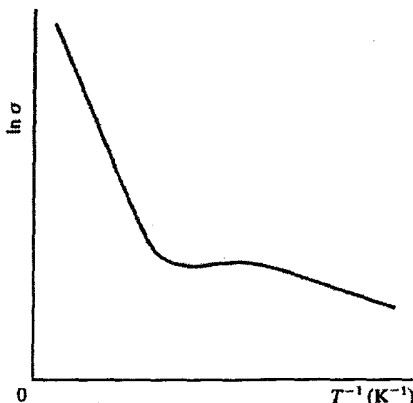
تابع توزیع فرمی برای الکترون‌ها به صورت زیر است:

$$f(n) = (e^{(E-\mu)/k_B T} + 1)^{-1} \quad (2-10)$$

که در حد  $k_B T \gg (E - \mu)$  به صورت زیر در می‌آید:

$$f(n) = e^{-(E-\mu)/k_B T} \quad (3-10)$$

در مورد اعتبار فرض  $k_B T \gg (E - \mu)$  در آینده بحث می‌شود، اما فعلاً می‌توان فرض کرد که این شرط در  $T$ های کوچک برقرار است. رابطهٔ (۲-۱۰) برای الکترون‌های نوار ظرفیت نیز معتبر است،



شکل ۲-۱۰. شکل نوعی تغییرات رسانندگی الکتریکی یک نیمرسانا با دما. رفتار آن در دماهای بالا به صورت  $\ln \sigma \propto T^{-1}$  است. در دماهای پایین اثر ناخالصی‌ها غالب خواهد بود.

که در این مورد  $E$  منفی است و از صفر انرژی (قله نوار ظرفیت) به سمت پایین اندازه‌گیری می‌شود. روشن است که احتمال یافتن یک حفره مثبت با انرژی  $E$  در نوار ظرفیت از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$f(p) = 1 - f(n) = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (۴-۱۰)$$

که در حد دماهای پایین به صورت زیر خواهد بود:

$$f(p) = e^{(E-\mu)/k_B T} = e^{-(|E|+\mu)/k_B T} \quad (۵-۱۰)$$

(به یاد داشته باشید که  $E$  در این حالت منفی است).

نیمرساناها، چنان که از نامشان پیداست، رسانایی بسیار ضعیفند و تراکم الکترون‌ها و حفره‌ها در این مواد کم است. نوار رسانش تقریباً خالی و نوار ظرفیت تقریباً پر است. بنابراین فرض می‌شود که نوارهای انرژی سهمی‌شکل، یعنی مشابه نوار انرژی الکترون آزادند (بخش ۶-۱۲)، که البته حامل‌ها دارای جرم مؤثر  $m_e$  و  $m_h$  هستند. در نتیجه برای چگالی حالت‌ها در نوارهای سهمی‌شکل داریم:

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{\gamma m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (۶-۱۰)$$

لذا، چگالی حالت‌های الکترون و حفره در واحد حجم از رابطه‌های زیر به دست می‌آیند:

$$\frac{N_n(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{\gamma m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (۷-۱۰)$$

$$\frac{N_p(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{\gamma m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} |E|^{1/2} \quad (۸-۱۰)$$

با استفاده از رابطه‌های (۷-۱۰) و (۳-۱۰)، برای تراکم الکترون‌ها در نوار رسانش داریم:

$$n = \frac{1}{\gamma \pi^{\gamma}} \left( \frac{\gamma m_e}{\hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{\gamma/\gamma} e^{-(E-\mu)/k_B T} dE \quad (9-10)$$

که به سادگی می‌تواند به صورت زیر تغییر داده شود:

$$n = \frac{1}{\gamma \pi^{\gamma}} \left( \frac{\gamma m_e}{\hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} (k_B T)^{\gamma/\gamma} e^{(\mu - E_g)/k_B T} \int_{E_g}^{\infty} \left( \frac{E - E_g}{k_B T} \right)^{\gamma/\gamma} e^{-(E - E_g)/k_B T} dE \quad (10-10)$$

در صورتی که تغییر متغیر زیر را به کار بریم:

$$x = \frac{E - E_g}{k_B T}, \quad dx = \frac{dE}{k_B T}$$

رابطه (۱۰-۱۰) به صورت زیر در می‌آید:

$$n = \frac{1}{\gamma \pi^{\gamma}} \left( \frac{\gamma m_e}{\hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} (k_B T)^{\gamma/\gamma} e^{(\mu - E_g)/k_B T} \int_0^{\infty} x^{\gamma/\gamma} e^{-x} dx \quad (11-10)$$

انتگرال در رابطه بالا شکل استاندارد زیر را دارد:

$$\int_0^{\infty} x^{\gamma/\gamma} e^{-x} dx = \frac{1}{\gamma} \pi^{\gamma/\gamma}$$

بالاخره رابطه n به صورت زیر در می‌آید:

$$n = \gamma \left( \frac{m_e k_B T}{\gamma \pi \hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} e^{(\mu - E_g)/k_B T} \quad (12-10)$$

$$= n_0 e^{(\mu - E_g)/k_B T}$$

همچنین به طور مشابه، چگالی حفره‌ها در نوار ظرفیت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$p = \frac{1}{\gamma \pi^{\gamma}} \left( \frac{\gamma m_h}{\hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} \int_0^{\infty} |E|^{\gamma/\gamma} e^{-(|E|+\mu)/k_B T} d|E| \quad (13-10)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\frac{1}{\gamma \pi^{\gamma}} \left( \frac{\gamma m_h}{\hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} (k_B T)^{\gamma/\gamma} e^{-\mu/k_B T} \int_0^{\infty} \left( \frac{|E|}{k_B T} \right)^{\gamma/\gamma} e^{-|E|/k_B T} d|E| \quad (14-10)$$

به همان ترتیبی که برای رابطه (۱۱-۱۰) عمل شد، رابطه (۱۴-۱۰) نیز به صورت زیر در می‌آید:

$$p = \gamma \left( \frac{m_h k_B T}{\gamma \pi \hbar^{\gamma}} \right)^{\gamma/\gamma} e^{-\mu/k_B T} \quad (15-10)$$

$$= p_0 e^{-\mu/k_B T}$$

که برای  $m_e = m_h = m$  و در  $T = 300 \text{ K}$  خواهیم داشت:

$$n_0 = p_0 = 2.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$$



رابطه‌های (۱۰-۱۲) و (۱۰-۱۵) که برای تراکم‌های تعادلی الکترون‌ها و حفره‌ها به دست آمدند، برای هر نیمرسانایی، بدون توجه به خالص یا ناخالص بودن آن، معتبرند. این موضوع از آنجا ناشی می‌شود که تنها حالت‌های موجود در نوارهای رسانش و ظرفیت، حالت‌های سرگرداند و معمولاً تراکم ناخالصی‌ها آنقدر کم است ( $\gg 0.1\%$ ) که نه قادرند نوارهای جدیدی خلق کنند و نه می‌توانند شکل نوارهای مادهٔ میزبان را تغییر دهند. این تقریب در نظریهٔ الکترونی معلول‌های جامد به اثبات رسیده است. در بحث حاضر، به استناد این که تراکم ناخالصی‌های افزوده به نیمرساناها کمتر از مقدار ناخالصی‌های اجتناب‌ناپذیر موجود در بسیاری از فلزاتی است که خالص نامیده می‌شوند، تقریب بالا را می‌پذیریم.

با محاسبهٔ حاصلضرب  $np$ ، رابطهٔ زیر به دست می‌آید:

$$np = \left( \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} \hbar^2} \right)^2 (m_e m_h)^{3/2} e^{-E_g/k_B T} \quad (16-10)$$

که برای هر نیمرسانا (یعنی  $E_g$  ثابت) در دمای مشخص مقداری ثابت است. بنابراین، اگر به هر شکلی  $n$  افزایش یابد (مثلاً با برانگیزش اپتیکی یا افزایش اندک و مناسب عنصرهای خارجی)، مقدار  $p$  کاهش خواهد یافت، به نحوی که حاصلضرب  $np$  ثابت می‌ماند. در ادامه پیرامون این موضوع بحث بیشتری خواهد شد، ولی در اینجا این وضعیت ذاتی را در نظر می‌گیریم که برانگیزش یک الکترون به نوار رسانش موجب خلق یک حفره در نوار ظرفیت می‌شود. دو نوع حامل بار الکترون و حفره تنها به صورت زوج می‌توانند ایجاد شوند که اگر شاخص 'i' بیانگر تراکم ذاتی آنها باشد، باید داشته باشیم:

$$n_i = p_i \quad (17-10)$$

در این صورت با استفاده از رابطه‌های (۱۰-۱۲) و (۱۰-۱۵) خواهیم داشت:

$$m_e^{3/2} e^{(\mu - E_g)/k_B T} = m_h^{3/2} e^{-\mu/k_B T}$$

به این ترتیب،  $\mu$  از رابطهٔ زیر به دست می‌آید:

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e} \quad (18-10)$$

روشن است که در  $T = 0 \text{ K}$ ، تراز فرمی یک نیمرسانای ذاتی در وسط گاف نوار آن قرار می‌گیرد، یعنی:

$$\mu = \frac{1}{2} E_g, \quad T = 0 \text{ K} \quad (19-10)$$

اگر  $m_e \approx m_h$  باشد، این موضوع برای دماهای غیر صفر نیز صادق خواهد بود. در عمل اغلب می‌توان فرض کرد که تراز فرمی نیمرساناهای ذاتی در  $\frac{1}{2} E_g$  قرار دارد، هر چند در برخی نیمرساناها  $m_h$  و  $m_e$  ممکن است اختلاف قابل ملاحظه‌ای داشته باشند (جدول ۱۰-۳ را ببینید).

اکنون می‌توان درک کرد که فرض اخیر مبنی بر  $K_B T \gg (E - \mu)$  به‌خوبی برقرار است، زیرا کمترین مقدار  $\mu - E$  برابر با  $\mu$  و یا چنان که دیدیم برابر با  $1 \text{ eV} \approx \frac{1}{4} E_g$  است، به طوری که تقریب  $(10-3)$  عملاً در تمام دماها به‌خوبی برقرار است.

رسانندگی ذاتی ممکن است به صورت زیر نوشته شود:

$$\sigma = \frac{n_i e^2 \tau_e}{m_e} + \frac{p_i e^2 \tau_h}{m_h}$$

ولی متداولتر است که کمیتی به نام  $\mu_c$  تعریف شود، که سرعت حامل بار در شدت میدان الکتریکی واحد بوده و به طور قراردادی مثبت اختیار می‌شود.  $\mu_e$  و  $\mu_h$  برای تحرک الکترون‌ها و حفره‌ها، و یا به طور کلی  $\mu_c$  برای تحرک حامل‌ها به کار می‌رود به طوری که داریم:

$$v = \left| \frac{e\tau}{m} \right| |E|, \quad \mu_c = \left| \frac{e\tau}{m} \right|$$

در این صورت رسانندگی الکتریکی ذاتی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\sigma_i = n_i e \mu_e + p_i e \mu_h \quad (10-20)$$

تحرک کمیتی وابسته به دماست که باید به تجربه یا با محاسبه مشخص شود، ولی می‌توان انتظار داشت که تغییرات دمایی آن به صورت  $\mu_c \propto T^n$  با  $2 < n < 2$  باشد به طوری که در مقایسه با وابستگی نمایی  $n_i$  و  $p_i$  به دما، وابستگی دمایی  $\mu_c$  قابل چشم‌پوشی باشد. بنابراین، رابطه  $(10-20)$  با تقریب به صورت زیر خواهد بود:

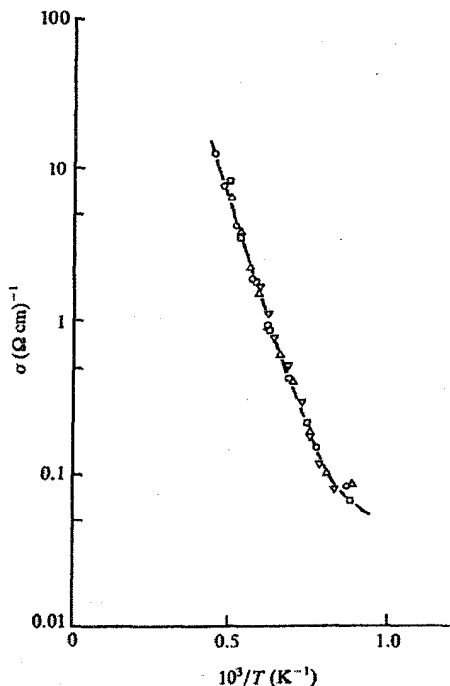
$$\sigma_i = A e^{-E_g / 2k_B T} \quad (10-21)$$

بنابراین با آگاهی از نحوه تغییرات دمایی رسانندگی ذاتی، می‌توان مقدار گاف انرژی ( $E_g$ ) را مشخص کرد. داده‌های تجربی برای  $UO_2$  در شکل  $10-3$  نشان داده شده‌اند و گاف انرژی آن برابر با  $2.6 \text{ eV}$  به دست می‌آید. از سوی دیگر، ژرمانیم دارای گاف انرژی  $E_g = 0.7 \text{ eV}$  است، که با استفاده از رابطه‌های  $(10-12)$  و  $(10-15)$  و با فرض  $m_e = m_h = m$  می‌توان تراکم الکترون‌ها و حفره‌های آن را در دماهای مختلف محاسبه کرد. این مقادیر در جدول  $10-2$  ارائه شده‌اند.

جدول  $10-2$  تراکم حامل‌ها در Ge خالص

$(m_e = m_h = m, E_g = 0.7 \text{ eV}, n_i = n = p)$

T (K)	$n_i \text{ (m}^{-3}\text{)}$	$n_i \text{ (atom}^{-1}\text{)}$
500	$1.59 \times 10^{22}$	$3.6 \times 10^{-7}$
400	$1.49 \times 10^{21}$	$3.4 \times 10^{-8}$
300	$3.27 \times 10^{19}$	$7.4 \times 10^{-10}$
200	$2.05 \times 10^{16}$	$4.6 \times 10^{-13}$
100	$1.09 \times 10^7$	$2.5 \times 10^{-23}$



شکل ۱۰-۳ رسانندگی الکتریکی  $UO_2$ . رسانندگی ذاتی مشاهده شده با یک کاف انرژی  $2.6 \text{ eV}$  بین نوارهای ظرفیت و رسانش همخوانی دارد [۱].

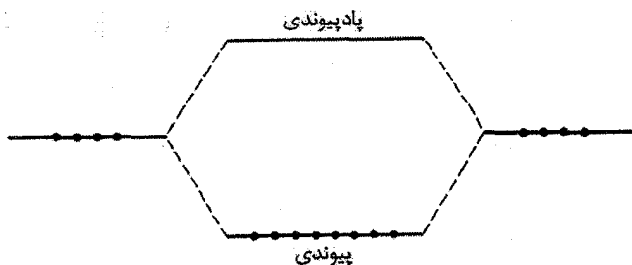
گاهی شاید بهتر باشد تعداد حامل‌ها به ازای هر اتم محاسبه شود، زیرا در این صورت می‌توان این کمیت را با مقدار آن در یک نمونه فلزی، مثل  $\text{Cu}$  (با یک حامل بار بر اتم) مقایسه کرد. در دمای اتاق، تراکم حامل‌های  $\text{Ge}$  حدود  $10^{-4}$  برابر تراکم در فلزاتی مانند  $\text{Cu}$  است.

## ۱۰-۲ ساختار نواری $\text{Si}$ و $\text{Ge}$

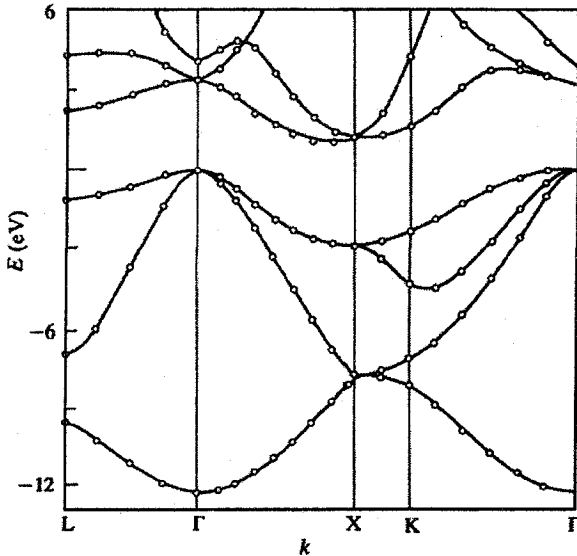
$\text{Si}$  و  $\text{Ge}$  دارای ساختار بلوری  $\text{fcc}$  با پایه دو اتمی در جایگاه‌های  $(000)$  و  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$  هستند (شکل ۲-۱۲). یاخته بلورشناسی  $\text{fcc}$  از هشت اتم تشکیل شده است و یاخته بسیط شبکه براوه مربوطه باید دارای پایه دو اتمی باشد. هر اتم هشت حالت الکترونی  $\text{sp}$  دارد، که الکترون‌ها چهار تایی آنها را اشغال می‌کنند. بنابراین روی هم رفته، این ساختار منطقه‌ای (بریلوئن در فضای وارون) باید ۱۶ حالت الکترونی را در بر گیرد، که نیمی از آنها پُرند. هشت حالت الکترونی منجر به یک ساختار نواری با هشت زیرنوار می‌شود که در صفر کلون چهار نوار کاملاً پُر و چهار تایی دیگر خالی‌اند.

ماهیت پیوندهای Ge و Si کووالانسی است و در تقریب مرتبه اول می توان حالت های sp اتم های آزاد را به صورتی که یک تراز تبهگن هشت گانه تشکیل داده اند در نظر گرفت. حال چگونگی تشکیل یک دیمر (مولکول دو اتمی) Si را بررسی می کنیم. درست مانند تشکیل مولکول  $H_2$ ، در این مورد نیز انتظار می رود که حالت های الکترونی برهم کنش کرده و ترازهای پیوندی و پادپیوندی تشکیل دهند (شکل ۱۰-۴). در تقریب ساده sp تبهگن، در هر تراز انرژی، هشت جایگاه الکترونی وجود خواهد داشت. دو اتم Si با هم، هشت الکترون ظرفیت دارند، یعنی درست تعدادی که یک تراز پیوندی را به طور کامل پُر می کنند. تقسیم ترازها به پیوندی و پادپیوندی مثلاً گاف انرژی در ساختار نواری Si است. البته، تبهگن انگاشتن ترازهای sp یک ساده سازی بزرگ است. محاسبات دقیق نشان می دهد که در جامدات، شانزده حالت sp باید با هشت نوار همراه شوند، که هر نوار رابطه پاشندگی خود را دارد که با پتانسیل بلوری مشخص می شود. چهار نواری که انرژی پایین تری دارند پر، و چهار نوار بالاتر خالی اند. ساختار نواری Si در شکل ۱۰-۵ نشان داده شده است، که در آن تقسیم نوارها به دو گروه پیوندی و پادپیوندی به خوبی دیده می شود.

مطالعه جزئیات شکل این نوارها چندان لازم نیست و می توان آنها را به عنوان جواب های معادله شرودینگر با یک پتانسیل فرضی پذیرفت. در بلور Si، اختلاف انرژی بین بالاترین حالت اشغال شده و پایین ترین حالت اشغال نشده در صفر کلون، برابر با  $1.17 \text{ eV}$  به دست می آید. باید در نظر داشت که این حالت های حدی در نقاط مختلفی از منطقه بریلوئن قرار می گیرند، به نحوی که برانگیزش یک الکترون با کمترین انرژی، با تغییر تکانه بلوری آن به میزانی معادل با اختلاف بردارهای موج بالاترین حالت اشغال شده و پایین ترین حالت اشغال نشده،  $k$  همراه است. در برانگیزش گرمایی الکترون ها، تغییر تکانه مورد نیاز با تکانه شبکه بلوری (فونون ها) تأمین می شود. نکته قابل توجه دیگر در شکل ۱۰-۵، ساختار مرکب نوار ظرفیت آن است. چهار نوار ظرفیت وجود دارند، که سه نوار بالاتر در نقطه  $\Gamma$  تبهگند. انحنای این نوارها و در نتیجه جرم مؤثر حفره های آنها متفاوت است.



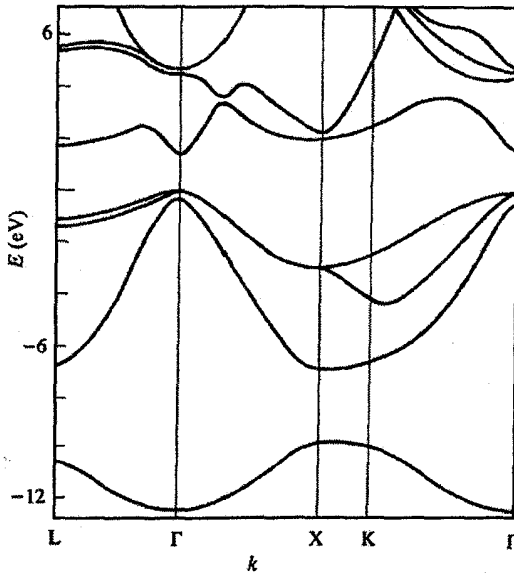
شکل ۱۰-۴ طرحواره ای از ترازهای پیوندی و پادپیوندی در یک دیمر (مولکول دو اتمی) Si.



شکل ۱۰-۵ ساختار نوار انرژی سلیکون. بالاترین حالت اشغال شده در  $\Gamma$  قرار دارد، اما پایین‌ترین حالت اشغال نشده نزدیک به نقطه  $X$  است، که در این مورد گفته می‌شود گاف «غیرمستقیم» است. به ساختار مرکب نوار ظرفیت توجه کنید [۲]. (مرجع [۳] را نیز ببینید.)

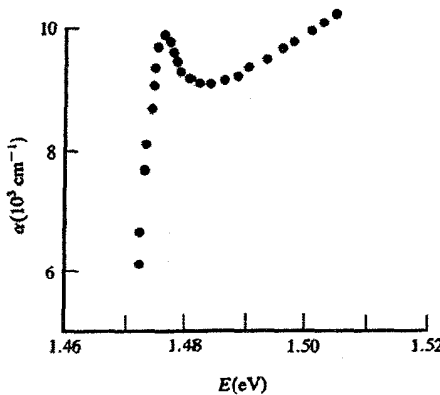
بنابراین، در حالی که نمودارهایی مثل شکل ۱۰-۱ و معادلاتی مانند رابطه (۱۰-۲۰) می‌توانند برای بحث پیرامون اساس رفتار نیمرسانایی مناسب باشند، اما خواص واقعی یک نیمرسانای خاص ممکن است بسیار پیچیده و شناخت کامل آن مستلزم مطالعات نظری و تجربی بسیاری باشد.

گاف انرژی یک نیمرسانای ذاتی را می‌توان از طریق اندازه‌گیری جذب اپتیکی نیز مشخص کرد. در دماهای پایین، تعداد حامل‌ها بسیار کم و سهم درود در قابلیت جذب یک نیمرسانای ذاتی ناچیز است. بنابراین، نیمرساناها در برابر تابش فروسرخ شفاف بوده و تنها در صورت برانگیخته شدن گذارهای بین‌نواری، تابش را جذب می‌کنند. لذا می‌توان انتظار داشت که گاف انرژی با توجه به آستانه‌ای که برای گذارهای بین‌نواری تعیین می‌کند، به راحتی به طور تجربی قابل اندازه‌گیری باشد. البته این روش در صورتی مناسب خواهد بود که گاف انرژی با حالت‌های پُر و خالی با مقدار  $k$  کاهش یافته یکسان مشخص شود، که در آن صورت جذب نور موجب یک گذار قائم می‌شود و لبه تیزی در انرژی  $E_g = \hbar\omega$  ظاهر خواهد شد. این موضوع برای بسیاری از نیمرساناها صادق است، از جمله  $\text{GaAs}$  که نمودار ساختار نواری و جذب اپتیکی آن به ترتیب در شکل‌های ۱۰-۶ و ۱۰-۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱۰-۶ ساختار نوار انرژی GaAs. این نیمرسانا گاف نواری مستقیم دارد که در نقطه  $\Gamma$  قرار گرفته است [۲].

اما در مورد Si (و بسیاری از نیمرساناهای دیگر)، مشاهده شده است که برانگیختگی بین حالت‌های انرژی پُر و خالی با کمترین فاصله، مستلزم تغییر قابل ملاحظه بردار موج حامل هاست و تنها در صورت وجود تکانه بلوری، فوتون قادر به برانگیختن چنین گذاری خواهد بود. یعنی باز هم فونون‌ها تکانه مورد نیاز برای پایستگی تکانه را تأمین می‌کنند.



شکل ۱۰-۷ جذب اپتیکی GaAs که در ۸۵ K اندازه‌گیری شده است. لبه جذب منطبق بر گذار در طول گاف نواری "مستقیم" است. قله منحنی مربوط به وجود یک حالت اکسایتونی (یعنی یک مولکول شبه‌پایدار الکترون-حفره مثبت؛ بخش ۹-۸ را ببینید) است، که درست زیر نوار رسانش قرار دارد [۴].

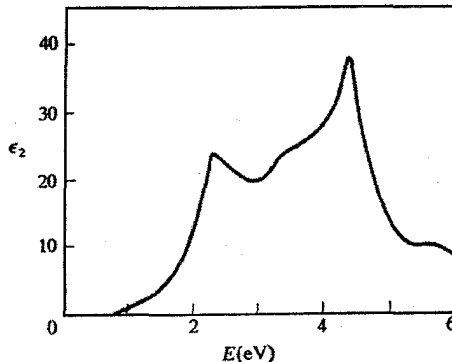
قوانین پایستگی چنین گذاری را به صورت زیر می نویسیم:

$$\left. \begin{aligned} E_f - E_i &= hv + \hbar\omega_p \\ \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i &= \mathbf{0} + \mathbf{q} \end{aligned} \right\} \quad (۲۲-۱۰)$$

که  $\mathbf{q}$  و  $\omega_p$  به ترتیب، بردار موج و بسامد فونون درگیر در گذار هستند. در این حالت داریم:  $E_f - E_i = E_g$ ، و روشن است که به خاطر فونونها، لبه جذب در انرژی کمی کمتر از گاف انرژی، مثلاً  $E_g - \hbar\omega_p$ ، واقع می شود. در مقایسه با جذب مربوط به گذارهای مستقیم، این قبیل گذارهای غیرمستقیم یا فونون-درگیر، جذب ضعیفی ایجاد می کنند. از این رو، در جذب تابش های با انرژی بیش از لبه جذب، سهم گذارهای قائم یا مستقیم غالب بوده و منشأ طیف جذبی مشابه با طیف های بین نواری فلزات است، که پیش از این مورد بحث قرار گرفت. شکل ۸-۱۰ طیف جذبی Ge را نشان می دهد.

### ۱۰-۳ نیمرساناهای آلاینده

تکرارناپذیری نتایج حاصل از نمونه های یکسان، مطالعات اولیه در زمینه نیمرساناها را با مشکل روبه رو کرده بود. امروزه می دانیم که دلیل این امر حساسیت فوق العاده نیمرساناها به حضور عناصر خارجی است، و تنها راه تشخیص خواص تثبیت شده، تهیه مواد اولیه با خلوص بالا و سپس بررسی اصولی اثر ناخالصی های افزوده یا "آلاینده ها" بر خواص آنهاست. در حال حاضر امکان تهیه ژرمانیم با خلوصی بسیار بالا، تنها شامل ۱ در  $10^{12}$  ناخالصی، وجود دارد (خالصترین فلزی که تا کنون به



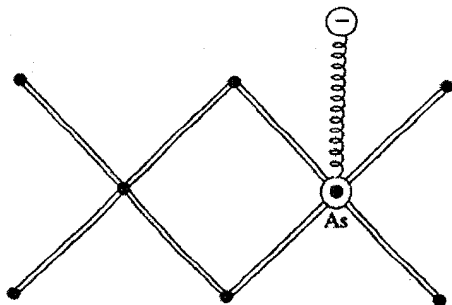
شکل ۸-۱۰ بخش موهومی ثابت دی الکتریک ژرمانیم. Ge در زیر  $0.7 \text{ eV}$  نسبت به نور شفاف است و  $\epsilon_2 \approx 0$ . جذب بین نواری در حدود  $0.7 \text{ eV}$  شروع می شود، ولی تا پیش از آغاز گذارهای "قائم" مستقیم در حدود  $0.75 \text{ eV}$  ضعیف می ماند، [۵].

دست آمده منیزیم با ۱ در  $10^8$  ناخالصی است، در حالی که دستیابی به بسیاری از فلزات، از جمله Mn یا Co، با خلوص بیش از ۱ در  $10^4$  ممکن نیست). کار کردن با مواد نیمرسانای بسیار خالص نیازمند شرایطی مشابه اتاق تمیز جراحی است.

نمونه‌ای از Ge را در نظر می‌گیریم که شامل درصد بسیار کمی As است؛ As پنج‌ظرفیتی است و با جفت شدن اربیتال‌های پیوندی اتم‌های Ge پیرامون، برای الکترون پنجم آن امکان پیوند وجود نخواهد داشت. این الکترون را به صورت چسبیده به یک یون  $As^+$  در نظر می‌گیریم و به این ترتیب اتمی شبیه‌سازی می‌شود که از نظر الکترونیکی تک‌الکترونی است (شکل ۱۰-۹). می‌توان انتظار داشت که انرژی پیوند این الکترون به یون  $As^+$  از رابطه زیر، که انرژی یونش یک اتم هیدروژن گونه است، به دست آید:

$$E = \frac{e^2 m}{2(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r \hbar)^2} \quad (10-23)$$

برای این که کل مجموعه از نظر الکتروستاتیکی خنثی بماند، لازم است که الکترون پنجم با یون ارسنیک مادر پیوند داشته باشد. اما ارسنیک را یک محیط دی‌الکتریک دربر گرفته است. چون ژرمانیم دارای ثابت دی‌الکتریک استاتیک  $\epsilon_r = 16$  است، اگر الکترون اضافی استار کامل محیط دی‌الکتریک را دریافت کند، آنگاه انرژی یونش آن از مقدار مربوط به اتم هیدروژن ( $13.6 \text{ eV}$ ) به مقدار  $0.853 \text{ eV} = 13.6 / 16$  کاهش می‌یابد. اگر این استار کامل باشد، الکترون پنجم را باید در مدار بزرگی که تعداد زیادی اتم Ge را دربر گرفته است جستجو کرد، زیرا شعاع مؤثر مدار با ثابت دی‌الکتریک  $\epsilon_r$  تناسب مستقیم دارد. اگر جرم مؤثر الکترون کمتر از جرم یک الکترون آزاد باشد، در آن صورت شعاع اربیتال باز هم افزایش و انرژی بستگی کاهش می‌یابد. تجربه نیز نشان می‌دهد که پیوند الکترون پنجم با یون  $As^+$  پیوند ضعیفی، با انرژی یونش  $0.13 \text{ eV}$  است. این انرژی در

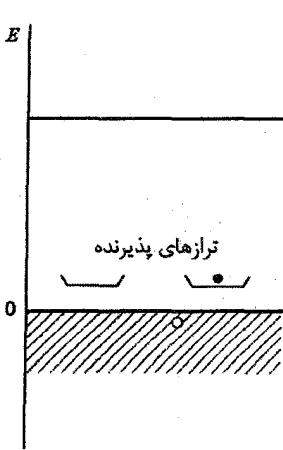


شکل ۱۰-۹ الکترون اضافی یک اتم ناخالصی As در Ge، که به طور ضعیفی مقید بوده و یک اربیتال با قطر زیاد را اشغال می‌کند.

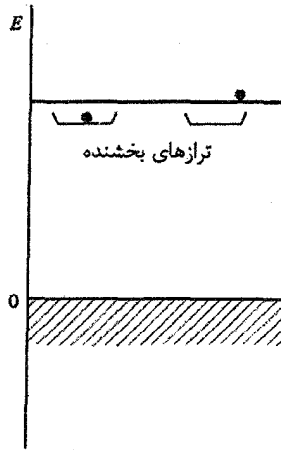


مقایسه با گاف انرژی Ge،  $0.7\text{ eV}$ ، بسیار کم است، و در نتیجه خلق حامل توسط اتم‌های ناخالصی، نسبت به فرآیند ذاتی با صرف انرژی بسیار کمتری صورت می‌گیرد. با توجه به نمودار نواری، انتظار می‌رود که الکترون پنجم اتم‌های پنج‌ظرفیتی، حالت پیوندی ضعیفی درست زیر نوار رسانش داشته باشد (شکل ۱۰-۱۰). با برانگیزش گرمایی این حالت، الکترون اضافی به یک حامل آزاد در نوار رسانش تبدیل می‌شود. چون اتم ناخالصی As یک الکترون به نوار رسانش ماده میزبان افزوده است، بنابراین یک اتم بخشنده خوانده می‌شود.

حال نمونه ژرمانیمی را در نظر می‌گیریم که به جای ناخالصی ارسنیک، دارای ناخالصی بور باشد. بور سه‌ظرفیتی است و تنها می‌تواند با سه پیوند از چهار پیوند ژرمانیم جفت شود. ساختار نواری کل مجموعه را نیم‌رسانای میزبان، یعنی ژرمانیم، تعیین می‌کند. با وجود این که سیستم از نظر الکتروستاتیکی خنثاست، نوار ظرفیت یک الکترون کم دارد. بنابراین ختثایی بار مستلزم وجود یک حفره مثبت است، که می‌توان فرض کرد به اتم بور پیوند خورده باشد. اما اگر یون  $B^-$  ایجاد شود، در این صورت بور دارای چهار الکترون خواهد بود و می‌تواند شرایط پیوند شبکه را برآورده سازد. این وضعیت می‌تواند با انتقال یک الکترون از اتم Ge به اتم B ایجاد شود. در این صورت، حفره مثبت روی یک اتم Ge شکل می‌گیرد و آزاد است که به هر اتم Ge منتقل شود.



شکل ۱۰-۱۱ ترازهای پذیرنده درست بالای نوار ظرفیت قرار دارند. اگر یونش رخ دهد، یک حفره آزاد در نوار ظرفیت شکل می‌گیرد.



شکل ۱۰-۱۰ الکترون‌ها در ترازهای بخشنده به طور ضعیفی مقید بوده و درست زیر نوار رسانش قرار دارند. وقتی یونش رخ دهد، الکترون‌ها حالت‌های موجود در نوار خالی رسانش را اشغال می‌کنند.

جدول ۱۰-۳ برخی اطلاعات مربوط به چند نیمرسانا.

ماده	$E_g$ (eV)	تحرک		جرم مؤثر		$\epsilon_r$
		$(m^2 V^{-1} s^{-1})$		$m^*/m$		
		p	n	p	n	
Si	۱٫۱۴	۰٫۰۵	۰٫۱۶	۰٫۵۰	۰٫۲۶	۱۱٫۸
Ge	۰٫۶۷	۰٫۱۸	۰٫۳۸	۰٫۳۲	۰٫۱۲	۱۶
GaAs	۱٫۴۰	۰٫۰۴	۰٫۸۵	۰٫۶۸	۰٫۰۷	۱۳٫۵
InSb	۰٫۱۸	۰٫۱۴	۸٫۰	۰٫۰۴	۰٫۱۶	۱۶٫۵

جدول ۱۰-۴ انرژی یونش (meV) برای ترازهای ناخالصی در Si و Ge.

	B	Al	Ga	In	P	As	Sb
Si	۴۵	۵۷	۶۵	۱۶۰	۴۵	۴۹	۳۹
Ge	۱۰٫۴	۱۰٫۲	۱۰٫۸	۱۱٫۲	۱۲	۱۲٫۷	۱

از این رو، حفرة یادشده دیگر مقید به اتم بور نیست، بلکه به نوار ظرفیت تعلق دارد، یعنی به یک حامل بار تبدیل شده است. به این ترتیب، اتم ناخالصی بور با پذیرفتن یک الکترون از ماده میزبان، یک حفرة مثبت آزاد را در نوار ظرفیت ایجاد کرده است. در این حالت، بور یک ناخالصی پذیرنده نامیده می شود. برای یونیده کردن اتم ناخالصی پذیرنده، انرژی لازم است. ولی باز هم این انرژی در مقایسه با گاف انرژی ماده میزبان ناچیز است (برای B در Ge،  $eV$  ۰٫۱۰ انرژی لازم است). حالت های پذیرنده درست در بالای نوار ظرفیت قرار می گیرند (شکل ۱۰-۱۱). وجود ناخالصی های بخشنده یا پذیرنده منشأ رفتار نیمرسانایی غیرذاتی است. برخی اطلاعات مربوط به چهار نیمرسانای پر کاربرد در جدول های ۱۰-۳ و ۱۰-۴ آورده شده است.

### ۱۰-۴ رفتار غیرذاتی

یک نیمرسانای کاملاً ذاتی را در نظر می گیریم که شامل تعدادی اتم ناخالصی از نوع بخشنده باشد، و سعی می کنیم تا موقعیت تراز فرمی را مشخص کنیم (یعنی عبارتی هم ارز با رابطه (۱۰-۱۹) به دست آوریم). در ادامه از نشانه گذاری زیر استفاده می شود:

$$N_d = \text{تراکم اتم های بخشنده،}$$

$$N_{d+} = \text{تراکم اتم های بخشنده یونیده،}$$

$$N_d^0 = \text{تراکم اتم های بخشنده خنثی.}$$

بعضی از اتم های بخشنده با انتقال الکترون هایی به نوار رسانش یونیده می شوند و بقیه خنثی می مانند.

نسبت اتم‌های یونیده به اتم‌های خنثی از تعادل آماری در هر دما پیروی می‌کند. می‌دانیم که تراکم حامل‌های بار در Ge، در ۳۰۰ K، حدود  $10^{13} \text{ cm}^{-3} \times 5$  است. ۱ ppm ناخالصی در ژرمانیم که دارای  $10^{22} \text{ cm}^{-3} \times 4,4$  اتم است، معادل با  $10^{16} \text{ cm}^{-3} \times 4,4$  اتم ناخالصی است. اگر تنها ۱٪ از این اتم‌های ناخالصی در دمای اتاق یونیده شده باشند، باز هم تعداد آنها ۱۰ برابر تراکم حامل‌های ذاتی خواهد بود. به این ترتیب، روشن است که رفتار نیم‌رسانا بیشتر متأثر از ناخالصی‌هاست. از این رو، فرض می‌کنیم که تعداد کل حامل‌ها به مراتب بیشتر از حامل‌های ذاتی است ( $n \gg n_i$ ) و بنابر رابطه (۱۰-۱۶)، از تراکم حفره‌ها چشم‌پوشی می‌کنیم. حذف حفره‌ها می‌تواند در اثر زیاد بودن تراکم الکترون‌ها در نوار رسانش باشد، که باز ترکیب الکترون‌های غیرذاتی و حفره‌های ذاتی در نوار ظرفیت را به دنبال دارد. در واقع می‌توان گفت که در حضور تراکم بالای الکترون‌های بخشنده، بیشتر حفره‌ها و الکترون‌های ذاتی باز ترکیب می‌شوند، به طوری که

$$n \approx N_d^+ \quad (10-24)$$

به علاوه داریم:

$$N_d^0 = N_d f(E_g - E_d) \quad (10-25)$$

در صحت این رابطه شکی نیست، زیرا تراکم اتم‌های بخشنده خنثی باید برابر با تراکم الکترون‌های دارای انرژی  $E_g - E_d$  باشد (شکل ۱۰-۱۲ را ببینید). یادآور می‌شود که انرژی یونش تراز بخشنده،  $E_d$ ، از پایین نوار رسانش سنجیده می‌شود. بنابراین داریم:

$$N_{d^0} = \frac{N_d}{e^{(E_g - E_d - \mu)/k_B T} + 1} \quad (10-26)$$

و با توجه به این که

$$n = N_d^+ = N_d - N_{d^0} \quad (10-27)$$

خواهیم داشت:

$$n = \frac{N_d}{e^{(\mu - E_g + E_d)/k_B T} + 1} \quad (10-28)$$

از طرفی رابطه (۱۰-۱۲) نشان می‌دهد که

$$n = \gamma \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu - E_g)/k_B T}$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نیز نوشت:

$$n = n_0 e^{(\mu - E_g)/k_B T}$$

در دمای اتاق  $n_0 = 2,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  است (اگر  $m_e = m_0$  باشد)، لذا خواهیم داشت:

$$n = n_0 e^{(\mu - E_g)/k_B T} = \frac{N_d}{e^{(\mu - E_g + E_d)/k_B T} + 1} \quad (۲۹-۱۰)$$

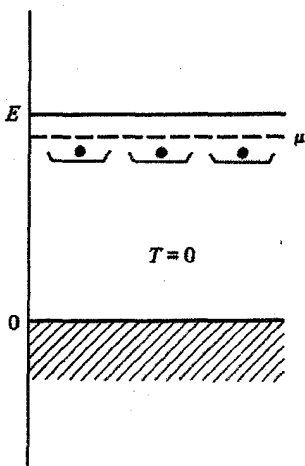
پیش از این گفته شد که  $\mu$  جایی بین ترازهای چشمه الکترون و ترازهای دریافت کننده الکترون قرار می گیرد. اکنون اگر سهم ناخالصی ها در رسانندگی غالب باشد، تراز فرمی باید جایی بین ترازهای ناخالصی بخشنده و پایین نوار رسانش واقع شود. پس انتظار می رود که  $\mu > E_g - E_d$  و در نتیجه  $\mu - E_g + E_d > 0$ . بنابراین، در دماهای پایین داریم:

$$n = n_0 e^{(\mu - E_g)/k_B T} = N_d e^{-(\mu - E_g + E_d)/k_B T} \quad (۳۰-۱۰)$$

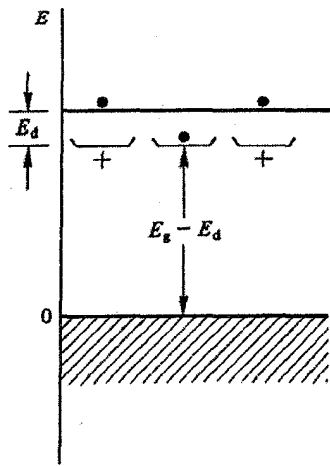
که به صورت زیر ساده می شود:

$$\mu = E_g - \frac{1}{2} E_d + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_d}{n_0} \quad (۳۱-۱۰)$$

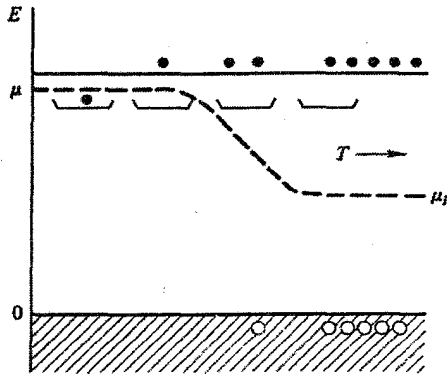
مشاهده می شود که در  $T = 0$ ، تراز فرمی در نیمه راه بین ترازهای بخشنده و پایین نوار رسانش قرار می گیرد (شکل ۱۰-۱۳). در دماهای پایین، رفتار نیمرسانا بیشتر متأثر از ناخالصی هاست و تراز فرمی در  $E_g - \frac{1}{2} E_d$  قرار می گیرد. ولی در دماهای به حد کافی بالا (هرچه  $E_g$  بیشتر باشد، این حد بالاتر است)، رفتار ذاتی غالب می شود و تراز فرمی در  $\frac{1}{2} E_g$  قرار می گیرد. رفتار دمایی  $\mu$  را می توان به طور کیفی به صورت شکل ۱۰-۱۴ رسم کرد. حال اگر ناخالصی ها حالت های پذیرنده ای ایجاد کنند،



شکل ۱۰-۱۳ تراز فرمی در  $T = 0$  K در نیمه راه بین چشمه الکترون ها و گیرنده آنها قرار می گیرد، که در مورد یک نیمرسانای نوع n، به معنی نیمه راه بین ترازهای بخشنده و پایین نوار رسانش است.

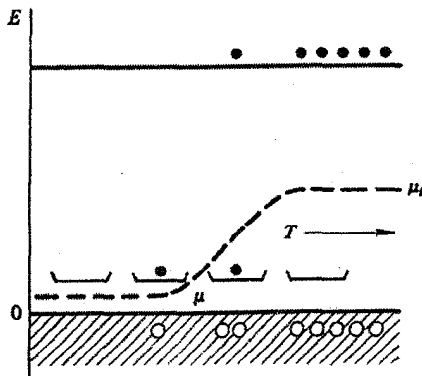


شکل ۱۰-۱۲ نمودار تراز انرژی برای یک نیمرسانای غیرذاتی نوع n.



شکل ۱۰-۱۴ نحوه تغییر تراز فرمی در یک نیمرسانای آلاینده نوع n با دما. دما در شکل از چپ به راست افزایش می‌یابد. هیچ حامل آزادی در دماهای بسیار پایین وجود ندارد و نخستین حامل‌ها از اتم‌های بخشنده یونیده حاصل می‌شوند، تراز فرمی ابتدا در  $\frac{1}{4} E_g$  قرار دارد. اما در دماهای به حد کافی بالا، تراکم حامل‌های ذاتی غالب شده و تراز فرمی به  $\frac{1}{4} E_g$  بازمی‌گردد. هر چه تراکم آلاینده‌ها کمتر باشد، دمای بازگشت به رفتار ذاتی پایین‌تر خواهد بود.

در آن صورت نوار ظرفیت چشمه الکترون‌ها و ترازهای پذیرنده دریافت کننده آنها خواهند بود. در این حالت تراز فرمی در  $\frac{1}{4} E_g$  قرار می‌گیرد، که  $E_g$  انرژی تراز پذیرنده است که نسبت به بالای نوار ظرفیت سنجیده می‌شود. در این حالت نیز می‌توان رابطه‌ای معادل رابطه (۱۰-۳۱)، که برای یک نیمرسانای نوع n محاسبه شد، را به دست آورد (مسأله ۱۰-۷ را ببینید). تغییرات دمایی تراز فرمی در یک نیمرسانای نوع p در شکل ۱۰-۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۱۰-۱۵ مشابه شکل ۱۰-۱۴ اما برای یک نیمرسانای آلاینده نوع p.

حال دوباره به رابطه (۱۰-۳۰) باز می گردیم. ملاحظه می شود که در دماهای پایین داریم:

$$n = n_0 e^{(\mu - E_g)/k_B T} = N_d e^{-(\mu - E_g)/k_B T} e^{-E_d/k_B T}$$

که می توان به رابطه زیر رسید:

$$e^{(\mu - E_g)/k_B T} = \frac{N_d}{n_0} e^{-E_d/k_B T}$$

بنابراین:

$$n = n_0 \left( \frac{N_d}{n_0} \right)^{1/2} e^{-E_d/2k_B T} = (n_0 N_d)^{1/2} e^{-E_d/2k_B T} \quad (۱۰-۳۲)$$

در این حالت رسانندگی با رابطه زیر داده می شود:

$$\sigma = ne\mu_e \quad (۱۰-۳۳)$$

حال اگر نیمرسانا همزمان شامل هر دو نوع ناخالصی پذیرنده و بخشنده باشد، وضعیت چگونه خواهد بود؟ در این حالت نیز با توجه به شرط خنثایی الکتروستاتیکی کل نمونه، باید بارهای مثبت و منفی برابر باشند، یعنی:

$$n + N_a^- = p + N_d^+$$

اگر به جای هر یک از پارامترهای این معادله رابطه های کامل آنها گذاشته شود، دیده خواهد شد که توابع فرمی مسأله را پیچیده می سازند، به طوری که برای حل آن و به دست آوردن انرژی فرمی، باید این معادله را به روش تکرار حل کرد. البته، اغلب می توان با چشم پوشی از جمله های بسیار کوچک، معادله را به صورت ساده ای در آورد. حضور هر دو نوع آلاینده پذیرنده و بخشنده، فرآیند جبران را به وجود می آورد. به این ترتیب که برخی حالت های بخشنده، الکترون های خود را با حالت های پذیرنده پایین تر شریک می شوند، و به این ترتیب الکترون ها و حفره هایی که معمولاً درگیر این حالت ها هستند، یکدیگر را خنثی می کنند. فرآیند جبران، بسته به مقدار دو نوع ناخالصی، ممکن است جزئی یا کامل باشد.

تا اینجا تنها عناصر آلاینده ای در نظر گرفته شده اند که ظرفیتشان تنها یک واحد با Ge یا Si تفاوت دارد. هیچ دلیلی مبنی بر عدم امکان آرایش نیمرساناها با ناخالصی هایی با اختلاف ظرفیتی بیشتر وجود ندارد. مثلاً، Ca و Zn را می توان به عنوان پذیرنده های دو الکترونی در Ge در نظر گرفت. این عناصر و ناخالصی های مشابه، طیفی از ترازهای بخشنده یا پذیرنده کم عمق (نزدیک به نوار رسانش یا ظرفیت) به وجود می آورند. از طرف دیگر، عناصری از قبیل Cu، Au و بسیاری از فلزات واسط وجود دارند که چندین حالت الکترونی مقید در سراسر گاف انرژی ایجاد می کنند. برای مثال، Au پنج تراز در ژرمانیم به وجود می آورد که مانند حالت های پذیرنده یا بخشنده عمل می کنند.

چنین حالت‌هایی وقتی نزدیک به وسط گاف انرژی شکل گیرند، ترازهای ناخالصی «عمیق» خوانده می‌شوند. این ترازها از آن جهت که از طریق فرآیندهای غیرتابشی موجب تسهیل در بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها می‌شوند، نامطلوبند. بدین وسیله، ترازهای ناخالصی عمیق طول عمر و تحرک حامل‌های بار آزاد، به ویژه حامل‌های اقلیت، را کاهش می‌دهند. این مسأله به ویژه در عناصر Ge و Si با گاف نواری غیرمستقیم حائز اهمیت است. در یک نیمرسانای با گاف نواری غیرمستقیم، الکترون‌ها و حفره‌ها با گسیل فوتون با بهره‌ای بسیار پایین، حدود  $10^{-6}$ ، بازترکیب می‌شوند، زیرا پایستگی تکانه بلوری (یعنی بردار  $k$ ) به راحتی حاصل نشده و در عوض انرژی بازترکیب بیشتر صرف خلق فونون می‌شود. ترازهای ناخالصی عمیق، از طریق ایجاد مکان‌هایی که یک الکترون یا حفره بتواند در انتظار حامل مناسب بماند، و نیز با از بین بردن لزوم حفظ پایستگی  $k$  در یک تک‌فرآیند، موجب تسهیل عمل بازترکیب حامل‌ها می‌شوند.

تحرک حامل‌ها،  $\mu$ ، به عوامل متعددی بستگی دارد که برخی از آنها وابسته به دما هستند. بدیهی است که حضور آلاینده‌های مختلف و فونون‌ها، حرکت حامل‌های بار را تحت تأثیر قرار می‌دهند. ناخالصی‌ها در دماهای بسیار پایین به صورت اتم‌های خنثی هستند، در حالی که در دماهای بالا یونیده می‌شوند. بنابراین، پراکندگی ناخالصی وابسته به دماست، اما نحوه این وابستگی روشن نیست. تحرک حامل‌ها، به ویژه در نمونه‌های حاوی مقدار کمی ناخالصی، را می‌توان با مشاهده انتقال حامل‌ها در حضور یک میدان الکتریکی خارجی اندازه‌گیری کرد. این حامل‌ها به وسیله تابش نور با طول موج مناسب به یک نقطه از نمونه خطی، خلق می‌شوند. چنین آزمایش‌هایی اندازه تحرک سوقی حامل‌ها را به دست می‌دهند. روش دیگر اندازه‌گیری تحرک حامل‌ها، استفاده از اثر هال است.

## ۱۰-۵- تحرک هال

اثر هال در نیمرساناها، به خاطر کم بودن تراکم حامل‌ها، به راحتی قابل مشاهده است. با استفاده از اثر هال، به سادگی می‌توان علامت حامل‌های اکثریت را مشخص کرد. اثر هال همراه با رسانندگی، امکان اندازه‌گیری مستقیم تحرک حامل‌های ناخالصی را فراهم می‌آورد. نمونه ژرمانیمی را در نظر می‌گیریم که با اتم‌های AS آلاینده شده است به نحوی که رسانندگی ذاتی آن از بین رفته است. در این صورت، جریان به طور کامل توسط الکترون‌های نوار رسانش حمل می‌شود. با اندازه‌گیری رسانندگی و ضریب هال نمونه خواهیم داشت:

$$\sigma = ne\mu_e, \quad R = 1/ne$$

که در نتیجه داریم:

$$\mu_e = R\sigma \quad (10-34)$$

با اندازه گیری این دو کمیت، تراکم و علامت حامل های بار و نیز تحرک آنها مشخص می شود. به تجربه مشاهده شده است که در نمونه های با آرایش جزئی، در دماهای پایین  $\mu_e \propto T^{3/2}$  (پراکندگی ناخالصی) و در دماهای بالا  $\mu_e \propto T^{-3/2}$  (پراکندگی فونونی) است.

اگر در نمونه ای هم الکترون و هم حفره وجود داشته باشد، عبارت مربوط به  $R$  تا حدی پیچیده می شود. چنان که رابطه (۱۰-۳) نشان می دهد، حامل های بار در یک نیمرسانا گاز الکترونی تبهگن تشکیل نمی دهند (مگر این که میزان آلاینده گی آن بسیار زیاد، یعنی حدود  $10^{24} \text{ m}^{-3}$  باشد). برای این حامل ها سرعت فرمی تعریف نمی شود، بلکه سرعت آنها با انرژی گرمایی  $3/2(k_B T)$  مشخص می شود، یعنی سرعت با  $\sqrt{T}$  متناسب است. چگالی ارتعاش های شبکه در دماهای بیش از دمای اینشتین ( $\sim 300 \text{ K}$ ) با  $T$  متناسب است. زمان واهلش حامل ها به طور وارون به سرعت آنها و چگالی فونون ها بستگی دارد. در نتیجه تحرک حامل ها در دماهای بالا متناسب با  $T^{-3/2}$ ، یعنی سازگار با مشاهدات تجربی است.

## ۱۰-۶ نیمرساناهای اکسیدی

در فناوری قطعات نیمرسانا، Ge و Si به همراه ترکیب هایی که به صورت III-V (مثل GaAs) و II-IV (مثل ZnS) نمایش داده می شوند، از اهمیت ویژه ای برخوردارند. نمادهایی به شکل III-V، به گروه ها یا ستون هایی از جدول تناوبی اشاره دارند که عناصر از آنجا انتخاب شده اند. البته، مواد نیمرسانای دیگری نیز وجود دارند، که از میان آنها اکسیدها و سولفیدها (کالکوژنیدها) و نیز پنیکتاید های<sup>۱</sup> (یعنی نیتريد ها و فسفیدهای) فلزات خاکی نادر و فلزات واسط، به خاطر خواص الکتریکی بسیار متنوعی که نشان داده اند، مورد توجه قرار گرفته اند. عملاً، اکسیدهای خاصی مثل VO و  $V_2O_5$  وجود دارند که در دماهای پایین نیمرسانا بوده و در دماهای بالا طی گذار فازی کاملاً تیز، رسانا می شوند. این پدیده گذار نیمرسانا-فلز، در حال حاضر موضوع مورد توجهی است. اکنون چگونگی پیدایش رفتار نیمرسانایی در یک اکسید فلز واسط را توصیف می کنیم. ممکن است چنین تصور شود که یک اکسید فلز واسط با موازنه شیمیایی کامل، که به صورت  $M^{2+}O^{2-}$  نشان داده می شود، باید نارسانا باشد. معمولاً چنین تصور می شود که غیر فلزات، یعنی اکسیدها، نارسانا هستند.



اما یونی مثل  $Mn^{2+}$  یا هر یک از همسایه‌های آن در سری  $3d$ ، یک پوسته  $3d$  ناکامل دارند به طوری که، با توجه به وجود نوار  $3d$  نیمه‌پر در مدل نواری آنها، انتظار می‌رود که خواص فلزی داشته باشند. ولی  $MnO$  در حالت موازنه شیمیایی یک نارسانا و در غیر آن صورت یک نیم‌رساناست.

نوارهای انرژی هنگامی شکل می‌گیرند که ارییتال‌های اتم‌های همسایه همپوشی کافی داشته باشند، تا مجموعه‌ای از ترازهای نزدیک به هم که در یک گستره انرژی قابل ملاحظه ( $1-10$  eV) توزیع شده‌اند تشکیل شود. در یک اکسید (یا ترکیبی مشابه) در شرایط بستگی قوی که ارییتال‌های  $d$  همپوشی اندکی دارند، تعداد الکترون‌های یون فلز واسط (مثلاً  $M^{2+}$ ) عددی صحیح است. اگر شرایط مناسبی ایجاد شود، یک الکترون از یک یون  $M^{2+}$  (که از آن پس به  $M^{3+}$  تبدیل می‌شود) به یون مجاور (که به  $M^+$  تبدیل می‌شود) انتقال می‌یابد. به الکترون اضافه‌شده در محل  $M^+$ ، از طرف الکترون‌های یون  $M^{2+}$  اولیه، نیروی دافعه کولنی قابل ملاحظه‌ای وارد می‌شود، به طوری که ممکن است مانع انتقال آن الکترون شود. در این صورت اصطلاحاً گفته می‌شود که انرژی بستگی این فرآیند زیاد است. در این صورت، ماده با موازنه شیمیایی کامل در صفر کلومین نارسانا خواهد بود. بنابراین، اگر در یک اکسید فلزی (MO) در موازنه شیمیایی، دافعه الکترونی غالب باشد (چنان که در مورد اکسیدهای  $3d$ ، به خاطر شعاع کوچک پوسته  $3d$  چنین است)، آن اکسید یک نارسانا است، و در صورتی که همپوشی ارییتال‌های  $3d$  زیاد باشد (شرایطی که در اکسیدهای  $Ti$  و  $V$  برقرار است) رسانندگی فلزی ظاهر می‌شود. بنابراین، رفتار دقیق یک ترکیب مشخص وابسته به شدت‌های نسبی دافعه الکترونی و میزان همپوشی اریتالی است. برای آگاهی بیشتر پیرامون خواص مواد، مرجع [۶] توصیه می‌شود.

اکنون به اکسید نمونه‌ای MO بازگشته و فرض می‌کنیم که نمونه در حالت موازنه شیمیایی، یک نارسانا باشد. انحراف از موازنه شیمیایی بیشتر یک قاعده است تا استثنا. اگر ترکیب واقعی به صورت  $MO_{1+x}$  باشد، ساختار شامل تعدادی یون اکسیژن اضافی است، که برای تحقق خنثایی الکتروستاتیکی کل ماده، به ازای هر یون  $O^{2-}$  اضافی، دو بار مثبت لازم است. این دو بار مثبت تنها با تبدیل دو یون  $M^{2+}$  به  $M^{3+}$  به دست می‌آیند. از آنجا که برای ایجاد یک یون  $M^{3+}$ ، الکترونی را از یون  $M^{2+}$  جدا کرده‌ایم، لذا یون  $M^{2+}$  را می‌توان به صورت یک یون  $M^{2+}$  با یک حفره مثبت متصل به آن در نظر گرفت، یعنی:



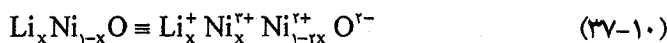
این حفره مثبت یک حامل بار نهان است. این که خواص نیم‌رسانایی ظاهر می‌شوند یا خیر، بستگی به تحرک حفره‌های مثبت دارد.

از طرف دیگر، اگر اکسید دارای مقداری فلز مازاد باشد، یعنی اگر فرمول آن به صورت  $M^{2+}O_{1-x}^{2-}$  باشد به استناد خنثی بودن کل ماده، هر اتم فلزی اضافی را می‌توان به صورت یک یون دو ظرفیتی به انضمام دو الکترون در نظر گرفت. اگر این الکترون‌ها مجاز به حرکت باشند، خواص نیمرسانایی نوع n به دست می‌آید. ترکیب‌هایی که کمبود یا افزونی فلز دارند اساساً قابل فهمند، اما سازوکار رسانندگی آنها بسیار متفاوت از رسانندگی غیرذاتی در Ge یا Si آلاینده است. در اکسیدها عدم موازنه شیمیایی، تعداد حامل‌های بار را تثبیت می‌کند و کمیت تعیین‌کننده تحرک است. بنابراین، اگر  $MO_{1+x}$  بخواهد رسانای الکتریسته باشد، باید یک حفره مثبت از یک یون  $M^{2+}$  به یون  $M^{2+}$  مجاور انتقال یابد، که در آن صورت  $M^{2+}$  به  $M^{3+}$  تبدیل می‌شود. بار اضافی همراه یون  $M^{3+}$  موجب قطبش محیط اطراف خود می‌شود و با حرکت حفره مثبت قطبش و میدان تنش کشسانی مربوطه نیز جابه‌جا خواهند شد. بررسی‌ها نشان داده‌اند که رسانندگی از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$\sigma = Be^{-W/k_B T} \quad (36-10)$$

که در آن، W انرژی فعال‌سازی حامل بار برای جابه‌جایی از جایگاه یک M به مکان مجاور است. گرچه در نگاه اول رابطه (36-10) مشابه رابطه (10-21) به نظر می‌رسد، ولی تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین آنها وجود دارد، زیرا عبارت نمایی در (36-10) به تحرک حامل بار اعمال می‌شود. یعنی یک تحرک فعال شده با دما داریم. تحت تأثیر یک میدان خارجی و دما، حفره مثبت از یک یون فلزی به یون دیگر جهش می‌کند. این فرآیند رسانندگی جهشی خوانده می‌شود.

روشن است که درست به همان صورت که انحراف ترکیب از موازنه شیمیایی می‌تواند منشأ پیدایش خواص نیمرسانایی شود، افزودن یک عنصر سوم با ظرفیت متفاوت نیز می‌تواند همان اثر را داشته باشد. برای مثال، اگر مقداری آلاینده Li به ترکیب NiO اضافه شود، در آن صورت باید برای هر یون  $Li^+$  یک یون  $Ni^{2+}$  وجود داشته باشد، تا شرط خنثایی بار برقرار بماند. بنابراین، به ازای هر اتم Li یک حفره مثبت وجود خواهد داشت، یعنی:



تجربه نشان می‌دهد که وجود ۰٫۰۵ درصد لیتیم در NiO، موجب کاهش مقاومت ویژه با ضریب  $10^4$  می‌شود. در دماهای به حد کافی بالا، این نیمرساناهای اکسیدی غیرذاتی رفتار ذاتی از خود نشان می‌دهند. در مورد یک اکسید نوعی از اولین سری فلزات واسطه (یعنی گروه آهن)، چون یون‌های اکسیژن بزرگتر از یون‌های فلزی‌اند، لذا ابعاد یاخته یک را یون‌های اکسیژن تعیین خواهند کرد. بنابراین، عموماً در حالی که یون‌های فلزی تماسی با هم ندارند، یون‌های  $O^{2-}$  با هم در تماس بوده و ارییتال‌های 2p ی آنها همپوشی می‌کنند. در مدل نواری، این بدین معناست که الکترون‌های

بیرونی‌ترین مدار یون‌های اکسیژن (الکترون‌های  $2p$ )، یک نوار انرژی پُر نسبتاً پهن تشکیل می‌دهند. در حالی که، الکترون‌های  $d$  یون‌های فلز واسط، یا حالت‌های جایگزیده نارسانا و یا یک نوار انرژی باریک به وجود می‌آورند، که به مفهوم جرم مؤثر زیاد و تحرک پایین الکترون‌هاست. این نوار کمی بالاتر از نوار  $2p$  اکسیژن قرار می‌گیرد.

## ۱۰-۷ نیمرساناهای آمورف

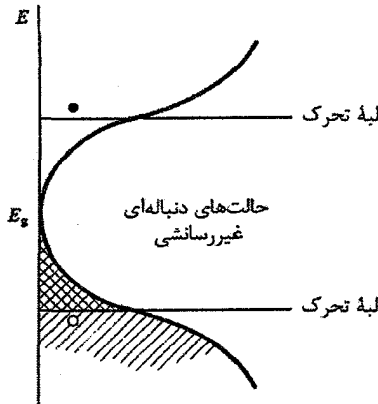
در سال‌های اخیر مواد آمورف، به ویژه از نظر ساختاری، الکتریکی و مغناطیسی، بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. به تصویر کشیدن یا توصیف آرایش هندسی اتم‌ها در یک جامد آمورف، ساده نیست. در واقع نه یک آرایش، بلکه بینهایت امکان برای آن وجود دارد. با توجه به بحث گذشته (بخش ۳-۶)، ممکن است نخستین تصویری که از یک ساختار آمورف به ذهن می‌رسد، ساختار یک مایع یخزده باشد. علی‌رغم این که توابع توزیع شعاعی برای یک مایع واقعی و یک جامد آمورف در جزئیات تفاوت‌هایی دارند، اما در موارد بسیاری، تصویر مایع یخزده می‌تواند تقریباً خوبی برای وضعیت واقعی باشد. البته چنین تقریبی در مورد  $Si$  یا  $Ge$  خالص جواب نمی‌دهد. دیده شده است که این مواد، در حالت بلوری خالص، نیمرسانای ذاتی‌اند، در حالی که تجربه نشان می‌دهد که در فاز مایع فلزات واقعی هستند. به طوری که، ژرمانیم مایع نسبت به فلزی مثل سرب مایع رسانای بهتری است و ضریب هال آن با پیش‌بینی‌های نظریه الکترون آزاد سازگاری بسیار خوبی دارد. خواص نیمرسانایی  $Ge$  و  $Si$  بلوری ناشی از ساختار چاروجهی باز (عدد همارایی کم) و پیوند صلب آنهاست. در  $Ge$  یا  $Si$  مایع، پیوندهای صلب شکسته شده و همارایی بزرگتر از فلز تنگ‌پکیده‌ای مثل  $Pb$  می‌شود. می‌توان فرض کرد که پیکربندی الکترونی  $sp^3$  معمول در  $Ge$  جامد، در فاز مایع با پیکربندی  $sp^2$  که در  $Pb$  رخ می‌دهد، جایگزین می‌شود. این فرضیه با توصیف تقریبی یک فلز بر حسب پیوندهای غیرجایگزیده سازگار است.

حالت آمورف "مایع یخزده" بسیاری از مواد، به ویژه آلایزها، را می‌توان یا به روش سردسازی بسیار سریع فاز مذاب و یا چگالش فاز بخار بر یک بستر سرد تهیه کرد. به روش کندوپاش<sup>۱</sup> سازای ماده بر یک بستر سرد نیز می‌توان ساختارهای آمورف را به دست آورد. تبخیر یا کندوپاش  $Ge$

۱- در فرآیند کندوپاش، اتم‌های یک ماده جامد با یون‌های پراثری یک گاز (مثل آرگون) بمباران می‌شوند. آرگون در فشار کاهش‌یافته قرار دارد و با تخلیه الکتریکی یونیده می‌شود. اتم‌ها از ماده مورد نظر (که اغلب به صورت یک الکتروود یا در تماس با یک الکتروود است) کنده شده و بر بستری که در بالای آن تعبیه شده، چگالیده می‌شوند. این روش برای تهیه لایه‌های نازک اغلب جامدات مناسب است، اما امکان جذب آرگون، و احتمالاً اکسیژن، در لایه‌ای که به این طریق تهیه می‌شود، وجود دارد.

Si روی بسترهایی با دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ، موجب شکل‌گیری لایه‌های آمورفی می‌شود، که تا حدود  $450^{\circ}\text{C}$  پایدار می‌مانند. چگالی این لایه‌ها اغلب ۱۵ تا ۲۰ درصد کمتر از حالت بلوری آنهاست. به خاطر پیوندهای محکم کووالانسی  $\text{sp}^3$ ، که مشخصه این عناصر است، ساختار این لایه‌های Ge و Si بسیار متفاوت از ساختار "مایع یخ‌زده" است. در حالت آمورف نیز چنین پیوندهایی بین نزدیکترین همسایه‌ها وجود دارند، اما به خاطر وجود موانع مکانیکی در برابر حرکت یون‌ها در دماهای نسبتاً پایینی که در آن لایه تهیه می‌شود، این پیوندها کامل نیستند. با وجود این که ممکن است همارایی چهارگانه در بخش‌های کوچکی از نمونه وجود داشته باشد، اما در کل، تقارن چاروجهی درستی دیده نمی‌شود و پیوستگی نواحی مختلف به گونه‌ای نیست که نظم بلندبرد وجود داشته باشد. زوایای پیوندی بارها از مقدار آرمانی و اِپِیچیده می‌شوند و ممکن است برخی از اتم‌ها تنها سه همسایه داشته باشند. به طور معمول، آرایش اتم‌ها در ساختار آمورف به صورت یک شبکه کتره‌ای پیوسته از اتم‌هایی با پیوندهای ناکامل توصیف می‌شود که در آن حتی تهیج‌های کوچک هم ممکن است وجود داشته باشند.

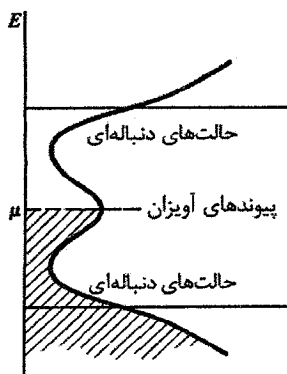
فرض کنید با وجودی که لایه تبخیری یا کندوپاش شده آمورف است، هر اتم چهار همسایه نزدیک داشته باشد، اما طول پیوندها و راستای آنها و اِپِیچیده باشد. انتظار می‌رود که ترازهای انرژی الکترونی چنین ساختاری را بتوان از طرح نوعی فاز بلوری به دست آورد. با این که پیوندهای کووالانسی به صورت کتره‌ای آرایش یافته‌اند، اما باید با تشکیل ترازهای پیوندی و غیرپیوندی، نوارهای ظرفیت و رسانش را به وجود آورند. انتظار می‌رود که به خاطر و اِپِیچش پیوندها، نوارها بهتر باشند. نتیجه این که تصویر پذیرفته شده به صورت شکل ۱۰-۱۶ است. نوارهای ظرفیت و رسانش تشکیل می‌شوند، اما بی‌نظمی، "دنباله‌هایی" را در نوارها به وجود می‌آورد. افزون بر این، مشخص شده است که الکترون‌هایی که این حالت‌های دنباله‌ای را اشغال می‌کنند، در اثر بی‌نظمی موجود در پتانسیل جایگزیده‌اند، لذا نمی‌توانند در رسانش شرکت کنند. انرژی لازم برای ایجاد یک زوج الکترون-حفره آزاد به صورت نشان داده شده در شکل است که تا حدی بیشتر از مقدار مربوط به یک بلور کامل است. با وجود این، ساختار آمورف با همارایی چهارگانه کامل یک تصویر آرمانی است. وجود اتم‌هایی با همارایی سه‌گانه، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در تصویر شکل ۱۰-۱۶ به وجود می‌آورد. زیرا با هر یک از این اتم‌ها، یک پیوند خنثی نشده، که "پیوند آویزان" خوانده می‌شود، همراه است. یعنی چون یک اتم Si برای جفت شدن چهار الکترون ظرفیتش، به چهار همسایه نیاز دارد، پس اگر تنها سه همسایه داشته باشد، در آن صورت یک پیوند آن خنثی نشده یا آویزان می‌ماند.



شکل ۱۰-۱۶ در یک نیم‌رسانای چاروجهی با هم‌رایی کامل اما واپیچیده، مثل  $\text{Si}$  بی‌نظمی گسترده‌ای از ترازهای انرژی را در ناحیه گاف انرژی بلور کامل ایجاد می‌کند. این حالت‌ها که حالت‌های دنباله‌ای نامیده می‌شوند، ناشی از پیوندهای واپیچیده بوده و تصور می‌شود که جایگزیده و نارسا باشند. در حضور حالت‌های دنباله‌ای، یک گاف تحرک جانشین گاف انرژی می‌شود.

چون وضعیت تا حدی مشابه وضعیت یک اتم ناخالصی بخشنده در  $\text{Si}$  بلوری است، شاید تصور شود که الکترون وابسته به پیوند آویزان، حامل بار خوبی باشد. اما چنین نیست، زیرا حالت‌های مربوط به پیوند آویزان در آغاز در وسط گاف انرژی قرار می‌گیرند، که از این جهت، پیوند آویزان را می‌توان به یک تراز بخشنده «عمیق» تشبیه کرد. اما پیوند آویزان یک پیوند خنثی نشده است که می‌تواند پذیرای دو الکترون باشد. بنابراین پیوند آویزان را می‌توان به صورت یک تراز پذیرنده در بالای گاف نیز تصور کرد. قرار گرفتن دو الکترون در پیوند آویزان، دافعه کولنی ایجاد می‌کند، به طوری که ترازهای بخشنده و پذیرنده مربوطه در انرژی‌های متفاوتی قرار خواهند گرفت، اولی کمی زیر میانه گاف و دومی کمی بالای آن. به خاطر بی‌نظمی ساختاری، محیط اطراف پیوندهای آویزان متفاوت است و هر یک از این ترازهای بخشنده و پذیرنده توزیع انرژی مربوط به خود را دارند. همپوشی این دو توزیع (با تأکید بر این که برخی ترازهای بخشنده خالی و بعضی حالت‌های پذیرنده پرند)، یک توزیع برآیند از حالت‌های پیوند آویزان، نظیر شکل ۱۰-۱۷، را به وجود می‌آورد. چگالی این حالت‌ها چنان بالاست (در حدود  $10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) که موقعیت تراز فرمی را کنترل می‌کنند.

در  $\text{Si}$  خالص آمورف، ممکن است یک حالت پیوند آویزان اشغال شده برانگیخته شود و یک الکترون به لبه تحرک بالایی منتقل و به یک حامل آزاد تبدیل شود. اما حالت خالی مانده پیوند آویزان که جایگزیده است، یک حفره متحرک نیست. تنها وقتی که الکترون‌های زیر لبه تحرک نوار ظرفیت به حالت‌های بالای لبه تحرک نوار رسانش برانگیخته شوند، تعداد الکترون‌ها و حفره‌های



شکل ۱۰-۱۷ یک نیمرسانای آمورف چاروچی در عمل دارای اتم‌هایی با هم‌ارایی ناکامل است، که پیوندهای خنثی‌نشده یا «آویزان» را به همراه دارد. هر یک از این پیوندها یک الکترون جایگزیده و یک حالت خالی جایگزیده به وجود می‌آورد. این حالت‌ها، به خاطر ماهیت شبه‌اتمی‌شان، حول میانه گاف انرژی تمرکز دارند. تعداد آنها به حدی است که تراز فرمی را در  $E_F$  قفل می‌کنند، به طوری که نیمرسانای آمورف نسبت به آلیش حساسیتی نخواهد داشت.

خلق شده برابر است. در عمل مشاهده این وضعیت دشوار است، زیرا در دماهای مورد نیاز، لایه‌های آمورف از بین می‌روند. در عین حال، سازوکار دیگری به نام «جهش با برد متغیر» برای رسانندگی الکتریکی بین حالت‌های پیوند آویزان وجود دارد که در دماهای پایین عمل می‌کند [۷ و ۸].

اتمی را در نظر می‌گیریم که یک پیوند آویزان داشته باشد. چنان که اشاره شد، تعداد چنین اتم‌هایی زیاد است، ولی به صورت کتره‌ای توزیع می‌شوند. به علاوه، الکترون‌ها و حالت‌های خالی مربوط به آنها یک توزیع انرژی دارند. مطمئناً اطراف اتم مفروض و به فواصل مختلف از آن، اتم‌های مشابهی قرار دارند که ممکن است یک حالت خالی در انرژی کمی بالاتر از حالت اشغال شده در اتم مورد نظر داشته باشند. در صورتی که تابع موج الکترون تا این حالت خالی گسترش یافته باشد (به اعتبار این که انرژی فعال‌سازی الکترون برای جهش به حالت خالی کم است)، جهش رخ می‌دهد. رسانندگی الکتریکی از طریق جهش الکترون‌ها به شرطی میسر می‌شود که به منظور ایجاد مسیر پیوسته‌ای در جامد، تعداد کافی از اتم‌هایی با هم‌ارایی سه‌گانه وجود داشته باشند. اصولاً، برای چگالی‌های از مرتبه  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  اتم با هم‌ارایی سه‌گانه، چنین مسیرهای پیوسته‌ای به وجود می‌آیند. از آنجا که برد جهش به خاطر کتره‌ای بودن نظم اتم‌های با ترازهای انرژی مناسب متغیر است، این فرآیند «جهش با برد متغیر» خوانده می‌شود. مات<sup>۱</sup> نشان داد که در چنین شرایطی رسانندگی در دماهای پایین به شکل زیر است:

$$\sigma = A \exp \left[ - \left( \frac{Q}{k_B T} \right)^{1/4} \right] \quad (10-38)$$

با وجودی که چنین رفتاری در عمل مشاهده شده است، اما هنوز بحث قابل ملاحظه‌ای پیرامون مقدار نمای آن (عدد  $\frac{1}{4}$ ) وجود دارد (برای آگاهی بیشتر مرجع [۷] را ببینید).

بالا بودن تراکم پیوندهای آویزان در لایه‌های نازک Ge و Si که به روش تبخیر یا کندوپاش تهیه می‌شوند، پیامد دیگری نیز دارد. در واقع، از آنجا که موقعیت تراز فرمی به وسیله پیوندهای آویزان کنترل می‌شود، لذا چگالی بالا موجب عدم حساسیت خواص نیمرسانایی به آرایش ناخالصی‌ها خواهد شد. علاوه بر این، یک اتم بور در Si آمورف، ممکن است در مکانی با همارایی سه گانه قرار داشته باشد، که در این صورت حفره مثبتی با آن همراه نخواهد بود. به طور مشابه، یک اتم فسفر ممکن است مجاور با پنج، یا به احتمال بیشتر سه، اتم Si باشد، که در این صورت شرایط پیوند پنج یا سه‌طرفیتی‌اش ارضا شده و هرگونه خاصیت بخشندگی یا پذیرندگی آن از بین می‌رود. اما یک اتم فسفر در مکانی با همارایی چهارگانه در Si آمورف، درست به همان صورتی که در Si بلوری عمل می‌کند، یک تراز بخشنده به وجود می‌آورد. الکترون موجود در چنین تراز، به جای آن که با انرژی گرمایی به نوار رسانش برانگیخته شود، به یکی از حالت‌های اشغال‌نشده پیوند آویزان در نزدیکی وسط گاف، خواهد رفت. اما به خاطر غالب بودن چگالی ترازهای پیوند آویزان در Si آمورف، تأثیر این الکترون بر موقعیت تراز فرمی ناچیز است. بنابراین، رسانندگی Si آمورف با حضور فسفر یا هر آلاینده متداول دیگر، تغییر نمی‌کند.

علاوه بر تبخیر یا کندوپاش، لایه‌های آمورف Ge یا Si را می‌توان به وسیله تجزیه یک ترکیب شیمیایی در فاز بخار نیز تهیه کرد. مثلاً با استفاده از تخلیه الکتریکی سیلان ( $\text{SiH}_4$ )، می‌توان سیلیکون آمورف به دست آورد. امکان آرایش این لایه‌ها نیز وجود دارد، که در آن صورت رسانش ناخالصی به وجود می‌آید. تصور بر این است که این رفتار حاصل از به دام افتادن هیدروژن اتمی در لایه سیلیکون است. اگر فرض شود که هیدروژن جذب شده منجر به تشکیل پیوندهای خنثی شده Si-H می‌شود، آنگاه هر یک از این پیوندها سیستمی مرکب از دو تراز پیوندی اشغال‌شده (در عمق نوار ظرفیت) و دو حالت پادپیوندی اشغال‌نشده (در نوار رسانش خالی) ایجاد می‌کنند. به این ترتیب، چگالی حالت‌های پیوند آویزان در ناحیه میانی گاف با حضور هیدروژن به طور محسوسی کاهش می‌یابد. دیده شده است که اگر فسفین ( $\text{PH}_3$ ) به سیلانی که برای ساخت لایه‌های Si آمورف هیدروژنه به کار می‌رود افزوده شود، رسانش سیلان به میزان چند مرتبه بزرگی افزایش می‌یابد، یعنی لایه‌ها آرایش‌پذیر می‌شوند. این امر نتیجه مستقیم تخلیه حالت‌های پیوند آویزان در میانه گاف است.

اعتقاد بر این است که آرایش باعث ایجاد حالت‌های پیوند آویزان نیز می‌شود. اما این حالت‌ها در حضور هیدروژن، توزیع باریکی از حالت‌های درون گاف را تشکیل می‌دهند، که توانایی مهار سطح فرمی را آن گونه که در Si آمورف غیرهیدروژنه است، ندارند. الکترون‌های اتم‌های فسفر بخشنده که اتصال ضعیفی دارند، در ترازهای خالی مانده مربوط به حالت‌های پذیرنده پیوند آویزان جای گرفته و موجب وابستگی تراز فرمی به تراکم آلاینده می‌شوند، که به موجب آن، رسانندگی به ضریبی به صورت  $\exp(\overline{E_c - E_f} / k_B T)$  وابسته می‌شود، که  $E_c$  انرژی لبه تحرک نوار رسانش است. در بحث بسیار کیفی و مختصر بالا در مورد نیمرساناهای آمورف، توجه خود را منحصراً به عناصر خالص Si و Ge معطوف کردیم. اما نامحدود بودن گستره ساختارهای آمورف موجب می‌شود تا خواص لایه به نحوه تولید، دمای تولید و نیز بازپخت آن، یعنی عواملی که تا کنون در نظر گرفته نشده‌اند، حساس باشد. به‌علاوه، مطالعه شیشه‌های کالکوژناید، یعنی آلیاژها یا ترکیبات شامل حداقل یکی از عناصر S، O، Se یا Te، تا حد زیادی موجب توجه به ساختارهای بی‌نظم شده است. برای مثال  $As_2S_3$  از جمله شیشه‌هایی است که به خاطر دارا بودن خاصیت کلیدزنی، که تحت تأثیر یک میدان اعمالی می‌تواند بسیار سریع و به صورت برگشت‌پذیر از حالتی با مقاومت بالا به حالتی با مقاومت پایین تغییر وضعیت دهد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در نتیجه این ترکیب می‌تواند به عنوان یک قطعه رقمی در کامپیوترها به کار رود.

### ۱۰-۷-۱ سیلیکون متخلخل

سیلیکون نیمرسانای تقریباً ایده‌آلی است که فراوان یافت می‌شود، در حد قابل قبولی ارزان است و از نظر شیمیایی و الکترونیکی ماده مناسبی برای ساخت قطعات محسوب می‌شود. تنها ایراد سیلیکون، داشتن گاف انرژی غیرمستقیم است، که مانع کاربست آن به عنوان یک چشمه نور (مثل دیود نورگسیل یا لیزر) می‌شود. انتظار می‌رود که در کامپیوترهای نسل آینده، اتصال بین اجزای مدار و حتی واحدهای بزرگتر، از نوع اپتیکی باشد نه الکتریکی. در آن صورت، Si با داشتن خاصیت الکترومینسانسی، برای این منظور بسیار مناسب خواهد بود. از این رو، امروزه سیلیکون متخلخل بسیار مورد توجه است.

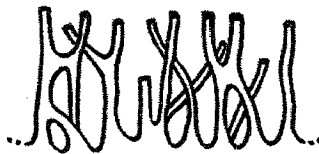
از سونش الکترونیکی سطح یک تراشه سیلیکون بلوری، سیلیکون متخلخل به دست می‌آید، که دارای ساختار رشته‌ای در امتداد عمود بر صفحه تراشه است. رشته‌های خیلی باریک با قطر تقریبی ۵-۱ nm و طول چندین میکرومتر قابل ساختند. تخلخل‌های بین رشته‌ای نیز ابعادی در همین حد یا



بیشتر دارند (شکل ۱۰-۱۸). ساختار رشته‌های سطح بسیار زیادی دارد، ولی با هیدروژن حاصل از فرآیند الکترولیت پوشیده می‌شود. بنابراین همه پیوندهای آویزان، که به طور معمول بر سطح Si به وجود می‌آیند، خنثی یا غیرفعال می‌شوند. برآورد شده است که کمتر از یک تله حالت سطحی در بیش از  $10^7$  اتم سطحی باقی می‌ماند. با تغییر شرایط تجربی، لایه‌های متخلخلی ساخته شده‌اند که وقتی نور فرابنفش بر آنها تابانده شود، در همه رنگ‌های اصلی طیف مرئی نورافشانی می‌کنند. با وجودی که ایجاد اتصال‌های الکتریکی به لایه متخلخل دشوار است، با این حال خاصیت الکترومینسانسی نیز در سیلیکون متخلخل مشاهده شده است.

بحث زیادی درباره خاصیت نورافشانی Si متخلخل وجود دارد. امروزه مشخص شده است که ستون‌های نازک Si در واقع سیلیکون بلوری‌اند. توضیح محتمل تری که به نظر می‌رسد این است که این رشته‌ها مشابه سیم‌های کوانتومی، یا در موارد خاص مثل نقاط کوانتومی، عمل می‌کنند. امروزه ساختارهای «چاه کوانتومی»، که اغلب به وسیله فوتولیتوگرافی در لایه‌های فلزی شکل می‌گیرند، بسیار مورد توجه‌اند. یک چاه کوانتومی یک جعبه پتانسیل با ابعادی در گستره اندازه‌های اتمی تا میکرون است. چاه کوانتومی ممکن است به شکل صفحه‌ای، خطی (مثل یک سیم فوق‌العاده نازک) و نقطه‌ای (یعنی محدود در هر سه بعد) باشد. روش فوتولیتوگرافی متداول، قادر به تولید ساختارهای چاه کوانتومی با ابعاد خطی خیلی کمتر از ۱۰۰ nm نیست، در حالی که رشته‌هایی با قطر کمتر از ۵ nm در Si متخلخل به دست آمده‌اند.

در یک سیم کوانتومی، تابع موج الکترون در راستای موازی با محور سیم مشابه با تابع موج بلوخ برای یک پتانسیل دوره‌ای تک‌بعدی است. در حالی که، در راستاهای عمود بر محور سیم، الکترون، مشابه با الکترون‌ها در یک اتم، به ابعاد نمونه محدود است. حالت‌های الکترونی مجاز، طیفی از ترازهای گسسته کاملاً جدا (نسبت به جامد معمولی) را تشکیل می‌دهند، که هر تراز به حالت‌های سرگردان حاصل از توابع بلوخ تک‌بعدی مربوط می‌شود. بنابراین آرایش ترازها به صورت ترکیبی از حالت‌های نواری و مجزاست که مشخصه شبه‌تک‌بعدی دارد. به خاطر فاصله بین حالت‌های مجزا، گاف‌های انرژی بین نوارها وجود دارند. اندازه این گاف‌ها، بسته به ضخامت رشته که لزوماً در



شکل ۱۰-۱۸ شمای ساختار لایه Si متخلخل بر روی تراشه Si تک‌بلوری که به طور الکترولیتی سونش یافته است. رشته‌های مجزا، قطری از مرتبه nm و طولی از مرتبه  $\mu\text{m}$  دارند [۹].

تمام طول آن یکسان نیست، در گستره  $2\text{ تا }3\text{ eV}$  تغییر می‌کند. بخش‌های ضخیم‌تر، گاف کوچکتري دارند و حفره‌ها و الکترون‌هایی که با تابش دهی برانگیخته شده‌اند، ترجیحاً در این نقاط باز ترکیب شده و موجب گسیل نور در آن نواحی می‌شوند. برخلاف مورد Si کپه‌ای، اعتقاد بر این است که گذارهای بین‌نواری در Si متخلخل مستقیمند، و بدین ترتیب بازده بالای فرآیند لومینسانس در Si متخلخل قابل توضیح است. البته، تجربه نشان داده است که زمان واهلش در فوتولومینسانس Si متخلخل از مرتبه میلی‌ثانیه است، که بسیار طولانیتر از مقداری است که بتوان از آن در مدارهای اپتوالکترونیک (از مرتبه نانوثانیه) استفاده کرد. لذا هنوز پیشرفت بیشتری در این زمینه لازم است.

### ۱۰-۸ مواد نیمرسانای جدید

امروزه فناوری نیمرساناها مبتنی بر Si است، که نسبت به Ge حداقل دو برتری دارد. اول این که، گاف انرژی سیلیکون  $1.14\text{ eV}$  و بسیار بیشتر از Ge،  $0.7\text{ eV}$ ، است. این امر موجب پایداری بیشتر Si نسبت به تغییرات دمایی و آغاز رفتار ذاتی می‌شود. دوم این که، Si از نظر شیمیایی بسیار مناسبتر از Ge است، زیرا اکسید Si پایدار و یک نارسانای عالی است، که برای ساخت مدارهای مجتمع بسیار مناسب است. در این زمینه، ماده اولیه پایه تک‌بلور Si است، که امروزه تولید نمونه‌های درشت آن با قطر تا  $200\text{ mm}$  امکانپذیر است. این نمونه‌ها به صورت تیغه‌هایی نازک که ویفر خوانده می‌شوند و در تراشه‌ها کاربرد دارند، برش داده می‌شوند. امروزه، تلاش‌ها معطوف به کاهش ابعاد اجزای مدارها و افزایش تراکم آنهاست، که امکان مجتمع‌سازی در مقیاس بسیار وسیع‌تری (VLSI) را فراهم می‌آورد.

نیمرساناهای عنصری Si و Ge، گاف انرژی غیرمستقیم دارند و باز ترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها در این مواد از طریق فرآیندهای غیرتابشی صورت می‌گیرد. این بدان معناست که نمی‌توان آنها را به عنوان مواد لیزری به کار برد. باز ترکیب غیرتابشی با حضور کمی ناخالصی (Cu، Au) و عناصر مشخص دیگر، که موجب تشکیل ترازهای ناخالصی در نزدیکی وسط گاف انرژی (ترازهای ناخالصی عمیق) می‌شوند، تقویت می‌شود. چنین ترازهایی طول عمر حامل‌ها را کاهش می‌دهند و بنابراین در ساخت قطعات باید مانع از حضور آنها شد.

همچنین لازم است که عملکرد اجزای نیمرسانای پایه‌ای مدار بهبود یابد. در این صورت، سرعت کارکرد اجزای منطقی در کامپیوترها به طور مستقیم به تحرک حامل بار بستگی می‌یابد، که هر چه

خلوص بلور پایه بالاتر و ساختار آن کاملتر باشد، بهتر خواهد بود. به همین ترتیب، تولید تابش الکترومغناطیسی با بسامد بسیار بالا ( $\approx 100 \text{ GHz}$ )، به طور مستقیم وابسته به کوتاهی زمان‌های گذر، یعنی بالا بودن تحرک حامل‌ها، است. به علاوه، پیشرفت سریع سیستم‌های ارتباطی مبتنی بر رشته‌های نوری، مستلزم چشمه‌های نوری پر شدت تکفام است، که در این زمینه لیزرهای نیم‌رسانا مناسبترین انتخابند. به خاطر این نیازهاست که در حال حاضر GaAs و آلیاژهای گوناگون آن با Al و In بسیار مورد توجه واقع شده‌اند.

### ۱-۸-۱-۰ GaAs و ترکیبات III-V مربوطه

ویژگی‌های بنیادی برخی از ترکیبات III-V، که ساختار بلوری همه آنها مکعبی الماسی است، در جدول ۵-۱۰ دیده می‌شود. این مقادیر در دمای اتاق اندازه‌گیری شده‌اند. افزایش دما باعث کاهش گاف انرژی نواری می‌شود. این کاهش را می‌توان تا حدی (و نه کاملاً) به افزایش حجم اتمی نسبت داد. در صفر کلوین، گاف‌های انرژی حدود  $0.1 \text{ eV}$  بیشتر از داده‌های جدولند. با هر دو فلز مختلفی که ساختار بلوری یکسانی دارند، به شرط آن که پارامترهای شبکه‌ای آنها بیش از ۱۰٪ تفاوت نداشته و ظرفیت یا مشخصه الکتروشیمیایی آنها نیز اساساً متفاوت نباشد، اغلب می‌توان پیوستاری از محلول‌های جامد تهیه کرد. مثلاً Cu و Ni، یا Cu و Au (اما نه Ag و Cu) می‌توانند چنین پیوستاری تشکیل دهند. همین وضعیت برای نمک‌های Rb-Cl و KCl و بسیاری از سیستم‌های دیگر نیز برقرار است.

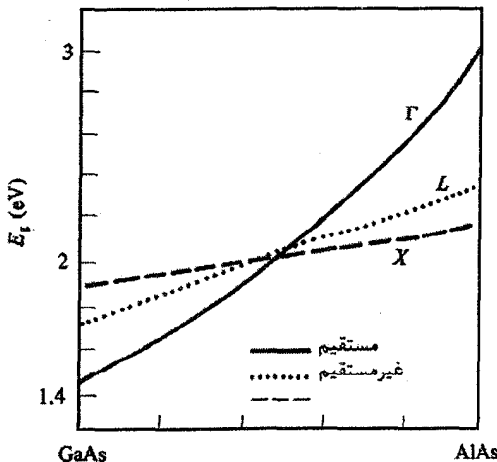
جدول ۵-۱۰

	گاف انرژی (eV)	پارامتر شبکه (Å)
	(RT)	(RT)
AIP	۲٫۴۵ i	۵٫۴۵۱
AlAs	۲٫۱۶ i	۵٫۶۶۱
AlSb	۱٫۵۸ i	۶٫۱۳۶
GaP	۲٫۲۶ i	۵٫۴۵۱
GaAs	۱٫۴۲ d	۵٫۶۵۲
GaSb	۰٫۷۳ d	۶٫۰۹۶
InP	۱٫۳۵ d	۵٫۸۶۹
InAs	۰٫۳۶ d	۶٫۰۵۸
InSb	۰٫۱۷ d	۶٫۴۷۹

i: گاف نواری غیرمستقیم، d: گاف نواری مستقیم، RT: دمای اتاق.

با توجه به جدول ۱۰-۵، انتظار می‌رود که ترکیب اغلب ترکیبات فهرست شده در جدول منجر به تشکیل بلورهای مرکب شود، اما از این میان ترکیب‌های بین  $\text{AlAs}$  با  $\text{GaAs}$ ، یعنی آلیاژهای بلوری  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ، بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. این توجه از آن جهت است که با این گونه آلیاژسازی می‌توان مقدار انرژی گاف نواری، و در نتیجه طول موج نور حاصل از بازترکیب حامل‌ها را تغییر داد. در  $\text{GaAs}$  خالص، طول موج تابش بازترکیبی درست در ناحیه فرورسرخ ( $\lambda = 0.87 \mu\text{m}$ )، یعنی منطبق بر  $E_g = 1.42 \text{ eV}$ ، قرار می‌گیرد. با آلیاژسازی می‌توان نورهای با طول موج کوتاه‌تر یا بلندتر را نیز تولید کرد.

نحوه تغییر گاف انرژی در سیستم  $\text{AlGaAs}$  در شکل ۱۰-۱۹ نشان داده شده است. دیده می‌شود در حالی که گاف نواری در  $\text{GaAs}$  مستقیم است، در ترکیبات با درصد  $\text{Al}$  بالاتر گاف غیرمستقیم می‌شود، که این رفتار مناسب کارکرد لیزری نیست. البته، نکته اصلی قابل تأکید این است که اندازه گاف انرژی را می‌توان با تنظیم ترکیب شیمیایی بلور کنترل کرد. این ترکیبات را می‌توان با افزودن عناصر دوظرفیتی (آلاینده  $p$ ) یا عناصر دارای ظرفیت شش (آلاینده  $n$ ) به نیمرساناهای غیرذاتی تبدیل کرد. عناصر ناخالصی با ظرفیت چهار، مثل  $\text{Si}$ ، آلاینده‌های آفوتوری (دوخصلتی) نامیده می‌شوند، زیرا اگر جانشین  $\text{Ga}$  شوند، می‌توانند مانند مراکز بخشنده عمل کنند، و در صورتی که جانشین  $\text{As}$  شوند، مانند اتم‌های پذیرنده رفتار خواهند کرد.



شکل ۱۰-۱۹ تغییر گاف‌های نواری مستقیم و غیرمستقیم در ترکیبات  $[\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}]$ .

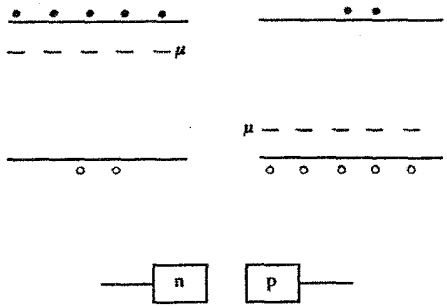
روش‌های نوین ساخت، به ویژه روش اپی تکسی باریکه مولکولی<sup>۱</sup>، امکان تولید کنترل شده ساختارهای لایه‌ای را فراهم آورده‌اند. لایه تهیه شده می‌تواند ذاتی یا آلایده باشد. همچنین، لایه می‌تواند از یک ماده یا ترکیبی از ترکیبات III-V متفاوت تشکیل شده باشد، که در مورد آخر با نام پیوند نامتجانس شناخته می‌شود.

### ۹-۱۰ پیوندگاه pn

با آرایش سیلیکون یا آلومینیم یا آرسنیک می‌توان نیمرساناهای نوع p یا n تهیه کرد که تراکم حامل‌های اکثریت آنها یکسان باشد. اگر این دو نوع نیمرسانا در تماس با یکدیگر قرار گیرند، یک پیوندگاه pn به وجود می‌آید، که زیربنای تکامل بسیاری از قطعات نیمرساناست. پیش از هر چیز باید توجه داشت که یک پیوندگاه pn تنها از تماس ساده دو ماده p و n ایجاد نمی‌شود، زیرا سطوح تماس شامل نقص‌های بسیاری‌اند که می‌توانند بر رفتار ماده تأثیر به‌سزایی داشته باشند. پیوندگاه باید با پخش ناخالصی‌ها در یک قطعه سیلیکون و تشکیل یک سد در جایی که دو ماده به هم می‌رسند، ایجاد شود. روش‌های متعددی برای ایجاد یک پیوندگاه pn وجود دارد، ولی در اینجا به آنها نخواهیم پرداخت.

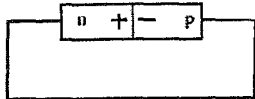
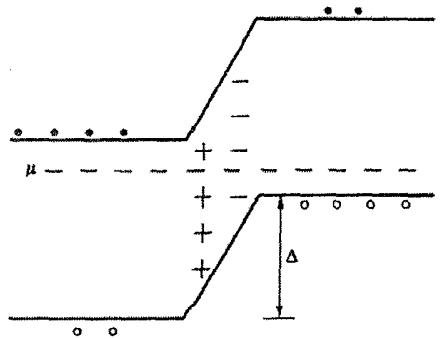
در اینجا دو سازی p و n را به طور مجزا در نظر می‌گیریم. نمودارهای تراز انرژی آنها در شکل ۱۰-۲۰ نشان داده شده است. وقتی سازه‌های p و n یک مدار بسته تشکیل می‌دهند (بدون وجود چشمه e.m.f.)، تراز فرمی باید در طول مدار یکسان باشد. به یاد داریم که در نمودار تراز انرژی، الکترون‌ها مایل به سقوط در ترازهای پایین‌تر بوده و حفره‌ها به سمت بالا شناورند. به علت تفاوت تراکم الکترون‌ها و حفره‌ها در دو سازی p و n، پخش و نفوذ حامل‌های بار در محل پیوندگاه دو ماده به وجود می‌آید. این امر موجب تشکیل یک لایه دوقطبی و به‌خط شدن ترازهای فرمی دو سازه می‌شود. البته حامل‌های موجود در لایه دوقطبی حول اتم‌های ناخالصی یا اتم‌های آلاینده متمرکزند، به طوری که بدنه نیمرساناهای کپه‌ای p و n از نظر الکتروستاتیکی خنثاست.

۱- اپی تکسی (برآرایی) باریکه مولکولی (MBE) یک روش ساخت نمونه است، که در آن اتم‌های عناصر In, As, Ga, Al و غیره جداگانه در کوره‌ای با دمای ثابت و در خلأ بسیار بالا (UHV) گرمادهی شده و به باریکه‌های مولکولی تبدیل می‌شوند. اتم‌هایی که به صورت باریکه خارج می‌شوند، بر یک بستر تک‌بلور GaAs نهشته می‌شوند. اتم‌های As تنها در حضور عنصر Ga به بستر می‌چسبند و تنها با استفاده از As اضافی، می‌توان GaAs با موازنه شیمیایی تهیه کرد. همچنین با استفاده از یک باریکه Al (با شدت مناسب)، امکان وارد کردن مقادیر متفاوتی از Al نیز به وجود می‌آید. اتم‌های نهشته‌شده به صورت لایه‌ای (با ضخامت  $0.1$  تا  $2 \mu\text{m}$ ) رشد کرده و همان ساختار تک‌بلور GaAs را به خود می‌گیرند. البته در رشد اپی تکسی لایه‌های تک‌بلور در حالت کلی، وضعیت لزوماً چنین نیست. بلور رشد یافته می‌تواند ساختار یا سم‌تگیری متفاوتی از بستر داشته باشد.



شکل ۱۰-۲۰ سازه‌های مجزای یک پیوندگاه pn.

در محل سد، الکترون‌ها از نوار رسانش ماده n به حالت‌های حفره ماده p سقوط می‌کنند. به این ترتیب، تعدادی حالت بخشنده و پذیرنده یونیده می‌مانند، البته بدون این که هیچ بار خنثی‌کننده‌ای در نوارهای رسانش و ظرفیت وجود داشته باشند. به این ترتیب، یک ناحیه تهی از حامل‌های آزاد در لایه گذار پیوندگاه pn خواهیم داشت. نمودار انرژی مربوط به این حالت در شکل ۱۰-۲۱ دیده می‌شود. اصولاً در لایه گذار پیوندگاه، حامل آزادی وجود ندارد، ولی توزیعی از آلاینده‌های یونیده وجود دارد که موجب تعریف یک ظرفیت برای پیوندگاه می‌شوند. پتانسیل دو سر لایه گذار را می‌توان با استفاده از معادله پواسون محاسبه کرد



شکل ۱۰-۲۱ یک پیوندگاه pn کامل بدون وجود چشمه e.m.f. خارجی. از ترابری حامل در طول پیوندگاه، یک لایه دوقطبی به وجود می‌آید، و تراز فرمی در کل مدار مقدار یکسانی اختیار می‌کند. نوارها در بخش‌های n و p یک جابه‌جایی انرژی به اندازه  $\Delta$  خواهند داشت.

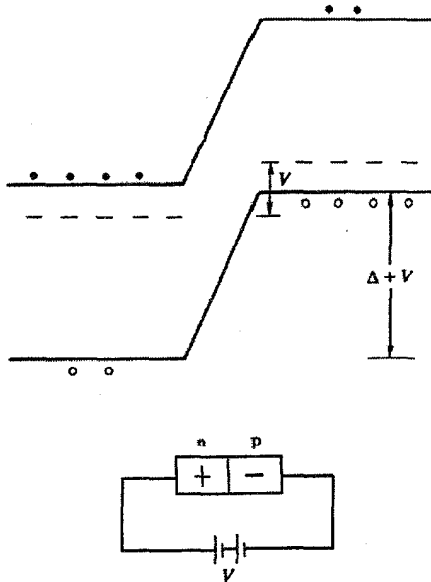
$$\nabla^2 V = -\rho/\epsilon$$

که  $\rho$  و  $\epsilon$  به ترتیب، چگالی بار و ثابت دی‌الکتریکنند. ضخامت لایه گذار با افزایش تراکم آلاینده‌ها کاهش می‌یابد.

### مشخصه $I(V)$ پیوندگاه pn

فرض کنیم سمت n پیوندگاه با یک ولتاژ مثبت تغذیه شود. این کار به معنی افزایش ارتفاع سد پتانسیل است (پیش‌ولت معکوس) (شکل ۱۰-۲۲). اگر سمت p به طور مثبت تغذیه شود، سد پتانسیل در عرض پیوندگاه کاهش می‌یابد (پیش‌ولت موافق).

توجه شود که وقتی ارتفاع سد کاهش می‌یابد، الکترون‌ها و حفره‌ها با سهولت بیشتر (کمتر) از سد عبور می‌کنند. جریان کل عبوری از پیوندگاه متشکل از الکترون‌ها و نیز حفره‌هاست و تأثیر ولتاژ تغذیه بر هر دو یکسان است. به هر حال، هر جریانی از حامل‌ها متشکل از دو سهم است. نخست سهم الکترون‌ها را در پیش‌ولت صفر در نظر می‌گیریم. در این حالت جریان الکترون‌های گرمایی از سمت n سد پتانسیل به طور کامل با جریان الکترون‌هایی که از سمت p سد سقوط می‌کنند، ختنی می‌شود.



شکل ۱۰-۲۲ پیوندگاه با یک پتانسیل خارجی تغذیه می‌شود، که در نتیجه ارتفاع سد  $\Delta \pm V$  می‌شود. چون به سمت n پیش‌ولت مثبت داده شده است، لذا سد پتانسیل افزایش می‌یابد (پیش‌ولت معکوس).

اگر در حالت پیش‌ولت صفر، سد پتانسیل در محل پیوندگاه برابر با  $\Delta$  باشد، آنگاه جریان الکترونی از ماده n به p از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I_{np} = Cn e^{-\Delta/k_B T} \quad (10-39)$$

که n تراکم الکترون‌های ماده است. در حالت پیش‌ولت صفر، باید تساوی زیر برقرار باشد:

$$I_{np} = I_{pn}$$

که  $I_{pn}$  جریان الکترونی در جهت معکوس است، که از تراکم الکترون‌ها در نیمرسانای کپه‌ای p ناشی می‌شود. این جریان مستقل از ولتاژ تغذیه است، زیرا همواره «به سمت پایین» جریان دارد و مقدار آن با تراکم ثابت و اندک الکترون‌ها در نیمرسانای p مشخص می‌شود.

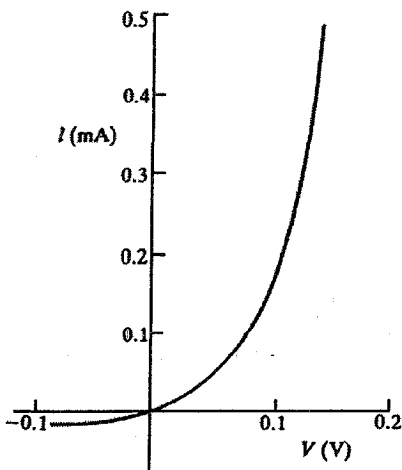
با اعمال یک ولتاژ تغذیه  $\pm V$  به سمت p ( $+V$  به معنی پیش‌ولت موافق است)، خواهیم داشت:

$$I_{np} = Cn e^{(-\Delta \pm V)/k_B T} \quad (10-40)$$

در حالی که  $I_{pn}$  بدون تغییر می‌ماند. به این ترتیب، جریان الکترونی خالص عبوری از پیوندگاه از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I = I_{np} - I_{pn} = Cn e^{-\Delta/k_B T} (e^{\pm V/k_B T} - 1) \quad (10-41)$$

تغذیه منفی تأثیری بر جریان معکوس  $I_{pn}$  ندارد، ولی تغذیه مثبت  $I_{np}$  را به طور نمایی افزایش می‌دهد. جریان حفره‌ها هم دقیقاً مشابه جریان الکترون‌هاست، به طوری که به جریان الکترونی اضافه شده و یک مشخصه  $I(V)$ ، به صورت شکل ۱۰-۲۳ به وجود می‌آید. این مشخصه بسیار غیرخطی و مشابه مشخصه یک دیود یکسوساز است. پیوندگاه pn یک پیوندگاه یکسوساز است.



شکل ۱۰-۲۳ مشخصه  $I(V)$  پیوندگاه pn که ویژگی یکسوسازی آن را نشان می‌دهد.



## ۱۰-۱۰ لیزر نیمرسانا

کارکرد یک لیزر با عوامل زیر مشخص می‌شود:

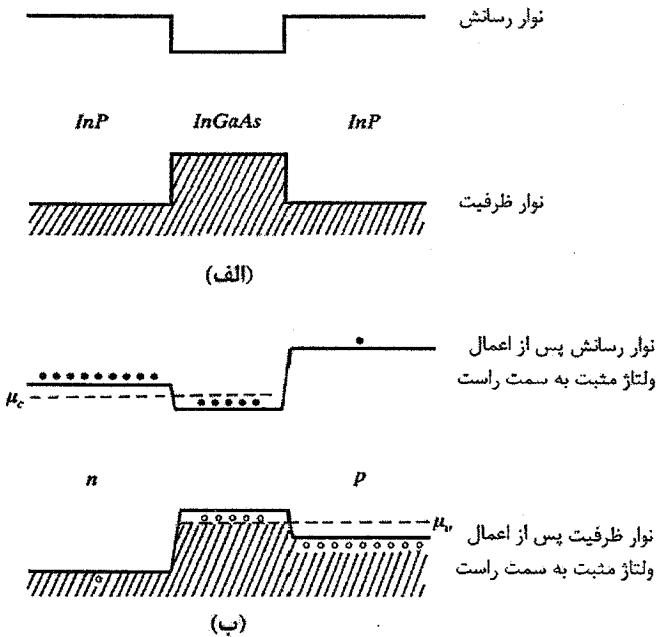
(الف) وارونی جمعیت؛

(ب) اتلاف جذبی فوق‌العاده کم؛

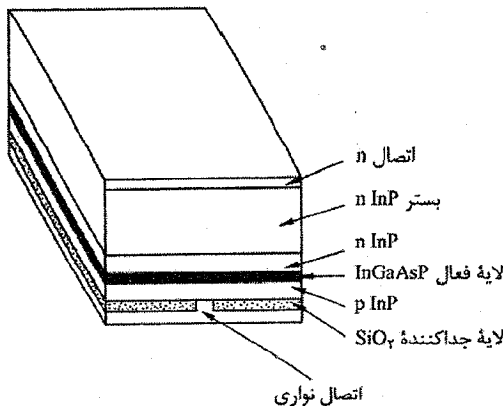
(پ) یک کاواک فابری- پرو با سطوح بازتابنده‌ای که دقیقاً موازی هم باشند.

لیزر نیمرسانای اولیه یک لایه نازک فعال بود که در پیوندگاه pn در GaAs با آرایش زیاد تشکیل می‌شد. وارونی جمعیت با یک پیش‌ولت موافق در عرض پیوندگاه ایجاد می‌شد و سطوح بازتابنده موازی، که کاواک نوری را تشکیل می‌دادند، از طریق برش بلور GaAs شکل می‌گرفتند. امروزه با استفاده از روش MBE، امکان رشد تک‌بلورهایی با تراکم آلاینده و ترکیب‌های شیمیایی مختلف، و بنابراین گاف‌های انرژی متفاوت که از نظر بلورشناسی تقریباً همخوان و از نظر اتمی مرتبط به همدند، فراهم آمده است. همچنین، ساخت لیزرهای کارا با ابعاد کوچک از طریق ساختارهای لایه‌ای مرکب، که پیوندهای نامتجانس (چندپیوندی) نامیده می‌شوند، ممکن شده است.

شمای یک پیوند نامتجانس لیزری بر پایه  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$  با گاف انرژی  $0.74\text{ eV}$  ( $\approx 1.67\ \mu\text{m}$ ) در شکل ۱۰-۲۴ نشان داده شده است، در حالی که شکل ۱۰-۲۵ نمای فیزیکی واقعی لیزری از این نوع را نمایش می‌دهد. چنان که شکل ۱۰-۲۴ الف نشان می‌دهد، ترکیب شیمیایی لایه فعال طوری انتخاب می‌شود که گاف انرژی آن کمتر از گاف لایه‌های بلوری InP طرفین ( $E_g = 1.33\text{ eV}$ ) باشد. ناپیوستگی موجود در لایه‌های نواری در محل فصل مشترک دو نیمرسانا، مقابله نواری نامیده می‌شود، که محاسبه آن دشوار بوده و اغلب به طور تجربی تعیین می‌شود. برای این که لایه‌های InP مناسب کارکرد لیزری باشند، باید به ترتیب به نیمرساناهای به شدت آلاینده نوع n و p تبدیل شوند. در شرایط مدار بسته، اعمال یک ولتاژ خارجی مثبت به سمت p موجب تزریق الکترون‌ها به نوار رسانش لایه فعال و تزریق حفره‌ها به نوار ظرفیت آن می‌شود (شکل ۱۰-۲۴ ب). وجود سدهای پتانسیل، که مانع انتقال بیشتر حامل‌ها از پیوندگاه می‌شوند، موجب تجمع الکترون‌ها و حفره‌ها در نوارهای مربوط به خود می‌شوند. زمان بازترکیب الکترون-حفره در لایه فعال با گاف نواری مستقیم، آن قدر طولانی هست که تراکم الکترون‌ها و حفره‌ها در تعادل گرمایی با شبکه، به مقادیر بزرگی برسند؛ هر یک از حامل‌ها یک گاز تبهگن با «تراز شبه‌فرمی» مربوط به خود را تشکیل می‌دهد، که با تراز فرمی اتصال n یا p مربوطه در یک خط قرار می‌گیرند. بالاخره، الکترون‌ها و حفره‌ها خودبه‌خود بازترکیب شده و تابش گاف نواری در  $1.67\ \mu\text{m}$  گسیل می‌شود. اما چون لایه فعال بخشی از یک کاواک نوری را تشکیل می‌دهد، لذا به شرطی که آهنگ تزریق حامل به اندازه کافی زیاد باشد،



شکل ۱۰-۲۴ (الف) لیزر با پیوند نامتجانس متشکل از یک لایه تک بلور فعال InGaAs با گاف نواری (۰٫۷۴ eV) کوچکتر از سازه‌های InP مربوطه (۱٫۳۳ eV). مقابله نوارهای رسانش و ظرفیت به ترتیب ۰٫۲۵ eV و ۰٫۳۴ eV است (در این شکل، خم‌شدگی نوار ناشی از باز توزیع بار در فصل مشترک نشان داده نشده است). (ب) وقتی به لیزر پیش‌ولت موافق داده شود، یک وارونی جمعیت الکترونی رخ می‌دهد، زیرا حامل‌ها از سازه‌های به شدت آلاینده نوع p و n (یعنی InP) به چاه‌های پتانسیلی که برای الکترون‌ها و حفره‌ها در لایه فعال وجود دارند، تزریق می‌شوند.

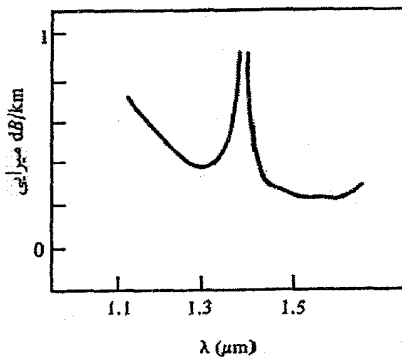


شکل ۱۰-۲۵ ساختار یک لیزر InGaAsP مناسب برای کار در سیستم ارتباطات نوری. برای محدود کردن اندازه و واگرایی باریکه خروجی و تسهیل در جفت شدن آن با رشته نوری، اتصال به پیوندگاه لیزری به صورت یک نوار ایجاد می‌شود. اندازه کل این قطعه در حدود  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  است [۱۱].

این لایه فرآیند باز ترکیب و گسیل نور را تقویت می‌کند. آهنگ تزریق حامل با جریان عبوری از پیوندگاه کنترل می‌شود و مقدار آستانه آن برای کارکرد لیزری حدود ۱۰ mA است (کمتر از جریان آستانه لازم برای کارکرد سیستم مانند یک دیود نور گسیل معمولی). چنان که از شکل ۱۰-۲۵ پیداست، نور در صفحه پیوندگاه و در امتداد بخش باریکی گسیل می‌شود، تا باریکه محدود مانده و جفت کردن آن با یک رشته نوری یا هر سازه دیگری به آسانی انجام شود. با وجود این که لیزر نشان داده شده در شکل ۱۰-۲۵ کوچک به نظر می‌رسد، اما برای بسیاری از کاربردها فوق‌العاده بزرگ و توان مصرفی آن بسیار بالاست. امروزه، تلاش‌ها به سمت ساخت لیزرهای کاواک استوانه‌ای کوچکتر، با قطری حدود  $10 \mu\text{m}$ ، که قادر به گسیل نور در راستای عمود بر صفحه پیوندگاه باشند، معطوف شده‌اند. چنین لیزرهایی زمینه ساخت آرایه‌هایی تخت از لیزرها را فراهم می‌آورند که برای کاربردهای فناوری کامپیوترهای اپتوالکترونیکی مناسبند.

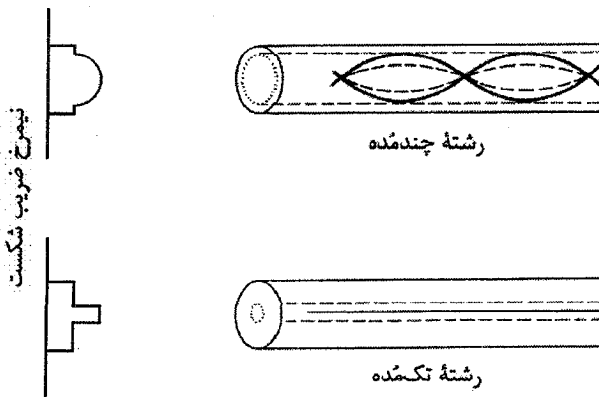
لیزرهای نیم‌رسانا بیشتر در سیستم‌های ارتباطی مبتنی بر رشته‌های نوری مورد نیازند، که طول موج آنها باید مناسب عملکرد رشته‌ها باشد. ممکن است لازم باشد که لیزر در شرایط جذب کمینه، پاشندگی کمینه، یا ترجیحاً هر دوی آنها کار کند.

رشته‌های نوری برای استفاده در زمینه ارتباطات راه دور، از  $\text{SiO}_2$  بسیار خالص تهیه می‌شوند. میرایی اپتیکی این ماده به صورت تابعی از طول موج در شکل ۱۰-۲۶ نشان داده شده است. کمترین میرایی در طول موج‌های  $1.3 \mu\text{m}$  و  $1.55 \mu\text{m}$  رخ می‌دهد. قله شدید در حدود  $1.4 \mu\text{m}$  ناشی از آلودگی به رادیکال‌های OH است، که طیف ارتعاشی آنها موجب جذب اپتیکی می‌شود. کمترین پراکندگی نیز در حدود  $1.3 \mu\text{m}$  رخ می‌دهد. این در حالی است که میرایی در  $1.55 \mu\text{m}$  (حدود  $0.2 \text{ dB km}^{-1}$ ) با تغییرات ذاتی ساختار شیشه‌ای  $\text{SiO}_2$  محدود می‌شود.



شکل ۱۰-۲۶ میرایی اپتیکی کوارتز بسیار خالص، که در ساخت رشته‌های نوری به کار می‌رود. جذب چشمگیر در نزدیکی  $1.4 \mu\text{m}$  از حضور رادیکال‌های  $\text{OH}^-$  ناشی می‌شود [۱۱].

سیستم‌های عملی مبتنی بر رشته‌های چندمده با قطر  $\Phi \approx 50 \mu\text{m}$  (شکل ۱۰-۲۷) بوده‌اند، اما در آن صورت عملکرد بهینه آنها مستلزم کار در شرایط پراکندگی کمینه است. رشته‌های تک‌مده،  $\Phi \approx 10 \mu\text{m}$ ، نیز وجود دارند. امروزه فناوری رشته‌های نوری با ارائه خطوط انتقال تک‌رشته‌ای، که اطلاعات را با آهنگی حدود ۲/۵ گیگابیت در ثانیه (یعنی معادل ۳۲۰۰۰ خط تلفن همزمان) انتقال می‌دهند، امکان ارتباطات گسترده بین‌قاره‌ای را فراهم آورده است. برای ایجاد تغییرات مورد نیاز در ضریب شکست،  $\text{SiO}_2$  خالص به شکل یک استوانه توخالی تهیه می‌شود. نخست، درون این استوانه با ژرمانیم آلاینده می‌شود تا «ضریب بالا» به دست آید، سپس سطح بیرونی آن با P یا F آلاینده می‌شود تا «ضریب پایین» حاصل شود. آلاینش  $\text{SiO}_2$  با بخارهای اکسیدکننده حاوی عناصر Ge، P یا F و طی فرآیندی به نام «لایه‌نشانی بخار شیمیایی تغییر یافته» انجام می‌شود. سپس استوانه تغییرشکل داده و به صورت رشته تنیده می‌شود. لیزرهای نیمرسانایی که برای استفاده در طول‌موج‌های حدود  $1.5 \mu\text{m}$  مناسبند، بر پایه InGaAs رشد یافته بر بستری از Inp هستند. به منظور بهبود جفت‌شدگی لایه فعال لیزری با رشته‌های نوری، آن را به صورت «نوری» تهیه می‌کنند (شکل ۱۰-۲۵).



شکل ۱۰-۲۷ رشته‌های نوری که برای هدایت نور در طول رشته و به حداقل رساندن آفت سیگنال ناشی از پراکندگی استفاده می‌شوند، دارای ضریب شکست متغیر در نیمرخ خود هستند. این موضوع به خصوص برای رشته‌های چندمده از اهمیت بسیاری برخوردار است، این رشته‌ها قطری حدود  $50 \mu\text{m}$  و یک روزنه عددی بزرگ دارند که مسیرها (مدها)ی مختلف متعددی را برای عبور نور در طول رشته موجب می‌شوند. رشته تک‌مده قطری حدود  $10 \mu\text{m}$  و یک روزنه عددی کوچک دارد، به طوری که عملاً تنها یک مسیر برای عبور باریکه نور وجود داشته و کارایی فقط از پاشندگی رنگی اثر می‌پذیرد (جدای از میرایی) [۱۱].

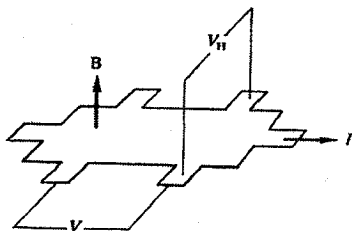
## ۱۰-۱۱ اثر کوانتومی هال

در این بخش رفتار الکترون‌های متحرک در فصل مشترک یک نارسانا و یک نیمرسانای p در حضور یک میدان الکترواستاتیکی قوی را بررسی کرده و خواهیم دید که این بحث به شناخت گاز الکترونی دوبعدی منجر خواهد شد. چنین گازی در قطعاتی که بر سطح تک‌بلورهای Si یا GaAs شکل می‌گیرند، به دست می‌آید.

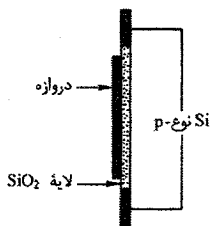
نخست، پیکربندی شکل ۱۰-۲۸ را در نظر می‌گیریم. در این شکل، یک قطعه تک‌بلور Si نوع p دیده می‌شود که سطح آن از دسته صفحات بلوری (۱۰۰) یا (۱۱۱) است و با لایه نازکی (حدود ۲۰۰ nm) از نارسانای  $\text{SiO}_2$  پوشیده و روی آن نیز یک الکتروود فلزی به نام دریچه، به روش تبخیر نهشته شده است. به جز این دریچه، الکتروودهای دیگری نیز ممکن است به نیمرسانا چسبانده شوند (اتصال‌های نشان داده شده در شکل ۱۰-۲۸-ب). نمودار ساده‌سازی شده تراز انرژی، در حالتی که هیچ پتانسیلی به دریچه اعمال نمی‌شود، به صورت شکل ۱۰-۲۹ است؛ اما وقتی دریچه به طور مثبت تغذیه شود، یک میدان الکتریکی قوی در مرز بین اکسید و نیمرسانا ایجاد می‌شود. در این حالت نوارهای انرژی نیمرسانا خم می‌شوند. این امکان وجود دارد که خمش نواری در نزدیکی سطح نیمرسانا چنان زیاد باشد که نوار رسانش، که در حضور آلایندگی p اصولاً خالی است، به زیر تراز فرمی فرورفتگی پیدا کرده و یک بسته مثلثی شکل از حالت‌های الکترونی اشغال شده به وجود آورد. این الکترون‌ها با تراکمی از مرتبه  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ، به لایه‌ای از سطح، به نام لایه وارونی<sup>۱</sup>، محدود می‌شوند. حرکت آنها در صفحه سطح در ابعاد ماکروسکوپیکی آزاد و بدون قید است، اما در راستای عمود بر سطح، لایه آن قدر نازک است که حرکت الکترون‌ها کوانتیده بوده و ترازهای انرژی مجزایی نظیر مورد جعبه پتانسیل یک‌بعدی در مقیاس اتمی به وجود خواهند آورد.

چگالی حالت‌های الکترونی در یک گاز الکترون آزاد دوبعدی مستقل از انرژی است (بخش ۴-۷)، اما به خاطر حالت‌های قابل دسترس در ترازهای شبه‌اتمی، چگالی ترازهای الکترونی در لایه وارونی به صورت مجموعه‌ای از زیرنوارهای سطحی به نظر می‌رسد. با افزایش پتانسیل دریچه از صفر، زمانی فرا می‌رسد که اولین زیرنوار سطحی تشکیل می‌شود و با افزایش بیشتر پتانسیل دریچه، زیرنوارهای بالاتر نیز درگیر می‌شوند. بنابراین با تغییر پتانسیل دریچه، چگالی حالت‌های الکترونی سطحی به صورت پله‌ای تغییر خواهد کرد. این بار نیز از اسپین الکترون چشم‌پوشی کرده‌ایم.

۱- اگر جهت میدان معکوس شود و حامل‌های ایجاد شده در سطح حفره باشند، گفته می‌شود که یک "لایه انباشتگی" وجود دارد.



(ب)

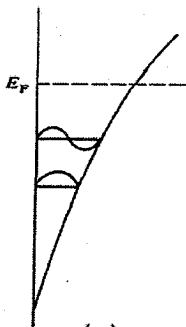


(الف)

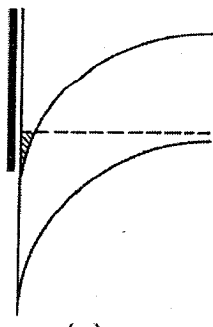
شکل ۱۰-۲۸ (الف) یک ساختار فلز-اکسید-نیمرسانا. Si آلیئده نوع p مجهز به اتصال‌های فلزی است و سطح آن با یک لایه  $\text{SiO}_2$  از الکتروود درپچه جدا شده است. (ب) وضعیت میدان مغناطیسی، جریان قطعه و پتانسیل‌های  $V$  و  $V_H$ . الکتروود درپچه در این شکل نشان داده نشده است.

حال فرض می‌شود که پتانسیل درپچه برای تثبیت اولین زیرنوار گاز الکترونی دوبعدی در لایه وارونی کافی باشد. حالت‌های الکترونی در فضای  $k$  یک شبه پیوستار یکنواخت با چگالی سطحی  $1/2\pi^2$  تشکیل می‌دهند و پرندهای انرژی ثابت در این فضا دایره‌ای هستند.

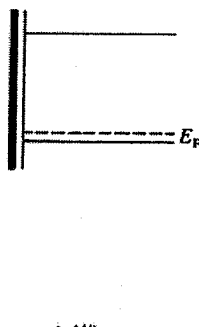
طی ۱۵ سال اخیر مطالعات گسترده‌ای پیرامون خواص الکترون‌ها در لایه‌های وارونی صورت گرفته است. در اینجا توجه خود را بر یک خاصیت بسیار مهم آنها متمرکز می‌کنیم: رفتار آنها در دماهای بسیار پایین، از مرتبه  $0.1 \text{ K}$  (برای کمینه‌سازی سازوکارهای پراکندگی) و در حضور یک میدان مغناطیسی قوی عمود بر لایه وارونی. این میدان که از مرتبه  $10 \text{ T}$  است، با استفاده از



(پ)



(ب)



(الف)

شکل ۱۰-۲۹ (الف) نمودار انرژی Si نوع p در غیاب پتانسیل خارجی. سمت چپ نمودار، درپچه (مشکی) و لایه اکسید (سفید) را نشان می‌دهد. تراز فرمی با آرایش p کنترل می‌شود. (ب) وقتی درپچه به طور مثبت نسبت به Si نوع p تغذیه شود، یک میدان الکتریکی قوی در سطح نیمرسانا به وجود می‌آید، که موجب خم شدن محسوس نوارها در این ناحیه می‌شود. اگر خمش نوازی به حد کافی زیاد باشد، نوار رسانش به زیر تراز فرمی فرورفتگی پیدا کرده و یک گاز الکترون رقیق به وجود می‌آید. (پ) در راستای عمود بر سطح نیمرسانا، این گاز الکترونی گسترش محدودی از مرتبه چند انگستروم دارد و ترازهای انرژی دارای سرشت اتمی‌اند.

یک آهنربای ابرسانا ایجاد می‌شود. در این شرایط،  $\omega_c \tau \gg 1$  و  $k_B T \gg \hbar \omega_c$  است، که  $\omega_c$  بسامد سیکلوترونی است (بخش ۹-۲ را ببینید).

میدان مغناطیسی موجب می‌شود تا مسیر الکترون‌ها، در نتیجه نیروی لورنتس عرضی  $-e\mathbf{v}_x B_z$  در فضای حقیقی به صورت مارپیچی باشد. ولی در فضای  $k$ ، نقاط نمایشگر حالت‌های الکترونی بر روی مدارهای دایره‌ای حول محوری موازی با راستای میدان که از مبدأ فضای  $k$  می‌گذرد، یعنی محوری عمود بر شبکه وارون دوبعدی، حرکت می‌کنند. تمام نقاط فضای  $k$  با بسامد چرخشی یکسان  $\omega_c = eB/m$  حول این محور می‌چرخند. چنان که پیش از این بیان شد، این چرخش منظم، ترازهای کوانتومی مجزای لاندائو را به وجود می‌آورد که انرژی آنها از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_L = (L + 1/2) \hbar \omega_c \quad (42-10)$$

توزیع شبه‌پیوستار پیشین ترازها در صفحه  $(k_x, k_y)$ ، به صورت یک سری حلقه با انرژی‌های گسسته  $E_L$ ، فشرده می‌شود. هر تراز دارای تبهگنی  $p$  در واحد سطح نمونه است که با در نظر گرفتن اسپین، با رابطه زیر داده می‌شود:

$$p = \frac{2eB}{h} \quad (43-10)$$

این ترازهای لاندائو در حالت آرمانی تیزند، ولی در عمل پهن‌شدگی دارند، که البته از آن چشم‌پوشی می‌کنیم. در حضور میدان‌های مغناطیسی ضعیف، فاصله ترازهای لاندائو بسیار کم است و پدیده تازه‌ای رخ نمی‌دهد. اما با افزایش میدان،  $\omega_c$  و به دنبال آن جداشدگی و تبهگنی ترازها افزایش می‌یابد. در حضور میدان‌های به حد کافی قوی، الکترون‌ها تنها پایین‌ترین تراز، یعنی تراز انرژی نقطه صفر، را اشغال می‌کنند. البته، خیلی پیش از رسیدن به این شرایط حدی، شرایط  $\omega_c \tau \gg 1$  و  $k_B T \gg \hbar \omega_c$  تحقق می‌یابند. با افزایش میدان مغناطیسی و جدایی ترازهای لاندائو از هم، این ترازها باید از تراز فرمی گذشته و در نهایت خالی شوند. در این فرآیند حالت‌هایی پیش می‌آید که تراز فرمی دقیقاً بین یک تراز کاملاً پر  $L$  و یک تراز کاملاً خالی  $L + 1$  قرار می‌گیرد. در این صورت باید  $N(E_F) = 0$  باشد. بنابراین همچنان که میدان مغناطیسی افزایش می‌یابد،  $N(E_F)$  به طور تناوبی از صفر می‌گذرد (که دوره تناوب با افزایش میدان بیشتر می‌شود). در عمل اغلب این وضعیت را با ثابت نگه داشتن میدان و افزایش ولتاژ درجه ایجاد می‌کنند، که بدین ترتیب حامل‌های بیشتر و بیشتری تولید می‌شوند تا سیستم ترازهای خالی لاندائو را پر کنند.

گرچه ممکن است تنظیم و حفظ شرط  $N(E_F) = 0$  به نظر دشوار باشد، با این حال بررسی پیامدهای احتمالی آن سودمند است. اول این که، رسانندگی الکتریکی با گرما برانگیخته می‌شود، زیرا در یک تراز لاندائوی پر امکان برقراری جریان وجود ندارد و نزدیکترین تراز خالی به اندازه

$k_B T \ll \hbar \omega_c$  در انرژی بالاتری قرار گرفته است، بنابراین  $\sigma_{xx} = 0$ . دوم این که، در شرایط معین انتظار می‌رود که  $\rho_{xx} \approx \sigma_{xx} \approx 0$  باشد (مسأله ۱۰-۱۲ را ببینید). به علاوه در این مدل الکترون آزاد، به خاطر تبهگنی ترازهای لانداؤ، زیاد بودن میزان جداشدگی انرژی آنها و دماهای بسیار پایین مورد استفاده، امکان انتقال انرژی بین الکترون‌ها وجود ندارد. یادآور می‌شود که برخلاف وضعیت مشابه در سه بعد، کانال  $z$  برای مبادله انرژی کاملاً بسته است. در این شرایط، الکترون‌ها در حضور میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی متعامد  $E_x$  و  $B_z$  با سرعت  $E_x/B_z$  در راستای  $y$  رانده می‌شوند (برای آگاهی از تعریف محورهای مختصات، هندسه اثر هال در فصل ۶ را ببینید). اگر نمونه نامحدود باشد، برآیند حرکت الکترون‌ها در راستای  $x$  صفر می‌شود. جریان سوق در راستای  $y$  با رسانندگی  $\sigma_{yx}$  در ارتباط است. در یک نمونه عملی با ابعاد محدود، این جریان صفر است، و لذا یک اختلاف پتانسیل به نام ولتاژ هال ایجاد می‌شود. برای حالت دویعدی، مقاومت ویژه هال دقیقاً وارون  $\sigma_{xy}$ - است (مسأله ۱۰-۱۲ را ببینید). با استفاده از روابطی که پیشتر در بحث اثر هال به دست آمدند، خواهیم داشت:

$$\sigma_{xy} = -\frac{\sigma_0 \omega_c \tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rightarrow -\frac{ne}{B}, \quad \omega_c \tau \gg 1 \quad (44-10)$$

یعنی:

$$\rho_{xy} = \frac{B}{ne}$$

اما وقتی همه ترازهای اول  $L$  به طور کامل پر باشند، داریم:

$$\begin{aligned} n &= \sum P_L = (L+1)p \\ &= (L+1) \frac{yeB}{h} \end{aligned} \quad (45-10)$$

بنابراین:

$$\rho_{xy} = \frac{h}{ye^2} \frac{1}{L+1} \quad (46-10)$$

لذا هرگاه تراز فرمی دقیقاً بین دو تراز لانداؤ قرار گیرد، مقاومت ویژه هال، که در دو بعد همان مقاومت هال است، بر حسب کوانتوم  $h/ye^2$  ( $= 1290.5 \Omega$ ) کوانتیده می‌شود.

البته، مشاهده این اثر کوانتومی بعید به نظر می‌رسد، زیرا در توصیف ساده‌ای که در بالا ارائه شد یک گاز الکترونی کاملاً آزاد در نظر گرفته شده بود. این در حالی است که الکترون‌ها در یک لایه وارونی، که در فصل مشترک فلز-اکسید-نیمرسانا تشکیل می‌شود، چنین وضعیتی ندارند. در این لایه، بسیاری از الکترون‌ها نمی‌توانند آزادانه حرکت کنند، بلکه در ناکاملی‌های موجود در ساختار بلوری به دام افتاده و جایگزیده‌اند. بنابراین، حتی اگر بتوان در شرایطی استثنایی وضعیتی را به وجود



آورد که (بر خلاف تمام انتظارات)  $N(E_F)$  دقیقاً بین دو تراز لاندائو قرار گیرد، غیرممکن است بتوان فرض کرد که رابطه (۱۰-۴۶) برقرار باشد. افزون بر این، انتظاری نیست که ترازهای لاندائو کاملاً تیز باشند، بلکه به خاطر عوامل گرمایی، ناخالصی‌ها و بی‌نظمی‌های موجود، یک پهنای ذاتی دارند. بنابراین بسیار عجیب بود وقتی وان کلیترینگ<sup>۱</sup> نواحی با شیب صفر را در نمودار ولتاژ هال بر حسب میدان خارجی (تختگاه هال)<sup>۲</sup>، که در برخی لایه‌های وارونی در دماهای بسیار پایین و در میدان‌های مغناطیسی بسیار قوی ظاهر می‌شوند، مشاهده کرد. در عمل آثاری که انتظار می‌رود در تصویر ساده الکترون آزاد در شرایط استثنایی دیده شوند، حتی وقتی  $N(E_F)$  دقیقاً بین دو تراز لاندائو قرار ندارد نیز قابل مشاهده‌اند. شکل ۱۰-۳۰ به خوبی نشان می‌دهد که چگونه  $V_x$  در مقادیر مشخصی از  $B$  صفر می‌شود (زیرا  $\rho_{xx} = 0$ )، در حالی که ولتاژ هال در مقادیری خاص، که به  $L$ ‌های ویژه مختلف مربوط می‌شوند، ثابت می‌ماند. موضوع عجیب‌تر این حقیقت است که مقاومت ویژه هال، که با دقت یک در  $10^7$  قابل اندازه‌گیری است، با رابطه (۱۰-۴۶) توافق چشمگیری دارد. این نتیجه دو پیامد بسیار مهم دارد که یکی بنیادی و دیگری کاربردی است. نخست این که، مقاومت هال کوانتیده، امکان تعیین دقیقتر نسبت  $h/e^2$  را فراهم می‌آورد. در واقع، رابطه زیر نیز برقرار است:

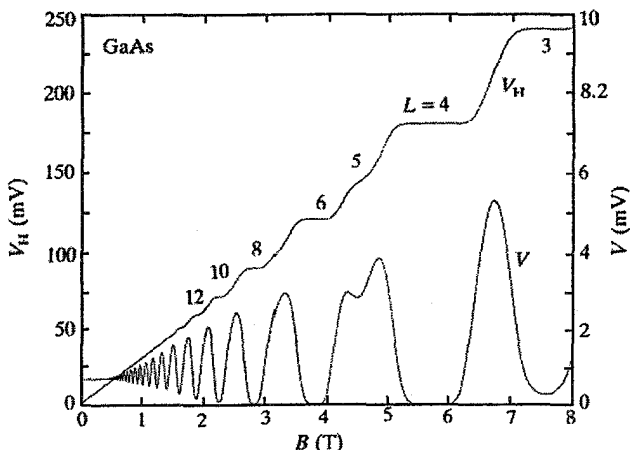
$$h/e^2 = \frac{1}{\nu} \alpha^{-1} \mu_0 c$$

که  $c$  و  $\mu_0$  به ترتیب نفوذپذیری خلأ و سرعت نور، و  $\alpha$  ثابت ساختارریز است که در فیزیک کوانتومی از اهمیت بنیادی برخوردار است. کمیت  $\alpha$  معیاری از نسبت شدت دوقطبی‌های مغناطیسی و الکتریکی است، زیرا

$$\mu_B / ea_0 = \frac{1}{\nu} \alpha c$$

که در این رابطه،  $a_0$  شعاع بوهر است. به این ترتیب، اثر کوانتومی هال مستقلاً اندازه  $\alpha$  را به دست می‌دهد، که می‌توان آن را با مقادیری که با استفاده از روش‌های بسیار متفاوت دیگر، به ویژه روش‌های الکتروپدینامیک کوانتومی، حاصل می‌شود، مقایسه کرد.

پیامد دوم و کاربردی اثر کوانتومی هال، امکان استفاده از آن برای تعریف یک استاندارد برای مقاومت است. از این نظر، خواص الکتریکی لایه‌های وارونی دوعبده به ویژه مناسبند، زیرا مستقل از ترکیب شیمیایی نمونه، ساختار نواری و ابعاد هندسی آنهاست. با این وجود، این پرسش باقی می‌ماند که چگونه می‌توان فرمول‌بندی ساده مدل الکترون آزاد را در مورد نمونه‌های واقعی بسیار پیچیده به کار برد. مسأله امکان برقراری رسانش الکتریکی و چگونگی بستگی آن به نظم یا بی‌نظمی بلوری



شکل ۱۰-۳۰ تغییر ولتاژ طولی ( $V$ ) و ولتاژ هال ( $V_H$ ) به صورت تابعی از شدت میدان مغناطیسی  $B$ . رفتار آنها در مقادیر پایین  $B$  زیاد تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد. در میدان‌های بالا،  $V$  به طور تناوبی صفر می‌شود، اما در همان زمان  $V_H$  محدود و ثابت باقی می‌ماند. این تختگاهها (نواحی با شیب صفر) در  $V_H$  (و در  $\rho_{xy}$ )، چنان که اشاره شد، به اعداد کوانتومی صحیح لاندائز مربوط می‌شوند [۱۲].

بسیار پیچیده و خارج از سطح این کتاب است، گرچه این مسائل تا حد قابل قبولی حل شده‌اند (برای آگاهی بیشتر مرجع [۱۳] را ببینید).

### ۱۰-۱۲ نیمرساناهای آلی

اگر به نحوی به نوار رسانش خالی یک نارسانا (مثلاً یک نمک غیرآلی مثل  $\text{NaCl}$ ، یا یک بلور مولکولی آلی، از نوعی که در آینده توصیف می‌شود) الکترونیایی افزوده شوند، یا از نوار ظرفیت پُر آن الکترونیایی خارج شوند، رسانش الکتریکی در آن صورت خواهد گرفت.<sup>۱</sup> در عین حال، با توجه به خواص دی‌الکتریکی محیط، هر حامل بار فضای مجاور خود را قطبیده می‌کند و با این کار ممکن است چاه پتانسیلی شکل گیرد که آن حامل بار را در یک جایگاه شبکه‌ای خاص و یا در ناحیه‌ای محدود به اندازه چند ثابت شبکه، جایگزیده کند. گفته می‌شود که در حالت اول یک پلارون کوچک و در مورد دوم یک پلارون بزرگ شکل گرفته است. در مواد مختلف پلارونها می‌توانند در گستره وسیعی از ابعاد وجود داشته باشند. ویژگی‌های دقیق پلارونها نسبتاً پیچیده است. به طور طبیعی الکترونیایی موجود در یک نوار تقریباً خالی، با وجود جرم نواری زیاد آنها در یک

نوار باریک، بایستی متحرک باشند. اما انتظار می‌رود که کشیده شدن ابر قطبشی به دنبال الکترون، جرم مؤثر پلارون را به طور فزاینده‌ای افزایش دهد، به طوری که هر چه پلارون کوچکتر باشد، افزایش جرم آن بیشتر است. بررسی‌ها نشان می‌دهند که در دماهای پایین، پلارون‌های کوچک و بزرگ چنان حرکت می‌کنند که رسانش نواری به وجود می‌آید. با افزایش دما، رسانندگی کاهش می‌یابد. به خاطر برهم‌کنش قوی پلارون‌ها با ارتعاشات شبکه (به ویژه فونون‌های اپتیکی طولی، که مشخصه یکسانی با جابه‌جایی‌های پلارونی دارند)، مسیر آزاد میانگین آنها پیش از رسیدن به دمای  $T \approx \frac{1}{2} \theta_D$  تا اندازه‌ای قابل مقایسه با فاصله اتمی کاهش می‌یابد. این بدین معناست که پلارون در یک جایگاه شبکه‌ای خاص به طور مؤثری گیر می‌افتد، و تنها از طریق فرآیندهای جهشی که با گرما برانگیخته می‌شوند، می‌تواند حرکت کند. تحرک پلارون‌ها به طور نمایی وابسته به دما شده و رفتار نیم‌رسانایی پدید می‌آید (بحث مربوط به نیم‌رساناهای اکسیدی در بخش ۱۰-۶ را ببینید).

پلارون‌ها نقش عمده‌ای در رسانش الکتریکی بلورهای آلی دارند. در مقایسه با مواد نارسانای غیر آلی، مثل  $Al_2O_3$ ،  $MgO$  و  $NaCl$ ، نقطه ذوب بلورهای آلی معمولاً پایین بوده و اغلب از لحاظ مکانیکی ضعیفند. علت آن این است که این بلورها اغلب از مولکول‌های بسیار بزرگ تشکیل شده‌اند، که هويت مولکولی خود را حفظ کرده و تنها از طریق نیروهای ضعیف و اندروالسی برهم‌کنش می‌کنند. صحت این امر با مشاهده شباهت طیف‌های جذبی اپتیکی مولکول‌های معجزا و بلورهای مولکولی به اثبات رسیده است. معمولاً در چنین مولکول‌هایی، الکترون‌های بیرونی‌تر به شدت به واحد مادر چسبیده و حالت‌هایی را در نوارهای باریک، با پهنای کمتر از  $1 \text{ eV}$ ، اشغال می‌کنند.

اگر رادیکال‌ها و مولکول‌های آلی که ساختار تخت دارند، به صورت لایه‌لایه یا ستونی برهم‌چیده شوند، بلورهای ناهمسانگردی شکل می‌گیرند که در موارد خاص، رفتار الکتریکی و مغناطیسی آنها با تقریب خوبی مشابه سیستم‌های تک‌بعدی است. در اینجا توجه خود را به مواد آلی خاصی معطوف می‌کنیم که رفتار تک‌بعدی از خود نشان می‌دهند. توجه به این مواد تا حدی به خاطر امکان بررسی تأثیر جنبه‌های ابعادی بر رفتار مواد بوده است و بخشی نیز از آن جهت است که پیش‌بینی می‌شود مولکول‌های آلی خطی برای ساخت ابررساناهای دمای بالا مناسب باشند. با این که ابررسانایی در چنین ساختارهایی مشاهده شده است، اما دماهای گذاری که تا کنون دیده شده‌اند بین  $1 \text{ K}$  و  $10 \text{ K}$  بوده‌اند. البته انتظار می‌رود که یک فلز تک‌بعدی در دماهای پایین نسبت به حالت دی‌الکتریکی، ناپایدار شود. زیرا اگر به نحوی یک فضای حقیقی تناوبی جدید با دوره تناوب  $\pi/k_F$  ایجاد شود، مرزهای منطقه‌ای جدیدی در بازه‌های  $k_F$  در فضای وارون به وجود می‌آیند. در آن صورت با شکل‌گیری گاف‌های نوار انرژی در تراز فرمی، سطح فرمی از بین رفته و ساختار خطی به یک نارسانا تبدیل

می‌شود. حضور گاف‌های نوار انرژی جدید موجب می‌شود که حالت‌های اشغال‌شده نزدیک به  $E_F$  به سمت انرژی‌های کمتر حرکت کنند و این افزایش در انرژی بستگی، موجب گذار به فاز دی‌الکتریکی می‌شود. ایجاد تناوب جدید به یکی از سه روش زیر ممکن است:

(الف) یک تغییر منظم در چگالی بار الکتریکی (امواج ایستای چگالی بار)؛

(ب) یک تغییر منظم در چگالی اسپین الکترون (امواج ایستای چگالی اسپین)؛

(پ) یک تغییر شکل مستقیم در شبکه که تناوب شبکه‌ای جدیدی را ایجاد کند (گذار پی‌یرل<sup>۱</sup>).

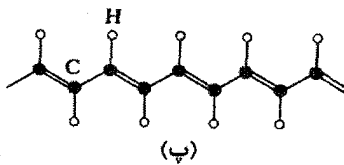
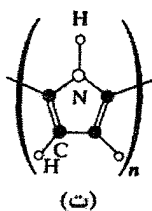
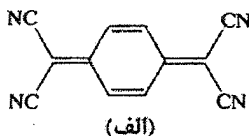
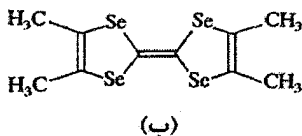
رفتار فلزی خطی نخست در نمک‌های غیر آلی، مثل  $K_2PtCl_6$ ، مطالعه شد، اما در حال حاضر بیشتر معطوف به پلیمرها و بلورهای مولکولی آلی است. یکی از ویژگی‌های برجسته این مواد این است که الکترون‌های مسؤل خواص رسانایی، تنها نقش ضعیفی در پیوند شیمیایی دارند، به طوری که تغییرات گسترده رفتار الکتریکی آنها بدون تأثیری بر پایداری مکانیکی ساختارشان امکانپذیر است. باید به یاد داشت که در عمل، تنها امکان دسترسی به نمونه‌های تقریباً یک‌بعدی (شبه‌تک‌بعدی) وجود دارد. نمونه‌های واقعی همواره سه‌بعدی‌اند و با این که ممکن است برهم‌کنش بین زنجیره‌های مولکولی جدا از هم ضعیف باشد، اما در ماه‌های به اندازه کافی پایین این برهم‌کنش‌ها اهمیت می‌یابند که در آن صورت می‌توانند ویژگی‌های بنیادی رفتار تک‌بعدی را مخدوش سازند. معلوم شده است که این برهم‌کنش‌های سه‌بعدی می‌توانند منجر به حالت مغناطیسی نارسانا و یا ابررسانا شوند.

بیشتر مواد آلی، به شکل بلوری خالص، رسانندگی الکتریکی بسیار ضعیفی، کمتر از  $10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$ ، دارند، زیرا تمام الکترون‌های ظرفیت دوه‌دو در پیوندهای شیمیایی جفت شده‌اند (البته تا حدی ضعیف‌تر از بقیه) و هیچ حامل بار آزادی وجود ندارد. در عین حال، با رادیکال‌های آلی یا غیر آلی می‌توان نمک‌های آلی تشکیل داد که انتقال بار باعث ایجاد حامل بار در واحدهایی شود که نارسانا بوده‌اند. در موارد خاص، این نمک‌ها (و برخی پلیمرها) می‌توانند رسانندگی‌هایی از مرتبه  $10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$  را از خود نشان دهند، که نزدیک به رسانندگی فلز مس در دمای اتاق است. تتراسیانوکوآینومتان (TCNQ)<sup>۲</sup> در شکل ۱۰-۳۱-الف، نمونه‌ای از یک چنین رادیکال‌هایی است (یعنی یک آنیون، یا یک پذیرنده الکترون). یکی از نمک‌هایی که با TCNQ ترکیب می‌شود TTF-TCNQ<sup>۳</sup> است. از آنجا که رسانندگی الکتریکی این ترکیب با کاهش دما به زیر دمای اتاق به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد، لذا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. البته، این رسانای آلی در دمای حدود ۶۰ K به فروالکتریک (بخش ۱۲-۵ را ببینید) تغییر حالت می‌دهد.

1- Peierls transition

2- Tetracyanoquinodimethane

3- Tetrathiafulvalene



شکل ۱۰-۳۱ ساختار مولکولی برخی از رساناهای آلی: (الف) تتراسیانوکواینومتان (TCNQ)، (ب) تترامتیل تتراسلنافولون (TMTSF)، (پ) ترانس-پلی استیلن، (ت) پلی پیرول. تمام اتم‌های کربن در شکل نشان داده نشده‌اند، گرچه موقعیت آنها از پیوندهای نشان داده شده قابل تشخیص است.

رادیکال‌های موجود در TTF-TCNQ بزرگ و تخت بوده و ساختاری ستونی، که پیشتر توصیف شد، را تشکیل می‌دهند. آنیون‌ها (TCNQ) و کاتیون‌ها (TTF)، که به واسطه انتقال بار ایجاد می‌شوند، معمولاً در ستون‌های مجزا قرار می‌گیرند، گرچه آرایش درهم آمیخته نیز برای آنها امکان دارد. رسانندگی بالا تنها در ساختارهای گسسته و هنگامی که انتقال بار بین ستون‌ها کامل نباشد، دیده می‌شود.

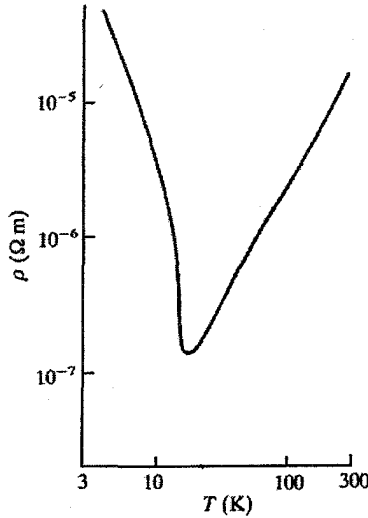
رسانندگی در برهم چینی شبه تک‌بعدی رادیکال‌های TCNQ به وجود می‌آید. اگر انتقال بار کامل باشد، یعنی اگر هر TCNQ یک الکترون از TTF متناظر دریافت کند، در آن صورت رسانش الکتریکی به معنی لزوم حضور دو الکترون در یک واحد TCNQ خواهد بود. دافعه کولنی بین دو الکترون موجود بر یک رادیکال، همراه با همپوشی ضعیف الکترون‌های آنیون‌های مجاور (بحث بستگی قوی را به یاد آورید)، چنین وضعیتی را غیرممکن می‌سازد و گفته می‌شود که سیستمی با همبستگی شدید داریم. در این شرایط، رسانش الکتریکی تنها زمانی رخ می‌دهد که انتقال بار بین رادیکال‌های آلی ناکامل باشد. جزئیات فرآیند رسانایی در این بلورها و نقش پلارون‌ها هنوز باید مورد مطالعه قرار گیرد.

رادیکال آلی دیگری که به این ترتیب با آنیون‌های غیر آلی، مثل  $\text{TPF}_6^-$ ،  $\text{ClO}_4^-$  و کمپلکس‌های مشابه، نمک رسانا تشکیل می‌دهد، TMTSF<sup>+</sup> است (شکل ۱۰-۳۱-ب). این نمک‌ها، برای مثال  $(\text{PF}_6)_2(\text{TMTSF})$ ، تا حدی ساده‌تر از نمک‌های بر پایه TCNQ هستند، زیرا تنها یک نوع برهم چینی

دارند که با مولکولهای TMTSF شکل می‌گیرد. از آنجا که آنیون‌ها کاملاً یونیده و در نتیجه از لحاظ الکتریکی غیرفعالند، لذا رسانندگی الکتریکی تماماً وابسته به این زنجیره‌های مولکولی است.

اریتال‌های مولکولی کووالانسی که به وجود می‌آیند، بر اساس تقارنشان به صورت اریتال‌های پیوندی  $\sigma$  یا  $\pi$  و اریتال‌های پادپیوندی  $\sigma^*$  و  $\pi^*$  نامگذاری می‌شوند. پیوندهای  $\sigma$  حول محور پیوند، تقارن محوری دارند، در حالی که پیوند  $\pi$ ، حول یک صفحه گره‌ای شامل محور پیوند متقارن بوده و شکل کشیده‌ای دارد (مرجع [۱۴] را ببینید). در مولکولهای TMTSF خنثی، تمام الکترون‌های ظرفیت در اریتال‌های پیوندی اشغال شده، که به اندازه یک گاف انرژی از اریتال‌های غیرپیوندی خالی فاصله دارند، زوج می‌شوند. با شکسته شدن یک پیوند  $\pi$  ضعیف، که دو مولکول TMTSF را در ساختار زنجیری به هم وصل می‌کند، یک کاتیون  $(TMTSF)^+$  ممکن است شکل بگیرد. این پیوند با انتقال بار شکسته می‌شود، تا آنیونی الکترون خواه تشکیل شود. حال پیوند  $\pi$  شکسته شده بر هر زوج از مولکولهای TMTSF در ساختار زنجیری خطی، یک نوار انرژی بستگی نیمه‌پر ایجاد می‌کند، و رسانش الکتریکی در طول زنجیره مولکولی به وجود می‌آید. در دمای اتاق، رسانندگی در راستای موازی با زنجیره‌ها حدود ۵۰۰ برابر بیشتر از رسانندگی در راستای عمود است. اما با کاهش دما، در حالی که رسانندگی به طور چشمگیری افزایش یافته و به مقداری از مرتبه  $10^7 \Omega^{-1}m^{-1}$  در ۱۰ K می‌رسد، این ناهمسانگردی کاهش می‌یابد (شکل ۱۰-۳۲). این رفتار وابسته به آنیون‌هاست. در دماهای پایین‌تر برهم‌کنش ضعیف بین زنجیره‌ای با اهمیت‌تر می‌شود، و این نمک‌ها به جای ساختارهای شبه‌خطی، باید به صورت ساختارهای سه‌بعدی بسیار ناهمسانگرد در نظر گرفته شوند. به این ترتیب، در پایین‌ترین دماها و در فشار محیط، خواص جدید و ساختار الکترونی بسیار پایدارتری، نظیر ساختار یک نارسانای مغناطیسی  $(PF_6)$  یا یک ابررسانا  $(ClO_4)$ ، بروز می‌کند. در مورد نمک  $PF_6$  رفتار ابررسانایی در فشاری حدود ۱ GPa نیز ممکن است دیده شود. این نمک‌های TMTSF بسته به مقدار فشار، دما، میدان مغناطیسی و انتخاب آنیون‌های مختلف، خواص بسیار متنوعی از خود نشان می‌دهند (مرجع [۱۵] را ببینید).

برای پلیمرهای رسانا آینده بسیار روشنی پیش‌بینی می‌شود. در اینجا توجه خود را به پلی‌استیلن معطوف می‌کنیم، که در حال حاضر از نظر علمی مهمترین نمونه به نظر می‌رسد. ساده‌ترین پلیمر متشکل از مولکولهای  $X_n$  است، که از تکرار  $n$  واحد یکسان شکل می‌گیرند. فرمول پلی‌استیلن به صورت  $(CH)_n$  است. رسانندگی الکتریکی آن در حالت معمولی‌اش از مرتبه  $10^{-6} \Omega^{-1}m^{-1}$  است، ولی پس از آلاش (به صورت  $n$  یا  $p$ )، رسانندگی پلیمر با ضریب  $10^{11}$  افزایش می‌یابد.

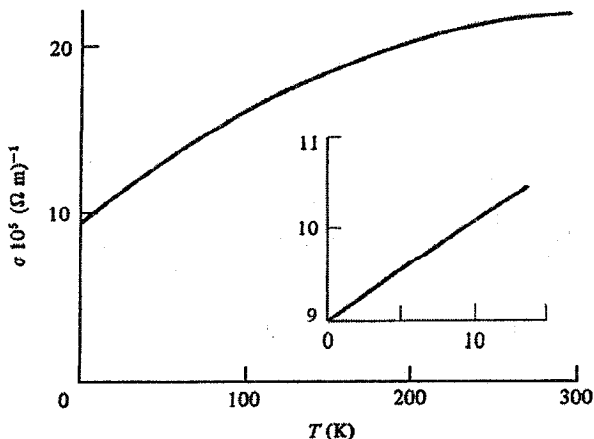


شکل ۱۰-۳۲ مقاومت الکتریکی (PF<sub>۶</sub>)، (TMTSF) به صورت تابعی از دما، که گذاری در نزدیکی ۱۰ K را نشان می‌دهد [۱۶].

رسانندگی الکتریکی این قبیل مواد آلی در دمای اتاق ممکن است نزدیک به رسانندگی مس باشد، لذا می‌توانند در ساخت اجزای مدارهای الکتریکی، الکترودهای پلاستیکی، صفحه‌های نمایش و باتری‌های پلاستیکی کاربرد داشته باشند.

ساختار خطی زیگزاگی ترانس-پلی‌استیلن در شکل ۱۰-۳۱-پ نشان داده شده است. ردیفی از اتم‌های کربن وجود دارد که هر یک به دو اتم کربن دیگر و یک اتم هیدروژن متصلند. به این ترتیب، سه الکترون موجود در هر اتم کربن در تشکیل سه پیوند یگانه (σ) کووالانس شرکت می‌کنند، که دو تای آنها با هم زنجیره را می‌سازند. الکترون دیگر هر اتم کربن به یکی از پیوندهای بین دو اتم کربن مجاور اضافه می‌شود، به طوری که یک پیوند دوگانه شکل می‌گیرد. در این حالت، پیوند دوگانه از یک پیوند قوی σ و یک پیوند ضعیف تر π تشکیل می‌شود. بنابراین، پیوند اتم‌های کربن به تناوب سرشت یگانه (σ) و دوگانه (π و σ) داشته و طولشان نیز کمی متفاوت است. با این آرایش، دو نوع شکل هندسی برای پیوندها ممکن می‌شود: پیوند دوگانه ممکن است به سمت چپ رو به بالا یا راست رو به بالا متمایل باشد. این ساختارها هم‌ارزند، اما هیچ ساختار تشدید یا هیبریدی (یعنی ساختاری که در آن هر دو امکان به یک میزان رخ دهند) شکل نمی‌گیرد، زیرا پتانسیل قابل ملاحظه‌ای بین دو حالت وجود دارد که برای تغییر حالت باید بر آن غلبه شود. اگر چنین نبود، پلی‌استیلن باید یک فلز واقعی می‌بود.

خواص الکتریکی پلی استیلین تماماً به ارییتال‌های  $\pi$  پیوند دوگانه آن مربوط می‌شود. ارییتال‌های اشغال‌شده  $\pi$  یک نوار ظرفیت کاملاً پر به وجود می‌آورند، که از نوار رسانش خالی متشکل از ارییتال‌های غیرپیوندی  $\pi^*$  فاصله دارد. گاف انرژی پلی استیلین به روش اپتیکی از مرتبه  $1\text{ eV}$  به دست آمده است. بنابراین مخلوط ممزوج پلی استیلین خالص، یک ماده نارساناست. رسانندگی الکتریکی آن با افزودن یون‌های آلاینده الکترون‌خواه یا الکترون‌ده افزایش می‌یابد. از روش‌های ساده آرایش پلی استیلین، فرو بردن آن در یک محلول آلاینده مناسب، قرار دادن آن در معرض آلاینده‌های گازی و یا آرایش الکتروشیمیایی است. چگالی آلاینده‌ها ممکن است بسیار بزرگ (در گستره ۵-۱۵٪) باشد، که موجب تغییر رسانندگی از مرتبه  $10^{-6}$  به مرتبه  $10^6\ \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  می‌شود. بیشترین رسانندگی در منظم‌ترین و جهت‌دارترین ساختارها مشاهده شده است (شکل ۱۰-۳۳). پلی استیلین معمولاً به صورت لایه نازک با چگالی حدود  $0.75\text{ g cm}^{-3}$  تهیه می‌شود، که ساختار آن به صورت یک ملغمه رشته‌ای از بلورک‌های تک‌محوره کوچک است که با کشیدن لایه می‌توانند به‌خط شوند. رسانندگی و خواص مربوط به آن، مثل ضریب بازتاب نوری، بسیار ناهمسانگردند، به طوری که نسبت رسانندگی‌ها در امتداد موازی با محور رشته و عمود بر آن از مرتبه  $100$  و در بهترین لایه‌ها از مرتبه  $10000$  است. رسانندگی الکتریکی بالا، همراه با شکل‌پذیری و چگالی پایین پلیمرها، باید آنها را برای استفاده‌های فنی مناسب سازد. در عین حال، گرچه پلی استیلین برای مطالعات علمی ماده مدل بسیار ایده‌آلی است، اما به خاطر ناپایداری‌اش در هوا، امکان کاربرد گسترده آن ضعیف است. بنابراین، باید به دنبال رساناها ترکیبی پایدارتری بود.



شکل ۱۰-۳۳ رسانندگی الکتریکی ترانس-پلی استیلین به صورت تابعی از دما تحت فشار ۱۰ kbar. نمودار داخلی رفتار آن را در زیر ۴ K با جزئیات بیشتری نشان می‌دهد [۱۷].



یک نمونه از آنها پلی پیرول PPy است (شکل ۱۰-۳۱-ت)، که تنها به صورت آمورف قابل تهیه است، که البته با توجه به ناهمسانگردی آن، این موضوع می تواند یک برتری باشد. این پلیمرها در عرصه فناوری آینده بسیار خوبی دارند، اما در مراحل اولیه گسترش آنها به مطالعات گسترده ای نیاز است تا فیزیک و شیمی این مواد تثبیت شود.

## مراجع

- [1] H. P. Myers, T. Jonson, R. Westin, *Solid State Commun.* **2** (1964) 321.
- [2] J. P. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14** (1976) 556.
- [3] Landolt-Börnstein, New Series, III, **17a**, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [4] M. D. Sturge, *Phys. Rev.* **127** (1962) 768.
- [5] D. Brust, J. C. Phillips, F. Bassani, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 94.
- [6] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [7] N. F. Mott, *Contemp. Phys.* **26** (1985) 203.
- [8] N. F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press (1979).
- [9] L. Canham, *Physics World* **5** (1992) 41.
- [10] H. H. Casey, M.B. Panish, *Heterostructure Lasers*, Part B. Academic Press, New York (1978).
- [11] D. R. Smith, *Phys. Bull.* **33** (1982) 401.
- [12] M. E. Cage, R. F. Dziuba, B. F. Field, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **34** (1985) 301.
- [13] M. Pepper, *Contemp. Phys.* **26** (1985) 257.
- [14] R. Mc Weeny, *Coulson's Valence*, 3rd edn., Oxford University Press (1979).
- [15] J. Friedel, D. Jerome, *Contemp. Phys.* **23** (1982) 583.
- [16] K. Bechgaard, C. C. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **33** (1980) 119.
- [17] N. Basescu, Z. X. Liu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou, *Nature* **327** (1987) 403.

## مطالعه بیشتر

- L. L. Chang, L. Esaki, *Semiconductor Quantum Heterostructure*, Physics Today **45** (1992) 10, pp. 36.
- S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman, Harlow (1983).
- K. Ploog, *Fabrication of Custom-Designed Semiconductor Microstructures by Molecular Beam Epitaxy*. Proc. Int. Conf. Teaching Modern Physics, Condensed Matter, World Scientific Publishing Co., Singapore (1989) pp. 71.
- R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*, Cambridge University Press, (1993).
- S. Wang, *Fundamentals of semiconductor Theory and Device Physics*, Prentice Hall International Editions, Eagle Wood Cliffs, N.J. (1989).
- C.M. Wolfe, N. Hulonyak, G.E. Stillman, *Physical Properties of Semiconductors*, Prentice Hall International Inc., Eagle Wood Cliffs, N.J. (1989).

## مسائل

در حل مسائل عددی از داده‌های متن استفاده کرده و دمای اتاق را  $300\text{ K}$  ( $0.025885\text{ eV}$ ) بپذیرید. تحریک حامل‌ها را می‌توان مستقل از دما فرض کرد، ولی باید جرم‌های مؤثر الکترون و حفره را به حساب آورد.

۱-۱۰ در بحث رفتار نیمرساناها، چه نیمرسانای نوع  $p$  و چه  $n$ ، شکل نوار رسانش و نوار ظرفیت را همواره سهموی فرض می‌کنیم، به طوری که  $N(E) \propto E^{1/2}$  است. این فرض چگونه می‌تواند تأیید شود؟

۱-۲ مقاومت نمونه‌ای از Ge در دماهای مختلف به صورت زیر است:

T(K)	۳۱۰	۳۱۸	۳۳۹	۳۶۰	۳۸۳	۴۰۵	۴۳۴
R( $\Omega$ )	۱۳.۵	۹.۱۰	۴.۹۵	۲.۴۱	۱.۲۲	۰.۷۴	۰.۳۷

اندازه گاف انرژی را برآورد کنید.

۱-۳ مقدار  $0.0001\%$  ارسنیک به نمونه ژرمانیم مسأله قبل افزوده می‌شود. نشان دهید که در دمای اتاق، تمام اتم‌های بخشنده یونیده‌اند. این امر چه تأثیری بر رسانندگی نمونه در دمای اتاق دارد؟ در حدود چه دمایی رسانندگی ذاتی با رسانندگی ناشی از اتم‌های ناخالصی برابر خواهد بود؟

۱-۴ رسانندگی ذاتی Si را در دمای اتاق محاسبه کنید. اگر  $10^{20}\text{ m}^{-3}$  اتم فسفر به Si افزوده شود، تراکم حامل‌ها چقدر خواهد شد؟ موقعیت جدید تراز فرمی را محاسبه کنید.

۱-۵ رسانندگی ذاتی InSb را در دمای اتاق حساب کنید. تعدادی اتم Te جانشین برخی از اتم‌های Sb می‌شوند. کمیت‌های زیر را محاسبه کنید: (الف) انرژی یونش اتم ناخالصی Te، (ب) شعاع مدار الکترونی که ضعیف‌ترین پیوند را به اتم Te در InSb دارد، (پ) تراکم Te مورد نیاز برای ایجاد همپوشی بین اربیتال‌های اتم‌های ناخالصی Te، (ت) تراکم الکترون‌ها و حفره‌ها در حضور این مقدار Te و موقعیت جدید تراز فرمی.

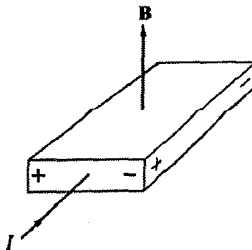
۱۰-۶ نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم با فوتون‌هایی با انرژی  $\hbar\omega (< E_g)$  پرتو دهی می‌شود و به این ترتیب، زوج‌های الکترون-حفره خلق می‌شوند. روابط مربوط به انرژی جنبشی و بردار موج این حامل‌های بار را به دست آورید. فوتون‌های با انرژی  $1.6 \text{ eV}$  توسط GaAs،  $E_g = 1.4 \text{ eV}$ ، جذب می‌شوند. انرژی و بردار موج زوج الکترون-حفره‌ها را محاسبه کنید.

۱۰-۷ برای نمونه نیمرسانایی که به شدت از نوع p است، رابطه‌ای مشابه رابطه (۱۰-۲۹) به دست آورید. در صورت وجود هر دو نوع آلاینده بخشنده و پذیرنده، آن رابطه به چه صورت در خواهد آمد؟

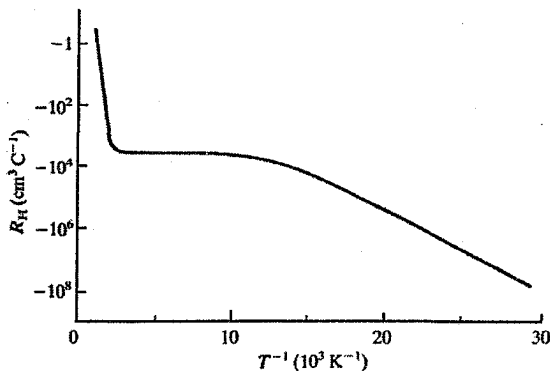
۱۰-۸ Si با ۱ ppm آلومینیم آلاینده می‌شود. نشان دهید که در دمای اتاق چگالی حامل‌های ذاتی در مقایسه با چگالی حامل‌های غیرذاتی ناچیز است، و به علاوه، بیش از ۹۵٪ ناخالصی‌ها در این دما یونیده‌اند. سپس موقعیت تراز فرمی در  $300 \text{ K}$  و  $100 \text{ K}$  و نیز نسبت رسانندگی‌ها در این دو دما را به دست آورید.

۱۰-۹ مقاومت ویژه یک نمونه بسیار خالص Ge در  $300 \text{ K}$ ، برابر با  $3.9 \Omega \text{ m}$  است. گاف نواری آن را محاسبه کنید. سپس این نمونه با  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  بور آلاینده می‌شود. چگالی الکترون‌ها و حفره‌ها و مقاومت ویژه نمونه جدید را به دست آورید. تراز فرمی نمونه آلاینده کجا قرار می‌گیرد؟

۱۰-۱۰ یک ورقه مستطیل شکل نیمرسانا به ابعاد  $1 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ ، حامل جریان  $I = 1.5 \text{ mA}$  در امتداد طولش است که آفت پتانسیل مربوطه برابر با  $78 \text{ mV}$  است. وقتی میدان مغناطیسی  $B = 0.7 \text{ wb m}^{-2}$  عمود بر سطح بزرگتر نمونه اعمال شود، اختلاف پتانسیلی به اندازه  $6.8 \text{ mV}$  در امتداد عرضی نمونه ظاهر می‌شود. نوع، چگالی و تحرک حامل‌های جریان را تعیین کنید.



۱۱-۱۰ تغییرات دمایی ضریب هال یک نیمرسانا به صورت زیر است. (الف) نوع آلاینده‌گی و (ب) تراکم آلاینده را تعیین کنید.



۱۲-۱۰ با توجه به توصیف اثر هال در فصل ۶، ماتریس رسانندگی را برای حالت دوبعدی (B<sub>0</sub>) موازی محور Z و حرکت الکترون‌ها محدود به صفحه (y, x) تعیین کنید. در شرایطی که  $\omega_c \tau \gg 1$  باشد، ماتریس رسانندگی چه شکلی دارد؟ با وارون کردن این ماتریس، ماتریس مقاومت ویژه را به دست آورده و نشان دهید که وقتی  $\omega_c \tau \gg 1$  باشد، داریم:

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}, \quad \sigma_{xy} = -\frac{1}{\rho_{xy}}$$

روابط بالا در بحث اثر کوانتومی هال به کار می‌روند.

## مغناطیس

پدیده‌های مغناطیسی در فیزیک حالت جامد از موقعیت برجسته‌ای برخوردارند. کاربردهای عملی مغناطیس، از نظر فناوری و تجاری بسیار اهمیت دارند. این در حالی است که خواص مغناطیسی گوناگونی که مواد مختلف نشان داده‌اند، عرصه را برای آزمایش‌ها و پژوهش‌های نظری گسترده گشوده است. مواد معمول به هر شکلی که باشند، خواه به صورت اتم‌ها، یون‌ها و مولکول‌های آزاد، و یا به صورت توده‌های چگال، آثار مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. زیرا در یک میدان مغناطیسی خارجی، گشتاور دوقطبی مغناطیسی در آنها ایجاد می‌شود. البته، امکان دارد اتم‌ها یا یون‌های خاصی گشتاور دوقطبی مغناطیسی دائمی داشته باشند (شکل ۱-۱۱ را ببینید). مغناطش  $M$  یک نمونه کپه‌ای به صورت گشتاور دوقطبی مغناطیسی بر واحد حجم یا بر واحد جرم تعریف می‌شود. پذیرفتاری مغناطیسی بر واحد جرم بر حسب مغناطش واحد جرم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B_0} \quad (1-11)$$

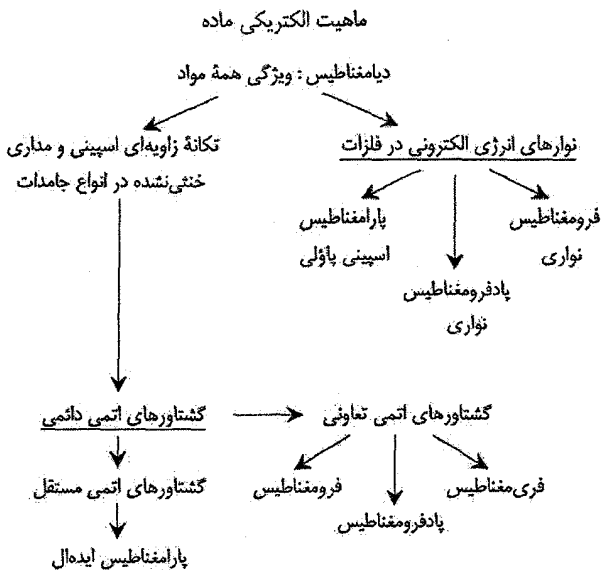
که در آن،  $B_0$  میدان مغناطیسی محیط<sup>۱</sup> و  $\mu_0$  نفوذپذیری خلأ است.

معمولاً، از آنجا که تعیین جرم یک نمونه آسانتر از تعیین حجم آن است، لذا اغلب پذیرفتاری جرمی ( $\chi$ ) مورد توجه قرار می‌گیرد. یکی از روش‌های اندازه‌گیری  $\chi$  یا  $M$ ، تعیین نیروی  $F$  وارد بر نمونه‌ای به جرم  $m$  در یک شیب میدان مغناطیسی با تغییر منظم است:

$$F = \frac{d}{dz} (m M B_0) = \frac{m \chi B_0}{\mu_0} \frac{dB_0}{dz}$$

در روش ایستایی، شیب در راستای عمود بر میدان است و با طراحی مناسب آهنربای مولد میدان، می‌توان  $B_0$  را  $dB_0/dz$  چنان تنظیم کرد که مقدار آن در سرتاسر حجم نمونه (معمولاً چند  $\text{mm}^3$ )

<sup>۱</sup>  $B_0 = \mu_0 H - 1$ . در این فصل میدان مغناطیسی محیط بر حسب گاوس یا تسلا، با  $B_0$  نشان داده می‌شود. در سیستم SI،  $\kappa = \rho \chi$  بدون بعد و  $\chi$  دارای بعد  $\text{kg}^2 \text{m}^{-1}$  است.



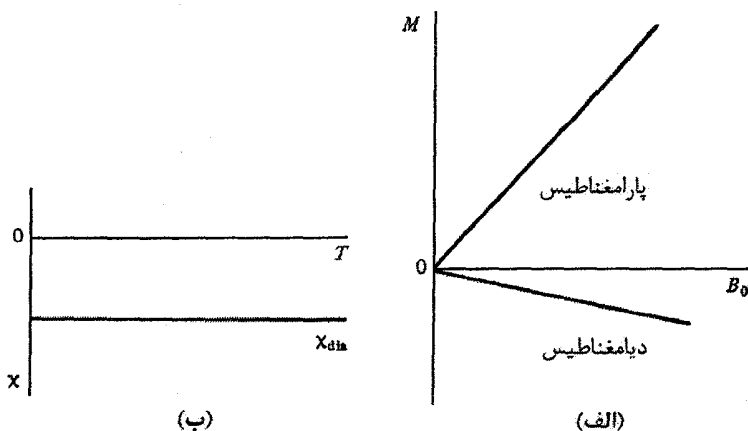
شکل ۱-۱۱ شجره‌نامه مغناطیس.

ثابت باشد. اندازه نیرو با توزین توسط یک ترازوی حساس، معمولاً یک ترازوی الکترومغناطیسی، تعیین می‌شود. در روش نوسانی، شیب موازی با میدان است. نمونه به یک میله سخت و سبک متصل می‌شود و ارتعاش‌های القا شده در این میله با یک حسگر پیزوالکتریک آشکارسازی می‌شوند. به خاطر مشکلات موجود در تعیین شیب میدان، در این روش‌ها لازم است از یک ماده مرجع شناخته‌شده برای تنظیم دستگاه استفاده شود.

در روشی دیگر، نمونه را از میان پیچه‌های آشکارسازی که بین قطب‌های یک آهنربا قرار دارند، عبور داده و یا در آنها به ارتعاش در می‌آورند. ولتاژ سیگنالی که در پیچه‌های آشکارساز القا می‌شود را می‌توان اندازه‌گیری و با ولتاژ مربوط به یک نمونه مرجع مقایسه کرد. در حساس‌ترین وسیله‌ای که بر اساس این رهیافت کار می‌کند، یک میدان مغناطیسی بسیار یکنواخت حاصل از یک آهنربای ابرسانا، و یک پیچه آشکارساز که بخشی از یک «مبدل مغناطیسی» است به کار می‌روند. یعنی پیچه آشکارساز با حلقه دیگری سری است، که این حلقه کسر کوچکی از تغییر شار را به یک آشکارساز ابرسانای میکروسکوپیکی، که به طور کامل در حفاظ مغناطیسی قرار دارد، منتقل می‌کند. این آشکارساز شار مغناطیسی، اسکوئید (وسیله تداخل کوانتومی ابررسانایی، بخش‌های  $13-13$  و  $13-14$  را ببینید) خوانده می‌شود. این آشکارساز می‌تواند تغییراتی معادل با کسری از کوانتوم شار  $h/2e$  ( $2 \times 10^{-15}$  Wb) را ثبت کند.

## ۱-۱۱ دیامغناطیس

اثر میدان مغناطیسی خارجی بر حرکت مداری الکترون‌های ماده، موجب شکل‌گیری دیامغناطیس می‌شود. به عبارت دیگر، همواره یک سهم منفی در پذیرفتاری کل وجود دارد. این ویژگی را می‌توان به صورت زیر درک کرد. یک تک‌الکترون در مدار اتمی خود، مثل یک حلقه جریان بدون مقاومت کلاسیکی است که از نظر کلاسیکی، حتی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، باید دارای یک گشتاور مغناطیسی باشد. اعمال میدان باعث تغییر شار مغناطیسی در مدار حلقه جریان می‌شود. بر اساس قانون لنز، یک نیروی e.m.f. با اثر مغناطیسی معکوس به وجود می‌آید، که موجب کاهش جریان و گشتاور وابسته به آن می‌شود. از آنجا که حلقه جریان بدون مقاومت است، این وضعیت تا زمانی که میدان وجود دارد، برقرار است. این سهم دیامغناطیسی منفی در گشتاور دو قطبی القایی است، که علاوه بر ترازهای ظرفیت، در ترازهای لایه‌های زیرین اتمی نیز به وجود می‌آید. این اثر همواره وجود دارد و با این که کوچک است، ولی به اندازه‌ای هست که بر مطالعه سایر رفتارهای مغناطیسی ضعیف (مثل پارامغناطیس پاولی الکترون آزاد گونه<sup>۱</sup>، که در فلزات ظاهر می‌شود) اثر بگذارد. گازهای بی‌اثر، که اتم‌های آنها ساختار پوسته‌ای الکترونی بسته دارند، و یون‌های با پیکربندی الکترونی مشابه (مثل  $\text{Cu}^+$ ،  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$ ) نمونه‌هایی از مواد دیامغناطیس خالصند. پذیرفتاری مواد دیامغناطیسی کوچک و مستقل از شدت میدان اعمال‌شده و دماست (شکل ۱۱-۲).



شکل ۱۱-۲ (الف) پذیرفتاری مواد پارامغناطیس و دیامغناطیس مستقل از شدت میدان مغناطیسی خارجی است. (ب) پذیرفتاری دیامغناطیس از دما نیز مستقل است.

انتظار می‌رود که پذیرفتاری دیامغناطیس به ظرفیت الکترونی (عدد اتمی) اتم‌ها و مساحت اربیتال‌های اشغال شده (یعنی به شعاع مدار  $R_i$ ) بستگی داشته باشد. اگر  $Z$  عدد اتمی باشد، پس از یک سری محاسبات رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\chi_{dia} = -\mu_0 \frac{Ne^2}{6m} \sum_{i=1}^Z \langle R_i^2 \rangle \quad (2-11)$$

در کار با فلزات، تصحیحات مربوط به دیامغناطیس معمولاً به طور تجربی وارد می‌شود. در مقایسه با سایر رفتارهای مغناطیسی، مطالعه دیامغناطیس، به جز مورد ویژه اثر دهااس-فن آلفن<sup>۱</sup>، اهمیت به مراتب کمتری دارد. در ادامه همواره فرض می‌شود که سهم دیامغناطیسی در داده‌های تجربی تصحیح شده است.

### ۱۱-۲ گشتاورهای مغناطیسی اتمی: پارامغناطیس

در یک ماده پارامغناطیس، گشتاور دوقطبی برآیند کل با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی افزایش می‌یابد، بنابراین پذیرفتاری مثبت است. در میدان‌هایی با شدت معمولی (کمتر از ۱.۵ T) و در دماهایی که خیلی پایین نباشند، پذیرفتاری مستقل از میدان خارجی است (شکل ۱۱-۲ الف). پیش از این با نوعی پارامغناطیس در گاز الکترون آزاد آشنا شدیم، و دیدیم پذیرفتاری آن مستقل از دماست (بخش ۶-۳-۴). اکنون انواع دیگری از مواد را در نظر می‌گیریم که مدارهای الکترونی در آنها مشخصه اتمی خود را حفظ می‌کنند. برای مثال اتم‌های آزاد، آن گونه که در بخار فلزات وجود دارند، و یون‌های نمک‌هایی از قبیل  $FeCl_4$  و اشکال دیگری از جامدات و مایعات از این جمله‌اند. خواهیم دید که پذیرفتاری این مواد اغلب به شدت وابسته به دماست.

پیش از این، حرکت مداری یک الکترون در اتم را با یک حلقه جریان مقایسه کردیم، و به هر الکترون با تکانه زاویه‌ای مداری محدود (عدد کوانتومی  $l$ ) می‌توان یک مؤلفه  $Z$  گشتاور مغناطیسی  $\mu_B l$  نسبت داد. اتم یا یون کامل دارای یک تکانه زاویه‌ای مداری کل متناظر با عدد کوانتومی  $L$  است، بنابراین بیشینه مؤلفه  $Z$  گشتاور مغناطیسی مداری آن برابر با  $L \mu_B$  است. افزون بر این، هر الکترون یک گشتاور مغناطیسی اسپینی نیز دارد، که برابر با یک مگنتون بوهر است. اگر عدد کوانتومی اسپینی برآیند اتم  $S$  باشد، آنگاه تکانه زاویه‌ای کل آن را بر حسب عدد کوانتومی  $J$  می‌نویسیم، که به صورت زیر تعریف می‌شود:



$$J = L + S \quad (۳-۱۱)$$

از هر S و L معین، مقادیر مختلفی برای J به دست می آید که ساختار چندگانه‌ای را ایجاد می کنند. پایین ترین تراز این چندگانگی، حالت پایه اتم یا یون است. مقدار J هر حالت، اندازه مؤلفه Z گشتاور مغناطیسی مربوط به آن را تعیین می کند، که از رابطه زیر به دست می آید:

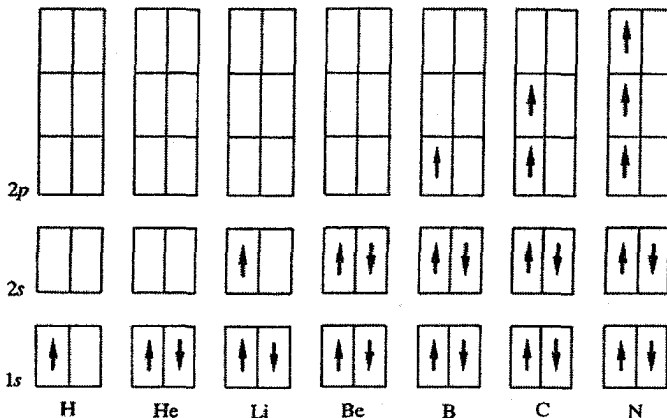
$$\mu = g \mu_B J \quad (۴-۱۱)$$

که  $\mu$  پیشینه مؤلفه Z برآیند گشتاور مغناطیسی اتم آزاد است. این گشتاور دائمی و فناناپذیر است. تنها جنبه تغییرپذیر این گشتاور، مؤلفه تجزیه شده آن در برخی امتدادهای خاص، مثلاً در راستای یک میدان مغناطیسی خارجی است. کمیت g نسبت مغناطومکانیکی است، که ضریب شکافتگی لانده نامیده می شود،<sup>۱</sup>

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (۵-۱۱)$$

از توصیف بوهر-استونر در مورد ساختارهای دوره‌ای عناصر می دانیم که الکترون‌ها همواره طوری ارییتال‌های اتمی را اشغال می کنند که ضمن پیروی از اصل طرد پاؤلی، بزرگترین اسپین برآیند را ایجاد کنند. پوسته‌های الکترونی بسته، تکانه زاویه‌ای برآیند اسپینی و مداری ندارند، لذا گشتاور مغناطیسی اتمی برآیندی نیز ایجاد نمی کنند. این پوسته‌های پر صرفاً خواص دیامغناطیسی دارند. از طرف دیگر، اتم یا یونی با زیرپوسته یا پوسته ناکامل الکترونی گشتاور مغناطیسی دارد، که در این زمینه فلزات واسط و فلزات خاکی نادر از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. در اتم‌ها یا یون‌های آزاد، حالت مغناطیسی بر حالت‌های دیگر برتری دارد، زیرا بنابر اصل طرد پاؤلی، الکترون‌های با اسپین مشابه خیلی به هم نزدیک نمی شوند، و بدین وسیله انرژی پتانسیل کولنی کاهش می یابد. باید تأکید کرد که برای اتم‌های آزاد حالت مغناطیسی یک حالت عادی ماده است (شکل ۳-۱۱).

وقتی اتم‌ها به صورت توده‌ای انباشته می شوند، گشتاور اتمی متوسط معمولاً از دست می رود. آگاهی از علت این موضوع چندان پیچیده نیست. برای مثال اتم‌های Na و Cl را در نظر بگیرید که هر دو دارای گشتاور مغناطیسی اتمی اند. اما وقتی ترکیب شوند تا  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  شکل گیرد، یک الکترون از Na به Cl انتقال می یابد و ساختار الکترونی یون‌هایی که به این ترتیب شکل می گیرند، ساختار یک گاز بی اثر است، و لذا گشتاور مغناطیسی از بین می رود. همین وضعیت ممکن است در مورد عناصری رخ دهد که شکل پایدارشان مولکولی است. مثلاً هیدروژن اتمی یک گشتاور مغناطیسی به اندازه یک مگنتون بوهر دارد. اما حالت پایدار هیدروژن مولکولی است که در آن الکترون‌ها



شکل ۱۱-۳ اتم‌های آزاد حالت مغناطیسی را ترجیح می‌دهند، زیرا اصل پاولی طرفدار اسپین‌های موازی است. این موضوع به عنوان یک مثال در اینجا برای هفت عنصر اول جدول تناوبی بررسی شده است.

زوجند و اسپین‌های در خلاف جهت هم، و در نتیجه تکانه زاویه‌ای مداری صفر دارند. بنابراین مولکول هیدروژن ماهیت دیامغناطیسی دارد. برای  $N_2$ ، و در واقع اغلب گازهای مولکولی دواتمی، نیز وضعیت مشابهی برقرار است. در این میان،  $O_2$  و  $NO$  که هر دو به شدت پارامغناطیسند دو استثنای مهم هستند (لوح ۱۱-۱ در صفحه‌های ۴۰۶ و ۴۰۷ را ببینید). چون بسیاری از عناصر، مانند هیدروژن و نیتروژن، به صورت توده‌های مولکولی چگالیده می‌شوند، این عناصر نیز صرفاً دیامغناطیسند (باز هم به جز  $O_2$  و  $NO$ ).

اتم‌های فلزی با ظرفیت فرد، گشتاور مغناطیسی اتمی دارند که با شکل‌گیری ماده جامد از بین می‌رود. چنان که می‌دانیم، دلیل آن این است که الکترون‌های ظرفیت ماهیت اتمی خود را از دست داده و گاز الکترونی تشکیل می‌دهند، که ویژگی‌های دیامغناطیس لاندائو و پارامغناطیس پاولی را موجب می‌شود.

به این ترتیب، اتم‌هایی که گشتاور مغناطیسی آنها مربوط به الکترون‌های ظرفیت است، با تشکیل مولکول، ترکیب یا توده‌های بزرگتر، عموماً گشتاور خود را از دست می‌دهند، زیرا الکترون‌های ظرفیت به راه‌های مختلف (مثل پیوندهای یونی، کووالانسی و یا فلزی) با سایر اتم‌های اتبوه به اشتراک گذاشته می‌شوند، و بنابراین مشخصه اتمی جایگزیده خود را از دست می‌دهند. برعکس می‌توان گفت که اگر الکترون‌هایی که گشتاور اتمی را ایجاد می‌کنند در حالت چگالیده (توده‌ای) نیز مشخصه اتمی خود را حفظ کنند، در آن صورت ماده چگالیده ویژگی‌های مغناطیسی خاصی خواهد داشت. این وضعیت در فلزات خاکی نادر به خوبی دیده می‌شود. گشتاور اتمی فلزات اصولاً

ناشی از الکترون‌های ۴f است، که چنان که پیش از این مشاهده شد، در عمق اتم قرار دارند و از حضور اتم‌های پیرامون خود تأثیر چندانی نمی‌پذیرند. عناصر خاکی نادر، چه به صورت فلزات خالص و چه ترکیبات شیمیایی، معمولاً مغناطیسی بوده و جزئیات رفتارشان بسیار متنوع است. این وضعیت تا حد کمتری در مورد فلزات واسطه، به ویژه وقتی تشکیل ترکیبات یونی می‌دهند، نیز صادق است، زیرا مشخصه اتمی لازمه پوسته d حفظ می‌شود. البته، الکترون‌های d جزء بیرونی‌ترین الکترون‌های فلزات واسطه و لذا به شدت تحت تأثیر الکترون‌های اتم‌های همسایه‌ای قرار می‌گیرند که با آنها برهم‌کنش دارند. به موجب این برهم‌کنش‌ها، الکترون‌های d اغلب مشخصه اتمی خود را از دست می‌دهند و لذا گشتاور مغناطیسی مربوط به آنها نیز از بین می‌رود. چنان که پیش از این مشاهده شد، فلزات واسطه خالص از نظر گاز الکترونی، مغناطیسی‌اند. در عین حال، خواص مغناطیسی شدید برخی از این عناصر (Ni و Co، Fe، Mn) را باید استثنا در نظر گرفت، که درک منشأ واقعی رفتار مغناطیسی آنها عملاً دشوار است.

در ادامه رفتار مغناطیسی سیستم‌های زیر به کمک مدل‌های بسیار ساده بررسی خواهد شد:

(الف) یک گاز مغناطیسی ایده‌ال، که به صورت سیستمی از اتم‌های مغناطیسی بدون برهم‌کنش تعریف می‌شود؛

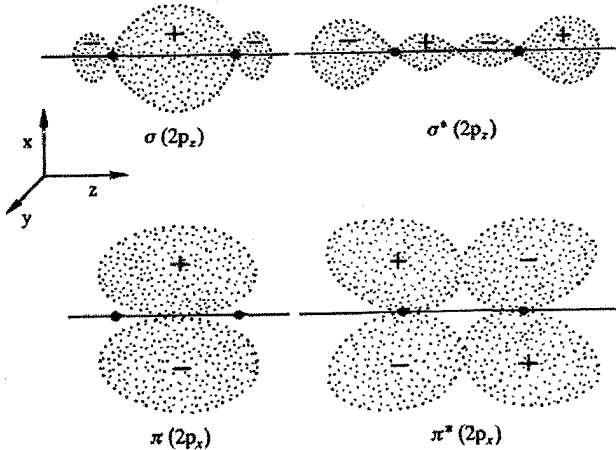
(ب) برخی از آلیاژها که در آنها، اتم‌های فلز واسطه حامل گشتاورهای مغناطیسی اتمی خوش‌تعریف و جایگزیده‌اند؛

(پ) توده‌هایی از اتم‌های مغناطیسی، که با هم برهم‌کنش می‌کنند تا از مجموعه خواص مغناطیسی ممکن، خاصیت فرومغناطیسی را ایجاد کنند.

تأکید می‌شود که عبارت "برهم‌کنش" به تبادل کوانتوم مکانیکی و نیروهای بستگی، که رفتار الکترون‌ها و خواص مغناطیسی آنها را در کنترل دارند، اطلاق می‌شود. برهم‌کنش‌های مغناطیسی کلاسیکی دوقطبی - دوقطبی بین آهنرباهای اتمی، بسیار کوچک و کاملاً بی‌اهمیتند. این برهم‌کنش‌ها وجود دارند، اما اثر آنها تنها در دماهای بسیار پایین، کمتر از  $0.01 K$ ، قابل مشاهده است، بنابراین از آنها چشم‌پوشی می‌شود. برهم‌کنش‌های تبدالی بین اسپین‌های الکترونی حامل گشتاور اتمی با یک انرژی تبدالی  $J$  مشخص می‌شوند. علامت  $J$  می‌تواند مثبت یا منفی باشد: علامت مثبت آن به تمایل اسپین‌های برهم‌کنش‌کننده به سمتگیری موازی (یعنی برهم‌کنش فرومغناطیسی) و علامت منفی به نظم پادموازی اسپین‌ها مربوط است، که برهم‌کنش پادفرومغناطیسی نامیده می‌شود.

## لوح ۱۱-۱ مولکول $O_2$

مولکول  $O_2$ ، مانند مولکولهای  $S_2$  و  $NO$ ، به شدت پارامغناطیس است، در حالی که  $N_2$  دیامغناطیس است. رفتار مغناطیسی این مولکولها و سایر مولکولها را می توان به کمک رهیافت مکانیک کوانتومی پیوند شیمیایی توضیح داد. تشکیل مولکولها را می توان به کمک ارییتالهای الکترونی مولکولی پیوندی که بار الکترونی را بین هستهها متمرکز می کنند، و ارییتالهای پادپیوندی که بار را پیرامون مولکولها پخش می کنند توصیف کرد (شکل ۱۱-۴). اگر ارییتال مولکولی حول امتداد پیوند، تقارن محوری داشته باشد، در آن صورت ارییتال  $\sigma$  خوانده می شود، در حالی که اگر تابع موج دارای یک صفحه گره ای دربرگیرنده محور پیوند باشد، آن را ارییتال  $\pi$  می نامیم. در رهیافت ارییتالی مولکولی برای تشکیل پیوند شیمیایی، فرض می شود که هر یک از الکترونهای بیرونی (در مولکول  $O_2$ ، الکترونهای  $2s$  و  $2p$ ) در مدار خود هر دو هسته را دربرگیرند. یعنی هر الکترون به جای تعلق به یک اتم معین، به مولکول تعلق دارد. البته، ارییتال مولکولی به صورت یک ترکیب خطی از ارییتالهای اتمی که همپوشی دارند، توصیف می شود. حالت های مولکولی مانع تشکیل ارییتالهای اتمی می شوند و، چنان که در شکل ۱۱-۵ نشان داده شده است، سیستمی از ارییتالهای پیوندی ( $\sigma$ ،  $\pi$ ) و پادپیوندی ( $\sigma^*$ ،  $\pi^*$ ) را تشکیل می دهند.

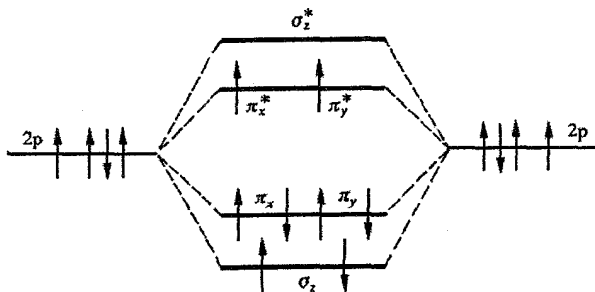


شکل ۱۱-۴ طرحواری از مقطع سطوح پیوندی ارییتالهای مولکولی که از ارییتالهای  $p$  اتمی در اتم اکسیژن شکل گرفته اند. یونهای اکسیژن با نقاط سیاه مشخص شده اند و محور مولکول موازی محور  $z$  است. پیوندهای  $\sigma$  و  $\sigma^*$  حول محور  $z$  تقارن چرخشی دارند. دامنه پیوندهای  $\pi$  و  $\pi^*$  در صفحه  $(y, z)$  صفر است. ارییتالهای  $\pi(2p_y)$  و  $\pi^*(2p_y)$  دارای صفحه گره ای ( $x, z$ ) هستند. علامت  $\pm$  علامت دامنه تابع موج را نشان می دهد.

اربیتال‌های  $\sigma$ ،  $\sigma^*$ ،  $\pi$  و  $\pi^*$  بدون توجه به تقارن اولیه ترازهای  $s$ ،  $p$ ،  $d$  و غیره به وجود می‌آیند. اگر محور پیوند در امتداد  $z$  باشد، آنگاه یک اربیتال پیوندی  $\sigma(2p_z)$  خواهیم داشت، که به طور طبیعی به بیشترین همپوشی مربوط می‌شود، در حالی که اربیتال‌های اتمی  $2p_x$  و  $2p_y$  سیستمی از اربیتال‌های پیوندی و پادپیوندی  $\pi$  عمود بر محور پیوند را ایجاد می‌کنند. به خاطر هم‌ارزی امتدادهای  $x$  و  $y$  در مولکول خطی با هسته‌های یکسان، این اربیتال‌های مولکولی  $\pi$  تبه‌گند.

در مولکول  $O_2$  هشت الکترون  $2p$  وجود دارد (هشت الکترون  $3p$  در مولکول  $S_2$ )، که باید در شش اربیتال مولکولی در دسترس، که از حالت‌های اتمی  $2p$  ناشی شده‌اند، قرار بگیرند. هر یک از اربیتال‌های  $\sigma(2p_z)$ ،  $\pi(2p_x)$  و  $\pi(2p_y)$  دو الکترون می‌گیرند و دو الکترون دیگر ترازهای تبه‌گن پادپیوندی  $\pi^*$  را اشغال می‌کنند. روشن است که این کار به گونه‌ای انجام می‌شود که اربیتال‌های مختلف با کمترین انرژی برهم‌کنش کولنی اشغال شوند، و این مهم با موازی بودن اسپین الکترون‌ها تحقق خواهد یافت. بنابراین، اربیتال‌های پادپیوندی تبه‌گن نیمه‌پری که احتمالاً در بالای یک نوار انرژی به وجود می‌آیند، منجر به یک برهم‌کنش تبادلی مثبت می‌شوند (این نظریه در مبحث برهم‌کنش هایزنبرگ، در بخش ۱۱-۷، آورده شده است).

در مورد  $NO$  و  $N_2$ ، توزیع الکترون‌ها بر اربیتال‌های مولکولی از نظر کیفی مشابه بالاست. اما در  $NO$  هفت الکترون  $2p$  وجود دارد که باید در اربیتال‌های مولکولی بشینند، و تنها یک الکترون برای سیستم اربیتال‌های تبه‌گن  $\pi^*$  باقی می‌ماند. مولکول  $NO$  مغناطیسی است، ولی کمتر از مولکول  $O_2$ . البته در مولکول  $N_2$ ، اربیتال‌های  $\pi^*$  خالی و همه اربیتال‌های با انرژی کمتر به طور کامل اشغال شده‌اند، بنابراین  $N_2$  دیامغناطیس است. برای مطالعه بیشتر مراجع [۱ و ۲] را ببینید.



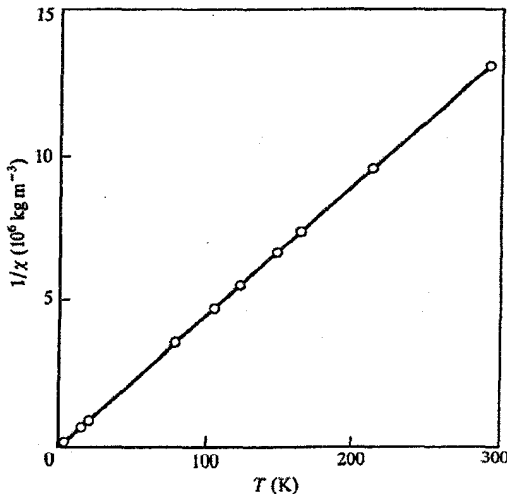
شکل ۱۱-۵ در سمت چپ و راست، اربیتال‌های اتمی  $p$  اتم اکسیژن آزاد نشان داده شده‌اند. اربیتال‌هایی که در مولکول اکسیژن شکل می‌گیرند، در مرکز نمودار رسم شده‌اند. چنان که دیده می‌شود، اربیتال‌های  $\pi$  ( $\pi^*$ ) تبه‌گن و اشغال شده‌اند (در عمل، ترازها به این صورت متقارن آرایش نیافته‌اند، زیرا اربیتال  $\sigma_2$  در  $O_2$  در انرژی بالاتری از ترازهای  $\pi_x$  و  $\pi_y$  قرار می‌گیرد، اما این موضوع ارتباطی به بحث حاضر ندارد).

## ۱۱-۳ گاز مغناطیسی ایده‌ال: مدل کلاسیکی

با این که فاراده<sup>۱</sup> نشان داد که رفتار مغناطیسی از ویژگی‌های عمومی مواد است، اما نخستین کسی که مطالعات اصولی در زمینه پارامغناطیس، عملاً با تأکید بر اثر دما، را آغاز کرد، کوری<sup>۲</sup> بود. او در سال ۱۸۹۵ به این نتیجه رسید که در حالی که پذیرفتاری مواد دیامغناطیس مستقل از میدان خارجی و دماست، اما پذیرفتاری غیرفلزات پارامغناطیس، گرچه مستقل از شدت میدان است، ولی دارای وابستگی دمایی مشخصه‌ای به صورت زیر است:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (۱۱-۶)$$

این رابطه، قانون کوری و C ثابت کوری نامیده می‌شود. پذیرفتاری مغناطیسی گاز اکسیژن به خوبی از قانون بالا پیروی می‌کند، به طوری که گاز اکسیژن را می‌توان با تقریب بسیار خوبی یک گاز مغناطیسی در نظر گرفت (شکل ۱۱-۶). البته باید توجه داشت که یک گاز مغناطیسی ایده‌ال لزوماً یک ماده گازی شکل نیست. لانژون<sup>۳</sup> در سال ۱۹۰۵ توصیف نظری ساده‌ای برای قانون کوری ارائه کرد. او فرض کرد که هر اتم گاز یک گشتاور دائمی  $\mu$  دارد، گرچه اطلاع دقیقی در مورد منشأ واقعی آن در دست نبود<sup>۴</sup>. این گشتاورها به موازات یک میدان خارجی همسو می‌شوند، و این همسویی ممکن است با حرکت گرمایی اتم‌ها مخدوش شود.



شکل ۱۱-۶ قانون کوری که در  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  مشاهده شده است [۳]

۱- Faraday

۲- Curie

۳- Langevin

۴- منشأ پدیده‌های مغناطیسی را نمی‌توان به طور کلاسیکی توصیف کرد. فرض لانژون مبنی بر وجود یک گشتاور مغناطیسی اتمی یکسان و مستقل از دما برای همه اتم‌ها، اشاره به ترازهای انرژی کوتابنده دارد.

حجمی از گاز مغناطیسی شامل  $N$  اتم و هر اتم با گشتاور مغناطیسی  $\mu$  را در نظر بگیرید. در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، گشتاورها توزیع کتره‌ای دارند، زیرا برهم کنش‌های دوقطبی-دوقطبی بسیار ضعیف و قابل چشم‌پوشی‌اند. اما اعمال یک میدان خارجی موجب بازجهتگیری آنها و در نتیجه پیدایش یک گشتاور برآیند در راستای میدان می‌شود. توزیع گشتاورهای اتمی در زاویه  $\theta$  با راستای میدان، در شکل ۷-۱۱ دیده می‌شود. سهم مغناطیسی گشتاور  $\mu$ ، که نسبت به میدان  $B_0$  با زاویه  $\theta$  منحرف شده است، در انرژی آزاد کل اتم برابر با  $-\mu B_0 \cos \theta$  است. این انرژی پتانسیل مغناطیسی موجب توزیع دوباره اتم‌ها می‌شود، به طوری که تعداد اتم‌هایی که نسبت به میدان  $B_0$  با زاویه  $\theta$  سمتگیری کرده‌اند، از آمار بولتزمن پیروی می‌کند:

$$dN = A \exp\left(-\frac{-\mu B_0 \cos \theta}{k_B T}\right) d\omega \quad (7-11)$$

که در رابطه بالا،  $d\omega$  جزء زاویه فضایی محدود به مخروط‌های  $\theta$  و  $\theta + d\theta$ ، و  $A$  یک ثابت است. با تعریف

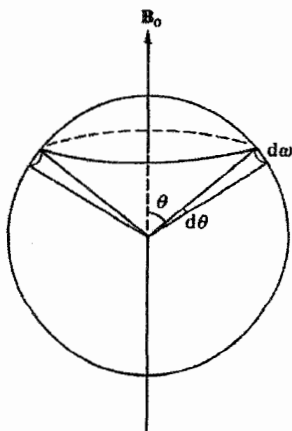
$$\alpha = \mu B_0 / k_B T \quad (8-11)$$

رابطه (۷-۱۱) به صورت زیر در می‌آید:

$$dN = A e^{\alpha \cos \theta} d\omega$$

و بدیهی است که

$$N = 2\pi \int_0^\pi A e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{\alpha} A \sinh \alpha \quad (9-11)$$



شکل ۷-۱۱ نمایش توزیع زاویه‌ای گشتاورهای اتمی در گاز پارامغناطیس ایده‌آل در حضور میدان  $B_0$ .

مؤلفه گشتاور کل در راستای میدان به صورت زیر است:

$$M = N \langle \mu \rangle = \int_0^\pi \mu \cos \theta dN \quad (10-11)$$

$$= 2\pi A \mu \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta$$

با محاسبه انتگرال بالا و با استفاده از رابطه (۹-۱۱) داریم:

$$M = N \langle \mu \rangle = N \mu \left( \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (11-11)$$

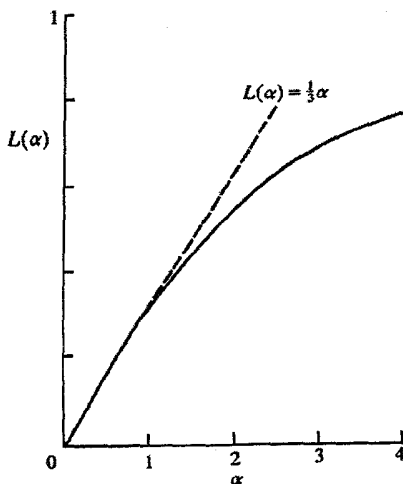
$L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha$  به عنوان تابع لانژون شناخته می شود.

معادله (۱۱-۱۱) رفتار یک گاز مغناطیسی کلاسیکی را به صورت تابعی از دما و شدت میدان توصیف می کند. در دمای ثابت، تغییرات مغناطش با  $B_0$  به صورت شکل ۸-۱۱ است. نخست، این بستگی خطی است، اما به تدریج در میدان های شدیدتر گشتاور اشباع می شود. در دمای اتاق، تا میدان های از مرتبه  $10^4$  T، انحراف قابل ملاحظه ای از رفتار خطی دیده نمی شود. پیش از این اشاره شد که انرژی های مغناطیسی بسیار کوچکند و در دماهای معمول داریم:  $k_B T \gg \mu_B B_0$ . بنابراین  $\alpha$  معمولاً کمیت بسیار کوچکی، کمتر از  $10^{-2}$ ، است و در چنین شرایطی  $L(\alpha) \approx \frac{1}{3} \alpha$ ، به طوری که رابطه (۱۱-۱۱) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{\alpha}{3} = \frac{\mu B_0}{3 k_B T} \quad (12-11)$$

یا

$$M = N \langle \mu \rangle = \frac{N \mu^2 B_0}{3 k_B T}$$



شکل ۸-۱۱ تابع لانژون.



بنابراین برای پذیرفتاری داریم:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{\mu_0 N \mu^r}{r k_B T} = \frac{C}{T} \quad (11-13)$$

اگر یک مولکول گرم گاز را در نظر بگیریم،  $N$  در رابطه بالا همان عدد آووگادرو است و در این صورت پذیرفتاری مولی به صورت زیر خواهد بود:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{mol}} &= \frac{\mu_0 N \mu^r}{r k_B T} = \frac{\mu_0 N^r \mu^r}{r RT} \\ &= \frac{\mu_0 \Sigma^r}{r RT} \end{aligned} \quad (11-14)$$

که  $\Sigma \equiv N \mu$ ، گشتاور مولی است. بی‌درنگ مشاهده می‌شود که رابطه (11-14) همان قانون کوری است. به این ترتیب ثابت کوری از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$C_{\text{mol}} = \frac{\mu_0 \Sigma^r}{r R} \quad (11-15)$$

بنابراین، با مطالعه پذیرفتاری یک گاز پارامغناطیس، می‌توان گشتاور اتمی  $\mu$  را به طور مستقیم تعیین کرد.

## ۱۱-۴ گاز مغناطیسی ایده‌آل: مدل کوانتومی

مدل لائزون توصیف خوبی از بستگی دمایی پذیرفتاری یک گاز پارامغناطیس ایده‌آل ارائه می‌دهد، اما قادر به توضیح منشأ گشتاور اتمی نیست. این کار تنها پس از ظهور مکانیک کوانتومی ممکن شد. در یک اتم یا یون آزاد، عدد کوانتومی  $J$  به مؤلفهٔ تکانهٔ زاویه‌ای کل نسبت داده می‌شود، که در این صورت گشتاور مغناطیسی اتم برابر با  $g \mu_B J$  است. برخلاف نظریهٔ کلاسیکی، در شرایط کوانتس فضایی، این گشتاور تنها می‌تواند سمتگیری‌های گسسته‌ای در فضا داشته باشد. این سمتگیری‌ها به گونه‌ای هستند که مؤلفه‌های گشتاور مغناطیسی در راستای میدان مغناطیسی خارجی عبارتند از:

$$-g \mu_B J, -g \mu_B (J-1), -g \mu_B (J-2), \dots, \dots, +g \mu_B (J-2), +g \mu_B (J-1), +g \mu_B J$$

یعنی به طور کلی تعداد  $2J + 1$  سمتگیری ممکن وجود دارد. اندازهٔ مؤلفه‌های  $J$  با عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  توصیف می‌شود، به طوری که مؤلفه‌های گشتاور برابر با  $g \mu_B m$  هستند. در حضور یک میدان  $B_0$  اتمی با عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$  انرژی پتانسیلی برابر با  $-g \mu_B m B_0$  به دست می‌آورد.

اکنون اگر منطق لانژون را برای این سیستم به کار ببریم، تعداد اتم‌های با گشتاور  $g\mu_B m$  در راستای میدان از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$dN = A \exp\left(-\frac{g\mu_B m B_0}{k_B T}\right) \quad (16-11)$$

و یا

$$N = A \sum_{-J}^{+J} \exp\left(\frac{g\mu_B m B_0}{k_B T}\right) \quad (17-11)$$

در نتیجه

$$dN = N \exp\left(\frac{g\mu_B m B_0}{k_B T}\right) / \sum_{-J}^{+J} \exp\left(\frac{g\mu_B m B_0}{k_B T}\right) \quad (18-11)$$

با تعریف

$$\beta = \frac{g\mu_B B_0}{k_B T}$$

خواهیم داشت:

$$dN = N e^{\beta m} / \sum_{-J}^{+J} e^{\beta m}$$

به سادگی دیده می‌شود که مؤلفه مغناطش در راستای میدان به صورت زیر است:

$$M = \sum_{-J}^{+J} g\mu_B m dN = N \sum_{-J}^{+J} g\mu_B m e^{\beta m} / \sum_{-J}^{+J} e^{\beta m} \quad (19-11)$$

فرض می‌کنیم  $\beta$  کوچک باشد، که مطابق با رفتار دماهای بالاست. لذا می‌توان نوشت:  $e^{\beta m} = 1 + \beta m$  به طوری که رابطه (۱۹-۱۱) به صورت زیر در می‌آید:

$$M = N \sum_{-J}^{+J} g\mu_B m (1 + \beta m) / \sum_{-J}^{+J} (1 + \beta m) \quad (20-11)$$

برای ادامه محاسبه، به حاصل جمع‌های زیر نیاز است:

$$\sum_{-J}^{+J} m = 0$$

$$\sum_{-J}^{+J} 1 = \sum_{-J}^{+J} m^0 = 2J + 1$$

$$\sum_{-J}^{+J} m^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1)$$

با جایگذاری این نتایج در رابطه (۲۰-۱۱)، خواهیم داشت:

$$\frac{M}{B_0} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{2 k_B T} J(J+1) \quad (21-11)$$

$$\chi = \frac{\mu_0 N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T} \quad (22-11)$$

از مقایسه رابطه (۲۲-۱۱) با رابطه کلاسیکی (۱۱-۱۳)، مشاهده می‌شود که در صورت برابر گرفتن گشتاور کلاسیکی  $\mu$  با کمیت  $\mu_B g [J(J+1)]^{1/2}$ ، این دو نتیجه یکسان خواهند بود. از این رو، این کمیت گشتاور مغناطیسی اتمی مؤثر خوانده می‌شود:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B g [J(J+1)]^{1/2} \quad (23-11)$$

$$p = g [J(J+1)]^{1/2} \quad (24-11)$$

که  $p$  به عنوان عدد مگنتون بوهر مؤثر شناخته می‌شود.

در به دست آوردن روابط بالا، به طور ضمنی فرض شد که همه اتم‌ها در حالت الکترونی (طیفی) یکسانی هستند، یعنی تمام اتم‌ها مقدار  $J$  یکسانی دارند. یک اتم یا یون آزاد مقادیر  $L$  و  $S$  معینی دارد، اما از ترکیب برداری آنها مقادیر متعدد  $J$ ، که  $J$  و ... به دست می‌آید. معمولاً یک مقدار  $J$  مربوط به کمترین انرژی وجود دارد که حالت پایه اتم یا یون را مشخص می‌کند. در بررسی بالا فرض شده است که سایر حالت‌های طیفی اشغال نشده‌اند، به این معنی که انرژی حالت معین که به حالت پایه  $J$  نزدیکترین است، به اندازه کافی بالاتر از آن قرار دارد، به طوری که جمعیت آن قابل چشم‌پوشی است. به عبارت دیگر:

$$\hbar \omega(J, J') \gg k_B T \quad (25-11)$$

معمولاً، نه همیشه، وضعیت بدین گونه است.

در میدان‌های مغناطیسی بسیار شدید و دماهای پایین (حدود ۴ K)، فرض کوچک بودن کمیت  $\beta$  دیگر صادق نخواهد بود و رابطه (۱۱-۱۹) را باید بدون تقریب محاسبه کرد. در اینجا تنها به ذکر نتیجه بسنده می‌کنیم:

$$M = N \langle \mu \rangle = N g \mu_B J \left[ \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)\alpha}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right] \quad (26-11)$$

که در آن

$$\alpha = \frac{g \mu_B J B_0}{k_B T} \quad (27-11)$$

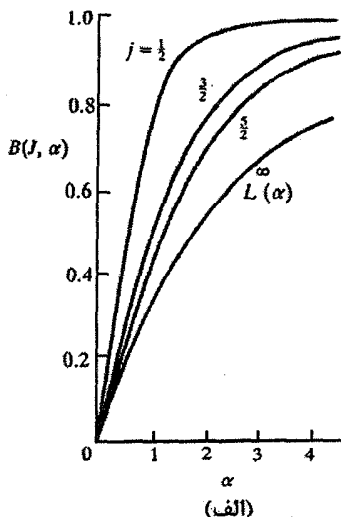
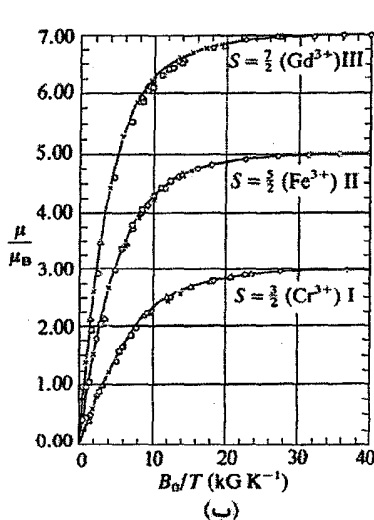
به عبارتی داریم:

$$M = N\langle\mu\rangle$$

$$= Ng\mu_B J B(J, \alpha) \quad (11-28)$$

که  $B(J, \alpha)$  نمایانگر تابع داخل کروسه در رابطه (۱۱-۲۶) بوده و با عنوان تابع بریلون شناخته می‌شود. تابع بریلون معادل کوانتومی تابع لانژون است و مغناطش را به صورت تابعی از دما و میدان خارجی مشخص می‌کند (شکل ۱۱-۹). مشاهده می‌شود که در دماهای پایین و در حضور میدان‌های مغناطیسی شدید ( $\alpha$  بزرگ)، مؤلفه گشتاور اشباع می‌شود، اما اشباع در  $M = Ng\mu_B J$  رخ می‌دهد، نه در  $[J(J+1)]^{1/2}$ . از برازش داده‌های تجربی با رابطه (۱۱-۲۸) می‌توان  $J$  خاصی را به اتم مغناطیسی نسبت داد.

البته در تقریب دمای بالا به کمک قانون کوری و با استفاده از رابطه (۱۱-۲۲)، نیز می‌توان یک مقدار برای  $J$  به دست آورد. به این ترتیب، نتیجه می‌گیریم که آگاهی از رفتار مغناطیسی یک گاز مغناطیسی ایده‌ال اطلاعاتی پیرامون حالت طیفی اتم یا یون مغناطیسی به دست می‌دهد. چون گازهای مغناطیسی معدودند، ممکن است اعتراض شود که مفهوم گاز مغناطیسی ایده‌ال بسیار محدود است. ولی برای برآورده شدن معیارهای یک گاز مغناطیسی ایده‌ال، نیازی به داشتن یک ماده گازی نیست. تنها لازم است که اتم‌های مغناطیسی به اندازه کافی از هم جدا باشند، تا هر گونه برهم‌کنش تبادلی متقابل بسیار ضعیف و قابل چشم‌پوشی باشد. بنابراین، نمکی مانند  $MnSO_4(NH_4)_7SO_4 \cdot 6H_2O$



شکل ۱۱-۹ تابع بریلون (الف) نظری و (ب) تجربی.  $\circ$ : ۱,۲۰ K;  $\triangle$ : ۲,۱۰ K;  $\times$ : ۲,۰۰ K;  $\square$ : ۴,۲۱ K (داده‌های تجربی از مرجع [۲] گرفته شده‌اند).

تقریب خوبی از یک گاز مغناطیسی ایده‌ال است، زیرا تنها یون دارای گشتاور اتمی، یون دو ظرفیتی Mn است. یون‌های Mn در نمک مخلوط پخش شده و سپس با محیط آبی تبلور، رقیق می‌شوند. این گونه نمک‌ها با عنوان نمک‌های مغناطیسی رقیق شناخته می‌شوند و موضوع مطالعات گسترده‌ای بوده‌اند. تجربه نشان می‌دهد که برای این گونه نمک‌ها رابطه زیر برقرار است:

$$\chi = \frac{C}{T + \Delta}$$

که در آن،  $\Delta$  معمولاً کمیت کوچکی در گستره  $\pm 10 \text{ K}$  و اغلب نزدیک به صفر است. کمیت  $\Delta$  را می‌توان به عنوان مقیاسی برای برهم کنش‌های تبدیلی مغناطیسی مانده تفسیر کرد. مشاهده شده است که رفتار اشباعی این نمک‌ها در دماهای پایین دقیقاً از تقریب بریلوئن و رابطه (۱۱-۲۶) پیروی می‌کند. اما آیا می‌توان حالت پایه طیفی یک اتم یا یون آزاد را پیش‌بینی کرد؟ در اصل باید معادله شرودینگر را حل کرد و ویژه مقادیر مربوط به حالت‌های طیفی مختلف را تعیین نمود، و آنگاه ویژه مقادیری که کمترین انرژی را می‌دهد، مشخص کرد. این کار با اطلاعات و امکانات محاسباتی امروز عملی است، اما در سال ۱۹۲۷، که تنها یک سال از ارائه معادله شرودینگر می‌گذشت، وضعیت کاملاً متفاوت بود. با وجود این، در آن زمان هوند<sup>۱</sup> با استفاده از مدل برداری اتم، داده‌های طیف سنجی تجربی را به هم ارتباط داد و به قواعد مشهور خود دست یافت، که با در نظر گرفتن اصل پاؤلی عبارتند از:

(الف) S بیشینه است؛

(ب) در حالی که شرط (الف) برآورده می‌شود، L بیشینه است؛

$$J = \begin{cases} |L - S| & \text{وقتی کمتر از نیمی از پوسته پر است؛} \\ L + S & \text{وقتی بیش از نیمی از پوسته پر است؛} \end{cases} \quad (\text{پ})$$

وقتی درست نیمی از پوسته پر باشد:  $J = S$ ، زیرا  $\sum m = 0$  است.

با استفاده از این قوانین، تعیین حالت پایه طیفی یک یون ساده خواهد بود (پوست ۱۱-۳ را ببینید).

## ۱۱-۴-۱ یون‌های خاکی نادر

در این بخش، مقادیر  $p$  (عدد مگنتون بوهر) حاصل از اندازه‌گیری مغناطیسی بر روی نمک‌های رقیق را با مقادیر پیش‌بینی شده مقایسه می‌کنیم. در جدول ۱۱-۱ جزئیات یون‌های خاکی نادر سه ظرفیتی ارائه شده است. مشاهده می‌شود که، جز برای  $\text{Sm}^{3+}$  و  $\text{Eu}^{3+}$ ، مقادیر نظری و تجربی  $p$  همخوانی

جدول ۱۱-۱. مقادیر مگنتون بوهر برای یون‌های خاکی نادر.

یون	آرایش	حالت پایه	$g[J(J+1)]^{1/2}$	$p$ (تجربی)
Ce <sup>3+</sup>	۴f <sup>۷</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۷</sup> F <sub>۷/۲</sub>	۲,۵۴	۲,۴
Pr <sup>3+</sup>	۴f <sup>۶</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۶</sup> H <sub>۶</sub>	۳,۵۸	۳,۵
Nd <sup>3+</sup>	۴f <sup>۵</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۶</sup> I <sub>۷/۲</sub>	۳,۶۲	۳,۵
Pm <sup>3+</sup>	۴f <sup>۴</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۵</sup> I <sub>۶</sub>	۲,۶۸	-
Sm <sup>3+</sup>	۴f <sup>۵</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۶</sup> H <sub>۷/۲</sub>	۰,۸۴	۱,۵
Eu <sup>3+</sup>	۴f <sup>۶</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۷</sup> F <sub>۷</sub>	۰,۱۰۰	۳,۴
Gd <sup>3+</sup>	۴f <sup>۷</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۸</sup> S <sub>۷/۲</sub>	۷,۹۴	۸,۰
Tb <sup>3+</sup>	۴f <sup>۸</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۷</sup> F <sub>۶</sub>	۹,۷۲	۹,۵
Dy <sup>3+</sup>	۴f <sup>۹</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۶</sup> H <sub>۱۵/۲</sub>	۱۰,۶۳	۱۰,۶
Ho <sup>3+</sup>	۴f <sup>۱۰</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۵</sup> I <sub>۸</sub>	۱۰,۶۰	۱۰,۴
Er <sup>3+</sup>	۴f <sup>۱۱</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۶</sup> I <sub>۱۵/۲</sub>	۹,۵۹	۹,۵
Tm <sup>3+</sup>	۴f <sup>۱۲</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۷</sup> H <sub>۶</sub>	۷,۵۷	۷,۳
Yb <sup>3+</sup>	۴f <sup>۱۳</sup> ۵s <sup>۱</sup> p <sup>۰</sup>	<sup>۶</sup> F <sub>۷/۲</sub>	۴,۵۴	۴,۵

بسیار خوبی دارند. یعنی قواعد هوند بسیار خوب جواب می‌دهند، مگر برای Sm<sup>3+</sup> و Eu<sup>3+</sup>. اما این به معنی نادرست بودن قواعد هوند نیست، زیرا امروزه پی برده‌اند که این دو یون خاص شرط (۱۱-۲۵) را برآورده نمی‌سازند. در حقیقت، این یون‌ها ترازهای چندگانه‌ای در نزدیکی حالت پایه خود دارند که میزان اشغال این ترازها با دما تغییر می‌کند. با در نظر گرفتن این ویژگی، می‌توان رفتار ناهنجار Sm و Eu را توجیه کرد. بنابراین نمک‌های رقیق یون‌های خاکی نادر به‌راستی تقریب‌های بسیار خوبی برای گاز پارامغناطیس ایده‌ال محسوب می‌شوند.

### ۱۱-۴-۲ یون‌های فلزات واسط

در اینجا تنها نخستین سری عناصر واسط را در نظر می‌گیریم. این عناصر اصولاً ظرفیت دو و سه دارند، گرچه گاهی Mn و V چهار ظرفیتی‌اند. این عناصر در نمک‌های مغناطیسی رقیق، و اغلب به شکل مخلوط با سولفات‌های آمونیم مطالعه شده‌اند. با استفاده از قواعد هوند، اعداد مگنتون بوهر مؤثر به‌راحتی محاسبه می‌شوند (جدول ۱۱-۲). این نتایج چندان با تجربه همخوانی ندارند، اما اگر  $p$  بر این اساس محاسبه شود که تنها گشتاور اسپین با میدان برهم‌کنش می‌کند، به طوری که بتوان نوشت:

$$p = g[J(J+1)]^{1/2} \rightarrow 2[S(S+1)]^{1/2} \quad (11-29)$$

آنگاه بین نتایج حاصل از قواعد هوند و داده‌های تجربی توافق حاصل می‌شود.

جدول ۱۱-۲ مقادیر مگنتون بوهر برای برخی یون‌های ۳d.

یون	آرایش	حالت پایه	$g[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$	p (تجربی)
$V^{2+}, Ti^{2+}$	$3d^3$	${}^4D_{7/2}$	۱,۵۵	۱,۷۳	۱,۸
$V^{3+}$	$3d^2$	${}^3F_2$	۱,۶۳	۲,۸۳	۲,۸
$V^{2+}, Cr^{2+}$	$3d^3$	${}^4F_{7/2}$	۰,۷۷	۳,۸۷	۳,۸
$Cr^{2+}, Mn^{2+}$	$3d^4$	${}^5D_4$	۰,۰۰	۴,۹۰	۴,۹
$Mn^{2+}, Fe^{2+}$	$3d^5$	${}^6S_{5/2}$	۵,۹۲	۵,۹۲	۵,۹
$Mn^{2+}$	$3d^5$	${}^6D_5$	۶,۷۰	۴,۹۰	۵,۴
$Co^{2+}$	$3d^7$	${}^4F_{9/2}$	۶,۶۳	۳,۸۷	۴,۸
$Ni^{2+}$	$3d^8$	${}^3F_4$	۵,۵۹	۲,۸۳	۳,۲
$Cu^{2+}$	$3d^9$	${}^2D_{5/2}$	۳,۵۵	۱,۷۳	۱,۹

از نظر پدیده‌شناختی، ممکن است گفته شود که گرچه تکانه زاویه‌ای مداری مخالف صفر است، اما قادر به برهم کنش با میدان خارجی نیست. اصطلاحاً گفته می‌شود که گشتاورهای مداری خاموش شده‌اند. به طور کلاسیکی ممکن است چنین تصور شود که مدارها در فضا ثابتند و قادر به چرخش به سمت میدان خارجی نیستند.

گشتاورهای خاموش ناشی از میدان‌های الکتروستاتیکی شدیدی‌اند که در همسایگی هر یون در یک بلور وجود دارند. این میدان‌ها معمولاً "میدان بلوری" نامیده می‌شوند. تأثیر این میدان‌ها بر یون‌های فلزات واسطه قابل ملاحظه است، زیرا الکترون‌های مغناطیسی (یعنی الکترون‌های d) این عناصر تا حد زیادی در معرض این میدان‌های بلوری قرار می‌گیرند. میدان بلوری موجب واجفت‌شدگی گشتاورهای اسپینی و مداری می‌شود به نحوی که حالت طیفی دیگر با یک مقدار  $J$  (آن گونه که از برهم کنش‌های اسپین مدار انتظار می‌رود) مشخص نمی‌شود. میدان بلوری که الکتروستاتیکی است، می‌تواند باعث نوعی جداشدگی استارک در تراز  $L$  اولیه‌ای که تبهگن بوده است شود، به گونه‌ای که فاصله زیرترازها در مقایسه با  $k_B T$  بزرگ می‌شود. لذا، جمعیت این زیرترازها با دما و یا حتی به میزان کمتری با یک میدان خارجی تغییر نمی‌کند. بنابراین میدان خارجی تأثیری بر زیرترازهای حاصل از میدان بلوری نداشته و قادر به ایجاد تصویر گشتاور در راستای میدان نیست.

به طور معمول، با اعمال یک میدان خارجی گشتاور به وجود می‌آید، زیرا میزان اشغال‌شدگی ترازهای که در آغاز تبهگن بوده است به این ترتیب تغییر می‌کند که حالت‌هایی با انرژی مغناطیسی کمتر مقدم بر حالت‌های با انرژی مغناطیسی بیشتر اشغال می‌شوند. اگر میدان بلوری این تبهگنی را بردارد و جداشدگی بزرگی در مقایسه با  $g\mu_B B_0$ ، بین زیرترازهای حاصل ایجاد کند، میدان خارجی قادر به تغییر میزان اشغال‌شدگی ترازهای با  $m$  متفاوت و ایجاد یک گشتاور مغناطیسی

لقابی نخواهد بود. از طرف دیگر، میدان بلوری تأثیری بر تکانه زاویه‌ای اسپینی کل ندارد و گشتاور اسپینی بدون کاهش عمل می‌کند. الکترون‌های d چنان تحت تأثیر میدان بلوری قرار می‌گیرند که در هر فلز، آلیاژ یا ترکیبی که گشتاورهای مغناطیسی اتمی ظاهر می‌شود، به راحتی می‌توان فرض کرد که سهم تکانه زاویه‌ای مداری خاموش شده است و گشتاور مغناطیسی تنها ناشی از سهم اسپینی است.

در عناصر خاکی نادر، الکترون‌های ۴f با الکترون‌های بیرونی  $5s^2 5p^6$  دربر گرفته شده‌اند، به طوری که میدان بلوری را به اندازه الکترون‌های d احساس نمی‌کنند. میدان‌های بلوری بر بسیاری از خواص اتم‌های خاکی نادر تأثیر چشمگیری دارند، اما برای خاموش کردن گشتاور مداری، به حد کافی شدید نیستند.

داده‌های مغناطیسی به دست آمده از نمک‌های رقیق، برای مشخصه‌یابی حالت‌های طیفی عناصر خاکی نادر و یون‌های فلزات واسط بسیار مهم بوده‌اند. در سال‌های اخیر، این داده‌ها برای مشخصه‌یابی "عناصر خاکی نادر" ۵f (عناصر ۸۹ تا ۹۶)، که اکتید نامیده می‌شوند، نیز مفید واقع شده‌اند.

### ۱۱-۴-۳ آلیاژهای پارامغناطیسی رقیق

پیش از این در بخش ۹-۵-۲، مفهوم حالت مقید تشدیدی در آلیاژهای رقیق تعریف شد. اکنون به مثال‌هایی از آلیاژهای رقیق، که به طور گسترده در سال‌های پس از جنگ جهانی دوم مطالعه شده‌اند، می‌پردازیم. "رقیق" در بحث حاضر به معنی حضور کمتر از ۱٪ ماده حل‌شونده (ناخالصی) است. چنان که پیش از این توصیف شد، Al یک حلال ضعیف است، اما مقادیر کمی از یک فلز واسط مثل Mn در آن حل می‌شود. منگنز،  $3d^5 4s^2$ ، به شکل اتم آزاد و یون به شدت مغناطیسی است، اما وقتی در Al حل شود گشتاور مغناطیسی برای آن دیده نمی‌شود. تصور بر این است که، چنان که برای شکل‌های ۹-۱۰ و ۱۱-۱۰-الف در لوح ۱۱-۲ توضیح داده شده است، الکترون‌های d یک حالت مقید تشدیدی تشکیل می‌دهند. اما از حل شدن منگنز در مس، یک آلیاژ به شدت پارامغناطیس به وجود می‌آید که دارای پذیرفتاری وابسته به دما با مشخصه کوری‌گونه و دارای عدد مگنتون بوهر  $p = 4.9$  (مطابق با  $S = 2$ ) است. دلایل خوبی وجود دارد که Mn طوری عمل می‌کند که گویی در این آلیاژها تقریباً دو ظرفیتی است، به طوری که آرایش آن به  $3d^5 4s^2$  نزدیک است. حالت‌های d بازم در یک حالت مقید تشدیدی ظاهر می‌شوند، اما اکنون این حالت از نظر اسپینی به چهار اسپین نامتوازن شکافته شده است تا با عدد مگنتون تجربی همخوانی داشته باشد.



این وضعیت در شکل ۱۱-۱۰-ب نشان داده شده است. گفته می‌شود که اتم ناخالصی Mn یک گشتاور مغناطیسی جایگزیده دارد، یعنی گشتاور به جایگاه اتم Mn وابسته است. شکافتگی‌های اسپینی ناشی از برهم‌کنش‌های کولنی و تبدلی بوده و موجب موازی شدن اسپین پوسته‌های الکترونی پرنشده در یون‌ها یا اتم‌های آزاد می‌شوند، مگر آن که این امر به خاطر اصل پاؤلی صریحاً ممنوع باشد. پیدایش گشتاورهای موضعی در این نوع آلیاژ در شکل ۱۱-۱۱ به طور خلاصه آورده شده است.

مفهوم حالت مقید تشدید مغناطیسی توسط فریدل و آندرسن<sup>۱</sup> مستقلاً مطرح شد. فریدل یک یون عریان فلز وسط را به عنوان ماده حل‌شونده به یک گاز الکترونی وارد کرد و فرض نمود که همه الکترون‌های پوسته‌های s و d بیرونی اتم اخلالگر (عنصر واسط) به آن اضافه شوند. سپس، برهم‌کنش الکترون‌های گاز با یون عریان را همانند یک مسئله پراکندگی بررسی کرد. از طرف دیگر، آندرسن یک اتم فلز وسط خشی ایده‌ال را به صورت غوطه‌ور در یک گاز الکترون در نظر گرفت. او تنها یک تک‌اریتال d را مورد نظر قرار داد که تابع موج آن با توابع موج تخت الکترون‌های آزاد ترکیب می‌شود. این امر موجب پهن شدن حالت‌های اسپینی اریتال d، که در ابتدا تیزند، می‌شود به طوری که یک شکل لورنتسی به خود می‌گیرند. یک انرژی دافعه کولنی مؤثر بین الکترون‌های موجود در دو حالت اسپینی با اسپین مخالف وجود دارد (توجه شود که تنها بخشی از حالت‌های اسپینی اشغال شده‌اند، زیرا در این مدل، تنها یک الکترون در اریتال d وجود دارد). در این صورت، مسئله عبارت است از تعیین شرایطی که به جدایی انرژی‌های دو حالت اسپینی و در نتیجه پیدایش یک حالت مغناطیسی پایدار منجر می‌شود. دو رهیافتی که توصیف شد مکمل یکدیگرند و به نتایج یکسانی می‌رسند. از آنجا که خلاصه کردن نتایج رهیافت آندرسن راحت‌تر است، لذا در لوح ۱۱-۲ ارائه می‌شود.

چنان که در شکل ۱۱-۱۱ دیده می‌شود، گشتاورهای موضعی ترجیحاً در حلال‌هایی با چگالی پایین الکترون‌های رسانش ظاهر می‌شوند، که حاکی از کوچک بودن مقدار  $E_F$  و  $N(E_F)$  است. ماده حل‌شونده (فلز واسط ۳d) در حالت اتم آزاد یک گشتاور مغناطیسی بزرگ دارد. جالب توجه است که وقتی حلال Al باشد، هیچ گشتاور موضعی ایجاد نمی‌شود. مثلاً Ni در چنین آلیاژی هیچگاه گشتاور موضعی ندارد (بحث آلیاژهای CuNi را به یاد آورید). رفتار مشاهده شده از نظر کیفی در توافق خوبی با نظرات فریدل و آندرسن است.

## لوح ۱۱-۲ مدل اندرسن برای حالت مقید تشدید

اندرسن (۱۹۶۱) یک اتم ناخالصی فلز واسط با یک تک‌اریتال  $d$  را در نظر می‌گیرد که در یک گاز الکترون آزاد با چگالی حالت‌های اسپینی معلوم  $N(E)$  قرار دارد. سپس، شرایط لازم برای ایجاد حالت مغناطیسی، در تقابل با حالت غیرمغناطیسی، را تعیین می‌کند [۵] (شکل ۱۱-۱۰). پتانسیل مربوط به یون ناخالصی برای گیر انداختن کامل ارییتال  $d$  کافی نیست. لذا، ارییتال  $d$  با حالت‌های موج تخت گاز الکترون،  $\psi_k$ ، بر اساس عنصر ماتریسی  $V_k$  ترکیب (هیبرید) شده و در نتیجه به اندازه  $2\Delta$  پهن می‌شود (در حالی که در اتم آزاد تیز است). این هیبریدشدگی موجب اشغال جزئی هر دو حالت اسپینی و در نتیجه پیچیدگی مسأله از دیدگاه بس‌ذره‌ای می‌شود. در حالت غیرمغناطیسی، هیچ اختلافی بین انرژی دو حالت اسپینی ارییتال وجود ندارد. به عنوان مثال، این وضعیت در  $\text{CuNi}$ ،  $\text{AgPd}$  و  $\text{AlMn}$  حاکم است. در  $\text{CuMn}$  و بسیاری از سیستم‌های دیگر، اتم ناخالصی یک گشتاور مغناطیسی دارد و انرژی حالت‌های اسپین-بالا ( $E_d$ ) و اسپین-پایین ( $E_d + U_{\text{eff}}$ ) متفاوت است. در تقریب تک‌اریتالی،  $U_{\text{eff}}$  برابر با انرژی دافعه کولنی خالص وارد بر یک الکترون اسپین-پایین در حضور یک الکترون اسپین-بالاست. اگر  $n_+$  و  $n_-$  به ترتیب مقدار میانگین اشغال‌شدگی حالت‌های اسپین-بالا و اسپین-پایین باشد، سهم کولنی برابر با  $(n_+ n_-)U_{\text{eff}}$  خواهد بود. از آنجا که دو حالت اسپینی همواره تا حدی اشغال شده‌اند، لذا این سهم کولنی همواره وجود دارد. بنابراین انرژی کل سیستم از چهار مؤلفه تشکیل شده است: انرژی الکترون‌های آزاد، انرژی ارییتال  $d$  ( $E_d$ )، انرژی برهم‌کنش کولنی مؤثر بین حالت‌های  $d$  اسپین-بالا و اسپین-پایین  $(n_+ n_-)U_{\text{eff}}$  و عامل هیبریدشدگی  $V_k$ . مسأله تعیین مقادیر  $n_+$  و  $n_-$  و کمینه کردن انرژی کل سیستم است. روش خودسازگار اندرسن نتایج زیر را در پی دارد:

چگالی حالت‌ها در هر تراز اسپینی برابر است با:

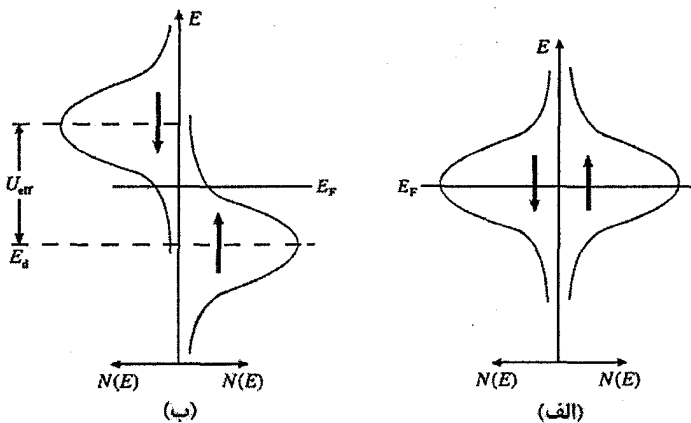
$$N_d(E)(\Delta/\pi) \cdot [(E - E_d)^2 + \Delta^2]^{-1} \quad (۳۰-۱۱)$$

که پهنای تراز اسپینی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta = \pi \langle V_k^2 \rangle N(E_F) \quad (۳۱-۱۱)$$

به‌علاوه، حالت مغناطیسی مستلزم برقراری رابطه زیر است:

$$U_{\text{eff}} / \pi\Delta \geq 1 \quad (۳۲-۱۱)$$



شکل ۱۰-۱۱ حالت d مقید تشدید در شرایط (الف) غیرمغناطیسی و (ب) مغناطیسی.

بنابراین، پیدایش حالت مغناطیسی در این مدل مستلزم یک تشدید باریک جفت شده با یک برهم کنش کولنی قوی است. چون جزئیات روش بیان نشد، این نتایج (مبنی بر لزوم تیز بودن تشدید) شاید موجه به نظر آیند، زیرا انتظار نمی رود که شرایط خیلی از شرایط مشخصه اتم یا یون آزاد انحراف داشته باشند. چگالی حالت های نوار رسانش در تراز فرمی فلز میزبان باید کم باشد، که معادل با داشتن یک پهنای نوار ( $E_F$ ) کوچک است.

یک استدلال کیفی به ترتیب زیر نیز می توان ارائه کرد. در حالت غیرمغناطیسی، شکل ۱۰-۱۱-الف، انرژی برهم کنش کولنی همراه با سایر مؤلفه ها در انرژی کل منظور شده بود، و روشن است که حالت پایدار متناظر با  $n_+ = n_- = 1/2$  است. اکنون فرض می شود که هر یک از حالت های اسپین-بالا و اسپین-پایین در شکل ۱۰-۱۱-الف، به اندازه نمو انرژی  $\delta E$  نسبت به تراز فرمی (در خلاف جهت هم) جابه جا شوند، به طوری که

$$n_- \rightarrow 1/2 - N_d(E_F) \cdot \delta E \quad \text{و} \quad n_+ \rightarrow 1/2 + N_d(E_F) \cdot \delta E$$

که  $N_d(E)$  توزیع حالت های مربوط به هر تراز اسپینی است. در این صورت، تعداد الکترون های اسپین-پایینی که با هر الکترون اسپین-بالا برهم کنش می کنند، به اندازه  $N_d(E_F) \cdot \delta E$  کمتر است. لذا می توان تصور کرد که انرژی تشدید اسپین-بالا به اندازه  $N_d(E_F) \cdot \delta E \cdot U_{eff}$  کاهش یافته است. برعکس، هر الکترون اسپین-پایین نسبت به قبل با تعداد بیشتری الکترون (به اندازه  $N_d(E_F) \cdot \delta E \cdot U_{eff}$ ) برهم کنش می کند، لذا انرژی تشدید اسپین-پایین به میزان

بالا می‌رود. روشن است که اگر جابه‌جایی انرژی برآیند بیش از نمو اولیه ( $\delta E$ ) باشد، در آن صورت دو حالت اسپینی تا آنجا به فاصله گرفتن از هم ادامه می‌دهند که تغییر بیشتر بی‌فایده باشد، و به این ترتیب یک حالت مغناطیسی پایدار به وجود می‌آید. اما این شرط،  $U_{\text{eff}} N_d(E_F) \geq 1$ ، پس از بسط  $N_d(E_F)$ ، معادل با شرط (۱۱-۳۲) است.

البته، فلزات واسط  $d$  در عمل پنج ارییتال دارند و هر تراز اسپینی دارای تبهگنی پنجگانه است. برای توصیف این وضعیت هنوز می‌توان از شکل ۱۱-۱۰ کمک گرفت، ولی اکنون به هر تراز تشدید می‌مربوط به یک اسپین مشخص، پنج حالت نسبت داده می‌شود. یک نتیجه فوری این وضعیت گنجاندن یک انرژی تبدالی در  $U_{\text{eff}}$  است، زیرا اگر بیش از یک الکترون در تراز اسپین-بالا وجود داشته باشد، که اغلب چنین است، انرژی این الکترون‌ها به ازای هر جفت اسپین موازی به اندازه  $J$  کاهش می‌یابد. انتظار می‌رود که سهم تبدالی برای اتم‌های ناخالصی Cr و Mn (که در آنها بزرگ و  $n_-$  کوچک است) قابل ملاحظه باشد. اما سهم تبدالی در اتم‌های ناخالصی Fe و Co کاهش می‌یابد، زیرا در این اتم‌ها مقدار  $n_-$  نیز قابل توجه است و تبادل بین الکترون‌های اسپین-پایین نیز صورت می‌گیرد، به طوری که  $U_{\text{eff}}$  کاهش می‌یابد. Ni یا Pd در نقش اتم ناخالصی، گشتاور موضعی ندارند، و در نتیجه  $U_{\text{eff}}$  بسیار کوچک است.

آزمایش‌های جذب اپتیکی و فوتوگسیلی بر روی Ni، Pd و Mn حل‌شده در Ag یا Cu، با فرض شکل لورنتسی فوق برای حالت تشدید آنها، امکان برآورد پارامترهای اندرسن را فراهم می‌آورد. مشاهده شده است که  $\Delta \approx 0.5 \text{ eV}$  و  $\Delta \approx 1 \text{ eV}$ ، که در حدود نصف مقادیری هستند که اندرسن انتظار داشت. به همین ترتیب، مقدار  $U_{\text{eff}}$  برای Mn حل‌شده در Ag یا Cu، در حدود  $1 \pm 0.5 \text{ eV}$  برآورد شده است. در محیط دوم (Cu)، میزان اشغال‌شدگی میانگین حالت‌های اسپین-بالا و اسپین-پایین برابر با  $n_+ = 4/6$  و  $n_- = 0/6$  برآورد می‌شود، که به یک عدد کوانتومی اسپینی برآیند مساوی با ۲ می‌انجامد. این عدد دقیقاً برابر با همان مقداری است که برای تحقق گشتاور مغناطیسی اتمی مشاهده‌شده در Cu آلاییده با Mn مورد نیاز است. اتم Mn در پوسته‌های پرنشده بیرونی خود هفت الکترون دارد، بنابراین باید  $1/8$  الکترون در نوار رسانش آن یافت شود. توزیع الکترون‌ها در این حالت تفاوت زیادی با توزیع الکترون‌های اتم آزاد در پیکربندی  $3d^5 4s^2$  ندارد. البته، این تنها ایده‌ای مبتنی بر رهیافت اندرسن است. گشتاورهای موضعی از اتم‌های مغناطیسی، که در اثر حل شدن در یک گاز الکترون آزاد مختل شده‌اند، ناشی می‌شوند.

	حل شونده						
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	-		+	+	+	+	-
Ag			+	+	+		
$\frac{d}{Z}$ Au	-	+	+	+	+	+	-
Zn	-	-	+	+	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-

شکل ۱۱-۱۱ پیدایش گشتاورهای مغناطیسی موضعی در برخی سیستم‌های آلیاژی. (+) به معنی پیدایش گشتاور مغناطیسی موضعی، (-) فقدان آن و فضای خالی به معنی عدم دسترسی به اطلاعات به دلایل متالورژیکی یا دلایل دیگر است.

رفتار دمای بالای (بیش از ۵۰ K) آلیاژی که دارای این گشتاورهای مغناطیسی موضعی اند، با وابستگی خطی  $1/\chi$  به دما مشخص می‌شود، زیرا هر جفت‌شدگی بین گشتاورهای ناخالصی اتم‌های مختلف، با اغتشاش گرمایی درهم می‌شکند. برهم‌کنش‌های تعاونی بین گشتاور اتم‌های مختلف در دماهای پایین و در حضور چگالی بالاتر ماده حل‌شونده رخ می‌دهند، که منجر به نظم بلندبرد فرومغناطیسی یا پادفرومغناطیسی می‌شوند. در بحث پیش، به طور ضمنی فرض شد که الکترون‌های رسانش تنها باعث پهن‌شدگی ترازهای  $d$  می‌شوند، در حالی که الکترون‌های رسانش یا  $s$ ، اسپین نیز دارند و در نتیجه یک تبادل کوآتوم-مکانیکی  $s-d$  نیز وجود دارد. به عبارت ساده، این تبادل  $s-d$  موجب می‌شود تا گشتاور موضعی، الکترون‌های رسانش مجاور خود را قطبیده کند. البته، اسپین برآیند الکترون‌های رسانش در مجاورت اتم ناخالصی در خلاف جهت اسپین  $d$  برآیند آن اتم سمتگیری می‌کند. این پیکربندی، نظم پادفرومغناطیس نامیده می‌شود و شرطی لازم برای وقوع کمینة کاندو<sup>۲</sup> در مقاومت الکتريکی است، که در دماهای پایین در این آلیاژها بروز می‌کند (شکل ۹-۴۱ را ببینید).

چنان که در بخش ۶-۸ توضیح داده شد، به خاطر تیز بودن سطح فرمی، بستگی قطبش الکترون‌های رسانش به فاصله  $r$  از جایگاه گشتاور موضعی به صورت نوسانی RKKY و به شکل  $\cos Yk_F r / r^3$  است. گرچه دامنه این نوسان‌های میرا در فواصل دورتر کوچک است، ولی برد

۱- برهم‌کنش  $s-d$  که حالت‌های  $s$  و  $d$  را مخلوط می‌کند و تبادل  $s-d$  که نظم‌های اسپینی را کنترل می‌کند، دو اثر متفاوت و رقیب یکدیگرند.

این نوسان‌ها قابل ملاحظه است، به طوری که در سیستم‌های مغناطیسی غلیظتر، موجب جفت‌شدگی گشتاورهای مغناطیسی موضعی اولین و دومین همسایه‌های مغناطیسی می‌شود. بسته به فاصله اتم‌های برهم‌کنش‌کننده، این جفت‌شدگی می‌تواند موجب نظم موازی (فرومغناطیس) یا پادموازی (پادفرومغناطیس) گشتاورها شود.

گرچه در اینجا مغناطیس در برخی آلیاژهای رقیق مورد توجه خاص بوده است، اما سیستم‌هایی مثل Mn حل‌شده در Cu یا Au وجود دارند که حل‌پذیری فلز واسط در آنها بالاست. در این قبیل سیستم‌ها، باز هم گشتاور موضعی به وجود می‌آید، اما برهم‌کنش تعاونی گشتاورهای اتم‌های مختلف حل‌شونده موجب رفتار مغناطیسی کپه‌ای پیچیده‌ای شده و اثر کاندو خاموش می‌شود. پیدایش خاصیت فرومغناطیسی در  $Cu_3MnIn$  مورد عملاً ساده‌ای از این دست است (شکل ۱۱-۱۲)، که در بخش‌های بعدی با جزئیات بیشتری مورد بحث قرار خواهد گرفت.

پس از تعریف گشتاور مغناطیسی موضعی، اکنون به‌جاست که به موضوع آلیاژهای فرمیون سنگین در بخش ۹-۲، بازگردیم، زیرا آنها شباهت خاصی به آلیاژ گشتاور موضعی کاندو دارند. امروزه، نزدیک به سی آلیاژ فرمیون سنگین شناخته شده‌اند که جملگی، جز یک یا دو استثنا، از این ویژگی مشترک برخوردارند که مقدار نسبتاً زیادی (حدود ۲۵٪) سرگرم  $4f^6 5d^1 6s^2$  [Xe] یا اورانیم  $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$  دارند. چند نمونه آلیاژ فرمیون سنگین پیش از این ارائه شده‌اند و اکنون به  $CeAl_3$  می‌پردازیم، آلیاژی که رفتار بالا برای نخستین بار در آن مشاهده شد. الکترون‌های  $5d$  و  $6s$  در Ce، الکترون‌های ظرفیتی‌اند که در گاز الکترون رسانش شرکت دارند.

یادآور می‌شود که، گرچه انرژی ترازهای  $4f$  در فلزات خاکی نادر با انرژی حالت‌های ظرفیت سرگردان قابل مقایسه است، ولی گسترش فضایی آنها بسیار محدود است، به طوری که برای آنها تشدید  $f_1-f_2$  نظیر آنچه برای الکترون‌های  $d$  (مثلاً در Mn) دیده شد، وجود ندارد. به‌علاوه، به خاطر همپوشی کمتر حالت‌های  $f$  با حالت‌های ظرفیت، برهم‌کنش این حالت‌ها بسیار ضعیفتر از تشدید  $s-d$  است، که پیش از این توصیف شد. به این جهت، اگر تک‌الکترون  $4f$  در Ce سرشت اتمی خود را حفظ کند، در آن صورت باید حامل یک گشتاور اتمی (نظیر آنچه در یون  $Ce^{3+}$  مشاهده شده است) باشد و آلیاژ در دماهای بالا خواص پارامغناطیسی سازگار با قانون کوری  $\chi = C/(T-\Delta)$  داشته باشد. مشخصه فرمیون سنگین در زیر  $1\text{ K}$  (عملاً در گستره  $mK$ ) ظاهر می‌شود. در این ناحیه دمایی، مقاومت الکتریکی تحت تأثیر پراکندگی شدید الکترون-الکترون از رابطه  $\rho = AT^2$  پیروی می‌کند. ضریب  $A$ ، که متناسب با مجذور جرم مؤثر نواری الکترون،  $(m^*)^2$  است، بسیار بزرگ است. به طور مشابه، ضریب گرمایی الکترون،  $\gamma$ ، برابر است با  $1.6\text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ .

این نتایج متناظر با وجود حامل‌های باری به جرم مؤثر حدود ۱۰۰۰ برابر جرم الکترون آزادند. چنان که پیشتر گفته شد، اندازه‌گیری‌های دی‌هاس-فن آلفن برای این نوع آلیاژ نشان می‌دهد که این جرم‌های مؤثر بسیار بزرگ، مربوط به حامل‌های بار منفی روی یک سطح فرمی‌اند.

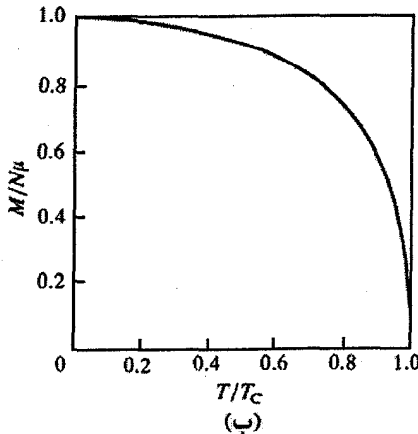
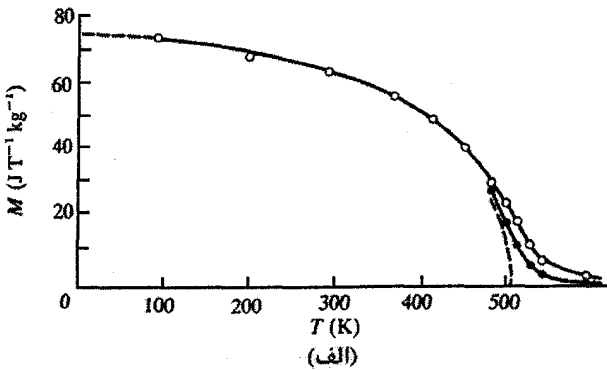
اعتقاد بر این است که الکترون ۴f سریم، که در دماهای بالا مثل یک الکترون مقید معمولی رفتار می‌کند، آزاد می‌شود تا در دماهای خیلی پایین حرکت کند. البته، یک تبادل  $s-f$  منفی بین اسپین الکترون  $f$  و اسپین الکترون‌های ظرفیت (مشابه با تبادل  $s-d$  کاندو) وجود دارد، که موجب می‌شود تا الکترون  $f$  با ابری از الکترون‌های ظرفیت با یک اسپین برآیند برابر و در خلاف جهت، دربر گرفته شود. حرکت الکترون  $f$  و ابر قطبش آن، متناظر با حرکت یک شبه‌ذره الکترون‌گونه با جرم بسیار زیاد است. چنین وضعیتی مستلزم یک تغییر بنیادی در ساختار نوار الکترونی عادی است، به طوری که منجر به یک نوار بسیار باریک، اما ناکامل، از حالت‌های شبه‌ذره‌ای شود. در حالی که اثر کاندو یک پدیده تک‌ناخالصی است، رفتار فرمیون سنگین در آلیاژهای با گشتاور موضعی متراکم رخ می‌دهد، لذا این آلیاژها گاهی شبکه‌های کاندو نامیده می‌شوند.

از این جهت که در پایین‌ترین دماها، برخی فلزات فرمیون سنگین دارای ویژگی‌های مغناطیسی، برخی ابررسانایی و برخی "عادی" هستند، فلزات فرمیون سنگین چند الگوی رفتاری از خود به نمایش می‌گذارند. یادآور می‌شود که این مواد استثنائی بر پایه سریم یا اورانیم (یعنی عناصری در ابتدای سری لانتیدها و اکتیدها که الکترون  $f$  در آنها ضعیف‌ترین بستگی را به اتم دارد) شکل می‌گیرند. در مقایسه با مواد مغناطیسی، از قبیل  $fFe$ ،  $Gd$ ،  $MnF_2$ ،  $Fe_3O_4$ ،  $Cu_2MnAl$  و فلزات دیگر، آلیاژها و ترکیب‌های رایج، نمک‌های رقیق و آلیاژهای با گشتاور موضعی گروه اقلیتی را تشکیل می‌دهند. برهم‌کنش‌های مغناطیسی تعاونی در این مواد موجب خاصیت فرومغناطیسی، فری مغناطیسی و پادفرومغناطیسی می‌شود.

## ۱۱-۵ فرومغناطیس

معمولاً فرومغناطیس به فلزات  $Co$ ،  $Ni$  و آلیاژها و ترکیب‌های خاصی از آنها نسبت داده می‌شود، اما در حقیقت حوزه این پدیده بسیار گسترده‌تر است. یک ماده فرومغناطیس ماده‌ای است که مغناطش خودبه‌خودی دارد، یعنی حتی در غیاب میدان مغناطیسی هم مغناطیده (دارای مغناطش) است. مغناطش خودبه‌خودی به صورتی که مشخصه یک پدیده تعاونی است با دما تغییر می‌کند (شکل ۱۱-۱۲). مغناطش خودبه‌خودی در صفر کلون بیشترین مقدار خود را داشته و با افزایش دما از

صفر، به آرامی کاهش می‌یابد. این رفتار را بدین صورت می‌توان درک کرد که فرض شود گشتاور هر اتم، در اثر برهم‌کنش متقابل با اتم‌های همسایه پیرامونش، در جهت خاصی سمتگیری کرده است. به منظور کاهش مغناطش، باید رفتار سیستم جفت‌شده اتم‌های مغناطیسی را متأثر کرد، نه رفتار یک تک اتم را، و این کار دشواری است. با وجود این، تردیدی نیست که افزایش دما موجب کاهش تدریجی مغناطش خودبه‌خودی می‌شود. در ادامه روند کاهش دمایی مغناطش در شکل ۱۱-۱۲، به دمای خاصی می‌رسیم که جفت‌شدگی ناگهان شکسته می‌شود و مغناطش خودبه‌خودی در یک بازه دمایی کوچک به صفر کاهش یافته و در نهایت در  $T_C$ ، موسوم به دمای کوری، به صفر می‌رسد.



شکل ۱۱-۱۲ تغییر مغناطش یک ماده فرومغناطیس با دما. (الف) داده‌های مربوط به یکی از آلیاژهای سُلر،  $[Fe] Cu_2MnIn$  مغناطش در نزدیکی دمای کوری به شدت به میدان خارجی بستگی دارد، اما مغناطش خودبه‌خودی را می‌توان از طریق پرونیایی به دست آورد. معمول است که نتایج را به صورت کاهش‌یافته نمایش می‌دهند، مانند شکل (ب) که برای  $Ni$  رسم شده است.

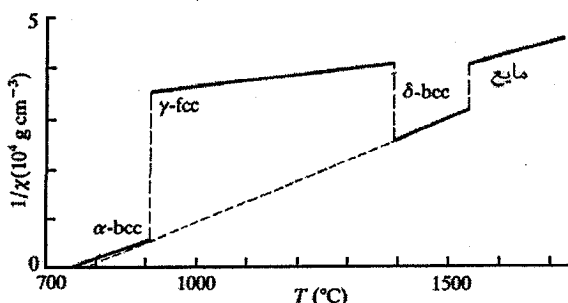


در دماهای بالاتر از دمای کوری، رفتار مغناطش پارامغناطیسی است و پذیرفتاری مغناطیسی از قانون کوری-ویس<sup>۱</sup>، که شکل تغییر یافته‌ای از قانون کوری است، پیروی می‌کند (شکل ۱۱-۱۳)، یعنی:

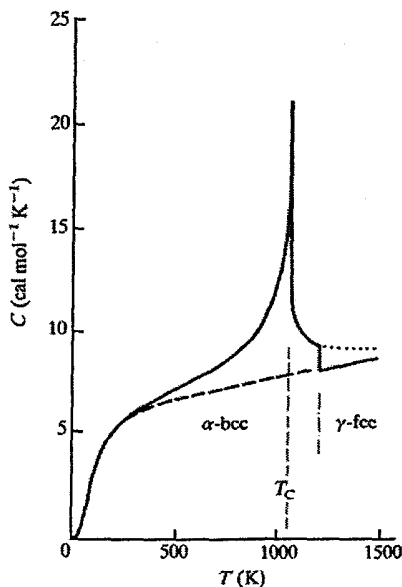
$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (11-33)$$

کاهش نظم مغناطیسی در مجاورت دمای کوری، در رفتار ظرفیت گرمایی خیلی بهتر دیده می‌شود (شکل ۱۱-۱۴). تغییر مغناطش در مجاورت دمای کوری، به طور حساسی وابسته به میدان مغناطیسی خارجی و دماست. حضور یک میدان مغناطیسی خارجی موجب پهن‌شدگی گذار از حالت مغناطیده خودبه‌خودی به حالت پارامغناطیسی می‌شود. سیستم پایدار نیست و میدان می‌تواند موجب پیدایش موقتی خوشه‌هایی از گشتاورهای مغناطیسی شود. هر قدر میدان ضعیفتر و فاصله با دمای کوری واقعی بیشتر باشد، احتمال این رخداد کمتر می‌شود. این قبیل «افت‌وخیزهای بحرانی» در مجاورت همه گذار فازها ظاهر می‌شوند و در فیزیک آماری از اهمیت زیادی برخوردارند. در واقع، یک گذار مغناطیسی که با تغییر تقارن مغناطیسی همراه است ولی بر ساختار بلوری تأثیری ندارد، نمونه‌ای از یک گذار فاز مرتبه دوم محسوب می‌شود (پیوست ۱۱-۴ را ببینید).

یک جنبه ویژه فرومغناطیس که برای مدتی معماگونه بود، این است که یک نمونه (مثل آهن خالص) ممکن است نامغناطیده باشد ولی در حضور یک میدان بسیار کوچک از مرتبه  $100 \mu T$ ، تا حد اشباع که مطابق با القای  $B \approx 2 T$  است، مغناطیده شود. این تناقض ظاهری توسط ویس<sup>۲</sup> در سال ۱۹۰۷ رفع شد. او فرض کرد که یک ماده فرومغناطیس بسته به دمایی که دارد،



شکل ۱۱-۱۳ داده‌های مربوط به Fe که خواص فازهای مختلف این عنصر را نشان می‌دهد. یک ماده فرومغناطیس در بالای دمای کوری خود پارامغناطیس می‌شود و پذیرفتاری آن از قانون کوری-ویس پیروی می‌کند. همچنین مشاهده می‌شود که بررسی‌های مغناطیسی چگونه می‌توانند برای مطالعه گذارهای فاز مورد استفاده قرار گیرند [V].



شکل ۱۱-۱۴ تغییر نظم داخلی یک ماده مغناطیسی (Fe) ضمن عبور از دمای کوری به وضوح در ظرفیت گرمایی دیده می‌شود. توجه شود که گذار  $\alpha$  به  $\gamma$  تنها یک گسستگی در ظرفیت گرمایی ایجاد می‌کند [۸] (پیوست ۱۱-۴ را ببینید).

همواره به طور خودبه‌خودی مغناطیده است، اما ماده به نواحی کوچکی که حوزه نامیده می‌شوند، تقسیم شده است. در حالت مغناطیده اشباعی، سمتگیری مغناطش خودبه‌خودی در تمام حوزه‌ها یکسان است. اما در یک حالت به ظاهر نامغناطیده، سمتگیری مغناطش حوزه‌های مختلف کتره‌ای است، به طوری که برآیند آنها در کل نمونه صفر یا بسیار کوچک می‌شود. در این حالت، یک میدان خارجی ضعیف برای به‌خط کردن حوزه‌های مختلف به نحوی که مغناطش اشباعی ایجاد شود، کافی است. امروزه حوزه از لحاظ مفهومی کاملاً شناخته شده است و شفافیت و اهمیت آن ورای انتظارات اولیه ویس است. حوزه‌ها در زمینه خواص وابسته به میدان مواد مغناطیسی و بسیاری کاربردهای فنی دارای اهمیت به‌سزایی هستند.

اکنون به مغناطش خودبه‌خودی، وابستگی دمایی آن و دلیل خودبه‌خود مغناطیده شدن ماده فرومغناطیس می‌پردازیم. ارائه یک دلیل مختصر و قانع‌کننده به این پرسش ساده نیست. مسلماً می‌توان گفت که مغناطش ماده فرومغناطیس، درست مشابه مغناطش اتم‌ها، ریشه در نیروهای بستگی و تبادل کوانتوم-مکانیکی دارد، اما این توضیح کافی نیست. پس توضیح منشأ واقعی فرومغناطیس را به بعد موکول کرده و در عوض به مدل ساده‌ای می‌پردازیم که نخستین بار توسط ویس معرفی شد، اما هنوز هم کاربرد دارد. فرض می‌شود که اتم‌ها، چنان که پیش از این گفته شد، دارای یک گشتاور

اتمی باشند. حال این سؤال مطرح می‌شود که چگونه می‌توان رفتار تعاونی و به‌خط شدن گشتاورهای یک حوزه در یک جهت را توصیف کرد. بار دیگر باید تأکید کرد که از برهم‌کنش‌های مغناطیساتاتیکی بین گشتاورهای اتمی به کلی چشم‌پوشی می‌شود. از دیگر سو، از رفتار گاز پارامغناطیسی می‌دانیم که مغناطش در میدان‌های خارجی به حد کافی شدید، اشباع می‌شود. بنابراین به دنبال نظریه‌ی ویس، فرض می‌شود که برهم‌کنش‌های واقعی که باعث حالت فرومغناطیسی می‌شوند را می‌توان با یک میدان مغناطیسی مولکولی (متوسط) داخلی  $B_i$  نمایش داد، که متناسب با مغناطش خودبه‌خودی است، یعنی:

$$B_i = \lambda M \quad (11-34)$$

ضریب تناسب  $\lambda$  که دربردارنده  $\mu_0$  است، ضریب میدان مولکولی نامیده می‌شود. با این تعریف، میدان مؤثر کل  $B_e$ ، مجموع میدان مغناطیسی داخلی و میدان خارجی  $B_0$  است:

$$B_e = B_0 + \lambda M \quad (11-35)$$

حال تنها کاری که باید کرد جایگزینی  $B_e$  به جای  $B_0$  در روابطی است که پیش از این برای یک گاز پارامغناطیس به دست آمد. برهم‌کنش‌ها در یک ماده مغناطیسی غلیظ با  $\lambda M$  نمایش داده می‌شوند. در حد دماهای بالا، می‌توان از روابط پارامغناطیس استفاده کرد و ترتیبی داد که تقریب دمای بالا معتبر باشد. با جایگذاری  $B_e$  به جای  $B_0$  در رابطه (11-21)، داریم:

$$M = \frac{Ng^r \mu_B^r J(J+1)}{r k_B T} B_0 = \frac{C}{\mu_0 T} B_e \quad (11-36)$$

یا

$$M = \frac{C}{\mu_0 T} (B_0 + \lambda M) \quad (11-37)$$

از حل معادله بالا،  $M$  به صورت زیر به دست می‌آید:

$$M = \frac{C}{\mu_0 (T - T_C)} B_0, \quad T_C = \frac{\lambda C}{\mu_0} \quad (11-38)$$

یا

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B_0} = \frac{C}{T - T_C} \quad (11-39)$$

با انتخاب  $\mu_0 C / \lambda$  به عنوان دمای کوری، رابطه (11-39) رفتار پارامغناطیسی را در دماهای بالاتر از دمای کوری به درستی توصیف می‌کند. اگر چنین باشد باید نشان دهیم که در دماهای کمتر،  $\mu_0 T < \lambda C$ ، یک مغناطش خودبه‌خودی به وجود می‌آید.

رفتار ماده مغناطیسی غلیظ در دماهای پایین، با جایگذاری  $B_e$  به جای  $B_0$  در دو معادله (11-27)

و (11-28) به صورت زیر توصیف می‌شود:

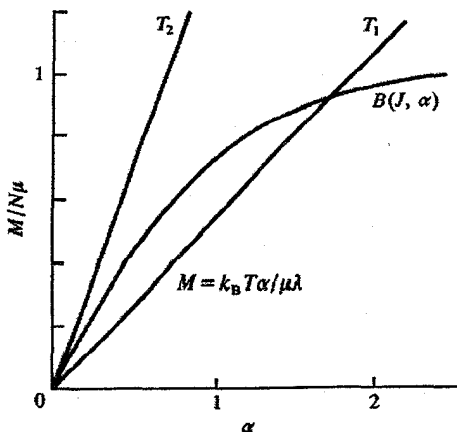
$$M = N \langle \mu \rangle = N \mu B(J, \alpha) \quad (۴۰-۱۱)$$

$$\alpha = \frac{\mu B_e}{k_B T} = \frac{\mu}{k_B T} (B_0 + \lambda M) \quad (۴۱-۱۱)$$

که  $\mu$  به جای  $J \mu_B$  نوشته شده است.

برای داشتن مغناطش خودبه‌خودی، باید دو رابطه (۴۰-۱۱) و (۴۱-۱۱) وقتی  $B_0 = 0$  است دارای جواب غیربديهی  $M$  باشند. این معادلات باید به روش عددی یا ترسیمی حل شوند. به منظور استفاده از روش ترسیمی، تابع بریلوئن  $B$  و تابع خطی (۴۱-۱۱) در غیاب میدان خارجی ( $\alpha = \mu \lambda M / k_B T$ )، به صورت تابعی از  $\alpha$  در شکل ۱۱-۱۵ رسم شده‌اند. دو دسته جواب وجود دارد: یا خط (۴۱-۱۱) تابع بریلوئن را در دو نقطه قطع می‌کند و یا فقط در مبدأ با آن مماس می‌شود. در حالتی که رابطه (۴۱-۱۱) و تابع بریلوئن تنها در مبدأ تقاطع دارند، جواب بديهی  $M = 0$  تنها پاسخ مسأله است، که مربوط به حالت پارامغناطیس دمای بالاست. اگر در نقطه دیگری نیز تقاطع داشته باشند، یک جواب  $M$  مخالف صفر وجود دارد. این  $M$  مطابق با مغناطش خودبه‌خودی پایدار بوده و حالت فرومغناطیس را توصیف می‌کند، که البته باید درستی این مطلب اثبات شود.

فرض کنیم وضعیت مشابه شکل ۱۱-۱۶ و  $M = 0$  باشد. یعنی گرچه هر اتم یک گشتاور دارد، اما مغناطش خودبه‌خودی وجود ندارد. اگر در نتیجه آفت و خیزهای موضعی یک مغناطش برآیند کوچک  $\delta M$  به وجود آید، بلافاصله یک میدان داخلی  $\lambda \delta M$  ایجاد می‌شود. آنگاه طبق رابطه (۴۱-۱۱) مقدار  $\alpha$  از صفر به  $\delta \alpha$  افزایش می‌یابد. اما بنابر رابطه (۴۰-۱۱)، این  $\delta \alpha$  منطبق بر یک مقدار بزرگتر  $M'$  برای مغناطش است، که به نوبه خود  $\delta \alpha$  را به  $\alpha'$  تبدیل کرده و در نتیجه  $M'$  به



شکل ۱۱-۱۵ حل ترسیمی مغناطش خودبه‌خودی.

$M$  افزایش می‌یابد، و این روند ادامه می‌یابد. لذا جواب  $M = 0$  ناپایدار است. تنها وقتی که یک برخوردگاه دوم، و لذا جواب دیگری برای مغناطش وجود داشته باشد حالت پایدار به دست می‌آید. هر آفت و خیزی حول این نقطه، تغییراتی را موجب می‌شود که وضعیت موجود را حفظ می‌کند. با تغییر دما، شیب خط در مبدأ شکل ۱۱-۱۵ تغییر می‌کند. اما شرط حدی برای وجود جواب فرومغناطیسی دمای پایین حالتی است که خط (۱۱-۴۱) در مبدأ بر تابع بریلوئن مماس باشد. این حالت در دمای کوری رخ می‌دهد.  $\alpha$  در نزدیکی مبدأ کوچک است و تابع بریلوئن را می‌توان به صورت زیر تقریب زد:

$$B(J, \alpha) \rightarrow \frac{(J+1)\alpha}{2J} \quad (\alpha \text{ کوچک}) \quad (۴۲-۱۱)$$

و

$$M = N\mu \frac{(J+1)\alpha}{2J}$$

یا

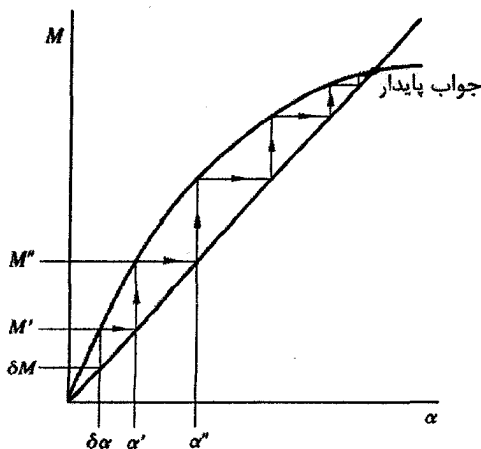
$$\frac{M}{\alpha} = N\mu \frac{J+1}{2J} \quad (۴۳-۱۱)$$

در حالی که از رابطه (۱۱-۴۱) داریم:

$$\frac{M}{\alpha} = \frac{k_B T}{\mu \lambda}$$

بنابراین دمای کوری  $T_C$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{k_B T_C}{\mu \lambda} = N\mu \frac{J+1}{2J} \rightarrow T_C = \frac{N\mu^2 (J+1)\lambda}{k_B 2J}$$



شکل ۱۱-۱۶ حالت مغناطش خودبه‌خودی حالت پایدار زیر دمای کوری است.

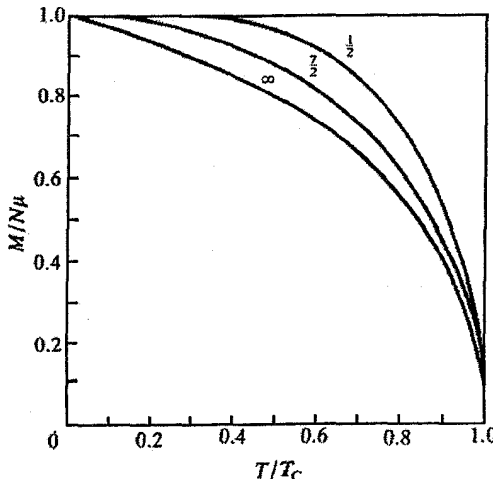
و با جایگذاری  $\mu_B g$  به جای  $\mu$  خواهیم داشت:

$$T_C = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1) \lambda}{3 k_B \mu_0} = \frac{C \lambda}{\mu_0}$$

این رابطه مشابه نتیجه‌ای است که برای رفتار پارامغناطیسی به دست آمد. یعنی این بررسی سازگار است. این مطلب قابل انتظار است، زیرا در  $T = T_C$  داریم:  $\chi \rightarrow \infty$ ، که دلالت بر این دارد که آفت و خیز کوچکی موجب یک مغناطش خودبه‌خودی می‌شود. جواب‌های معادله‌های (۱۱-۴۰) و (۱۱-۴۱) در دماهای مختلف را می‌توان به صورت نمودارهای  $M/N\mu$  بر حسب  $T/T_C$  برای  $J$ های مختلف رسم کرد (شکل ۱۱-۱۷). از مقایسه آنها با نتایج تجربی به دست آمده برای مواد فرومغناطیس اصلی، مشاهده می‌شود که جواب‌های مربوط به  $J = 1/2$  بهترین همخوانی را با داده‌های تجربی دارند.

### ۱۱-۵-۱ گشتاورهای اتمی

با اندازه‌گیری‌های مغناطش اشباعی در دماهای پایین می‌توان گشتاور اتمی  $\mu_B g$  را به دقت برآورد کرد. وقتی گشتاور مداری فلزات واسطه "d" خاموش باشد، عدد مگنتون بوهر اتمی معیاری از تعداد اسپین‌های الکترونی جبران‌نشده و بنابراین تعداد الکترون‌هایی است که در گشتاور سهم دارند. برخی داده‌های عددی مربوط به مواد فرومغناطیس در جدول ۱۱-۳ آورده شده است.



شکل ۱۷-۱۱ مغناطش کاهش‌یافته بر حسب دمای کاهش‌یافته برای مدل میدان مولکولی، به ازای سه مقدار مختلف  $J$ . این منحنی‌ها را با داده‌های تجربی برای  $Ni$  که در شکل ۱۱-۱۲ ب آورده شده است، مقایسه کنید.

جدول ۱۱-۳ مقادیر  $T_C$  و  $P_B$  برای برخی مواد فرومغناطیس.

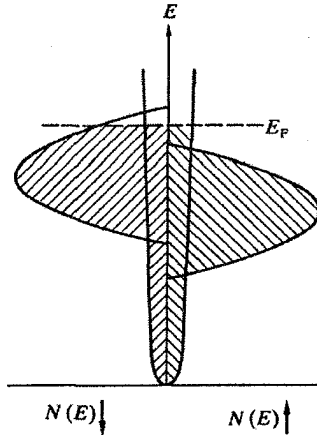
	$P_B$ بر واحد فرمولی	$T_C$ (K)
Fe	۲,۲۲	۱۰۴۳
Co	۱,۷۲	۱۳۹۴
Ni	۰,۶	۶۲۷
Gd	۷,۶	۲۹۰
$Cu_7MnIn$	۴,۰	۵۰۶
$Fe_3B$	۱,۹	۱۰۱۵
MnB	۱,۹۲	۵۷۸
EuO	۶,۸	۶۹

ملاحظه می‌شود که اعداد مگنتون بوهر که با  $P_B$  نشان داده شده‌اند، اعداد صحیح نیستند. این امر در فلزات فرومغناطیسی رایج است و ما را به مفهوم مغناطیس نواری رهنمون می‌شود. این وضعیت را به کمک مثال Ni توضیح می‌دهیم. پیش از این ویژگی‌های مشترک و تفاوت‌های ساختار الکترونی Ni و Cu مورد بحث قرار گرفتند. تفاوت اصلی، پر نبودن کامل نوار d در Ni است. از داده‌های مغناطیسی مربوط به Ni خالص و آلیاژهای آن، می‌توان نتیجه گرفت که نوار d در Ni شامل ۹,۴ الکترون است. برای دستیابی به گشتاور اتمی مورد نیاز ( $0,6 \mu_B$ ) باید فرض کنیم که نوار d به زیرنوارهای با اسپین-بالا و اسپین-پایین تقسیم شده است. زیرنوارهای اسپین-پایین طوری در انرژی جابه‌جا شده‌اند که، در حالی که یک نیمه نوار پر است، نیمه دیگر آن تنها شامل ۴,۴ الکترون است. در این صورت یک اختلاف اسپین الکترونی خالص به اندازه ۰,۶ بر اتم وجود دارد، که معادل با گشتاور مشاهده شده است (شکل ۱۱-۱۸).

با استفاده از مدل نواری می‌توان گشتاورهای کسری را به خوبی توصیف کرد. گرچه تعداد الکترون‌های هر اتم همواره عدد صحیحی است، اما الکترون‌های ظرفیت ممکن است به شیوه‌ای کسری بین نوارهای انرژی مختلف توزیع شوند. چرا باید نوارهای اسپین-بالا و اسپین-پایین در انرژی جابه‌جا شوند؟ بار دیگر به این توصیف کیفی بازمی‌گردیم که انرژی دافعه کولنی بین الکترون‌های با اسپین مشابه کم می‌شود، زیرا الکترون‌های با اسپین همسو نمی‌توانند به اندازه الکترون‌های با اسپین مخالف به هم نزدیک شوند. نیروهای تبادل کوانتوم-مکانیکی به موازی شدن اسپین‌ها کمک می‌کنند، اما این اثر بایستی با افزایش طبیعی انرژی جنبشی الکترون‌ها به تعادل برسد.<sup>۱</sup> نوار d یک نوار باریک است، که چندین قله تیز در چگالی حالت‌ها ایجاد می‌کند. این امر به ویژه در بالای نوار قابل ملاحظه است که در مورد Ni نیز چنین است.<sup>۲</sup> وقتی  $N(E)$  بزرگ باشد،

۱- توجه دارید که وقتی اسپین الکترون‌ها موازی شود، بردارهای موج  $k$  آنها باید متفاوت باشد، و این امر موجب افزایش انرژی جنبشی می‌شود.

۲- این موضوع در نمودار نواری Cu دیده می‌شود (شکل ۷-۲۵).



شکل ۱۱-۱۸ توصیف گشتاور مغناطیسی غیر صریح (کسری) Ni با مدل نواری. گفته می‌شود که حالت‌های d "اسپین-شکافته" هستند، که این امر موجب می‌شود تا اشغال نوارهای اسپینی مجزا متفاوت باشد.

با انتقال الکترون‌ها از نوار اسپین-پایین به نوار اسپین-بالا انرژی جنبشی زیادی ایجاد نمی‌شود و اگر این افزایش انرژی جنبشی با انرژی تبدلی جبران شود، آنگاه یک حالت مغناطیسی پایدار به وجود می‌آید (شکل ۱۱-۱۹). توجه شود که در این مدل گشتاور مغناطیسی اتمی تنها به صورت یک گشتاور اتمی میانگین وجود دارد. نوار ترازهای انرژی متعلق به بلور است و کل بلور به طور کل مغناطیده می‌شود. شکل‌گیری یک گشتاور اتمی میانگین و برهم‌کنش تعاونی مورد نیاز برای ایجاد مغناطش خودبه‌خودی به طور همزمان صورت می‌گیرد. این اثر را مغناطش نواری، یا چنان‌که گاهی خوانده می‌شود "فرومغناطیس جمعی الکترونی" می‌نامند.

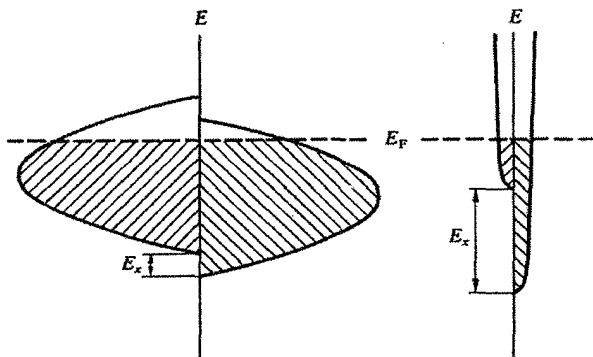
بستگی خاصیت فرومغناطیس نواری به چگالی حالت‌ها در تراز فرمی را می‌توان به صورت زیر توضیح داد. یک نوار d را در نظر می‌گیریم که تعداد الکترون‌های اسپین-بالا و اسپین-پایین آن برابر باشد. اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی موجب عدم تعادلی مانند آنچه پیشتر برای الکترون‌های آزاد توصیف شد (شکل ۶-۱۱)، می‌شود. اکنون یک برهم‌کنش تبدلی بین الکترون‌های با اسپین مشابه ایجاد می‌شود، به طوری که جابه‌جایی دو زیرنوار ( $\Delta E$ )، که در حالت عادی برابر با  $2\mu_B B_0$  است، به میزان  $\Delta n J$  افزایش می‌یابد، که در آن،  $\Delta n = (n_+ - n_-)$  اختلاف میزان اشغال‌شدگی دو نوار و  $J$  یک انرژی تبدلی مؤثر بین اسپین‌های موازی است. بنابراین

$$\Delta E = 2\mu_B B_0 + \Delta n J \quad (۱۱-۴۴)$$

از آنجا که تمام تغییرات در نزدیکی تراز فرمی رخ می‌دهد، لذا

$$\Delta n = N(E_F) \Delta E / J$$





شکل ۱۱-۱۹ هر چه چگالی حالتها در انرژی فرمی بیشتر باشد (یعنی هر قدر نوار باریکتر باشد)، احتمال نوارهای اسپین-دوبخشی به طور تصاعدی افزایش می‌یابد، زیرا وقتی چگالی حالتها در انرژی فرمی زیاد باشد، یک عدم‌توازن اسپینی معلوم با صرف انرژی جنبشی کمتری همراه است.

که  $N(E_F)$  چگالی کل حالتها در تراز فرمی است. بنابراین گشتاور القایی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$M = \Delta n \mu_B = (\nu/2) \{ \nu \mu_B^{\uparrow} B_0 + MJ \} N(E_F)$$

که پذیرفتاری واحد حجم زیر را به دنبال دارد:

$$\kappa = \mu_0 M/B_0 = \mu_0 \mu_B^{\uparrow} N(E_F) / [1 - (\nu/2) J N(E_F)]$$

$$= \kappa_0 / [1 - (\nu/2) J N(E_F)] \quad (۱۱-۴۵)$$

در این رابطه،  $\kappa_0$  پذیرفتاری پاؤلی «عریان» و  $\kappa$  پذیرفتاری افزایش یافته به واسطه آثار تبدالی است. چنان که پیش از این مشاهده شد، وقتی پذیرفتاری واگرا شود مغناطش خودبه‌خودی ظاهر می‌شود، لذا شرط وقوع آن عبارت است از:

$$(\nu/2) J N(E_F) \geq 1$$

این رابطه شرط استونر<sup>۱</sup> نامیده می‌شود، که بیان مختصری از مدل نواری ارائه می‌دهد. اما مسأله‌ای که اکنون مطرح می‌شود، ارزیابی  $N(E_F)$  و به ویژه  $J$  است.

امروزه مدل نواری، در پیشرفته‌ترین صورت خود، قادر به پیش‌بینی حالت پایه مغناطیسی در صفر کلوین برای عناصر فرومغناطیس ۳d است (مقادیر گشتاور مغناطیسی پیش‌بینی شده در جدول ۱۱-۴ را با مقادیر اندازه‌گیری شده در جدول ۱۱-۳ مقایسه کنید). همچنین محاسبات نشان داده‌اند که اتم‌های بیرونی‌ترین لایه سطحی یک بلور گشتاورهای اتمی بزرگتری دارند. با توجه به این که اتم‌های سطحی همسایه‌های کمتری دارند، لذا پهنای نوار  $d$  موضعی کمتر و متناظر با آن،  $N(E_F)$  اتم‌های سطحی بیشتر است. بنابراین اثر برهم‌کنش تبدالی افزایش یافته و موجب گشتاور اتمی بزرگتری می‌شود.

جدول ۱۱-۳. گشتاورهای مغناطیسی  $\mu_B$  پیش‌بینی شده [۹].

		کپهای	سطحی
bcc	Fe	۲,۲۵	۲,۹۸
hcp	Co	۱,۶۴	۱,۷۶
fcc	Ni	۰,۵۶	۰,۶۸

اثبات این امر در عمل ساده نیست، اما اندازه‌گیری‌های انجام شده روی لایه‌های بسیار نازک آهن با سطوح ناهموار نشان داده‌اند که مغناطش با افزایش ناهمواری زیاد می‌شود.

با افزایش دما به بالای صفر کلوزین، مغناطش خودبه‌خودی نخست آهسته کاهش یافته و سپس با نزدیک شدن به دمای کوری به سرعت به صفر می‌رسد، و از دمای کوری، حالت پارامغناطیس آغاز می‌شود. کاهش آرام آغازین ناشی از پیدایش امواج اسپینی است. برانگیختگی گرمایی موجب می‌شود تا اسپین متوسط وابسته به هر اتم، حول راستای مغناطش حرکت تقدیمی کند. برهم‌کنش تبدالی اسپین‌های همسایه موجب جفت شدن حرکت تقدیمی اسپین اتم‌های مختلف می‌شود، به طوری که امواج رونده حرکت تقدیمی اسپین ایجاد می‌شوند. این امواج، امواج اسپینی کوانتیده‌اند، که نخست در سال ۱۹۳۱ توسط بلوخ تعریف شدند (بخش ۱۱-۸ را ببینید) و بستگی مشخصه  $(1 - T^{3/2})$  مغناطش در دماهای پایین، که در عمل دیده می‌شود، را موجب می‌شوند.

گرچه پذیرفتاری پارامغناطیسی بالای دمای کوری معمولاً از رابطه کوری-ویس (۱۱-۳۳) پیروی می‌کند، اما سازگاری نتایج تجربی با این رابطه تنها به صورت تقریبی است. به علاوه، سادگی رهیافت میدان مولکولی (و مفهوم گشتاورهای مغناطیسی اتمی موضعی) مستلزم این است که هر تفسیری برحسب رابطه کوری-ویس یک تفسیر پدیده‌شناختی فرض شود. از طرف دیگر، تأیید تجربی قابل‌ملاحظه‌ای برای مدل نواری در دمای پایین وجود دارد (برای مثال، گشتاورهای اتمی کسری و تغییرات آنها به واسطه آلیاژسازی و مشاهده ورقه‌های اسپین-بالا و اسپین-پایین در مطالعات سطح فرمی). اما، برخلاف موفقیت مدل نواری در پیش‌بینی حالت مغناطیسی در دمای صفر مطلق، این مدل، به خاطر مشکلات نظری پیش رو، قادر به پیش‌بینی دمای کوری مشاهده‌شده برای Fe، Co یا Ni نبوده است. شکل‌گیری برانگیختگی‌های دمای بالا، که موجب کاهش پیوسته مغناطش خودبه‌خودی و از بین رفتن آن در  $T_C$  می‌شوند، با عدم قطعیت همراه است. در ناحیه پارامغناطیسی نیز مشکلات مشابهی وجود دارد و حالت واقعی نه می‌تواند شبیه توزیع کتره‌ای گشتاورهای مغناطیسی اتمی به گونه‌ای که در مدل‌های ساده بحث می‌شود باشد، و نه می‌تواند با یک مدل نواری بدون جداشدگی تبدالی زیرنوارهای اسپین-بالا و اسپین-پایین مقایسه شود.

شکل ۱۱-۱۸ توصیفی نمایشی از Ni است. Co نیز مشابه Ni است، با این تفاوت که ۱٫۷ الکترون بر اتم در نوار d خود دارد. در حالی که در مورد Fe، باید فرض کرد که هر دو زیرنوار اسپینی به طور ناکامل پرنده، زیرا در غیر این صورت تعداد بسیار کمی الکترون در حالت‌های رسانشی sp وجود می‌داشت. هنگامی که یک زیرنوار کاملاً پر و دیگری نیمه‌پر باشد، مثل Ni و Co، به آن «فرومغناطیس قوی» و وقتی هر دو زیرنوار نیمه‌پر باشند، مانند Fe، به آن «فرومغناطیس ضعیف» می‌گوییم. این نامگذاری‌ها معطوف به برهم‌کنش‌هاست، نه اندازه گشتاور خودبه‌خودی. از میان سه ماده نام‌برده، Fe بزرگترین گشتاور اتمی و مغناطش خودبه‌خودی را دارد، اما چون برهم‌کنش تبدلی در این عنصر قادر به جدا کردن زیرنوارها تا حدی که برای پر بودن یکی از آنها کافی باشد نیست، لذا آهن یک فرومغناطیس ضعیف نامیده می‌شود.

افزایش تبادل محدود به فلزات d فرومغناطیس نیست. ممکن است تبادل صورت گیرد ولی برای ایجاد حالت فرومغناطیس کافی نباشد. در این صورت شرط استونر برقرار نیست، اما پذیرفتاری پاولی افزایش می‌یابد، زیرا  $J > 0$  است. چنین وضعیتی برای Pd برقرار است، و مورد ویژه‌ای که اثر افزایشی تبادل را به‌وضوح نشان می‌دهد، وجود گشتاورهای مغناطیسی بسیار بزرگ در آلیاژهای PdFe است. شگفت‌آور است که یک آلیاژ Pd با تنها ۱۵ درصد Fe می‌تواند فرومغناطیس باشد. اگر گشتاور اتمی در این آلیاژ، و آلیاژهای مشابه، فقط به اتم‌های آهن نسبت داده شود، در آن صورت انتظار می‌رود که بتوان یک گشتاور نزدیک به  $12 \mu_B$  به آلیاژی حاوی ۱۵٪ آهن نسبت داد! نسبت دادن این گشتاور بسیار بزرگ تنها به اتم‌های Fe، آشکارا غیرممکن است. اما انتظار می‌رود که اتم حل‌شونده Fe با گشتاور موضعی معمول خود (نزدیک به  $4 \mu_B$ )، خاصیت فرومغناطیسی را در الکترون‌های سرگردان ۴d اتم‌های ناپایدار Pd مجاور خود القا کند. در واقع، هر اتم آهن برای ایجاد یک ابر قطبش شامل ۲۰۰ اتم همسایه Pd با یک گشتاور مغناطیسی متوسط  $0.75 \mu_B$  کافی است. رفتار مشابهی در آلیاژهای PdNi و PtFe نیز مشاهده می‌شود.

فلزات خاکی نادر رفتارهای مغناطیسی متنوع و پیچیده‌ای را نشان می‌دهند. رفتار گادولینیم نسبتاً ساده است، زیرا یک فلز فرومغناطیس است و گشتاور در پوسته ۴f، که شامل هفت الکترون بوده و لذا نیمه‌پر است، ایجاد می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که گشتاور اتمی گادولینیم برابر با  $7 \mu_B$  باشد، در حالی که گشتاور آن برابر با  $7.63 \mu_B$  به دست آمده است. در اینجا دو سؤال مطرح می‌شود:  $0.63 \mu_B$  گشتاور اضافی از کجا آمده است و چگونه گشتاورهای اتمی برای ایجاد حالت فرومغناطیس مشارکت می‌کنند؟ پیش از این مشاهده شد که الکترون‌های ۴f در Gd به هسته یونی تعلق دارند و هیچگونه برهم‌کنش بین‌اتمی مستقیمی بین الکترون‌های ۴f ممکن نیست. بنابراین

جفت‌شدگی گشتاورهای اتمی باید از طریق الکترون‌های رسانش تأمین شود، که در مورد Gd این وظیفه بر عهده سه الکترون بیرونی‌تر در حالت‌های ۵d و ۶s است. این الکترون‌های رسانشی با پوسته ۴f نیمه‌پر برهم‌کنش تبدلی می‌کنند، و در نتیجه از لحاظ مغناطیسی قطبیده شده و گشتاوری در حدود  $\mu_B$  ۰٫۶ بر اتم به وجود می‌آورند. بدین ترتیب گشتاور اتمی کل به مقدار مورد نظر افزایش می‌یابد. الکترون‌های رسانش حالت‌های نواری را اشغال کرده و در حجم بلور گسترش می‌یابند، و به خاطر قطبش خود موجب به‌خط شدن گشتاورهای ۴f اتم‌های مختلف می‌شوند. این برهم‌کنش، به افتخار رادرمن، کیتل، کاسویا و یوسیدا<sup>۱</sup>، برهم‌کنش RKKY نامیده می‌شود.

این تصویر کیفی برای Gd کاملتر از تصویر مربوط به Fe است، شاید چون می‌دانیم که الکترون‌های ۴f کاملاً جایگزیده‌اند و احتمالاً قادر به برهم‌کنش مستقیم با الکترون‌های ۴f اتم‌های مجاور نیستند. با وجود این، مشکلات محاسباتی بسیاری وجود دارد و در آغاز این نظریه به روش پدیده‌شناختی توسعه یافته است. به این ترتیب، رفتار فرومغناطیسی Gd حاصل از گشتاورهای اتمی واقعاً موضعی است که از طریق گاز الکترون‌های رسانش با هم جفت شده‌اند، فرآیندی که امروزه به‌خوبی شناخته شده است.

مثال قانع‌کننده دیگر برای حضور سازوکار جفت‌شدگی RKKY، خاصیت مغناطیسی تعاونی در  $\text{Cu}_2\text{MnIn}$  و آلیاژهای مشابه است (شکل ۱۱-۱۰). گشتاور خودبه‌خودی اتم Mn در صفر کلوین برابر با  $\mu_B$  ۴ است (در این ترکیب، Mn تنها حامل مغناطیسی حقیقی است). ساختار این آلیاژ نظم بالایی دارد و فاصله Mn-Mn برابر با  $2.75 \text{ \AA}$  است، بنابراین هیچگونه برهم‌کنش تبدلی  $d_1$ - $d_2$  مستقیم بین اتم‌های منگنز وجود ندارد. در نتیجه حالت‌های d در هر اتم Mn به صورت یک تراز تشدیدی با جداشدگی اسپینی ظاهر می‌شوند، که تقریباً پنج الکترون در تراز پایینی و یک الکترون در تراز بالایی دارد. لذا، چنان که در لوح ۱۱-۲ توضیح داده شد، یک گشتاور مغناطیسی موضعی ایجاد می‌شود. به این ترتیب، مقدار درستی از گشتاور اتمی به دست می‌آید و جفت‌شدگی گشتاورهای Mn به واسطه گاز الکترون آزاد رسانش با قطبش ضعیف صورت می‌گیرد.

البته، لازم به ذکر است که سازوکار جفت‌شدگی RKKY می‌تواند موجب پادموازی شدن گشتاورهای اتمی نیز بشود، زیرا ابر قطبش الکترون‌های رسانشی که یک گشتاور موضعی را احاطه کرده است، علاوه بر افت تدریجی با فاصله از گشتاور موضعی، علامتش نیز نوسان می‌کند، به طوری که جفت‌شدگی موازی یا پادموازی به‌شدت به فاصله اتم‌های برهم‌کنش‌کننده وابسته می‌شود. به‌خط‌شدگی پادموازی در برخی آلیاژهای هسلر<sup>۲</sup> دیده می‌شود.

1- Ruderman - Kittel - Kasuya - Yosida

2- Heusler alloys

با این که جفت شدگی RKKY مسؤول رفتار فرومغناطیس در Fe، Co و Ni نیست، این سؤال وجود دارد که آیا الکترون‌های رسانش در این عناصر به وسیله گشتاورهای مغناطیسی قوی نوارهای d قطبیده می‌شوند یا نه. بنابر مطالعات پراش نوترون، پاسخ مثبت است، اما سهم آنها منفی است، زیرا اسپین برآیند آنها (در حدود ۵٪ گشتاور کل) در خلاف جهت گشتاور نوار d است. مشابه مورد گشتاورهای موضعی، که پیشتر مورد بحث قرار گرفت، تبادل s-d منجر به یک برهم‌کنش پادفرومغناطیس بین الکترون‌های s و d در این عناصر می‌شود.

### ۱۱-۶ برهم‌کنش‌های منفی

علاوه بر فلزات فرومغناطیس خالص، آلیاژهای ساده و نمک‌های رقیق پارامغناطیس، مواد پیچیده دیگری از قبیل اکسیدهای فلزات واسط MnO، اکسیدهای مخلوط  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ، هالیدهای  $\text{NiF}_2$  و بسیاری مواد دیگر نیز وجود دارند، که رفتار مغناطیسی متفاوت از آنچه تا کنون توصیف شد، از خود نشان می‌دهند. ویژگی اصلی این مواد این است که اغلب می‌توان در آنها دو نوع اتم مغناطیسی با ظرفیت، آرایش بلوری و یا گونه شیمیایی متفاوت را از هم تمیز داد. بنابراین رفتار مغناطیسی یک ماده AB را بررسی می‌کنیم، که دو نوع اتم A و B با گشتاورهای اتمی  $\mu_A$  و  $\mu_B$  دارد و مکان‌های مشخصی از شبکه را، چنان که در شکل ۱۱-۲۰ دیده می‌شود، اشغال می‌کنند.

حضور دو اتم مغناطیسی متفاوت (یا بیشتر) طرح پیچیده‌ای از برهم‌کنش‌های میدان مولکولی را موجب می‌شود، که ممکن است به فراسوی نزدیکترین همسایه‌ها نیز گسترش یابند. اما در اینجا تنها برهم‌کنش‌های نزدیکترین زوج‌ها، یعنی زوج اتم‌های AA، BB و AB را در نظر می‌گیریم. در این بحث از واژگان شبکه‌های A و B و مغناطش  $M_A$  و  $M_B$  مربوط به آنها استفاده می‌شود.

بر اساس نظریه ویس، فرض می‌شود که بر هر اتم میدان مؤثر  $B_A$  یا  $B_B$  اثر می‌کند. در این صورت انرژی مغناطیسی ترکیب AB به صورت زیر خواهد بود:

$$U = -\frac{1}{V}(M_A \cdot B_A + M_B \cdot B_B) \quad (۴۶-۱۱)$$

که در آن،

$$B_A = \lambda_A M_A + v M_B \quad (۴۷-۱۱)$$

$$B_B = \lambda_B M_B + v M_A \quad (۴۸-۱۱)$$

این عبارت بسط مستقیم تقریب ویس، برای در نظر گرفتن سه برهم‌کنش بین زوج اتم‌های AA ( $\lambda_A$ )، BB ( $\lambda_B$ ) و AB ( $v$ ) است. رابطه (۴۶-۱۱) با استفاده از روابط (۴۷-۱۱) و (۴۸-۱۱) به

$A$	$B$	$A$	$B$	$A$
$B$	$A$	$B$	$A$	$B$
$A$	$B$	$A$	$B$	$A$
$B$	$A$	$B$	$A$	$B$

شکل ۱۱-۲۰ یک ساختار ساده با دو زیرشبکه. نمادهای  $A$  و  $B$  می‌توانند معرف ظرفیت‌های متفاوت، گونه‌های شیمیایی متفاوت یا مکان‌های بلورشناسی متفاوت باشند.

صورت زیر در می‌آید:

$$U = -\frac{1}{2}(\lambda_A M_A^z + \lambda_B M_B^z + \gamma v \mathbf{M}_A \cdot \mathbf{M}_B) \quad (۴۹-۱۱)$$

ممکن است یکی از حالت‌های زیر پیش آید:

(الف)  $\lambda_A > 0$ ،  $\lambda_B > 0$  و  $v > 0$ : انرژی وقتی کمینه است که  $\mathbf{M}_A$  و  $\mathbf{M}_B$  موازی باشند، که در این صورت ماده یک فرومغناطیس با دو جزء مغناطیسی متفاوت است.

(ب)  $\lambda_A > \lambda_B > 0$  و  $v < 0$ : انرژی وقتی کمینه است که  $\mathbf{M}_A$  و  $\mathbf{M}_B$  به صورت پادموازی سمتگیری کرده باشند.

(پ)  $\lambda_A \approx \lambda_B < 0$  و  $v \ll 0$ : انرژی وقتی کمینه است که  $\mathbf{M}_A$  و  $\mathbf{M}_B$  در دو جهت مخالف سمتگیری کرده باشند.

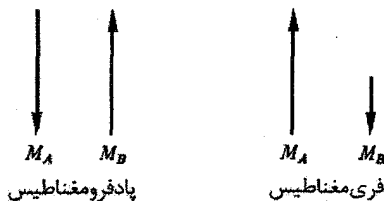
به شرط این که  $v < 0$  و  $|\lambda| \gg |v|$  باشد، آنگاه بدون توجه به علامت  $\lambda$ ، انتظار می‌رود که وقتی  $\mathbf{M}_A$  و  $\mathbf{M}_B$  پادموازی هستند، انرژی کمترین مقدار خود را داشته باشد، و اگر داشته باشیم:

$$|\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B| \quad , \quad \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B = 0$$

در این حالت مغناطش خودبه‌خودی خالصی وجود ندارد و گفته می‌شود که سیستم رفتار پادفرومغناطیسی دارد. اما اگر داشته باشیم:

$$|\mathbf{M}_A| > |\mathbf{M}_B| \quad , \quad \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B > 0$$

آنگاه یک مغناطش خودبه‌خودی برآیند وجود دارد و گفته می‌شود که ماده خاصیت فری مغناطیسی دارد (شکل ۱۱-۲۱).



شکل ۱۱-۲۱ نمایش طرحوار حالت‌های پادفرومغناطیس و فرومغناطیس.

اکنون به معادلات حاکم بر خواص مواد مغناطیسی با برهم کنش‌های منفی می‌پردازیم. برای ساده‌سازی و بدون این که به اصل رفتار خدش‌های وارد شود، فرض می‌کنیم که  $\lambda_A = \lambda_B = 0$  باشد، و کمیت منفی  $v$  را با  $-v$  نشان می‌دهیم. چنان که پیش از این در بحث فرومغناطیس گفته شد، از آفت‌وخیزها در نزدیکی دماهای گذار چشم‌پوشی می‌کنیم.

در ناحیه پارامغناطیس، مغناطش‌های  $A$  و  $B$  القا شده توسط یک میدان خارجی، موازی‌اند، لذا با حذف نماد بردار می‌توان نوشت:

$$B_A = B_0 - v M_B, \quad B_B = B_0 - v M_A \quad (50-11)$$

در دماهای بالا، مغناطش خودبه‌خودی همه زیر شبکه‌ها از بین می‌رود و سمتگیری گشتاورهای اتمی کتره‌ای است، اما برهم کنش‌های منفی بین اتم‌های نوع  $A$  و  $B$  همچنان وجود دارند. در حضور یک میدان خارجی، یک مغناطش القایی به وجود می‌آید و رفتار پارامغناطیسی ماده دقیقاً مشابه آنچه برای یک گاز پارامغناطیس انجام شد، محاسبه می‌شود. بنابراین، می‌توان از رابطه‌هایی که پیش از این به دست آمدند استفاده کرد. هر دو زیر شبکه مانند گازهای پارامغناطیس عمل کرده و در حضور میدان خارجی  $B_0$ ، مغناطش‌هایی هم‌جهت به وجود می‌آورند. در این حالت، مغناطش کل  $M_A + M_B$  خواهد بود، اما میدان‌های  $A$  و  $B$  همچنان از رابطه (۵۰-۱۱) به دست می‌آیند.

مشاهده شد که در دماهای بالا داریم (معادله (۱۱-۲۲) را ببینید):

$$\mu_0 M_A = \frac{C_A}{T} B_A, \quad \mu_0 M_B = \frac{C_B}{T} B_B \quad (51-11)$$

از حل معادلات (۵۰-۱۱) و (۵۱-۱۱) به سادگی به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\mu_0 M_A = C_A B_0 \frac{T - v C_B / \mu_0}{T^2 - v^2 C_A C_B / \mu_0^2} \quad (52-11)$$

عبارت مشابهی نیز برای  $M_B$  به دست می‌آید، بنابراین مغناطش کل می‌شود:

$$\mu_0 M_A = \mu_0 (M_A + M_B) = \frac{(C_A + C_B) T - 2v C_A C_B / \mu_0}{T^2 - v^2 C_A C_B / \mu_0^2} B_0 \quad (53-11)$$

به این ترتیب برای پذیرفتاری مغناطیسی داریم:

$$\chi = \frac{(C_A + C_B)T - \gamma C_A C_B / \mu_0}{T^2 - T_C^2} \quad (54-11)$$

در نوشتن این رابطه فرض شده است که

$$T_C \equiv \gamma(C_A C_B)^{1/2} / \mu_0$$

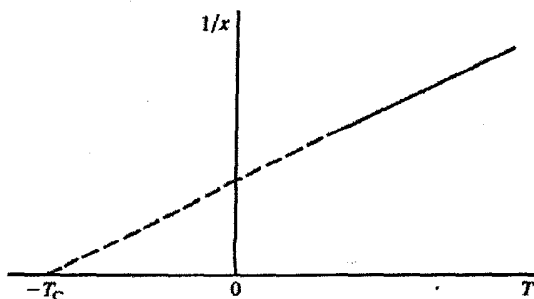
مشاهده می شود که  $\chi$  در  $T = T_C$  واگرا شده و زیر شبکه ها خود به خود مغناطیده می شوند. مغناطش زیر شبکه ها، دقیقاً مشابه حالت فرومغناطیس، با استفاده از تابع بریلوئن قابل محاسبه اند.

### ۱-۶-۱۱ پادفرومغناطیس

وقتی زیر شبکه های A و B که برهم کنش منفی دارند یکسان باشند، گفته می شود که ماده پادفرومغناطیس است. این وضعیت هنگامی پیش می آید که شبکه ها مشابه بوده و با یک نوع یون اشغال شده باشند، مثل  $\text{FeF}_2$ ،  $\text{MnO}$  و بسیاری مواد دیگر. در این صورت،  $C_A = C_B = C$  و  $\mu_0 T_C = \gamma C$  است، و در نتیجه رابطه (۵۴-۱۱) به صورت زیر ساده می شود:

$$\chi = \frac{\gamma C}{T + \gamma C / \mu_0} = \frac{\gamma C}{T + T_C} \quad (55-11)$$

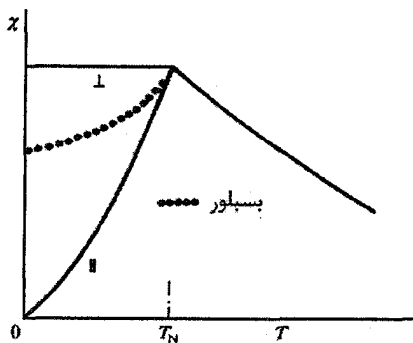
این معادله شباهت خاصی به قانون کوری-ویس دارد، تنها تفاوت آن علامت  $T_C$  است، به نحوی که وقتی  $\chi^{-1}$  بر حسب T رسم می شود دارای یک برخوردگاه منفی با محور دماست و در یک دمای منفی صفر می شود (شکل ۱۱-۲۲). این موضوع در عمل نیز مشاهده می شود، گرچه مقادیر T منفی تجربی که  $\chi^{-1}$  را صفر می کنند با مقادیر پیش بینی شده توسط رابطه (۵۵-۱۱) تفاوت دارند، زیرا مدل به کار رفته بسیار ساده است و برهم کنش های AA، BB و نیز برهم کنش های بین اتم ها در فواصل



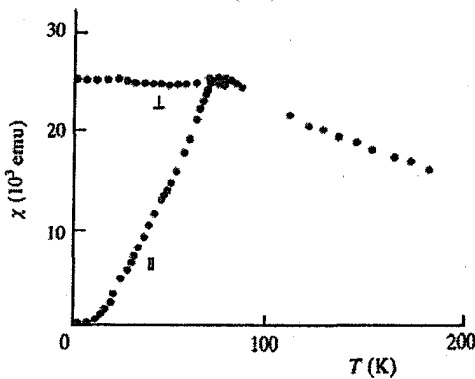
شکل ۱۱-۲۲ حالت پادفرومغناطیسی با وابستگی خطی  $\chi^{-1}$  به دما در دماهای بالای دمای نظم، و برخوردگاه منفی  $\chi^{-1}$  با محور دما مشخص می شود.



دورتر از نزدیکترین همسایه را در نظر نمی‌گیرد. خلاصه کلام این که یک برخورد گاه منفی وجه مشخصه برهم کنش‌های منفی است. در دماهای زیر  $T_C$ ، زیر شبکه‌ها خود به خود مغناطیده می‌شوند، اما چون مغناطش‌های آنها برابر و در خلاف جهت همدند، مغناطش برآیندی به وجود نمی‌آید و سیستم پارامغناطیس می‌ماند. برای این نوع پادفرومغناطیس، دمای  $T_C = vC/\mu_0$ ، به افتخار آل. نیل<sup>۱</sup>، دمای نیل نامیده می‌شود. نیل نخستین کسی بود که مطالعات نظری کلی برهم کنش‌های منفی را انجام داد. با کاهش دما، مغناطش زیر شبکه‌ها بیشتر و بیشتر به صورت پادموازی به خط می‌شوند، و برهم کنش‌ها امکان سمتگیری آنها در راستای میدان‌های خارجی ضعیفتر را محدودتر می‌سازند. از این رو، در دماهای پایتتر از  $T_N$ ، پذیرفتاری یک ماده پادفرومغناطیس با کاهش دما کاهش می‌یابد. دمای نیل معمولاً به صورت یک برآمدگی در منحنی تغییرات  $\chi$  بر حسب  $T$  مشاهده می‌شود (شکل ۱۱-۲۳).



(الف)



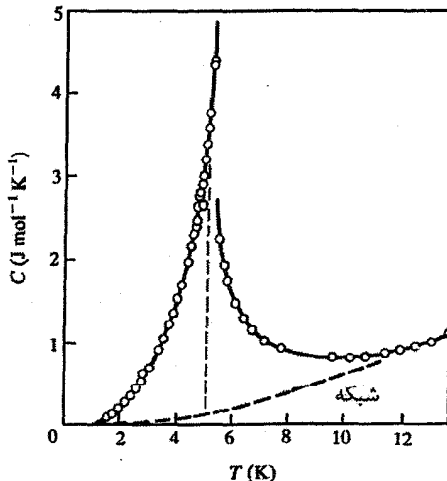
(ب)

شکل ۱۱-۲۳. (الف) نمایش طرحواری از ناهمسانگردی در تغییرات دمایی پذیرفتاری پادفرومغناطیس، (ب) نتایج تجربی مربوط به بلور  $MnF_2$  [۱۰].

پذیرفتاری در یک تک‌بلور پادفرومغناطیس کاملاً ناهمسانگرد است. به راحتی می‌توان نشان داد که  $\chi$  وقتی در راستای عمود بر راستای مغناطش زیر شبکه‌ها اندازه‌گیری شود، مستقل از دما خواهد بود، در حالی که وقتی در راستای موازی با آن اندازه‌گیری گردد، با کاهش دما به زیر  $T_N$ ، به صورت هموار کاهش می‌یابد و در نهایت در دمای صفر کلونین به صفر می‌رسد (مسئله ۱۱-۶ را ببینید). با این که یک ماده پادفرومغناطیس در دماهای کمتر از  $T_N$  به شدت مغناطیده است و هیچ مغناطش برآیندی در آن دیده نمی‌شود، اما تغییرات ظرفیت گرمایی در مجاورت دمای نیل (شکل ۱۱-۲۴)، هیچ تردیدی درباره گستره نظم مغناطیسی داخلی باقی نمی‌گذارد.

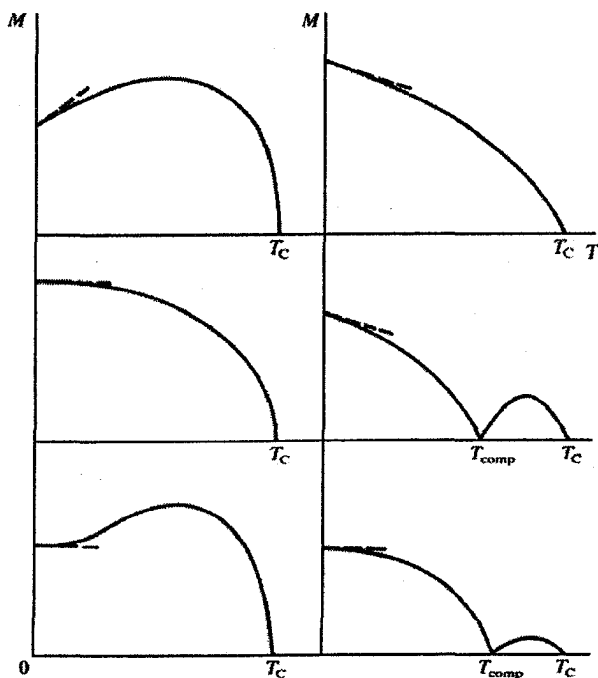
### ۱۱-۶-۲ فری مغناطیس

با بازگشت به رابطه (۱۱-۵۲)، مشاهده می‌شود که اگر  $C_A$  و  $C_B$  متفاوت باشند، در آن صورت  $M_A$  و  $M_B$  نیز متفاوت خواهند بود. این امر هنگامی رخ می‌دهد که اتم‌ها مشابه اما شبکه‌های A و B متفاوت باشند، یا ممکن است شبکه‌ها یکسان باشند ولی با اتم‌هایی با گشتاورهای اتمی متفاوت اشغال شده باشند. در دمای پایین، مغناطش‌های پادموازی زیر شبکه‌ها حذف نمی‌شوند و یک مغناطش برآیند  $M_A - M_B$  وجود خواهد داشت. این حالت بسیار شبیه یک ماده فرومغناطیس است. البته، بررسی‌های دقیق نشان می‌دهند که یک ماده فری مغناطیس می‌تواند مغناطش برآیندی داشته باشد

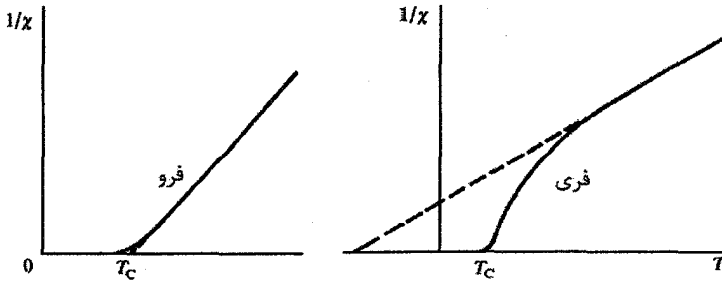


شکل ۱۱-۲۴ گرچه هیچ مغناطش خودبه‌خودی در یک ماده پادفرومغناطیس ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) دیده نمی‌شود، اما وجود نظم داخلی در ظرفیت گرمایی به‌خوبی مشهود است [۱۱].

که تغییرات دمایی آن، بسته به عوامل مختلف درگیر، مشابه یا بسیار متفاوت از رفتار نوعی یک ماده فرومغناطیس باشد (شکل ۱۱-۲۵). شاید بتوان گفت که بهترین روش تمیز مواد فرومغناطیس از فری مغناطیس بررسی خواص پارامغناطیسی دمای بالای آنهاست (البته غیر از روش پراش نوترون). پذیرفتاری یک ماده فری مغناطیس از رابطه (۱۱-۵۴) به دست می آید. در دماهای کاملاً بالای  $T_C$ ، تغییرات دمایی  $\chi^{-1}$  مشابه با یک ماده پادفرومغناطیس، به طور مجانبی خطی می شود (که برونیایی آن تا  $\chi^{-1} = 0$ ، محور دما را در یک نقطه منفی قطع می کند)، در حالی که در دماهای مجاور  $T_C$  از بالا، انحنا محسوس و مشخصی با تقعر به سمت محور دما دارد. این رفتار به وضوح متمایز از رفتار یک ماده فرومغناطیس است. در یک ماده فرومغناطیس، تغییرات  $\chi^{-1}$  با  $T$  اصولاً خطی است، و با اینکه در نزدیکی  $T_C$  کمی انحنا دارد، ولی این انحنا همواره به سمت محور دما تحذب دارد (شکل ۱۱-۲۶). به این ترتیب بررسی تغییرات دمایی  $\chi^{-1}$  مطمئن ترین روش برای تمیز یک ماده فری مغناطیس از یک ماده فرومغناطیس است.



شکل ۱۱-۲۵ یک ماده فری مغناطیس دارای یک مغناطش خودبه خودی است و تغییرات آن با دما، چنان که نخستین بار نیل نشان داد، بسته به انتخاب ضرایب میدان مولکولی، به صورت یکی از چند الگوی نشان داده شده در بالاست. دیده می شود که آنها می توانند مشابه یا بسیار متفاوت از الگوی مشخصه یک ماده فرومغناطیس باشند. جبران مغناطیسی در شکل ۱۱-۲۷ نشان داده شده است [۱۲].



شکل ۱۱-۲۶ مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس را می‌توان از وابستگی دمایی متفاوت رفتار پارامغناطیسی آنها از هم تمیز داد.

مگنتیت، با فرمول  $Fe_3O_4$ ، یک ماده فری مغناطیس است، و به این خاطر گروهی از اکسیدهای مخلوط با ترکیب  $TOFe_2O_3$ ، که T یک یون فلز واسط دوظرفیتی مثل  $Cu^{2+}$  یا  $Zn^{2+}$  است، "فریت" خوانده می‌شوند. مغناطش خودبه‌خودی قابل ملاحظه  $Fe_3O_4$  و خواص رسانندگی ضعیف این ماده، موجب کاربست آن در مبدل‌های بسامد بالا، آنتن‌ها و اجزای کامپیوتری شده است. اکسیدهای خانواده فریت در ساختار اسپینل بلوری می‌شوند. یون‌های فلزی در موقعیت‌های فرعی قابل دسترس در آرایش مکعبی رخ‌مرکزدار (fcc) یون‌های اکسیژن قرار می‌گیرند (شکل ۷-۱ را ببینید). بدون پرداختن به جزئیات، می‌توان گفت که یون‌های فلزی ممکن است یا جایگاه‌های A (مکان‌های چاروجهی با چهار همسایه  $O^{2-}$ ) و یا جایگاه‌های B (مکان‌های هشت‌وجهی با شش همسایه  $O^{2-}$ ) را اشغال کنند. با تغییر برنامه گرمادهی حین ساخت این اکسیدها، یون‌های دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی به صورت‌های مختلف در مکان‌های A و B مرتب می‌شوند. در یک آرایش حدی، که با نام ساختار اسپینل وارون شناخته می‌شود، یون‌های  $Fe^{3+}$  به طور برابر بین مکان‌های A و B توزیع شده و یون‌های  $T^{2+}$  تنها در مکان‌های B قرار می‌گیرند. این شبکه‌های A و B به صورت فری مغناطیسی به طور خودبه‌خودی مغناطیده می‌شوند. در این حالت، گشتاور برآیند هر واحد فرمولی، گشتاور حاصل از یون‌های  $T^{2+}$  خواهد بود. اگر فرض کنیم که گشتاور مغناطیسی مداری خاموش شده است، آنگاه انتظار داریم که گشتاورهای مغناطیسی به ازای هر واحد فرمولی به صورت زیر باشند:

T	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$\mu/\mu_B$	۵	۴	۳	۲	۱	۰

لذا فریت Zn یک ماده پادفرومغناطیس کامل است. آزمایش با اسپینل‌های وارون، درستی این گشتاورها را تأیید کرده است، و تفاوت‌های جزئی به وجود یک سهم اریتمالی مزاحم نسبت داده شده است (جدول ۱۱-۵).

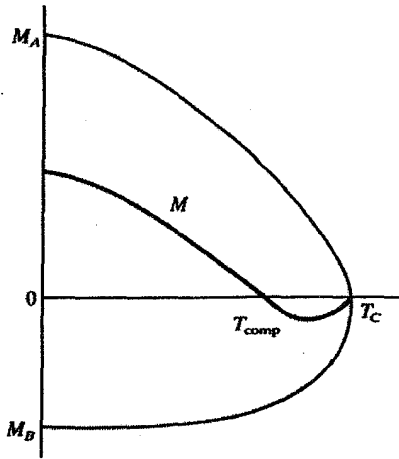
جدول ۱۱-۵ خواص فریت‌ها (گشتاورها در یکای  $\mu_B$  داده شده‌اند).

اسپینل	گشتاور		گشتاور برآیند	گشتاور تجربی	$T_C$ (K)
	جایگاه A	جایگاه B			
$ZnOFe_2O_4$	-۵	+۵	۰	۰	-
$CuOFe_2O_4$	-۵	+۵	۱	۱٫۳	۷۲۸
$NiOFe_2O_4$	-۵	+۵	۲	۲٫۳	۸۵۸
$CoOFe_2O_4$	-۵	+۵	۳	۳٫۷	۷۹۳
$FeOFe_2O_4$	-۵	+۵	۴	۴٫۱	۸۵۸
$MnOFe_2O_4$	-۵	+۵	۵	۴٫۶	۵۷۳

خانواده دیگری از اکسیدها که توجه زیادی را به خود جلب کرده است، بر پایه کانی گارنت شکل می‌گیرد. این ماده به طور طبیعی به شکل بلورهای قهوه‌ای تیره تا سرخ وجود دارد و دارای ترکیب  $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$  است. ساختار آن مکعبی است، اما یاخته یکۀ آن متشکل از ۱۶۰ اتم است، بنابراین لزومی به تشریح آن نیست. گارنت‌های مغناطیسی خاکی نادر مبتنی بر کانی بالا بوده و ترکیب شیمیایی آنها به صورت  $R_3Fe_5O_{12}$  است، که R یک اتم خاکی نادر سه‌ظرفیتی است. یون‌های Fe نیز سه‌ظرفیتی‌اند. خواص ترکیب بر حسب سه زیرشبه‌توصیف می‌شود، و خلاصه وضعیت آنها در نمودار زیر ارائه شده است:

$\mu_B$ بالا	{	۱۰ $\mu_B$ پایین	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$	شبکه A:	
		۱۵ $\mu_B$ بالا	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$	شبکه B:
			$R^{3+}$	$R^{3+}$	$R^{3+}$	شبکه C:

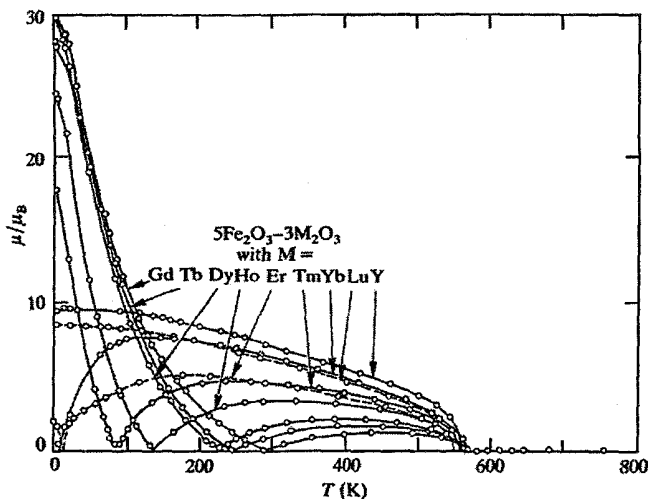
برهم کنش منفی قوی بین شبکه‌های A و B یک گشتاور خودبه‌خودی برآیند، معادل با  $5 \mu_B$  بر واحد فرمولی به وجود می‌آورد. یون‌های R روی شبکه C به شکل منفی و ضعیف با گشتاور برآیند شبکه B جفت می‌شوند. از آنجا که اتم‌های خاکی نادر ممکن است گشتاورهای اتمی بزرگی داشته باشند، لذا گشتاور برآیند ممکن است به بزرگی  $15 \mu_B$  بر واحد فرمولی باشد. در این اکسیدها، پدیده جبران مغناطیسی دیده می‌شود، یعنی مغناطش زیرشبه‌ها در دماهای کاملاً زیر  $T_C$ ، تغییرات دمایی متفاوتی داشته و در یک دمای  $T_{comp}$  برابر و مخالف می‌شوند. این وضعیت در شکل ۱۱-۲۷ نشان داده شده و داده‌های مربوط به گارنت‌های واقعی در شکل ۱۱-۲۸ ارائه شده است. این اکسیدها تنها شامل یون‌های سه‌ظرفیتی‌اند. خواص دی‌الکتریکی آنها بهتر از فریت‌ها (که مخلوط یون‌های  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  امکان رسانندگی جهشی را به وجود می‌آورد) است. لذا، این اکسیدها برای ساخت مبدل‌های میکروموج مناسب‌ترند. البته، بالا بودن قیمت عناصر خاکی نادر اغلب مانع کاربست عملی آنها می‌شود.



شکل ۱۱-۲۷ جبران مغناطیسی وقتی صورت می‌پذیرد که در دمایی خاص، مغناطش دو زیرشبکه محدود اما برابر باشند، که موجب تغییر علامت مغناطش برآیند  $M$  می‌شود.

### ۱۱-۷ برهم کنش‌های تبدالی: برهم کنش هایزبرگ

در انتهای فصل ۶ مختصری دربارهٔ تبادل و بستگی بحث شد. در اینجا نمی‌خواهیم بار دیگر بحث کلی بستگی را مطرح کنیم، بلکه آن را صرفاً به عنوان عامل تضعیف کنندهٔ اثر برهم کنش تبدالی در نظر می‌گیریم. در اتم‌های آزاد و گاز الکترونی (چه کاملاً آزاد باشد و چه تا حدی)، جملهٔ تبادل تنها برای الکترون‌هایی با اسپین‌های موازی مطرح می‌شود. این جمله همواره مثبت است و انرژی کل سیستم را کاهش می‌دهد. می‌گوییم که تبادل وجود یک گشتاور مغناطیسی در گاز الکترون و نیز در اتم‌های آزاد را ترجیح می‌دهد. تبادل در اتم آزاد یک تبادل درون‌اتمی است، زیرا بین الکترون‌های داخل یک پوسته یا بین الکترون‌های پوسته‌های مختلف یک اتم رخ می‌دهد. در توده‌های اتمی، برهم کنش تبدالی بین الکترون‌های اتم‌های مختلف نیز انجام می‌شود، که در آن حالت صحبت از تبادل بین‌اتمی است. در مورد مولکول هیدروژن، دو اتم مجزای هیدروژن وجود دارند که به وسیلهٔ الکترون‌های ظرفیتی تمیزناپذیر به هم پیوند خورده‌اند. در تقریب هایتلر-لندن<sup>۱</sup> برای این مسأله، فرض می‌شود که الکترون‌ها با توابع موجی توصیف می‌شوند که بر حسب حالت‌های اتمی مربوط به اتم‌های مجزا قابل بسطند، یعنی از یک بستگی قوی استفاده می‌شود. از همپوشی توابع موج الکترونی یک انتگرال تبدالی بین‌اتمی به وجود می‌آید. با این که فرض می‌شود الکترون‌ها به شدت به اتم‌ها پیوند خورده‌اند، اما این همپوشی باید صورت بگیرد، در غیر این صورت هیچ پیوند شیمیایی شکل نخواهد گرفت.



شکل ۱۱-۲۸ نتایج مربوط به گارنت‌های خاکی نادر، که جبران مغناطیسی را نشان می‌دهد [۱۲].

در مقایسه با تبادل درون‌اتمی یا تبادل گاز الکترونی که پیش از این توصیف شد، تبادل بین‌اتمی (که باز هم با  $J$  نمایش داده می‌شود) می‌تواند علامت مثبت یا منفی داشته باشد، که به ترتیب به سمتگیری موازی یا پادموازی اسپین‌ها مربوط می‌شود. در مولکول هیدروژن،  $J < 0$  و اسپین الکترون‌ها پادموازی است. بنابراین مولکول گشتاور مغناطیسی ندارد. عموماً چنین است که تبادل بین‌اتمی به ایجاد پیوند شیمیایی کمک می‌کند و برای تشکیل گشتاور مغناطیسی مؤثر نیست (در عین حال، به بحث گذشته در مورد مولکول  $O_2$  مراجعه کنید، که در مغایرت با تقریب هایتلر-لندن، بر پایه تقریب ارییتال مولکولی بود).

در بحث پیرامون منشأ فرومغناطیس، مشکل اساسی در مورد عناصر "d"، به ویژه Co، Fe، Mn، Ni و Pd پیش می‌آید. در حالی که به کمک تبادل درون‌اتمی می‌توان به منشأ گشتاور مغناطیسی اتمی پی برد، اما ملاحظه برهم‌کنش تعاونی که باعث جفت‌شدگی گشتاور اتم‌های مختلف می‌شود، دشوار است (مگر این که مدل نواری فرومغناطیس را به کار بریم، اما در آن صورت گشتاور از حالت موضعی روی اتم‌ها خارج می‌شود). از دیگر سو، ممکن است بگوییم که خاصیت فرومغناطیسی در عناصر "d" یک پدیده نسبتاً نادر است، از ۲۴ عنصر "d"، تنها پنج‌تای آنها فرومغناطیس هستند یا می‌شوند. ضمن اینکه، این پنج عنصر در انتهای سری‌ها قرار دارند و به طور موجه می‌توان تصور کرد که الکترون‌های d آنها به شدت به یونهایشان پیوند خورده‌اند. اما آیا امکان دارد که نتوان یک وضعیت استثنایی را برای این پنج عنصر در نظر گرفت و در حقیقت تبادل بین‌اتمی به گونه‌ای باشد که  $J > 0$  و لذا اسپین برآیند اتم‌های مجاور موازی باشد؟

هایزنبرگ در سال ۱۹۲۸ فرض کرد که اگر الکترون‌های مغناطیسی با اربیتال‌های جایگزیده توصیف می‌شدند و اگر انتگرال تبدالی بین الکترون‌های اتم‌های مجاور مثبت بود (برخلاف مورد  $(H_2)$ ، آنگاه اسپین‌های برآیند اتم‌های همسایه به صورت موازی به‌خط می‌شدند، زیرا به این شکل انرژی کل کمینه می‌شود. این همان تبادل بین‌اتمی مستقیم بین الکترون‌های  $d$  است. هیچ محاسبه‌ای برای مواد مغناطیسی واقعی انجام نشده بود. صرفاً فرض شده بود که  $J$  برای الکترون‌های  $d$  در  $Fe$  مثبت است. با توجه به نظریه‌هایزنبرگ، انرژی تبدالی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E_{ex} = -2J S_i \cdot S_j \quad (۱۱-۵۶)$$

که  $S_i$  و  $S_j$  اسپین‌های برآیند اتم‌های  $i$  و  $j$  همسایه هستند. روشن است که

اگر  $J < 0$  باشد، در آن صورت وقتی  $S_i$  و  $S_j$  پادموازی باشند  $E_{ex} < 0$  است؛

اگر  $J > 0$  باشد، در آن صورت وقتی  $S_i$  و  $S_j$  موازی باشند  $E_{ex} < 0$  است.

انتظار می‌رفت که انتگرال تبدالی به میزان همپوشی اربیتال‌های اتم‌های مجاور بسیار حساس باشد. اسلاتر و بث<sup>۱</sup> فرض کردند که  $Fe$ ،  $Co$  و  $Ni$  به این دلیل فرومغناطیسند که میزان همپوشی اربیتال‌های  $d$  در یک حد بحرانی است که باعث می‌شود  $J$  مثبت باشد. البته، هیچ محاسبه‌ی نظری که مؤید این فرض باشد وجود ندارد (علی‌رغم این که در کتاب‌های بسیاری به این مطلب اشاره شده است). در حقیقت توضیحات نظری کمی‌چندانی برای پدیده‌های مغناطیسی وجود ندارد. تنها یک تصویر کیفی از برهم‌کنش تبدالی که با آثار بستگی اصلاح شده بود را در اختیار داریم، و محاسبات مطمئنی با ملاحظه‌ی کمیت‌های درگیر در دست نیست.

با وجود این، رابطه (۱۱-۵۶) یک توصیف پدیده‌شناختی یا تجربی مناسب از انرژی تبدالی

است و انتگرال  $J$  با آزمایش تعیین می‌شود. خلاصه این که

$J > 0$  با برهم‌کنش‌های مثبت و فرومغناطیس در ارتباط است؛

$J < 0$  به برهم‌کنش‌های منفی و پادفرومغناطیس مربوط می‌شود.

## ۱۱-۸ نوترون‌ها و مغناطیس

مطالعه رفتار مغناطیسی در بطن فیزیک حالت جامد قرار دارد. نخست خواص کپه‌ای، از قبیل پذیرفتاری و مغناطش، و نیز بستگی آنها به ترکیب ماده، سم‌گیری بلور و دما، در کانون توجه قرار داشتند. پس از جنگ جهانی دوم، شاید مهم‌ترین دستاوردها در زمینه مغناطیس، کاربرد پدیده



تشدید مغناطیسی و نیز استفاده از نوترون‌ها در آزمایش‌های پراکندگی و پراش بوده است. بنابراین، با وجود این که نیل مفهوم پادفرومغناطیس را پیش از جنگ دوم جهانی مطرح کرده بود، تنها به کمک پراش نوترون می‌توان ساختار مغناطیسی عناصر و ترکیبات را بدون ابهام تعیین کرد. مبانی آن دقیقاً مشابه اصول بلورشناسی با پرتو X است، با این تفاوت که عامل پراکندگی به گشتاور اتمی، سمتگیری و نیز توزیع فضایی آن بستگی دارد. بنابراین با استفاده از نتایج یک بررسی کامل پراش نوترون، جزئیات اندازه، موقعیت بلورشناسی و سمتگیری گشتاورهای اتمی مشخص می‌شود.

دیدیم که ساختار یک بلور، به عنوان مجموعه‌ای از جرم‌های نقطه‌ای، را می‌توان با پراش پرتو X یا نوترون تعیین کرد. اما یک بلور دارای ارتعاش‌های مکانیکی با روابط بسامد-عدد موج مشخصی نیز هست که می‌توان آنها را به وسیله پراکندگی ناکشسان نوترون مطالعه کرد (بخش ۵-۱۱). به روشی مشابه درمی‌یابیم که آرایه گشتاورهای مغناطیسی، یعنی آرایه اسپین‌ها، در اثر برهم‌کنش تبادلی مکانیک کوانتومی با هم جفت می‌شوند.

اگر سمتگیری یک اسپین خاص به طریقی تغییر کند، سایر اجزای سیستم نیز مختل می‌شوند. درست همان طور که یک شبکه از جرم‌های نقطه‌ای جفت‌شده طیفی از ارتعاش‌های شبکه‌ای دارد، یک شبکه از اسپین‌های جفت‌شده نیز طیفی از برانگیختگی‌های اسپینی با خواص پاشندگی مشخص دارد. برای سادگی، یک زنجیره خطی فرومغناطیس از اسپین‌ها را در نظر می‌گیریم. در دمای صفر مطلق، اسپین‌ها موازی با هم به‌خط می‌شوند، اما در یک دمای مخالف صفر، دیگر کاملاً موازی نخواهند بود، بلکه حول امتداد مغناطش نوسان می‌کنند و مؤلفه Z آنها کمتر از مقدار بیشینه‌اش در دمای صفر کلون است. از آنجا که اسپین‌ها در اثر برهم‌کنش تبادلی به هم جفت شده‌اند، نوسان اسپین هر اتم نمی‌تواند مستقل از اتم‌های همسایه‌اش باشد. درست به همان شکلی که جفت‌شدگی ارتعاش‌های اتمی یک موج جابه‌جایی رونده را به وجود می‌آورد، جفت شدن نوسان‌های اسپینی نیز یک «موج اسپینی» رونده را ایجاد می‌کند.

برای یک شبکه خطی از اسپین‌های مشابه S، که در آن برهم‌کنش هایزنبرگ (۱۱-۵۶) محدود به نزدیکترین همسایه‌هاست، رابطه پاشندگی به صورت زیر در می‌آید:

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos qa) \quad (57-11)$$

که  $\omega$  و  $q$  بسامد و بردار موج مربوط به موج اسپینی‌اند. درست مثل فونون‌ها، این برانگیختگی‌های موج اسپینی کوانتیده‌اند. این واحدهای کوانتومی مگنون نامیده می‌شوند. انرژی مگنون‌ها مشابه فونون‌هاست و مثل آنها قادر به تبادل انرژی و تکانه با نوترون‌ها هستند.

پراکندگی ناکشسان نوترون‌ها به وسیلهٔ مگنون‌ها امکان تعیین روابط پاشندگی مغناطیسی برای مواد واقعی را فراهم می‌آورد، و بدین وسیله اطلاعات مستقیمی دربارهٔ پارامتر تبادل  $J$  به دست می‌دهد. در حال حاضر، مطالعهٔ عناصر خاکی نادر و شبکه‌های مغناطیسی خطی و دوبعدی بسیار مورد توجه‌اند. موادی که اتم‌های مغناطیسی آنها زنجیره یا شبکه‌های تخت تشکیل می‌دهند و برهم‌کنش بین زنجیره‌ها یا شبکه‌ها بسیار ضعیفتر از برهم‌کنش بین اتم‌های هر زنجیره یا شبکه است، به ترتیب تقریب‌های خوبی از یک شبکهٔ مغناطیسی خطی یا دوبعدی‌اند. بر این اساس، ترکیب دی‌الکتریک  $\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  تقریب بسیار خوبی از یک ساختار مغناطیسی خطی است.

### ۹-۱۱ منحنی مغناطش: پسماند

اکنون فرآیندی را بررسی می‌کنیم که ضمن آن یک مادهٔ فرومغناطیس، مانند آهن، با اعمال یک میدان خارجی بسیار کوچک، از مرتبهٔ  $10^{-4}$ ، از یک حالت ظاهراً غیرمغناطیسی به یک حالت به‌شدت مغناطیده تبدیل می‌شود. به‌علاوه، توضیح می‌دهیم که چگونه برخی مواد از قبیل آهن، به‌راحتی مغناطیده می‌شوند و بقیه، به ویژه کبالت، به‌سختی.

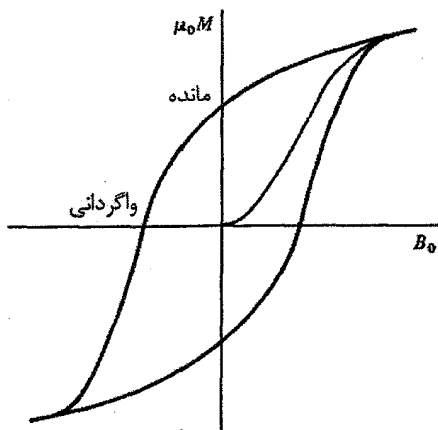
تجربه نشان می‌دهد که مغناطش اولیهٔ یک نمونه، از طرحی مشخص پیروی می‌کند و گرچه در هر حالت معین مغناطش، فرآیند ممکن است نسبت به تغییرات جزئی و بسیار کوچک میدان خارجی برگشت‌پذیر باشد، اما تغییر دوره‌ای میدان خارجی، منحنی معروف پسماند را به وجود می‌آورد (شکل ۱۱-۲۹). در ادامه، هر جا صحبت از مغناطش  $M$  شد، منظور مغناطش واحد حجم است و نیز از پذیرفتاری حجمی  $\chi = \rho \kappa$  استفاده می‌شود، که  $\rho$  چگالی ماده است. همچنین داریم:

$$\kappa = \mu_0 M / B_0$$

$$B = B_0 + \mu_0 M$$

$$\mu_r = B/B_0 = 1 + \kappa$$

اکنون، رفتار مغناطش را در دمای ثابتی کاملاً زیر دمای کوری در نظر می‌گیریم. برای بسیاری از مواد می‌توان فرض کرد که این رفتار، تقریبی برای رفتار در دمای اتاق است. فرآیند مغناطش تحت تأثیر رفتار حوزه‌های مغناطیسی قرار دارد. مفهوم حوزهٔ مغناطیسی که نخست به عنوان فرضیه‌ای که در موارد خاصی کاربرد داشت، توسط ویس معرفی شد، امروزه به‌طور کامل به اثبات رسیده است. حوزه‌ها قابل مشاهده‌اند، شکل آنها مشخص شده است و حرکت آنها در یک میدان خارجی را می‌توان به‌دقت دنبال کرد. برای مشاهدهٔ حوزه‌ها از کلوئیدهای مغناطیسی استفاده می‌شود که مرز حوزه‌ها را هنگام پراش الکترون و یا هنگام استفاده از نور قطبیده مشخص می‌کنند. با این که حوزه‌ها



شکل ۱۱-۲۹ شمای یک منحنی پسماند. میدان واگردانی و مغناطش مانده روی شکل نشان داده شده‌اند.

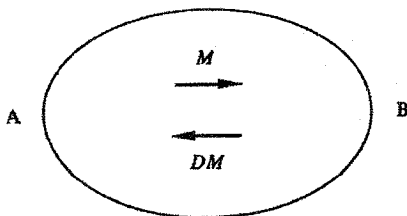
نخستین بار در آغاز دهه ۱۹۳۰ مشاهده شدند، بیشتر پیشرفت روش‌های تجربی پس از جنگ جهانی دوم حاصل شد. تصویربرداری از حوزه‌ها مستلزم تهیه سطوح تک‌بلور عاری از کرنش و با سمنگیری دقیق است. مواد مغناطیسی ساختار حوزه‌ای را می‌پذیرند، زیرا بدین وسیله سهم مغناطیسی در انرژی آزاد آنها کمینه می‌شود.

### ۱۱-۹-۱۱ سهم‌های مغناطیسی در انرژی آزاد

نمونه‌ای با شکل اختیاری معمولاً به طور یکنواخت مغناطیده نمی‌شود، مگر این که به شکل یک بیضیوار دوار باشد. بنابراین در اینجا تک‌بلوری به شکل یک بیضیوار کشیده را در نظر می‌گیریم.

### انرژی مغناطواستاتیکی

فرض می‌شود که رفتار میکروسکوپیکی بلور مورد نظر همسانگرد باشد (در عمل هرگز چنین چیزی صحت ندارد، اما در اینجا چنین فرض می‌شود). این بیضیوار حول محور اصلی خود به طور همگن مغناطیده شده است و در فضای خالی از میدان قرار دارد. نمونه را به صورت تک‌حوزه در نظر می‌گیریم (شکل ۱۱-۳۰). مغناطش حجمی یکنواخت یک مغناطش سطحی در راستای مرزهای نمونه ایجاد می‌کند که آن را با عنوان "قطب‌های آزاد" می‌شناسیم و متناسب با مؤلفه مغناطش در امتداد عمود بر سطح مرزی است. این مغناطش سطحی نیز به نوبه خود یک میدان و امغاننده DM به وجود می‌آورد. ضریب و امغانش هندسی D وابسته به خارج قسمت طول به عرض نمونه،  $l/b$ ، است و



شکل ۱۱-۳۰ تک‌حوزه خودبه‌خود مغناطیده تحت تأثیر یک میدان و امغانندۀ وابسته به شکل خود است.

تقریباً به صورت  $(l/b)^{-1}$  تغییر می‌کند. در حضور یک میدان خارجی  $B_0$ ، میدان داخلی واقعی که مغناطش را ایجاد می‌کند از رابطه زیر به دست می‌آید:

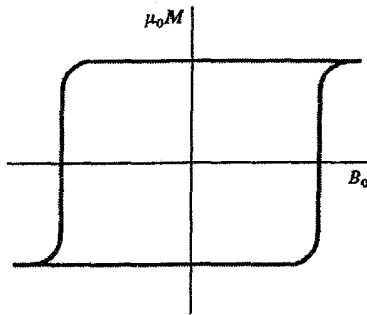
$$B_{oi} = B_0 - DM \quad (11-58)$$

و در عمل هنگام تعیین رفتار فرومغناطیسی، باید به جای  $B_0$  از  $B_{oi}$  استفاده کنیم. انرژی مغناطواستاتیکی نمونه در میدان و امغانندۀ خودش به صورت زیر است:

$$U_s = \int^M DM dM = \frac{1}{2} DM^2 \quad (11-59)$$

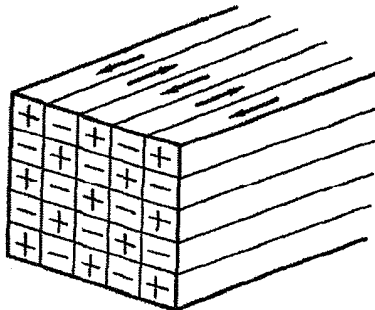
$U_s$  را چگالی خود-انرژی مغناطواستاتیکی می‌نامیم.

فعلاً فرض می‌کنیم که نمونه فرضی تنها می‌تواند به صورت تک‌حوزه وجود داشته باشد و رفتار پسماندی آن را در امتداد محور اصلی‌اش بررسی می‌کنیم. نمونه در جهت  $AB$  در شکل ۱۱-۳۰ تا حد اشباع مغناطیده شده و سپس میدان خارجی  $B_0$  کم می‌شود تا به تدریج در جهت  $BA$  قرار می‌گیرد. در فرآیند وارون‌سازی مغناطش، میدان باید از جهت  $AB$  به جهت  $BA$  بچرخد. چون نمونه همسانگرد است، برای چرخش گشتاورهای اتمی نیاز به انجام کاری نیست (از هر گونه اتلاف جریان گردابی چشم‌پوشی می‌شود، به عبارتی میدان بسیار آهسته تغییر داده می‌شود). با این وجود، آثار مربوط به شکل نمونه در برابر چرخش مغناطش، مقاومت ایجاد می‌کنند. بنابراین در مرحله‌ای از فرآیند و امغانش، مغناطش کپه‌ای باید در جهت عمود بر  $AB$  یعنی در جهت محور فرعی قرار گیرد. انرژی مغناطواستاتیکی این وضعیت بیشتر است، زیرا ضریب و امغانش در امتداد محور فرعی بسیار بزرگتر از ضریب و امغانش در امتداد محور اصلی است. نتیجه محاسبه منحنی پسماند یک بیضیوار باریک و بلند، به صورت شکل ۱۱-۳۱ است. نتیجه می‌شود که ذرات تک‌حوزه یک ناهمسانگردی شکلی دارند که از ضریب و امغانش و بستگی آن به نسبت طول به قطر ناشی می‌شود. در حالت آرمانی ممکن است انتظار رود که یک نیروی واگردانی چند هزار گاوسی در ذرات تک‌حوزه آهن خالص وجود داشته باشد، و در نتیجه بتوان آهنربای دائمی خوبی از این ذرات



شکل ۱۱-۳۱ پسماند ممکن است ناشی از شکل نمونه باشد.

تهیه کرد. اما آیا انتظار یافتن ذرات تک‌حوزه انتظار بجایی است؟ خواهیم دید که امکان تک‌حوزه‌ای بودن ذرات وجود دارد، اما ذرات باید بسیار نازک، با قطری از مرتبه  $1000 \text{ \AA}$  باشند. یک ذره تک‌حوزه، به شرطی که دارای محوری فرعی بزرگتر از یک اندازه بحرانی معین باشد، همواره می‌تواند با پذیرش یک ساختار چندحوزه‌ای، خود-انرژی مغناطواستاتیکی خود را کاهش دهد. بنابراین می‌توان یک نمونه مستطیل‌شکل باریک و بلند (که ممکن است به عنوان تقریب خوبی از یک بیضیوار تصور شود) را به تعدادی حوزه تقسیم کرد که هر یک در امتداد محور اصلی مغناطیده شده‌اند، اما جهت حوزه‌ها یک در میان مخالف هم است (شکل ۱۱-۳۲). به این ترتیب، مغناطش سطحی برآیند کاهش می‌یابد. طول همه حوزه‌ها برابر با طول نمونه اصلی است، اما سطح مقطع و بنابراین خود-انرژی آنها بسیار کمتر از حالت مغناطیده یکنواخت است. خود-انرژی مغناطواستاتیکی مربوط به یک ساختار چندحوزه‌ای کمتر است، اما تقسیم‌بندی‌ها باعث ایجاد سطوح مرزی بین حوزه‌هایی با مغناطش‌های پادموازی می‌شوند. این مرزحوزه‌ها در انرژی آزاد مغناطیسی سهم دارند، زیرا در مرز، اسپین‌های مجاور پادموازی‌اند و انرژی تبدلی آنها از دست می‌رود.



شکل ۱۱-۳۲ انرژی مغناطواستاتیکی می‌تواند در یک ساختار چندحوزه‌ای کاهش یابد. اما تشکیل حوزه‌ها با افزایش انرژی مربوط به مرزحوزه‌ها همراه است.

لذا تقسیم‌بندی نمونه به صورت یک ساختار چندحوزه‌ای تا آنجا ادامه می‌یابد که کاهش خود-انرژی مغناطواستاتیکی با افزایش انرژی ناشی از شکل‌گیری مرزحوزه‌های جدید جبران شود.

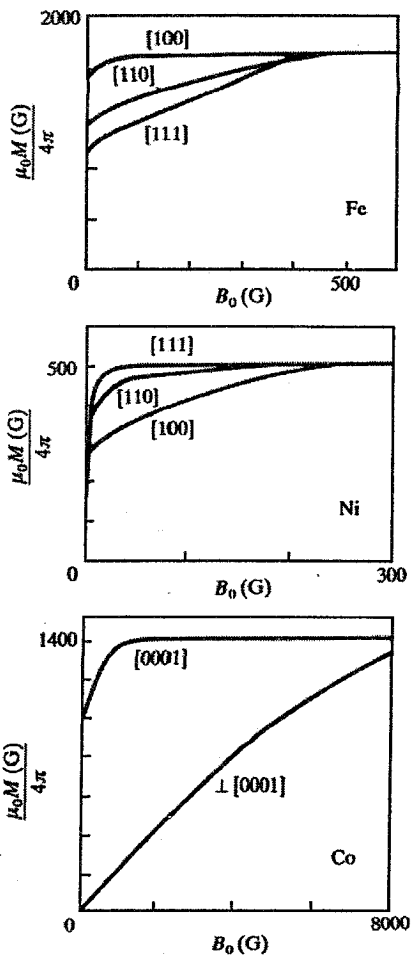
### انرژی ناهمسانگردی مغناطوبلوری

چنان که اشاره شد، رفتار بلورها همسانگرد نیست و شکل منحنی مغناطش آنها در راستاهای بلوری مختلف، متفاوت است (شکل ۱۱-۳۳). برای مغناطیده شدن راستاهای "آسان" و "سخت" وجود دارد. مثلاً مغناطیده کردن بلورهای ششگوشی، مانند Co یا  $BaFe_{12}O_{19}$ ، در هر راستایی جز در امتداد محور c مشکل است. این ناهمسانگردی که منشأ اتمی دارد، ناهمسانگردی "مغناطوبلوری" نامیده می‌شود. انرژی یک ماده فرومغناطیس هنگامی که گشتاورهای اتمی آن در راستاهای بلوری خاصی جهت‌گیری کرده باشند کمینه است، و چرخش آنها به سایر جهات مستلزم انجام کار است. این کار به تغییرات توزیع بار الکترونی که با چرخش گشتاور اتمی از جهت ارجح همراه است، مربوط می‌شود. برهم‌کنش اسپین-مدار گشتاور مغناطیسی اسپینی و حرکت مداری الکترون‌ها را به هم جفت می‌کند. بنابراین چرخش گشتاورهای اسپینی از سمتگیری‌های ارجح خود (راستاهای آسان مغناطش)، توزیع بار مداری الکترون‌ها را به گونه‌ای تغییر می‌دهد که با شرایط ساختار بلوری سازگاری کمتری دارد. به این ترتیب انرژی افزایش می‌یابد و چرخش گشتاور مستلزم انجام کار است. خواهیم دید که اثر این پدیده در یک بلور تک‌محوره مثل Co به مراتب شدیدتر از اثر آن در ساختارهای مکعبی متقارنتر و همسانگردتر عناصری مانند Fe و Ni است. مرسوم است که انرژی مغناطوبلوری  $U_c$  را برحسب ضرایب تجربی K بیان کنند:

$$U_c = \begin{cases} K_c \sin^2 \theta + K_r \sin^4 \theta & (\text{Co}) \\ K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_r \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 & (\text{Fe, Ni}) \end{cases} \quad (60-11)$$

که  $\alpha_1$ ،  $\alpha_2$  و  $\alpha_3$  کسینوس‌های هادی جهت مغناطش نسبت به محورهای مکعب و  $\theta$  زاویه جهت مغناطش با محور c در ساختار ششگوشی است.

به‌سادگی می‌توان دید کرد که یک تک‌بلور کروی Co که هیچگونه ناهمسانگردی شکلی ندارد، می‌تواند دارای یک ناهمسانگردی مغناطوبلوری قوی باشد که منجر به یک نیروی واگردانی بزرگ می‌شود. روشن است که اگر ناهمسانگردی شکلی کامل‌کننده ناهمسانگردی بلوری باشد، آنگاه ذرات سوزنی‌شکل تک‌حوزه‌ای که محورهای اصلی آنها منطبق بر محور c است، بایستی دارای نیروی واگردانی بزرگی که برای ساخت آهنرباهای دائمی مناسب است، باشند.



شکل ۱۱-۳۳ ناممسانگردی مغناطوبلوری که در Fe، Ni و Co مشاهده شده است [۱۴].

## انرژی مرز حوزه

هر حوزه ناحیه‌ای با مغناطش همگن است. اما در مرز بین دو حوزه پادموازی چه رخ می‌دهد؟ با توجه به شکل ۱۱-۳۴، آیا مرز دارای ضخامتی بسیار ناچیز است، به همان صورتی که در بحث خود-انرژی مغناطواستاتیکی بیان شد؟ یا این که ضخامت مرزها محدود است و اسپین‌ها به تدریج تغییر جهت می‌دهند؟ اگر جهت اسپین ناگهان تغییر کند، آنگاه بنابر رابطه (۱۱-۵۶)، انرژی به اندازه  $\frac{1}{2} J S^2$  بر هر زوج اتم موجود در مرز افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، اگر تغییر جهت در N گام، هر گام به اندازه  $\frac{\pi}{N}$  صورت گیرد، در آن صورت سهم هر زوج اتم درون مرز در افزایش انرژی عبارت است از:

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{ex}} &= -2JS^r \cos \frac{\pi}{N} - (-2JS^r) \\ &= 2JS^r \left(1 - \cos \frac{\pi}{N}\right) = 4JS^r \sin^2 \frac{\pi}{2N}\end{aligned}$$

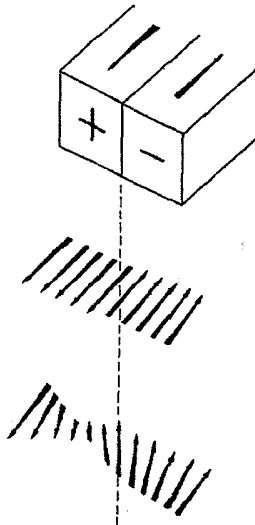
با فرض این که مقدار کوچکی است،  $\Delta U$  می‌شود:

$$\Delta U_{\text{ex}} \approx \frac{JS^r \pi^2}{N^2} \quad (۱۱-۶۱)$$

برای هر خط از اتم‌ها در امتداد عمود بر صفحه مرزی،  $N$  تا از این گام‌ها وجود دارد، لذا سهم هر خط از اتم‌های درون سطح مرزی در انرژی تبادلی به صورت زیر خواهد بود:

$$N \Delta U_{\text{ex}} = \frac{JS^r \pi^2}{N} = U_b \quad (۱۱-۶۲)$$

روشن است که هرچه ضخامت مرز  $N$  بیشتر باشد، مقدار این انرژی کمتر می‌شود، که با چشم‌پوشی از تأثیر ناهمسانگردی مغناطیبلوری، لازم می‌شود که مرزها به طور نامحدودی پهن شوند. یک حوزه به طور طبیعی در راستای مغناطش آسان، که راستایی با کمترین انرژی مغناطیبلوری است، مغناطیده می‌شود. انحراف اسپین‌ها در مرزحوزه‌ها موجب مؤلفه‌ای از مغناطش در یک جهت نامطلوب، با انرژی ناهمسانگردی مغناطیبلوری بیشتر، می‌شود. هرچه پهنای گذار، یعنی ضخامت مرز، بیشتر باشد، حجمی از ماده که در انرژی ناهمسانگردی سهم دارد، بیشتر می‌شود. بنابراین ضخامت مرز محدودیت دارد. پهنای تعادلی مرز در رقابت سهم کاهنده تبادلی و سهم افزاینده مغناطیبلوری تعیین می‌شود. مسأله ۱۱-۹ را ببینید.



شکل ۱۱-۳۳ مرزحوزه‌های پله‌ای و تدریجی.



محاسبات نشان می‌دهد که مرز اغلب ضخامت قابل ملاحظه‌ای دارد و بیش از حدود ۳۰۰ لایه اتمی را در بر می‌گیرد. حال می‌توان نتیجه گرفت که اگر ذره‌ای به شکل بیضیوار کشیده بخوابد به صورت تک‌حوزه باشد، قطر بیضیوار نباید خیلی بیشتر از ضخامت یک مرزحوزه، یعنی از مرتبه ۱۰۰ nm باشد. هرچه ناهمسانگردی مغناطوبلوری بزرگتر باشد، ضخامت مرزحوزه و بنابراین ابعاد بحرانی یک ذره تک‌حوزه کوچکتر می‌شود.

مرزحوزه پهن در شکل ۱۱-۳۴، به عنوان یک دیواره بلوخ  $180^\circ$  شناخته می‌شود. البته نوع  $90^\circ$  مشابهی نیز وجود دارد. دیواره‌های بلوخ رایج‌ترین نوع مرزحوزه در مواد مغناطیسی کپه‌ای‌اند، ولی شکل‌های دیگری نیز وجود دارد. در نوعی مرزحوزه که مرز نیل خوانده می‌شود، بردار مغناطش به تدریج و پروانه‌وار در صفحه مغناطش می‌چرخد. محاسبات نشان می‌دهد که انرژی این مرز در لایه‌های با ضخامت کمتر از حدود ۵۰ nm کمتر از انرژی دیواره بلوخ است، و این در عمل نیز مشاهده شده است. انتظار می‌رود که بردار مغناطش یک لایه نازک از یک ماده مغناطیسی نسبتاً همسانگرد (مثل آهن)، در صفحه لایه قرار گیرد، زیرا عامل وامغناطش در این راستا معمولاً بسیار کوچکتر از راستای عمود بر لایه است. در واقع این وضعیت در لایه‌های با ضخامت بیش از حدود ۲۰ nm حاکم است. با وجود این، تجربه نشان می‌دهد که در لایه‌های نازکتر، حوزه‌ها سمتگیری در راستای عمود بر صفحه لایه را ترجیح می‌دهند. گمان می‌رود که این تمایل، مربوط به حضور یک سهم ناهمسانگردی سطحی در انرژی آزاد باشد. این سهم ناشی از تفاوت محیط پیرامون اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های درون بلور کپه‌ای است. هر قدر حجم حوزه عمودی کمتر باشد، اهمیت این سهم بیشتر می‌شود.

### انرژی مغناطو کشسانی

طول مواد فرومغناطیس با تغییر مغناطش آنها تغییر می‌کند. این اثر مغناطوتنگش خوانده می‌شود، و تغییر نسبی طول وقتی مغناطش از صفر به مقدار اشباع خود می‌رسد، به عنوان ضریب مغناطوتنگش  $\Lambda$  تعریف می‌شود.  $\Lambda$  می‌تواند مثبت یا منفی باشد، در حالی که معمولاً  $10^{-5} \approx |\Lambda|$  است. بنابراین برای هر حالت مغناطیسی یک انرژی کرنش کشسانی  $U_{\text{el}}$  وجود دارد. برعکس، هر کرنش کشسان یک سهم اضافی در ناهمسانگردی مغناطیسی ایجاد می‌کند. این موضوع از اهمیت عملی ویژه‌ای برخوردار است، زیرا مواد جامد معمولاً یک توزیع کرنش داخلی دارند، که می‌تواند حرکت مرزحوزه‌ها را تحت تأثیر قرار دهد.

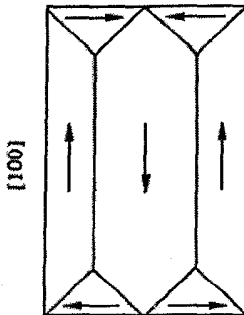
## ۱۱-۹-۲ ساختارهای حوزه‌های تعادلی

کل سهم مغناطیسی در انرژی آزاد یک بلور فرومغناطیس را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$U = U_s + U_c + U_b + U_{el}$$

نظم ساختاری یک ماده بلورین هیچگاه کامل نیست و حتی در موادی که خالص خوانده می‌شوند نیز، علاوه بر تنش‌های داخلی، ناخالصی‌ها، حفره‌ها یا رسوب‌هایی وجود دارند. بنابراین ساختار حوزه‌های هر نمونه فرومغناطیس به شدت وابسته به میزان انحراف آن از حالت آرمانی کامل و دقت صرف شده برای تهیه و سمت‌دهی آن است. ادامه بحث تنها برای حالت‌های بسیار ساده ممکن است. شکل ۱۱-۳۵ یک پیکربندی حوزه‌ای را نشان می‌دهد که نخست توسط لاندائو و لیفشیتز<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۵ برای یک آهنربای میله‌ای تک‌بلور، که محور اصلی آن موازی یک محور آسان مغناطش (در مورد آهن [۱۰۰]) است مطرح شد. در این پیکربندی، قطب‌های آزاد انتهای نمونه با پیدایش یک ساختار حوزه‌ای بسته مثلثی از بین می‌روند. خود-انرژی مغناطواستاتیکی حذف می‌شود و انرژی کل با تعداد مرزحوزه‌ها و نیز انرژی کرنش مربوط به مرزهای  $90^\circ$  تعیین می‌شود. در شرایط آرمانی، چنین نمونه‌ای نباید بیش از چهار حوزه داشته باشد. این طرح حوزه‌ای در بسیاری از موارد مشاهده شده است.

یک آهنربای میله‌ای تک‌بلور مشابه، اما این بار از جنس Co، را در نظر می‌گیریم. محور آهنربای میله‌ای منطبق بر محور c بلوری است. آیا باز هم نقش حوزه‌ای به صورت شکل ۱۱-۳۵ خواهد بود؟ Co به مراتب ناهمسانگردتر از Fe است. در این مورد، مغناطش حوزه‌های بسته باید در راستای یک راستای سخت مغناطش باشد، و این جهت‌گیری در Co با انرژی مغناطوبلوری زیادی توأم است که مانع از پیدایش نقش حوزه‌ای به صورتی که در Fe شکل می‌گیرد، می‌شود.



شکل ۱۱-۳۵ یک پیکربندی حوزه‌ای بسته که انرژی مغناطواستاتیکی یک آهنربای میله‌ای تک‌بلور آهن را کمینه می‌کند.

بنابراین، این امکان وجود دارد که پذیرش یک خود-انرژی مغناطواستاتیکی کمتر، به یک انرژی مغناطوبلوری بیشتر ارجحیت داشته باشد. یک ساختار حوزه‌ای تعادلی اولیه می‌تواند متشکل از چندین حوزه موازی با محور آهنربا و قطب‌های آزادی در انتهای آن باشد. حال باید میان کاهش خود-انرژی ناشی از افزایش تعداد حوزه‌های پادموازی، و افزایش انرژی مرزحوزه‌ای حاصل از آن تعادل ایجاد شود (شکل ۱۱-۳۶) تا ساختار حوزه‌ای نهایی مشخص شود. یک امکان دیگر، استفاده از حوزه‌های بسته با کمترین حجم ممکن است (شکل ۱۱-۳۷). امروزه مطالعه حوزه‌های مغناطیسی، مانند بسیاری از شاخه‌های دیگر فیزیک حالت جامد، به یک موضوع تخصصی تبدیل شده است.

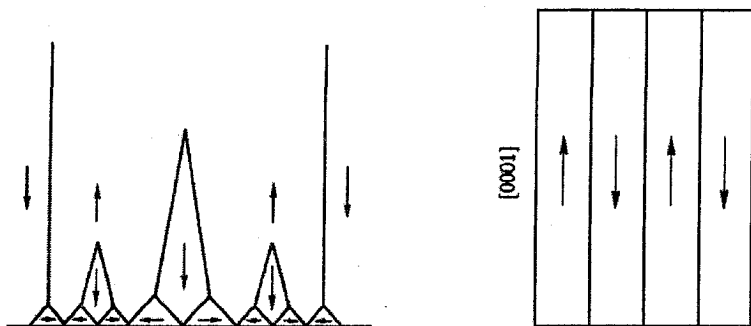
### ۱۱-۹-۳ فرآیند مغناطش

یک بلور مغناطیسی از طریق دو فرآیند زیر به طور همگن مغناطیده می‌شود:

(الف) حرکت مرزحوزه‌ها،

(ب) چرخش مغناطش درون یک حوزه.

فرض کنید که آهنربای میله‌ای تک‌بلور Fe، که پیش از این مطرح شد، کامل، بدون حفره و عاری از رسوبات و تنش‌های داخلی باشد. پیکربندی حوزه‌ای آن در حالت "نامغناطیده" به صورت شکل ۱۱-۳۵ است. اما در یک میدان خارجی به حد کافی بزرگ، بلور باید به یک تک‌حوزه تبدیل شود، زیرا انرژی مغناطواستاتیکی ( $-B_0 \cdot M$ ) در حضور یک میدان خارجی، در نهایت بر سایر کمیت‌ها برتری می‌یابد. برای وقوع این اثر در آهنربای میله‌ای مورد نظر، تنها لازم است



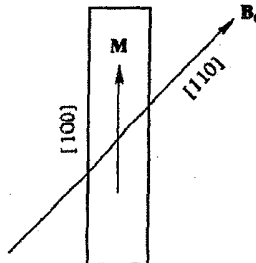
شکل ۱۱-۳۷ اگر قرار باشد که حوزه‌های بسته در Co ایجاد شوند، این حوزه‌ها باید کمترین اندازه ممکن را داشته باشند، که پیکربندی بالا پیشنهاد شده است [۱۵].

شکل ۱۱-۳۶ در Co کاملاً ناهمسانگردد، ممکن است یک حالت با انرژی مغناطواستاتیکی بالا بر حالتی با انرژی ناهمسانگرددی بلوری بالاتر ارجحیت داشته باشد.

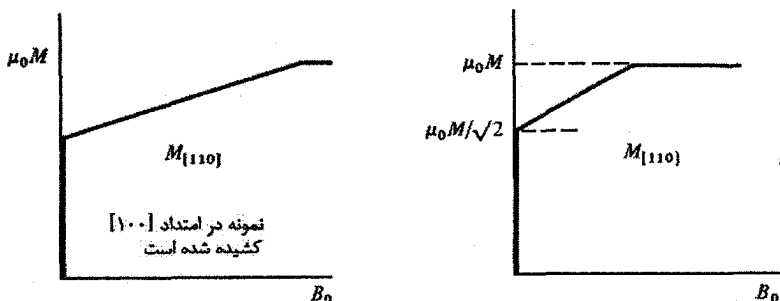
مرزحوزه‌ها حرکت کنند. به خاطر اتلاف‌های مقاومتی ناشی از جریان‌های الکتریکی، که در نتیجه حرکت مرزحوزه القا می‌شوند، این امر مستلزم انجام کار بسیار اندکی است. حال فرض می‌شود که این آهنربای میله‌ای بلوری ثابت نگه داشته شده و یک میدان خارجی با زاویه  $45^\circ$  نسبت به محور اصلی آن به تدریج اعمال شود (یعنی در راستای  $[110]$ ) (شکل ۱۱-۳۸). مانند قبل، برای ایجاد یک ذره تک‌حوزه از طریق حرکت مرزحوزه‌ها کمی مانع وجود دارد. مغناطش در راستای میدان نخست به راحتی به  $M \cos 45^\circ$  یا  $M/\sqrt{2}$  می‌رسد. اکنون ادامه مغناطش در راستای میدان مستلزم چرخش مغناطش از جهت ارجح آن به جهتی با انرژی مغناطوبلوری بیشتر (و در این حالت خاص خود-انرژی مغناطواستاتیکی بیشتر) است. این چرخش با دشواری و با انجام کار صورت می‌گیرد (شکل ۱۱-۳۹). مغناطوتنگش آهن مثبت است، بنابراین اگر این آهنربای بلوری، چنان که در شکل ۱۱-۴۰ نشان داده شده است، تحت تنش کششی قرار گیرد، در آن صورت چرخاندن مغناطش از سمتگیری ارجح خود باز هم دشوارتر خواهد شد.

### ۱۱-۹-۴ نمونه‌های مغناطیسی واقعی

بحث بخش پیشین بر اساس یک نمونه ایده‌آل بود. نمونه‌های واقعی در حقیقت می‌توانند بسیار نزدیک به حالت ایده‌آل باشند. در آن صورت نمونه‌ها باید عناصری خالص یا آلیاژهای تک‌فاز کاملاً منظم و عاری از نقایص میکروسکوپیکی داخلی بوده (گرچه وجود مرزدانه‌ها در مواد تجاری اجتناب‌ناپذیر است) و در شرایطی بدون کرنش و با یک برنامه گرمادهی دقیق تولید شده باشند. در این قبیل مواد، فرآیند مغناطش ساده‌ترین شکل را داراست، به این معنی که نفوذپذیری آنها بالا و حلقه پسماندشان باریک است. در نتیجه اتلاف انرژی آنها در یک چرخه مغناطش کم است. این مواد، مواد مغناطیسی نرم خوانده می‌شوند، که در مبدل‌ها و حفاظ‌های مغناطیسی به کار می‌روند.



شکل ۱۱-۳۸ وقتی یک میله تک‌بلور Fe در یک راستای "سخت" مغناطیده می‌شود، کمی مانع در برابر حرکت مرزحوزه‌ها و سمتگیری حوزه‌ها در جهت ارجح  $[100]$  وجود دارد.



شکل ۱۱-۳۰ اگر نمونه دارای مغناطوسنتگش مثبت در راستای آسان مغناطش باشد، در آن صورت اعمال یک تنش کششی در این جهت، چرخش مغناطش به جهتی با ارجحیت کمتر را دشوارتر می‌سازد.

شکل ۱۱-۳۹ چرخش مغناطش در یک حوزه، مستلزم انجام کار برای افزایش انرژی مغناطوبلوری است.

مواد مغناطیسی نرم تجاری، که برای ساخت قطعات الکترونیکی برای کار در بسامدهای تا رادیویی مورد نیازند، با ویژگی‌های خاصی مثل بیشترین نفوذپذیری اولیه و حلقه پسماند مربعی، تهیه می‌شوند. این مواد با عناوینی از قبیل «پرمالوی»، «هیمو» یا «مومتال» که آلیاژهایی از Fe و Ni نزدیک به ترکیب  $Ni_{18}Fe_{82}$  هستند، شناخته می‌شوند. البته برای دستیابی به قطعاتی با خواص بهینه، کنترل دقیق فرآیند تولید ضروری است. نیروی واگردانی معمولاً حدود  $0.02 \mu T$  و نسبت مغناطش مانده به مغناطش اشباعی حدود  $0.8$  است. به منظور بیشترین بهره‌برداری از ماده مغناطیسی، معمولاً آلیاژ به صورت نوارهایی با ضخامت  $25$ ،  $50$  یا  $100$  میکرون تهیه می‌شود، زیرا در صورت استفاده از مواد ضخیم‌تر، میدان‌های نوسانی به درون حجم ماده نفوذ نمی‌کنند. یک ماده بسیار ارزاتر برای هسته مبدل‌ها، سیلیکون-آهن ( $3/2\%$  سیلیکون) است. سیلیکون مقاومت ویژه الکتریکی را افزایش می‌دهد که در پی آن جریان‌های گردابی کاهش می‌یابند. اما سیلیکون باعث گسترش یک ساختار درشت‌دانه نیز می‌شود، که با روش‌های ساخت دقیق، این دانه‌ها می‌توانند چنان سم‌گیری کنند که راستای آسان مغناطش در صفحه ورقه قرار گیرد. این ترکیب در مبدل‌های توان و جریان، تقویت‌کننده‌های مغناطیسی و راکتورهای اشباع‌پذیر به کار می‌رود. در زمینه استفاده در هسته مبدل‌های توان و جریان، از آنجا که این مواد رسانای الکتریکی اند، جریان‌های القایی در آنها شکل می‌گیرد و اتلاف توان معینی دارند. هدف عملی که امروزه دنبال می‌شود کمینه کردن این اتلاف از طریق کاهش سطح حلقه پسماند و نیز افزایش مقاومت ویژه این مواد است.

در ده سال گذشته شیشه‌های فلزی بسیار مورد توجه واقع شده‌اند. شیشه‌های فلزی، فلزات آمورفی هستند که به روش سردسازی سریع جریان باریکی از فلز مذاب تهیه می‌شوند. این شیشه‌ها معمولاً به صورت نوارهای بسیار باریک ساخته می‌شوند. ترکیب  $Fe_{80}B_{20}$  نمونه‌ای از این شیشه‌های فلزی است، البته ترکیب‌های بسیار دیگری نیز وجود دارند. شیشه‌های حاوی درصد بالای آهن (مانند بوراید‌های بلوری از قبیل  $FeB$  و  $Fe_2B$ ) فرومغناطیسند، و با وجود آمورف بودن، مواد مغناطیسی بسیار نرمی هستند و ضریب اتلاف آنها سه تا چهار برابر کمتر از سیلیکون-آهن است. بنابراین، گسترش چنین آلیاژهای آمورفی به منظور کاربردهای مغناطیسی "نرم" مورد توجه بسیار است.

همگنی و همسانگردی از ملزومات اولیه یک ماده مغناطیسی نرم محسوب می‌شوند و این فرض، دست‌کم تا حدی، آگاهی از خواص شیشه‌های فلزی را ممکن می‌سازد. از طرف دیگر، وقتی یک ماده مغناطیسی به خاطر وجود فازهای مختلف، همگن نیست و در نتیجه کرنش‌های داخلی و ناهمسانگردی بلوری، همسانگرد هم نیست، حرکت مرزحوزه‌ها تنها در فواصل بسیار کوچک می‌تواند برگشت پذیر باشد. ضمن این که انرژی هر مرز به موقعیت آن بستگی پیدا می‌کند. حرکت مرزحوزه تحت تأثیر یک میدان خارجی ناپیوسته است، به این معنی که مرزحوزه ترجیحاً ثابت می‌ماند تا در نهایت در اثر نیروهای خارجی وادار به حرکت شود. سپس به سرعت به حالت شبه پایدار جدیدی پرش می‌کند. این پرش تقریباً شبیه به حرکت یک دررفتگی در آلیاژی است که با پراکنده ساختن فازهایش از نظر مکانیکی سخت کاری شده است. آهنرباهای دائمی باید دارای مغناطش مانده و نیروی واگردانی بزرگ باشند. مغناطش مانده، شار قابل دریافت از آهنربا را مشخص می‌کند، و نیروی واگردانی نشان می‌دهد که میدان‌های نامشخص سرگردان و میدان وامغناطش خود آهنربا تا چه حد مانع عملکرد آن می‌شوند. عوامل مختلف دخیل در ناهمسانگردی مغناطیسی (مثل شکل، ساختار بلوری و کرنش) در این مواد آهنربای دائمی سخت موجب می‌شوند تا مغناطش به جهتی خاص مفید شود به نحوی که تغییر سمتگیری آن بسیار مشکل باشد.

یک حلقه بسته از یک ماده مغناطیسی دارای یک القای  $B$  متناسب با مغناطش مانده  $M_R$  است. چنین حلقه بسته‌ای به عنوان یک آهنربا کاربردی ندارد، زیرا گافی در آن نیست که بتوان از آن استفاده کرد. به محض ایجاد یک گاف، این حلقه تبدیل به یک آهنربای "دائمی" می‌شود، اما همراه با این کار یک میدان وامغناطش در ماده آهنربا به وجود می‌آید. این میدان برابر با  $-DM$  است، که  $D$  ضریب وامغناطش و  $M$  مغناطش جدید پایدار در حضور میدان وامغناطش است. داریم:

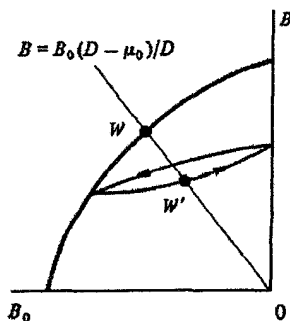
$$B = B_0 + \mu_0 M$$

$$B_0 = -DM$$

با حذف  $M$  خواهیم داشت:

$$B = \frac{D - \mu_0}{D} B_0 \quad (۱۱-۶۳)$$

کمیت  $D/\mu_0$  همواره کوچکتر از یک است، لذا رابطه (۱۱-۶۳) معادله یک خط راست با شیب منفی است. حال شرایط کار آهنربا نه تنها به وسیله منحنی پسماند که از ویژگی های ماده مغناطیسی است، بلکه علاوه بر آن با خط (۱۱-۶۳) که به شکل هندسی آهنربا بستگی دارد، مشخص می شود. "نقطه کار" آهنربا محل تقاطع خط (۱۱-۶۳) با منحنی پسماند است: این نقطه در ربع سمت چپ بالا (ربع دوم) منحنی پسماند قرار می گیرد (شکل ۱۱-۴۱). طراح یک آهنربا تلاش می کند که این نقطه کار را بر نقطه ای از منحنی پسماند منطبق سازد که حاصلضرب  $BB_0/\mu_0$  بیشترین مقدارش را داشته باشد، زیرا در این صورت برای دستیابی به عملکرد مطلوب، کمترین مقدار ماده مورد نیاز خواهد بود (برای اطلاعات بیشتر در این زمینه می توان به هر متنی با موضوع الکترومغناطیس، از جمله مرجع [۱۶]، مراجعه کرد). هدف سازندگان آهنربا دستیابی به موادی با مقادیر  $(BB_0/\mu_0)_{\max}$  بزرگتر است، نه به خاطر اینکه ممکن است میدان های مغناطیسی شدیدتری تولید شود (زیرا نمی توانند)، بلکه به این دلیل که یک میدان معین در یک گاف را می توان با استفاده از یک آهنربای کوچکتر و سبکتر به دست آورد. بیشترین میدان گافی که ممکن است با یک آهنربای دائمی به دست آورد را می توان به راحتی برآورد کرد. القای اشباعی همه مواد آهنربای دائمی جدید از آهن (حدود ۲ T) کمتر است. ضمن این که القای مانده معمولاً در حدود ۰.۷۵٪ القای اشباعی است. علاوه بر این، در هر آهنربای عملی با بزرگی گاف کار قابل قبول داریم:  $|(D - \mu_0)/D| < 0.75$ . بنابراین احتمال این که میدان در گاف بیش از مرتبه ۱ T باشد بسیار ضعیف است. داده های جدول ۱۱-۶ نشان می دهد که بیشترین میدان گاف قابل دستیابی در عمل ممکن است بسیار کمتر از این مقدار باشد، زیرا معمولاً القای مانده مواد موجود کمتر از ۱.۲ T است.



شکل ۱۱-۴۱ منحنی وامغناطش یک آهنربای دائمی.  $W$  نقطه کار است، که با ضرب وامغناطش آهنربا تعیین می شود. این نقطه باید بر نقطه  $BB_0$  بیشینه منطبق باشد [۳].

جدول ۱۱-۶

	مانده (T)	واگردانی (T)	$(BB_0/\mu_0)_{max}$ (kJ m <sup>-2</sup> )
BaFe <sub>12</sub> O <sub>11</sub>	۰٫۳۶	۰٫۳۶	۲۵
Alnico IV	۰٫۱۰۷	۰٫۶	۱۰٫۳
Alnico V	۰٫۱۰۷	۱٫۳۵	۵۵
Alcomax I	۰٫۱۰۵	۱٫۲	۲۷٫۸
MnBi	۰٫۳۷	۰٫۴۸	۴۴
Ce(CuCo) <sub>۵</sub>	۰٫۴۵	۰٫۷	۹۲
SmCo <sub>۵</sub>	۱٫۰	۰٫۸۳	۱۶۰
Sm <sub>۲</sub> Co <sub>۱۷</sub>	۰٫۶	۱٫۱۵	۲۱۵
Nd <sub>۲</sub> Fe <sub>۱۳</sub> B	۱٫۲	۱٫۲	۲۶۰

توجه: آلنیکو IV و آلکماکس I دانه‌هایی با جهتگیری کتره‌ای دارند. خواص برتر آلنیکو V ناشی از حضور بلورهای ستونی جهتدار در آن است، که امکان استفاده بهتر از تاهمسانگردی بلوری را فراهم می‌سازند.

ممکن است یک آهنربای دائمی ضمن کار، در معرض عوامل بسیاری قرار گیرد و اغلب لازم است که آهنربا یک میدان مغناطیسی با قابلیت بازتولید ایجاد کند. برای این منظور می‌توان آهنربا را در معرض یک میدان و امگناطش اولیه بزرگتر از میدان و امگناطش ذاتی خود آن قرار داد، تا با یک حلقه پسماند فرعی حول نقطه  $W'$  در شکل ۱۱-۴۱ کار کند. گرچه با این کار شار درون شکاف کاهش می‌یابد، اما میدان پایدارتر می‌شود، ضمن این که اگر لازم باشد می‌توان با استفاده از آهنربایی حجیم‌تر اما با اندازه شکاف یکسان، کاهش شار را جبران کرد.

مفهوم این که کمیت  $BB_0/\mu_0$  باید بیشینه باشد روشن است: اگر نیروی واگردانی کوچک باشد، استفاده از ماده‌ای با مانده بزرگ موضوعیت چندانی ندارد، زیرا میدان و امگناطش ذاتی آهنربا این اثر را به طور کامل خنثی می‌کند. نیروی واگردانی بزرگ در ماده‌ای با مغناطش اشباعی کوچک نیز موضوعیتی ندارد، زیرا در آن صورت چیز زیادی وجود نخواهد داشت که با نیروی واگردانی حفظ شود. مانده بزرگ باید با یک نیروی واگردانی بزرگ ترکیب شود. در این زمینه، داده‌هایی در جدول ۱۱-۶ آورده شده است.

کاربردهای گسترده آهنرباهای دائمی اهمیت فراوانی برای آنها ایجاد کرده است، به طوری که همواره برای دستیابی به مواد بهتر و ارزاتر تلاش می‌شود. هر قدر اندازه  $(BB_0/\mu_0)_{max}$  بزرگتر باشد، حجم و وزن آهنربایی که برای ایجاد شار مورد نیاز به کار می‌رود، کمتر خواهد بود. بهترین آهنرباها از آمیختن فلزات معدنی ساخته می‌شوند که از نظر مکانیکی سخت و شکننده‌اند. این مواد معمولاً قالب‌ریزی شده و سپس به شکل دلخواه پرداخت می‌شوند. امروزه تلاش گسترده‌ای صرف



بهبود رفتار ناهمسانگردی این ترکیبات می‌شود. برای این منظور، گرمادهی در حضور یک میدان مغناطیسی اغلب راهکار مناسبی است. ماده آهنربا گاهی به صورت یک پودر به کار می‌رود. پودر با یک ماده چسبناک رزینی مخلوط و فشرده و سپس گرمادهی می‌شود تا ترکیب جامد متراکمی فراهم آید. به طور مشابه با آهنربای اکسیدی  $BaFe_{12}O_{19}$ ، ذرات با یک چسب مخلوط و در حضور یک میدان مغناطیسی پرس سرد می‌شوند، تا ذرات به صورت بهینه‌ای به خط شوند. سپس به منظور تثبیت آرایش ذرات، قطعات حاصل گرمادهی می‌شوند. این آهنرباهای پودری به شکل‌های متنوعی ممکن است تهیه شوند.

ماده اصلی متداولترین آهنرباهای آلیاژی آهن است، که عناصر مهمی مثل Al، Ni و Co به آن افزوده می‌شوند و با نام‌های تجاری مثل آلنیکو و آلکماکس<sup>۱</sup> شناخته می‌شوند. گاهی مقدار کمی از عناصر دیگر، از قبیل Cu، Ti و Nb، نیز به کار می‌رود، که به این ترتیب ترکیبات فراوانی پیرامون هر ترکیب اصلی به وجود می‌آیند. اغلب یک ماده در کشورهای مختلف با اسامی متفاوتی خوانده می‌شود. با این همه، با توجه به جدول ۱۱-۶ روشن است که آهنرباهای مبتنی بر Co و Sm بسیار توانمندتر از مواد آهنربایی متداولند، ولی قیمت آنها نیز بسیار بیشتر است. محصول خاصی از آهنرباهای  $SmCo_5$  وجود دارد، اما کاربرد آنها به مواردی محدود می‌شود که آهنرباهای کوچک قوی مورد نیازند و قیمت آنها در درجه دوم اهمیت قرار دارد. آهنرباهای خاکی نادر هنوز هم کاربرد وسیعی دارند، اما اخیراً با کشف آهنرباهای بر پایه آلیاژهای Nd، Fe و B نزدیک به ترکیب  $Nd_2Fe_{14}B$ ، پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای حاصل شده است.

عملکرد این آلیاژها با  $SmCo_5$  مطابقت دارد، که در آنها میدان‌های واگردانی با شدتی تا حدود  $1.2 T$  قابل دستیابی است، اما قیمت مواد آلیاژی خام آنها در حدود یک دهم ماده اولیه  $SmCo_5$  است. از طرف دیگر، هزینه ساخت آهنرباها بالاست، زیرا آلیاژ خام باید به صورت پودر در آید، به شکل دلخواه پرس شود و سپس در دماهای بالا به صورت کلوخه‌ای در آید.

اکنون که کاربرد عملی مواد مغناطیسی به اختصار بیان شد، شاید مایل باشید که پیرامون نکات زیر تعمق کنید. امروزه، موضوع ابررساناهای دمای بالا ( $T_C = 130 K$ ) بسیار مطرح است، اما به ندرت (اگر نگوییم هرگز) مطلبی در زمینه مغناطیس دمای بالا می‌شنویم. مغناطیس به طور کلی، یک پدیده دمای پایین است.  $T_C$  در اکثر مواد مغناطیسی کمتر از دمای اتاق است. اگر قرار باشد یک ماده فرومغناطیس یا فری مغناطیس در دمای اتاق (RT) مورد استفاده قرار گیرد، دمای بحرانی آن باید بیش از  $600 K$  (ترجیحاً  $900 K$ ) باشد. در واقع، تنها آهن و کبالت این نیاز را برآورده می‌سازند.

گرچه سایر عناصر برای آلیاژسازی خوبند، اما بالا بودن دمای کوری Fe این امکان را فراهم آورده است که بتوان از مبدل‌ها و وسایل مشابه در RT استفاده کرد. اگر دمای کوری آهن حدود  $300\text{ K}$  و بهره‌برداری از آن مستلزم کار در دمای ازت مایع می‌بود، پس فناوری چگونه باید پیشرفت می‌کرد؟

## ۱۰-۱۱ مغناطیس و کامپیوتر

### ۱۰-۱۱-۱ حافظه‌های مغناطیسی

پیشرفت سریع کامپیوترهای الکترونیکی نه تنها به تولید ریزپردازشگرهای نیم‌رسانا، بلکه به همان اندازه به دستیابی به حافظه‌های مغناطیسی پر ظرفیت وابسته بوده است. امروزه، بیشترین ظرفیت یک حافظه مغناطیسی دیسک سخت از مرتبه  $90$  بیت بر  $\text{cm}^2$  است و ظرفیت‌های از مرتبه  $1/5$  گیگابیت بر  $\text{cm}^2$  برای آینده مورد نظر است. محیط مغناطیسی اصلی مورد استفاده در این حافظه‌ها معمولاً یک لایه بسلبور از یک آلیاژ مغناطیسی بر پایه کبالت، با ضخامتی حدود  $50\text{ nm}$  است. ناهمسانگردی بلوری تک‌محوری ریزبلورک‌ها تقریباً مشابه با ناهمسانگردی بلوری کبالت ششگوشی است. «بیت»، ناحیه‌گذار بین دو ناحیه با مغناطش‌های مختلف‌الجهت و دارای طول کمتر از  $1\ \mu\text{m}$  است. مغناطش در صفحه دیسک قرار دارد. در هر  $\text{cm}$  از طول یک شیار روی دیسک، حدود  $50000$  بیت وجود دارد. گرچه ساختار حوزه‌ای مغناطیسی هنوز به جملات مختلف در انرژی آزاد (که بیشتر توصیف شدند) بستگی دارد، اما فرآیند مغناطش-و امغناطش بسیار پیچیده است. نمی‌توان فرض کرد که چرخش همدوس بردار مغناطش (نظیر بخش ۱۱-۹-۳) در این فرآیندها رخ می‌دهد. با کاهش اندازه فیزیکی بیت مغناطیسی که برای بهبود چگالی مفید است، جفت‌شدگی مغناطواستاتیک بلندبرد بین بیت‌ها مهمتر می‌شود. در نتیجه، مشکلات محاسباتی در به کمینه رساندن انرژی آزاد مدل‌سازی ساختار حوزه‌ای به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. به علاوه، هرچه اندازه بیت کوچکتر باشد، پایداری آن در برابر آثار گرمایی و امغناطیدگی کمتر می‌شود. بنابراین طول عمر ذخیره‌سازی تحت تأثیر جدی قرار می‌گیرد. از این رو، بیت‌های مغناطیسی با سمتگیری عمود بر سطح دیسک مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این هندسه، یک جایگاه کوچک ذخیره در صفحه با یک حجم بیت نسبتاً بزرگ جایگزین می‌شود، زیرا ضخامت را می‌توان یک پارامتر آزاد در نظر گرفت. به این ترتیب، پایداری گرمایی افزایش خواهد یافت. آثار و امغناطش نیز در این هندسه ضعیف می‌شوند. نوشتن و خواندن دیسک سخت به وسیله نوک‌هایی<sup>۱</sup> که به طور القایی به بیت‌های دیسک جفت شده‌اند، انجام می‌شود.

بیت‌های با سمتگیری عمود بر سطح، اساس حافظه‌های مغناطیوایپتیکی هستند و بیت با نوشتن ترمومغناطیسی شکل می‌گیرد. یک باریکه لیزر کانونی، ناحیه‌ای را تا بالای دمای کوری گرم می‌کند و یک میدان خارجی ضعیف موجب وارونی مغناطش آن ناحیه حین سرمایش می‌شود. خواندن با آشکارسازی تغییر در چرخش صفحه قطبش یک باریکه لیزر کم‌شدت پس از بازتاب از سطح دیسک صورت می‌گیرد.

### ۱۱-۱۰-۲ مغناطومقاومت غول آسا (GMR)<sup>۱</sup>

گسترش روش‌های نهشتن لایه‌های بسیار نازک، مانند آنچه در فعالیت‌های پژوهشی و فناوری نیم‌رساناها به کار می‌رود، در مطالعه لایه‌های نازک فلزات مغناطیسی بازتاب داشته است. علاوه بر مطالعه خواص سطح، آرایش‌های ساندویچی از نوع  $FNFNFN\dots$  نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند، که  $F$  یک لایه تک‌بلور از یک عنصر فرومغناطیس با ضخامت یک یا چند لایه اتمی و  $N$  یک لایه غیرمغناطیسی است که به روش برآرستی (اپی‌تکسی) با ضخامتی از همان مرتبه رشد داده شده است. مغناطش در صفحه لایه  $F$  قرار می‌گیرد.

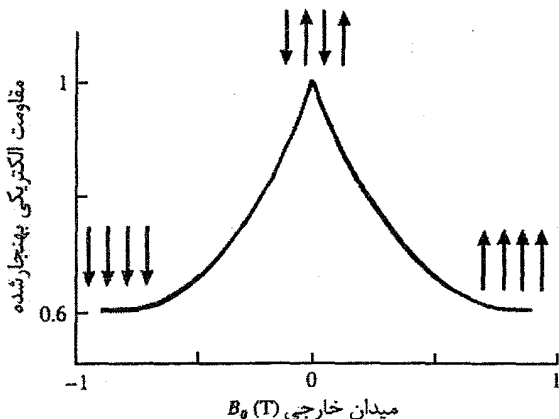
نخست یک آرایش سه‌لایه‌ای به صورت  $FNF$  را در نظر می‌گیریم. تهیه چنین آرایشی مطمئناً ممکن است، اما آرایش دیگری به شکل  $FNA$  نیز وجود دارد که در آن  $A$  یک لایه فرومغناطیس از همان نوع  $F$ ، اما نسبت به لایه اول با سمتگیری پادفرومغناطیسی است. یک لایه غیرمغناطیسی، مثل مس، از نظر مغناطیسی به طور کامل غیرفعال نیست. بیشتر مشاهده شد که قطبش الکترون‌های رسانش عاملی برای جفت‌شدگی گشتاورهای اتمی است (سازوکار RKKY). الکترون‌های رسانشی لایه  $N$  تحت تأثیر گشتاورهای اتمی نخستین فصل مشترک  $FN$  قرار دارند که موجب یک قطبش مغناطیسی نوسانی می‌شود، که اگر ضخامت لایه  $N$  زیاد نباشد (کمتر از  $2\text{ nm}$ )، می‌تواند در سراسر آن گسترش یابد. در آن صورت، سمتگیری لایه مغناطیسی دوم به سمتگیری قطبش الکترون‌های رسانشی در سطح بیرونی لایه  $N$  (فصل مشترک  $NF$ ) بستگی دارد. بنابراین، بسته به طول موج قطبش نوسانی و ضخامت لایه  $N$ ، لایه مغناطیسی دوم می‌تواند سرشت  $F$  یا  $A$  نسبت به لایه اول داشته باشد. با تغییر ضخامت لایه  $N$  می‌توان قطبش نوسانی الکترون‌های رسانش را مشخص کرد. مشاهده شده است که طول موج این نوسان‌ها بسیار بزرگتر از مقدار قابل انتظار برای سازوکار RKKY (یعنی  $\pi/k_F$ ) است.

الکترون‌ها در یک آرایش چندلایه‌ای با فصل مشترک‌های F/N یا A/N مواجه می‌شوند، که تعدادی از آنها بازتاب یافته و تعدادی عبور می‌کنند (مانند نور در فصل مشترک دی‌الکتریک‌ها). توابع موج الکترون‌های فرودی و عبوری با توابع موج الکترون‌های بازتابیده در فصل مشترک تداخل می‌کنند. این امر موجب یک چگالی بار نوسانی در سیستم چندلایه‌ای می‌شود، که طول موج آن به ضخامت و ساختار الکترونی اجزای سیستم بستگی دارد. البته، از آنجا که برهم‌کنش در فصل مشترک مغناطیسی به اسپین نیز وابسته است، لذا نوسان‌های چگالی بار با نوسان‌های چگالی اسپین همراهند، و بدین ترتیب تغییرات مشاهده شده در قطبش مغناطیسی به وجود می‌آید. پس از شناسایی تجربی پارامترهای اصلی، آنگاه می‌توان آرایش‌های ساندویچی چندلایه با ساختارهای مغناطیسی متفاوت را تهیه کرد، که از آن میان ساندویچ‌های Co/Cu توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند.

علاوه بر اهمیت شناخت اصول بنیادی و گستره جفت‌شدگی تبدلی مغناطیسی در لایه‌های نازک مغناطیسی مرکب، کاربردهای تجاری احتمالی آنها نیز در پی کشف «مغناطومقاومت غول‌آسا» (GMR) در آنها، بسیار مورد توجه قرار داشته است. در واقع، اثر یک میدان مغناطیسی که به طور طولی یا عرضی نسبت به راستای شارش جریان، بر یک فلز فرومغناطیس اعمال می‌شود، اغلب ناچیز است، زیرا رسانندگی الکتریکی فلز بسیار بالاست و میدان‌های مغناطیسی خارجی معمولاً نسبت به میدان مؤثر ویس، که معرف جفت‌شدگی تبدلی مغناطیسی است، ناچیزند.

یک ساختار ساندویچی به شکل  $FNANFNAN\dots$  را در نظر بگیرید که  $F/A = Co$  و  $N = Cu$  باشد. جریانی در راستای عمود بر صفحه لایه‌ها جاری است و یک میدان مغناطیسی در جهت موازی (مثلاً در جهت اسپین بالا، موازی با مغناطش لایه F) اعمال می‌شود. مقاومت این پیکربندی وقتی میدان مغناطیسی به سمت بالا افزایش می‌یابد اندازه‌گیری می‌شود. با افزایش میدان مغناطیسی، پایداری مغناطش لایه‌های A در برابر چرخش به سمت بالا کم می‌شود و در نهایت لایه‌های A سرشت F را می‌پذیرند. مقاومت لایه مرکب در این گذار به صورت شکل ۱۱-۴۲ تغییر می‌کند.

در دمای اتاق، کاهش تا ۶۵٪ در مقاومت الکتریکی دیده شده است، که حاصل از گذار از الگوی  $FNANFNAN\dots$  به الگوی  $FNFNFN\dots$  است. این تغییر در ۴ K به ۱۲۰٪ می‌رسد، که چون این تغییرات بسیار زیادند، مغناطومقاومت غول‌آسا یا GMR نامیده می‌شود. البته باید توجه داشت که «میدان اشباعی» لازم برای ایجاد نظم فرومغناطیسی کامل بسیار بالا (نزدیک به ۰٫۵ T) است. پدیده GMR توجه زیادی را برانگیخته است، زیرا زمینه ساخت یک حسگر مغناطیسی و احتمالاً یک ترانزیستور مغناطیسی بر پایه آثار مغناطومقاومتی را فراهم می‌آورد (مراجع ارائه شده برای مطالعه بیشتر را ببینید).



شکل ۱۱-۴۲ مغناطیسمقاومت غول‌آسا، که ممکن است در یک ساختار چندلایه‌ای... FNAFNA ظاهر شود.

یک توضیح کیفی برای GMR در لایه‌های مرکب Co/Cu می‌تواند به شرح زیر باشد: Co، مثل Ni، یک ماده فرومغناطیس است. شمای ساختار نواری Co شبیه به Ni (شکل ۱۱-۱۸) است. یک نوار ۳d با شکافتگی اسپینی را می‌توان برای آن در نظر گرفت. نوار ۳d با اسپین-بالا زیر تراز فرمی قرار می‌گیرد، در حالی که زیرنوار با اسپین-پایین تراز فرمی را قطع می‌کند به طوری که این نوار حاوی  $\frac{3}{3}$  الکترون است. این توزیع، گشتاور اتمی مشاهده شده برای Co، یعنی  $1.7 \mu_B$ ، را به وجود می‌آورد. نوارهای sp را نیز می‌توان اسپین-شکافته در نظر گرفت، اما هر جابه‌جایی نسبی کوچکی در اینجا نادیده گرفته می‌شود. اسپین الکترون به طور معمول در فرآیند رسانش داخلی ندارد، زیرا طول عمر اسپین بسیار بیشتر از زمان برخورد الکترون در رسانش الکتریکی است. وقتی یک الکترون به فونون‌ها یا نقایص بلوری برخورد می‌کند، اسپین آن بدون تغییر می‌ماند (مورد استثنای مهم اثر کاندو است که پیش از این توصیف شد). با این که گفته شده است که الکترون‌های d می‌توانند در رسانندگی فلزات واسطه بیش از آنچه تا کنون مطرح بوده است سهم باشند، باز هم بر این فرض هستیم که رسانندگی Ni و Co در درجه اول به الکترون‌های رسانش sp مربوط می‌شود، و پراکندگی s-d منشأ اصلی مقاومت الکتریکی در این فلزات است. در مورد Co (یا Ni) خالص، از آنجا که اسپین الکترون حین پراکندگی بدون تغییر می‌ماند، تنها الکترون‌های با اسپین-پایین می‌توانند پراکندگی s-d را تجربه کنند و جریان در درجه اول توسط الکترون‌های با اسپین-بالا حمل می‌شود، زیرا هیچ حالت اسپین-بالای خالی در نوار d وجود ندارد که بتواند موجب پراکندگی این الکترون‌ها شود (شکل ۱۱-۱۸). فرآیند رسانش را باید حاصل از دو کانال موازی و مستقل اسپین-بالا و اسپین-پایین در نظر گرفت.

مقاومت الکتریکی در ساختار چند لایه‌ای فرومغناطیس،  $FNFNFNFN$ ، در اصل برابر با مقاومت لایه‌های مجزای  $Co$  است. کانال اسپین-پایین، به خاطر پراکندگی  $s-d$  که احتمالاً با سهم فصل مشترک ناشی از تفاوت‌های پتانسیل بلوری در هر فصل مشترک افزایش می‌یابد، مقاومت بالاتری دارد. مقاومت کانال اسپین-بالا پایین است، و از آنجا که با کانال اسپین-پایین موازی است، مقاومت کل پایین خواهد بود. لایه‌های  $Cu$  غیر از جفت کردن لایه‌های مغناطیسی نقش دیگری ندارند، زیرا زیرنوارهای  $d$  آنها به طور کامل زیر تراز فرمی قرار می‌گیرند.

در لایهٔ مرکب پادفرومغناطیس  $FNANFNAN\dots$ ، الکترون‌های با اسپین-پایین در لایه‌های  $F$  مانند قبل دستخوش پراکندگی  $s-d$  می‌شوند، اما در لایه‌های  $A$  وضعیت برعکس است و «بالا» به «پایین» تبدیل می‌شود. بنابراین وقتی یک الکترون با اسپین-بالا وارد یک لایهٔ  $A$  می‌شود، علاوه بر مقاومت فصل مشترک، با پراکندگی  $s-d$  حاصل از نوار  $d$  اسپین-بالا که اکنون ناکامل است، روبه‌رو می‌شود، در حالی که الکترون‌های با اسپین-پایین دستخوش این فرآیند پراکندگی نمی‌شوند، زیرا زیرنوار اسپین-پایین در لایهٔ  $A$  به طور کامل پر است. بنابراین در نظم پادفرومغناطیسی، هر دو کانال اسپینی یک‌درمیان مسیرهای مقاومت بالا را تجربه می‌کنند، در حالی که در نظم فرومغناطیسی، کانال اسپین-پایین با مقاومت بالا با کانال اسپین-بالای با مقاومت پایین غیرفعال می‌شود. رفتار متفاوت ساختارهای فرومغناطیس و پادفرومغناطیس، منشأ پدیدهٔ  $GMR$  هستند.

لزومی ندارد که سازای مغناطیسی  $F$  یک فرومغناطیس قوی باشد؛ لایهٔ غیرمغناطیسی  $N$  می‌تواند یک فلز واسط باشد. اثر  $GMR$  در لایهٔ مرکب متشکل از لایه‌های یک‌درمیان  $Fe$  و  $Cr$  نیز دیده می‌شود. علت پیدایش  $GMR$  در این مورد به تفاوت بسیار زیاد مقدار  $N(E_F)$  در دو فلز  $Fe$  و  $Cr$  برمی‌گردد (شکل ۹-۸). اثر  $GMR$  در لایه‌های دانه‌ای کندوپاش شده (اسپاتر شده) نیز مشاهده شده است، که این موضوع در کاربردهای تجاری آینده اهمیت زیادی دارد، اما مانع اصلی در این راه، دستیابی به «میدان‌های مغناطیسی کلیدزنی»<sup>۱</sup> کوچکتر است.

## پیوست ۱-۱ گشتاور مغناطیسی اتمی و ضریب شکافتگی لانده

الکترون‌ها در اتم، هم تکانهٔ مداری و هم تکانهٔ زاویه‌ای اسپینی دارند. واضح است که تکانه‌های زاویه‌ای مداری و اسپینی برآیند نیز وجود دارند که به کل اتم یا یون مربوط شده و با اعداد کوانتومی  $L$  و  $S$  توصیف می‌شوند. در جفت‌شدگی راسل-ساندرز<sup>۲</sup>، از ترکیب برداری  $L$  و  $S$ ، عدد

1- switching magnetic field

2- Russell-Saunders

کوانتومی کل اتم یا یون ( $J$ ) به وجود می آید. از مقادیر معلوم  $L$  و  $S$ ، ممکن است مقادیر متفاوتی برای  $J$  به دست آید، که به این ترتیب ساختاری چندگانه تشکیل می شود (پیوست ۱۱-۳ در مورد قوانین هوند را ببینید).

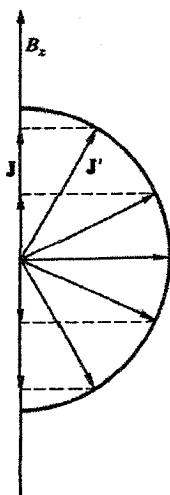
ویژه مقادیر تکانه مداری اتمی، تکانه اسپینی اتمی و تکانه زاویه ای اتمی کل از روابط زیر به دست می آیند:

$$\hbar[L(L+1)]^{1/2} \equiv \hbar L'$$

$$\hbar[S(S+1)]^{1/2} \equiv \hbar S'$$

$$\hbar[J(J+1)]^{1/2} \equiv \hbar J'$$

ویژه مقدار تکانه زاویه ای اتمی کل،  $\hbar J'$  را در نظر بگیرید. در حضور یک میدان مغناطیسی ضعیف (که جهت مرجعی در امتداد محور  $Z$  ایجاد می کند) در می یابیم که مؤلفه های  $\hbar J'$  تنها می توانند مقادیر گسسته  $\hbar J$ ،  $+\hbar(J-1)$ ،  $+\hbar(J-2)$ ،  $\dots$ ،  $-\hbar(J-2)$ ،  $-\hbar(J-1)$ ،  $-\hbar J$  را اختیار کنند. این پدیده را کوانتش فضایی می نامند (شکل ۱۱-۴۳). ویژه مقادیر مؤلفه  $Z$  تکانه زاویه ای به صورت  $\hbar m$  نوشته می شوند، که  $m$  عددی صحیح یا نیمه صحیح در گستره  $-J \leq m \leq +J$  است.



شکل ۱۱-۴۳ در حضور یک میدان مغناطیسی، مؤلفه تکانه زاویه ای کل در راستای میدان تنها می تواند مقادیر گسسته ای را بپذیرد، که با اعداد کوانتومی  $m$  با  $-J \leq m \leq +J$ ، تعیین می شود.

در تعیین گشتاور مغناطیسی یک اتم یا یک یون، باید این حقیقت را در نظر داشت که اثر تکانه زاویه‌ای اسپینی دوبرابر تکانه زاویه‌ای مداری است. در واقع، گشتاور مغناطیسی موازی با  $J'$  به صورت زیر است:

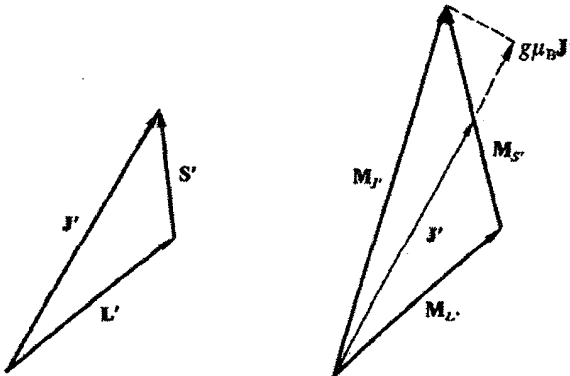
$$\mu' = \mu_B L' \cos(L', J') + 2\mu_B S' \cos(S', J')$$

که  $(a, b)$  معرف زاویه بین بردارهای  $a$  و  $b$  است. البته، بهتر است که این گشتاور مغناطیسی مستقیماً بر حسب  $J'$  بیان شود، یعنی  $\mu' = g\mu_B J'$ ، در طیف‌سنجی،  $g$  ضریب شکافتگی لانه نامیده می‌شود که اثر زمین را در کنترل دارد. این در حالی است که در مطالعات مغناطیسی،  $g$  نسبت ژیرومغناطیسی (یا به عبارت دقیقتر، نسبت مغناطومکانیکی) نامیده می‌شود. در عین حال، معمولاً فقط با نام «ضریب  $g$ » از آن یاد می‌شود.

با استفاده از قانون کسینوس‌ها و مثلث بردارها، و با معلوم بودن  $L'$ ،  $S'$  و  $J'$  به راحتی برای  $J'$  به دست می‌آید (شکل ۱۱-۴۴). در رفتار مغناطیسی، مؤلفه‌های مقدار چشمداشتی  $J' \mu_B g$  در راستای میدان (یعنی در راستای  $Z$ ) بیشتر مورد توجه هستند. این مؤلفه‌ها عبارتند از:

$$-g\mu_B J', -g\mu_B(J-1), \dots, 0, \dots, +g\mu_B(J-1), +g\mu_B J$$

که اغلب به صورت  $g\mu_B m$ ،  $J \geq m \geq -J$ ، نوشته می‌شوند. بیشترین مقدار مؤلفه گشتاور مغناطیسی برابر با  $g\mu_B J$  است، که گشتاور مغناطیسی اتمی نامیده می‌شود.



$$g\mu_B J' = \mu_B L' \cos(L', J') + 2\mu_B S' \cos(S', J')$$

در نتیجه:

$$g = \frac{2J' + S' - L'}{2J'} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

شکل ۱۱-۴۴ در سمت چپ، ترکیب برداری تکانه زاویه‌ای کل و در سمت راست، هندسه متناظر برای گشتاور مغناطیسی نشان داده شده است. گشتاور برآیند  $M_J$  موازی با  $J'$  نیست و بنابراین حول  $J'$  حرکت تقدیمی می‌کند، که موجب یک مؤلفه گشتاور مغناطیسی  $J' \mu_B g$  موازی با  $J'$  می‌شود.



شاید تأکید بر این مطلب ضروری باشد که اتمی با  $J > 0$  در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، در یک حالت تبهگن به سر می‌برد، یعنی تمام ترازهای با  $m$  متفاوت به طور یکسان پیکربندی حالت پایه را نشان می‌دهند. با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، این تبهگنی با شکافتگی زمین برداشته می‌شود. حال ترازهای با  $m$  متفاوت، انرژی‌های متفاوتی دارند و بر اساس قوانین هوند اشغال می‌شوند تا، چنان که گفته شد، گشتاور مغناطیسی شکل گیرد. با این که گشتاور تنها در حضور میدان خارجی وجود دارد، ولی چنان میدان‌های کوچکی برای ایجاد گشتاور مغناطیسی لازم است که صحبت از گشتاور اتمی دائمی می‌کنیم. البته، اگر تبهگنی مداری با عامل غیرمغناطیسی دیگری (مثل یک میدان الکترواستاتیکی شدید) از بین برود، در آن صورت چنانچه این عامل به حد کافی قوی باشد، میدان مغناطیسی خارجی قادر به توزیع مجدد الکترون‌ها در ترازهای  $m$  متفاوت نخواهد بود و سهم مداری در رفتار مغناطیسی ماده وجود نخواهد داشت.

باید در نظر داشت که بحث بخش ۱۱-۴ که به رابطه (۱۱-۲۳)،  $\mu_{\text{eff}} = g \mu_B [J(J+1)]^{1/2}$ ، منجر شد، ارتباطی به بحث ویژه‌مقادیری که در اینجا مطرح شد، ندارد. به طور اتفاقی این واقعیت را در نظر گرفتیم که  $\mu_{\text{eff}}$  (گشتاور کلاسیکی مؤثر) برابر با ویژه‌مقدار کوانتوم مکانیکی گشتاور اتمی است.

## پیوست ۱۱-۲ گشتاور اتمی و مگنتون بوهر

الکترونی را در نظر می‌گیریم که در یک مدار دایره‌ای تخت با شعاع  $r$  حرکت می‌کند. الکترون با بسامد  $\nu$  می‌چرخد و یک جریان  $i = -ve$  شکل می‌گیرد. بنابراین یک گشتاور مغناطیسی به وجود می‌آورد، که به صورت زیر است:

$$\mu = iA = -ve\pi r^2 = -\frac{\omega}{2\pi} e\pi r^2 = -\frac{\omega e r^2}{2}$$

این عبارت در نمادگذاری برداری به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= -\frac{e}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{v} \\ &= -\frac{e}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -\frac{e\hbar}{2m} \mathbf{l} \end{aligned}$$

که  $\mathbf{l}$  یک عدد کوانتومی مداری جهتدار است.  $\boldsymbol{\mu}$  و  $\mathbf{l}$  به خاطر بار منفی الکترون، در خلاف جهت یکدیگرند. کمیت  $e\hbar/2m$  مگنتون بوهر،  $\mu_B$ ، است.

انرژی مغناطیسی سیستم در حضور یک میدان خارجی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\left(-\frac{e\hbar}{2m}\right) \mathbf{l} \cdot \mathbf{B}_0 = \frac{e\hbar}{2m} \mathbf{l} \cdot \mathbf{B}_0$$

کوانتش فضایی موجب می‌شود که بردار  $l$ ، تعداد  $2l+1$  سمتگیری ممکن در بازه  $l \pm$  داشته باشد. روشن است که مقادیر منفی  $l$  انرژی‌های کمتری دارند.

در حضور هر دو تکانه مداری و اسپینی داریم:

$$\mu = g\mu_B j, \quad j = l + s \quad \text{برای یک تک‌الکترون}$$

$$\mu = g\mu_B J, \quad J = L + S \quad \text{برای کل یک اتم}$$

که  $g$  در روابط بالا نسبت مغناطوس مکانیکی است.

### پیوست ۱۱-۳ قوانین هوند

حالت طیفی یک اتم با اعداد کوانتومی  $L$ ،  $S$  و  $J$  مشخص می‌شود. بنابر قوانین هوند، حالت پایه وقتی به دست می‌آید که شرایط زیر برقرار باشند:

(الف)  $S$  بیشینه باشد؛

(ب) علاوه بر ارضای قاعده (الف)،  $L$  بیشینه باشد؛

$$\left. \begin{array}{l} J = |L - S| \quad \text{وقتی کمتر از نصف پوسته پر باشد;} \\ J = L + S \quad \text{وقتی بیش از نصف پوسته پر باشد;} \end{array} \right\} \text{(پ)}$$

به عنوان مثال حالت پایه یون‌های  $Pm^{3+}$  و  $Dy^{3+}$  را تعیین می‌کنیم.

	$Pm^{3+}$	$Dy^{3+}$
	$4f^2 \Delta s^2 \Delta p^6$	$4f^1 \Delta s^2 \Delta p^6$
$l=3, m =$	۳	○ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ○
	۲	○ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ○
	۱	○ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ○
	۰	● $-\frac{1}{2}$ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ○
	-۱	● $-\frac{1}{2}$ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ○
	-۲	● $-\frac{1}{2}$ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ● $+\frac{1}{2}$
	-۳	● $-\frac{1}{2}$ ○ ● $-\frac{1}{2}$ ● $+\frac{1}{2}$

$$S = \sum s = 2$$

$$S = 5/2$$

$$L = \sum m = 6$$

$$L = 5$$

$$J = |L - S| = 4$$

$$J = L + S = 15/2$$

و چندگانی عبارت است از:

$$2S + 1 = 5$$

$$2S + 1 = 6$$

حالت طیفی به صورت  $L^{2S+1}$  نوشته می‌شود، که  $L$  تکانه زاویه‌ای مداری کل است.  $L$  تنها مقادیر صحیح را می‌پذیرد، ولی متداول است که آن را با یکی از حروف بزرگ به صورت زیر نشان می‌دهند:

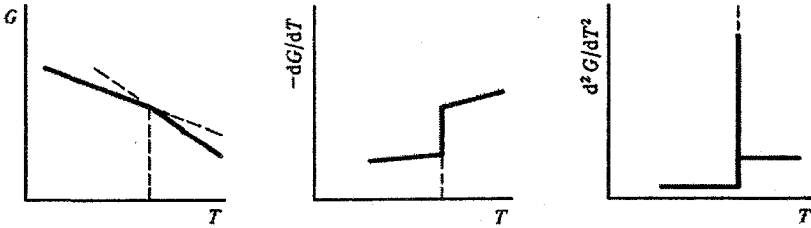
$L =$	۰	۱	۲	۳	۴	۵	۶
	S	P	D	F	G	H	I

بنابراین حالت طیفی دو یون مورد نظر عبارت است از:  ${}^4F$  و  ${}^6H_{15/2}$ .

### پیوست ۱۱-۴ گذارهای فاز مرتبه اول و دوم<sup>۱</sup>

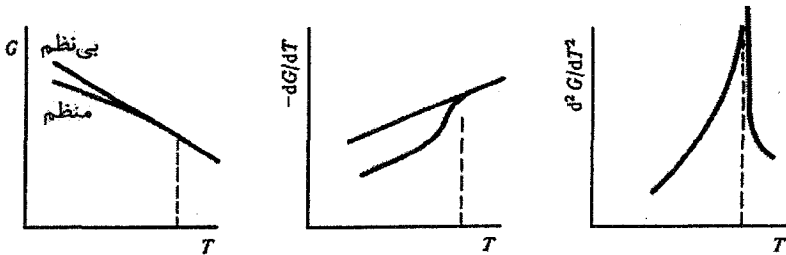
یک فاز را به صورت ناحیه‌ای از ماده همگن که با مرزهایی احاطه شده است تعریف می‌کنند. بنابراین یک حباب در آب که مرزهای خوش‌تعریف دارد و شامل مقداری از بخار آب همگن است، فاز بخار آب است. توزیع همگنی از ماده که در خارج از حباب وجود دارد، فاز مایع آب نامیده می‌شود.

یک تغییر حالت، به عنوان مثال تبدیل آب مایع به بخار آب، یک گذار فاز مرتبه اول است (شکل ۱۱-۴۵)، که همواره با یک گرمای نهان همراه است. به طور مشابه ساختارهای fcc و bcc آهن دو فاز مجزایند. هر یک از این دو فاز در هر دما و فشار پتانسیل گیبس مربوط به خود را دارد. در هر شرایط معلومی از دما، فشار، میدان مغناطیسی و غیره، فاز پایدار فازی با کمترین پتانسیل گیبس است. به طور کلی، تغییر ساختار بلوری یک گذار فاز مرتبه اول است.



شکل ۱۱-۴۵ منحنی‌های  $G$ ،  $-dG/dT$  و  $d^2G/dT^2$  برای یک گذار فاز مرتبه اول.

یک گذار فاز مرتبه دوم (شکل ۱۱-۴۶)، با تغییر ساختار بلوری همراه نیست، هر چند در مواردی ممکن است با واپیچش‌های جزئی توأم باشد. این نوع گذار فاز هنگامی رخ می‌دهد که یک تقارن داخلی تغییر کند، مانند وقتی که آرایش کتره‌ای گشتاورهای مغناطیسی زیر دمای کوری یا نیل شروع به منظم شدن می‌کند، یا هنگامی که حالت طبیعی، در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، به حالت ابرسانایی تغییر می‌کند، یا وقتی که توزیع کتره‌ای دو نوع اتم در آلیاژ AB چنان تغییر کند که اتم‌های مختلف ترجیحاً مکان‌های خاصی را اشغال کنند. ویژگی مشخصه گذار نوع دوم این است که پتانسیل گیبس در بالای دمای نظم‌یابی، تک‌مقدار است، در حالی که در زیر این دما دارای دو شاخه مربوط به حالت‌های منظم و بی‌نظم خواهد بود. این دو شاخه در دمای نظم‌یابی به طور پیوسته به تک‌شاخه مشخصه حالت دمای بالا تبدیل می‌شوند.



شکل ۱۱-۴۶ منحنی‌های  $G$ ،  $-dG/dT$  و  $d^2G/dT^2$  برای یک گذار فاز مرتبه دوم.

- [1] H. B. Grey, *Electrons and Chemical Bonding*, Benjamin, New York (1964).  
 [2] R. Mc Weeny, *Coulson's Valence*, 3rd edn. Oxford University Press (1979).  
 [3] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids*, Edward Arnold, London (1977).  
 [4] W. E. Henry, *Phys. Rev.* **88** (1952) 559.  
 [5] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.  
 [6] B. R. Coles, W. Hume-Rothery, H. P. Myers, *Proc. R. Soc. Lond.* **A196** (1949) 125.  
 [7] *Landolt-Börnstein*, New Series, III, **19a**. Springer-Verlag, Berlin (1986).  
 [8] J. B. Austin, *Indust. Engng Chem.* **24** (1932) 1225, 1388.  
 [9] M. Weinert, A. J. Freeman, *Phys. Rev.* **B38** (1983) 23.  
 [10] C. Trapp, J. W. Stout, *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963) 157.  
 [11] W. K. Robinson, S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **117** (1960) 402.  
 [12] L. Néel, *Ann. Physique* **3** (1948) 173.  
 [13] R. Pauthenet, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 253.  
 [14] K. Honda, S. Kaya, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **15** (1926) 721.  
 [15] D. J. Craik, R. S. Tebble, *Ferromagnetism and Gerromagnetic Domains*, North-Holland, Amsterdam (1965).  
 [16] W. J. Duffin, *Electricity and Magnetism*, McGraw-Hill, New York (1965).  
 [17] A. B. Pippard, *Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1960).

## مطالعة بیشتر

- J. Friedel, *Nuovo Cimento* **7** (1958) 287.  
 L. Falicov, *Metallic Magnetic Superlattices*, in *Physics Today* **45** (1992) 10 pp. 46.  
 A. J. Freeman, K. A. Schneider, *Magnetism in the Nineties*, North Holland, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).  
 M. A. Howson, *Contemporary Phys.* **35** (1994) 347.  
 D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Hall (1991).  
 J. Mathon, *Contemporary Phys.* **32** (1991) 143.  
*Physics Today* **48**, no. 4, Special issue on magnetoelectronics (1995).  
 J. Smits, *Phys. World* **5**, no. 11 (1992) 48.

## مسائل

۱-۱۱ در مقالات پژوهشی در زمینه مغناطیس هنوز تا حد زیادی از سیستم یکاهای cgs (emu) استفاده می‌شود، یعنی  $B$  بر حسب گاوس و  $H$  بر حسب اورستد بیان می‌شوند. به عنوان تمرینی پیرامون واحدهای cgs و SI در مغناطیس، کمیات زیر را محاسبه کنید: (الف) مغناطش واحد حجم و مغناطش واحد جرم برای Fe، Co و Ni در صفر کلوین، در دو سیستم cgs و SI. گشتاورهای اتمی این عناصر به ترتیب عبارتند از  $2,22 \mu_B$ ،  $1,72 \mu_B$  و  $0,61 \mu_B$ . (ب) نسبت ثابت‌های کوری مولی هر یک از مواد در دو سیستم cgs و SI.

	cgs	SI
$\mu_B$	$0,9273 \times 10^{-20} \text{ erg G}^{-1}$	$0,9273 \times 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$
$k_B$	$1,381 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$	$1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
$\mu_0$	1	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$

۲-۱۱ پذیرفتاری پارامغناطیسی فاز  $\alpha$  آهن در بالای دمای کوری از رابطه  $\kappa = C / (T - T_C)$  به دست می‌آید، که  $C = 2,18 \text{ K}$  و  $T_C = 1093 \text{ K}$  است. میدان مولکولی ویس را در آهن در صفر کلوین برآورد کنید.

۳-۱۱ رفتار مغناطیسی  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  تقریب خوبی از رفتار یک گاز پارامغناطیس ایده‌آل است. پذیرفتاری را به صورت تابعی از دما بر حسب واحدهای cgs و SI به دست آورید. مقدار آن را در واحد حجم، واحد جرم و نیز مقدار مولی آن را تعیین کنید. چگالی این ترکیب مس  $2,284 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  است.

۴-۱۱ پذیرفتاری مغناطیسی فلز Cu برابر با  $9,63 \times 10^{-6}$  و ضریب ظرفیت گرمایی الکترونی آن  $0,7 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$  است. اگر اثر دیامغناطیسی گاز الکترون‌های ظرفیت در Cu برابر با یک سوم پارامغناطیس پاؤلی باشد، سهم دیامغناطیس هسته‌های یونی در Cu را برآورد کنید.

۵-۱۱ پذیرفتاری طلا برابر با  $3,45 \times 10^{-5}$  و پذیرفتاری پلاتین  $2,79 \times 10^{-4}$  است. مقدار  $\gamma$  را برای Pt برآورد کنید. می‌توانید فرض کنید که پذیرفتاری اصولاً مستقل از دماست. مقدار  $\gamma$  را برای Pt پیدا کرده و آن را با مقداری که به دست آورده‌اید، مقایسه کنید. در مورد دلایل احتمالی تفاوت این دو مقدار بحث کنید.

۱۱-۶ میدان‌های مغناطیسی مولکولی ویس، که برای نمایش برهم‌کنش‌های واقعی کوآتوم-مکانیکی، که مسؤول خواص مغناطیسی‌اند، به کار می‌روند، بسیار بزرگند (بسیار بزرگتر از میدان‌هایی که معمولاً با آهنرباهای الکتریکی متداول در آزمایشگاه تولید می‌شوند). با توجه به این مطلب، (الف) پذیرفتاری یک بلور پادفرومغناطیس را در راستای عمود بر محور پادفرومغناطیس به دست آورید، (ب) نشان دهید که وقتی میدان خارجی موازی با محور پادفرومغناطیس باشد، پذیرفتاری در دمای صفر کلوین صفر است و تا دمای نیل به طور یکنواخت افزایش می‌یابد (عبارت‌های دقیق مورد نظر نیستند. آنچه را رخ می‌دهد به روش ترسیمی و به طور فیزیکی شرح دهید)، (پ) اگر محور پادفرومغناطیس به شدت به یک راستای بلوری خاص مقید نشده باشد، به نظر شما در صورتی که میدان خارجی در راستای موازی با محور پادفرومغناطیس به تدریج افزایش یابد، چه اتفاقی می‌افتد؟

۱۱-۷ خواص پارامغناطیسی مواد زیر را توصیف کنید: (الف)  $\text{MnSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ، (ب)  $\text{Cu}$ ، (پ)  $\text{Fe}$  و (ت)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

۱۱-۸ حالت پایه و عدد مگنتون بوهر را برای یون‌های زیر تعیین کنید:  $\text{Sm}^{3+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Mn}^{3+}$  و  $\text{Gd}^{3+}$ . چرا مقادیر تجربی در برخی موارد با مقادیر محاسبه شده تفاوت دارند؟

۱۱-۹ معادله (۱۱-۵۷) عبارتی برای انرژی تبادلی مربوط به یک مرزحوزه  $180^\circ$  با پهنای  $N$  قطر اتمی را ارائه می‌دهد. اگر به خاطر ناهمسانگردی مغناطوبلوری نبود، پهنای مرز باید نامحدود می‌شد. اگر ثابت ناهمسانگردی مغناطوبلوری برابر با  $K \text{ J m}^{-3}$  باشد، عبارتی برای پهنای تعادلی چنین مرزی به دست آورید. پهنای این مرز را در آهن تخمین بزنید. برای آهن  $J = 0.7 k_B T_C \text{ J m}^{-3}$  و  $K = 5 \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$  است.

## محیط‌های دی‌الکتریک

«نارساناها» محیط‌های دی‌الکتریکی هستند که ویژگی‌های عمومی آنها معمولاً عبارتند از پیوندهای قوی یونی یا کووالانسی جهت‌دار، تُرد بودن مکانیکی در دماهای معمولی، مقاومت ویژه بسیار بالا، و در بسیاری از موارد شفافیت نسبت به نور مرئی و فروسرخ. یک دی‌الکتریک ماده‌ای است که در یک میدان الکتریکی قطبیده می‌شود. کمیت‌های فیزیکی که در درجه اول اهمیت قرار دارند عبارتند از بردارهای میدان  $E$  و  $D$ ، قطبش  $P$ ، همراه با پذیرفتاری الکتریکی  $K$  و ثابت دی‌الکتریک  $\epsilon_r$ . اگر  $E$  میدان الکتریکی ماکروسکوپیکی در محیط دی‌الکتریک باشد، آنگاه:

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P \quad (1-12)$$

$$P = K \epsilon_0 E \quad (2-12)$$

$$\epsilon_r = 1 + K \quad (3-12)$$

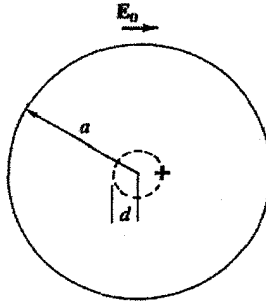
یک میدان خارجی موجب القای گشتاورهای دوقطبی القایی در یک دی‌الکتریک می‌شود، که البته قطبش‌پذیری اتم‌ها را نیز باید در نظر گرفت. بنابراین لازم است این بحث را با بررسی رفتار یک تک‌اتم آغاز کنیم.

### ۱-۱۲ اتم آزاد

بار الکترونی در یک تک‌اتم مثل  $Na$  یا  $Xe$ ، با تقارن کروی حول هسته توزیع شده است. اما در یک میدان خارجی  $E_0$  توزیع آنها دستخوش تغییر می‌شود، به طوری که یک گشتاور دوقطبی القایی  $p$  به وجود می‌آید. در این حالت گفته می‌شود که اتم قطبیده شده است (شکل ۱-۱۲)، و داریم:

$$p = \alpha \epsilon_0 E_{loc} \quad (4-12)$$





شکل ۱۲-۱ مبنای یک محاسبه مقدماتی قطبش اتم آزاد. ابر بار الکترونی و هسته در حضور میدان  $E_0$  دستخوش یک جابه‌جایی جزئی می‌شوند.

که در آن،  $\alpha$  قطبش‌پذیری اتمی است که مستقل از میدان الکتریکی فرض می‌شود، و  $E_{loc}$  میدان الکتریکی در مکان اتم است که میدان موضعی نامیده می‌شود. از آنجا که یک دوقطبی قادر به اعمال نیرو بر خودش نیست، و چون اتم منزوی در نظر گرفته شده است، لذا میدان موضعی در این حالت با میدان خارجی  $E_0$  تعیین می‌شود. گشتاور دوقطبی از جدایی مراکز گرانی بارهای الکترونی و هسته حاصل می‌شود. فاصله این جدایی با ایجاد تعادل بین نیروی ناشی از میدان و نیروی بین بارها تعیین می‌شود. فرض کنیم که سیستم‌های بار به اندازه  $d$  جابه‌جا شوند. در آن صورت، اگر شعاع اتم  $a$  و عدد اتمی آن  $Z$  باشد، و چنانچه چگالی بار الکترونی آن یکنواخت فرض شود، خواهیم داشت:

$$E_0 Z e = \frac{d^2}{a^2} \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} \quad (5-12)$$

زیرا قضیه گاوس تأکید دارد که تنها از طرف بار الکترونی درون کره‌ای به شعاع  $d$  یک نیروی برآیند به هسته وارد می‌شود. روشن است که

$$d = \frac{4\pi\epsilon_0 a^2}{Ze} E_0 \quad (6-12)$$

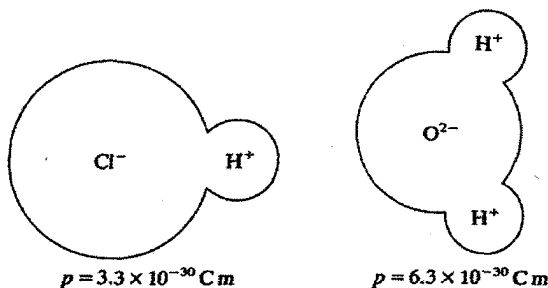
و

$$p = 4\pi\epsilon_0 a^2 E_0 \quad (7-12)$$

در نتیجه

$$\alpha = 4\pi a^2 \quad (8-12)$$

بنابراین، قطبش‌پذیری  $\alpha$  یک اتم آزاد با حجم اتمی مشخص می‌شود. اکنون می‌توان درک کرد که چرا انرژی بستگی گازهای نجیب چگال با عدد اتمی افزایش می‌یابد (بخش ۱-۲). اتم آزاد با



شکل ۱۲-۲ دوقطبی‌های الکتریکی دائمی در مولکول‌هایی که توزیع بار آنها تقارن مرکزی ندارد شکل می‌گیرند.

یک قطبش‌پذیری الکترونی مشخص می‌شود. این مطلب برای هر مولکولی با توزیع بار متقارن نیز درست است. از طرف دیگر در مولکول‌هایی که از اتم‌های مختلف تشکیل شده‌اند، اگر مرکز گرانی بارهای هسته‌ای و الکترونی بر هم منطبق نباشند، درجه یونیدگی می‌تواند بالا باشد. مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{HCl}$  چنین رفتاری دارند (شکل ۱۲-۲). این مولکول‌ها دارای گشتاورهای دوقطبی دائمی بزرگی (بسیار بزرگتر از گشتاور دوقطبی القایی حاصل از یک میدان الکتریکی معمولی از مرتبه  $10^6 \text{ V m}^{-1}$ ) هستند.

هر بحثی پیرامون رفتار دی‌الکتریکی میکروسکوپیکی، به خاطر درگیر بودن با مفاهیم شدت میدان‌های الکتریکی ماکروسکوپیکی و موضعی، پیچیده است. وقتی فازهای چگالی مثل دی‌الکتریک‌های مایع و جامد (و حتی گازهای معمولی) مورد نظر باشند، هر اتم یا مولکول قطبش‌پذیر تصور می‌شود، اما دیگر نمی‌توان فرض کرد که میدان مؤثر وارد بر هر اتم برابر با میدان خارجی است که در غیاب نمونه هم وجود دارد. سهم تمام دوقطبی‌های اتمی دیگر (دائمی یا القایی) نیز باید در میدانی که بر هر اتم خاص اثر می‌کند، منظور شود. به‌علاوه، نمی‌توان میدان الکتریکی ماکروسکوپیکی درون دی‌الکتریک (که دربردارنده قطبش ماکروسکوپیکی است) را برابر با میدان موضعی مؤثر وارد بر یک اتم خاص در نظر گرفت. میدان ماکروسکوپیکی حاصل از یک متوسط‌گیری حجمی روی ناحیه‌ای بزرگ در مقایسه با ابعاد اتمی است، در حالی که میدان موضعی دربرگیرنده ساختار اتمی گسسته و میدان‌های اتمی تندتغییر اطراف هر جایگاه اتمی است.

## ۱۲-۲ میدان الکتریکی موضعی

این بحث را با تعیین میدان ماکروسکوپیکی درون یک دی‌الکتریک به شکل بیضی کشیده شروع می‌کنیم، زیرا این پیکربندی منجر به قطبش یکنواخت محیط می‌شود. قطبش  $\mathbf{P}$  یک توزیع بار

سطحی ایجاد می‌کند که قطبیت آن باعث ایجاد یک میدان در خلاف جهت میدان خارجی  $E_0$  در دی‌الکتریک می‌شود (شکل ۱۲-۳). این میدان به نام میدان واقطبش شناخته می‌شود و مانسته میدان وامغناطش در بخش ۱۱-۹-۱ است.

میدان ماکروسکوپیکی داخل دی‌الکتریک را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$E = E_0 - \frac{N'P}{\epsilon_0} \quad (9-12)$$

که  $N'P$  ضریب واقطبش هندسی است، که برخی مقادیر مهم آن در شکل ۱۲-۴ نشان داده شده‌اند. قطبش با رابطه زیر مشخص می‌شود:

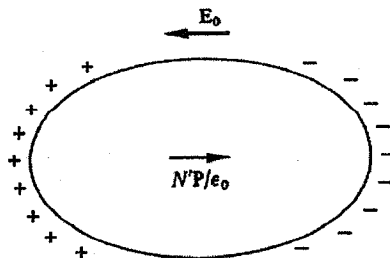
$$P = \kappa \epsilon_0 E \quad (10-12)$$

در عین حال، بهتر است قطبش ماکروسکوپیکی  $P$  به قطبش‌پذیری تک‌اتم‌ها یا یون‌های منزوی ارتباط داده شود، که این مهم مستلزم تعریف میدان موضعی در محل هر اتم است. برای این منظور، نخست اتم مورد نظر در جایگاه مثلاً  $A$  خارج می‌شود تا میدان دوقطبی خودش به حساب نیاید. اکنون این سؤال مطرح می‌شود که آیا می‌توان یک ناحیه میدان-نزدیک و یک ناحیه میدان-دور تعریف کرد. ناحیه میدان-دور به حد کافی دور است، به طوری که اثر آن درست معادل یک میدان میانگین ماکروسکوپیکی در آن مکان است، در حالی که ناحیه میدان-نزدیک حجم اطراف جایگاه اتم مورد نظر است، که باید گشتاورهای دوقطبی منفرد آن در نظر گرفته شوند. لذا داریم:

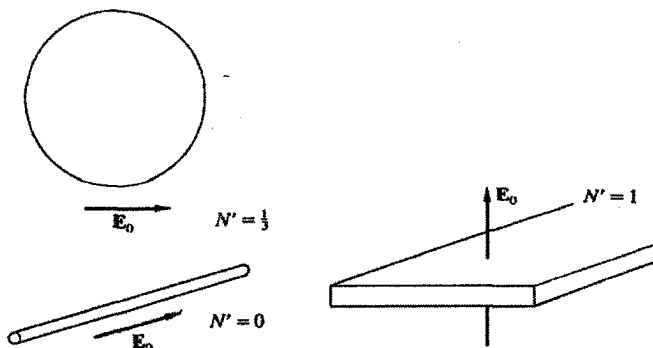
$$E_{loc} = E_{far} + E_{near} \quad (11-12)$$

در ادامه، فرض شود که ناحیه میدان-نزدیک تا شعاع  $R$  گسترش یافته باشد و ماده داخل کره ناحیه میدان-نزدیک بیرون آورده شود (شکل ۱۲-۵). با این کار، یک کاواک کروی پیرامون مکان  $A$  شکل می‌گیرد که میدان درون آن از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_{cavity} = E_{far} + \frac{P}{3\epsilon_0} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (12-12)$$



شکل ۱۲-۳ میدان واقطبش برخاسته از بار سطحی روی یک ماده قطبیده.



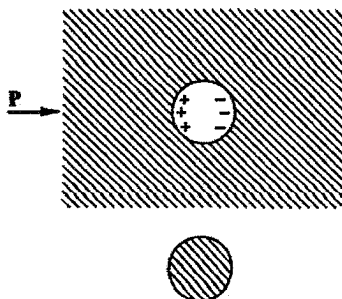
شکل ۱۲-۳ ضرایب واقتطش برای سه شکل هندسی مهم.

میدان حاصل از دو قطبی‌های اتمی مجزا به آرایش بلوری دقیق آنها بستگی دارد (فرض شده است که دو قطبی‌ها در مکان‌های اصلی خود که پیش از در آوردن کره داشته‌اند، ثابت باشند). اگر همه دو قطبی‌های اتمی در راستای  $P$  سمتگیری کرده باشند و بلور تقارن مکعبی داشته باشد، آنگاه این میدان نزدیک برابر با صفر خواهد بود. در نتیجه، میدان موضعی با میدان کاواک برابر است، یعنی:

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (12-13)$$

این تقریب میدان موضعی نخستین بار توسط لورنتس<sup>۱</sup> مطرح شد و از این رو معمولاً به این نام خوانده می‌شود.

بررسی دوباره معادلات (۱۲-۹) و (۱۲-۱۲) نشان می‌دهد که تقریب لورنتس برای میدان موضعی در یک ماده مکعبی به اختلاف بین شکل نمونه (که معمولاً استوانه‌ای یا مستطیلی شکل است) و شکل کاواک بستگی دارد. از روی شکل نمونه، میدان دور با عامل واقتطش  $N'$  و میدان قطبش کاواک با ضریب شکل  $1/3$  تعیین می‌شود.



شکل ۱۲-۵ تقریب کاواک لورنتس برای محاسبه میدان الکتریکی موضعی.

۱۲-۳ فرمول کلاؤسیوس - ماسوتی<sup>۱</sup>

قطبش محیطی متشکل از  $N$  اتم مشابه در واحد حجم را می توان به صورت زیر نوشت:

$$P = N \alpha \epsilon_0 E_{loc}$$

که با استفاده از رابطه (۱۲-۱۳) به صورت زیر تبدیل می شود:

$$P = N \alpha \epsilon_0 \left( E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right)$$

لذا ثابت دی الکتریک این محیط از رابطه زیر به دست می آید:

$$\kappa = \frac{N\alpha}{1 - \frac{1}{3}N\alpha} \quad (12-14)$$

با استفاده از رابطه (۱۲-۱۳)، این رابطه را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$N\alpha = 3 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (12-15)$$

اگر محیط دی الکتریک مرکب، یعنی شامل اتم های مختلف با چگالی های  $N_i$  و قطبش پذیری های  $\alpha_i$  باشد، و اگر انواع مختلف اتم ها مستقل از هم عمل کنند، در آن صورت

$$\sum_i N_i \alpha_i = 3 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (12-16)$$

این رابطه، که بین کمیت ماکروسکوپیکی  $\epsilon_r$  و کمیت های اتمی  $\alpha_i$  ارتباط برقرار می کند، فرمول کلاؤسیوس - ماسوتی نامیده می شود. تا اینجا به طور ضمنی فرض شده است که میدان خارجی یک میدان ایستاست، ولی دلیلی وجود ندارد که میدان های وابسته به زمان، به ویژه میدان های مربوط به تابش الکترومغناطیسی، در نظر گرفته نشوند. در مورد میدان های تابشی بنابر نظریه الکترومغناطیسی ماکسول در مورد نور، ضریب بازتاب را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\mathcal{R} = \epsilon_r^{1/2} \quad (12-17)$$

بنابراین رابطه (۱۲-۱۶) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\sum_i N_i \alpha_i = 3 \frac{\mathcal{R}^2 - 1}{\mathcal{R}^2 + 2} \quad (12-18)$$

که فرمول لورنس - لورنتس<sup>۲</sup> خوانده می شود.

اگر محیط دی الکتریک تنها دارای قطبش پذیری الکترونی باشد، آن را غیرقطبی می نامند و انتظاری نیست که ثابت دی الکتریک آن با بسامد تغییر کند، زیرا الکترون های اتمی به راحتی به بسامدهای نوری پاسخ می دهند. ولی در ناحیه بسامدی پرتو  $X$ ، ثابت دی الکتریک برابر با واحد

1- Clausius - Mossotti

2- Lorenz-Lorentz

است<sup>۱</sup> و بین ثابت دی‌الکتریک ایستا و ثابت دی‌الکتریک پرتو  $X$  همخوانی وجود ندارد. همچنین مشاهده خواهد شد که رفتار بسامد-بالا و بسامد-پایین موادی که گشتاور دوقطبی مولکولی دائمی دارند کاملاً متفاوت است، به طوری که نمی‌توان انتظار داشت که قطبش‌پذیری‌های اتمی یکسانی از روابط (۱۶-۱۲) و (۱۸-۱۲) به دست آید. این موضوع برای  $H_2O$  که ثابت دی‌الکتریک ایستای آن ۸۱ و لی ضریب شکست آن ۱٫۳۳ است، به خوبی مشهود است.

از طرف دیگر، آزمایش روی موادی با توزیع متقارن بردار قطبش (نظیر گازهای نجیب به هر دو شکل گازی و چگال، Ge بسیار خالص و غیره) توافق خوبی بین روابط (۱۶-۱۲) و (۱۸-۱۲) نشان می‌دهد. در مورد گازهای نجیب، قطبش‌پذیری یکسانی برای فازهای گازی و چگال به دست می‌آید، که کارایی میدان لورنتس را نشان می‌دهد.

در اینجا خوب است دو کمیت  $\epsilon_r(\infty)$  و  $\epsilon_r(0)$  را تعریف کنیم، که به ترتیب عبارتند از ثابت دی‌الکتریک ایستا و ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای نوری (خطوط D سدیم). توجه شود که  $\epsilon_r(\infty)$  به معنی مقدار  $\epsilon_r$  در بسامد بینهایت نیست (چنان که پیش از این اشاره شد،  $\epsilon_r$  در بینهایت برابر با واحد است). به این ترتیب رابطه (۱۸-۱۲) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\sum_i N_i \alpha_i = 3 \frac{\epsilon_r(\infty) - 1}{\epsilon_r(\infty) + 2} \quad (19-12)$$

از پنج فلز قلیایی و چهار هالوژن، امکان تشکیل بیست هالید قلیایی وجود دارد. به هر یون می‌توان قطبش‌پذیری ثابتی نسبت داد و رابطه (۱۹-۱۲) را با خطای کمتر از ۱٪ برای تمام هالیدهای قلیایی جز فلوراید‌ها بررسی کرد (میزان انحراف فلوراید‌ها از رابطه (۱۹-۱۲) به طور چشمگیری بیشتر است). می‌توان دید که تقریب لورنتس برای این مواد مکعبی نسبتاً رضایت‌بخش است (مسئله ۱۲-۳ را ببینید).

## ۴-۱۲ وابستگی $\epsilon$ به بسامد

### ۱۲-۴-۱۲ قطبش‌پذیری الکترونی

پیش از این گفته شد که انتظار می‌رود الکترون‌های اتم‌ها بتوانند به تغییرات سریع میدان الکتریکی پاسخ دهند. در آزمایش‌ها، این امر به صورت ارضای همزمان روابط (۱۶-۱۲) و (۱۸-۱۲) با یک قطبش‌پذیری اتمی دیده می‌شود. البته، باید حدی برای بسامد وجود داشته باشد، زیرا میدان خارجی

۱ - در حقیقت ثابت دی‌الکتریک پرتو  $X$  کمی کمتر از واحد است، که با فرض  $n = Ze / \Omega$  و محاسبه بسامد پلاسما برای کل اتم، و نیز با توجه به رابطه (۶-۴۶)، این حقیقت قابل درک است.

در نهایت گذارهای کوانتومی بین حالت‌های اشغال شده و اشغال نشده اتمی القا می‌کند، که تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر قطبش‌پذیری دارند. تصویر کلاسیکی یک الکترون مقید به یک مرکز نیرو را در نظر بگیرید که معادله حرکت نوسانی ساده زیر بر آن حاکم است:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\omega_i^2 \mathbf{x} = 0 \quad (12-20)$$

کمیت  $m\omega_i^2$  ثابت نیرو و  $\omega_i$  معرف بسامد طبیعی نوسانگر است. اگر یک میدان  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$  اعمال شود، انتظار می‌رود که الکترون از میدان پیروی کرده و بنابر رابطه زیر جابه‌جا شود:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 e^{i\omega t}$$

معادله حرکت در حضور میدان عبارت است از:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\omega_i^2 \mathbf{x} = -e\mathbf{E}$$

که پس از جایگذاری جواب پیشنهادی اخیر و حل آن خواهیم داشت:

$$\mathbf{x} = \frac{-e\mathbf{E}}{m(\omega_i^2 - \omega^2)}$$

$$\mathbf{p} = -e\mathbf{x} = \frac{e^r \mathbf{E}}{m(\omega_i^2 - \omega^2)}$$

که به رابطه زیر برای قطبش‌پذیری می‌انجامد:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^r}{\epsilon_0 m(\omega_i^2 - \omega^2)} \quad (12-21)$$

در یک بررسی کوانتوم-مکانیکی مناسب (برای مثال به فصل ۸ از مرجع [۱] مراجعه شود)، رابطه (۱۲-۲۱) اغلب همسان با رابطه زیر است:

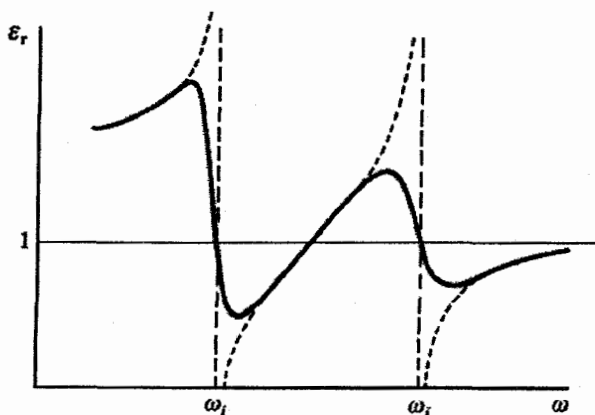
$$\alpha(\omega) = \frac{e^r}{\epsilon_0 m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2} \quad (12-22)$$

که اینک  $\omega_i$  مطابق با هر گذار الکترونی ممکن است و  $f_i$ ، که قدرت نوسانگر نامیده می‌شود، نشانگر میزان احتمال یک گذار خاص با انرژی  $\hbar\omega_i$  است. به تجربه می‌دانیم که بسیاری از مواد دی‌الکتریک نسبت به نور مرئی معمولی بسیار شفافند، بنابراین  $\omega_i$  باید در ناحیه فرابنفش طیف قرار گیرد. اگر  $\omega \ll \omega_i$  باشد، انتظار می‌رود که  $\alpha$  مستقل از  $\omega$  و یا بستگی کمی به آن داشته باشد. به‌علاوه، اگر خاستگاه دیگری برای قطبش وجود نداشته باشد، آنگاه روابط (۱۲-۱۶) و (۱۲-۱۸) باید به طور همزمان ارضا شوند. همچنین مشاهده می‌شود که اندازه  $\alpha$ ، و بنابراین  $\epsilon_r$ ، عمدتاً تحت تأثیر  $\omega_i$ ، و بیشتر از همه تحت تأثیر کوچکترین آنها، قرار دارد. برای توضیح این ویژگی، مقادیر  $\epsilon_r$  عناصر خالص گروه IV را بررسی می‌کنیم (جدول ۱۲-۱). اولین گذار الکترونی مجاز در عناصر

جدول ۱۲-۱ مقادیر  $\epsilon_r(\omega)$  برای عناصر گروه IV

	$\epsilon_r(\omega)$	$E_g$ (eV)
C	۵٫۷	۵٫۴
Si	۱۲٫۰	۱٫۱۷
Ge	۱۶٫۰	۰٫۷
$\alpha$ -Sn	۲۳٫۸	~۰

خالص، در عرض گاف انرژی و بین نوارهای ظرفیت و رسانش صورت می‌گیرد. هرچه این گاف بزرگتر باشد، مقدار  $\epsilon_r$  کوچکتر خواهد بود. توجه شود که  $\omega$  برای Si و Ge در ناحیه فروسرخ نزدیک قرار می‌گیرد، در نتیجه این مواد در ناحیه مرئی شفاف نیستند.  $\alpha$ -Sn یک استثناست، ولی الماس نمونه‌ای از یک محیط دی‌الکتریک شفاف است که تنها قطبش‌پذیری الکترونی دارد. وقتی بسامد میدان خارجی برابر با  $\omega$  باشد، یک تشدید رخ می‌دهد که موجب پیدایش تکینگی در رفتار  $\alpha$  می‌شود. البته، در عمل همواره نوعی میرایی وجود دارد که قطبش‌پذیری را محدود می‌کند، اما با وجود این، قطبش‌پذیری در نزدیکی  $\omega$  دستخوش تغییرات سریعی می‌شود. این تغییرات سریع، تغییراتی را در ضریب شکست به وجود می‌آورند، که پاشندگی بی‌هنجار خوانده می‌شود. در پاشندگی "عادی"،  $\epsilon_r$  با  $\omega$  افزایش می‌یابد. از آنجا که این پدیده ناشی از ساختار کوانتیده ترازهای انرژی است، لذا در اتم‌های آزاد (یعنی گازها) نیز درست به راحتی جامدات صورت می‌گیرد. نتیجه می‌گیریم که ثابت دی‌الکتریک در مواد غیرقطبی که تنها قطبش‌پذیری الکترونی دارند، با تغییر بسامد تغییرات ساده‌ای از خود نشان می‌دهد (شکل ۱۲-۶).



شکل ۱۲-۶ پاشندگی بی‌هنجار در بسامدهای تشدید. در پاشندگی عادی،  $\epsilon_r$  با بسامد افزایش می‌یابد.



## ۱۲-۴-۲ قطبش پذیری یونی

گرچه الماس و NaCl هر دو نسبت به نور مرئی بسیار شفافند، ولی میان رفتار دی‌الکتریکی آنها تفاوت عمده‌ای وجود دارد. الماس غیرقطبی است، در حالی که NaCl و مواد قطبی مشابه آن دارای یون‌هایی با بارهای مثبت و منفی‌اند. اعمال میدان الکتریکی به یک ماده قطبی باعث جابه‌جایی نسبی یون‌ها و در نتیجه قطبش شبکه‌ای می‌شود، که با یک قطبش‌پذیری یونی توصیف می‌شود. در ادامه موقتاً از هر گونه قطبش‌پذیری الکترونی چشم‌پوشی کرده و تنها تأثیر یون‌ها را مورد توجه قرار می‌دهیم. برای ایجاد حرکت نوسانی یون‌ها، این بار نیز یک میدان الکتریکی متغیر مورد نیاز است، و تا حدی که یون‌ها بتوانند از تغییرات میدان پیروی کنند، قطبش‌پذیری مستقل از بسامد خواهد بود. یون‌ها ذرات سنگینی هستند و کندتر از الکترون‌ها حرکت می‌کنند. با افزایش بسامد میدان خارجی، لحظه‌ای فرا می‌رسد که تغییرات میدان چنان سریع می‌شود که یون‌ها دیگر قادر به تعقیب تغییرات آن نخواهند بود. در این حالت میدان موضعی متوسط برای آنها صفر می‌شود و آنگاه یون‌ها سهمی در قطبش‌پذیری کل نخواهند داشت. این وضعیت در گستره بسامدهای نوری معمولی رخ می‌دهد و حقیقتی است که می‌تواند از طریق مقایسه  $\epsilon_r(0)$  و  $\epsilon_r(\infty)$  برای گروهی از هالیدهای قلیایی نوعی، از قبیل کلریدها، بررسی شود (جدول ۱۲-۲). ولی در آن صورت آیا نمی‌توان انتظار داشت که در بسامدهای پایین‌تر، نوعی تشدید بین میدان خارجی و حرکت یونی رخ دهد؟ در واقع چنین امری رخ می‌دهد و نمک‌های یونی در ناحیه فروسرخ طیف، رفتار تشدیدی دارند، که در الماس مشاهده نشده است.

## مدهای اپتیکی طولی (LO) و عرضی (TO)

در بحث ارتعاش‌های شبکه (بخش ۵-۷) مشاهده شد که می‌توان مدهای صوتی و اپتیکی تعریف کرد، که مد اپتیکی مطابق با حرکت متقابل اتم‌های مختلف (از لحاظ نوع یا مکان شبکه‌ای) است. موقعیت اتم‌ها در یک هالید قلیایی یکسان است، ولی جرم اتم‌های مختلف و، مهم‌تر از آن، بار آنها متفاوت است. روشن است که مدهای اپتیکی TO و LO به قطبش‌های نوسانی مربوط می‌شوند. در یک بلور مکعبی E و P در مد LO موازی با q (در اینجا، بردار موج فونون) و در مد TO عمود بر q هستند. به علاوه، از آنجا که نور یک حرکت عرضی است، لذا بردار E که عمود بر بردار موج است، تنها می‌تواند با مدهای TO جفت شود. با وجود این، بسامد طبیعی مد LO در نزدیکی  $q=0$ ، چنان که به‌زودی خواهیم دید، کمیت بااهمیتی است.

جدول ۱۲-۲ مقادیر  $\epsilon$  برای کلریدهای فلزات قلیایی.

	$\epsilon_r(\infty)$	$\epsilon_r(0)$
LiCl	۲,۷۸	۱۱,۹۵
NaCl	۲,۳۴	۵,۹۰
KCl	۲,۱۹	۴,۸۴
RbCl	۲,۱۹	۴,۹۲
CsCl	۲,۶۲	۷,۲۰

در اینجا برهم کنش نور با فونون‌های اپتیکی مورد نظر است. از آنجا که بردار موج نور بسیار کوچک است، فونون‌های مورد نظر نیز فونون‌هایی با  $q \approx 0$  (یعنی با طول موج بسیار بلند) هستند. این بدین معناست که جابه‌جایی تمام یون‌های هم‌علامت نسبت به موقعیت تعادلیشان را می‌توان در هر لحظه یکسان فرض کرد. همچنین فرض می‌شود که نیروی بازگرداننده وارد بر یون‌های جابه‌جا شده از سوی نزدیکترین یون‌های همسایه‌شان، با جابه‌جایی نسبی آنها متناسب است. نمونه‌ای به حجم  $V$  را در نظر می‌گیریم که از  $N$  زوج یون به جرم‌های یونی  $m_1$  و  $m_2$  و بارهای  $\pm n_0 e$  تشکیل شده باشد ( $n_0$  ظرفیت است). در هر لحظه، جابه‌جایی تمام یون‌های مثبت از موقعیت تعادلیشان  $u$  و جابه‌جایی تمام یون‌های منفی  $v$  است. روشن است که این جابه‌جایی‌ها قطبشی به صورت زیر را ایجاد می‌کنند:

$$P = \frac{\sum q r}{V} = \frac{N n_0 e}{V} (u - v) \quad (12-23)$$

اکنون فرض می‌کنیم که یک میدان الکتریکی موضعی در محل هر یون،  $E_{loc}$ ، وجود داشته باشد. در این صورت معادله‌های حرکت یون‌ها به صورت زیر خواهند بود:

$$m_1 \frac{d^2 u}{dt^2} = n_0 e E_{loc} - C(u - v) \quad (12-24)$$

$$m_2 \frac{d^2 v}{dt^2} = n_0 e E_{loc} - C(v - u) \quad (12-25)$$

در این روابط،  $C$  ثابت نیروست. اگر رابطه (۱۲-۲۵) را از رابطه (۱۲-۲۴) کم کرده و از رابطه (۱۲-۲۳) نیز استفاده شود، مستقیماً معادله زیر به دست می‌آید:

$$\frac{d^2 P}{dt^2} = \frac{N n_0^2 e^2}{M V} E_{loc} - \frac{C P}{M} \quad (12-26)$$

که  $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  جرم کاهش یافته است. به علاوه، می‌توان نوشت:

$$\Omega_p^2 = \frac{N n_0^2 e^2}{M V \epsilon_0} \quad (12-27)$$

کمیت  $\Omega_p$  به بسامد پلاسمای یون آزاد نسبت داده می‌شود. بنابراین رابطه (۱۲-۲۶) به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{d^{\nu} \mathbf{P}}{dt^{\nu}} = \Omega_p^{\nu} \epsilon_0 \mathbf{E}_{loc} - \frac{C}{M} \mathbf{P} \quad (12-28)$$

$\mathbf{E}_{loc}$  و  $\mathbf{P}$  هر دو توابعی از میدان ماکروسکوپیکی  $\mathbf{E}$  درون محیط هستند. اگر  $\mathbf{E}$  به صورت  $e^{i\omega t}$  وابسته به زمان باشد، آنگاه فرض می‌شود که  $\mathbf{E}_{loc}$  و  $\mathbf{P}$  نیز وابستگی زمانی مشابهی دارند، به طوری که رابطه (۱۲-۲۸) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$-i\omega^{\nu} \mathbf{P} = \Omega_p^{\nu} \epsilon_0 \mathbf{E}_{loc} - \frac{C}{M} \mathbf{P} \quad (12-29)$$

با استفاده از این رابطه، ویژگی‌های مدهای فونونی TO و LO در بلورهای قطبی مکعبی، که در آنها  $\mathbf{E}$  و  $\mathbf{P}$  همواره موازی‌اند، را می‌توان توصیف کرد. خواهیم دید که چون مقدار  $\mathbf{E}_{loc}$  در دو حالت متفاوت است، رفتار مدهای TO و LO نیز متفاوت خواهد بود.

### مدهای LO

محیط دی‌الکتریک را در نظر می‌گیریم که فضای بین صفحات موازی یک خازن ساده تخت را پر کرده است. روشن است اگر اختلاف پتانسیلی اعمال شود که در غیاب دی‌الکتریک میدان یکنواخت  $\mathbf{E}_0$  را ایجاد کند، در حضور محیط دی‌الکتریک، موجب قطبش یکنواخت آن خواهد شد. میدان ماکروسکوپیکی  $\mathbf{E}$  به ضریب واقطبش بستگی دارد، که در اینجا برابر با یک است، لذا

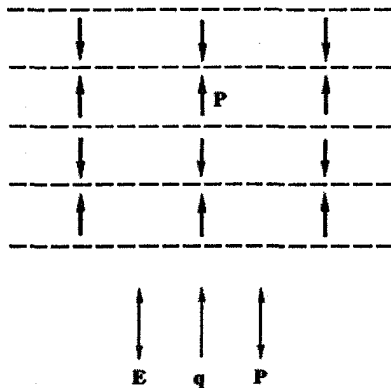
$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{P}/\epsilon_0 \quad (12-30)$$

حال اگر فرض کنیم که  $\mathbf{E}_0$  در فضا و زمان افت‌وخیز دارد، که موجب افت‌وخیزهای مشابهی در  $\mathbf{P}$  می‌شود، روشن است که هر صفحه گره‌ای  $\mathbf{P}$  بر بردارهای  $\mathbf{E}$ ،  $\mathbf{P}$  و  $\mathbf{q}$  عمود خواهد بود. به این ترتیب  $\mathbf{P}$  نوسان‌های طولی خواهد داشت (شکل ۱۲-۷). هالیدهای قلیایی تقارن مکعبی دارند، بنابراین اگر میدان موضعی با تقریب لورنتس داده شود، در آن صورت داریم:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} = \mathbf{E}_0 - \frac{2\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad (12-31)$$

این قبیل میدان‌های طولی  $\mathbf{E}_0$  و  $\mathbf{P}$  را نمی‌توان با استفاده از نور به دست آورد، اما مدهای LO ارتعاش‌های طبیعی بلورند، به طوری که هرگاه چنین مدی منتشر شود، حتی در غیاب میدان خارجی  $\mathbf{E}_0$  نیز همواره یک میدان موضعی وجود دارد، که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\mathbf{E}_{loc} = -\frac{2\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \quad (12-32)$$



شکل ۱۲-۷ آرایش بردارهای  $E$ ,  $P$  و  $q$  در منهای اپتیکی طولی.

فرض کنیم یک مد LO با طول موج بلند برانگیخته شده باشد، پس با استفاده از رابطه (۱۲-۲۹)، بسامد  $\omega$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$-\omega^2 P = \Omega_p^2 \epsilon_0 \left( -\frac{\gamma P}{\gamma \epsilon_0} \right) - \frac{CP}{M} \quad (12-33)$$

به عبارت دیگر،

$$\omega^2 = \frac{C}{M} + \frac{\gamma}{\gamma} \Omega_p^2 \quad (12-33)$$

از آنجا که این  $\omega$  بسامد طبیعی مد LO با  $|q| \approx 0$  است، آن را با  $\omega_L$  نشان می‌دهند:

$$\omega_L^2 = \frac{C}{M} + \frac{\gamma}{\gamma} \Omega_p^2 \quad (12-34)$$

### مد TO

اکنون فرض کنیم محیط دی‌الکتریک به صورت مکعبی به ضلع ۱ cm باشد. نور عمود بر یک رخ مکعب تابانده می‌شود و میدان الکتریکی عرضی موج نوری به صورت یک نیروی محرک برای مدهای ارتعاشی اپتیکی عرضی شبکه عمل می‌کند. حتی طول موجی از مرتبه  $1 \mu\text{m}$ ، که همخوان با بردار موج بسیار کوچکی در مقیاس منطقه بریلوئن است، را می‌توان مناسب حالت  $|q| \approx 0$  در نظر گرفت. طرح قطبشی که میدان نور در لحظه‌ای معین ایجاد می‌کند را در نظر بگیرید (شکل ۱۲-۸). ماده به صورت ورقه‌هایی با قطبش‌های یک‌درمیان در راستای عمود بر بردار  $q$  نور دیده می‌شود. این ورقه‌ها نازک و دارای ضخامتی از مرتبه  $\lambda$  هستند. میدان محرک موازی با ورقه‌های قطبش است،

که با یک ضریب و امغناطش مساوی صفر سازگار است. اگر میدان موج نور در محیط دی الکتریک برابر با  $E$  و قطبش ماده  $P$  باشد، آنگاه با استفاده از تقریب کاواک لورنتس، رابطه زیر به دست می آید:

$$E_{loc} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (۱۲-۳۵)$$

اگر این میدان موجب تحریک یک مدار تعاشی TO شود، آنگاه بنا بر رابطه (۱۲-۲۹) داریم:

$$-\omega^2 P = \Omega_p^2 \epsilon_0 \left( E + \frac{P}{3\epsilon_0} \right) - \frac{CP}{M} \quad (۱۲-۳۶)$$

درست به همان ترتیبی که پیش از این استدلال شد، می توان گفت که حتی در غیاب میدان محرک خارجی، یعنی وقتی  $E = 0$  باشد، یک مد طبیعی TO با  $|q| \approx 0$  دارای بسامد  $\omega_T$  است که از رابطه (۱۲-۳۶) به دست می آید. در نتیجه داریم:

$$\omega_T^2 = \frac{C}{M} - \frac{1}{3} \Omega_p^2 \quad (۱۲-۳۷)$$

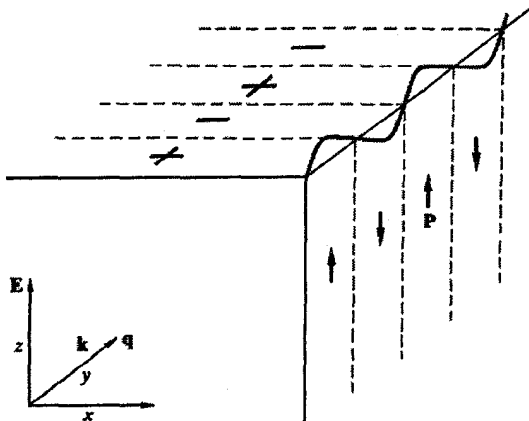
که در آن،  $\omega_T$  به اندازه  $\Omega_p^2$  از  $\omega_L^2$  کوچکتر است.

با استفاده از روابط (۱۲-۳۶) و (۱۲-۳۷)، پذیرفتاری الکتریکی به صورت زیر به دست می آید:

$$\kappa = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{\Omega_p^2}{C/M - \frac{1}{3} \Omega_p^2 - \omega^2} \quad (۱۲-۳۸)$$

و روشن است که

$$\epsilon_r = \begin{cases} +\kappa \rightarrow \infty & : \omega = \omega_T \text{ وقتی} \\ +\kappa = 0 & : \omega = \omega_L \text{ وقتی} \end{cases} \quad \begin{matrix} (۱۲-۳۹) \\ (۱۲-۴۰) \end{matrix}$$



شکل ۱۲-۸ چگونگی بردارهای  $E$ ،  $P$  و  $q$  در مدهای اپتیکی عرضی.

به منظور تأکید بر این که در بحث حاضر امواج الکترومغناطیسی عرضی در نظر گرفته شده‌اند، معادله‌های بالا را بر حسب ضریب شکست می‌نویسیم:

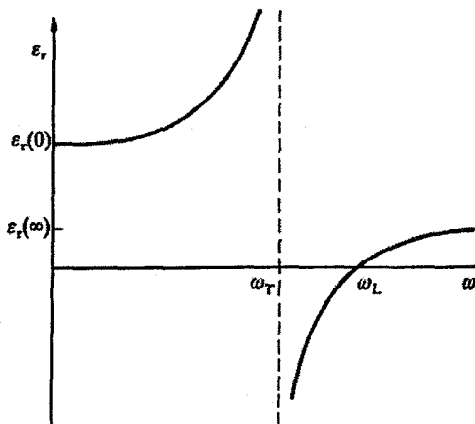
$$\omega \rightarrow \infty \quad \text{وقتی } \omega = \omega_T, \text{ داریم:} \quad (۱۲-۳۹-الف)$$

$$\omega = 0 \quad \text{وقتی } \omega = \omega_L, \text{ داریم:} \quad (۱۲-۴۰-الف)$$

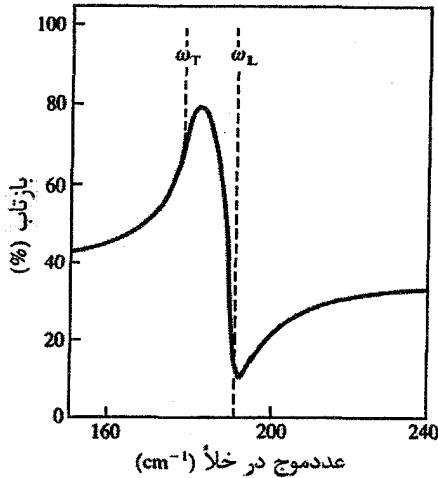
گفته می‌شود که وقتی  $\omega = \omega_T$  باشد، یعنی وقتی  $\omega$  با بسامد مربوط به مُد طبیعی TO در  $|\epsilon_r| \approx 0$  برابر باشد، تشدید رخ می‌دهد. در شکل ۱۲-۹، به صورت تابعی از بسامد رسم شده است. در نگاه اول مشاهده می‌شود که

$$\epsilon_r < 0 : \omega_T < \omega < \omega_L \quad (۱۲-۴۱)$$

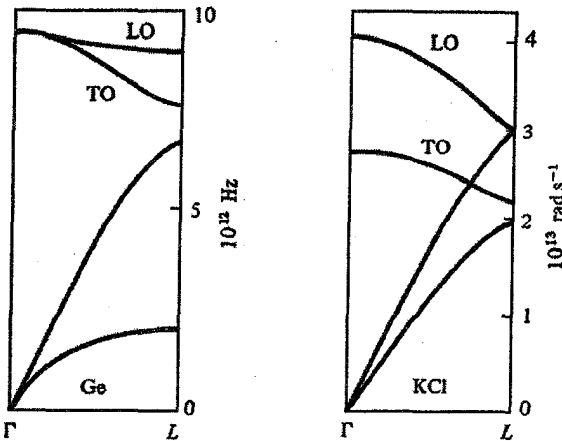
یعنی ضریب شکست به طور کلی موهومی است، که بازتابندگی کامل را به همراه دارد (رابطه ۶-۴۷). بیرون از این بازه بسامدی، بازتاب محیط ضعیف است، که سازگار با حالت طبیعی یک دی‌الکتریک نوعی است. در عمل، میرایی بر رفتار تکیه اثر گذاشته و آن را صاف می‌کند، ولی بازتاب بالا می‌ماند. تجربه نیز این رفتار را تأیید می‌کند (شکل ۱۲-۱۰). اگر نوری با طیف پیوسته در معرض بازتاب‌های پی‌درپی از یک بلور یونی قرار گیرد، در نهایت به نوار باریکی از بسامدها در حد فاصل  $\omega_L$  و  $\omega_T$  تقلیل می‌یابد و نور بازتابیده با نام "پرتوهای باقیمانده" خوانده می‌شود. Ge و KCl هر دو شاخه‌های فونون آبتیکی دارند، ولی یون‌های باردار در KCl میدان‌های الکتریکی موضعی متفاوتی را در ارتعاشهای TO و LO ایجاد می‌کنند، که رفتارهای مکانیکی متفاوتی را نیز موجب می‌شوند. لذا مدهای TO و LO در KCl و ترکیب‌های قطبی مشابه، متفاوتند، در حالی که در Ge هیچ قطبش‌پذیری یونی وجود ندارد و در نتیجه مدهای TO و LO در  $|\epsilon_r| \approx 0$  تبهگنند (شکل ۱۲-۱۱).



شکل ۱۲-۹ در بازه  $\omega_T < \omega < \omega_L$  منفی است.



شکل ۱۲-۱۰ تجربه نشان می‌دهد که بازتاب یک بلور یونی در بازهٔ بسامدی  $\omega_L < \omega < \omega_T$  بالاست (داده‌ها مربوط به InSb هستند [۲]).



شکل ۱۲-۱۱ مدهای LO و TO در بلور غیرقطبی Ge [۲] و بلور قطبی KCl [۴].

### ۱۲-۴-۳ ثابت‌های دی‌الکتریک طولی و عرضی

ثابت دی‌الکتریک، توصیف خواص محیط‌های قطبش‌پذیر را ممکن می‌سازد. در اصل می‌توان انتظار داشت که پذیرفتاری الکتریکی به ارتعاش‌های زمانی  $(\omega)$  و فضایی  $(k)$  میدان خارجی بستگی داشته باشد. بنابراین باید ثابت دی‌الکتریک را به صورت  $\epsilon(\omega, k)$  نوشت.<sup>۱</sup> در نظریه‌های دقیق جامدات،

۱- در این بخش از شاخص ۲ در  $\epsilon_r$  چشم‌پوشی می‌شود.

از جمله فلزات،  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  یکی از مهمترین کمیت‌های تأثیرگذار بر رفتار است. این موضوع عجیب نیست، زیرا خواص ماده با نیروهای الکتریکی تعیین می‌شود. البته، چنان که پیش از این اشاره شد، بین میدان‌های طولی و عرضی باید تفاوت قائل شد، یعنی  $\epsilon_L(\omega, \mathbf{k})$  و  $\epsilon_T(\omega, \mathbf{k})$  دو کمیت متفاوتند. در بحث تغییرات چگالی بار در پلاسماها،  $\epsilon_L(\omega, \mathbf{k})$  مورد نیاز است، در حالی که میدان‌های اپتیکی عرضی از طریق  $\epsilon_T(\omega, \mathbf{k})$  با ماده برهم‌کنش می‌کنند. توصیف کامل این کمیت‌ها بسیار پیچیده است، ولی در مورد مواد مکعبی و برای  $|\mathbf{k}| = 0$ ، صورت ساده‌تر و یکسانی دارند. البته، نباید تفاوت بنیادی آنها را از یاد برد.

هنگامی که چگالی بار در یک پلاسما افت‌وخیز دارد یا یک مد LO در یک بلور قطبی تحریک می‌شود، کل سیستم از نظر الکترواستاتیکی خنثی می‌ماند و میدان فقط از جابه‌جایی بارهایی با علامت مخالف ولی به تعداد برابر حاصل می‌شود. با این فرض که بار آزادی وجود ندارد، داریم:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \epsilon_L \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (42-12)$$

از طرف دیگر، چنان که شکل ۱۲-۷ نشان می‌دهد، صفحه‌های گره‌ای قطبش بر هر دو بردار  $\mathbf{k}$  و قطبش عمودند. بنابراین در یک ماده مکعبی، که در آن  $\mathbf{E}$  و  $\mathbf{P}$  همواره موازی‌اند،  $\nabla \cdot \mathbf{E}$  قطعاً صفر نیست و رابطه (۴۲-۱۲) تنها در صورتی می‌تواند برقرار بماند که  $\epsilon_L = 0$  باشد. لذا  $\epsilon_L = 0$  شرطی برای نوسان‌های پلاسما محسوب می‌شود.

در یک میدان اپتیکی عرضی یا یک مد طبیعی TO، بار دیگر  $\mathbf{E}$  و  $\mathbf{P}$  در یک ماده مکعبی با هم و با صفحات گره‌ای خود، که باز هم بر  $\mathbf{k}$  عمودند، موازی هستند (شکل ۱۲-۸). می‌توان ماده دی‌الکتریک را به صورت تقسیم شده به ورقه‌های کوچک عمود بر  $\mathbf{k}$  تصور کرد که در هر ورقه  $E_x$  و  $P_x$  ثابتند، ولی مؤلفه‌های  $y$  و  $z$  صفرند. واضح است که در این حالت  $\nabla \cdot \mathbf{E}$  و  $\nabla \cdot \mathbf{P}$  صفرند و بنابراین رابطه (۴۲-۱۲) برقرار است.

می‌دانیم که قانون فاراده در قالب معادلهٔ ماکسول عبارت است از:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{d\mathbf{B}}{dt} \quad (43-12)$$

باید در نظر داشت که گرچه بحث حاضر به ارتعاش‌های با طول‌موج بسیار بلند محدود شده است، اما بسامد آنها بالاست و تضمینی وجود ندارد که  $dB/dt$  کمیتی نزدیک به صفر و قابل چشم‌پوشی باشد. از طرف دیگر، فرض شده است که  $\mathbf{P}$  به طور کامل و بدون هیچ تأخیر فازی ارتعاش‌های  $\mathbf{E}$  را دنبال می‌کند، که در واقع به معنی یک وضعیت «شبه‌الکترواستاتیک» است. برای میدان‌های واقعاً ایستا، سمت راست رابطه (۴۳-۱۲) برابر با صفر است، که فرض می‌شود برای فونون TO نیز چنین باشد.



فرض کنیم  $\mathbf{E}$  و  $\mathbf{P}$  به صورت  $\mathbf{E}_0 e^{i(kz-\omega t)}$  و  $\mathbf{P}_0 e^{i(kz-\omega t)}$  هستند. از بررسی  $\nabla \times \mathbf{E}$  و  $\nabla \cdot \mathbf{E}$  مشاهده می‌شود که برای یک موج عرضی، این دو بسط تنها در صورتی برابر با صفر می‌شوند که  $\mathbf{E} = 0$  باشد. ولی قطبش  $\mathbf{P}$  مقدار محدودی دارد، و اگر داشته باشیم:

$$\mathbf{P} = \kappa_T \varepsilon_0 \mathbf{E}$$

در آن صورت،  $\nabla \times \mathbf{E}$  و  $\nabla \cdot \mathbf{E}$  تنها در صورتی صفر می‌شوند که  $\kappa_T \rightarrow \infty$  و در نتیجه  $\varepsilon_T \rightarrow \infty$ . بنابراین ارتعاش‌های اپتیکی عرضی طبیعی مستلزم آنند که  $\varepsilon_T \rightarrow \infty$ . پس به طور خلاصه می‌توان چنین گفت:

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_L = 0 \quad \text{رفتار طولی} \\ \varepsilon_T \rightarrow \infty \quad \text{رفتار عرضی} \end{array} \right\} \text{نوسانات طبیعی}$$

در مکانیک کوانتومی، نوسان‌های طبیعی همان ویژه‌حالت‌ها هستند. بنابراین می‌توان به اهمیت تابع دی‌الکتریک در فیزیک حالت جامد پی‌برد، زیرا صفرها و قطب‌های تابع دی‌الکتریک ویژه‌حالت‌های سیستم را تعریف می‌کنند.

ممکن است بر اساس این حقیقت که  $\varepsilon_L$  و  $\varepsilon_T$  در ساختارهای مکعبی و برای  $\mathbf{k} = 0$  صورت مشابهی دارند، تصور شود که اگر بسامدی که در آن  $\varepsilon_T$  صفر می‌شود به روش‌های اپتیکی تعیین شود،  $\varepsilon_L$  نیز در آن بسامد صفر خواهد شد، و می‌توان آن بسامد را به بسامد طبیعی نوسان‌های پلاسما در  $|\mathbf{k}| = 0$  ربط داد، گرچه هیچ برهم‌کنشی بین نور و سیستم پلاسما وجود ندارد. در روابط اپتیکی ارائه شده در اینجا،  $\omega_p$  (الکترون‌ها) یا  $\omega_L$  (یون‌ها) به طور اتفاقی یکسان با بسامدهایی شده‌اند که در آن بسامدها  $\varepsilon_L = 0$  است. خواهیم دید که در مورد فونون‌های طولی، بسامد پلاسما به ازای  $\mathbf{k} = 0$  برابر با  $\omega_p$  نیست، بلکه  $\omega_L$  است.

### ۱۲-۴-۴ رابطه لیدن-ساش-تلر<sup>۱</sup>

اگر فرض شود که سهم‌های الکترونی و یونی در قطبش‌پذیری کل جمع‌پذیرند، داریم:

$$[\varepsilon_r(\omega) - 1] = [\varepsilon_r(\infty) - 1] + \frac{\Omega_p^2}{C/M - \frac{1}{\rho} \Omega_p^2 - \omega^2} \quad (۴۴-۱۲)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\Omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (۴۵-۱۲)$$

به کمک رابطه بالا می‌توان  $\epsilon_r(\omega_L)$  و  $\epsilon_r(\infty)$  را به دست آورد:

$$\epsilon_r(\infty) = \epsilon_r(\omega_L) + \frac{\Omega_p^2}{\omega_T^2} \quad (۴۶-۱۲)$$

$$\epsilon_r(\omega_L) = \epsilon_r(\infty) + \frac{\Omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega_L^2} \quad (۴۷-۱۲)$$

اما، پیش از این مشاهده شد که  $\epsilon_r(\omega_L) = 0$  است، پس دو رابطه (۴۶-۱۲) و (۴۷-۱۲) را می‌توان به صورت زیر ترکیب کرد:

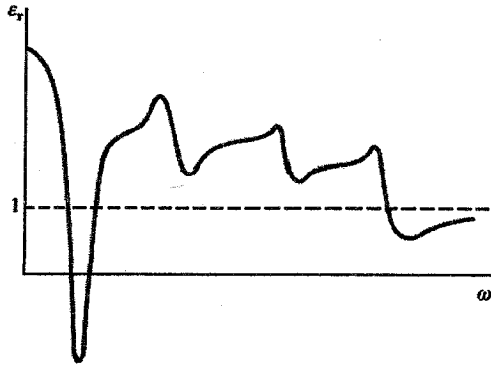
$$\frac{\epsilon_r(\infty)}{\epsilon_r(\omega_L)} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad (۴۸-۱۲)$$

این رابطه‌ای است بین کمیت‌های  $\epsilon_r(\infty)$  و  $\epsilon_r(\omega_L)$  در یک سمت، و مدهای اپتیکی بلور با طول‌موج بسیار بلند در سمت دیگر، که رابطه لیدن-ساش-تالر (LST) خوانده می‌شود. درستی رابطه LST را می‌توان با بررسی فونون‌ها به وسیله پراکندگی نوترون تحقیق کرد. گرچه مطالعه فونون‌های اپتیکی با بردار موج دقیقاً صفر به وسیله پراکندگی نوترون ممکن نیست، با این حال مشاهده شده است که در مورد هالیدهای قلیایی داده‌های حاصل از برونیایی، با رابطه LST همخوانی دارند (البته به شرطی که طول‌موج فونون‌ها در مقایسه با ابعاد بلور کوچک، ولی بسیار بزرگتر از فاصله یونی باشد). برخی نتایج در جدول ۱۲-۳ آورده شده‌اند.

باید در نظر داشت که گرچه داده‌های تجربی و رابطه LST در کل سازگاری خوبی دارند، ولی مشاهده می‌شود که داده‌های مربوط به RbCl در ۸۰ K از رابطه LST انحراف دارند. علت دقیق آن مشخص نیست، اما می‌تواند ناشی از ناپایداری‌های مربوط به یک تغییر ساختار از NaCl به CsCl باشد. نتیجه اندازه‌گیری  $\omega_T$  به کمک آزمایش‌های پراکندگی نوترون را می‌توان با مقادیر حاصل از مشاهدات پرتوهای باقیمانده نیز مقایسه کرد، که سازگاری بسیار خوبی بین آنها مشاهده می‌شود. جنبه‌های عمومی رفتار دی‌الکتریکی یک بلور یونی، مثل یک هالید قلیایی، را می‌توان به صورت شکل ۱۲-۱۲ نشان داد.

جدول ۱۲-۳ رابطه لیدن-ساش-تالر برای NaCl، KCl و RbCl.

	T (K)	$\epsilon_r(\infty)$	$\epsilon_r(\omega_L)$	$[\epsilon_r(\omega_L)/\epsilon_r(\infty)]^{1/2}$	$\omega_L/\omega_T$ (نوترون)
NaCl	۸۰	۵٫۵۷	۲٫۳۴	۱٫۵۴۳	$۱٫۵۲۲ \pm ۰٫۰۳$
KCl	۸۰	۴٫۵۹	۲٫۱۹	۱٫۴۴۸	$۱٫۴۴۸ \pm ۰٫۰۲$
	۳۰۰	۴٫۸۴	۲٫۱۷	۱٫۴۹۳	$۱٫۴۸۷ \pm ۰٫۰۴$
RbCl	۸۰	۴٫۶۷	۲٫۱۹	۱٫۴۶۱	$۱٫۳۸۹ \pm ۰٫۰۴$
	۳۰۰	۴٫۸۹	۲٫۱۸	۱٫۴۹۸	$۱٫۴۹۰ \pm ۰٫۰۴$



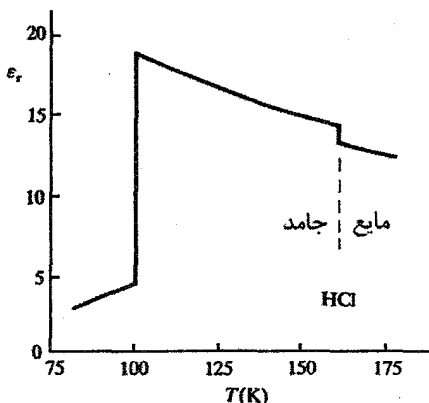
شکل ۱۲-۱۲ نمایش بستگی بسامدی ثابت دی‌الکتریک یک بلور یونی.

### ۱۲-۴-۵ دوقطبی‌های دائمی، مولکول‌های قطبی

چنان که پیش از این در بخش ۱۲-۱ گفته شد، مولکول‌ها ممکن است گشتاور دوقطبی دائمی داشته باشند، که این دوقطبی‌ها می‌توانند در فاز بخار (و حتی در فازهای چگال تحت شرایط خاص) در حضور یک میدان خارجی بچرخند و به این ترتیب سهم بزرگی در قطبش کل داشته باشند. در ظاهر، شباهت زیادی بین رفتار یک گاز ایده‌ال از دوقطبی‌های الکتریکی و یک گاز مغناطیسی ایده‌ال وجود دارد. می‌توان تحلیل بخش ۱۱-۳ را تکرار کرد و معادل الکتریکی قانون کوری را به دست آورد:

$$\kappa = \frac{Np^2}{3k_B T} \quad (۱۲-۴۹)$$

بنابراین، وجود دوقطبی‌های دائمی تا حدی در پذیرفتاری بزرگی که ایجاد می‌کنند، و بیش از آن در بستگی دمایی پذیرفتاری نمود پیدا می‌کند. دوقطبی دائمی ناشی از عدم تقارن توزیع بار مولکول بوده و با هندسه‌های مولکولی خاصی همراه است (شکل ۱۲-۲). هرگونه بازجهت‌گیری گشتاور دوقطبی مستلزم تغییری در سمتگیری کل مولکول است. این امر به راحتی در گازها یا بخارها مشاهده می‌شود، ولی در فازهای جامد و مایع مولکولی نیز ناممکن نیست. لذا به نظر می‌رسد که رابطه (۱۲-۴۹) برای مواد قطبی جامد برقرار است. البته، هرچه مولکول‌ها بزرگتر و تنگ‌پکیده‌تر باشند، چرخش گشتاورها مشکلتر خواهد بود. در دماهای به حد کافی پایین، مولکول‌ها قادر به چرخش نیستند. یعنی در محل خود یخ می‌زنند و دیگر قادر به چرخش در جهت میدان خارجی نیستند. در این حالت، گرچه گشتاور دوقطبی مولکولی هنوز وجود دارد، اما فعال نیست به طوری که قطبش‌پذیری سمتی از بین می‌رود (این پدیده در ظاهر مشابه با خاموشی گشتاور مغناطیسی مدار در فلزات  $d$  است). این اتفاق معمولاً در گستره‌ای کوچکی رخ می‌دهد و چنان که در شکل ۱۲-۱۳ نشان داده شده است،

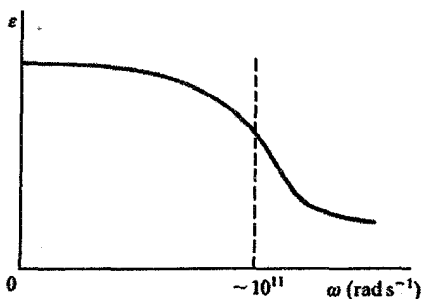


شکل ۱۲-۱۳ بلورهای مولکولی، قطبش‌پذیری سمتی خود را در زیر یک دمای خاص از دست می‌دهند، که موجب کاهش چشمگیر ثابت دی‌الکتریک می‌شود [۵].

موجب کاهش سریع ثابت دی‌الکتریک با کاهش دما می‌شود. همچنین در حضور میدان الکتریکی متناوب، یک حد بالا برای بسامد وجود دارد که در بسامدهای بالاتر از آن، مولکول قادر به پاسخگویی سریع به میدان نیست و دوقطبی‌های دائمی دیگر سهمی در قطبش نخواهند داشت. بنابراین وابستگی بسامدی ثابت دی‌الکتریک ماده‌ای متشکل از دوقطبی‌های دائمی به صورت شکل ۱۲-۱۴ خواهد بود.

### ۱۲-۵ فروالکتریک‌ها

گرچه در یک ترکیب یونی، بارها به طور کامل یکدیگر را خنثی می‌کنند به نحوی که ماده یونی از نظر الکترواستاتیکی خنثی است، با این حال در اصل می‌توان فرض کرد که ماده یونی، حتی در



شکل ۱۲-۱۴ قطبش‌پذیری سمتی در بسامدهای بالا از بین می‌رود، زیرا سرعت پاسخگویی مولکول‌های دوقطبی برای تعقیب میدان کافی نخواهد بود.

غیاب میدان الکتریکی خارجی، یک گشتاور دوقطبی ماکروسکوپیکی داشته باشد. برای این منظور، لازم است که  $\sum_i q_i r_i \neq 0$  باشد. این شرط در صورتی برقرار خواهد شد که یون‌های با علامت مختلف طوری به طور دائمی جابه‌جا شوند که هر یاختهٔ یکه قطبیده شود. این وضعیت در مواد خاصی که فروالکتریک نامیده می‌شوند، خودبه‌خود رخ می‌دهد. فروالکتریک‌ها مواد دی‌الکتریکی هستند که یک قطبش خودبه‌خودی دارند، و این ویژگی محدودیت چشمگیری در تقارن بلوری ایجاد می‌کند. فروالکتریک‌ها اغلب ترکیب‌های شیمیایی پیچیده‌ای دارند، ولی از میان تقریباً ۱۰۰ ترکیب فروالکتریک غیر آلی شناخته شده، چند ترکیب ساده‌تر عبارتند از  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (تک‌میل)،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (راست‌گوشی) و  $\text{BaTiO}_3$  (چارگوشی). در ادامه، از ترکیب  $\text{BaTiO}_3$  به عنوان یک نمونهٔ توصیفی استفاده می‌شود. این ترکیب عضوی از یک گروه کوچک از تیتانات‌ها، زیرکات‌ها و نیویات‌هاست، که اطلاعات مربوط به برخی از آنها در جدول ۱۲-۴ آورده شده است.

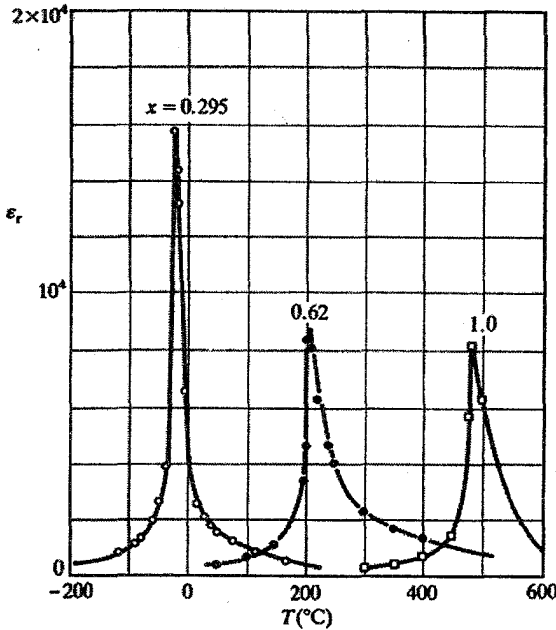
حالت فروالکتریکی تنها در زیر یک دمای  $T_0$  پایدار است. در دمای  $T_0$ ، ماده از طریق یک گذار مرتبهٔ اول یا دوم، "پارا الکتریک" می‌شود و بستگی دمایی ثابت دی‌الکتریک همان رفتار نوعی "کوری-ویس" را نشان می‌دهد، یعنی:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (12-50)$$

در این رابطه،  $T_C$  دمای کوری است، که در موارد خاص با  $T_0$  برابر است. در دماهای کمتر از  $T_0$ ، ثابت دی‌الکتریک با دما کاهش می‌یابد، به طوری که  $T_0$  با یک قله در منحنی  $\epsilon_r$  که ممکن است به مقادیر بسیار بزرگی (بیش از  $10^4$ ) برسد، مشخص می‌شود (شکل ۱۲-۱۵). در مورد  $\text{BaTiO}_3$ ،  $T_0$  یک گذار فاز مرتبهٔ اول واقعی را مشخص می‌کند. ساختار بلوری آن در دماهای بیش از  $T_0$ ، مکعبی پرووسکیت است (شکل ۲-۱۳)، در حالی که زیر  $T_0$  به ساختار چارگوشی تغییر می‌کند. یون‌های فلزی نسبت به یون‌های اکسیژن جابه‌جا شده و قطبش دائمی خودبه‌خودی را ایجاد می‌کنند.

جدول ۱۲-۴، اطلاعاتی از برخی تیتانات‌ها.

	$T_0$ (°C)	$P_{\text{spont}}(T_0)$ ( $\mu\text{C m}^{-2}$ )
$\text{BaTiO}_3$	۱۲۰	$18 \times 10^{-4}$
$\text{PbTiO}_3$	۴۹۰	$50 \times 10^{-4}$
$\text{KNbO}_3$	۴۳۰	$26 \times 10^{-4}$



شکل ۱۲-۱۵ تغییرات ثابت دی‌الکتریک یک ماده فروالکتریک  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3)$  در نزدیکی دمای کوری، و حساسیت آن به ترکیب شیمیایی [۶].

از رابطه (۱۲-۵) پیداست که در  $T_C (T_0)$ ،  $\epsilon_r \rightarrow \infty$  ( $\epsilon_r \equiv \epsilon_r(0)$ )، بنابراین، با توجه به رابطه LST، انتظار می‌رود که  $\omega_T \rightarrow 0$ . معمولاً یک بسامد نوسانی پایین با یک نیروی واگردانی ضعیف یا «نرم» همراه است. از این رو، یک مد نوسانی با بسامد نزدیک به صفر را یک «مد نرم» می‌نامند. از نظر پدیده‌شناختی، تغییر فاز در  $T_0$ ، با  $\omega_T \rightarrow 0$  همراهی می‌شود، لذا این ایده شکل گرفت که «مدهای نرم» دلالت بر ناپایداری داشته و پیش‌زمینه‌های گذارهای فاز خاصی هستند. شاید حیرت‌آور نباشد که اولاً، فروالکتریک‌ها مواد پیزوالکتریک قوی‌اند (گرچه عکس آن درست نیست، مثلاً کوارتز یک بلور پیزوالکتریک است که فروالکتریک نیست) و ثانیاً، با توجه به وابستگی قطبش آنها به میدان‌های خارجی، فروالکتریک‌ها غیرخطی نیز هستند. علاوه بر رفتار غیرخطی، بزرگی  $\epsilon_r$  و نیز ضرایب پیزوالکتریک در  $T_0$ ، منشأ کاربردهای عملی متعددی برای مواد فروالکتریک‌کنند. برای هدف‌های تجاری، ضمن تلاش در جهت هموارسازی قله  $\epsilon_r$  در  $T_0$ ، اغلب سعی می‌شود که  $T_0$  را تا حد امکان به دمای اتاق نزدیک کنند. علت استفاده از دی‌الکتریک‌ها در ساخت خازن‌ها و مبدل‌ها نیز روشن است. خواص غیرخطی فروالکتریک‌ها برای ساخت تقویت‌کننده‌های پر قدرت دی‌الکتریک بدون نیاز به لوله‌های الکترونی یا ترانزیستورها نیز مناسبند.

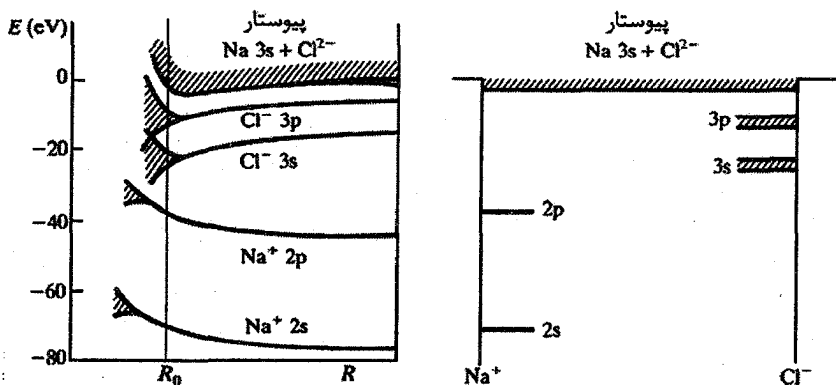
خاصیت غیرخطی در ناحیهٔ بسامدهای نوری اهمیت دارد، زیرا موجب بستگی قوی ضریب شکست به میدان خارجی می‌شود، که زمینهٔ کاربرد آنها به عنوان قطعات الکترواپتیکی برای تنظیم و مدوله‌سازی نور لیزر را فراهم می‌آورد. وارون‌سازی قطبش خودبه‌خودی در میدان‌های ایستا، رفتار پسماندی نشان می‌دهد که به آنها خاصیت کلیدزنی می‌بخشد. این ویژگی برای کاربرد در مدارهای کامپیوتری در نظر گرفته شده است.

## ۱۲-۶ ساختار نواری ترکیب‌های یونی

در بحث پیرامون خواص فلزات و نیم‌رساناها، سرشت نواری حالت‌های الکترونی بسیار مورد توجه قرار دارد، ولی در مورد یک نارسانای شفاف مثل NaCl، تأکید بر این مشخصه به طور طبیعی ضرورتی ندارد. با وجود این، باز هم می‌توان حالت‌های الکترونی این مواد را بر حسب نوارها بیان کرد. اما نوارها در اینجا کاملاً پر یا کاملاً خالی هستند و انرژی آنها فاصلهٔ زیادی (پیش از ۵ eV) از هم دارد. در اینجا، شرح کوتاهی از ویژگی‌های اصلی این نوع ساختار نواری مطرح می‌شود، زیرا از این طریق جنبه‌های تازه‌ای از دی‌الکتریک‌ها مطرح خواهد شد که پیش از این ارائه نشده است.

پیش از هر چیز باید گفت که مشخصهٔ برجستهٔ یونی NaCl به معنی جایگزیدگی شدید چگالی بار الکترونی آن در فضا است. یون‌های  $\text{Na}^+$  الکترون ۳s خود را از دست می‌دهند. این الکترون منتقل شده و یون  $\text{Cl}^-$  را ایجاد می‌کند، و بدین وسیله پوستهٔ ۳p کلر کامل می‌شود. همچنین باید به یاد داشت که آنیون‌ها بزرگ و کاتیون‌ها کوچکند. این که حالت‌های الکترونی نوار تشکیل بدهند یا نه، بستگی به شدت برهم‌کنش متقابل اربیتال‌های یون‌های مختلف دارد. ترازهای ۱s، ۲s و ۲p در یون‌های کوچک  $\text{Na}^+$  چنان جایگزیده‌اند که هیچ همپوشی در فاصلهٔ تعادلی بین اتمی صورت نمی‌گیرد، و لذا این ترازها اتم‌گونه و تیز باقی می‌مانند. ولی حالت‌های ۳s همپوشی کافی دارند، به طوری که نواری از ترازها می‌سازند که البته خالی است. از آنجا که یون‌های  $\text{Cl}^-$  بزرگند، اربیتال‌های آنها تمایل بسیار بیشتری به همپوشی دارند، و با وجود این که الکترون‌های مقیدتر در حالت‌های اتم‌گونه تیز باقی می‌مانند، ترازهای ۳s و ۳p در نوارهای نسبتاً باریکی پخش می‌شوند. برهم‌کنش مداری  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$  در حالت‌های اشغال‌شده وجود ندارد یا مقدار آن کم است. این مهم تا حدی از آن جهت است که ابرهای بار همپوشی ندارند و یا همپوشی آنها کم است، و بخشی نیز از آنجا ناشی می‌شود که انرژی‌های الکترونی دو نوع یون همپوشی ندارند. این بدین معناست که نوارهای ترازهای اشغال‌شده

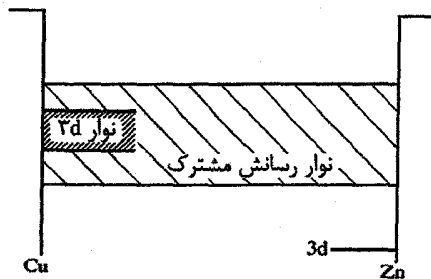
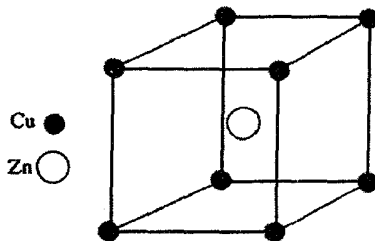
۳s و ۳p به طور کامل به یون‌های  $Cl^-$  محدود می‌شوند. بنابراین به خوبی می‌توان تصور کرد که یک الکترون از نوار ۳p نورگسیل شود، و بدین ترتیب یک حفره مثبت بر جای گذارد. در این صورت، امکان رسانش در این نوار به وجود می‌آید، در حالی که حفره تنها می‌تواند از طریق یون‌های  $Cl^-$  حرکت کند. اگر سعی شود تا الکترون دیگری به یک تک‌یون  $Cl^-$  اضافه شود تا  $Cl^{2-}$  به وجود آید، می‌دانیم که یون  $Cl^{2-}$  ناپایدار است و دوباره به یون  $Cl^-$  و یک الکترون آزاد تبدیل می‌شود. اگر بنا بود چنین وضعیتی در NaCl جامد برقرار باشد، بدین معنی می‌شد که هیچ حالت الکترونی بین نوار پر ۳p و تراز خلأ (که در انرژی‌های بالاتر از آن پیوستاری از ترازهای الکترون‌های کاملاً آزاد شکل می‌گیرد) وجود ندارد. ولی در NaCl جامد، «حالت پیوستار  $Cl^-$ » تا حدی زیر تراز خلأ قرار می‌گیرد و با نوار خالی ترازهای ۳s سدیم همپوشی می‌کند. این نوارهای همپوشان با هم نوار رسانش خالی را به وجود می‌آورند. در مورد NaCl جامد، از آنجا که هر دو نوع یون  $Na^+$  و  $Cl^-$  ترازهایی دارند، نوار رسانش در کل بلور گسترش می‌یابد (شکل ۱۲-۱۶).



شکل ۱۲-۱۶ ساختار نواری یک هالید قلیایی. نمودار سمت چپ ترازهای انرژی یک شبکه از یون‌های  $Na^+$  و  $Cl^-$  را برای فواصل بین‌یونی مختلف R نشان می‌دهد. ترازها برای R بزرگ مشخصه تیز اتمی خود را حفظ می‌کنند، ولی برای R کوچک، همپوشی اربیتالی موجب تشدید شده و نوارهای انرژی الکترونی شکل می‌گیرند، که در اینجا با نواحی هاشورخورده مشخص شده‌اند. در فاصله بین‌یونی تعادلی  $R_0$ ، ترازهای ۲s و ۲p یون Na تیز می‌مانند، در حالی که ترازهای ۳s و ۳p یون Cl (به خاطر قطر بیشترشان) همپوشی کرده و نوارهای باریکی را تشکیل می‌دهند. ترازهای خالی ۳s ( $Na^+$ ) و ۳p ( $Cl^-$ ) همپوشی می‌کنند تا یک نوار رسانش خالی شکل گیرد. و پایین این نوار در  $R_0$  درست زیر تراز خلأ قرار می‌گیرد. وضعیت مختص به  $R_0$  در نمودار تراز انرژی معمول، در سمت راست شکل تصویر شده است، که نشان می‌دهد چگونه بیشتر ترازها محدود به یون‌های مادر باقی می‌مانند. تنها ترازهای بیرونی‌تر در کل بلور گسترش می‌یابند و نوار رسانش خالی کم‌عمقی را تشکیل می‌دهند، که به درون پیوستار خلأ گسترش می‌یابد.



تفاوت مهم میان ساختار نواری یک بلور یونی با نظم بالا (مثل NaCl) و یک عنصر خالص (مثل Al و Ge) این است که در بلور یونی دو سازه وجود دارد که هر یک مشخصه فردی خود را تا حدی حفظ می‌کنند. این یک ویژگی مهم، حتی در آلیاژهای فلزی است. البته، باید دقت کرد که یک آلیاژ را نباید به صورت یک نوع "فلز خالص" مرکب از اتم‌هایی با یک "ساختار الکترونی متوسط‌گیری شده روی ترکیب" در نظر گرفت. اغلب مشاهده می‌شود که آلیاژها خاصیت یونی ندارند یا خاصیت یونی آنها ضعیف است، و آنها را با تقریب اول خوبی می‌توان متشکل از اتم‌های خنثی در نظر گرفت. بنابراین، انتظار می‌رود که توزیع الکترون‌های ظرفیت در برنج -  $\beta$  ( $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ ) ناهمگن باشد، زیرا برای حفظ خنثایی الکتروستاتیکی باید دو الکترون ۴s پیرامون هر اتم Zn و یک الکترون ۴s حول هر اتم Cu وجود داشته باشد. انرژی‌ها و ارییتال‌های این الکترون‌های ظرفیت مختلف به شدت با هم برهم‌کنش می‌کنند، که موجب تشکیل یک نوار مشترک از ترازهای ۴s می‌شود. ولی با وجود این، توابع موج باید آنها را به شکلی که در بالا توصیف شد، توزیع کنند.



شکل ۱۲-۱۷ نمودار ساختار نواری آلیاژ منظم CuZn. اتم‌های Cu و Zn یک نوار رسانش مشترک دارند، ترازهای ۲d این اتم‌ها با هم همپوشی نمی‌کنند. ترازهای Zn ۲d به اتم‌های Zn محدودند و ترازهای جایگزیده‌ای را تشکیل می‌دهند، که درست زیر نوار رسانش قرار می‌گیرند. الکترون‌های ۲d اتم‌های Cu هم با یکدیگر و هم با الکترون‌های رسانش برهم‌کنش می‌کنند، و به این ترتیب یک نوار ۲d به روش معمول ایجاد می‌شود، ولی این نوار ۲d به اتم‌های Cu در آلیاژ محدود است.

از طرف دیگر، انرژی الکترون‌های d اتم‌های Cu و Zn در آلیاژ CuZn بسیار متفاوت از انرژی آنها در اتم‌های آزاد است. بنابراین دو نوار d جدا از هم وجود دارند: یکی نسبتاً پهن و محدود به اتم‌های Cu (ولی باریکتر از نوار d در Cu خالص، زیرا هر اتم Cu اتم‌های Cu کمتری در نزدیکی‌ترین همسایگی خود دارد) و دیگری باریک و در انرژی بسیار پایین‌تر، که به اتم‌های Zn محدود است (شکل ۱۲-۱۷).

بنابراین، در ظاهر شباهت زیادی بین ساختار نواری یک نمک یونی و یک آلیاژ دیده می‌شود. در اینجا تنها در مورد چشمگیرترین جنبه آن، یعنی ناهمگنی توزیع ترازها در فضای حقیقی و نیز فضای انرژی، صحبت شد.

## مراجع

- [1] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, 2nd edn., Cambridge University Press (1972).
- [2] R. B. Saunderson, *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965) 803.
- [3] G. Nelin, *Phys. Rev. B* **10** (1974) 4331.
- [4] G. Raunio, S. Rolandsson, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2098.
- [5] C. P. Smyth, C. S. Hitchcock, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 1830.
- [6] B. Dibeneditto, C. J. Cronan, *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 364.
- [7] J. Tessman, A. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.* **92** (1953) 980.

## مسائل

۱-۱۲ نشان دهید که میدان کاواک لورنتس در محیطی با قطبش یکنواخت  $\mathbf{P}$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_c = \mathbf{P} / 3\epsilon_0$$

بر اساس این رابطه، نشان دهید که ضریب واقتبش یک کره که به طور یکنواخت قطبیده شده برابر با  $1/3$  است. (راهنمایی: چگالی بار قطبشی در یک نقطه  $p$  روی کاواک کروی برابر است با  $|\mathbf{P}| \cos \theta$ ، که  $\theta$  زاویه بین بردار شعاعی نقطه  $p$  و بردار قطبش  $\mathbf{P}$  است).

۲-۱۲ در ادامه بحث بخش ۱۱-۴، یک جمله میرایی به معادله حرکت الکترون اضافه می‌کنیم، به طوری که

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \gamma m \frac{dx}{dt} + m\omega_p^2 x = -eE$$

(الف) با فرض این که میدان موضعی با میدان خارجی برابر است، عبارتی برای قطبش پذیری این مجموعه الکترونی به دست آورید. نشان دهید که اگر  $\omega_i$  صفر شود (یعنی الکترون‌ها آزاد شوند)، در آن صورت رابطه درود به دست می‌آید، با این تفاوت که  $1/2$  جانشین  $\tau$  شده است. (ب) با فرض این که میدان موضعی با میدان لورنتس داده می‌شود، عبارتی برای ثابت دی‌الکتریک به دست آورید.

۱۲-۳ مقادیر زیر مربوط به قطبش‌پذیری الکترونی خط D سدیم ( $\lambda = 5893 \text{ \AA}$ ) است، که از مقادیر معلوم حجم‌های مولکولی و ضرایب شکست بیست هالید قلیایی مشخص شده‌اند [۷]. با استفاده از میدان موضعی لورنتس، معلوم شد که این تقریب، تقریب مناسبی است (مقادیر زیر بر حسب یکای  $10^{-30} \text{ m}^3$  بیان شده‌اند):

$\text{Li}^+$	۰٫۳۶۴		
$\text{Na}^+$	۴٫۵۸۰	$\text{F}^-$	۸٫۰۹۳
$\text{K}^+$	۱۶٫۷۶	$\text{Cl}^-$	۳۷٫۲۰
$\text{Rb}^+$	۲۴٫۸۷	$\text{Br}^-$	۵۲٫۲۵
$\text{Cs}^+$	۴۱٫۹۱	$\text{I}^-$	۸۰٫۸۱

(الف) ضرایب شکست و حجم‌های مولی سه هالید پتاسیم عبارتند از:

	$V_m (10^{-30} \text{ m}^3)$	$n$
KCl	۶۱٫۸۶	۱٫۴۹۰۴
KBr	۷۱٫۴۲	۱٫۵۵۹۴
KI	۸۷٫۶۸	۱٫۶۶۷۰

ضرایب شکست این سه کلرید را از قطبش‌پذیری‌های بالا محاسبه کرده و با مقادیر  $n$  بالا مقایسه کنید. حجم مولی  $\text{AgCl}$  و  $\text{AgBr}$  به ترتیب  $۴۲٫۶۷$  و  $۴۷٫۹۸ \times 10^{-30} \text{ m}^3$  و ضریب شکست آنها به ترتیب  $۲٫۲۵۲$  و  $۲٫۰۷۱$  (خط D سدیم) است. قطبش‌پذیری یون  $\text{Ag}^+$  در این دو نمک را محاسبه کنید. (ب) قطرهای یونی به دست آمده از داده‌های بلورشناسی برای یون‌های  $\text{K}$ ،  $\text{Cl}$  و  $\text{Br}$  به ترتیب عبارتند از  $۱٫۳۳$ ،  $۱٫۸۱$  و  $۱٫۹۵ \text{ \AA}$ . آیا این نتایج با مقادیر تجربی قطبش‌پذیری بالا و فرمول ساده (۱۲-۸) همخوانی دارند؟ (پ) با فرض این که قطبش‌پذیری‌های الکترونی که به وسیله ضریب شکست تعیین می‌شوند، در شرایط ایستا معتبرند، انتظار می‌رود که جابه‌جایی یونی KCl در میدان الکتریکی موضعی  $10 \text{ kV m}^{-1}$  چقدر باشد؟ ثابت دی‌الکتریک ایستای KCl برابر با  $\epsilon_r = ۴٫۸۴$  است.

## ابرسانایی

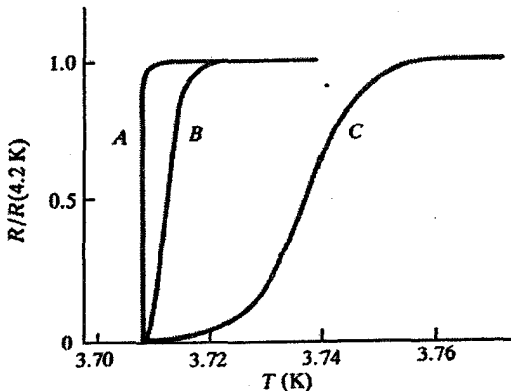
بررسی‌ها نشان داده‌اند که مواد خاصی وجود دارند که وقتی تا زیر یک دمای بحرانی  $T_c$  سرد شوند، هیچ اثری از مقاومت الکتریکی در میدان‌های الکتریکی ایستا در آنها باقی نمی‌ماند. این مواد "ابرسانا" خوانده می‌شوند. جریان‌های ایجاد شده در یک حلقه ابرسانا، تا زمانی که شخص بتواند به اندازه‌گیری ادامه دهد، بدون اتلاف برقرار خواهند ماند. در واقع ثابت زمانی آفت جریان، که با  $L/R$  (ضریب خودالقایی و  $R$  مقاومت حلقه) مشخص می‌شود، آن قدر زیاد است (از مرتبه  $10^5$  سال)، که مقاومت را می‌توان به درستی صفر در نظر گرفت. رفتار ابرسانایی نخستین بار در سال ۱۹۱۱ در فلز جیوه شناسایی شد. امروزه معلوم شده است که در شرایط ساده تعادلی، یعنی حالت بلوری منظم و فشار طبیعی، تقریباً ۲۸ فلز خالص ابرسانا هستند، ضمن این که عناصر دیگری نیز وجود دارند که در شرایط خاص، مثل فشار بالا (از جمله Ge) یا بی‌نظمی ساختاری (مثل Bi)، ابرسانا می‌شوند (شکل ۱۳-۱).

در این بحث، حالت‌های مقاومتی عادی و ابرسانایی را به ترتیب با حروف N و S نشان می‌دهیم. گذار N-S در تک‌بلورهای خالص عاری از گرنش بسیار تیز است، به طوری که در برخی موارد، این گذار در یک بازه دمایی  $K 10^{-4}$  رخ می‌دهد (شکل ۱۳-۲). دمای بحرانی  $T_c$  که آستانه رفتار ابرسانایی را مشخص می‌کند، در فلزات خالص مختلف در بازه صفر تا  $K 9.2$  (Nb) متغیر است. هزاران آلیاژ و ترکیب بین‌فلزی ابرسانا وجود دارند که دمای گذار برخی از آنها بالای  $K 20$  بوده و برای ساخت آهنرباهای الکتریکی پرقدرت به کار می‌روند. در سال ۱۹۸۶، رشته جدیدی از مواد ابرسانا کشف شدند. ابرساناهای جدید، اکسیدهای مرکبی به شکل  $La_{2-x}A_xCuO_7$  هستند که A در آنها یک فلز قلیایی‌خاکی (بیشتر Ba یا Sr) است. دماهای گذار آنها تا  $K 125$  اندازه‌گیری شده (جدول ۱۳-۱) و میدان‌های مغناطیسی بحرانی مربوط به آنها بزرگتر از میدان‌های بحرانی اند که تا پیش از این مشاهده شده بودند. این کشف موجب فعالیت‌های فزاینده‌ای در جهت گسترش این قبیل

																		$T_c$ (K)																																			
			Be 0.03														Al 1.2		Si 7		P 5																																
					Ti 0.39		V 5.3														Zn 0.86		Ga 1.1		Ge 5		As 0.5		Se 7																								
					Zr 0.53		Nb 9.2		Mo 0.92		Tc 7.9		Ru 0.49														Cd 0.52		In 3.4		Sn 3.7		Sb 3.5		Te 4																		
			Cs 1.5		Ba 5		La 4.9		Hf 0.17		Ta 4.5		W 0.01		Re 1.7		Os 0.66		Ir 0.14														Hg 4.2		Tl 2.4		Pb 7.2		Bi 8														
					Ce 2																Lu 0.1																																
					Th 1.4		Pa 1.4		U 2																																												

شکل ۱۳-۱ دمای گذار ابررسانایی عناصر طبیعی بر حسب  $T_c$  عناصر با علامت  $\nabla$  تنها در فشار بالا ابررسانا می‌شوند. توجه شود که فلزات واسطه "d" به صورت قطری به دو گروه تقسیم می‌شوند: گروه پایین سمت چپ شامل ابررساناها، و گروه بالا سمت راست شامل فرومغناطیس‌ها یا فلزات مغناطیسی بالقوه است. چنان که مشاهده خواهد شد، حضور گشتاورهای اتمی برای ابررسانایی مناسب نیست، زیرا در جهت شکسته شدن زوج‌های کوپر اثر می‌گذارند. فلزات خاکی نادر به‌شدت مغناطیسی بوده و بنابراین در حالت عنصری ابررسانا نیستند. دمای گذار تعدادی از آلیاژها در جدول ۱۳-۱ آمده است.

مواد و کاربرد آنها در فناوری‌های جدید شده است. پدیده‌هایی که طی بیست سال گذشته کشف شده‌اند، در طراحی و ساخت مغناطیس‌سنج‌های بسیار حساس، ولت‌سنج‌ها، مولدها و آشکارسازهای میکروموج بسامد بالا (از مرتبه  $100 \text{ GHz}$ ) به کار رفته‌اند.



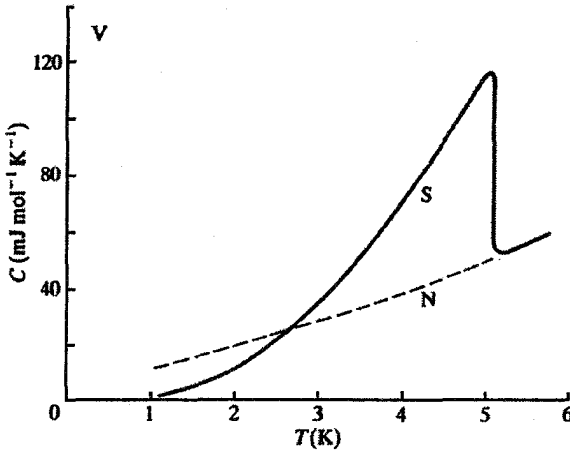
شکل ۱۳-۲ گذار به حالت ابررسانایی ممکن است بسیار تیز باشد، ولی افزایش نقایص ماده، یک گذار پهنتر را موجب می‌شود. (الف) تک‌بلور خالص Sn (ب) بسلور خالص Sn و (پ) بسلور ناخالص [۱].

جدول ۱۳-۱ دمای گذار برخی از ابررساناهای اولیه و جدید با  $T_c$ -بالا.

	$T_c$ (K)
$Nb_3Sn$	۱۸
$Nb_3Ge$	۲۳٫۲
$V_3Si$	۱۷٫۱
$La_{0.8}Sr_{0.2}CuO_2$	۳۵
$Y_{0.9}Ba_{0.1}CuO_2$	۹۰
$YBa_2Cu_3O_7$	۹۵
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	۱۲۵
$Bi_{1-x}K_xBiO_{2-y}$	۲۷

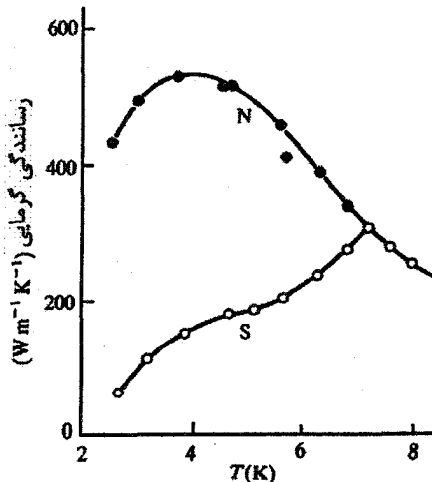
علی‌رغم این که ابررسانایی در سال ۱۹۱۱ کشف شد، اصول آن تا سال ۱۹۵۷ به درستی توصیف نشده بودند. این زمان طولانی نشان‌دهنده مشکلات موجود بر سر راه تکامل یک نظریه مناسب است. برای مطالعات تجربی در زمینه ابررسانایی، معمولاً هلیوم مایع جهت ایجاد شرایط دمایی پایین مورد نیاز است. امروزه معمولاً مشکلی در این زمینه وجود ندارد و هلیوم مایع تقریباً در تمام آزمایشگاه‌های حالت جامد به فراوانی یافت می‌شود. ولی تا پیش از سال ۱۹۵۰ چنین نبود و آزمایشگاه‌های پیشرفته برخوردار از فناوری دمایی پایین‌انگشت‌شمار بودند (ناگفته نماند که امروزه آزمایشگاه‌هایی پیشرفته محسوب می‌شوند که قادر به ایجاد دماهای کمتر از  $0.01 K$  باشند، که البته تعداد آنها اندک است). فعالیت‌های تجربی جدی در زمینه ابررسانایی تقریباً از سال ۱۹۳۰ آغاز شد. علاوه بر ابررسانایی، بخشی از توجه فیزیکدانان دمایی پایین به خود هلیوم مایع معطوف بوده است، زیرا از خواص قابل توجه و استثنائی برخوردار است.

مشاهده شده است که بسیاری از خواص فیزیکی یک فلز از قبیل ساختار بلوری، ثابت شبکه و بازتاب نوری، طی گذار  $N-S$  به طور اساسی یا به ظاهر بدون تغییر می‌مانند؛ ولی سایر ویژگی‌ها، از قبیل ظرفیت گرمایی و رسانندگی گرمایی، به شدت تغییر می‌کنند (شکل‌های ۱۳-۳ و ۱۳-۴)، و یا مثل توان ترموالکتریکی از بین می‌روند. بلافاصله پس از کشف ابررسانایی، مشاهده شد که حالت  $S$  را می‌توان با اعمال یک میدان مغناطیسی به اندازه کافی قوی از بین برد. به این ترتیب، مواد ابررسانا بسته به شدت میدان مغناطیسی بحرانی  $B_{co}$ ، به ابررساناهای نرم و سخت تقسیم شدند. عبارت  $B_{co}$  از میدان مورد نیاز برای از بین بردن خاصیت ابررسانایی در صفر کلوین (شکل ۱۳-۵ و جدول ۱۳-۲). امروزه دیگر لفظ نرم و سخت به کار نمی‌رود، بلکه از ابررساناهای نوع I و II صحبت می‌شود، که در ادامه تعریف خواهند شد. وجود یک میدان بحرانی هر امیدی را که در آن زمان در زمینه ساخت پیچ‌های ابررسانا وجود داشت، از بین برد.

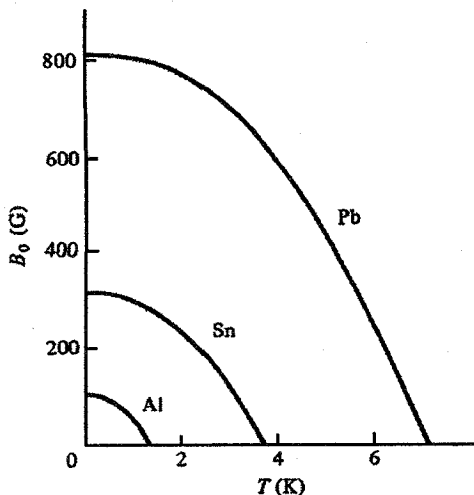


شکل ۱۳-۳ تغییر ظرفیت گرمایی حین گذار ابررسانایی [۲].

شاید مهمترین آزمایش ابررسانایی تا قبل از جنگ جهانی دوم، آزمایش مایسنر و آکسنفلد<sup>۱</sup> (در سال ۱۹۳۳) بود که نشان داد یک ابررسانای عنصری همواره تمام شار مغناطیسی را دفع می‌کند و یک ماده دیامغناطیس کامل است. این آزمایش از اهمیت زیادی برخوردار بود، زیرا نشان می‌داد که هرچند مقاومت الکتریکی ابررسانا صفر است، ولی همسان با یک رسانای کامل نیست.



شکل ۱۳-۴ تغییرات رسانندگی گرمایی سرب در دو حالت عادی و ابررسانایی [۲].



شکل ۱۳-۵ با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، دمای  $T_c$  کاهش می‌یابد؛ حالت S در صفر کلون در میدان  $B_{\infty}$  از بین می‌رود. میدان بحرانی رابطه  $B_c = B_{\infty} (1 - T^2 / T_c^2)$  را ارضا می‌کند.

با بحث کیفی زیر می‌توان به موانع موجود بر سر راه گسترش نظریه ابرسانایی پی برد. دمای بحرانی فلزات خالص عملاً در حدود  $T_c \approx 5 \pm 5$  K است، یعنی انرژی پایدارسازی حالت S نسبت به حالت N از مرتبه  $k_B T_c$  بر اتم بوده و بنابراین نسبت به میانگین انرژی الکترون‌های رسانش بسیار کم است. شاید این سؤال مطرح شود که چه نوع برهم‌کنش ضعیفی می‌تواند موجب این تغییر بنیادی در رفتار ماده شود و تا کجا می‌توان به محاسبه دقیق اثر این برهم‌کنش ضعیف بر الکترون‌های پُرانرژی امیدوار بود. جالب این که به یاری نظریه موفق باردین، کوپر و شریف‌ر<sup>۲</sup> (BCS) (در سال ۱۹۵۷) که بر اساس برهم‌کنش الکترون-فونون ارائه شده است، اکنون درک کمی بهتری از حالت S نسبت به حالت N داریم! دستاورد تجربی سال ۱۹۵۰ مبنی بر این که ایزوتوپ‌های

جدول ۱۳-۲ برخی مقادیر  $B_{\infty}$ .

	$B_{\infty}$ (G)
Al	۱۰۵
Ga	۵۹
In	۲۸۲
Sn	۳۰۵
Pb	۸۰۳
Ta	۸۳۰
V	۱۴۱۰
Nb	۲۰۶۰



مختلف یک عنصر، دماهای گذار مختلفی دارند، به پیشبرد تحقیقات در زمینه خاستگاه‌های حالت S کمک زیادی کرده است؛ در واقع در بسیاری موارد، ولی نه همیشه، رابطه زیر برقرار است:

$$T_c M^{1/2} = \text{ثابت} \quad (1-13)$$

رابطه بالا دلیل قاطعی است بر این که برهم کنش الکترون با شبکه در ابررساناها از اهمیت زیادی برخوردار است. نظریه BCS بر پایه برهم کنش الکترون-فونون است و نشان می‌دهد که چگونه یک الکترون می‌تواند با قطبیده کردن شبکه‌ای که در آن حرکت می‌کند، به طور غیرمستقیم با الکترون دیگری که تحت تأثیر آن قطبش قرار دارد، برهم کنش کند. این اثر می‌تواند مانسته برهم کنش غیرمستقیم دو قایق باشد هنگامی که یکی در میان موج دیگری حرکت می‌کند. این برهم کنش الکترون-فونون جاذبه‌ای بین دو الکترون ایجاد می‌کند که در دماهای پایین موجب پیوند آنها می‌شود. اگر دو الکترون دارای بردار موج مخالف و برابر، و اسپین مخالف باشند، جاذبه دو الکترون بیشترین مقدار خود را خواهد داشت. این «مولکول الکترون» یک «زوج کوپر» خوانده می‌شود، که موجودی است با بار دو برابر. تا زمانی که الکترون‌ها در قید هم باشند، این زوج می‌تواند بدون پراکندگی در شبکه فلزی حرکت کند. ذرات ابررسانا زوج الکترون‌ها هستند، ولی نباید آنها را لزوماً همسایه‌های نزدیک هم پنداشت، زیرا برهم کنش آنها تا فواصل زیادی از مرتبه  $10^{-4}$  cm گسترش می‌یابد. بیشترین فاصله برهم کنش با عنوان طول هم‌دوسی  $\xi$  شناخته می‌شود. در این فاصله، تعداد زیادی زوج کوپر وجود دارند که به صورت کمیت‌هایی با برهم کنش متقابل عمل می‌کنند و می‌توان آنها را یک سیستم پایدار وابسته به هم در نظر گرفت. شاید این سؤال پیش آید که چرا آنها را شبه‌ذره نمی‌نامیم؟ دلیلش این است که زوج‌های برهم کنشگر، حالت برانگیخته‌ای از سیستم نیستند بلکه حالت پایه سیستم را تشکیل می‌دهند. دمای گذار به انرژی بستگی  $\Delta$  زوج کوپر در سیستم زوج‌های برهم کنش کننده، که «حالت چگالیده» خوانده می‌شود، وابسته است.

### ۱-۱۳ اثر مایسنر

در لوح ۱-۱۳ نشان داده شده است که یک رسانای بدون مقاومت، وابستگی زمانی میدان  $B$  را از طریق معادله زیر محدود می‌سازد:

$$\nabla^2 \frac{dB}{dt} = \frac{ne^2 \mu}{m} \frac{dB}{dt} \quad (2-13)$$

### لوح ۱۳-۱ رسانای کامل

اگر فرض شود که نبودن مقاومت الکتریکی دلالت بر رسانندگی کامل دارد، به طوری که الکترون‌های مشخصی تحت تأثیر یک میدان خارجی  $E$  به طور پیوسته شتاب می‌گیرند، در آن صورت داریم:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{-eE}{m}$$

$$\mathbf{J} = -nev$$

در نتیجه،

$$\mathbf{E} = \frac{m}{ne^{\tau}} \frac{d\mathbf{J}}{dt}$$

که  $n$  چگالی «آبرالکترونها» است.

از صورت ماکسولی قانون مداری آمپر داریم:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \mathbf{J}$$

که در نتیجه میدان  $E$  را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\mathbf{E} = \frac{m}{ne^{\tau}\mu} \nabla \times \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

بنابراین، داریم:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{m}{ne^{\tau}\mu} \nabla \times \nabla \times \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

با توجه به این که  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  است و با استفاده از تساوی برداری

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 (\mathbf{A})$$

معادله زیر به دست می‌آید:

$$\nabla^2 \frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{\mu ne^{\tau}}{m} \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

که آن را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\nabla^2 \frac{d\mathbf{B}}{dt} = \frac{\omega_s^{\tau}}{c^{\tau}} \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

که در آن

$$\omega_s^{\tau} = \frac{ne^{\tau}}{\epsilon m} \quad , \quad c = \frac{1}{(\mu\epsilon)^{1/\tau}}$$

معادله (۱۳-۲) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\nabla^2 \frac{dB}{dt} = \frac{\omega_s^2}{c^2} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{\lambda_L^2} \frac{dB}{dt} \quad (۱۳-۳)$$

در این رابطه،  $\omega_s$  بسامد پلاسما،  $c$  سرعت نور در رسانا و  $\lambda_L$  پارامتر جدیدی است که به دلایلی که روشن خواهد شد، عمق نفوذ خوانده می‌شود. پیش از این دیدیم که رفتار مغناطیسی به شکل جسم مغناطیده بستگی دارد. در ادامه همواره ساده‌ترین هندسه در نظر گرفته شده و فرض می‌شود که نمونه، بدون توجه به این که عادی، کامل یا ابررسانا باشد، به شکل یک سیم نازک بلند بوده و میدان خارجی موازی با آن است. در این هندسه، ضریب و امغناطش سیم برابر با صفر است. البته، باید توجه داشت که الگوهای رفتاری و وضعیت‌های هندسی مختلف نمونه-میدان کاملاً متفاوتند، ولی در اینجا توجه خود را به ساده‌ترین حالت معطوف می‌کنیم. محورهای مختصات طوری انتخاب می‌شوند که محور  $Z$  عمود بر محور رسانا باشد و سطح رسانا در صفحه  $Z = 0$  قرار گیرد. یک جواب ویژه معادله (۱۳-۳) عبارت است از:

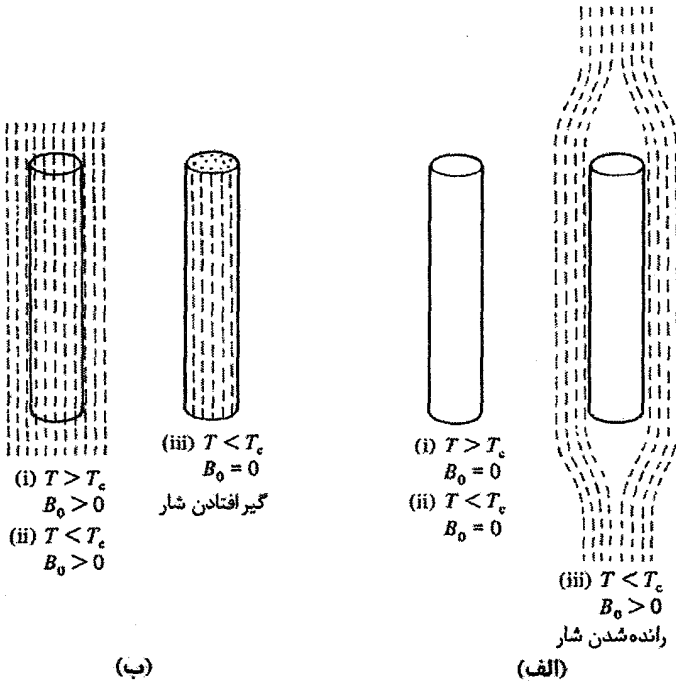
$$\frac{dB(z)}{dt} = \frac{dB(0)}{dt} e^{-z/\lambda_L} \quad (۱۳-۴)$$

که نشان می‌دهد با گذر از سطح یک رسانای کامل به درون آن،  $dB/dt$  به طور نمایی و با ثابت میرایی  $\lambda_L$  افت می‌کند. کمیت  $\lambda_L$  را می‌توان با توجه به رابطه (۱۳-۳) به راحتی برآورد کرد، که از مرتبه  $10^{-6}$  cm به دست می‌آید. این به آن معنی است که، جز برای یک پوسته بسیار نازک، رسانای کامل با معادله زیر مشخص می‌شود:

$$\frac{dB(z)}{dt} = 0 \quad (۱۳-۵)$$

یعنی، حالت مغناطیسی یک رسانای کامل به ترتیب اعمال میدان و رسیدن به حالت رسانندگی کامل بستگی دارد (شکل ۱۳-۶).

اگر وقتی ماده در حالت رسانندگی کامل قرار دارد، میدان اعمال شود (شکل ۱۳-۶-الف)، در آن صورت میدان نمی‌تواند تا ضخامتی بیش از مرتبه  $\lambda_L$  در ماده نفوذ کند؛ ولی اگر میدان پیش از رسیدن ماده به حالت رسانندگی کامل اعمال شود (شکل ۱۳-۶-ب)، در آن صورت میدان در نمونه نفوذ می‌کند و، حتی اگر چشمه میدان خارجی قطع شود، در آن ثابت باقی می‌ماند. این الگوی رفتاری بسیار متفاوت از آن چیزی است که برای یک ابررسانا در آزمایش‌های اولیه مایسنر و اکسفلد مشاهده شد. «اثر مایسنر»، چنان که امروزه نامیده می‌شود، نشان می‌دهد که یک فلز خالص



شکل ۱۳-۶ رفتار یک رسانای کامل در یک میدان مغناطیسی به شرایط حالت نهایی بستگی ندارد، بلکه به سلسله مراتبی که به حالت نهایی منجر شده است وابسته است. گرچه در شکل نشان داده نشده است، ولی خطوط B در ب- (iii) مانند مورد یک آهنربای میله‌ای، پیوسته‌اند.

ابررسانا با شکل هندسی مناسب، بدون توجه به ترتیب اعمال میدان و ابررسانا شدن ماده، همواره شار مغناطیسی را از خود دفع می‌کند. بنابراین یک ابررسانا یک رسانای کامل نیست، بلکه یک ماده دیامغناطیس کامل با مقاومت الکتریکی صفر است.

۱۳-۲ دیامغناطیس کامل و پایداری حالت S

یک ماده دیامغناطیس کامل با روابط زیر مشخص می‌شود:

$$\mu_r = 0$$

$$B = B_0 + \mu_0 M = 0 \quad (۱۳-۶)$$

که به این ترتیب، پذیرفتاری حجمی  $K$  به صورت زیر خواهد بود:

$$K = -\frac{\mu_0 |M|}{|B_0|} = -1 \quad (7-13)$$

مغناطش دیامغناطیسی  $M = -\mu_0^{-1} B$  را می‌توان ناشی از شبکه‌ای از جریان‌های آمپری القایی در نظر گرفت که در سرتاسر ابررسانا پخش شده‌اند. این جریان‌ها در درون ابررسانا دو به دو حذف می‌شوند، و تنها یک جریان سطحی محدود باقی می‌ماند. اکنون قصد داریم انرژی‌های آزاد مواد زیر را بررسی کنیم:

(الف) یک فلز معمولی، مثل  $Cu$  که دیامغناطیس ضعیف است، آنقدر ضعیف که با اطمینان می‌توان فرض کرد که  $K \approx 0$ ;

(ب) یک فلز معمولی ولی دیامغناطیس کامل،  $K = -1$ ;

(پ) یک ابررسانا،  $K = -1$ .

فلز معمولی مورد (الف) با  $K \approx 0$  مانند یک محیط خلأ عمل می‌کند و برهم‌کنشی با میدان خارجی ندارد. بنابراین هیچ سهم مغناطیسی در انرژی آزاد آن وجود نخواهد داشت. این حالت را به عنوان صفر انرژی در نظر می‌گیریم. پایداری یک فاز با انرژی آزاد گیبس تعیین می‌شود، که آن را به صورت  $G(B_0, T)$  می‌نویسیم، یعنی وقتی  $B_0$  و  $T$  هر دو صفر باشند، داریم:  $G(0, 0)$ ، و هنگامی که  $B_0$  در یک دمای محدود صفر باشد، داریم:  $G(0, T)$ . از آنجا که میدان برهم‌کنشی با نمونه ندارد، برای حالت  $N$  می‌نویسیم:

$$G_N(B_0, T) = G_N(0, T) \quad (8-13)$$

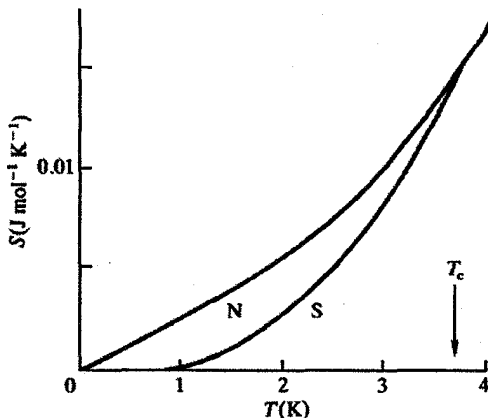
یک فلز معمولی دیامغناطیس کامل و یک ابررسانا از نظر مغناطیسی یکسانند. مغناطش دیامغناطیسی هر دو ماده به گونه‌ای است که به یک انرژی  $B_0^2 / 2\mu_0$  بر واحد حجم منجر می‌شود.

البته، نباید از یاد برد که بر خلاف فلز معمولی ولی دیامغناطیس کامل، نظم حالت ابررسانایی بسیار بالاست (به ترتیبی که مشخص خواهد شد). ظرفیت گرمایی (شکل ۱۳-۳) و آنتروپی به دست آمده (شکل ۱۳-۷) صحت این ادعا را به‌خوبی نشان می‌دهند. با این وجود، مغناطش دیامغناطیسی موجب افزایش انرژی آزاد حالت  $S$  می‌شود، به طوری که می‌توان نوشت:

$$G_S(B_0, T) = G_S(0, T) + \frac{B_0^2}{2\mu_0} \quad (9-13)$$

و هنگامی که میدان خارجی به مقدار بحرانی  $B_0$  برسد، آنگاه

$$G_S(B_c, T) = G_S(0, T) + \frac{B_c^2}{2\mu_0}$$



شکل ۱۳-۷ چنان که در اینجا برای Sn نشان داده شده است، آنتروپی حالت ابرسانایی کمتر از حالت عادی است، بنابراین نظم حالت ابرسانا بیشتر است [۴].

ولی وقتی که  $B_0 = B_c$  است، گذار از حالت S به حالت N صورت می گیرد، یعنی دو حالت S و N انرژی آزاد یکسانی دارند. به عبارت دیگر:

$$G_S(B_c, T) = G_S(o, T) + \frac{B_c^r}{2\mu_0} = G_N(B_c, T) = G_N(o, T) \quad (10-13)$$

در حالی که

$$G_S(o, T) = G_N(o, T) - \frac{B_c^r}{2\mu_0} \quad (11-13)$$

و در صفر مطلق داریم:

$$G_S(o, 0) = G_N(o, 0) - \frac{B_c^r}{2\mu_0} \quad (12-13)$$

مشاهده می شود که میدان بحرانی در یک دمای معین T معیاری از پایداری حالت S را به دست می دهد. به علاوه، حالت S در هر میدان  $B_c > B_0$ ، همواره به اندازه انرژی  $B_c^r / 2\mu_0$  پایدارتر از حالت معمولی ولی دیامغناطیس کامل است.

از بحث بالا نتیجه می شود که اگر ابرسانا در میدان مغناطیسی  $B_c > B_0$  قرار داشته باشد، در آن

صورت:

$$G_S(B_0, T) = G_N(o, T) - \frac{B_c^r - B_0^r}{2\mu_0} \quad (13-13)$$

## ۱۳-۳ ظرفیت گرمایی

انرژی آزاد گیبس برای یک ماده مغناطیسی به صورت زیر است:

$$G = U - TS + PV - B_0 \cdot M \quad (14-13)$$

که علائم به کار رفته مفهوم ترمودینامیکی رایج خود را دارند. به علاوه، از آنجا که برای ایجاد یک جزء مغناطش  $dM$  در میدان مغناطیسی خارجی  $B_0$  باید روی سیستم کار انجام شود، بنابراین

$$dU = T dS - P dV + B_0 \cdot dM \quad (15-13)$$

که با توجه به رابطه (۱۴-۱۳) خواهیم داشت:

$$dG = -S dT + V dP - M \cdot dB_0 \quad (16-13)$$

اگر  $P$  و  $B_0$  ثابت نگه داشته شوند، آنتروپی از رابطه زیر به دست می آید:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, B_0}$$

که با استفاده از رابطه (۱۳-۱۳) داریم:

$$\begin{aligned} S_S - S_N &= \frac{d}{dT} \left( \frac{B_c^i - B_0^i}{\gamma \mu_0} \right) \\ &= \frac{B_c}{\mu_0} \frac{dB_c}{dT} \end{aligned} \quad (17-13)$$

از آنجا که ظرفیت گرمایی از رابطه زیر به دست می آید:

$$C = T \frac{dS}{dT}$$

خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} C_S - C_N &= T \frac{d}{dT} \left( \frac{B_c}{\mu_0} \frac{dB_c}{dT} \right) \\ &= \frac{T}{\mu_0} \left[ \left( \frac{dB_c}{dT} \right)^2 + B_c \frac{d^2 B_c}{dT^2} \right] \end{aligned} \quad (18-13)$$

اکنون اگر  $T = T_c$  باشد، میدان بحرانی  $B_c$  صفر است و در نتیجه:

$$(C_S - C_N)_{T_c} = \frac{T_c}{\mu_0} \left( \frac{dB_c}{dT} \right)^2 \quad (19-13)$$

یعنی با آگاهی از نحوه تغییرات دمایی  $B_c$  در نزدیکی  $T_c$  می توان ناپیوستگی ظرفیت گرمایی در  $T_c$  در میدان خارجی صفر را پیش بینی کرد. با این که جزئیات حالت ابررسانایی روشن نیست، استدلال ترمودینامیکی وسیله ارزشمندی برای مرتبط کردن داده های تجربی است.

در غیاب یک میدان مغناطیسی خارجی، گذار از حالت  $N$  به  $S$  با تغییری پیوسته در  $G$  و  $dG/dT$  مشخص می‌شود. ولی  $d^2G/dT^2$  در  $T_c$  ناپیوسته است، که موجب جهش در ظرفیت گرمایی می‌شود. با توجه به این که  $dG/dT$  در  $T_c$  پیوسته است، گذار  $N-S$  در میدان خارجی صفر با گرمای نهان همراه نیست. چنین گذاری معمولاً یک «گذار فاز مرتبه دوم» نامیده می‌شود و مانسته گذارهای مغناطیسی در دماهای کوری و نیل است. یک گذار مرتبه دوم با تغییر تقارن یا نظم داخلی همراه است، ولی در ساختار شبکه تغییری ایجاد نمی‌کند (پیوست ۱۱-۴ را ببینید).

از طرف دیگر، یک تغییر فاز متداول، مانند انجماد یا ذوب، با یک گرمای نهان همراه است. در این گونه گذارها، هر چند  $G$  در نقطه ذوب پیوسته است، ولی  $dG/dT$  و بنابراین آنتروپی، ناپیوسته است. تغییر آنتروپی در یک دمای ثابت، در این مورد نقطه ذوب، هم‌ارز با تغییر انرژی داخلی سیستم به واسطه گرمای نهان است. اگر سیم ابررسانای مورد نظر در میدان خارجی  $B_0 > B_{\infty}$  قرار گیرد، در آن صورت گذار  $N$  به  $S$  در دمایی کمتر از  $T_c$  (دمای بحرانی در غیاب میدان خارجی) صورت می‌گیرد. در این شرایط نیز  $G$  به طور پیوسته تغییر می‌کند ولی  $dG/dT$  ناپیوسته است، که موجب تغییرات گسسته آنتروپی خواهد شد، که با رابطه (۱۳-۱۷) داده می‌شود (لازم به ذکر است که  $B_c$  دیگر صفر نیست، بلکه به وسیله شدت میدان خارجی  $B_0$  تعیین می‌شود). در این حالت، گذار ابررسانا با گرمای نهان همراه بوده و یک گذار فاز مرتبه اول واقعی است.

### ۱۳-۴ معادله لندن<sup>۱</sup>: $J = -(ne^2/m)A$

در نظریه‌های پدیده‌شناختی اولیه، مشاهده شد که بهتر است فرض شود الکترون‌های خاصی (آبرالکترون‌ها) مسئول ابررسانایی‌اند. دیدیم که یک رسانای کامل با  $dB/dt = 0$  مشخص می‌شود، در حالی که تجربه نشان می‌دهد که در یک ابررسانا داریم:  $B = 0$ . برای توصیف ابررسانایی باید علاوه بر رابطه (۱۳-۴)، روابط زیر نیز برقرار باشند:

$$\frac{ne^2 E}{m} = -ne \frac{dv}{dt} = \frac{dJ}{dt} \quad (۱۳-۲۰)$$

و

$$\nabla \times \mathbf{J} = -\frac{ne^2}{m} \mathbf{B} \quad (۱۳-۲۱)$$

معادله (۱۳-۲۰) شتاب حامل‌های بار را توصیف می‌کند، در حالی که (۱۳-۲۱) از انتگرال قانون فاراده، به کمک رابطه (۱۳-۲۰)، و با فرض صفر بودن ثابت انتگرال‌گیری، به دست آمده است.



اکنون با استفاده از صورت ماکسولِی قانون آمپر داریم:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \mathbf{J} \quad \left( \frac{d\mathbf{D}}{dt} = 0 \right) \quad (22-13)$$

که آن را می‌توان جایگزین  $\mathbf{J}$  یا  $\mathbf{B}$  در رابطه (۲۱-۱۳) کرد. اگر جایگزین  $\mathbf{J}$  شود، خواهیم داشت:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{ne^2\mu}{m} \mathbf{B}$$

که با استفاده از تساوی برداری  $(\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A})) = \nabla \times (\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A}$  به صورت زیر در می‌آید:

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{ne^2\mu}{m} \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \\ \mathbf{B}(z) &= \mathbf{B}(0) e^{-z/\lambda_L} \end{aligned} \right\} \quad (23-13)$$

از طرف دیگر، اگر رابطه (۲۱-۱۳) بر حسب  $\mathbf{J}$  بسط داده شود، خواهیم داشت:

$$\left. \begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{J} &= \frac{\mathbf{J}}{\lambda_L^2} \\ \mathbf{J}(z) &= \mathbf{J}(0) e^{-z/\lambda_L} \end{aligned} \right\} \quad (24-13)$$

رابطه بالا نشان می‌دهد هر آبرجریانی که ناشی از حضور میدان خارجی  $\mathbf{B}_0$  باشد به یک پوسته سطحی محدود می‌شود. همچنین بنا بر روابط (۲۰-۱۳) و (۲۳-۱۳) روشن است که میدان‌های  $\mathbf{E}$  و  $\mathbf{B}$  در درون حجم ابررسانایی که تنها حامل جریان پایا باشد (یعنی  $d\mathbf{J}/dT = 0$  باشد) صفرند، بنابراین الکترون‌های معمولی شتابی ندارند.

اگر پتانسیل برداری  $\mathbf{A}$  را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{و} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$$

در آن صورت رابطه (۲۱-۱۳) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\mathbf{J} = -\frac{ne^2}{m} \mathbf{A} \quad (25-13)$$

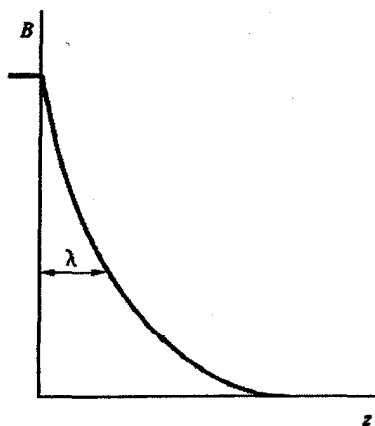
این معادله نشان می‌دهد که آبرجریان به طور مستقیم با مقدار پتانسیل برداری رابطه دارد. معادله (۲۱-۱۳)، که معمولاً به صورت (۲۵-۱۳) بیان می‌شود، "معادله لندن" خوانده شده و اثر مایسنر را توصیف می‌کند، زیرا بنا بر این رابطه، شار مغناطیسی وارد ابررسانا نمی‌شود.

معادله لندن به منظوری خاص مطرح شد و توصیفی پدیده‌شناختی از رفتار الکترومغناطیسی یک ابررسانا ارائه کرد. این معادله ایده‌ای از خاستگاه میکروسکوپیکی ابررسانایی به دست نمی‌داد، ولی لندن از این معادله برای پیشبرد نظریه خود بهره برد که به نتایج مهم زیر انجامید:

(الف) یک میدان مغناطیسی خارجی تنها تا عمقی از مرتبه  $\lambda_L$  به درون ابرسانا نفوذ می‌کند (شکل ۱۳-۸).

(ب) در یک ابرسانا، یک آبرجریان از «آبرالکترون‌ها» و یک جریان عادی از الکترون‌های معمولی به طور همزمان وجود دارند. البته، وقتی ابرسانا حامل یک جریان سطحی ثابت است، طبق رابطه (۱۳-۲۰) میدان الکتریکی نمی‌تواند درون آن وجود داشته باشد و الکترون‌های عادی شتاب نمی‌گیرند. چگالی آبرالکترون‌ها در  $T_c$  صفر است و در صفر کلون به مقدار بیشینه می‌رسد. از این رو، عمق نفوذ لندن ( $\lambda_L$ ) در نزدیکی  $T_c$  بسیار بزرگ است و در دماهای پایتتر کاهش می‌یابد. وجود میدان نفوذی به این معنی است که یک ابرسانا نمی‌تواند دارای پذیرفتاری دیامغناطیسی کامل باشد، زیرا شار به طور کامل طرد نمی‌شود؛ این موضوع به طور طبیعی نتیجه‌ای در پی ندارد، ولی در ذرات بسیار ریز یا لایه‌های بسیار نازک ابرسانا، میزان انحراف از رفتار دیامغناطیسی کامل قابل اندازه‌گیری بوده و برآورد مستقیم عمق نفوذ با اندازه‌گیری‌های پذیرفتاری میسر می‌شود. عمق نفوذهایی که در عمل اندازه‌گیری شده‌اند ( $\lambda_p$ ) بزرگتر از عمق نفوذ لندن ( $\lambda_L$ ) هستند.

(پ) این نظریه پیش‌بینی می‌کند که ابرسانایی در صورتی بروز می‌کند که کسری از الکترون‌ها (آبرالکترون‌ها) در یک حالت چگالیده با تکانه کمینه قرار داشته باشند. اگر تکانه واقعاً صفر باشد، در آن صورت، بنا بر اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، تابع موج حامل، گسترش نامحدودی



شکل ۱۳-۸ یک میدان مغناطیسی خارجی با نفوذ به ابرسانا به طور نمایی آفت می‌کند که ثابت فروافت آن عمق نفوذ  $\lambda$  نامیده می‌شود. فصل مشترک خلأ-ابرسانا در  $z=0$  است. آبرجریان نیز رفتار مشابهی دارد.

خواهد داشت. بر این اساس، لندن توانست نشان دهد که اگر تابع موج این ابرالکترون‌ها در حضور یک میدان مغناطیسی ضعیف تغییر نکند، در آن صورت ابررسانایی بروز می‌کند. این موضوع مفهوم تابع موج "صلب" را در پی داشت که در تصویر لندن، صلب بودن در سرتاسر حجم ابررسانا گسترش می‌یافت.

(ت) کوانتش شار مغناطیسی: اگر یک ابررسانا دارای یک حفره باشد (مثلاً به شکل یک حلقه یا استوانه توخالی)، آنگاه تابع موج الکترون‌های ابررسانا که صلب‌وار در فضا ثابتند، تک‌مقدار است، و هر انتگرال خطی تابع موج در امتداد یک مسیر بسته که حفره را در بر گیرد نیز تک‌مقدار خواهد بود (به استثنای ضرایب صحیح فاز  $2\pi$ ). این دستاورد، چنان که در بخش ۱۳-۱۳ توصیف خواهد شد، موجب می‌شود که هر شار مغناطیسی عبوری از حفره به صورت ضرایب صحیحی از  $\phi_0$  کوانتیده باشد، که

$$\phi_0 \equiv h/q \quad (۱۳-۲۶)$$

که  $q$  بار حامل است. این کوانتش شار نخست در سال ۱۹۶۱، یعنی ده سال پس از پیش‌بینی اولیه‌اش و چهار سال پس از ارائه نظریه BCS، به تجربه به اثبات رسید. بنابراین دور از انتظار نبود که کمیت  $q$  دو برابر بار الکترون به دست آمد.

### ۱۳-۵ طول همدوسی

نظریه لندن یک نظریه موضعی خوانده می‌شود، زیرا فرض می‌کند که ابرجریان در یک نقطه معین به وسیله پتانسیل مغناطیسی برداری در همان نقطه مشخص می‌شود (رابطه (۱۳-۲۵)). برای یک ابررسانا در یک میدان مغناطیسی خارجی، این نظریه یک پوسته گذار از حالت ابررسانا به حالت عادی که بدنه اصلی ابررسانا را می‌پوشاند را پیشنهاد کرده و به این ترتیب مفهوم عمق نفوذ را مطرح می‌سازد. در ابررساناهای عنصری خالص، می‌توان یک انرژی سطحی مثبت را به این ناحیه گذار نسبت داد که مانع تقسیم ماده به زنجیره‌ای متناوب از حوزه‌های  $S$  و  $N$  می‌شود. در غیر این صورت، با تقسیم ماده به چنین حوزه‌هایی، شرط ابررسانایی باید با صرف حداقل انرژی دیامغناطیسی برقرار شود.

رهیافت پدیده‌شناسختی جدیدی در سال ۱۹۵۰ توسط گینزبرگ و لاندائو<sup>۱</sup> مطرح و جانشین نظریه لندن شد. این نظریه نیز، حداقل در شکل اولیه خود، یک نظریه موضعی بود. در نظریه گینزبرگ و

لانداؤ فرض می‌شود که تفاوت حالت S و N باید به وجود یک نظم داخلی در حالت S مربوط باشد (هنوز تعریف نشده است) که با یک پارامتر نظم مشخص می‌شود. پارامتر نظم را می‌توان به صورت یک تابع موج مؤثر برای ابرالکترون‌ها در نظر گرفت که مجذورش معیاری از چگالی آنهاست. معمولاً تغییرات فضایی تابع موج به تکانه (و در نتیجه به انرژی) یک ذره نسبت داده می‌شود؛ علت آن روشن است، زیرا تغییرات فضایی سریع تابع موج مستلزم بسامدهای فضایی بالاست، که به تکانه بزرگ مربوط می‌شوند. بنابراین اگر چگالی ابرالکترون‌ها در حجم یک نمونه تغییر کند، آنگاه انرژی کل افزایش می‌یابد. گیتزبرگ و لانداؤ فرض کردند که پارامتر نظم در غیاب یک میدان مغناطیسی خارجی، در کل حجم نمونه ثابت است، یعنی تابع موج کاملاً صلب است. با اعمال یک میدان خارجی، پارامتر نظم در لایه سطحی تغییر می‌کند و یک انرژی سطحی با دو مؤلفه به وجود می‌آید: یک مؤلفه حاصل از نفوذ معمولی میدان مغناطیسی و مؤلفه دیگر ناشی از تغییر پارامتر نظم. در اینجا، قصد توصیف جزئیات این نظریه را نداریم ولی به نکاتی چند از آن اشاره می‌کنیم. از آنجا که این نظریه پدیده‌شناختی است، پارامترهای مهم بر حسب کمیت‌های تجربی بیان می‌شوند. به ویژه، یک پارامتر  $\kappa$  وجود دارد (با پذیرفتاری مغناطیسی اشتباه نشود) که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\kappa = \frac{2e^2}{h^2} B_c^2 \lambda_c^2$$

که در آن،  $\lambda_c$  عمق نفوذ تجربی در گستره میدان‌های خارجی بسیار ضعیف است.  $\kappa$  کمیت مهمی است، زیرا انرژی سطحی ابررسانا را مشخص می‌کند.

معلوم شده است که اگر  $\kappa < 2^{-1/2}$  باشد، یک انرژی سطحی مثبت، و اگر  $\kappa > 2^{-1/2}$  باشد، یک انرژی سطحی منفی بین ناحیه ابررسانا و ناحیه عادی وجود دارد. این ویژگی، بسته به این که انرژی سطحی مثبت یا منفی باشد، موجب تقسیم ابررساناها به دو نوع I و II می‌شود. اهمیت این موضوع نه تنها به خاطر رده‌بندی متمایز ابررساناها، بلکه به این علت است که یک ابررسانای نوع II ممکن است میدان بحرانی بینهایت بزرگی داشته باشد که برای ساخت آهنرباهای ابررسانا اهمیت دارد. این که نظریه گیتزبرگ-لانداؤ با نظریه میکروسکوپیکی BCS همخوانی دارد، می‌تواند دلیلی بر موفقیت این نظریه باشد. برای منظوری که در اینجا دنبال می‌شود، بهتر است که از طریق مفهوم طول همدوسی به یک درک کیفی از انرژی سطحی برسیم.

روشن است که عمق نفوذ یک ویژگی مهم ابررساناهاست، ولی اندازه‌گیری آن با روش‌های مغناطیسی کار ساده‌ای نیست. فلزات معمولی در حضور امواج الکترومغناطیسی با بسامد بسیار بالا "اثر پوسته" را نشان می‌دهند، یعنی میدان تنها تا فاصله کوچک  $\delta$  به درون رسانا نفوذ می‌کند.

به طور مشابه، ابررسانا یک مقاومت سطحی ظاهری دارد که وابسته به عمق نفوذ است. وقتی یک میدان میکروموج وارد ابررسانا شود، ابرجریان نوسانی شده و یک میدان الکتریکی محدود شکل می‌گیرد (۱۳-۲۰). این میدان الکتریکی الکترون‌های عادی را تحت تأثیر قرار می‌دهد و بدین وسیله آثار مقاومتی ایجاد می‌شوند (البته تنها در ناحیه  $\lambda_e$ ). ولی یک کاواک میکروموج متشکل از یک سیم فلزی، بسته به این که آن سیم در حالت S یا N باشد، بسامد تشدید متفاوتی خواهد داشت. این اثر به طور مستقیم با رابطه  $\lambda_e - \delta$  در ارتباط است. بر این اساس، پپارد<sup>۱</sup> (در حدود سال ۱۹۵۰) مطالعات گسترده‌ای پیرامون عمق نفوذ میدان به صورت تابعی از دما، میدان خارجی و مهمتر از همه، افزودن عناصر آلیاژی انجام داده است.

معلوم شد که عمق نفوذ بیش از مقداری است که به وسیله رابطه لندن (۱۳-۳) پیش‌بینی می‌شد. به علاوه، عمق نفوذ، برخلاف  $B_c$  یا  $T_c$ ، نسبت به حضور عناصر آلیاژی بسیار حساس است. این موضوع نشان می‌دهد که  $\lambda_e$  به طول مسیر آزاد میانگین الکترون‌ها در حالت عادی حساس است، زیرا مسیر آزاد میانگین الکترون‌ها تنها کمیتی است که مقدار کمی عنصر آلیاژی می‌تواند آن را به طور اساسی تحت تأثیر قرار دهد. یک جنبه خاص این نتایج این است که وقتی مسیر آزاد میانگین الکترون‌ها کمتر از مقدار ویژه‌ای باشد، افزایش  $\lambda_e$  ناشی از ناخالصی‌های افزوده چشمگیر خواهد بود.

پپارد از این دستاوردها نتیجه گرفت که برهم‌کنش‌های به وجود آورنده نظم ابررسانایی کامل، که در ابررساناهای حجیم خالص دیده می‌شوند، بُردی دارند که با طول  $\xi_0$  مشخص می‌شود. این بدین معناست که ابرالکترون‌ها به مقدار میانگین پتانسیل مغناطیسی برداری که بر ناحیه‌ای به گستره  $\xi_0$  متوسط‌گیری شده است، پاسخ می‌دهند، زیرا ابرالکترون‌ها در این ناحیه به صورت یک واحد، یعنی به طور هم‌دوس، عمل می‌کنند. بنابراین پارامتر  $\xi_0$  طول هم‌دوسی نامیده می‌شود و می‌گوییم که یک رابطه غیرموضعی بین  $\lambda_e$  و A وجود دارد.

طول هم‌دوسی در یک آلیاژ ابررسانا ( $\xi$ ) کمتر از طول هم‌دوسی در یک فلز خالص ( $\xi_0$ ) است.  $\xi$  تابعی از طول مسیر آزاد میانگین الکترون ( $l$ ) با مقدار حدی  $\xi_0$  است. عمق نفوذ را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\lambda_e = \lambda_L \frac{\xi_0}{\xi}, \quad \frac{1}{\xi} \approx \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l} \quad (۱۳-۲۷)$$

ه<sub>0</sub> در یک ابرسانای عنصری از مرتبه<sup>c</sup> ۱۰<sup>-۴</sup>، یعنی بسیار بزرگتر از عمق نفوذ است. از آنجا که امکان تهیه لایه‌های نازک و ذرات کلوئیدی وجود دارد که حتی وقتی ابعاد خطی آنها کمتر از ه<sub>0</sub> باشد ابرسانا می‌مانند، پیارد نتیجه گرفت که ه<sub>0</sub> یک طول بحرانی برای وجود ابرسانایی نیست، بلکه بیشتر به منزله<sup>c</sup> بیشترین بُرد همدوسی در یک ابرسانای حجیم است. مفهوم همدوسی به کمک بحث‌های ترمودینامیکی نیز تأیید شد. بنابراین پیارد، در کنار مطالب دیگر، خاطر نشان ساخت که گذار بسیار تیز N-S، که در موارد خاص در بازه<sup>c</sup> دمایی کوچکتر از K ۱۰<sup>-۳</sup> صورت می‌گیرد، مانع از افت و خیزهای نظم ابرسانایی در نواحی کوچکتر از اندازه<sup>c</sup> ویژه‌ای، یعنی بعد خطی ه<sub>0</sub>، می‌شود.

ایده‌های بالا در نظریه<sup>c</sup> میکروسکوپیکی نیز به اثبات رسیده‌اند. طول همدوسی را می‌توان به برد خطی یک زوج کوپر هم نسبت داد. مفهوم همدوسی را می‌توان در نظریه<sup>c</sup> گینزبرگ-لانداؤ نیز بررسی کرد. در آن صورت مشاهده می‌شود که رابطه<sup>c</sup> زیر بین K و ه<sub>0</sub> برقرار است:

$$K \approx \lambda_e / \xi_0$$

و نیز،

$$\xi \approx \hbar v_F / \Delta$$

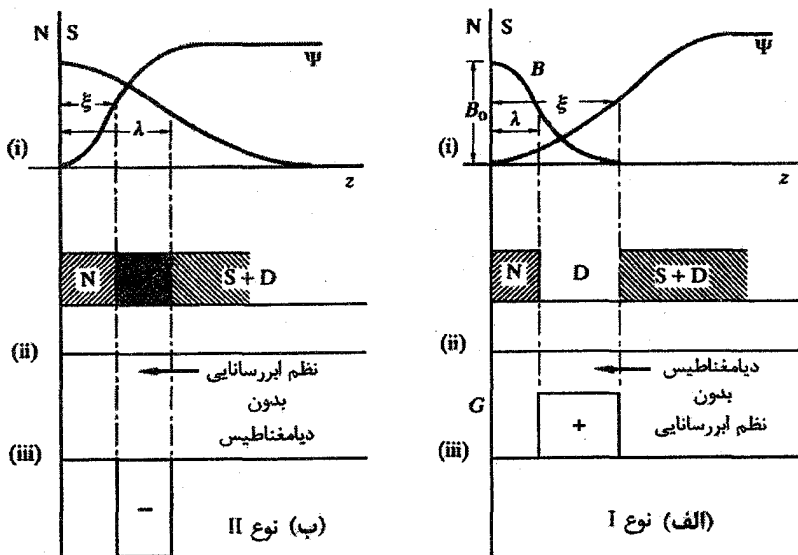
(Δ در بخش ۱۳-۹ تعریف می‌شود)، یعنی ξ هم‌ارز با فاصله‌ای است که یک الکترون در تراز فرمی و در یک مشخصه<sup>c</sup> زمانی ابرسانایی می‌پیماید. اگر رفتار ابرسانا در نواحی با گستره<sup>c</sup> خطی ه<sub>0</sub> همدوس باشد، پارامتر نظم بیشترین مقدار خود را در آن نواحی خواهد داشت. به‌علاوه، اگر لازم باشد پارامتر نظم تغییر کند (برای مثال، به خاطر حضور یک مرز)، آنگاه این تغییر همواره به آهسته‌ترین صورت ممکن رخ می‌دهد، زیرا به این ترتیب انرژی آزاد کمینه می‌شود. از طرف دیگر، تغییرات در فواصل بیش از ξ نتیجه‌ای در پی نخواهند داشت. بنابراین در هر سطح جداکننده ابرسانا از خلأ یا ماده<sup>c</sup> عادی، انتظار می‌رود که پارامتر نظم حتی در غیاب میدان مغناطیسی، از حدود صفر در اتم‌های سطحی شروع شده و به آرامی در یک فاصله<sup>c</sup> ه<sub>0</sub> از سطح به مقدار حجمی خود برسد. به طور طبیعی در یک ابرسانای فلزی خالص λ > ه<sub>0</sub> <sup>۱</sup> است، ولی با آلیاژسازی می‌توان طول همدوسی را به طور چشمگیری کاهش داد به طوری که λ < ξ باشد. این دو حالت به ترتیب با ابرساناهای نوع I و II همخوانی دارند.

## ۱۳-۶ انرژی سطحی

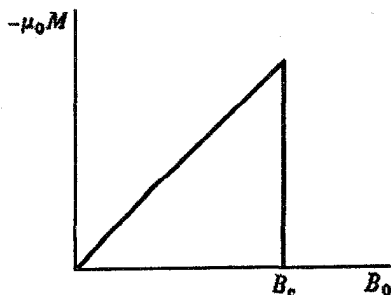
در فیزیک حالت جامد معمولاً به سطوحی که در نمونه‌های واقعی وجود دارند توجه نمی‌شود، مگر این که زمینه خاصی مورد نظر باشد، مثل بررسی ویژگی‌های تک‌بلورهای نامحدود. ولی چنانچه سطحی وجود داشته باشد، یک انرژی سطحی نیز وجود خواهد داشت. بنابراین سطح فیزیکی یک بلور شامل اتم‌هایی با پیوندهای ناقص است که انرژی سطحی و کشش سطحی را ایجاد می‌کنند. به طور مشابه، حالت فیزیکی ماده مجاور سطح یک ابررسانا، در یک حالت فیزیکی متفاوت نسبت به محیط ابررسانای حجیم نامحدود قرار دارد، لذا یک انرژی سطحی مشخصه‌ای را به وجود می‌آورد. این انرژی به اندازه نسبی  $\xi$  و  $\lambda$  بستگی دارد و رده‌بندی ابررساناها به دو نوع I و II را میسر می‌سازد.

**ابررسانای نوع I** با  $\xi < \lambda$  (شکل ۱۳-۹-الف). انرژی سطحی مثبت و بنابراین مساحت سطح کمینه است. در مورد سیم بلند مورد بحث، سطح منحصر به سطح هندسی سیم می‌شود که اجتناب‌ناپذیر است. چنین ابررسانایی اثر مایسنر کاملی را نشان می‌دهد، یعنی تمام شار مغناطیسی در گذار ابررسانایی رانده می‌شود (البته جز عمق نفوذ) و منحنی مغناطش، ظاهر مثلثی شکل مشخصی خواهد داشت (شکل ۱۳-۱۰).

**ابررسانای نوع II** با  $\xi > \lambda$  (شکل ۱۳-۹-ب). انرژی سطحی منفی است و هر چه سطح بزرگتر باشد، انرژی سیستم کمتر می‌شود. ماده یک ساختار ترکیبی  $S/N$  با حوزه‌های یک‌درمیان با مشخصه  $S$  و  $N$  را به خود می‌گیرد، که در شرایط حدی به یک «حالت گردابی» رشته‌ای تبدیل شده و با یک توزیع هندسی منظم از خطوط کوانتای شار مشخص می‌شود. هر خط یک تک‌کوانتوم شار حاصل از یک ابرجریان گردابی است. منحنی مغناطش دو شدت میدان بحرانی را نشان می‌دهد: یکی  $B_{c1}$ ، که در آن شار شروع به نفوذ به درون نمونه می‌کند، و دیگری  $B_{c2}$ ، مربوط به وقتی که گذار به حالت  $N$  کامل شده باشد (شکل ۱۳-۱۱). حالتی که در حد فاصل  $B_{c1}$  و  $B_{c2}$  برقرار است اغلب «حالت مخلوط» خوانده می‌شود. مقدار  $B_{c2}$  در واقع می‌تواند بسیار بزرگ بوده و در مواد خاصی به  $T = 50$  برسد؛ به این دلیل مواد نوع II را می‌توان در آهنرباهای ابررسانا برای ایجاد میدان‌های مغناطیسی ایستای بسیار قوی به کار برد. یکی از موادی که برای ساخت ابررساناهای تجاری به کار می‌رود  $Nb_3Sn$  با ساختار  $\beta$ -تنگستن (شکل ۲-۱۳) و  $T \approx 25$  است. البته باید توجه داشت که میدان کار یک آهنربای ابررسانا همواره بسیار کمتر از مقدار آرمانی است.

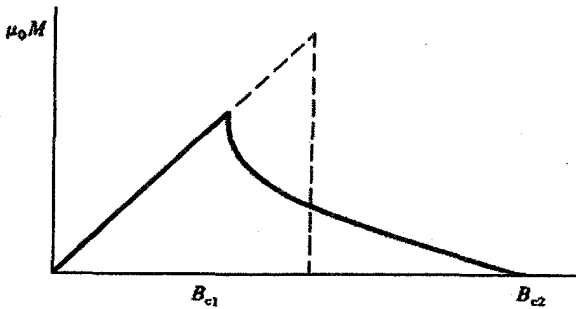


شکل ۱۳-۹ یک ابررسانا در میدان خارجی  $B_0$ : (الف) نوع I، (ب) نوع II. در سمت چپ، خلأ (V) و در سمت راست ماده ابررسانا (S) قرار دارد. میدان طبق پارامتر  $\lambda$  نفوذ می‌کند، و چگالی بار قادر به حرکت بدون مقاومت، در مسافتی که با  $\xi$  کنترل می‌شود، افزایش می‌یابد. در ابررسانای نوع I،  $\xi > \lambda$  و در نوع II،  $\xi < \lambda$  است. نمودارهای بالایی (i) تغییرات آرامی را نشان می‌دهند که در عمل صورت می‌گیرد، ولی نمودارهای (ii) همان وضعیت را نشان می‌دهند که، برای سهولت در نمایش، با مرزهای پله‌ای ساده شده است. مشاهده می‌شود که نواحی نفوذ میدان و نظم ابررسانایی در ابررسانای نوع I همپوشی ندارند و با یک ناحیه دیامغناطیس خالص از هم جدا شده‌اند؛ انرژی مغناطیسی با نظم مشخصه یک ابررسانا خنثی نمی‌شود، بنابراین انرژی مرز مثبت است (iii). ولی در مواد نوع II، نواحی نفوذ میدان و نظم ابررسانایی همپوشی می‌کنند. این ناحیه، نظم ابررسانایی دارد که انرژی را کاهش می‌دهد، بدون دیامغناطیس مربوطه که در حضور یک میدان خارجی به سهم مثبتی در انرژی می‌انجامد (رابطه (۱۳-۹) را ببینید)؛ بنابراین نتیجه یک انرژی سطحی منفی است (iii).



شکل ۱۳-۱۰ دیامغناطیس برای ابررساناهای نوع I با میدان مغناطیسی تا مقدار بحرانی به طور خطی افزایش می‌یابد. در این نقطه شار به نمونه نفوذ کرده و پذیرفتاری دیامغناطیس مقدار عادی پایین را به خود می‌گیرد.





شکل ۱۳-۱۱ رفتار دیامغناطش ابررساناهای نوع II با میدان خارجی نخست خطی است، ولی در یک میدان ویژه  $B_{c1}$ ، شار به نمونه نفوذ کرده و مغناطش کاهش می‌یابد، و سپس تا یک میدان  $B_{c2}$  نمونه به تدریج با خطوط کوانتای شار اشباع می‌شود.

ابرساناهای نوع II بیشتر از آلیاژهای فلزات واسط ساخته می‌شوند، زیرا رفتار ابررسانایی نوع II مستلزم یک طول هم‌دوسی کوچک است. پیش از این دیدیم که طول هم‌دوسی با کاهش مسافت آزاد میانگین کاهش می‌یابد. از آنجا که فلزات واسط رساناهای ضعیفی‌اند (که با آلیاژسازی، به خاطر تحمیل ناهمگنی‌ها، رسانندگی آنها کمتر نیز می‌شود)، لذا ابررساناهای نوع II را به وجود می‌آورند. البته می‌توان یک ابررسانای نوع I مثل Pb را با آلیاژسازی به یک ابررسانای نوع II تبدیل کرد، ولی مقادیر  $B_{c2}$  بسیار بالا تنها با استفاده از فلزات واسط قابل دستیابی‌اند (مواد سرمایی جدید با  $T_c$  بالا مستثنا هستند).

### ۱۳-۷ نظریه BCS

اختلاف انرژی حالت‌های S و N بسیار کم و از مرتبه  $10^{-6}$  eV بر الکترون ظرفیت<sup>۱</sup> است که بسیار کمتر از میزان عدم قطعیت در محاسبه انرژی یک الکترون در حالت عادی است. تنها امید برای طرح هر نظریه اتمی کمی پیرامون ابررسانایی بر این باور استوار است که سازوکار خاصی در کار است و حالت‌های N و S اختلافی منحصر به فرد دارند. اگر حالت‌های N و S از جنبه‌های دیگر یکسان باشند، آنگاه کمبود آگاهی ما از رفتار الکترونی به طور یکسان به هر دو حالت اعمال خواهد شد،

۱- چگالی اتم‌های یک فلز حدود  $4 \times 10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$  است، که معادل با چگالی الکترون‌های ظرفیت از مرتبه  $10^{23}$   $\text{cm}^{-3}$  است. در صفر مطلق، حدود  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  الکترون، زوج کوپر تشکیل می‌دهند، که موجب یک انرژی چگالش در حدود  $10^{21}$   $\text{eV cm}^{-3}$  می‌شوند. از آنجا که  $10^{-6}$  eV  $\approx \Delta$  است، انرژی حالت S از مرتبه  $10^{-6}$   $\Delta$  eV بر الکترون ظرفیت است، یعنی حدود  $10^{-6}$  eV بر الکترون ظرفیت از حالت N کمتر است.

و می‌توان امیدوار بود که خطاها با هم حذف شوند. در ادامه نخست فرض می‌کنیم که دما صفر مطلق یا بسیار نزدیک به آن است.

این سؤال مطرح است که سازوکار حاکم چیست و چه نوع نظم داخلی حالت ابرساتایی را مشخص می‌کند. بررسی‌های عملی و نظری به وجود یک برهم‌کنش الکترون-فونون اشاره دارند. برهم‌کنش الکترون-فونون عامل اصلی مقاومت الکتریکی فلزات در دماهای معمول است، بنابراین شاید عجیب به نظر آید که همان سازوکار مسؤول ابرساتایی نیز باشد. از طرف دیگر، تجربه همچنین نشان می‌دهد که بیشتر ابرساتانهای فلزی خالص در حالت عادی رساناهای ضعیفی‌اند. در واقع تاکنون خاصیت ابرساتایی در بهترین رساناهای فلزی، یعنی فلزات تک‌ظرفیتی، حتی در پایین‌ترین دماهای قابل دسترس (از مرتبه  $10^{-3}$  K) مشاهده نشده است.

تا جایی که نظم داخلی ابرساتان مورد نظر باشد، استدلال کوپر مبنی بر این که دو الکترون برانگیخته به ترازهای بالای یک دریای فرمی آرام کاملاً پُر، در حضور یک برهم‌کنش جاذبه (هر قدر هم که ضعیف باشد) یک زوج مقید تشکیل می‌دهند، یک نتیجه بسیار مهم بود. اسپین کل حالت زوج منفرد صفر است و وقتی مرکز جرم آن ساکن باشد، یعنی وقتی بردارهای موج دو الکترون زوج برابر و مخالف باشند، زوج در پایدارترین حالت خود قرار دارد. با این وجود، حالت زوج می‌تواند دارای تکانه باشد و در شبکه حرکت کند. ولی اگر انرژی جنبشی آن به انرژی بستگی حالت زوج برسد، در آن صورت زوج به دو الکترون مستقل تجزیه می‌شود. هنگامی که انرژی بستگی زوج از مرتبه  $k_B T_c$  است، گسترش فضایی تابع موج آن از مرتبه  $10^{-4}$  cm خواهد بود، که به بُعد مهمی، نظیر طول همدوسی، اشاره دارد.

برهم‌کنش الکترون-فونون چگونه می‌تواند یک نیروی جاذبه غیرمستقیم بین الکترون‌ها ایجاد کند؟ الکترون‌ها و یون‌های سازای شبکه دارای بار مخالفند. هر الکترون ضمن حرکت، شبکه را در امتداد مسیرش قطبیده می‌کند، و قطبش تا زمانی که تب فونون‌ها جابه‌جایی یون‌ها را پخش کند، باقی می‌ماند. این مدت آن قدر زیاد هست که یک الکترون دیگر قادر به دریافت قطبش موضعی حاصل از الکترون اول باشد. به این ترتیب انرژی پتانسیل آن کاهش می‌یابد؛ بنابراین این فرآیند را می‌توان به صورت یک جاذبه مؤثر بین الکترون‌ها در نظر گرفت. برای الکترون‌های با اسپین مخالف و بردار موج برابر و مخالف، جاذبه بیشینه است. در حالتی که جفت‌شدگی الکترون-فونون شدید و مقادیر  $N(E_F)$  زیاد باشد، جاذبه برای غلبه بر دافعه کولنی استتار شده متداول بین الکترون‌هایی که از هم فاصله دارند کافی است، به طوری که یک نیروی جاذبه برآیند وجود خواهد داشت که می‌تواند موجب تشکیل زوج کوپر شود.

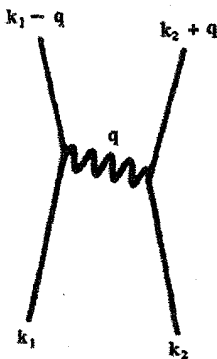
باردین، کوپر و شریف‌نظریه خود را با این پیش‌فرض که برهم‌کنش الکترون-فونون عاملی برای آفرینش زوج‌های کوپر است مطرح کردند، ولی در اصل تحصیل نظریه کلی مستقل از منشأ برهم‌کنش است، البته به شرطی که برهم‌کنش موجب یک جاذبه خالص شود. با وجود این، همه شواهد تجربی و نظری که از زمان انتشار نظریه در سال ۱۹۵۷ گردآوری شده‌اند، فرض اولیه مبنی بر این که منشأ واقعی نیروی جاذبه بین الکترون‌ها در ابررساناهای فلزی معمولی، برهم‌کنش الکترون-فونون است را تأیید می‌کنند. ابررساناهای مسی دمای بالا و فرمیونی سنگین استثنا بوده و در حال حاضر توافقی پیرامون منشأ ابرسانایی در این مواد وجود ندارد.

### ۱۳-۸ زوج‌های برهم‌کنشگر

در فرومغناطیس‌ها، وجود یک گشتاور اتمی شرطی لازم است ولی برای ایجاد خاصیت فرومغناطیسی کافی نیست، بلکه سازوکاری باید وجود داشته باشد که گشتاورهای اتمی روی اتم‌های مختلف جفت شوند. به طور مشابه، تشکیل زوج‌های کوپر یک شرط لازم برای ایجاد ابررسانایی است، ولی کافی نیست. زوج‌ها باید به صورت تعاونی برهم‌کنش کنند تا ساختار الکترونی پایدار جدیدی که کاملاً متفاوت از ساختار الکترونی فلز معمولی است ایجاد شود. این ساختار جدید، حالت پایه ابررسانا (حالت چگالیده) است.

تابع موج یک زوج کوپر معین چنان در فضا گسترش می‌یابد که با تابع موج میلیون‌ها زوج ایستای مشابه همپوشی می‌کند. برهم‌کنش‌های بین این حالت‌های زوجی همپوشان، حالت پایه جدیدی برای ابررسانا ایجاد می‌کند. این «برهم‌کنش» را می‌توان بر حسب گذار بین دو پیکربندی الکترونی تبهگن توصیف کرد، که تنها تفاوت آنها تغییر یک حالت زوجی  $\downarrow k_+$ ،  $\uparrow k_+$  به  $\downarrow k_-$ ،  $\uparrow k_-$  است. روشن است که برای وقوع چنین گذاری باید نخست حالت‌های  $k$  اشغال و حالت‌های  $k'$  خالی باشند. به طور معمول، تابع موج یک سیستم بس الکترونی از برهم‌نهم حاصل ضرب‌های پادتقارنی توابع موج تک‌ذره‌ای ساخته می‌شود. هر حاصل ضرب متناظر با یک پیکربندی خاص مختصات الکترونی است. به خاطر تمیزناپذیری الکترون‌ها، پیکربندی‌های مختلف تبهگن و دارای احتمال یکسانند و هر حاصل ضرب، بنا بر اصل طرد پاؤلی، باید پادمتقارن باشد. یعنی هر پیکربندی دلخواه از مختصات الکترونی دقیقاً با همان احتمالی که می‌تواند یک تابع موج حاصل ضربی با علامت منفی بسازد، قادر به ایجاد یک تابع موج حاصل ضربی با علامت مثبت نیز هست. وقتی الکترون‌ها به صورت ذرات مستقل رفتار می‌کنند، برهم‌کنش‌های دودره‌ای دربردارنده حاصل ضرب‌های دو تابع موج مختلفند (هر تابع موج متناظر با یک پیکربندی الکترونی است)، که با توجه به برابر بودن احتمال علامت‌های

مثبت و منفی، میانگین مجموع برهم کنش‌های دوزره‌ای صفر می‌شود. از سوی دیگر، در صورتی که برهم کنش بین پیکربندی‌های الکترونی‌ای رخ دهد که تنها از نظر اشغال زوج حالت‌ها با هم تفاوت دارند، آنگاه حاصل ضرب‌های قابل قبول توابع موج همواره مثبتند. در این صورت، در حضور یک پتانسیل جاذبه دوزره‌ای، یک برهم کنش زوج‌کننده ایجاد می‌شود که موجب کاهش انرژی سیستم خواهد شد. هر چه تعداد گذارهای زوجی مجاز بیشتر باشد، کاهش انرژی بیشتر خواهد بود. کدام الکترون‌ها زوج کوپر تشکیل می‌دهند؟ از آنجا که برهم کنش جاذبه به واسطه فونون‌ها صورت می‌گیرد، لذا باید یک مبادله انرژی و تکانه بین الکترون‌ها و فونون‌ها وجود داشته باشد. معمول است که برهم کنش را به صورت شکل ۱۳-۱۲ نمایش می‌دهند. برای تشکیل یک زوج کوپر، الکترون‌ها باید به بالای انرژی فرمی برانگیخته شوند. بنا بر اصل پاؤلی، تنها الکترون‌های بسیار نزدیک به انرژی فرمی قادر به دریافت انرژی‌های کوچک هستند. از آنجا که انرژی فونون‌ها در مدل دبای به کمتر از  $\hbar\omega_D$  محدود است، باردین، کوپر و شریف‌ر فرض کردند که تنها الکترون‌های موجود در یک لایه سطحی  $E_F \pm 1/2\hbar\omega_D$  قادر به دریافت انرژی فونون‌ها و تشکیل زوج هستند ( $1/2\hbar\omega_D$  میانگین تقریبی انرژی یک فونون است). به عبارتی، تعداد  $1/2N(E_F)\hbar\omega_D$  از الکترون‌ها به حالت‌های  $N(E_F)\hbar\omega_D$  که ممکن است مجاز به برهم کنش‌های زوجی باشند، دسترسی دارند. توصیف دیگر این است که بسامدهای برانگیزش مؤثر الکترون‌های با انرژی برانگیختگی بیش از  $\hbar\omega_D$  خارج از محدوده پاسخ ارتعاشی شبکه قرار می‌گیرند، بنابراین قادر به ایجاد جابه‌جایی‌های یونی لازم برای برهم کنش‌های مثبت نیستند.



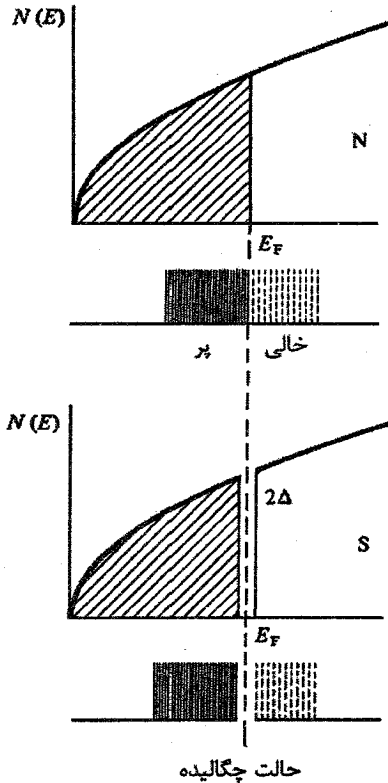
شکل ۱۳-۱۲ طرحواره‌ای از برهم‌کنش الکترون‌ها به واسطه فونون‌ها. یک الکترون با بردار موج  $k_1$  شبکه را قطبیده می‌کند و یک فونون با بردار موج  $q$  خلق می‌شود. الکترون دیگری با بردار موج  $k_2$  فونون را جذب می‌کند. نتیجه نهایی دو الکترون با بردارهای موج  $k_1 + q$  و  $k_2 - q$  است.

در ظاهر با وضعیتی متناقض روبه‌رو هستیم که افزایش انرژی جنبشی الکترون‌های نزدیک به تراز فرمی موجب تشکیل زوج‌های کوپر و در نتیجه کاهش انرژی پتانسیل می‌شود، تا آنجا که این کاهش انرژی پتانسیل بیش از مقدار لازم برای جبران انرژی برانگیختگی اولیه و هر گونه دافعه کولنی بین الکترون‌هاست. به این ترتیب، انرژی کل نسبت به انرژی مربوط به توصیف تک‌الکترونی متداول حالت‌های یک فلز کاهش می‌یابد. در چنین شرایطی و در دماهای به حد کافی پایین، زوج‌های کوپر خودبه‌خود تشکیل می‌شوند. تمام توابع موج زوجی شکل یکسانی دارند، و برهم‌نهی آنها آنچه را که «حالت چگالیده» خوانده می‌شود توصیف می‌کند. حالت چگالیده یا انبوهه زوج‌های برهم‌کنشگر، ماهیت همگن جدیدی را در ساختار الکترونی به نمایش می‌گذارد.

### ۱۳-۹ حالت چگالیده

یک ابررسانا تشکیل شده است از الکترون‌های حالت‌های تک‌الکترونی معمول و الکترون‌هایی که حالت چگالیده (یک تک‌حالت کوانتومی تنها مربوط به زوج‌های کوپر برهم‌کنشگر همپوشان) را اشغال می‌کنند (شکل ۱۳-۱۳). توابع موج زوج‌های منفرد بسامد (انرژی) برابر، طول موج (تکانه) یکسان و رابطه فازی ثابتی دارند. حالت چگالیده با حاصل ضرب این توابع موج زوج‌ها توصیف می‌شود، و در غیاب میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی، مرکز جرم آن ایستاست. فاز نسبی در کل سیستم زوج‌های برهم‌کنشگر ثابت است، به طوری که سیستم ماهیت واحدی را تشکیل می‌دهد. اگر یک زوج از حالت چگالیده خارج شود، آنگاه باید به دو الکترون مستقل «شکسته» شود، که این مستلزم یک انرژی  $2\Delta$  (انرژی بستگی یک زوج کوپر در حالت چگالیده) است.

اما حالت چگالیده چگونه منجر به ابررسانایی می‌شود؟ پاسخ این سؤال در مشخصه منحصربه‌فرد حالت چگالیده (یعنی همدوسی و گاف انرژی مربوطه) نهفته است. همه زوج‌های کوپر در حالت چگالیده باید انرژی یکسان و فاز نسبی ثابتی داشته باشند. اگر حالت چگالیده حرکت کند، حرکت آن باید همدوس باشد و تغییری در انرژی یا فاز نسبی زوج‌ها ایجاد نشود. تنها راهی که یک زوج در حالت چگالیده می‌تواند متفاوت از زوج‌های دیگر عمل کند، این است که دیگر زوج نباشد، و این مستلزم یک انرژی  $2\Delta$  است. اگر یک میدان الکتریکی بکنواخت به ابررسانا اعمال شود، نیروی یکسانی به همه زوج‌های حالت چگالیده وارد می‌شود و همه به یک سمت حرکت کرده و یک جریان به وجود می‌آورند. برای این که مشخصه منحصربه‌فرد حالت چگالیده حفظ شود، همه زوج‌ها باید انرژی و رابطه فازی یکسان خود را حفظ کنند.



شکل ۱۳-۱۳ حالت‌های الکترونی پُر و خالی، به صورتی که در دو حالت عادی و ابررسانایی بروز می‌کنند. حالت چگالیده تنها در حالت ابررسانایی وجود دارد، و در تراز فرمی کشیده شده است. ولی از آنجا که حالت چگالیده یک حالت پایه جمعی است، نمایش آن بر نمودار نواری معمولی ممکن نیست.  $2\Delta$  گاف انرژی مربوط به حضور حالت چگالیده است (جدول ۱۲-۳ را ببینید).

جدول ۱۳-۳ برخی مقادیر گاف انرژی.

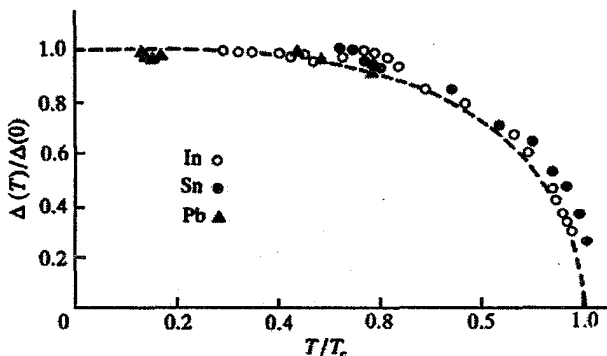
عنصر	$2\Delta$ (°) (meV)
Al	۰٫۳۴
Sn	۱٫۱۵
Pb	۲٫۷۳
V	۱٫۶
Nb	۳٫۰
Ta	۱٫۴

فرض کنیم یک اختلاف پتانسیل  $V$  بین دو سر ابررسانا وجود داشته باشد. در آن صورت هر زوج کوپری که عرض ابررسانا را ببیماید، به اندازه  $2eV$  انرژی کسب می کند. در این صورت، بخش های مختلف حالت چگالیده، انرژی های متفاوتی خواهند داشت. به طور مشابه، پس از گذشت زمان  $t$ ، یک جابه جایی فاز  $2eVt/\hbar$  بین زوج ها در دو سر ابررسانا به وجود خواهد آمد. زوج های همپوشان دیگر انرژی و رابطه فازی یکسانی نداشته و در نتیجه حالت چگالیده از بین خواهد رفت. بنابراین برای حفظ حالت چگالیده، زوج های حالت چگالیده باید بدون ایجاد اختلاف پتانسیل حرکت کرده و جریان را حمل کنند. همچنین لازم به ذکر است که در غیاب اتم های ناخالصی مغناطیسی، سازوکاری برای پراکندگی زوج ها وجود ندارد.

به عبارت ساده تر می توان گفت که حالت چگالیده یا به صورت ماهیتی همگن با فاز نسبی ثابت وجود دارد، یا اصلاً وجود ندارد. اگر حالت چگالیده وجود داشته باشد، می تواند حامل جریان باشد، و به شرط آن که انرژی مربوط به حرکتش برای از بین بردن آن کافی نباشد، حرکتش با افت ولتاژ همراه نخواهد بود، زیرا حالت چگالیده نمی تواند انرژی های کمتر از  $2\Delta$ ، یعنی انرژی لازم برای شکستن یک زوج از حالت چگالیده، را دریافت کند. حالت چگالیده در دمای صفر مطلق توسط یک میدان مغناطیسی خارجی با شدت  $B_{0c}$ ، موسوم به میدان بحرانی، یا ابرجریانی که برای ایجاد این میدان کافی باشد، از بین می رود.

با افزایش دما به بالای صفر چه رخ می دهد؟ افزایش دما موجب تحریک گرمایی حالت چگالیده می شود و این احتمال وجود دارد که زوج ها شکسته شوند. به این ترتیب، با افزایش دما چگالی زوج ها در حالت چگالیده کاهش می یابد، لذا از پایداری آن کاسته می شود. همچنین، انرژی بستگی زوج کاهش می یابد و میدان بحرانی کمتر می شود. با این همه، حالت چگالیده ویژگی های یگانه خود را حفظ می کند. با توجه به چگالی بسیار بالای زوج های کوپر در صفر مطلق<sup>۱</sup>، کاهش اولیه تعداد زوج ها اثر چندانی بر  $2\Delta$  ندارد، ولی با افزایش تدریجی دما و دور شدن از صفر مطلق، پایداری تعاونی حالت چگالیده به تدریج کم می شود، که کاهش تصاعدی  $2\Delta$  را در پی دارد. با نزدیک شدن به دمای بحرانی  $(T_c)$ ، این فرآیند به طور فزاینده ای شدت می گیرد (شکل ۱۳-۱۴). در دمای  $T_c$  داریم:  $2\Delta = 0$ ، ضمن این که چگالی زوج ها صفر شده و در نتیجه حالت چگالیده از بین می رود. در عین حال در مدتی که این فرآیند رخ می دهد، مقاومت الکتریکی کاملاً صفر است.

۱- از آنجا که برای سرب در صفر مطلق داریم:  $N(E_F) \approx 0.3 \text{ eV}^{-1} \text{ at}^{-1}$  و  $\text{eV} \approx 1.0^{-3} \times 2.7 \times 10^7$ ، بنابراین  $N(E_F) \Delta(0) \approx 4 \times 10^{-3} \text{ at}^{-1} \approx 1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ، به عبارتی چگالی زوج ها در سرب از مرتبه  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  است.



شکل ۱۳-۱۴ تغییرات گاف انرژی به صورت تابعی از دما. منحنی نقطه‌چین پیش‌بینی نظریه BCS است، در حالی که نقطه‌ها، داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های تونل‌زنی، بخش ۱۳-۱۱، هستند [۵].

نظریه BCS در ساده‌ترین شکل خود فرمول‌های کمی زیر را به دست می‌دهد:  
(الف)

$$T_c = \theta_D \exp\left[\frac{-1}{VN(E_F)}\right] \quad (28-13)$$

که در آن،  $V$  پتانسیل برهم‌کنش مؤثر الکترون-فونون و  $N(E_F)$  چگالی حالت‌های یک اسپین معین در تراز فرمی است. روشن است که  $1 \ll VN(E_F)$ ، که این شرط حد جفت‌شدگی ضعیف خوانده می‌شود.<sup>۱</sup>

(ب)

$$W = -\frac{B_{co}^2}{2\mu_0} = -\frac{1}{2}N(E_F)\Delta^2 \quad (29-13)$$

که  $W$  انرژی چگالش بر واحد حجم است.

(پ)

$$2\Delta = 3.53 k_B T_c \quad \text{برای } T = 0 \text{ K} \quad (30-13)$$

(ت)

$$N(E') = \begin{cases} N(E_F) \frac{|E'|}{(E'^2 - \Delta^2)^{1/2}} & (E' \geq \Delta) \\ 0 & (E' < \Delta) \end{cases} \quad (31-13)$$

که در آن،  $E'$  انرژی برانگیختگی است که نسبت به انرژی فرمی سنجیده می‌شود و  $N(E')$  چگالی حالت‌های الکترونی مستقلی است که از حالت چگالیده برانگیخته شده‌اند.

۱- وقتی این شرط برقرار نباشد، جفت‌شدگی شدید است، مانند ترکیبات با ساختار  $\beta$ -تنگستن؛ در آن صورت نظریه BCS باید اصلاح شود.

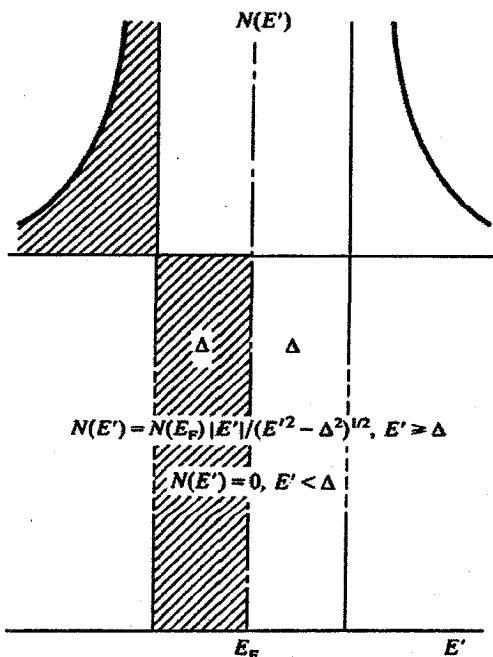
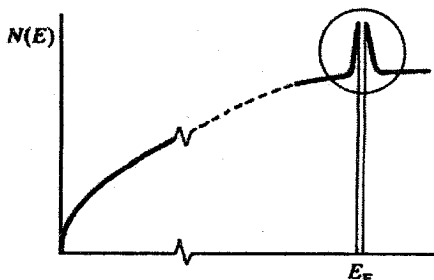


۱۳-۱۰ طیف انرژی برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای (شبه ذرات)<sup>۱</sup>

یک ابرسانا در نزدیکی صفر مطلق متشکل از الکترون‌های معمولی و حالت چگالیده است. الکترون‌های معمولی حالت‌های تک‌ذره‌ای با انرژی‌های کمتر از  $E_F - \Delta$  را اشغال می‌کنند و حالت‌های با انرژی بیش از  $E_F + \Delta$  خالی‌اند (شکل ۱۳-۱۳). اگر تعداد الکترون‌ها به وسیله یک چشمه خارجی افزایش یابد یا الکترون‌هایی از شکسته شدن زوج‌ها تولید شوند، در آن صورت گفته می‌شود که برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای، که اغلب شبه‌ذره خوانده می‌شوند، تولید شده‌اند. چگالی حالت‌های این برانگیختگی‌ها،  $N(E')$ ، به گونه‌ای محاسبه می‌شوند که چنان که در شکل ۱۳-۱۵ نشان داده شده است، با رابطه (۱۳-۳۱) سازگار باشند. خط افقی بالایی در این شکل معرف چگالی حالت‌های الکترونی در انرژی فرمی برای ماده معمولی است، در حالی که منحنی‌های قله‌دار،  $N(E')$  را نمایش می‌دهند. با استفاده از رابطه (۱۳-۳۱)، به سادگی می‌توان محاسبه کرد که تعداد  $N(E_F)\Delta$  حالت تک‌الکترونی در هر یک از دو قله‌ای که به طور متقارن در طرفین  $E_F$  قرار گرفته‌اند وجود دارد.

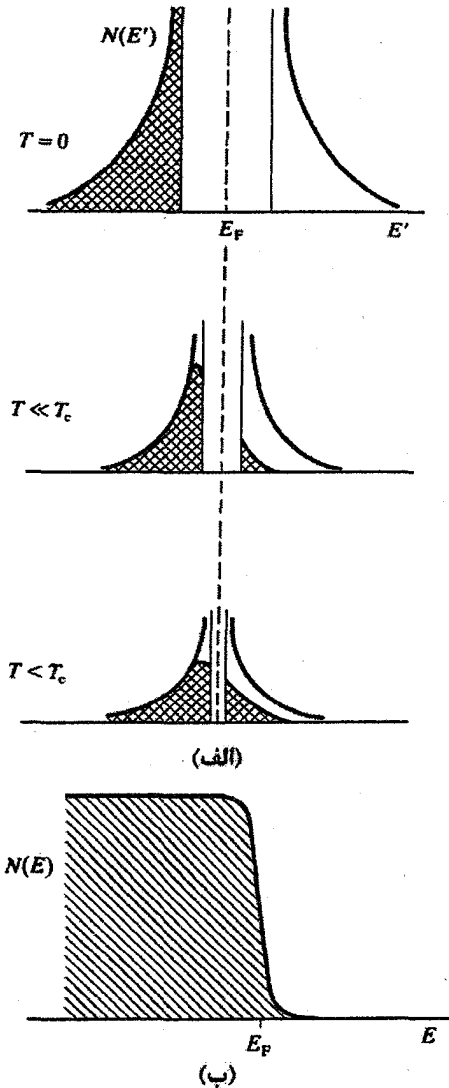
در صفر مطلق، هیچ برانگیختگی شبه‌تک‌ذره‌ای آزادی وجود ندارد (شکل ۱۳-۱۳) و صرفاً برای راحتی، این حالت را می‌توان به گونه‌ای مشابه با حالت نیم‌رسانای کاملاً نارسانا نمایش داد. بنابراین تا وقتی که برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای مورد نظر باشند، شکل ۱۳-۱۳ را می‌توان به صورت شکل ۱۳-۱۵ نمایش داد. نوار پایینی  $N(E')$  را کاملاً پُر و قسمت بالایی آن را کاملاً خالی در نظر می‌گیریم. افزایش دما موجب شکسته شدن زوج‌ها به الکترون‌های مستقل می‌شود. بر اساس شکل ۱۳-۱۵، این فرآیند به صورت برانگیختگی الکترون‌ها در عرض گاف  $2\Delta$ ، و در نتیجه ایجاد حالت‌های تک‌ذره‌ای آزاد در نوارهای بالایی و پایینی نمایش داده می‌شود. با افزایش دما،  $\Delta$  کوچکتر و حالت چگالیده رقیق و رقیقتر می‌شود و با رسیدن به دمای  $T = T_c$ ، نوار دوباره به شکل نوار حالت عادی در می‌آید (شکل ۱۳-۱۶). تأکید می‌شود که این مدل "نیم‌رسانا" برای برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای، تنها به منظور یک توصیف تصویری ساده از تشکیل شبه‌تک‌ذرات از حالت چگالیده به کار می‌رود. به ویژه، نباید از یاد برد که گاف انرژی  $2\Delta$  وابسته به سطح فرمی است و با گاف‌های انرژی موجود در مرزهای منطقه بریلوئن، که برای رفتار فلزات معمولی و نیم‌رساناها از اهمیت بسیاری برخوردارند، هیچ ارتباطی ندارد.

۱- تک‌ذرات (یعنی الکترون‌ها) شبه‌ذره نامیده می‌شوند، زیرا یک برانگیختگی از حالت پایه سیستم را نمایش می‌دهند. توابع موج شبه‌ذرات مختلف همدوسی فازی نداشته و قادر به ایجاد خواص مشخصه حالت چگالیده زوجی نیستند.



شکل ۱۳-۱۵ چگالی برانگیختگی‌های شبه‌ذرات (یعنی الکترون‌ها)،  $N(E')$ ، در حالت S در صفر مطلق.  $E'$  نسبت به تراز فرمی سنجیده شده است. وضعیت در صفر کلویین مشابه با حالت یک نیم‌رسانای ذاتی است. الکترون‌ها نمی‌توانند حامل هیچ جریانی باشند، زیرا همه حالت‌های اشغال شده به اندازه گاف انرژی  $2\Delta$  از حالت‌های خالی فاصله دارند. نواحی سایه‌خورده یکسانند. حالت‌های تک‌ذره‌ای که به طور عادی در نبود گاف اشغال شده‌اند، در زیر گاف جای گرفته‌اند. به طور مشابه، حالت‌های خالی که درست بالای تراز فرمی قرار دارند به یک بازه انرژی باریک نزدیک به  $E_F$  محدود می‌شوند و اندازه آنها در مقیاس ساختار نواری انرژی متداول ناچیز است.

در هر صورت، توصیف بالا در بحث تونل‌زنی بین دو ابررسانا که با یک لایه نارسانای بسیار نازک از هم جدا شده‌اند (بخش بعد) مفید است، ضمن این که به فهم کیفی ظرفیت گرمایی و رسانندگی گرمایی یک ابررسانا نیز کمک می‌کند.



شکل ۱۳-۱۶ (الف) اثر دما بر چگالی حالت‌های شبه‌ذرات. از آنجا که گاف انرژی با دما کاهش می‌یابد، تعداد حالت‌های شبه‌ذرات نیز کم می‌شود. خط پایه، چنان که در شکل ۱۳-۱۵ تشریح شد،  $N(E_F)$  است. (ب) وقتی  $T = T_c$  است، گاف انرژی و همراه با آن، حالت‌های شبه‌ذرات، ناپدید شده و بار دیگر ساختار نواری حالت عادی شکل می‌گیرد.

در دماهای بسیار پایین، سهم الکترونی در ظرفیت گرمایی یک ابررسانا به طور نمایی وابسته به دماست. این موضوع با توجه به گاف انرژی  $2\Delta$  بین برانگیختگی‌های تک‌ذره‌ای از حالت چگالیده، قابل توجیه است. در دماهای پایین،  $2\Delta$  بسیار آرام با دما تغییر می‌کند (شکل ۱۳-۱۴). این امر موجب

انرژی برانگیختگی ثابت و بستگی نمایی ظرفیت گرمایی به دما می‌شود. رسانش گرما در حالت N یک فلز خالص (مثل Cu, Sn یا Pb) به شدت به تحریک گرمایی الکترون‌ها در حالت‌های نزدیک به تراز فرمی بستگی دارد. الکترون‌های برانگیخته از طریق برهم‌کنش با گاز فونونی به حالت‌های خالی زیر تراز فرمی برمی‌گردند و انرژی به شبکه منتقل می‌شود. البته پیش از این برخورد ناکشسان، الکترون‌ها مسافتی به طول  $v_{FT}$  را می‌پیمایند، که  $\tau$  زمان واهلش برخوردهای الکترون-فونون است. بنابراین در حضور یک شیب دمایی، انرژی از نواحی گرم‌تر به نواحی سردتر نمونه منتقل می‌شود. شار بار خالصی وجود ندارد، زیرا الکترون‌های سرد نیز با یک مسیر آزاد میانگین یکسان  $v_{FT}$ ، به ناحیه گرم‌تر شارش می‌یابند.

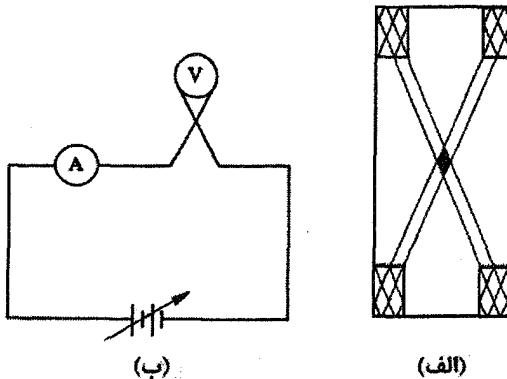
روشن است که حالت چگالیده ابررسانا نمی‌تواند گرما را به‌خوبی هدایت کند، زیرا انرژی‌های کمتر از  $2\Delta$  را نمی‌پذیرد. به‌علاوه، آن دسته از حالت‌های تک‌ذره‌ای که به طور معمول بیشترین سهم را در رسانش گرما دارند (یعنی الکترون‌های نزدیک به  $E_F$ )، با ایجاد حالت چگالیده از بین می‌روند. در نتیجه کاهش محسوس رسانندگی گرمایی، که یکی از مشخصه‌های گذار N-S است، بر اساس حالت پایه BCS در ابررساناها به‌راحتی قابل توجیه است. مسلماً در بازه دمایی  $T_c < T < T_c$ ، همواره زوج‌های شکسته‌ای وجود دارند که حالت‌های تک‌ذره‌ای پر و خالی مجاور هم را در نوارهای بالایی و پایینی ایجاد می‌کنند (شکل ۱۳-۱۶)، ولی تا زمانی که T از مرتبه  $T_c$  نشده است، سهم آنها در رسانندگی گرمایی بسیار محدود می‌ماند.

### ۱۳-۱۱ تونل‌زنی گیاور<sup>۱</sup>

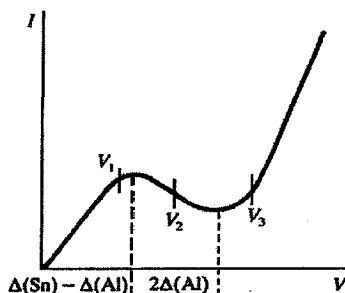
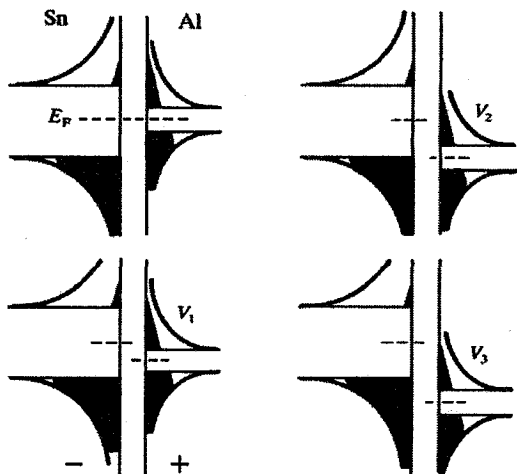
تونل‌زنی به معنی نفوذ کوانتوم مکانیکی به سدهای پتانسیلی است که نفوذ به آنها از لحاظ کلاسیکی ناممکن است. در اینجا منظور از سد، یک لایه نازک اکسیدی نارساناست که یا یک فلز معمولی و یک ابررسانا، و یا دو ابررسانا را از هم جدا می‌کند. در اینجا حالت دوم را در نظر می‌گیریم. به طور تجربی، برای تهیهٔ «پیوندهای تونلی»، چنان که اغلب خواننده می‌شوند، نخست یک نوار آلومینیم با پهنای حدود ۱ mm و ضخامتی حدود ۲۰۰ nm روی یک تیغهٔ شیشه‌ای تمیز میکروسکوپ به روش تبخیر لایه‌گذاری می‌شود. سپس این نوار در معرض هوا (یا یک فشار جزئی اکسیژن) قرار می‌گیرد تا یک لایهٔ اکسید به ضخامت ۱ تا ۱٫۵ nm روی آن تشکیل شود. نوار دومی با ابعاد مشابه، اما این بار از یک فلز دیگر (مثلاً قلع) به روش تبخیر و به صورت ضربدری بر لایهٔ اول نشانده می‌شود. به این ترتیب، پیوند به صورت یک ساندویچ کوچک  $1 \text{ mm}^2$  از Al و

Sn است، که با لایه نارسای اکسید آلومینیم «پُر شده» است. در پایان، الکترودهایی که سیم‌های رابط بر آنها لحیم خواهند شد نیز به روش تبخیر روی تیغه لایه‌گذاری می‌شوند. مقاومت چنین پیوندی ممکن است  $50 \Omega$  باشد. لایه اکسید باید به حد کافی نازک باشد تا تابع موج یک الکترون در Al بتواند در لایه اکسیدی نفوذ کرده و دامنه محدودی در فلز دیگر، در اینجا Sn، داشته باشد. در شکل ۱۳-۱۷، این پیوند در یک مدار سری ساده به کار برده شده است. در غیاب ولتاژ خارجی، ترازهای فرمی دو فلز بر هم منطبق بوده و هیچ جریانی از الکترون‌ها شارش ندارد. اکنون پیوند تغذیه می‌شود به طوری که Al نسبت به Sn مثبت باشد (شکل ۱۳-۱۸)؛ در این صورت یک جریان الکترونی ضعیف از Sn به Al شارش می‌یابد. این جریان ضعیف است، زیرا ناشی از چگالی اندک الکترون‌های برانگیخته به ترازهای بالای گاف انرژی Sn است که با تونل‌زنی از میان لایه اکسیدی می‌توانند به حالت‌های خالی قابل دسترس در Al برسند. به یاد داشته باشید که برای تونل‌زنی باید برای یک الکترون در یک حالت اشغال شده، یک حالت خالی قابل دسترس با همان انرژی در طرف مقابل سد وجود داشته باشد.

با افزایش ولتاژ تغذیه، حد پایینی گاف انرژی Al به حد پایینی گاف Sn نزدیک می‌شود، و با شارش الکترون‌ها از نوار تقریباً پر Sn در زیر گاف انرژی به ترازهای خالی در نوار متناظر Al، جریان افزایش می‌یابد. وقتی با افزایش بیشتر ولتاژ، انرژی‌های پایین گاف بر هم منطبق شوند، جریان به یک بیشینه رسیده و دیگر افزایش نمی‌یابد. حتی به علت کاهش چگالی حالت‌های دسترس‌پذیر، ممکن است جریان کاهش یابد. این مهم از آنجا ناشی می‌شود که نوار تقریباً پر Sn شروع به همپوشی با نیمه پایینی گاف انرژی Al می‌کند، به طوری که در Al، حالتی برای دریافت الکترون از Sn باقی نمی‌ماند.



شکل ۱۳-۱۷ (الف) یک پیوند تونل‌زنی که در برخوردگاه دو نوار فلزی نازک که به روش تبخیر بر یک تیغه شیشه‌ای میکروسکوپ لایه‌گذاری شده‌اند، شکل گرفته است. (ب) یک مدار تونل‌زنی DC ساده.



شکل ۱۳-۱۸ حالت‌های شبه‌ذرات در یک پیوند Sn / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al با تغییر ولتاژ تغذیه، حالت‌های Al چنان که نشان داده شده است، از مقابل حالت‌های Sn می‌گذرند، که موجب یک مشخصه جریان-ولتاژ نظیر نمودار پایینی می‌شود. به این ترتیب می‌توان  $\Delta(\text{Sn}) - \Delta(\text{Al})$  و  $2\Delta(\text{Al})$  را تعیین کرد. نقاط  $V_1$ ،  $V_2$  و  $V_3$  با حالت‌های نشان داده شده در بخش‌های بالایی شکل متناظرند.

این وضعیت تا زمانی که حد بالایی گاف انرژی Al بر مرز پایینی گاف Sn منطبق شود، برقرار خواهد بود. با افزایش بیشتر ولتاژ تغذیه، نوار "پر" Sn رویه‌روی نوار "خالی" Al قرار می‌گیرد. این یک وضعیت آرمانی است و با افزایش ولتاژ، جریان به طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

مشخصه کامل تونل‌زنی در شکل ۱۳-۱۸ نشان داده شده است. به این ترتیب می‌توان  $2\Delta(\text{Al})$  و  $\Delta(\text{Sn}) - \Delta(\text{Al})$  را به طور مستقیم اندازه‌گیری کرد. با آزمایش‌هایی در دماهای مختلف، اطلاعاتی در مورد تغییرات دمایی  $\Delta$  به دست می‌آید. نخستین بار گیاور (۱۹۶۰) به چنین نتایجی دست یافت، که علاوه بر تأیید نظریه BCS با جزئیات بسیار، مسائل فیزیکی جالب تازه‌ای را نیز در پی داشتند.

۱۳-۱۲ فاز و تکانه<sup>۱</sup>

## ۱۳-۱۲-۱ متغیرهای سینماتیکی و بندادی

در مکانیک کلاسیک، معادلات هامیلتون بر حسب متغیرهای بندادی  $p_i$  و  $x_i$  بیان می‌شوند. در غیاب ذرات باردار و میدان‌های مغناطیسی، کمیت  $p$  همان تکانه سینماتیکی معمولی، یعنی  $p = mv$ ، است. ولی وقتی ذره باردار  $q$  در یک میدان مغناطیسی با پتانسیل برداری  $A$  حرکت می‌کند، تکانه‌های بندادی ( $p$ ) و سینماتیکی ( $mv$ ) دیگر یکسان نیستند، بلکه با رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$p = mv + qA \quad (۱۳-۳۲)$$

بنابراین

$$mv = p - qA \quad (۱۳-۳۳)$$

و

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(p - qA)^2 \quad (۱۳-۳۴)$$

## ۱۳-۱۲-۲ مکانیک کوانتومی

تفاوت بین تکانه‌های سینماتیکی و بندادی در مکانیک کوانتومی حفظ شده و یک عملگر جایگزین تکانه بندادی می‌شود:

$$p \rightarrow -i\hbar\nabla \quad (۱۳-۳۵)$$

همچنین، عبارت‌های متناظر برای تکانه سینماتیکی و انرژی جنبشی ذره باردار که در پتانسیل برداری  $A$  حرکت می‌کند، به صورت زیر است:

$$mv \rightarrow -i\hbar\nabla - qA \quad (۱۳-۳۶)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 \rightarrow \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - qA)^2 \quad (۱۳-۳۷)$$

## ۱۳-۱۲-۳ جریان‌های ذره‌ای

شارش ذرات جریانی از ماده را به وجود می‌آورد که با یک بردار چگالی جریان قابل توصیف است:

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{rmi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (۱۳-۳۸)$$

که در مورد ذرات بارداری که در پتانسیل برداری  $\mathbf{A}$  حرکت می‌کنند، به صورت زیر است:

$$\mathbf{J} = \frac{1}{rm} \{ [(-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})\psi]^* \psi + \psi^* (-i\hbar \nabla - q\mathbf{A})\psi \} \quad (۱۳-۳۹)$$

در این مورد برای به دست آوردن بردار جریان الکتریکی، باید  $\mathbf{J}$  را در بار  $q$  هر ذره ضرب کرد.

## ۱۳-۱۲-۴ تابع موج حالت چگالیده

چنان که پیش از این دیدیم، حالت چگالیده متشکل از زوج‌های کوپر با چگالی از مرتبه  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  است، که فاز نسبی همه این زوج‌ها ثابت است به طوری که شارژ الکتریکی یگانه‌ای را ایجاد می‌کنند. انرژی حالت چگالیده بسیار کم است. چگالی آن باید یکنواخت باشد، زیرا در غیر این صورت طول‌موج تغییرات سریعی خواهد داشت که مؤلفه‌هایی با انرژی بالاتر را ایجاد می‌کند. تابع موج یک زوج را به صورت زیر می‌نویسیم:

$$\psi = n^{1/2} e^{i\theta} \quad (۱۳-۴۰)$$

که در آن،  $n$  چگالی زوج‌ها و  $\theta$  یک فاز است. از آنجا که فاز نسبی همه زوج‌های کوپر ثابت است، لذا  $\theta$  یک کمیت ماکروسکوپیکی می‌شود که حالت چگالیده را مشخص می‌کند. با جایگذاری رابطه (۱۳-۴۰) در (۱۳-۲۹) خواهیم داشت:

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m^*} \left( \nabla \theta - \frac{q\mathbf{A}}{\hbar} \right) n \quad (۱۳-۴۱)$$

که  $m^*$  جرم زوج کوپر است. از آنجا که  $\mathbf{J} = n\mathbf{v}$  است، به راحتی مشاهده می‌شود که رابطه (۱۳-۴۱) هم‌ارز با رابطه زیر است:

$$m^* \mathbf{v} = \hbar \nabla \theta - q\mathbf{A} \quad (۱۳-۴۲)$$

به عبارت دیگر، تکانه بندادی با شیب فضایی فاز در ارتباط است.



## ۱۳-۱۳ کوانتس شار

رابطه (۱۳-۲۶) بسط کوانتس شار لندن را نشان می‌دهد. اکنون می‌توان آن عبارت را با استفاده از رابطه (۱۳-۴۲) به دست آورد. در یک استوانه ابررسانای توخالی، جریان‌ها تنها در پوسته بیرونی ماده شارش می‌یابند و جریانی در حجم ابررسانا وجود ندارد، در نتیجه زوج‌ها نمی‌توانند دارای تکانه سینماتیکی برآیندی باشند. بنابراین  $m v = 0$  است، و داریم:

$$\nabla \theta = \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \quad (۱۳-۴۳)$$

حال اگر از این رابطه روی مسیر بسته‌ای در درون ابررسانا (شکل ۱۳-۱۹) انتگرال خطی بگیریم، خواهیم داشت:

$$\oint \nabla \theta \cdot d\mathbf{l} = \oint \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \quad (۱۳-۴۴)$$

ولی فاز در نقطه آغاز و پایان انتگرال خطی (که بر هم منطبقند) باید به طور یگانه مشخص باشد. لذا انتگرال فاز باید برابر با صفر یا حاصل ضرب صحیحی از  $2\pi$  باشد. بنابراین داریم:

$$\oint \frac{q}{\hbar} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = 2\pi p \quad (۱۳-۴۵)$$

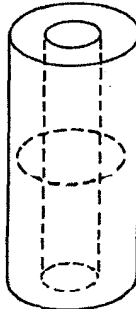
ولی  $\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$  معیاری از شار مغناطیسی است که از ابررسانای توخالی می‌گذرد ( $\Phi$ )، در نتیجه:

$$\Phi = \frac{2\pi \hbar}{q} p = p \frac{h}{2e} \quad (۱۳-۴۶)$$

بنابراین شار محبوس در درون ابررسانا به صورت واحدهای زیر کوانتیده است:

$$\begin{aligned} \frac{h}{2e} &= 2 \times 10^{-15} \text{ Wb} \\ &= 2 \times 10^{-7} \text{ max well} \end{aligned}$$

تجربه نیز این پیش‌بینی لندن را تأیید کرده است.



شکل ۱۳-۱۹ جریان در یک استوانه ابررسانای توخالی با دیوارهای ضخیم، به پوسته سطحی بیرونی با ضخامتی از مرتبه  $\lambda$  محدود است. انتگرال خطی روی یک پربند در بدنه ابررسانا و در فضای "فاقد جریان" گرفته می‌شود.

۱۳-۱۴ تونل‌زنی جزفسون<sup>۱</sup>

وقتی دو فلز در حالت عادی یا ابررسانایی، در تماس نزدیک ولی نه کامل با هم باشند (مثلاً به فاصله یک لایه اکسیدی نازک)، الکترون‌ها می‌توانند با تونل‌زنی کوانتوم مکانیکی به طور مستقل از سد گذر کنند. البته احتمال تونل‌زنی ضعیف (از مرتبه  $10^{-10}$ ) است. ممکن است این سؤال مطرح شود که آیا زوج‌های کوپر نیز می‌توانند از میان چنین لایه نازکی تونل بزنند. این امر در نگاه اول بسیار بعید به نظر می‌رسد، زیرا اگر قرار باشد دو الکترون به طور همزمان از سد گذر کنند، احتمال گذر از مرتبه  $10^{-20}$  می‌شود و فرآیند قابل آشکارسازی نخواهد بود. ولی الکترون‌های تشکیل‌دهنده یک زوج کوپر را نباید ذرات مستقل در نظر گرفت، بلکه آنها سازای یک ماهیت جدید (زوج) هستند. الکترون‌ها به شدت به هم جفت شده‌اند و به شکلی همدوس عمل می‌کنند. بنابراین احتمال تونل‌زنی آنها برابر با احتمال تونل‌زنی یک تک‌ذره است. تونل‌زنی زوج‌ها به افتخار جزفسون، که در یک مقاله نظری بسیار مختصر به شرح رفتار قابل انتظار در این مورد و بسیاری از کاربردهای مربوط به آن پرداخت، تونل‌زنی جزفسون خوانده می‌شود.

دو ابررسانا که با یک لایه نارسانای ضخیم (حدود ۱۰ nm) از هم جدا شده‌اند، در واقع دو ابررسانای مستقلند که همه ویژگی‌های آنها مستقل از هم است. از طرف دیگر، دو ابررسانا که به طور کامل با هم در تماسند، از نظر الکترومغناطیسی یک ابررسانای واحد را تشکیل می‌دهند. ولی وقتی دو ابررسانا با یک لایه نازک (با ضخامت ۱ nm) از هم جدا شوند، سیستمی از ابررساناهای جفت‌شده می‌شوند، به معنایی مانسته آنچه برای مدارهای جفت‌شده یا نوسانگرهای جفت‌شده به کار می‌رود. از این رو، سد تونل‌زنی اغلب به عنوان یک «اتصال ضعیف» شناخته می‌شود. به طور متداول، تونل‌زنی جزفسون از دو جنبه "DC" و "AC" مورد بحث قرار می‌گیرد.

## ۱۳-۱۴-۱ اثر جزفسون DC

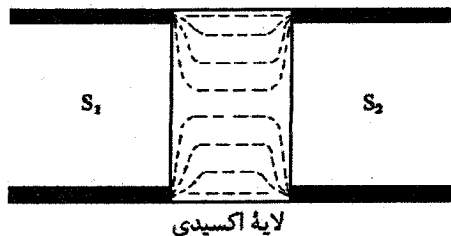
نخست فرض می‌کنیم که میدان مغناطیسی وجود نداشته و میدان‌های حاصل از آبرجریان‌ها در حد قابل اغماضی کوچکند. در این صورت، ساده‌ترین توصیف اثر DC بدین صورت است که اتصال ضعیفی که دو ابررسانا را از هم جدا می‌کند (یعنی لایه اکسیدی)، خود یک ابررسانا می‌شود. بنابراین، اگر چنین پیوند گاهی به یک مولد جریان وصل شود، جریان بدون هیچگونه آفت ولتاژی از پیوند گاه می‌گذرد. حالت چگالیده در دو ابررسانا، دیگر مستقل از هم نیستند؛ بلکه به درون سد

اکسیدی رخنه کرده و به هم ملحق می‌شوند، به طوری که یک شارهٔ پیوسته تشکیل می‌دهند. البته پارامتر نظم و در نتیجه چگالی زوجها در پیوند بسیار کمتر از ابررساناهای دو سمت است. کل سیستم یک تراز فرمی مشترک دارد و این بدان معناست که زوجها می‌توانند بدون مبادلهٔ انرژی از یک سمت پیوندگاه به سمت دیگر تونل بزنند. به این ترتیب، جریان می‌تواند بدون اختلاف پتانسیل شارش یابد. فازهای مشخصهٔ دو ابررسانای کپه‌ای نه یکسانند (مثل وقتی که در اتصال کاملند) و نه مستقل از هم (مانند وقتی که کاملاً جدا از همند)، بلکه یک اختلاف فاز تمیزپذیر  $\Delta\theta$  بین آنها وجود دارد. جزفسون نشان داد که جریان DC عبوری از پیوندگاه به شکل رابطهٔ زیر به این اختلاف فاز بستگی دارد:

$$I = I_0 \sin \Delta\theta \quad (۱۳-۴۷)$$

بنابراین اگر یک مولد جریان کامل به اتصال ضعیفی جفت شود، آنگاه اختلاف فاز موجود در عرض پیوندگاه توسط جریانی که از آن شارش می‌یابد تعیین می‌شود. به طور مشابه، اگر به طریقی (به ویژه توسط شار مغناطیسی) اختلاف فاز تغییر داده شود، آنگاه جریان عبوری تغییر می‌کند. اگر تلاش شود جریانی بیش از  $I_0$  از پیوندگاه شارش یابد، آنگاه رفتار مقاومتی معمولی ظاهر خواهد شد. جریان  $I_0$  یک پارامتر مشخصه برای هر پیوند است که به رسانایی تونلی بین فلزات پیوندگاه در حالت عادی‌شان مربوط می‌شود. کمیت  $I_0$  در اینجا صرفاً یک پارامتر پیوندگاه محسوب می‌شود و به جزئیات آن نمی‌پردازیم.

اکنون پیوندی را در نظر می‌گیریم که از یک لایهٔ اکسیدی نازک بین دو قطعه فلز ابررسانای یکسان تشکیل شده است (مثلاً پیوند Pb-PbO-Pb). به خاطر کمتر بودن چگالی زوجها در لایهٔ اکسید، عمق نفوذ  $\lambda$  بسیار بزرگتر از ابررساناهای کپه‌ای است (رابطهٔ (۱۳-۲۴) را ببینید). بنابراین، گرچه جریان در ابررساناهای کپه‌ای محدود به یک لایهٔ سطحی است، ولی توزیع جریان در خود پیوندگاه اساساً یکنواخت است (شکل ۱۳-۲۰).



شکل ۱۳-۲۰ توزیع ابرجریان در لایهٔ اکسیدی یک پیوند یکنواخت است، زیرا  $\lambda$  بسیار بزرگ است.

نخست رفتار یک مدار کاملاً متقارن متشکل از دو پیوند یکسان را بررسی می کنیم. برای راحتی فرض می شود که این پیوندها "پیوندهای نقطه‌ای" باشند، زیرا در آن صورت ضخامت و سطح مقطع آنها بسیار کمتر از ابعاد کل حلقه جریان خواهد بود (شکل ۱۳-۲۱). حال این سؤال مطرح است که وقتی یک میدان مغناطیسی به مدار اعمال شود، جریان جزفسون DC چگونه تغییر می کند. یادآور می شود که رابطه (۱۳-۴۲) برای یک ابررسانای کپه‌ای برقرار است، یعنی:

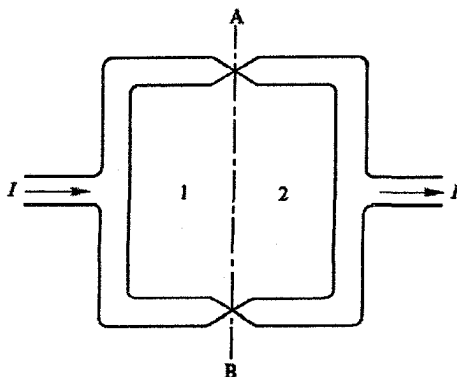
$$\begin{aligned} \nabla\theta &= \frac{m^*v}{\hbar} + \frac{qA}{\hbar} \\ &= \frac{q}{\hbar} \left( A + \frac{m^*}{q^n} j \right) \end{aligned} \quad (13-48)$$

که در آن،  $j = nqv$  چگالی جریان الکتریکی و  $q$  بار زوج است، بنابراین  $q = -2e$  است. رابطه بالا نشان می دهد که شیب فاز به پتانسیل مغناطیسی برداری و چگالی جریان بستگی دارد. پیشتر، این معادله برای تعیین کوانتوم شار مغناطیسی به کار برده شد و دیدیم که با انتخاب یک انتگرال خطی مناسب می توان عبارت مربوط به  $j$  را حذف کرد. در شرایط دیگری نیز چنین کاری ممکن است، لذا معمولاً می توان فرض کرد که  $\nabla\theta$  تنها به  $A$  بستگی دارد.

در غیاب یک میدان مغناطیسی، مدار متقارن مورد نظر شامل دو پیوند یکسان موازی است که آنها را  $A$  و  $B$  می نامیم. اختلاف فاز  $\Delta\theta$  برای هر دو پیوند گاه یکسان است، در نتیجه داریم:

$$I = 2 I_0 \sin \Delta\theta \quad (13-49)$$

اکنون یک میدان مغناطیسی یکنواخت  $B_0$  در راستای عمود بر صفحه حلقه جریان اعمال می شود. در غیاب این میدان، فاز سمت های چپ دو پیوند گاه، و نیز سمت های راست آنها، یکسان است. ولی در حضور میدان چنین نیست و داریم:  $(\Delta\theta)_A \neq (\Delta\theta)_B$ . اختلاف آنها، که با  $\delta(\Delta\theta)$  نشان داده می شود،



شکل ۱۳-۲۱ مانسته ابررسانای آزمایش دو شکاف یانگ در نورشناسی.

با استفاده از رابطه (۱۳-۴۸) به دست می‌آید. اگر سمت چپ و سمت راست پیوندگاه‌ها را به ترتیب با شاخص‌های ۱ و ۲ نشان دهیم، خواهیم داشت:

$$\delta(\Delta\theta)_l = \frac{q}{\hbar} \int_{B_l}^{A_l} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$$

مسیر  $s$  در جایی درون ابررسانای سمت چپ قرار دارد که به خاطر کوچک بودن عمق نفوذ داریم:  $\mathbf{j} = 0$ . به طور مشابه، در درون ابررسانای سمت راست خواهیم داشت:

$$\delta(\Delta\theta)_r = -\frac{q}{\hbar} \int_{B_r}^{A_r} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$$

در نتیجه برای تفاوت کلی در اختلاف فاز بین پیوندگاه‌های  $A$  و  $B$  داریم:

$$\begin{aligned} \Delta \delta_B(\Delta\theta) &= \frac{q}{\hbar} \left( \int_{B_l}^{A_l} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} + \int_{B_r}^{A_r} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right) \\ &= \frac{q}{\hbar} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \frac{q\Phi}{\hbar} \end{aligned} \quad (۱۳-۵۰)$$

که  $\Phi = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$  شار کل خروجی از حلقه مدار است.

بنابراین جریان  $I$  در حضور میدان  $B_0$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I = I_0 \sin \Delta\theta + I_0 \sin \left( \Delta\theta + \frac{q\Phi}{\hbar} \right)$$

که در آن،  $\Delta\theta$  (اختلاف فاز در غیاب میدان) می‌تواند هر مقدار مجازی در بازه  $0 \leq \Delta\theta \leq \pi/2$  داشته باشد، و بدون این که به کلیت قضیه خدشه‌ای وارد شود، می‌توان فرض کرد که اختلاف فاز برابر با  $\pi/2$  است. در این صورت داریم:

$$\begin{aligned} I &= I_0 \left( 1 + \cos \frac{q\Phi}{\hbar} \right) \\ &= 2I_0 \cos^2 \frac{q\Phi}{2\hbar} \end{aligned} \quad (۱۳-۵۱)$$

روشن است که جریان به شکل تناوبی با  $\Phi$  و بنابراین با  $B_0$  تغییر می‌کند (شکل ۱۳-۲۲). بیشینه جریان وقتی ظاهر می‌شود که

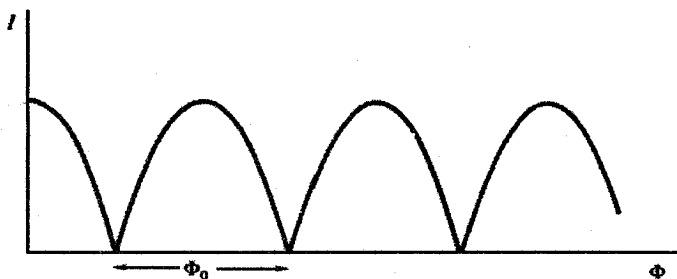
$$\frac{q\Phi}{2\hbar} = m\pi \quad (۱۳-۵۲)$$

که  $m$  یک عدد صحیح است.

بنابراین فاصله بین دو بیشینه متوالی، یعنی دوره تناوب نوسان‌ها، از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\delta\Phi = \pi \frac{2\hbar}{q} = \frac{h}{q} \quad (۱۳-۵۳)$$

و از آنجا که  $q$  بار زوج کوپر است، لذا  $\delta\Phi$  چیزی نیست جز کوانتوم شار مغناطیسی ( $\Phi_0$ ).



شکل ۱۳-۲۲ مانسته ابرسانای فریزهای یانگ، در غیاب پراش فرانهورفر.

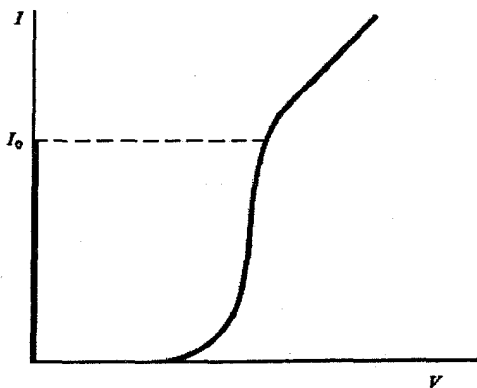
روشن است که تغییرات تناوبی جریان، که حاصل تغییرات نوسانی تفاوت اختلاف فاز در عرض دو پیوندگاه است، اثر مستقیمی از تداخل است. مدار شکل ۱۳-۲۱ مانسته ابرسانایی آزمایش دو شکاف یانگ در نورشناسی است و یک تداخل سنج ابرسانا را به نمایش می‌گذارد. با وجود این، الگوی تداخلی در آزمایش اپتیکی با نقش پراش حاصل از یک تک‌شکاف مدوله می‌شود. این نقش پراشی به این دلیل ایجاد می‌شود که حتی در یک تک‌شکاف، فاز نوری که جزء مشخصی از شکاف را در راستایی معین ترک می‌کند، به طور خطی در امتداد عرض شکاف تغییر می‌کند. آیا می‌توان رفتار مشابهی را در مورد تک‌پیوند جوزفسون نیز انتظار داشت؟ در بحث تداخل فرض شد که اتصال دو پیوند واقعاً نقطه‌ای است، ولی این پیوندها مساحت و پهنای محدودی دارند. در یک میدان مغناطیسی خارجی، شار در پهنای هر پیوند نفوذ کرده و فاز کوانتومی در عرض پیوندگاه (عمود بر جریان) تغییر می‌کند، درست مانسته تغییر فاز یک باریکه نوری تخت که بر یک تک‌شکاف فرود می‌آید. اگر دو پیوند شکل هندسی یکسانی داشته باشند، آنگاه هر یک از آنها موجب تغییر جریان عبوری با شار می‌شوند، و نقش مشخصه فرانهورفر شکل می‌گیرد. به این ترتیب، تداخل جریان‌های عبوری از دو پیوند موازی که پیش از این بررسی شد، به وسیله نقش پراش فرانهورفر مربوط به یک تک‌پیوند مدوله می‌شود، درست به همان روشی که فریزهای یانگ به وسیله نقش پراش مربوط به یک تک‌شکاف مدوله می‌شوند.

وسیله‌ای مانند تداخل سنج دوپیوندی، یک اسکویید<sup>۱</sup> خوانده می‌شود، که واژه‌ای مخفف برای "وسیله تداخل کوانتومی ابرسانا" است. دیدیم که تداخل سنج دوپیوندی موجب نوسان‌هایی در جریان با دوره تناوب  $\Phi_0$  می‌شود. در اصل به این وسیله می‌توان کمیت  $e/h$  را اندازه‌گیری کرد، که البته این مهم مستلزم اندازه‌گیری شار با دقت بالاست. به زودی خواهیم دید که  $e/h$  را می‌توان

با استفاده از پدیده‌های ابررسانایی دیگر با دقت بیشتری اندازه‌گیری کرد. بنابراین بهتر است فعلاً مقداری برای این نسبت فرض کرده و از تداخل سنج برای اندازه‌گیری شار مغناطیسی استفاده کرد. این اندازه‌گیری با حساسیت بسیار بالا (از مرتبه  $10^{-11}$  G) قابل انجام است. امروزه با بهره‌گیری از این اصول، مغناطیس‌سنج‌های تجاری ساخته و به بازار عرضه شده‌اند.

### ۱۳-۱۴-۲ اثر جوزفسون AC

در بحث قبل، رفتار جریان مستقیمی که در غیاب ولتاژ خارجی در یک پیوند ضعیف ایجاد می‌شود، بررسی شد. حال اگر یک ولتاژ DC اعمال شود، چه رخ می‌دهد؟ مشخصه جریان-ولتاژ پیوند چگونه خواهد بود؟ البته هیچ تفاوت فیزیکی بین یک پیوند جوزفسون و پیوندی که برای تونل‌زنی گیاور به کار می‌رود وجود ندارد، جز این که در پیوند تونلی گیاور جریان شبه‌ذرات (یعنی الکترون‌ها) مسقیماً مورد توجه است، در حالی که ویژگی اصلی پیوند جوزفسون، حمل جریان توسط زوج‌هاست. بنابراین منحنی  $I(V)$  به صورت شکل ۱۳-۲۳ خواهد بود. در یک پیوند متقارن، یک آستانه شبه‌ذره در  $V = 2\Delta$  مشاهده می‌شود. همچنین در  $V = 0$ ، جریان جوزفسون DC وجود دارد. به نظر می‌رسد که مطلب تازه‌ای برای بررسی وجود ندارد، ولی مشخصه DC ساده، تمام آنچه که رخ می‌دهد را نشان نمی‌دهد. تا پیش از آن که جوزفسون مطرح کند که باید به دنبال چه بود، پدیده قابل توجه تازه‌ای مشاهده نشد. در بحث زیر فرض می‌شود که شار مغناطیسی وجود نداشته باشد.



شکل ۱۳-۲۳ مشخصه  $I(V)$  یک پیوند جوزفسون. اگر جریانی بیش از جریان بحرانی لایه لکسید شارش یابد، این لایه به حالت عادی رسیده و ولتاژ ظاهر شده قادر خواهد بود به زوج‌های کوپر شتاب دهد. این امر موجب ایجاد جریان بسامد-رایبویی می‌شود که در شکل بالا نشان داده نشده است.

وقتی جریان عبوری از یک پیوند ابررسانا بیشتر از مقدار بحرانی  $I_0$  باشد، خاصیت ابررسانایی القا شده در لایه اکسید از بین رفته و لایه به حالت عادی برمی گردد. جریان بحرانی لایه اکسید یک پیوند کوچک است و هنگامی که اکسید به حالت عادی می رسد، الکترون ها نیز همانند زوج های کوپر حامل جریان می شوند. الکترون های عادی یک اختلاف پتانسیل  $V$  را در عرض پیوندگاه ایجاد می کنند؛ زوج ها نیز تحت تأثیر این میدان الکتریکی شتاب می گیرند. زوج ها با گذر از عرض پیوند، به اندازه  $qV$  انرژی دریافت کرده و فاز آنها بنابر رابطه زیر با زمان تغییر می کند:

$$\frac{\hbar \cdot d\theta}{dt} = qV \quad (۱۳-۵۴)$$

بنابراین، با اعمال یک ولتاژ  $V$  در عرض پیوندگاهی که اختلاف فاز اولیه آن برابر با  $\Delta\theta$  است،  $\Delta\theta$  به صورت زیر تغییر می کند:

$$\Delta\theta + \frac{qVt}{\hbar}$$

و جریان زوج ها بنابر رابطه (۱۳-۴۷) از رابطه زیر به دست می آید:

$$I = I_0 \sin\left(\Delta\theta + \frac{qVt}{\hbar}\right) \quad (۱۳-۵۵)$$

یعنی جریان زوج ها با بسامد زاویه ای زیر نوسان می کند:

$$\omega = \frac{qV}{\hbar} \quad (۱۳-۵۶)$$

که معادل با بسامد زیر است:

$$\nu = 438,6 \text{ MHz } \mu V^{-1} \quad (۱۳-۵۷)$$

جریان نوسانی زوج ها با یک میدان تابشی همراه است، به طوری که پیوند مانند یک آنتن عمل می کند. توان تولید شده در پیوند بسیار اندک (از مرتبه  $10^{-11}$  W) است، ضمن این که به خاطر مشکلات مربوط به تطابق مقاومت ظاهری، دریافت تابش از پیوند بسیار مشکل است. با این حال، وجود این تابش با استفاده از فناوری های موجبر تشدیدی به طور کامل به اثبات رسیده است، و مطالعات گسترده ای پیرامون اثر جوزفسون AC صورت گرفته است، دست کم به خاطر کاربردهای ممکن بسیاری که برای آن انتظار می رود. اثر جوزفسون AC می تواند بسیار پیچیده باشد، بنابراین در اینجا تنها برخی ویژگی های اصلی آن را بررسی می کنیم.

معادله (۱۳-۵۷) نشان می دهد که ولتاژهای بسیار کم از مرتبه  $10^{-4}$  V، موجب تابش پیوند در ناحیه بسامدی ۵۰ GHz ( $\lambda = 6 \text{ mm}$ ) می شوند. به علاوه، پیوند از طریق تنظیم اختلاف ولتاژ DC قابل کوک شدن است. در آزمایش های دقیق مختلف، بسامد این تابش برای یک ولتاژ DC



مشخص اغلب با بهره‌گیری از میدان‌های میکروموج مدوله‌کننده‌اضافی، به طور دقیقی اندازه‌گیری می‌شود. با معلوم بودن  $v$  و  $V$  می‌توان مقداری برای  $e/h$  به دست آورد. دقت این اندازه‌گیری در اصل به دقت تعیین ولتاژ بستگی دارد. با این حال،  $e/h$  از این طریق با دقت  $1 \text{ ppm}$  به دست می‌آید، که بیشترین دقتی است که تا کنون برای اندازه‌گیری این نسبت ممکن شده است و اصلاح چند ثابت بنیادی دیگر را در پی داشته است. همچنین روشن است که اثر جوزفسون AC روش نسبتاً سراسر و بسیار دقیقی را برای مقایسه استانداردهای ولتاژ فراهم آورده است که امروزه بسیاری از آزمایشگاه‌های ملی از این امکان بهره‌می‌برند.

با این که توان بسامد-رادیویی یک پیوند جوزفسون بسیار کم است، ولی بسامد این تابش در بازه فرسرخ تا میکروموج قرار می‌گیرد که چشمه‌های مولد آن کمیابند. از این رو، تلاش زیادی برای بهبود توان خروجی شده است؛ یک روش تا حدی موفق، نوسان همدوس رشته‌ای از  $40$  پیوند، یا بیشتر، بوده است. خروجی کل  $N$  پیوند، که توان هر یک  $w$  بوده و مستقل از هم عمل می‌کنند، برابر با  $Nw$  است. البته اگر پیوندها همدوس عمل کنند، برای تعیین خروجی باید مجموع جریان‌های مجزا را به توان دو رساند. در آن صورت، خروجی نوسان همدوس برابر با  $N^2w$  خواهد بود.

در حضور ولتاژهای DC و AC (و البته میدان مغناطیسی)، پیوند جوزفسون یک عنصر مداری غیرخطی پیچیده است. این امر کاربردهای بیشتری را برای پیوند جوزفسون در پی داشته است (مثل تقویت‌کننده پارامتری و مخلوط‌کن یا آشکارساز تابش‌های با بسامد بسیار بالا). امروزه برای ساخت تقویت‌کننده‌ها و آشکارسازهای حساس که با نوفه کم در ناحیه  $50$  تا  $100 \text{ GHz}$  کار کنند و بیشتر در اخترشناسی رادیویی کاربرد دارند، تلاش زیادی می‌شود. پیوند جوزفسون آشکارساز خوبی برای تابش‌های فرسرخ دور نیز هست. مشخصه غیرخطی پیوند جوزفسون آن را محیطی بسیار مناسب برای مطالعه بی‌نظمی می‌سازد.

احتمالاً گسترده‌ترین زمینه کاربرد پیوندهای جوزفسون در کامپیوترها خواهد بود. واحد اصلی یک کامپیوتر، یک عنصر دوقطبی با دو آرایش پایدار است که می‌تواند به عنوان یک کلید مورد استفاده قرار گیرد. مدت‌هاست پی برده‌اند که یک ابرسانا خود می‌تواند چنین کلیدی باشد، زیرا وقتی ولتاژی در عرض آن ظاهر شود، به راحتی می‌تواند از حالت S (که آفت پتانسیلی ایجاد نمی‌کند) به حالت N تغییر وضعیت دهد. این کلیدزنی به یاری یک ابرسانای دیگر (مثل Pb) میسر می‌شود، که وقتی برانگیخته شود یک میدان مغناطیسی بزرگتر از میدان بحرانی فلز ابرسانای کلید (مثلاً Sn) ایجاد می‌کند. چنین واحدی یک «کریوترون»<sup>۱</sup> (عنصر برودتی ابرسانا) نامیده می‌شود.

به طور مشابه، یک پیوند جزفسون می‌تواند از حالت ابرسانایی که جریان در آن بدون آفت ولتاژ جاری است، به حالت تونل‌زنی شبه‌ذره که اختلاف ولتاژ دو سرش برابر با گاف انرژی آن (نوعاً چند mV) می‌شود، کلید بزند. در این حالت نیز کلیدزنی با یک عنصر کمکی به نام «دریچه» صورت می‌گیرد. درست همانند اجزای نیم‌رسانا، این قبیل پیوندها را نیز می‌توان در مدارهای مجتمع بزرگ-مقیاس گنجانند. گرچه قطعات جزفسونی پیچیده‌تر از کلید ساده نیز وجود دارند (از قبیل اسکوئیدها)، ولی هدف در اینجا تنها نمایش امکان عملی شدن کلیدزنی ابرسانایی است. در صنعت کامپیوتر، هدف تولید دستگاه‌های ارزاتر، کوچکتر، قابل اعتمادتر و با توان مصرفی کمتر است. ولی شاید از نظر بهبود عملکرد کامپیوتری صرف، کارکرد سریعتر در اولویت باشد. هر چه زمان کلیدزنی کوتاهتر باشد، عملیات پیچیده کامپیوتری در زمان کوتاه‌تری صورت خواهد گرفت. پیوند جزفسون نسبت به یک کریوترون ساده در سرعت کلیدزنی برتری دارد (از مرتبه  $1 \text{ ns}$ ). البته، در حال حاضر اعتقاد بر این است که استفاده از قطعات ابرسانا تنها در کامپیوترهای بسیار بزرگ، بزرگتر از آنچه تا کنون ساخته شده است، مقرون به صرفه خواهد بود. این مطلب را نیز باید در نظر داشت که مواد نیم‌رسانا نیز سیر پیشرفت پیوسته‌ای را می‌پیمایند.

### ۱۳-۱۵ ابرساناهای گرم

اصطلاح ابرساناهای «گرم» تا سال ۱۹۸۶ برای ابرساناهایی با  $T_c$  در بازه ۱۵ تا  $23 \text{ K}$  به کار می‌رفت، که مهمترین آنها ترکیب‌های با ساختار  $\beta$ -تنگستن بودند (شکل ۲-۱۸) که به عنوان یک نمونه مهم می‌توان از  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  نام برد. دمای بحرانی این ترکیب  $T_c = 18 \text{ K}$  است و در میدان مغناطیسی تا  $20 \text{ T}$  ابرسانا می‌ماند. این ماده به صورت نواری و یا کابل چندرشته‌ای، در ساخت آهنرباهای ابرسانای کارآمدی که میدان‌های مغناطیسی تا  $15 \text{ T}$  را در  $4 \text{ K}$  تولید می‌کنند مورد بهره‌برداری تجاری قرار می‌گیرد. میدان مغناطیسی شدید، پیچها را دستخوش تنش مکانیکی قابل ملاحظه‌ای می‌کند. لذا لایه‌ها یا رشته‌های ابرسانا باید با سیم‌های مسی حمایت شوند، تا در صورت حذف ابرسانایی در برخی نقاط، پایداری مکانیکی، رسانندگی گرمایی و رسانندگی الکتریکی معمولی خوبی داشته باشند.

گرچه درباره کاربرد فنی ابرساناها زیاد صحبت می‌شود، ولی هنوز آهنرباهای کارآمد و مغناطیس‌سنج‌های فوق‌حساس ابرسانا دستاوردهای تجاری برجسته‌ای محسوب می‌شوند که بیشتر در آزمایشگاه‌های پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. البته استفاده از آهنرباهای ابرسانا در زمینه

تشدید مغناطیسی هسته‌ای (بخش ۱۵-۳ را ببینید) برای تجزیه شیمیایی و نیز تصویربرداری به روش تشدید مغناطیسی (MRI)<sup>۱</sup> را می‌توان یک استثنا در نظر گرفت. آرایه‌هایی از اسکوئیدها نیز برای تصویربرداری زمان حقیقی مغز و پاسخ آن به محرک‌های خارجی، که تصویربرداری چشمه مغناطیسی (MSI)<sup>۲</sup> نامیده می‌شود، گسترش یافته‌اند. معمولاً هزینه بالای استفاده از هلیوم مایع، مانع اصلی در راه پیشرفت فنی تجهیزات ابررسانا، از جمله در ماشین‌آلات چرخشی یا خطوط انتقال توان ابررساناست.

کشف موادی که امروزه ابررسانای گرم خوانده می‌شوند (مثل سرامیک‌های بر پایه اکسید مس)، می‌تواند زمینه کاربرد گسترده ابررسانایی را فراهم کند، زیرا با استفاده از این مواد می‌توان به جای هلیوم مایع از ازت مایع که خنک‌کننده بسیار ارزاتری است، استفاده کرد. اکسیدهای ابررسانا پیش از کشفیات اخیر شناخته شده بودند، ولی دمای گذار آنها همواره بسیار کمتر از دمای گذار بهترین ترکیب‌های  $\beta$ -تنگستن بود. بالاترین مقادیر  $T_c$  در  $\text{LiTi}_2\text{O}_6$  (۱۴ K) و  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  (۱۳K) مشاهده شده بود. تا پیش از سال ۱۹۸۶، بالاترین  $T_c$  مشاهده شده برابر با  $23\frac{1}{2}$  K در  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  بود. در واقع، در تلاش گسترده‌ای که در فاصله زمانی میان کشف ابررسانایی در سال ۱۹۱۱ و سال ۱۹۷۳ برای یافتن مواد ابررسانای جدید و بهتر انجام می‌شد، آهنگ متوسط افزایش  $T_c$  برابر با  $0\frac{1}{3}$  K در سال بود که در سال ۱۹۷۵، به معنای واقعی به صفر رسید. باور عمومی بر این بود که تا آنجا که آلیاژها و فلزات معمولی مورد نظر باشند،  $T_c$  به حد نهایی خود رسیده است.

بنابراین کشف  $T_c \approx 30$  K در سیستم  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  توسط بدنورز و مولر<sup>۳</sup>، رویداد مهمی در مطالعه ابررسانایی بود. طبق معمول، زمان زیادی طول نکشید که دیگران در داده‌های خود تجدید نظر کرده و به جستجوی موادی با خواص بهتر پرداختند، که کشف  $T_c = 90$  K در  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  را که معمولاً YBCO نامیده می‌شود، به دنبال داشت. در دهه گذشته شاهد فعالیت‌های گسترده‌ای بوده‌ایم که تحقق برنامه‌های پژوهشی ملی متعددی را به همراه داشته‌اند. در این مدت، توجه بسیاری معطوف به  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  بوده است. در زمان نوشتن این کتاب، سیستم‌هایی که بالاترین دمای گذار در آنها به اثبات رسیده است ابررساناهای مسی (کاپرات‌ها) حاوی تالیم یا جیوه‌اند، یعنی  $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{7n-7.5}$  (یا  $\text{Tl}-12(n-1)n$ ) و  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{7n-7.5}$  (یا  $\text{Hg}-12(n-1)n$ ). به‌علاوه، یک سیستم ابررسانای مسی BiSrCa نیز وجود دارد  $(\text{Bi}-12(n-1)n)$ . علامت‌های داخل پرانتز نمایش اختصاری فرمول‌های شیمیایی است که در آنها تنها تعداد یون‌های فلزی درج می‌شوند.

1- Magnetic Resonance Imaging

2- Magnetic Source Imaging

3- Bednorz - Müller

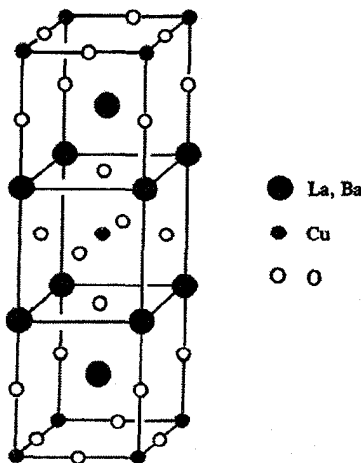
دمای گذار  $T_I = 2223$  K برابر با  $T_c = 125$  K است، در حالی که برای  $Hg-1223$  در فشار جو، بیش از  $130$  K است، گرچه هنوز فاز خالص آن به دست نیامده است که در ادامه به این موضوع می‌پردازیم. در حال حاضر، ضمن تمرکز بر  $La_2CuO_4$  و  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  می‌کوشیم تا ویژگی‌های اصلی این مواد ابررسانا را بررسی کنیم.

ترکیب  $La_2CuO_4$  در حالت موازنه شیمیایی، یک ماده نارسانای پادفرومغناطیس با دمای نیل برابر با  $240$  K است. ظرفیت  $La$  سه و ظرفیت  $Cu$  دو است، بنابراین بین اتم‌های الکترون‌ده و الکترون‌خواه خنثایی کامل بار وجود دارد. تنها یون دارای پوسته ناکامل  $Cu^{2+}$  است، که نه الکترون  $d$ ، یا به عبارتی یک حفره  $d$ ، دارد. همچنین این یون دارای گشتاور مغناطیسی است. با یادآوری بحث گذشته پیرامون رسانش در نیمرساناهای اکسیدی، خواص دی‌الکتریکی  $La_2CuO_4$  به آثار بستگی قوی مربوط می‌شوند که حاصل از بار و گشتاور مغناطیسی منسوب به حفره‌های مس هستند.

ساختار بلوری  $La_2CuO_4$  راست گوشه بوده و پیوند میان یون‌های  $Cu$  و  $O$  بیشتر کووالانسی است. وقتی  $Ba$  جانشین  $La$  (که همیشه سه‌ظرفیتی است) می‌شود، موازنه بار به هم خورده و ساختاری با کمبود الکترون شکل می‌گیرد. به عبارت دیگر، هر اتم  $Ba$  که جانشین  $La$  می‌شود، یک حفره جدید ایجاد می‌کند. می‌توان  $Ba$  را به عنوان یک آلاینده حفره در نظر گرفت. البته تصور می‌شود که این حفره‌های اضافی در درجه اول مربوط به مکان‌های اکسیژن در صفحات  $Cu-O$  هستند، ضمن این که بر خلاف حفره‌های  $d$ ، این حفره‌ها متحرکند. با افزایش درصد  $Ba$ ، دمای نیل کاهش می‌یابد و در چگالی  $Ba$  به حد کافی بالا، این ترکیب خاصیت پادفرومغناطیسی خود را از دست می‌دهد. ترکیب یک ساختار چارگوشی به خود می‌گیرد، فلزی می‌شود و در دماهای به حد کافی پایین خاصیت ابررسانایی از خود نشان می‌دهد (البته اگر سیستم بیش از حد خاصی آلاییده شود، ترکیب خاصیت ابررسانایی نخواهد داشت). اندازه‌گیری‌های اثر هال نشان می‌دهند که حامل‌های بار از نوع حفره‌اند، چگالی آنها نسبتاً کم (حدود  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) ولی بیش از چگالی بسیاری از ابررساناهایی است که پیش از این کشف شده‌اند. همچنین اندازه‌گیری کوانتای شار در این مواد نشان می‌دهد که حامل‌های جریان ابررسانا دارای بار  $2e$  هستند، بنابراین حفره‌ها به صورت زوج ظاهر می‌شوند. به علاوه، اندازه‌گیری‌های جابه‌جایی نایت<sup>۱</sup> تشدید مغناطیسی هسته (بخش ۱۵-۳ را ببینید) حاکی از آرایش پادموازی اسپین حامل‌هاست. به نظر می‌رسد که بی‌تردید در این مواد زوج‌های کوپر فعال هستند.

ساختار چارگوشی  $(LaBa)_x CuO_y$  در شکل ۱۳-۲۴ دیده می‌شود. در این ساختار  $c/a > 1$  است، بنابراین جداشدگی صفحات Cu-O در راستای c بیش از جداشدگی درون صفحات Cu-O (عمود بر c) است. ویژگی بارز این ساختار، آرایش لایه‌های آن است، ضمن این که اتم‌های اکسیژن در همه لایه‌ها (صفحات) حضور دارند؛ ولی Cu از یک طرف و La و Ba از طرف دیگر، در صفحات مجزا قرار می‌گیرند. این پیکربندی به صورت مجموعه‌ای از صفحات Cu-O که با اتم‌های دیگر از هم جدا شده‌اند در نظر گرفته می‌شود. این جنبه ویژگی مشترک تمام مواد با  $T_c$  بالاست. اتم‌های فلزی دیگر، جز Cu، مسؤول جداسازی صفحات Cu-O هستند و به شرط حفظ ساختار چارگوشی، سرشت شیمیایی اتم‌های جداکننده خیلی مهم نیست. به همین دلیل است که عناصر بسیاری را می‌توان جانشین اتم‌های جداکننده کرد.

وقتی تنها یک اتم Cu در هر واحد فرمولی وجود داشته باشد، این اتم همیشه در مرکز یک هشت‌وجهی که با اتم‌های اکسیژن اطراف شکل گرفته است، قرار می‌گیرد. این هشت‌وجهی در بخش میانی یاخته یک شکل ۱۳-۲۴ به‌خوبی دیده می‌شود. در ترکیب‌های خاصی که درصد مس بالاتری دارند، این هشت‌وجهی به دو هرم شکسته می‌شود: یکی به سمت بالا و دیگری به سمت پایین. این هرم‌ها با صفحاتی مثل ایتیریم (در ترکیب YBCO) یا کلسیم (در Hg-۱۲۲۲ یا Hg-۱۲۲۳) از هم جدا می‌شوند. در قاعده هر هرم یک اتم مس قرار دارد، در نتیجه با شکسته شدن هر هشت‌وجهی، دو صفحه Cu-O همجوار شکل می‌گیرند. در سیستم‌های خاصی این امکان وجود دارد که



شکل ۱۳-۲۴ ساختار اتمی ابررسانای گرم  $La_{1-x}Ba_xCuO_y$ . اتم‌های Cu در مرکز هشت‌وجهی‌هایی که از اتم‌های اکسیژن شکل گرفته‌اند قرار دارند، که در بخش میانی شکل به‌خوبی دیده می‌شود.

یک لایه Cu-O دیگر که دو طرف آن اتم‌های Ca قرار گرفته‌اند، بین این هرم‌ها قرار گیرد. در این صورت سه لایه Cu-O همجوار در هر واحد ساختاری وجود خواهند داشت. ضریب  $n$  در فرمول اصلی ابرساناهای مسی حاوی Bi، Tl یا Hg معرف تعداد اتم‌های Cu و در واقع تعداد صفحات Cu-O در هر یاخته یک‌بلورشناسی است، یعنی تعداد صفحات Cu-O همجواری که تنها توسط صفحات اتم‌های Ca از هم جدا شده‌اند را نشان می‌دهد. از لحاظ تجربی، همبستگی شدیدی بین بزرگی دمای گذار و تعداد صفحات Cu-O همجوار وجود دارد. مثلاً در خانواده ابرساناهای مسی بر پایه Tl، بسته به این که یک، دو یا سه صفحه Cu-O در هر یاخته یک وجود داشته باشد، دمای گذار به ترتیب ۴۳ K، ۱۰۲ K و ۱۲۵ K است. این امر موجب جستجوی ابرساناهای مسی با  $n > 3$  و تلاش برای ساخت ساختارهای مصنوعی از طریق رشد برآرستی (اپی‌تکسی) لایه‌های نازک شده است.

علی‌رغم تلاش‌های تجربی در این زمینه، هنوز خواص حالت عادی و ابرسانی این ابرساناهای مسی به طور کامل مشخص و درک نشده‌اند. چگالی نسبتاً کم حامل‌ها موجب اشغال حجم کوچکی از فضای  $k$  و یک سرعت فرمی کوچک می‌شود. از طرف دیگر، یک دمای گذار بالا دلالت بر بزرگ بودن پارامتر گاف انرژی دارد. بنابراین طول همدوسی در ابرساناهای مسی،  $\xi \sim V_F/\Delta$ ، باید کوچکتر از طول همدوسی ابرساناهای فلزی معمولی باشد. در حقیقت برآوردهای تجربی اشاره به این دارند که طول همدوسی در راستای موازی با صفحات Cu-O کمتر از ۳۰ Å و در راستای عمود بر آنها تنها ۵ Å است. بنابراین ابرساناهای مسی نمونه‌های حدی ابرساناهای نوع II با میدان‌های بحرانی به بزرگی ۱۰۰ T هستند. جریان‌های بحرانی لازم برای از بین بردن حالت S در دو راستای موازی و عمود بر صفحات CuO با ضریبی حدود ۱۰۰ با هم اختلاف دارند.

از آنجا که خواص الکتریکی حالت‌های N و S وابسته به حامل‌های بار محبوس در صفحات Cu-O است، لذا هر دو حالت به طور محسوسی ناهمسانگردند. رسانندگی الکتریکی حالت عادی در راستای موازی با این صفحات رفتار فلزی دارد، در حالی که در راستای عمودی نظیر یک نیم‌رساناست. با این حال، تغییرات دمایی رفتار فلزی حالت عادی به طور محسوسی متفاوت از آن چیزی است که در یک فلز معمولی مشاهده می‌شود، زیرا فرآیندهایی غیر از پراکندگی فونونی خالص مسؤول تغییرات دمایی مقاومت الکتریکی‌اند. شناخت درست ابرساناهای مسی مستلزم مطالعه یک سیستم دوبعدی است که در آن حامل‌هایی که باید مشخصه پلارونی داشته باشند، تحت تأثیر بستگی قوی الکتریکی و مغناطیسی قرار دارند، که این کار تا کنون به انجام نرسیده است (برای یک بررسی مختصر در این زمینه مرجع [۷] را ببینید).

داده‌های تجربی تأیید شده هنوز کامل نیستند. افراد مختلف برای نمونه‌هایی که حداقل از نظر نوشتاری مشابه‌اند، نتایج متفاوتی به دست می‌آورند. البته از آنجا که ابررساناهای مسی سرامیکی نمودار فازهایی با مؤلفه‌های بسیار دارند، به فرآیندهای ساخت در دمای بالا نیازمند بوده و نیز به شرایط ساخت حساسند، لذا بازتولید آنها بسیار دشوار است. اغلب دستیابی به تک‌بلور این مواد دشوار است و به راحتی دوقلو می‌شوند<sup>۱</sup>. بنابراین شاید عجیب نباشد که تا کنون بسیاری از ویژگی‌های رفتاری مهم آنها، از جمله تغییر عمق نفوذ با دما، با قطعیت مشخص نشده است. به نظر می‌رسد که بهترین نمونه‌ها آنهایی‌اند که به روش برارستی به صورت لایه‌های تک‌بلور با ضخامت کمتر از  $1\ \mu\text{m}$  روی یک بستر مناسب ( $\text{SrTiO}_3$  یا  $\text{MgO}$ ) رشد داده شده‌اند. چگالی جریان بحرانی در این نمونه‌ها بسیار بیشتر از نمونه‌های کپه‌ای است. در فرآیند رشد برآرستی، امکان کنترل ترکیب هر یک از لایه‌ها حین لایه‌گذاری فراهم می‌آید به نحوی که تهیه ساختارهای مصنوعی شبه پایدار و یا احتمالاً پایدار ممکن می‌شود. نمونه‌هایی با بیش از سه لایه  $\text{Cu-O}$  همجوار به این روش تهیه شده‌اند.

اخیراً گزارش شده است که یک چنین نمونه مصنوعی از خانواده  $\text{BiSrCaCuO}$  با ضخامت  $30\ \text{nm}$  و با واحد تکرار ساختاری متشکل از هشت لایه  $\text{Cu-O}$  همجوار، یک گذار ابررسانایی در  $250\ \text{K}$ ، بیش از  $100\ \text{K}$  بالاتر از دماهای گذاری که تا پیش از آن مشاهده شده بود، را نشان می‌دهد [۸]. یک گزارش عجیب‌تر، آغاز ابررسانایی در همان دمای  $250\ \text{K}$  در نمونه‌های کپه‌ای  $\text{Hg-1245}$  و  $\text{Hg-1223}$  است که هر دو در فشار بالا سنتز شده‌اند [۹]. البته این نتایج هنوز تأیید نشده‌اند.

سؤال نظری بنیادی، سازوکار جفت‌شدگی برای ابررسانایی در ابررساناهای مسی است. دمای بحرانی، چنان که در نظریه BCS مطرح شد (۱۳-۲۸)، به سه کمیت بستگی دارد:  $\theta_D$ ،  $N(E_F)$  و  $V$  (شدت جفت‌شدگی مؤثر الکترون-فونون). بر اساس مدل BCS، دمای گذار بیش از  $50\ \text{K}$  حتی با بهینه‌سازی هر سه پارامتر، غیرممکن به نظر می‌رسد. در عین حال، این موضوع احتمال آن که افزایش برهم‌کنش الکترون-فونون با سازوکار دیگری، که فعلاً ناشناخته است، منجر به دماهای گذار بالایی که در عمل مشاهده شده‌اند شود، را منتفی نمی‌سازد. در واقع چاکراواری و همکارانش [۱۰] نشان دادند که گرچه حامل‌های بار در راستای عمود بر لایه‌های  $\text{Cu-O}$  حرکت نمی‌کنند، اما زوج‌های کوپر می‌توانند بین آنها تونل بزنند؛ طول همدوسی و فاصله بین صفحه‌های تقریباً هم‌اندازه‌اند.

۱- یک بلور دوقلو، بلوری شامل یک مرزدهانه است که بلور را به دو ناحیه تقسیم می‌کند. آرایش شبکه در هر ناحیه تصویر آینه‌ای ناحیه دیگر در صفحه مرزدهانه (مرز دوقلو) است. یک "بلور" دوقلو می‌تواند شامل هر تعداد از این قبیل "دوقلوها" باشد. دوقلوها به ویژه در ساختارهای fcc فراوانند.

بدون توجه به منشاء جفت‌شدگی، محاسبات آنها نشان داد که یک جفت‌شدگی جاذبه‌ای بارها در صفحه، که با تونل‌زنی جزفسون بین صفحه‌های افزایش یافته است، دماهای گذاری با اندازه درست را ایجاد می‌کند. همچنین آنها نتیجه گرفتند که دمای گذار به تعداد صفحات Cu-O همجوار وابسته است. تابع موج زوج مشخصه موجی  $s$  دارد، یعنی حالت زوج، درست مانند مدل BCS، فاقد تکانه زاویه‌ای مداری است. در نتیجه علامت دامنه پارامتر نظم در همه جا یکسان بوده و هر گونه ناهمسانگردی در خواص ابررسانایی منشأ بلورشناختی دارد؛ یعنی حالت زوج هیچگونه ناهمسانگردی ذاتی ندارد.

یادآور می‌شود که نسل‌های اولیه این ابررساناهای اکسیدی، پادفرومغناطیس هستند. گرچه در ترکیب‌های ابررسانای آلاییده نظم بلندبرد پادفرومغناطیسی وجود ندارد، ولی هنوز بروز افت‌وخیزهای موضعی پادفرومغناطیسی محتمل است. باید متذکر شد که رفتار الکتریکی حالت عادی این ابررساناها ناهنجار است، که این امر بر وجود سازوکاری غیر از پراکندگی فونونی خالص دلالت دارد. بنابراین سازوکار دیگری که مطرح شده است، تشکیل زوج‌های کوپر در صفحات Cu-O به خاطر افت‌وخیزهای اسپینی است. این امر می‌تواند موجب زوج‌شدگی موج  $d$  شود، که حالت زوج دارای یک تکانه زاویه‌ای متناظر با عدد کوانتومی  $l=2$  است<sup>۱</sup>. حالت زوج دارای یک پارامتر نظم دوبعدی است که از چهارگپ با علامت‌های یک‌درمیان مخالف که توسط خطوط دامنه صفر از هم جدا شده‌اند (درست مثل یک تابع موج  $d$  اتمی معمولی) تشکیل شده است. از آنجا که پارامتر گاف  $\Delta$  متناسب با پارامتر نظم است، لذا در فضای  $k$  که پارامتر نظم در چهار راستای خاص صفر می‌شود، پارامتر گاف باید تغییرات محسوسی داشته و علامت آن در گپ‌های متناوب، باید متفاوت باشد. گاف انرژی که در سطح فرمی ایجاد می‌شود، تنها به اندازه پارامتر گاف انرژی بستگی دارد، نه علامت آن، ولی زوج‌شدگی موج  $d$  موجب یک ناهمسانگردی ذاتی در گاف انرژی حالت زوج می‌شود که با ناهمسانگردی‌های بلوری متفاوت است و به آنها افزوده می‌شود. به علاوه، علامت پارامتر نظم در فاز حالت زوج منعکس می‌شود که این اثر در تداخل‌هایی که در اسکویید دویبوندی صورت می‌گیرد، به طور مستقیم قابل مشاهده است.

به این ترتیب به نظر می‌رسد که، گرچه هیچ توافق نظری در مورد چگونگی ابررسانایی گرم وجود ندارد، با این حال هنوز باید به آزمایش‌های جدیدی که زمینه بررسی مدل‌های پیشنهادی را فراهم می‌آورند، امیدوار بود.

۱- تکانه زاویه‌ای برآیند دو الکترون  $d=2$ ، هر یک از حالت‌های  $l=0, 1, 2$ ، و تکانه برآیند اسپینی آنها هر یک از حالت‌های  $s=0, 1$  می‌تواند باشد (مترجم).



توجه به ابررساناهای مسی، به خاطر دورنمای کاربردهای گسترده فنی آنها هر روز در حال افزایش است. از جمله کاربردهای ابررساناهای مسی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: کابل‌های انتقال قدرت، سیستم‌های ذخیره‌ساز انرژی، حفاظ‌های مغناطیسی، آهنرباهای قوی، مشددهای Q بالا و مدارهای کامپیوتری. برای تحقق این انتظارات، اولین قدم، کار در نقطه جوش نیتروژن مایع ( $77\text{ K}$ ) است که برای اطمینان از کارایی مناسب، این امر مستلزم بالاتر بودن دمای گذار ابررسانا از  $100\text{ K}$  است. یک پارامتر مهم در این زمینه، چگالی جریان بحرانی ( $J_c$ ) است که معرف چگالی جریانی است که در صورت عبور آن از ابررسانا، خاصیت ابررسانایی از بین می‌رود. چگالی جریان بحرانی هر ابررسانا در  $T_c$  برابر با صفر، و در صفر کلویین بیشینه (مطابق با  $B_{00}$ ) است. هر قطعه ابررسانا در دمای کار خود باید یک  $J_c$  کمینه مشخص داشته باشد (مثلاً اندازه  $J_c$  کمینه برای کابل‌های انتقال قدرت باید  $10^6\text{ A cm}^{-2}$  باشد). جریان بحرانی در ابررساناهای مسی کپه‌ای حداقل یک مرتبه بزرگی کمتر از این مقدار است. ناهمسانگردی بلوری، سمتگیری تصادفی بلورک‌ها و حضور احتمالی نقایص شبکه‌ای باعث ایجاد اتصال‌های ضعیف و در نتیجه افت کارایی می‌شوند. به علاوه، جای تردید است که آیا ترکیب‌های با بالاترین دمای گذار که بر پایه  $Tl$  یا  $Hg$  هستند، برای استفاده‌های عمومی مورد تأییدند. به نظر می‌رسد که خانواده مبتنی بر بیسموت، به ویژه ( $Bi-2223$ ) با  $T_c = 120\text{ K}$ ، مطمئن‌ترین انتخاب باشد. این ماده را می‌توان در لفاف‌های نقره‌ای متراکم و تکلیس کرده و سپس به صورت سیم نورد کرد یا شکل داد. فرآیند تولید موجب سمتگیری صفحات  $Cu-O$  به موازات طول سیم می‌شود که برای کارایی آن مفید است. امروزه می‌توان سیم‌هایی با طول بیش از  $100\text{ m}$  تهیه کرد. چگالی جریان بحرانی سیم‌های ساخته شده در  $77\text{ K}$  از مرتبه  $10^6\text{ A cm}^{-2}$  است. گرچه کاربرد این سیم‌ها در برخی زمینه‌ها ممکن است، از قبیل آهنرباهای ابررسانایی که با ازت مایع خنک می‌شوند یا سیم‌های رابط آنها با مدارهای خارجی، ولی پیش از آن که کاربرد آنها در مقیاس وسیع از لحاظ فنی و اقتصادی عملی شود، به پیشرفت‌های بیشتری نیاز است.

چگالی جریان بحرانی در بهترین نمونه‌های لایه نازک ابررساناهای مسی بیش از  $10^6\text{ A cm}^{-2}$  در  $77\text{ K}$  است. در نتیجه این لایه‌ها را می‌توان به سرعت در مدارهای میکروموج به شکل صافی، مشدده، آنتن و قطعات مشابه مورد استفاده قرار داد. همچنین ممکن است اسکولیدهای سرامیکی در برخی از کاربردهای کامپیوتری خاص جانشین نبرساناها شوند، گرچه این امر، به ویژه با توجه به تأکید فعلی بر توسعه ایتوالکترونیک، تا کنون یک احتمال تقریباً دور از دسترس بوده است.

پیش از به پایان رساندن این بخش به توصیف مختصر یکی دیگر از خانواده‌های ابرسانیای گرم می‌پردازیم که بر پایه فولرن  $C_{60}$  (بخش ۳-۷-۲) است.

$C_{60}$  بلوری، یک نیمرسانا با گاف انرژی  $1.9 \text{ eV}$  است، اما اتم‌های فلزی (به ویژه فلزات قلیایی) را در خود حل می‌کند که در پی آن رسانندگی‌اش تا چندین مرتبه افزایش می‌یابد. ابرساناهایی با دماهای گذار زیر مشاهده شده‌اند:  $19 \text{ K}$  ( $K_3C_{60}$ )،  $28 \text{ K}$  ( $Rb_3C_{60}$ )،  $33 \text{ K}$  ( $RbCs_2C_{60}$ ) و  $42 \text{ K}$  ( $Rb_{27}Ti_{12}C_{60}$ ). بر پایه این مشاهدات، فولریدهای آلاییده در زمرة ابرساناهای گرم قرار می‌گیرند. آنها ابرسانیای نوع II با طول همدوسی کوتاه (کمتر از  $30 \text{ \AA}$ )، یعنی نزدیک به طول همدوسی ابرساناهای مسی) هستند. یون‌های فلزی در این ترکیب‌ها در ردیف‌هایی خارج از قفس‌های  $C_{60}$  نشسته و خلل و فرج‌های هشت‌وجهی یا چاروجهی در آرایش fcc مولکول‌های  $C_{60}$  را اشغال می‌کنند (مسأله ۲-۳ را ببینید). اگر چگالی فلز بیشتر باشد (مثل  $M_3C_{60}$ )، آلیاژ دوباره نارسانا می‌شود. علت خاصیت ابرسانیایی آلیاژهای  $C_{60}$  را می‌توان در نظریه BCS جستجو کرد.

## مراجع

- [1] W. J. de Haas, J. Voogdt, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* No. 214c (1931).
- [2] W. S. Corak, B. B. Googman, C. B. Satterthwaite, A. Wexler, *Phys. Rev.* **102** (1956) 656.
- [3] J. Olsen, *Proc. Phys. Soc.* **A65** (1952) 518.
- [4] W. H. Keesom, P. H. van Laer, *Physica* **5** (1938) 193.
- [5] I. Giaever, K. Mergerle, *Phys. Rev.* **122** (1961) 1101.
- [6] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. III, Addison-Wesley Reading, Massachusetts (1965).
- [7] P. Fulde, P. Horsch, *Europhys. News* **24** (1993) 73.
- [8] M. Lagues *et al.*, *Science* **262** (1993) 1850.
- [9] J. L. Tholence *et al.*, *Phys. Lett.* **A184** (1994) 215.
- [10] S. Chakravarty, S. Sudbø, P. W. Anderson, S. Strong, *Science* **261**(1993) 337.

## مطالعه بیشتر

- D. R. Tilley, J. Tilley, *Superconductivity*, 3rd Edition, Adam Hilger, Bristol, UK (1990).
- B. Ravenau, *Defects and Superconductivity in Layered Cuprates*, in *Physics Today* **45** 10 (1992) pp. 53.
- R. Beyers, T. M. Shaw, *The Structure of  $Y_1Ba_2Cu_3O_4$  and Its Derivatives*, in H. Ehrenreich, D. Turnbull, (Editors), *Solid State Physics*, Academic Press Inc., New York **42** (1989) 135.

## مسائل

۱۳-۱ شدت برهم کنش مؤثر الکترون-فونون، یعنی پارامتر  $V$  در معادله (۱۳-۲۸)، را برای Al و Pb برآورد کنید. همه اطلاعات لازم در متن آمده‌اند.

۱۳-۲ عمق نفوذ لندن در Al را در صفر کلونین برای دو حالت زیر محاسبه کنید: (الف) با فرض این که تمام الکترون‌های ظرفیت مؤسول خاصیت ابررسانایی‌اند. (ب) با این فرض که تنها الکترون‌های موجود در یک بازه انرژی  $\Delta$  در همسایگی انرژی فرمی در ابرجریان سهم دارند. مورد دوم متناظر با چه کسری از چگالی الکترون‌های ظرفیت است؟

۱۳-۳ پذیرفتاری دیامغناطیسی فلزات Cu و Pb به ترتیب برابر با  $\kappa_{Cu} = -9,63 \times 10^{-6}$  و  $\kappa_{Pb} = -1,58 \times 10^{-5}$  است. به علاوه، Pb ابررسانایی با  $T_c = 7,2$  K و  $B_{co} = 800$  G است. انرژی‌های مغناطیسی Cu و Pb را در یک میدان خارجی  $500$  G در دماهای  $7,5$  K و  $0,1$  K مقایسه کنید. برای این منظور هندسه یک سیم بلند و موازی با میدان را در نظر بگیرید. تفاوت اساسی انرژی آزاد نمونه Pb در دو دما و در حضور میدان چیست؟

۱۳-۴ چنان که در شکل ۱۳-۵ توضیح داده شد، می‌توان نوشت:

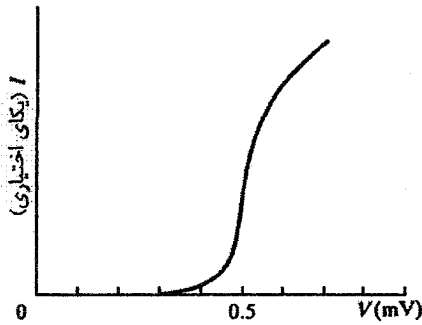
$$B_c = B_{co} [1 - (T/T_c)^2]$$

عبارتی برای  $B_{co}$  بر حسب  $T_c$  و  $(c_s - c_n)_{T_c}$  به دست آورید. اگر این دو کمیت به ترتیب برابر با  $1,2$  K و  $1,6 \text{ J K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$  باشند، مقدار  $B_{co}$  را برای Al برآورد کنید.

۱۳-۵ هر یک از موارد زیر را به اختصار تعریف یا توصیف کنید: اثر مایسنر، زوج کوپر، طول همدوسی و حالت چگالیده.

۱۳-۶ اندازه مغناطش دیامغناطیسی بیشینه Pb را با اندازه مغناطش خودبه‌خودی Ni در صفر کلونین مقایسه کنید.

۷-۱۳ در یک آزمایش تونلزنی با استفاده از یک پیوند Sn و Al در K ۲، مشخصه  $I(V)$  به صورت زیر به دست آمده است. چه نتیجه‌ای می‌توان از آن گرفت؟



## ۱-۱۴ مقدمه

تا اینجا سطح یک جامد را به عنوان چیزی که باید از آن پرهیز شود در نظر می‌گرفتیم. جامدها یا به صورت تک‌بلورهای بینهایت بزرگ تصور می‌شدند و یا با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای، ابعاد نامتناهی را شبیه‌سازی می‌کردیم. در شرایط واقعی، از سطح گریزی نیست و تقریباً تمام واکنش‌های حالت جامد (چه واکنش با فازهای چگال دیگر و یا واکنش با گازها) از طریق سطح صورت می‌گیرند. اهمیت کاربردی خواص سطح در زمینه اصطکاک، بچسبندگی، فرسایش، خوردگی و کاتالیزی روشن است و نیاز به بحث بیشتری ندارد.

محاسبه خواص فیزیکی سطح‌ها، از قبیل انرژی سطح، تابع کار، طیف ارتعاشی و ساختار الکترونی، بسیار دشوارتر از محاسبه ویژگی‌های کپه‌ای است. در یک جامد سه‌بعدی ایده‌آل، تقارن انتقالی کامل شبکه به تابع موج الکترونی تحمیل می‌شود، و به این ترتیب مسائل مشکل به طور چشمگیری ساده می‌شوند. گرچه سطح دارای تقارن عرضی است، اما گسستگی ساختار اتمی در راستای عمود بر سطح، بحث را به شدت پیچیده می‌سازد، به نحوی که محاسبات کامپیوتری بسیار دشوار و وقت‌گیر می‌شوند. البته، در سال‌های اخیر پیشرفت‌های محسوسی صورت گرفته و مقایسه نتایج محاسبات با تجربه امیدوارکننده است. در بحث پیش رو، نخست بر ساختار سطح و برانگیختگی‌های سطحی، به عنوان جنبه‌هایی از علم سطح که برای یک درس عمومی فیزیک حالت جامد مناسب‌ترند، تأکید شده است (مرجع [۱] را ببینید). سپس در بخش ۱۴-۸ ترکیب سطح و سرشت ساختار الکترونی در سطح به اختصار بررسی می‌شوند. این دو ویژگی در بسیاری از شاخه‌های علم سطح، به ویژه در زمینه شیمی سطح و کاتالیز کردن، از اهمیت زیادی برخوردارند. موضوعاتی از این دست در برخی کتاب‌ها که به خصوص به علم سطح پرداخته‌اند، به تفصیل بررسی شده‌اند (برای مثال مرجع [۲] را ببینید).

در بحث مختصری که در این فصل ارائه می‌شود، تنها ویژگی‌های اساسی سطوحی با شاخص‌های میلر پایین در نظر گرفته می‌شوند. علاوه بر این، در حالی که سطح را به راحتی می‌توان به صورت کرانه جامد سه‌بعدی تعریف کرد، ولی در واقع سطح یک لایه انتقالی است که می‌تواند دربرگیرنده چندین لایه اتمی باشد.

هنگام مطالعه فیزیک سطح به صورتی که در اینجا توصیف شد، سطح تمیز و از نظر اتمی همواری در نظر گرفته می‌شود که شاخص‌های میلر صفحات بلوری موازی با آن پایین باشند، و یا سطحی انتخاب می‌شود که تا حدی یا به طور کامل با گونه‌های اتمی دیگر به شکل کنترل شده‌ای پوشیده شده باشد. سمتگیری نمونه به گونه‌ای تنظیم می‌شود که رویه سطح که به دقت پرداخت شده است، با دقت  $0.5^\circ$  موازی با صفحه بلوری مورد نظر باشد. پیش از اندازه‌گیری‌ها، سطح باید در شرایط خلأ بسیار بالا تمیزتر شود. اگر نمونه یک فلز عنصری باشد، این کار معمولاً با بمباران یونی و بازبخت انجام می‌شود. نیاز به شرایط خلأ بسیار بالا (از مرتبه  $10^{-11}$  torr) به سادگی قابل درک است. یک سطح (۰۰۱) از یک بلور Cu شامل تعداد  $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  اتم است. از نظریه جنبشی گازها به سادگی نتیجه می‌شود که وقتی چنین سطحی در گازی با فشار P (بر حسب torr) قرار داشته باشد، مولکول‌های گاز با آهنگ زیر به آن سطح برخورد می‌کنند:

$$r \approx 3.5 \times 10^{22} \frac{P}{(MT)^{1/2}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (1-14)$$

که در آن، M جرم مولکولی گاز و T دمای مطلق است. اگر هیدروژن از محیط حذف شود، آهنگ برخورد مولکول‌های بیشتر گازهای باقیمانده ( $M \approx 16$ ) در سیستم خلأ در دمای اتاق حدود  $3.5 \times 10^{20} \text{ P cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  خواهد بود، که P بر حسب torr بیان می‌شود.

اگر احتمال چسبیدن هر مولکول گاز که به سطح Cu برخورد می‌کند برابر با S باشد، در آن صورت سطح پس از t ثانیه که از رابطه زیر به دست می‌آید به طور کامل پوشیده می‌شود:

$$rSt = 1.5 \times 10^{15}$$

یا

$$t \approx \frac{4 \times 10^7}{SP} \text{ s} \quad (2-14)$$

برای موردی که  $S = 1$  و  $P = 10^{-11}$  torr باشد، زمان پوشیده شدن کامل سطح برابر با  $4 \times 10^4 \text{ s}$  (حدود ۱۰ h) خواهد بود. گرچه فرض  $S = 1$  اغراق‌آمیز است، ولی آزمایش بر روی یک سطح به معنای واقعی تمیز، حتی با تشکیل کمتر از  $10^{-2}$  تک لایه آلودگی نیز اعتباری ندارد؛ بنابراین بزآورد t به این صورت می‌تواند درست باشد. این زمان در فشار  $10^{-8}$  torr به حدود 5 min کاهش می‌یابد.

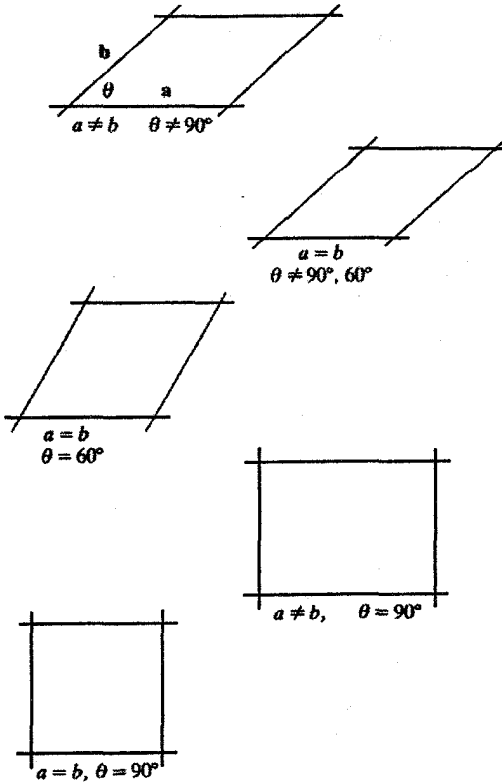
شاید بهتر باشد که این برآورد از زمان آلوده شدن سطح به عنوان یک حد بالا در نظر گرفته شود، زیرا تبخیر فلزات یا عملکرد وسیله‌ای که دارای رشته‌های گرمایونی است موجب افزایش فشار محیط می‌شود. همچنین نباید فراموش کرد که مواد کپه‌ای همواره دارای ناخالصی‌اند که ممکن است به طور پیوسته بر سطح پخش شوند، و اغلب نیز چنین می‌شود. مطمئناً این مطلب برای فلزات واسط، که به ویژه کربن و گوگرد برای آنها دردسر آفرینند، صدق می‌کند.

## ۱۴-۲ شبکه‌های براوه دویعدی

نخست یک آرایهٔ تناوبی دویعدی از اتم‌های آزاد و ساکن را در نظر می‌گیریم؛ این حالت تا حدی، اما نه کاملاً، ساختگی است ولی برای یک بحث ساختاری مناسب است. در دو بعد، آرایش نقاط هندسی به نحوی که فضای پیرامون همهٔ نقاط یکسان باشد، تنها به پنج صورت ممکن است، یعنی تنها پنج شبکهٔ براوهٔ دویعدی وجود دارند (شکل ۱۴-۱). درست مانند بحث ساختار بلوری پیشین، هر نقطهٔ شبکه ممکن است با گروهی از نقاط همراه باشد، که آن گروه خود دارای عناصر تقارنی پیرامون نقطهٔ شبکه است. در شبکه‌های تخت، ده تا از چنین گروه‌های نقطه‌ای وجود دارند. تمام مفاهیمی که در بحث ساختار بلوری مطرح شد، در اینجا نیز قابل استفاده‌اند. در حالت دویعدی، می‌توان یاخته‌های بسیط، یاخته‌های یکه، شبکهٔ وارون و شاخص‌های میلر را دقیقاً مشابه با حالت سه‌بعدی تعریف کرد.

## ۱۴-۳ تعیین ساختار سطح

اگر فرض شود که یک بلور در امتداد سطحی کاملاً تخت و موازی با یک صفحهٔ بلورشناختی با شاخص میلر پایین، به دو بخش تقسیم شده است، انتظار می‌رود که اتم‌ها روی سطوح تازه تشکیل شده در آرایه‌هایی منظم (مثلاً مربعی یا ششگوشی) مرتب شوند. تغییری در آرایش تناوبی اتم‌ها روی سطح دیده نمی‌شود، ولی با توجه به عدم تقارن موجود در راستای عمود بر سطح، می‌توان انتظار داشت که فاصلهٔ بیرونی‌ترین لایه‌ها از هم، به علت فقدان اتم‌های همسایه و تغییرات ثابت‌های نیروی مؤثر برای اتم‌های سطحی، متغیر باشد. اگر بلور مورد نظر فلز ساده‌ای مثل Al بود، در آن صورت به خاطر هسته‌های یونی کوچک و چگالی تقریباً یکنواخت گاز الکترونی، بازآرایی اتم‌ها در بیرونی‌ترین لایه‌ها به‌سادگی صورت می‌گرفت. افزون بر این، به خاطر فقدان پیوندهای جهت‌دار قوی در این قبیل فلزات، تنها بازآرایی اتمی اندکی مورد انتظار است.



شکل ۱-۱۲. یاخته‌های بسیط پنج شبکه براوه دوبعدی.

از طرف دیگر، نیمرسانایی مثل Si دارای پیوندهای جهتی قوی و ضریب به هم پیکیدگی کمتری نسبت به Al است. ایجاد یک سطح، پیوندهای خشی نشده (آویزان) و انرژی سطحی بزرگی را تولید می‌کند. بازآرایی یا بازسازی اتم‌های بیرونی‌تر (تا عمق سه یا چند لایه زیر لایه سطحی) می‌تواند موجب کاهش این انرژی شود. به این ترتیب، ممکن است پیوندهای آویزان تا حدی یا به طور کامل از بین بروند و سطح جنبه‌های تقارنی تازه‌ای را نشان دهد. انتظار می‌رود که چنین بازآرایی‌هایی در نیمرساناهای دارای پیوند کووالانسی قطعی، و در فلزات با هم‌ارایی بالا نادر باشد، که البته فلزات W، Mo، Au، Pt و Ir از جمله این استثناها هستند.

ساختار یک سطح با آزمایش‌های پراش الکترونی‌های پراثری بازتابیده (RHEED)<sup>۱</sup>، پراش الکترونی‌های کم‌انرژی (LEED)<sup>۲</sup> یا پراکندگی باریکه اتمی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در روش

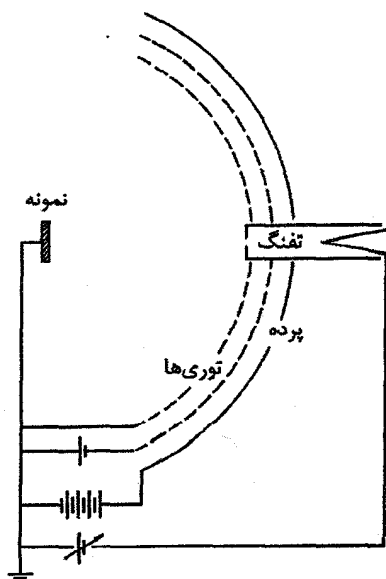
1- Reflection High-Energy Electron Diffraction

2- Low-Energy Electron Diffraction



RHEED، از الکترون‌های با انرژی حدود ۵۰ keV استفاده می‌شود. زاویه فرود الکترون‌ها باید بسیار بزرگ باشد به نحوی که الکترون‌ها تنها به صورت خراشان با سطح بلور برخورد کنند. نقش پراش با عکس‌برداری ثبت می‌شود. این روش در اصل برای ارزیابی هموار بودن یک سطح و شکل‌های رشد اضافی (یعنی این که اتم‌ها، چه متفاوت از اتم‌های سطح بلور باشند و چه مشابه آنها، آیا به طور یکنواخت به بلور اضافه می‌شوند یا جزیره‌هایی را خارج از بلور پایه تشکیل می‌دهند) به کار می‌رود. یک باریکه اتمی He (یا گاهی Ne) را می‌توان به صورتی تنظیم کرد که دارای طول موجی از مرتبه ۱ Å باشد. چنین باریکه‌ای می‌تواند تنها از بیرونی‌ترین لایه یک بلور پراشیده شود. این روش برای تعیین ساختارهای بازآرایی شده سطح به کار می‌رود. درباره کاربرد این روش در مطالعه ارتعاش‌های سطح در مبحث بعدی صحبت خواهد شد.

روش LEED، رایج‌ترین روش مطالعه ساختار سطح است. شمایی از پیکربندی ابزار مورد استفاده در این روش در شکل ۱۴-۲ نشان داده شده است. یک تفنگ الکترونی که از یک گسیلنده گرمایونی و الکترودهای شتاب‌دهنده و متمرکزکننده مختلف تشکیل شده است، یک باریکه موازی از الکترون‌ها با انرژی حدود ۵۰ تا ۲۵۰ eV (متناظر با طول موج دوبروی حدود ۱ Å) ایجاد می‌کند. این الکترون‌ها به سطح تمیز یک نمونه تک‌بلور برخورد کرده و پراشیده می‌شوند. الکترون‌های "پس‌بازتابیده" در فضای بدون میدان به سمت مجموعه‌ای از الکترودها یا توری‌ها حرکت می‌کنند.



شکل ۱۴-۲ شمایی از دستگاه پراش الکترون‌های کم‌انرژی (LEED).

این توری‌ها، الکترون‌هایی که ناکشسان پراکنده شده‌اند را حذف می‌کنند و الکترون‌هایی که به طور کشسان پراکنده شده‌اند را به سمت یک پرده فلورئورسان شتاب می‌دهند. نقش قابل مشاهده بر پرده، به صورت تصویری از نقاط شبکه وارون که در پراش فعال بوده‌اند، دیده می‌شود.

الکترون‌ها در برخورد با بلور، به وسیله پتانسیل الکتریکی مربوط به هسته‌های یونی پراکنده می‌شوند. سطح مقطع پراکندگی برای الکترون‌های فرودی بسیار بزرگ است، که این ویژگی برای ایجاد باریکه‌های پراشیده پر شدت مفید است. ولی این مسأله عیب نیز محسوب می‌شود، زیرا موجب می‌شود که جریان در یک باریکه پراشیده معین، از الکترون‌هایی که هر یک به طور همدوس از یک هسته یونی پراکنده شده‌اند، تشکیل نشود، بلکه متشکل از الکترون‌هایی باشد که پراکندگی چندگانه داشته‌اند. بنابراین، گرچه هندسه پراش بدون تغییر می‌ماند، ولی الکترون پیش از ترک نمونه از چندین یون پراکنده می‌شود. این ویژگی در تضاد مستقیم با پراش پرتو  $X$  از بلورهاست، ولی کوچک بودن ضرایب پراکندگی پرتو  $X$  و قدرت نفوذ نسبتاً بالای آنها موجب محدودیت استفاده از آن در مطالعه سطح می‌شود. به خاطر پراکندگی چندگانه، تفسیر شدت باریکه‌های الکترونی پراکنده شده در روش LEED ساده نیست<sup>۱</sup>. بنابراین تعیین جزئیات یک سطح بازآرایی شده مستلزم موارد زیر است: (الف) پیشنهاد یک ساختار آزمایشی، (ب) انتخاب یک پتانسیل فرضی برای هسته یونی و (پ) محاسبه پراکندگی چندگانه کوانتوم مکانیکی برای تغییرات شدت باریکه‌های پراشیده به صورت تابعی از انرژی الکترون فرودی. البته، در حضور پراکندگی‌های ناکشسان شدید که هنگام برهم کنش الکترون‌ها با جامدها (مثلاً به واسطه خلق پلاسمون‌ها در فلزات) به وجود می‌آیند، وضعیت پیچیده‌تر می‌شود. در عین حال، حضور پراکندگی‌های ناکشسان این امتیاز را دارد که فرآیند پراش به سه یا چهار لایه از بیرونی‌ترین لایه‌های اتمی محدود می‌شود، زیرا اگر الکترون‌ها بیش از این نفوذ کنند، خروج دوباره آنها غیرمحمول خواهد بود. این امر تأکیدی است بر این که روش LEED به سطح حساس بوده و پیچیدگی‌های ناشی از پراکندگی‌های چندگانه در آن محدود است. اگر تنها تقارن جانبی سطح مورد نظر باشد، به خوبی در شکل هندسی نقش پراشی منعکس می‌شود.

جزئیات هندسه نقش‌های LEED را هنگام توصیف ساختارهای رولایه ساده بررسی خواهیم کرد. نخست باید شبکه وارون مناسب را تشکیل داد. شبکه وارون دوبعدی را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت. یک بلور سه‌بعدی (مثلاً  $Al$ ) را در نظر گرفته و در حالی که بردارهای  $a$  و  $b$  را ثابت نگه داشته‌ایم، بردار پایه  $c$  را به سمت بینهایت میل می‌دهیم. همچنان که  $c \rightarrow \infty$  بردار شبکه وارون

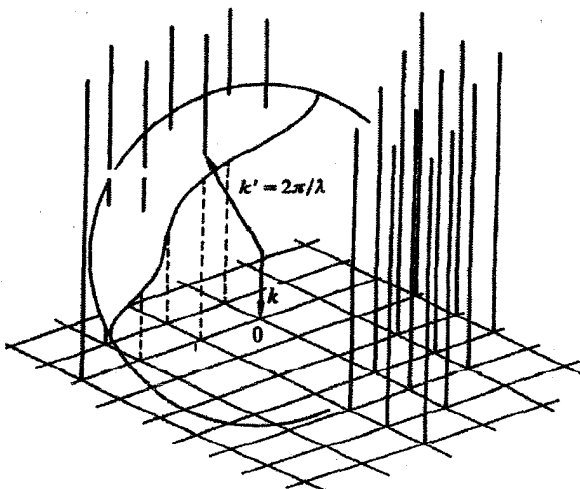
۱- پراکندگی چندگانه موجب بستگی عامل شکل اتمی به محیط بلورشناسی می‌شود، این بدان معناست که عامل ساختار همدی (۳-۱۵) را نمی‌توان به‌سادگی مانند مورد پراکندگی پرتو  $X$  به کار برد.

متناظر با آن به سمت صفر می‌رود ( $C \rightarrow 0$ ))، که به معنی نزدیک و نزدیکتر شدن نقاط گسسته موازی با  $C$  در شبکه وارون و در نهایت به هم پیوستن آنهاست، به نحوی که خطوطی (میله‌هایی) را تشکیل می‌دهند. شبکه وارون مربوط به صفحه (۰۰۱) آلومینیم، یک آرایه مربعی از میله‌های موازی و بینهایت بلند است. مبدأ را می‌توان در صفحه مرکزی این آرایه انتخاب کرده و کره اوالد را برای توصیف شکل هندسی نقش پرش برای یک طول موج الکترونی خاص تشکیل داد (شکل ۱۴-۳).

اخیراً، به منظور مشخصه‌یابی سطوح فلزی تمیز و تعیین موقعیت اتم‌های جذب شده، روش جدید و سراسر تری مطرح شده است. این روش از اصل تونل‌زنی خلأ بهره می‌گیرد. اگر دو الکتروند، که یکی از آنها نوک فلزی فوق‌العاده ظریفی است، به فاصله  $d$  (حدود  $5 \text{ \AA}$ ) از هم قرار گیرند، در آن صورت وقتی بین الکتروندها اختلاف پتانسیل وجود داشته باشد، جریان زمی‌تواند از شکاف خلأ بین آنها عبور کند، و داریم:

$$j \propto \exp(-A\phi^{1/2}d) \quad (3-14)$$

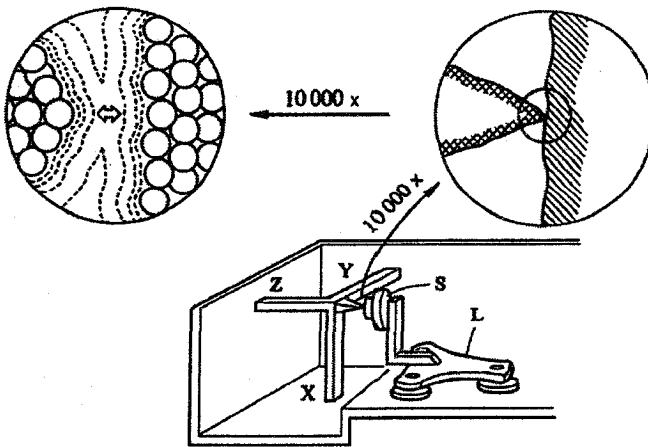
که  $\phi$  ارتفاع سد، یعنی میانگین تابع کار الکتروندها، و  $A$  ثابتی از مرتبه  $1 \text{ eV}^{1/2} \text{ \AA}^{-1}$  است. بنابراین جریان  $j$  به شدت به  $d$  وابسته است و تغییرات  $d$  در حدود  $1 \text{ \AA}$  می‌تواند تغییر بزرگی در جریان ایجاد کند. فرض کنیم در آغاز نوک فلزی ظریف در فاصله‌ای ثابت، مثلاً  $5 \text{ \AA}$ ، از الکتروند دوم که سطح کاملاً تمیز یک تک‌بلور است، قرار داده شده باشد. اگر این فاصله چنان تنظیم شود که وقتی نوک



شکل ۱۴-۳ تلاشی برای توصیف کره اوالد در شبکه وارون دوبعدی. شبکه وارون دوبعدی با یک سری 'میله' نمایش داده می‌شود. تنها باریکه‌های پس‌بازتابیده در LEED مشاهده می‌شوند.

تیز فلز اول سطح را می‌پیماید، جریان تونل‌زنی در مقدار ثابتی حفظ شود، آنگاه ردیابی موقعیت آن، هندسهٔ سطح بلور را مشخص می‌سازد. حرکت الکتروود نقطه‌ای ممکن است به گونه‌ای منظم باشد که مساحت محدودی از نمونه رویتده شود. در این صورت این وسیله یک میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)<sup>۱</sup> خوانده می‌شود (شکل ۱۴-۴). موفقیت این روش به میزان توانایی در ساخت یک الکتروود نقطه‌ای به حد کافی تیز و تنظیم موقعیت آن با دقت بهتر از  $0.1 \text{ \AA}$  بستگی دارد. در عمل، نمونه و الکتروود نقطه‌ای به وسیلهٔ بلورهای پیزوالکتریک کنترل می‌شوند، و حساسیت اجزایی که نوک را مکان‌یابی می‌کنند در حدود  $1 \text{ \AA V}^{-1}$  است. تحقق عملی این وسیله مستلزم حذف چشمه‌های خارجی ارتعاش است.

STM می‌تواند موقعیت اتم‌های معجزا را نمایش دهد (شکل ۱۴-۵) و در فیزیک سطح برای تعیین هندسهٔ سطح بلورها و ساختار لایه‌های برآشامیده کاربرد گسترده‌ای دارد. «نگارشاتمی» که با تنظیم مکان اتم‌های برآشامیده خارجی برای تشکیل حروف به کار می‌رود نیز به این روش انجام شده است. همچنین، تهیهٔ ساختارهای سطحی مصنوعی، از قبیل حصارهای حلقوی که الکترون‌های حالت‌های سطحی بلور بستر را به دام می‌اندازند، به این روش اثبات شده است (مرجع [۳] را ببینید).



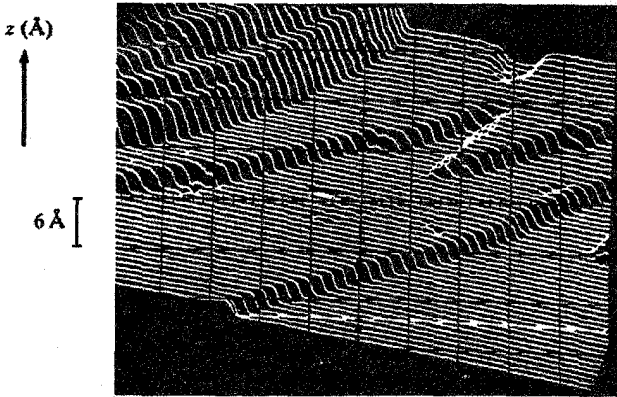
شکل ۱۴-۴ شمایی از پیکربندی یک میکروسکوپ تونلی اولیه. نمونه S در موقعیت L که دارای سه پایه پیزوالکتریک است و مکان آن با دقت  $100 \text{ \AA}$  قابل تنظیم است، سوار و ثابت می‌شود. مکان الکتروود نقطه‌ای نیز در سه راستای x، y و z به وسیلهٔ بلورهای پیزوالکتریک، با دقت  $0.1 \text{ \AA}$  تنظیم می‌شود. دایره‌های بالای شکل، گاف تونل‌زنی را در مقیاس بسیار بزرگ نشان می‌دهند. تونل‌زنی حاصل از همپوشی توابع موج حالت‌های اشغال شده در الکتروود نقطه‌ای و توابع موج حالت‌های خالی با همان انرژی در نمونه است. موفقیت این روش به تغییر نمایی جریان تونل‌زنی در فاصلهٔ الکتروود-نمونه بستگی دارد.

STM، علاوه بر کاربردش به عنوان یک میکروسکوپ، می‌تواند ساختار الکترونی موضعی را در جایگاه‌های سطحی خاص گمانه‌زنی کند. با ساکن نگه داشتن نوک آن، می‌توان مشخصه جریان-ولتاژ را تعیین کرد؛ آنگاه با رسم  $dI/dV$  بر حسب  $V$ ، معیاری تقریبی از توزیع چگالی حالت‌های الکترونی در جایگاه مورد نظر به دست می‌آید. این پیکربندی به عنوان یک پیوند تونلی خلأ اتمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

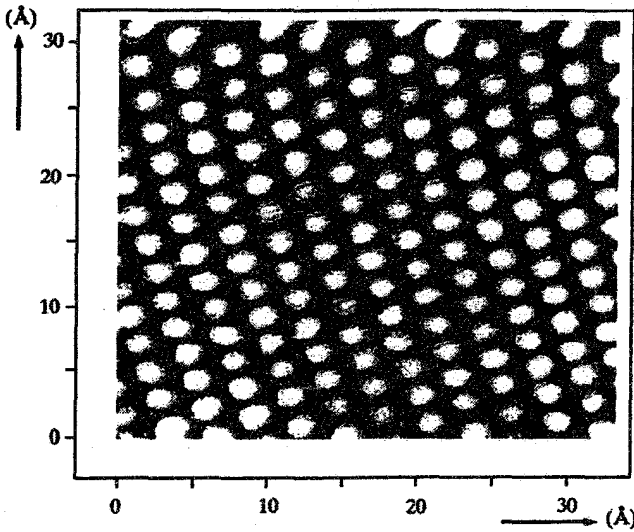
STM نیازمند یک نمونه رسانا و شرایط خلأ بسیار بالاست. بنابراین روش‌های گمانه‌زنی کاربردی‌تر دیگری توسعه یافته‌اند که اطلاعاتی پیرامون مبانی و کاربردهای آنها در مراجع [۴ و ۵] موجود است. مشهورترین این روش‌ها تا به امروز، روش گمانه‌نیروی اتمی است که در میکروسکوپ نیروی رویشی (SFM)<sup>۱</sup> به کار می‌رود. نیروی بین گمانه نقطه‌ای و نمونه به وسیله انحراف یک بازوی مستطیلی بسیار کوچک، با اندازه نوعی  $1/5 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ، اندازه‌گیری می‌شود. اگر پایداری افقی بیشتری مورد نظر باشد، می‌توان بازو را به شکل  $V$  ساخت. این بازو معمولاً از جنس  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Si}$  یا  $\text{Si}_3\text{N}_4$  است. گمانه، که معمولاً به شکل یک هرم یا مخروط ساخته می‌شود، به بازو متصل است. فناوری تولید سیلیکون امکان تولید انبوه واحدهای پایه-گمانه با مشخصه‌هایی با قابلیت بازتولید را فراهم می‌آورد.

یکی از مزایای اصلی SFM امکان به‌کارگیری آن برای تمام مواد جامد و در تقریباً هر جوی (گازی، مایع یا خلأ) است. مبنای کار آن مبتنی بر نیروی اتمی بین نوک گمانه و نمونه است، که در بازه  $10^{-12}$  تا  $10^{-6}$  N قرار دارد. این نیرو موجب خم شدن بازو می‌شود، که جابه‌جایی آن در بسیاری از وسایل به وسیله یک باریکه لیزری بازتابیده از پشت بازو مشخص می‌شود. تغییر باریکه نور پس از بازتاب به روش تداخل‌سنجی یا با یک آشکارساز فضایی حساس به مکان (یعنی وسیله حساس به مکان فوتون‌ها) تعیین می‌شود. شاهین اپتیکی امکان آشکارسازی جابه‌جایی‌های بازو از مرتبه کسری از آنگستروم را فراهم می‌آورد.

نیروی اتمی میان گمانه و نمونه با فاصله آنها تغییر می‌کند و در حقیقت ممکن است تغییر علامت نیز بدهد، زیرا نیرو در فواصل زیاد از برهم‌کنش جاذبه و اندروالسی نتیجه می‌شود، در حالی که در فواصل کوچک، برهم‌کنش دافعه هسته یونی غالب است. علاوه بر میکروسکوپی، پیگیری طیف‌سنجی نیروی اتمی نیز ممکن است. برای آگاهی از جزئیات بیشتر در مورد این روش و سایر روش‌های گمانه‌زنی و کاربرد آنها می‌توانید به مراجع [۴ و ۵] مراجعه کنید.



(الف)



(ب)

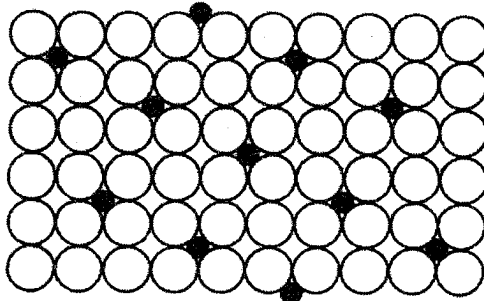
شکل ۱۴-۵ (الف) تصویر یک سطح  $Al(111)$  که با یک  $STM$  جدید گرفته شده است. خطوط سفید روبش‌های پی‌درپی الکتروند نقطه‌ای در طول سطح بلور را نشان می‌دهند. مسیره‌های تخت و گام‌های تک‌اتمی به وضوح مشاهده می‌شوند. (ب) با آزمایش‌های مشابه، امکان تجزیه اتم‌های منفرد فراهم می‌آید. بنابراین، حتی در یک فلز شبه‌الکترون آزاد (مثل  $Al$ )، باید چین‌وشکن‌هایی در چکالی الکترون‌های آزاد به وجود آید که تحلیل جزئیات شبکه سطح را ممکن سازند.

## ۱۴-۴ ساختارهای رولایه

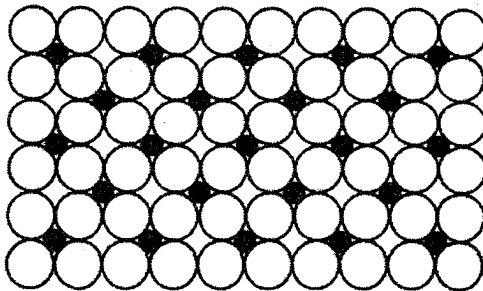
یک سطح تک‌بلور تمیز و از نظر اتمی هموار، ممکن است برای نگه داشتن یک یا چند رولایه از یک گونه اتمی دیگر به کار رود. رولایه می‌تواند یک گاز (مثل CO)، یک عنصر (مثل S) و یا فلزی دیگر (مثل Na) باشد. در اینجا، توجه خود را به یک رولایه، که تک‌لایه خوانده می‌شود، محدود می‌کنیم. درست همان طور که یک فلز ممکن است لزوماً فلز دیگری را حل نکند (در این حالت گفته می‌شود که آنها مخلوط‌ناشدنی هستند)، وقتی یک فلز روی فلز دیگری نهشته می‌شود، ممکن است لخته شده و جزیره‌هایی را به وجود آورد که هیچگونه رابطه ساختاری میان آن و بلور بستر وجود نداشته باشد. البته، فلز نهشته شده در بسیاری از نمونه‌ها، رولایه‌ای تشکیل می‌دهد که از نظر بلورشناسی منظم و دارای تقارنی مرتبط با تقارن سطح بلور زیرین است.

اکنون سطح (۰۰۱) از یک بلور مرم (fcc) را در نظر می‌گیریم. اتم‌های این سطح بر یک شبکه مربعی چیده شده‌اند. به عنوان یک تمرین هندسی، به راحتی می‌توان شبکه‌های رولایه‌ای یافت که از نظر تقارنی، قابل نهشت بر این شبکه (۰۰۱) باشند. چند نمونه از این شبکه‌ها در شکل ۱۴-۶ نشان داده شده‌اند. این شبکه‌های رولایه را می‌توان برحسب ابعاد یاخته و سمتگیری آنها نسبت به شبکه بستر توصیف کرد. در اینجا عبارت‌های ساده (p) و مرکزدار (c) به همان مفاهیم روشن قبلی اشاره دارند. نسبت تعداد اتم‌های رولایه به تعداد اتم‌های موجود در شبکه بستر با نام "پوشش" شناخته می‌شود. بدیهی است که پوشش ( $\theta$ ) شبکه‌های مختلف، متفاوت است. روش دیگر توصیف یک رولایه بیان بردارهای پایه یاخته بسط یا یک رولایه بر حسب بردارهای پایه شبکه بستر است. در این حالت ماتریس تبدیل مربوطه توصیف کاملی از رولایه به دست می‌دهد.

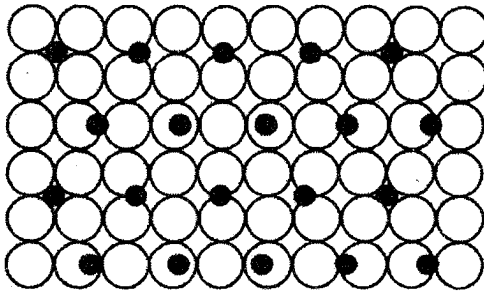
از شکل ۱۴-۶ پیداست که برخی از ساختارهای رولایه ممکن است دو سمتگیری هم‌ارز داشته باشند (به عنوان مثال موازی با محورهای a و b). این امر ساختارهای حوزه‌ای و شبه‌تقارن‌ها را به دنبال دارد. بنابراین شبکه ششگوشی شکل ۱۴-۶ می‌تواند موازی با محور a یا b مرتب شود. ممکن است هر دو مورد با هم و با سهم تقریباً برابر شکل گیرند، که در این صورت نقش LEED نشان‌دهنده تقارن دوازده تایی خواهد بود. تأکید می‌شود که شکل ۱۴-۶ نشان‌دهنده رابطه میان شبکه‌های رولایه و بستر است. در مورد موقعیت دقیق اتم‌های رولایه نسبت به بستر (هم در صفحه و هم عمود بر آن) تنها با محاسبه باریکه‌های LEED می‌توان نظر داد. رولایه ششگوشی در شکل ۱۴-۶ نمونه‌ای از یک شبکه همساز است. یکی دیگر از این قبیل شبکه‌ها در شکل ۱۴-۷ نشان داده شده است. می‌بینیم که تنها اتم‌های خاصی در رولایه موقعیتی دارند که با موقعیت اتم‌های شبکه بستر تطابق دارند.



$(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R - 26.6^\circ$



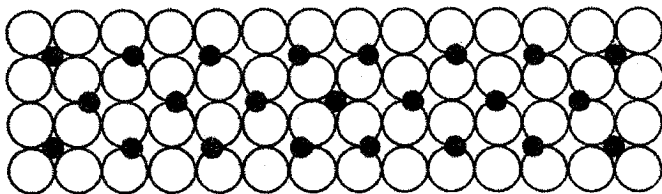
$(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R 45^\circ$



شبه ششگوشی

شکل ۱۴-۶ برخی از ساختارهای رولایه قابل انطباق بر یک شبکه مکعبی. تفسیر نامگذاری‌ها به صورت زیر است:  $26.6^\circ - (\sqrt{5} \times \sqrt{5})R$  یعنی شبکه رولایه، مربعی به ضلع  $\frac{1}{\sqrt{5}}a$  است که  $a$  ثابت شبکه مربعی بستر است؛ همچنین، محورهای رولایه نسبت به محورهای شبکه بستر به اندازه  $26.6^\circ$  چرخیده‌اند. شبکه رولایه  $45^\circ - (\sqrt{2} \times \sqrt{2})R$  را نیز می‌توان به همین ترتیب تفسیر کرد. هر دو رولایه یاخته بسیط دارند، گرچه از نکر پیشوند  $\bar{p}$  اغلب صرف‌نظر می‌شود. برای شکل سوم عبارت "شبه ششگوشی" به کار می‌رود، زیرا رولایه تقارن ششگوشی کامل ندارد. می‌توان نشان داد که زاویه‌ای که باید  $30^\circ$  باشد در واقع  $30.26^\circ$  است، ولی این اختلاف در یک آزمایش LEED قابل آشکارسازی نخواهد بود.

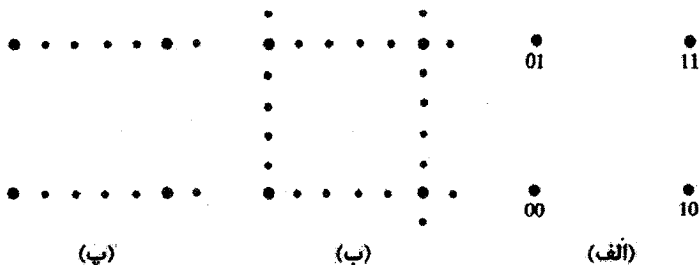




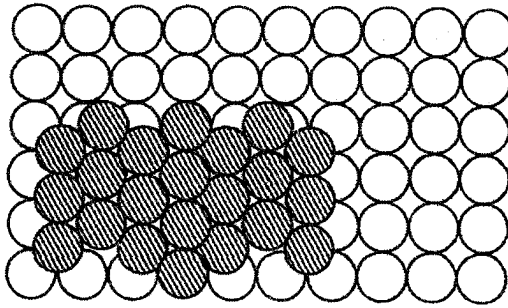
شکل ۱۴-۷ یک ساختار همساز یا قابل انطباق (۲ × ۱۲)c. یاخته یک رولایه شامل تعداد صحیحی یاخته یک بستر است و به وسیله جایگاههایی که با جایگاههای بستر تطابق دارند، تعریف می‌شود.

اگر ابعاد شبکه همساز بزرگ باشد، در آن صورت با تعداد متفاوتی از اتم‌های رولایه ممکن است شکل هندسی همساز یکسانی به دست آید. لذا محتوای شبکه رولایه تا حدی دلخواه است و برای تنبیت ساختار دقیق باید به تحلیل شدت بازتاب‌ها یا سایر اطلاعات متوسل شد.

اکنون می‌توان شکل‌های ساده‌تر بازسازی سطح را وقتی که ساختار رولایه متشکل از گونه اتمی مشابه با بلور بستر است، ارزیابی کرد. در مورد سطح Au(۰۰۱)، انتظار می‌رود که نقش پرآش ساده‌ای در LEED دیده شود (شکل ۱۴-۸ الف). ولی به جای آن، نقش پرآش شکل ۱۴-۸ ب مشاهده می‌شود. این نقش را می‌توان ساختار رولایه‌ای دانست که در حوزه‌های موازی با *a* و *b* وجود آمده است. حوزه موازی با محور *a* نقشی ایجاد می‌کند (شکل ۱۴-۸ پ) که نقش نوعی یک یاخته شبکه وارون با ابعاد (۱/۵ × ۱)، معادل با یک یاخته شبکه مستقیم (۵ × ۱)، برحسب پارامترهای اصلی شبکه بستر، است. این ساختار جدید به یک رولایه ششگوشی از اتم‌های Au مربوط است، ولی باید تقریباً ۴٪ متراکمتر در نظر گرفته شود، به طوری که شش ردیف از رولایه ششگوشی بر پنج ردیف از شبکه مربعی زمینه منطبق شوند (شکل ۱۴-۹). اگر قطر اتم Au ثابت بماند، این انطباق مستلزم چین و چروک‌های خاصی در رولایه است. یک رولایه (۱ × ۵) مشابه نیز شکل می‌گیرد.



شکل ۱۴-۸ نقش‌های LEED که با یک سطح Au(۰۰۱) مشاهده شده‌اند. انتظار می‌رود که نقش (الف) مشاهده شود، ولی نقش (ب) ایجاد می‌شود، که نشان می‌دهد که سطح بازسازی شده است. نقش (ب) می‌تواند به زیرنقش‌هایی تجزیه شود که یکی از آنها در (پ) نشان داده شده است.

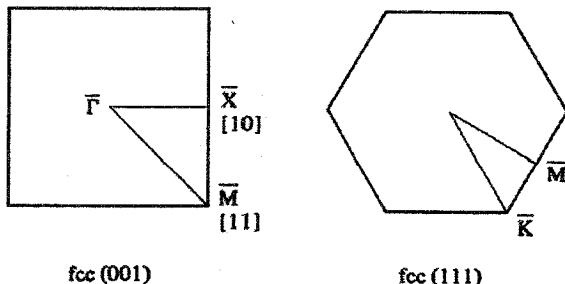


شکل ۱۴-۹ یک آرایش ممکن برای سطح بازسازی شده (۰۰۱) Au [۶].

### ۱۴-۵ ارتعاش‌های سطح

پیش از این، حرکت اتم‌ها در یک جامد با استفاده از مفاهیم مُد ارتعاشی، فونون‌ها و منطقه اول بریلوئن مورد بحث قرار گرفت. به منظور اجتناب از اثر سطح، که همواره در جامدهای واقعی پیش می‌آید، مفهوم شرایط مرزی دوره‌ای به کار گرفته شد. حرکت ارتعاشی اتم‌های سطح بسیار پیچیده است، ولی می‌توان توصیف کیفی سودمندی از آن ارائه کرد. پیش از هر چیز باید به یاد داشت که تعداد کل مُدهای ارتعاشی با تعداد اتم‌های نمونه تعیین می‌شود. لذا با ایجاد یک سطح، مُدهای اضافی خلق نمی‌شوند، بلکه سرشت برخی مُدها در بلور کامل تغییر کرده و در اتم‌های سطحی جایگزیده می‌شوند. بنابر تعریف یک مُد سطحی در یک عنصر خالص مُدی است که در نوارهای کپهای بلور کامل یافت نمی‌شود. منظور از نوارهای کپهای، طیف بسامدی ارتعاشی یکپارچه است. خواهیم دید که این تعریف بسیار انحصاری است.

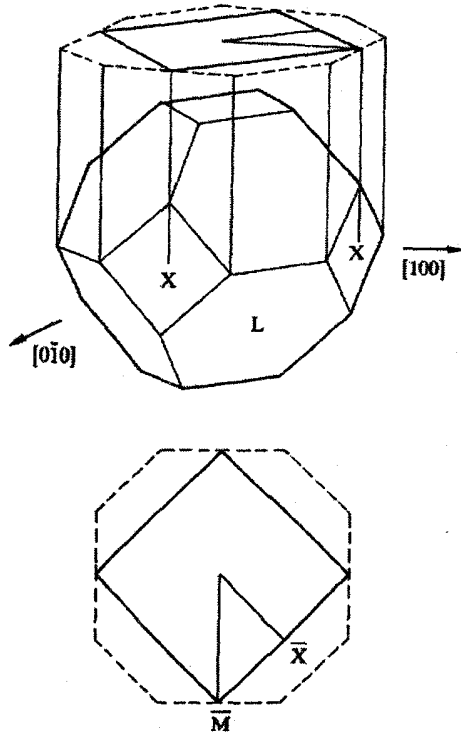
نخست فرض کنیم که بتوان بدون تغییر بسامدهای ارتعاشی جسم جامد، یک سطح موهومی ایجاد کرد. نظم اتم‌ها در این سطح موهومی تناوب‌های مشخصی دارد و چنان که در شکل ۱۴-۱۰ دیده می‌شود، می‌توان یک یاخته و دیگری- سایتس دوبعدی در فضای وارون ساخت که منطقه بریلوئن دوبعدی است. ارتباط این منطقه با منطقه بریلوئن سه‌بعدی برای صفحه (۰۰۱) مرم (fcc) به صورت شکل ۱۴-۱۱ است. نخست به تشریح مُدهای کپهای در این منطقه دوبعدی می‌پردازیم. به عبارت دیگر، نشان می‌دهیم که مُدهای بلور کپهای چگونه با توجه به مؤلفه‌های  $q_x$  و  $q_y$  بردار موج خود توزیع می‌شوند. هر نقطه در منطقه دوبعدی می‌تواند به گستره‌ای از مقادیر  $q_z$  مربوط باشد، که این گستره را طول برخوردگاه در راستای  $q_z$  در منطقه سه‌بعدی تعیین می‌کند. بنابراین هنگام بررسی رفتار کپهای در قالب دوبعدی، هر نقطه ( $q_x$  و  $q_y$ ) چندمقداری می‌شود.



شکل ۱۳-۱۰ مناطق بریلوئن دوبعدی متناظر با شبکه‌های دوبعدی مربوط به صفحات (۰۰۱) و (۱۱۱) شبکه fcc. نقاط تقارنی با علائم متداول مشخص شده‌اند و خط روی هر حرف گویای ماهیت دوبعدی است.

از رسم منحنی‌های پراکندگی (یعنی منحنی‌های  $\omega(q)$ ) در طول راستاهای تقارنی ویژه در منطقه دوبعدی، منحنی‌های معمول به دست نمی‌آیند، بلکه ناحیه‌هایی به صورت شکل ۱۴-۱۲ حاصل خواهند شد. این شکل، نوارهای کپه‌ای را به صورتی که بر یک سطح موهومی در یک بلور کامل ظاهر می‌شوند، نشان می‌دهد. این نقطه شروع بحث در مورد سطوح حقیقی است. حال اگر این سطح موهومی یک سطح حقیقی باشد، آنگاه طرح‌های ارتعاشی جدیدی ظاهر خواهند شد که به اتم‌های لایه‌های سطحی محدود بوده و مدهای سطحی جایگزیده خوانده می‌شوند و از نوارهای کپه‌ای "جدا شده‌اند".

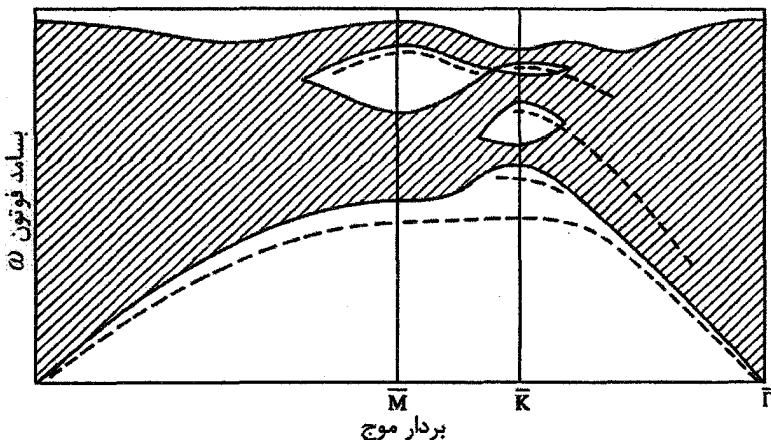
محاسبات نشان می‌دهند که یک اتم در یک مُد سطحی به گونه‌ای ارتعاش می‌کند که یک مسیر بیضوی را می‌پیماید. حرکت آن به طور کلی بسیار پیچیده است، اما هرچه تقارن ساختار سطح بالاتر باشد، ساده‌تر می‌شود. اگر ساختار سطح نسبت به یک صفحه عمود بر سطح دارای تقارن آینه‌ای کامل باشد، در آن صورت دو دسته ارتعاش اصلی وجود خواهند داشت: (الف) ارتعاش‌هایی که جابه‌جایی‌های آنها در صفحه شامل  $q$  و بردار عمود بر سطح (به قولی، صفحه سهموی) صورت می‌گیرد و (ب) ارتعاش‌هایی که جابه‌جایی‌های آنها تنها در راستای عمود بر صفحه سهموی است، به نحوی که سطح مدها را قطع می‌کنند. مُد ارتعاشی اول یک "موج ریلی" نیز نامیده می‌شود، زیرا آرد ریلی<sup>۱</sup> در سال ۱۸۸۵ وجود آن را در یک محیط پیوسته نشان داده بود. این موج را می‌توان به موجکی که بر سطح جامد منتشر می‌شود تشبیه کرد که نظیر آن در زمین‌لرزه‌ها صورت می‌گیرد. در یک شبکه گسسته، این چنین شکل موجی به اولین سه یا چهار لایه سطحی محدود می‌شود و طول موج آن ممکن است به فاصله بین اتمی برسد.



شکل ۱۲-۱۱ نمایش رابطه میان ساختارهای منطقه‌ای سه‌بعدی و دوبعدی برای شبکه مرم (fcc). توجه شود که این نقطه  $\bar{M}$  است که بالای نقطه  $X$  قرار می‌گیرد.

پیدایش مدهای سطحی نتیجه مستقیمی از ناپیوستگی و تغییرات نیروهای بین اتمی در لایه‌های سطحی است. نبود قیدی در سمت "خالی" سطح باعث می‌شود تا دامنه ارتعاش‌ها بیشتر و نیروهای بازگرداننده مربوطه نرم‌تر و در نتیجه بسامد ارتعاش‌ها کمتر باشند. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که موج ریلی اتمی در زیر نوارهای کپهای قرار گیرد و بنابر تعریفی که پیش از این ارائه شد، یک مد سطحی واقعی است. هر چه تغییرات ثابت‌های نیرو در لایه‌های سطحی بیشتر باشد، احتمال یافتن مدهای سطحی جایگزیده در لایه‌های دوم و سوم زیر سطح بیشتر می‌شود.

ملاحظه خواهد شد که گاف‌هایی در نوارهای کپهای به وجود می‌آیند (در نزدیکی و بین نقاط تقارنی  $\bar{M}$  و  $\bar{K}$ ). مدهای سطحی واقعی در داخل این گاف‌ها نیز ایجاد می‌شوند، ولی ممکن است تا درون نوارهای کپهای نیز ادامه یابند. در این حالت دو امکان وجود دارد. اگر این مد بر مدهای کپهای عمود باشد (یعنی اگر جابه‌جایی‌های اتمی در صفحه‌های عمود بر جابه‌جایی‌های مدهای کپهای صورت گیرند)، در این صورت این مد یک مد سطحی واقعی باقی می‌ماند (بنابراین تعریف قبلی



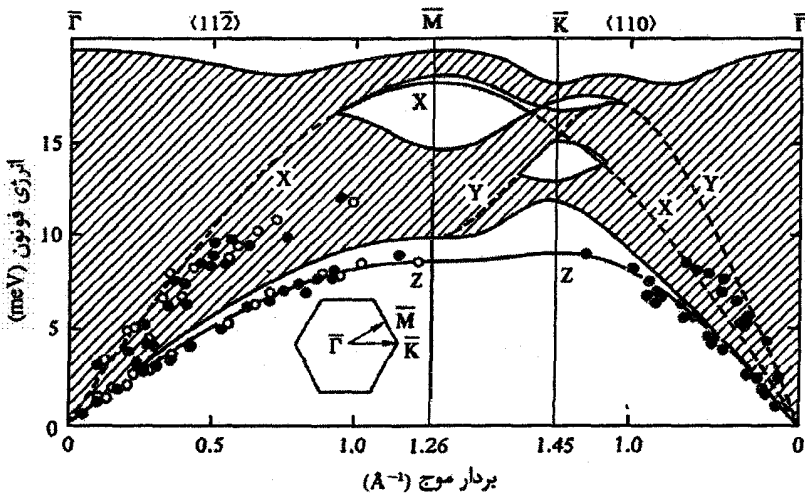
شکل ۱۴-۱۲ نمایش مدهای فونونی کپهای در منطقهٔ دوبعدی. بردار موج فونون ماهیت سه‌بعدی دارد، ولی مدها در این نمودار بر حسب یک بردار موج دوبعدی نشان داده شده‌اند. مقادیر چندگانهٔ بسامد که برای هر یک از این بردار موج‌ها بروز می‌کند، مانع نمایش مؤلفهٔ سوم می‌شود. سطح هاشورخورده، بسامدهای مجازی را نشان می‌دهد که در جامد سه‌بعدی ایده‌آل برای مقادیر  $q$  موجود در منطقهٔ بریلوئن دوبعدی ظاهر می‌شوند. یک مادهٔ واقعی دارای سطح و مدهای ارتعاشی سطحی است. این مدهای سطحی، چنان که در صفحهٔ (۱۱۱) یک شبکهٔ مرم (fcc) مورد انتظارند، به طور طرحوار در این نمودار با خطچین نشان داده شده‌اند.

بسیار محدودکننده است). از طرف دیگر، اگر تقارن مد سطحی مشابه با تقارن مدهای کپهای باشد، در آن صورت با ورود به نوارهای کپهای یا تشدید خواهد شد یا با آنها مخلوط و بلافاصله از مدهای کپهای تمیزناپذیر می‌شود. شمایی از مدهایی که انتظار می‌رود بر سطح (۱۱۱) از یک ساختار مکعبی رخ‌مرکزدار ظاهر شوند، در شکل ۱۴-۱۲ نشان داده شده است.

حرکت‌های ارتعاشی اتم‌های سطحی در انرژی آزاد و دیگر خواص ترمودینامیکی سطح سهم دارند. این حرکت‌ها بر شدت باریکه‌های LEED اثر گذاشته و می‌توانند برای خواص ترابری الکترون‌های لایه‌های نازک از طریق برهم‌کنش الکترون-فونون حائز اهمیت باشند. به‌علاوه، مدهای سطحی یا سطح مرزی برای هر مرز موجود بین دو محیط ایجاد می‌شوند. از آنجا که امروزه توجه زیادی به خواص فیزیکی فیلم‌های چندلایه‌ای می‌شود، لذا مطالعه و دستیابی به اطلاعات تجربی پیرامون مدهای سطحی بلورها حائز اهمیت است.

در بخش ۵-۱۱ توضیح دادیم که چگونه می‌توان خواص پاشندگی مدهای کپهای را به وسیلهٔ پراکندگی ناکشسان نوترون‌ها مشخص کرد. در مورد مدهای سطحی نیز باید چنین کاری انجام داد. ولی در این حالت نوترون‌ها به هیچ وجه گمانهٔ مناسبی نیستند، زیرا حساسیتی به سطح ندارند. نوترون‌ها به خاطر ضریب جذب پایینشان، از رفتار تمام اتم‌های بلور به طور یکسان نمونه‌برداری می‌کنند.

لذا برای مطالعه مدهای سطحی از الکترون‌های با انرژی از مرتبه  $1\text{ eV}$  استفاده شده و رفتار سطح در اولین پنچ لایه مورد کاوش قرار گرفته است. ولی مناسبترین پرتو، باریکه‌ای از اتم‌های گاز بی اثر (معمولاً He و گاهی Ne) است. چنین باریکه‌ای را می‌توان برای تعیین انرژی و تکانه بلوری فونون‌های محدود به اولین لایه سطحی به کار برد. با انبساط گاز He سرد (حدود  $80\text{ K}$ ) و خروج آن از یک ناوک و مجموعه‌ای از روزنه‌های مناسب، می‌توان یک باریکه موازی شده تکفام از اتم‌های He با سرعتی از مرتبه  $1000\text{ m s}^{-1}$  و پهن‌شدگی سرعتی کمتر از  $0.5\%$  به دست آورد. انرژی اتم He در چنین باریکه‌ای حدود  $20\text{ meV}$  و طول‌موج دوبروی آن حدود  $1\text{ \AA}$  است. باریکه را می‌توان به وسیله دمش دیفرانسیلی بر یک سطح بلوری که در خلأ بسیار بالا نگه داشته شده است، هدف‌گیری کرد. باریکه فرودی به وسیله یک شکاف چرخان به طور منظم قطع می‌شود، به طوری که تپ‌های تیزی از اتم‌های He به دست می‌آیند. اتم‌های He با نمونه انرژی و تکانه مبادله می‌کنند که موجب تحریک یا نابودی فونون‌های سطحی می‌شود. اتم‌های پراکنده شده با یک طیف‌سنج جرمی آشکارسازی می‌شوند. بیشتر اتم‌های He (حدود  $99.9\%$  آنها) به طور کشسان پراکنده می‌شوند، و آنها که ناکشسان پراکنده می‌شوند به خوبی قابل جداسازی‌اند. تبادل تکانه با هندسه پراکندگی که از پیش تعیین شده است، مشخص می‌شود؛ تبادل انرژی نیز با تغییر متناظر در سرعت اتم‌های He تعیین می‌شود. در واقع تفاوت سرعت اتم‌های هلیوم موجب اختلاف در زمان پرواز آنها تا آشکارساز پس از پراکندگی می‌شود. اطلاعات تجربی در مورد Ag در شکل ۱۴-۱۳ ارائه شده‌اند.

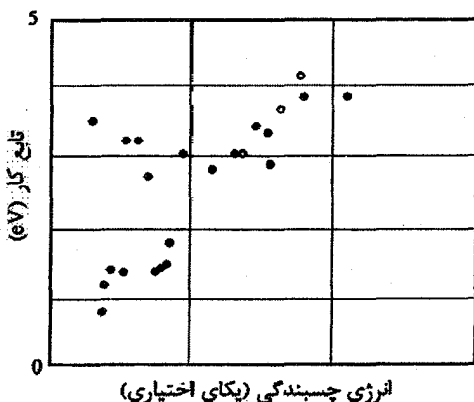


شکل ۱۴-۱۳ مدهای سطحی در سطح (۱۱۱) یک بلور Ag که با استفاده از پراکندگی ناکشسان اتم‌های He تعیین شده‌اند [۷].

### ۱۴-۶ تابع کار

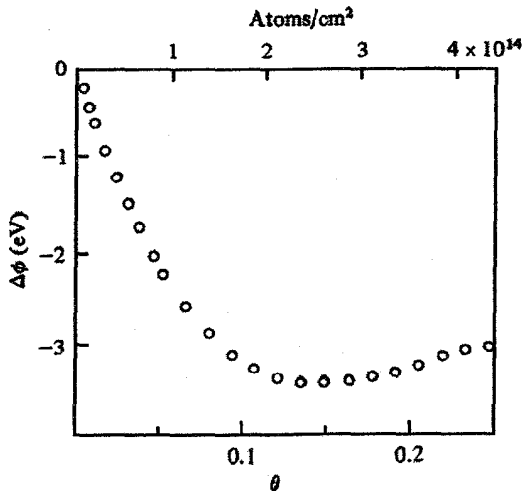
تابع کار، کمترین انرژی لازم برای خارج کردن یک الکترون از یک فلز است. دیدیم که انرژی چسبندگی یک فلز از الکترون‌ها، به ویژه الکترون‌های خارجی‌ترین مدارها که انرژی کل آنها کمتر از اتم‌های آزاد است، به دست می‌آید. بنابراین انتظار می‌رود که هرچه پیوند پرنرژی‌ترین الکترون‌ها (الکترون‌های نزدیک به تراز فرمی) قویتر باشد، انرژی چسبندگی فلز بیشتر شود. برای فلزات sp ساده‌تر، این سهم حجمی در تابع کار با رسم تابع کار بر حسب انرژی چسبندگی قابل مشاهده خواهد بود (شکل ۱۴-۱۴). با وجود این، فلزات خاصی (مثل Zn، Cd و Hg) غیرعادی ظاهر می‌شوند. هر دو سری d و f از فلزات واسطه، رفتار مشابه ولی نامشخص‌تری از خود نشان می‌دهند.

در هر صورت، خروج یک الکترون تنها از طریق سطح فلز ممکن است و وجود سطح سهم دیگری را در تابع کار موجب می‌شود. دیدیم که ناپیوستگی سطح می‌تواند بازسازی اتمی را به دنبال داشته باشد، که البته در قالب یک بازتوزیع بار الکترونی راحت‌تر مشاهده می‌شود. دو وضعیت حدی ممکن است پدیدار شوند که عبارتند از (الف) الکترون‌ها از سطح خارج شوند، که در این صورت یک لایه دوقطبی با سمتگیری منفی (نسبت به بردار عمود بر سطح، که جهت آن به سمت خارج است) ایجاد می‌کنند، و (ب) ابر بارهای الکترونی فشرده شود، که در این صورت یک لایه دوقطبی مثبت به وجود می‌آید. تابع کار در حالت اول، افزایش و در حالت دوم کاهش می‌یابد. همچنین انتظار می‌رود که تابع کار با وضعیت بلورشناختی سطح تغییر کند. محاسبه تابع کار دشوار است، ولی مقادیر آن برای فلزات قلیایی به دست آمده‌اند، که با نتایج تجربی سازگاری خوبی دارند.



شکل ۱۴-۱۴ تابع کار برخی از فلزات ساده و بستگی تقریباً خطی آن به انرژی چسبندگی. انحراف از رفتار خطی در بخش چپ - بالای شکل، در Zn، Cd و Hg ظاهر می‌شود.

سهم سطح در تابع کار به طور محسوسی تحت تأثیر حضور اتم‌های جذب سطح شده (به ویژه اتم‌هایی که نسبت به بستر به شدت الکترون‌خواه یا الکترون‌ده هستند) قرار دارد. به ویژه لایه‌های جذب شده متشکل از اتم‌های فلزات قلیایی الکترون‌ده در کاهش تابع کار مؤثرند. در میان فلزات، فلزات قلیایی به شکل کپه‌ای کمترین تابع کار را دارند (از  $1.8 \text{ eV}$  برای Cs تا  $2.4 \text{ eV}$  برای Li). انرژی یونش اتم‌های آزاد فلزات قلیایی پایین است. با وجودی که فلزات قلیایی بسیار فعالند، اما مطالعه آنها به شکل رولایه‌های منظم بر بسترهای  $\text{Cu}$ ،  $\text{Au}$ ،  $\text{Ni}$ ،  $\text{W}$  یا بسترهای مشابه، در شرایط خلأ بسیار بالا امکان دارد. تابع کار معمولاً به طور تجربی با استفاده از اثر فوتوالکتریک یا از اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل تماسی بین نمونه و یک رشته تنگستن (اغلب متعلق به تفنگ الکترونی LEED) که یک مجموعه دیود ساده می‌سازند، تعیین می‌شود. در مورد دوم، تغییر تابع کار با افزایش ضخامت رولایه اندازه‌گیری می‌شود. این نتایج برای سیستم  $\text{Cs/Cu}(111)$  در شکل ۱۴-۱۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که حضور اتم‌های جذب شده فلزات قلیایی، موجب کاهش سریع اولیه در  $\phi$  می‌شود که پس از عبور از یک کمینه، در مقداری که به فلز قلیایی کپه‌ای بستگی دارد، ثابت می‌شود. در این مورد، ساختار تک‌لایه منطبق بر یک شبکه ششگوشی با ثابتی دو برابر ثابت شبکه  $\text{Cu}(111)$  بستر است، که به صورت  $(2 \times 2)$  یا  $p(2 \times 2)$  نشان داده می‌شود.

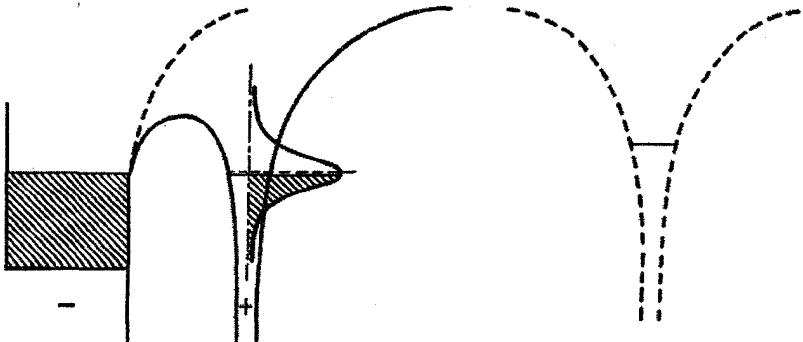


شکل ۱۴-۱۵ تغییر چشمگیر تابع کار سطح  $\text{Cu}(111)$  در حضور اتم‌های جذب شده Cs [۸].



کاهش اولیه تابع کار به انتقال بار از اتم‌های Cs به بستر نسبت داده می‌شود. اتم‌های Cs دارای بار مثبت شده و یکدیگر را دفع می‌کنند، بنابراین به طور یکنواخت بر سطح  $Cu(111)$  پخش می‌شوند. هر اتم Cs یک دوقطبی الکتریکی شده و به گونه‌ای سمتگیری می‌کند که تابع کار را کاهش می‌دهد. با جذب تعداد بیشتری اتم Cs بر سطح، اتم‌ها و دوقطبی‌های مربوط به آنها تنگ‌پکیده‌تر می‌شوند، که موجب تعامل میدان‌های دوقطبی و در نتیجه یک اثر واقطیدگی می‌شود. شدت دوقطبی‌ها به موجب این تعامل کاهش می‌یابد؛ بار منفی از Cu به Cs شارش یافته و تابع کار افزایش می‌یابد. وقتی رولایه به طور کامل شکل بگیرد، یونیدگی کمی باقی مانده و تابع کار سطح نزدیک به تابع کار فلز Cs می‌شود. به سادگی قابل درک است که یک اتم جذب شده الکترون‌خواه (مثل Cl یا I) اثر معکوس دارد.

با استفاده از شکل ۱۴-۱۶ می‌توان به یک درک کیفی از سازوکار رفتار بالا دست یافت. الکترون ظرفیت در اتم آزاد فلز قلیایی در یک تراز اتمی تیز قرار دارد. این تراز در یک نمودار انرژی پتانسیل کاملاً بالای تراز فرمی بستر قرار می‌گیرد، زیرا انرژی یونش اتم قلیایی کمتر از تابع کار Cu است. وقتی اتم جذب سطح شود، حالت ظرفیت فلز قلیایی به شدت با حالت‌های رسانشی فلز تشدید شده و دچار یک جابه‌جایی و نیز یک پهن‌شدگی محسوس می‌شود. در پوشش‌های کم، کمتر از نیمی از تراز الکترون ظرفیت تشدید می‌شود، زیرا بار به بلور Cu منتقل شده است. این فرآیند تا زمانی که اتم فلز قلیایی به خاطر آثار واقطیدگی دوباره خنثی شود، ادامه خواهد داشت.



شکل ۱۴-۱۶ حالت ظرفیت تشدید می‌شود که در اتم فلز قلیایی جذب شده به وجود می‌آید. نمودار سمت راست الکترون ظرفیت در اتم آزاد را نشان می‌دهد.

## ۷-۱۴ پلاسمون‌های سطحی

پیش از این دیدیم که چگونه نوسان‌های چگالی بار یا پلاسما در گاز الکترون رسانشی، به ویژه در یک فلز با الکترون تقریباً آزاد مثل Al، می‌تواند به وجود آید. همچنین مشاهده شد که امواج چگالی بار سطحی مشابهی در امتداد مرز بین یک فلز و خلأ یا فصل مشترک دو فلز پخش می‌شوند. اگر یک چنین سطح مشترکی بین دو فلز با ثابت‌های دی‌الکتریک  $\epsilon_1$  و  $\epsilon_2$  وجود داشته باشد، آنگاه بسامد مشخصه پلاسمون‌های سطحی با رابطه زیر مشخص می‌شود:

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 = 0 \quad (۴-۱۴)$$

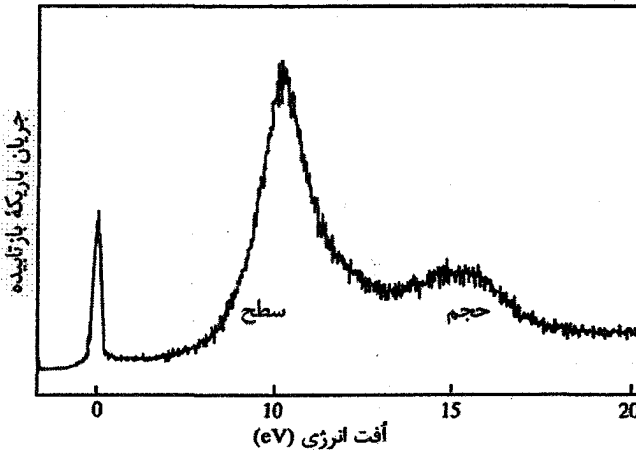
رابطه بالا در مورد فصل مشترک فلز-خلأ به صورت زیر در می‌آید:

$$\epsilon + 1 = 0$$

با فرض این که  $\epsilon$  به شکل ساده درود (۶-۴۶) باشد، بسامد پلاسمون سطحی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\omega_s = 2^{-1/2} \omega_p \quad (۵-۱۴)$$

پلاسمون سطحی را می‌توان به راحتی به صورت آفت ناکشسان انرژی در بازتاب باریکه‌های الکترونی از یک سطح فلزی مشاهده کرد (شکل ۱۴-۱۷). پلاسمون سطحی به طور ضعیفتری در طیف‌سنجی نورگسیل الکترون مغزی به صورت یک بیشینه آفت اقماری ظاهر می‌شود.

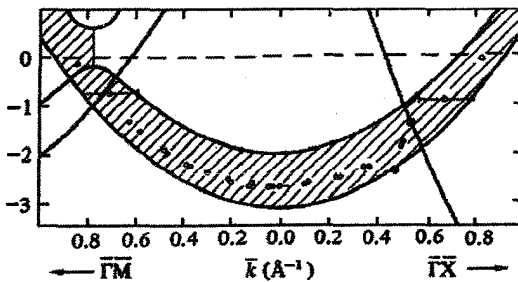


شکل ۱۴-۱۷ آفت پلاسمونی ناکشسان در الکترون‌های بازتابیده از سطح  $Al(001)$ . زاویه بزرگ برخورد باریکه اولیه (حدود  $80^\circ$ ) آفت پلاسمون سطحی محسوسی را موجب می‌شود. انرژی‌های مشاهده شده رابطه  $\omega_s = 2^{-1/2} \omega_p$  را ارضا می‌کنند.

### ۸-۱۴ ساختارهای الکترونی سطحی و مولکول‌های جذب شده

ساختار الکترونی سطح، حتی برای سطحی که از نظر اتمی تمیز باشد، از لحاظ توزیع فضایی و توزیع انرژی متفاوت از ساختار الکترونی حجمی است. آرایش ساختار اتمی ناگزیر به تغییر با بازتوزیع فضایی است، گرچه تغییراتی نیز به خاطر پایان ناگهانی پتانسیل دوره‌ای شبکه به وجود می‌آید. بنابراین انتظار می‌رود که توابع موج حالت‌های الکترونی فلزات تغییر کنند، و محاسبات نظری می‌توانند بر پایه چگالی موضعی حالت‌های اتم‌های لایه سطحی یا اتم‌های کمی زیر آن (به صورت تابعی از انرژی) انجام شوند. در نیمرساناها، پیوندهای آویزان باقیمانده در سطح، حالت‌های پر و خالی به وجود می‌آورند (بخش ۱۰-۷ را ببینید) که در تعیین سدهای الکترونی، که در فصل مشترک آن با خلأ، فلزات یا نیمرساناها دیگر ایجاد می‌شوند، نقش مهمی بازی می‌کنند.

افزایش امکان مقایسه نتایج نظری با داده‌های تجربی، که با استفاده از انواع روش‌های طیف‌سنجی الکترونی نورگسیلی به دست می‌آیند، انگیزه زیادی برای مطالعات نظری پیرامون ساختار سطح ایجاد کرده است. در این زمینه، افزایش تعداد چشمه‌های نور سینکروترونی مناسب، کمک زیادی بوده است. این روش در ساده‌ترین صورت خود شامل پرتودهی سطح با فوتون‌های فرابنفش یا پرتو X، و سپس اندازه‌گیری شدت الکترون‌های گسیلی به صورت تابعی از انرژی آنهاست (بخش‌های ۳-۲ و ۹-۴ را ببینید). البته، احتمال تغییر قطبش تابش (با استفاده از آشکارسازی تفکیکی زاویه‌ای) و نیز تعیین اسپین الکترون‌های گسیلی در مواد مغناطیسی، امکان مطالعه ساختار الکترونی سطح با جزئیات بسیار را فراهم آورده است. نتایج مربوط به ساختار نواری الکترونی سطح  $Al(001)$  در شکل ۱۴-۱۸ ارائه شده‌اند که می‌توان گاف نواری ناشی از ماهیت دوبعدی را مشاهده کرد. علاوه بر این، حالت‌های سطحی واقعاً جایگزیده‌ای وجود دارند که انرژی‌های آنها درون گاف نواری سطح قرار می‌گیرد.



شکل ۱۴-۱۸ حالت الکترون سطحی در  $Al(001)$ . توجه شود که ناحیه گاف انرژی در این شکل به صورت سایه‌دار نشان داده شده است [۹].

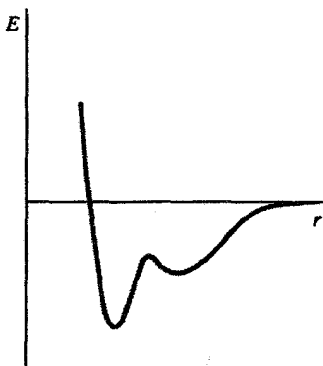
روش‌های علم سطح در زمینه مطالعه حالت‌های سطحی نیمرساناها و حالت‌های الکترونی مولکول‌های جذب شده بر سطوح فلزی، به ویژه در ارتباط با فهم فرآیندهای کاتالیزوری، کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. بسیاری از واکنش‌های گازی روی سطوح کاتالیز می‌شوند. اهمیت فناوری کاتالیز نامتجانس (یعنی وقتی که حالت مواد واکنش‌دهنده متفاوت از حالت کاتالیست باشد، مثلاً جامد-گاز یا جامد-مایع)، مشوق انجام مطالعات بنیادی بسیاری پیرامون رفتار فلز-گاز شده است. برخی روش‌های تجربی از قبیل XPS، UPS و LEED پیش از این توصیف شدند، سایر روش‌های مطالعه سطح عبارتند از طیف‌سنجی اوژه<sup>۱</sup>، طیف‌سنجی فرسوخ و طیف‌سنجی آفت انرژی الکترون (EELS)<sup>۲</sup> (مرجع [۲] را ببینید). طیف‌سنجی آفت انرژی الکترون روشی مفید به ویژه برای مطالعه مولکول‌های جذب شده بر سطح فلز است که جنبه‌های خاصی از کاربرد آن توضیح خواهیم داد.

تغییر انرژی پتانسیل هر مولکول حین نزدیک شدن به یک سطح فلزی در راستای عمود بر آن، می‌تواند به صورت شکل ۱۴-۱۹-الف باشد. اگر انرژی پتانسیل به یک مقدار کمینه برسد، آنگاه مولکول جذب سطح خواهد شد. البته، اغلب اتفاق می‌افتد که یک مولکول پس از این که جذب سطح شد، تجزیه شود. احتمال تجزیه شدن را می‌توان از مقایسه نمودار انرژی-پتانسیل اولیه با نمودار انرژی-پتانسیل اتم‌های مجزای مولکول مشخص کرد. مولکول نخست با صرف مقداری انرژی (U<sub>D</sub>) تجزیه می‌شود و اتم‌ها در امتداد منحنی انرژی-پتانسیل که کمینه عمیقتری دارد، به سطح نزدیک می‌شوند (شکل ۱۴-۱۹-ب). منحنی‌های جذب مولکولی و اتمی را می‌توان ادغام کرد و یک منحنی با کمترین انرژی پتانسیل، به صورت شکل ۱۴-۲۰، به دست آورد. در این صورت تجزیه شدن یا نشدن مولکول به ارتفاع سد پتانسیل بین دو کمینه در مقایسه با انرژی گرمایی k<sub>B</sub>T بستگی دارد.

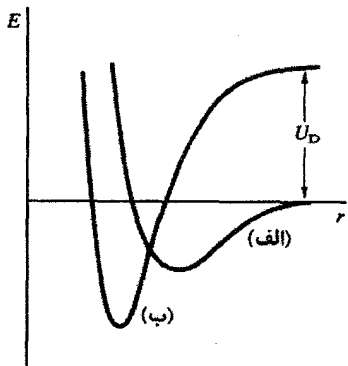
تصویری از یک طیف‌سنج الکترونی مناسب برای مطالعه مولکول‌های جذب شده، در شکل ۱۴-۲۱ نشان داده شده است. در این وسیله، به منظور تکفام کردن الکترون‌های فرودی و تجزیه و تحلیل الکترون‌های پراکنده شده از نمونه، از آینه‌های الکترواستاتیکی نیم‌استوانه‌ای استفاده شده است. انرژی الکترون فرودی ۱ تا ۵ eV و پهن‌شدگی انرژی باریکه کمتر از ۱۰ meV است. مولکول‌های دواتمی دارای مدهای ارتعاشی با انرژی‌های کوتا‌پهنه در بازه ۵۰ تا ۵۰۰ meV هستند. در صورت تجزیه یک مولکول، اتم‌ها در مکان‌های خاصی (که آنها نیز با بسامدهای مشخصه‌ای ارتعاش می‌کنند) به سطح پیوند می‌خورند. در مورد هیدروژن، انرژی‌های ارتعاشی در گستره

1- Auger Spectroscopy

2- Electron Energy-Loss Spectroscopy

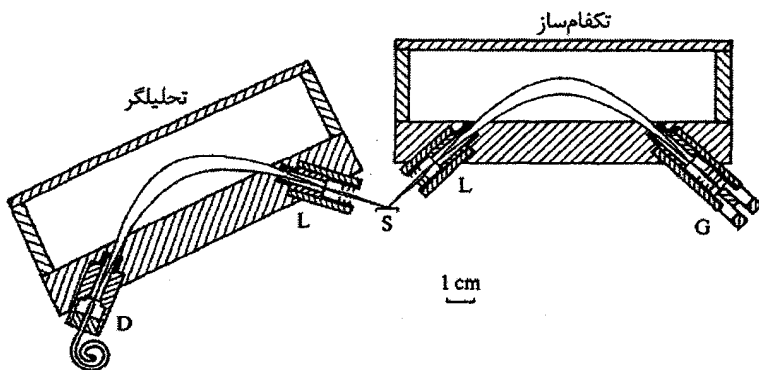


شکل ۱۴-۲۰ منحنی جذب کامل انرژی-پتانسیل. البته در حال حاضر، اعتقاد بر این است که تشکیل یون مولکولی بر تجزیه و جذب شیمیایی مقدم است.

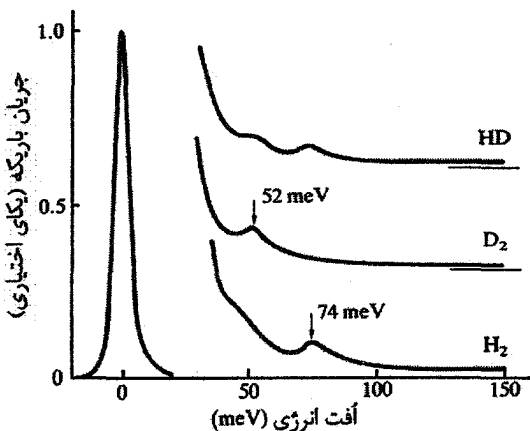


شکل ۱۴-۱۹ شکل منحنی پتانسیل برای مولکول جذب شده به صورت فیزیکی و (ب) مولکول تجزیه شده جذب شده به صورت شیمیایی.

۵۰ تا ۱۰۰ meV قرار می‌گیرند. این احتمال وجود دارد که الکترون‌های فرودی به طور ناکشسان با اتم‌ها و مولکول‌های مرتعش تبادل انرژی داشته باشند. بنابراین می‌توان انرژی ارتعاشی گونه‌های جذب شده را با تجزیه و تحلیل انرژی باریکه الکترونی بازتابیده اندازه‌گیری کرد.



شکل ۱۴-۲۱ یک طیف‌سنج الکترونی برای مطالعات فیزیک سطح. در هر دو مجموعه تکفام‌ساز و تحلیلگر برای پراکنده و کانونی کردن باریکه الکترونی، از آینه‌های الکترواستاتیک نیم‌استوانه‌ای استفاده شده است. در این شکل، G تفنگ الکترونی، L عدسی الکترونی، S نمونه و D آشکارساز کانالی است. تکفام‌ساز و تحلیلگر هر دو می‌توانند نسبت به نمونه بچرخند.



شکل ۱۴-۲۲ طیف‌های اُفت انرژی الکترون برای  $H_2$ ،  $D_2$  و HD جذب‌شده بر  $Ni(001)$ . نتایج نشان می‌دهند که این مولکول‌ها بر سطح Ni تجزیه می‌شوند [۱۰].

منحنی اُفت انرژی در یک مطالعه  $H_2$  بر  $Ni(001)$  به صورت شکل ۱۴-۲۲ به دست آمده است، که یک اُفت را در ۷۴ eV نشان می‌دهد. در اندازه‌گیری‌های مشابهی با  $D_2$ ، این اُفت در ۵۲ meV مشاهده شده است (شکل ۱۴-۲۲). سؤال این است که آیا این اُفت‌ها مشخصه مولکول‌های هیدروژن و دوتریم هستند یا اتم‌های آنها. با طیف مربوط به HD، که هر دو اُفت در ۵۲ و ۷۴ meV را داراست، می‌توان به این پرسش پاسخ داد. این طیف نشان می‌دهد که اتم‌ها مسؤوُل اُفت انرژی‌اند و مولکول‌ها بر سطح  $Ni(001)$  تجزیه می‌شوند. با برآوردهای نظری در مورد بسامد ارتعاشی اتم هیدروژن در مکان‌های مختلف سطح  $Ni(001)$ ، معلوم شده است که جذب سطحی در حفره‌های مربعی بین اتم‌های Ni در لایه سطحی صورت می‌گیرد.

- [1] M. Prutton, *Surface Physics*, 2nd edn., Oxford University Press, Oxford (1983).
- [2] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge (1986).
- [3] *Physics Today*, **46**, no. 11 (Search & Discovery) (1993) 17.
- [4] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunnelling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford (1993).
- [5] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [6] P. W. Palmberg, T. N. Rhodin, *Phys. Rev.* **161** (1967) 586.
- [7] R. B. Doak, U. Harten, J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 578.
- [8] S. Å. Lindgren, L. Walldén, *Solid State Commun.* **25** (1978) 13.
- [9] G. V. Hansson, S. A. Flodström, *Phys. Rev. B* **18** (1978) 1562.
- [10] S. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **55** (1978) 185.

## هسته و فیزیک حالت جامد

تا کنون هسته‌های موجود در یک جامد را تنها به عنوان مراکز جرم و بار مثبت در نظر گرفتیم. ولی در تعداد روزافزونی از روش‌های تجربی مطالعه جامدات، از خواص هسته‌ای به عنوان سنج استفاده می‌شود. به ویژه، بسیاری از هسته‌ها دارای تکانه زاویه‌ای اند که بر حسب عدد کوانتومی  $I$  و یک گشتاور مغناطیسی  $\mu$  وابسته به آن اندازه‌گیری می‌شود. هسته‌ها به واسطه گشتاور مغناطیسی خود با ابرهای الکترونی خارجی برهم‌کنش می‌کنند. لذا برخی از خواص هسته‌ای می‌توانند تغییرات ساختار الکترونی را بازتاب دهند. به علاوه، ناپایداری برخی هسته‌ها موجب گسیل پرتو  $\gamma$  نرم ( $100 \text{ keV} \geq h\nu \geq 10 \text{ keV}$ ) می‌شود، و وقتی این قبیل هسته‌ها بخشی از یک جامد بلوری را تشکیل دهند، پرتوهای  $\gamma$  می‌توانند بدون پس‌زنی گسیل و جذب شوند. این پدیده "اثر موسباور" است، که اساس نوعی طیف‌سنجی با قدرت تفکیک بالاتر از سایر طیف‌سنجی‌های حالت جامد است. این اثر به ویژه برای مطالعه مواد مغناطیسی مناسب است.

### ۱-۱۵ هسته و آثار مغناطیسی و چارقطبی

هسته مجموعه‌ای از نوترون‌ها و پروتون‌هاست. هر نوکلئون (یعنی هر نوترون یا پروتون) یک شعاع مؤثر در حدود  $1.4 \times 10^{-15} \text{ m}$  و یک تکانه زاویه‌ای ذاتی متناظر با عدد کوانتومی  $\frac{1}{2}$  دارد. نوکلئون‌ها در هسته‌ها دارای تکانه زاویه‌ای مداری نیز هستند که وقتی با اسپین ذاتی آنها ترکیب شود، یک تکانه زاویه‌ای برآیند به وجود می‌آید که چنان که معمول است، اسپین هسته‌ای نامیده شده و با  $I$  نمایش داده می‌شود، به طوری که

$$|I| = \hbar [I(I+1)]^{1/2}$$



که I عدد کوانتومی مناسب است. اسپین هسته‌ای برآیند می‌تواند بسیار بزرگ باشد، به طوری که برای مثال برای  $^{209}\text{Bi}$  داریم:  $I = \frac{9}{2}$ .

مگنتون هسته‌ای به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M} = 5.7 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$$

که در آن، M جرم پروتون است. با این حال، گشتاور مغناطیسی پروتون برابر با یک مگنتون هسته‌ای نیست، بلکه برابر با  $2.779 \mu_N$  است. به طور مشابه، با این که نوترون بار خالصی ندارد، ولی دارای گشتاور مغناطیسی  $1.9 \mu_N$  است (یعنی گشتاور مغناطیسی و I پادموازی‌اند). گشتاور مغناطیسی هسته‌ای به صورت زیر بیان می‌شود:

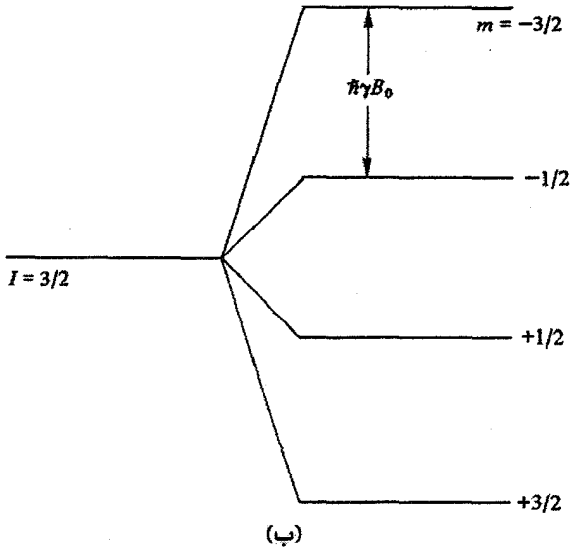
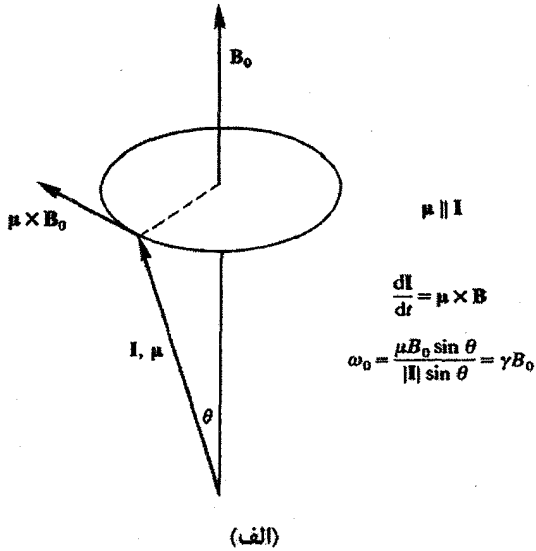
$$\mu = \gamma I \quad (1-15)$$

که  $\gamma$  نسبت مغناطومکانیکی هسته‌ای است، و مقدار آن برای هسته‌های مختلف متفاوت است. گرچه علامت این نسبت معمولاً مثبت است، ولی هسته‌هایی با مقادیر منفی نیز وجود دارند (به عنوان مثال برای  $^{17}\text{Ag}$ ، با  $I = \frac{1}{2}$ ، داریم:  $\mu = -0.133 \mu_N$ ). یک هسته با عدد کوانتومی I، به خاطر کوانتش فضایی دارای  $2I + 1$  تراز است که در غیاب میدان خارجی تبه‌گتند. میدان خارجی موجب ظهور  $2I + 1$  تراز هسته‌ای مجزای زمین می‌شود که هر یک به اندازه انرژی  $\hbar\gamma B_0$  از تراز مجاور خود فاصله دارند. بسامد حرکت تقدیمی گشتاور  $\mu$  حول راستای میدان خارجی  $B_0$ ، که فرض می‌شود موازی با محور Z باشد (شکل 1-15)، «بسامد لارمور»  $(\omega_0)$  نامیده شده و با رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2-15)$$

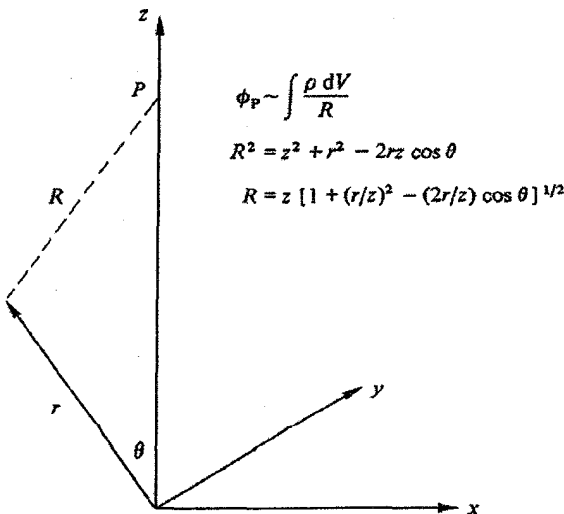
به عنوان مثال، کمیت  $\hbar\gamma B_0$  برای پروتون در یک میدان مغناطیسی 1 T برابر با  $1.76 \times 10^{-7} \text{ eV}$  است، که به صورت بسامد  $42.58 \text{ MHz}$  که یک بسامد رادیویی معمولی است، نیز بیان می‌شود. علاوه بر شکافتگی زمین، ترازهای اسپین هسته‌ای با گشتاورهای چارقطبی الکتریکی نیز مختل می‌شوند. پتانسیل الکترواستاتیکی در راستای محور Z حاصل از یک توزیع بار الکتریکی با تقارن محوری  $\rho(r)$  (شکل 2-15) را می‌توان به صورت یک سری توانی از  $r/z$  ( $r \ll z$ ) بیان کرد. مثلاً برای پتانسیل در نقطه P  $(\phi_p)$  عبارت زیر به دست می‌آید:

$$\phi_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \int \frac{\rho dv}{z} + \frac{1}{z^3} \int \rho r \cos\theta dv + \frac{1}{z^5} \int \rho r^2 (r \cos^2\theta - 1) dv + \dots \right] \quad (3-15)$$



شکل ۱-۱۵ (الف) حرکت تقدیمی اسپین هسته‌ای I در یک میدان مغناطیسی خارجی  $B_0$ . آهنگ تغییر تکانه زاویه‌ای  $(\omega_0 I \sin \theta)$  برابر است با گشتاور  $(\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}_0)$  که از میدان مغناطیسی حاصل می‌شود. (ب) شکافتگی زمین ترازهای هسته‌ای در اثر یک میدان مغناطیسی خارجی  $B_0$ .

ضرب جمله اول معمولاً سهم تک قطبی نامیده می‌شود، که معیاری از چگالی بار خالص است؛ این ضرب برای یک توزیع بار خنثی صفر می‌شود. جمله دوم سهم گشتاور دوقطبی در پتانسیل است. این جمله وقتی ظاهر می‌شود که مرکز گرانش توزیع بارهای مثبت و منفی روی هم نباشند؛ لذا برای یک توزیع بار متقارن، این جمله نیز صفر است. جمله سوم هنگامی که توزیع بار دارای یک مرکز تقارن باشد ولی تقارن کروی نداشته باشد، ظاهر می‌شود. هسته‌های با اسپین  $I \geq 1$  اغلب بیضوی‌اند. بسته به این که توزیع بار هسته‌ای شکل بیضوی پخت (با قطب‌های فشرده) یا بیضوی کشیده (با قطب‌های کشیده) به خود بگیرد، علامت گشتاور چارقطبی هسته‌ای به ترتیب منفی یا مثبت می‌شود. اگر ضرب  $Z^{-3}$  در جمله سوم بسط (۱۵-۳) را با  $eQ$  نشان دهیم، پس  $Q$  نماینده گشتاور چارقطبی است. در حضور یک شیب میدان الکتریکی  $e\mathcal{E}$  با تقارن محوری، گشتاور چارقطبی موجب حرکت تقدیمی تکانه زاویه‌ای و شکافتگی ترازهای اسپین هسته‌ای، حتی در غیاب میدان مغناطیسی، می‌شود. شکافتگی‌های زمین در حضور یک میدان مغناطیسی، به صورتی که توصیف خواهد شد، واپیچیده می‌شوند. شیب میدان الکتریکی در یک هسته در بلوری با تقارن مکعبی صفر است و آثار چارقطبی مشاهده نمی‌شوند. اما اگر تقارن مکعبی به واسطه کرنش مکانیکی، در رفتگی‌ها و یا در اثر آلیاژسازی مخدوش شود، آثار چارقطبی دوباره ظاهر خواهند شد.



شکل ۱۵-۲ توصیف هندسی بسط (۱۵-۳). توزیع باری با تقارن محوری در نظر گرفته شده و پتانسیل در یک نقطه  $P$  روی محور  $Z$  محاسبه می‌شود.

## ۱-۲ ترازهای هسته‌ای و تعادل گرمایی

هنگام بحث پیرامون ساختار الکترونی فلزات یا خاصیت پارامغناطیسی یک ترکیب فلز واسطه، به طور ضمنی فرض شد که دمای الکترون‌ها یا گشتاورهای اتمی برابر با دمای شبکه است. دمای یک ماده مربوط به حرکت ارتعاشی اتم‌های آن است. البته، یک جامد همیشه به صورت یک تک‌آرایش همگن از اتم‌ها نیست، و اغلب نیاز است که آن را به «سیستم فونونی»، «سیستم الکترونی»، «سیستم آهنربای اتمی» و «سیستم آهنربای هسته‌ای» تقسیم کنیم. هر یک از این سیستم‌ها حوزه انرژی مشخصه خود را دارند. مثلاً فونون‌ها دارای انرژی متوسطی از مرتبه  $10^{-2}$  eV هستند، در حالی که انرژی برانگیختگی الکترون‌های فلزات ممکن است مقداری بین صفر تا بالاترین مقدار قابل تنظیم باشد. شکافتگی زمین ترازها ناشی از یک گشتاور مغناطیسی اتمی برابر با  $g \mu_B$  است که برای یک میدان ۱ T، وقتی  $g = 2$  باشد برابر با  $1.16 \times 10^{-4}$  eV (با بسامد معادل ۲۸٫۰ GHz) است، در حالی که دیدیم فاصله ترازهای زمین هسته‌ای از مرتبه  $10^{-7}$  eV است. این سیستم‌های مختلف تنها در صورتی با یکدیگر در تعادل گرمایی‌اند که تبادل انرژی بین آنها سریع باشد (این که چقدر سریع باشد بستگی به مقیاس زمانی اندازه‌گیری‌ها دارد). طیف فونونی در یک گستره بسامدی وسیع (صفر تا  $10^{14}$  eV)، گسترش یافته است. الکترون‌های رسانشی یک فلز تحت تأثیر پتانسیل یونی که با حرکت یونی مدوله شده است، قرار دارند. این برهم‌کنش الکترون-فونون تماس گرمایی خوبی بین این دو سیستم ایجاد می‌کند. از نظر کلاسیکی می‌توان گفت که بین گازهای فونون و الکترون، به واسطه برخوردها، تماس گرمایی خوبی وجود دارد. این مطلب در مورد فونون‌ها و گشتاورهای مغناطیسی اتمی نیز صادق است. انتقال انرژی در اینجا مستلزم گذار بین ترازهای زمین الکترونی (با فاصله کمتر از  $10^{-4}$  eV) به واسطه فونون‌هاست. اما فونون‌ها همواره دارای مؤلفه‌های بسامدی‌اند که امکان تطابق آنها با بسامد لارمور الکترونی وجود دارد و به موجب پتانسیل یونی مدوله شده در این بسامد، تبادل کوانتا بین دو سیستم ممکن می‌شود، که به این ترتیب تعادل گرمایی حتمی خواهد بود.

وضعیت سیستم اسپین‌های هسته‌ای در یک فلز یا یک نارسانای مغناطیسی نظیر وضعیت بالاست. برای کاهش یا افزایش جمعیت ترازهای زمین هسته‌ای، میدان‌های مغناطیسی اُفت‌وخیزکننده‌ای در هسته مورد نیازند. در بسامدهای مناسب، این میدان‌ها همواره در میدان‌های دوقطبی حاصل از الکترون‌های رسانشی یا گشتاورهای مغناطیسی اتمی حضور دارند. بین سیستم‌های مختلف در فلزات، همواره تعادل گرمایی خوبی وجود دارد. البته، جفت‌شدگی نارساناها (به ویژه نارساناها دیامغناطیس) با سیستم اسپین هسته‌ای ضعیف است، زیرا تنها منبع میدان مغناطیسی اُفت‌وخیزکننده، برهم‌کنش دوقطبی بین هسته‌هاست که چنان که خواهیم دید، همواره بسیار ضعیف است.

اختلاف دمای سیستم اسپین‌های هسته‌ای با شبکه در یک نارسانای دیامغناطیس، به ویژه در دماهای بسیار پایین، ممکن است بسیار زیاد باشد، و هر چه ترکیب خالصتر یا دارای موازنه شیمیایی کاملتری باشد، این اختلاف بیشتر خواهد بود. از این رو، گاهی مقدار کمی ناخالصی پارامغناطیسی به یک نمونه افزوده می‌شود تا موجب تماس گرمایی بهتر آن با سیستم اسپین هسته‌ای شود. در ادامه، معمولاً فرض می‌شود که تعادل گرمایی همواره برقرار است.

### ۱۵-۳ تشدید مغناطیسی هسته‌ای، NMR

اگر تابش الکترومغناطیسی موجب القای گذار بین ترازهای زمین هسته‌ای شود، آنگاه با استفاده از رابطه (۱۵-۲) می‌توان  $\omega_0$  و از آنجا  $\gamma$  را تعیین کرد. در صورت معلوم بودن  $I$ ، گشتاور مغناطیسی هسته‌ای  $\mu$  به دست می‌آید. اما آگاهی از  $\omega_0$  اهمیت بیشتری دارد، زیرا مشاهده شده‌است که بسامد تشدید وابسته به محیط اطراف هسته است.

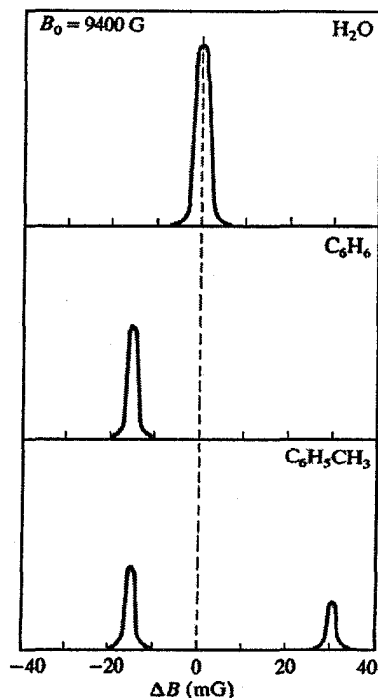
طیف‌نگاری جذبی هسته، برای مثال در مورد پروتون، مستلزم ارضای شرط  $\Delta m = -1$  است که  $m$  عدد کوانتومی مغناطیسی هسته است. با توجه به این که نسبت جمعیت دو تراز در شرایط تعادل گرمایی در  $300\text{ K}$  و در یک میدان مغناطیسی  $1\text{ T}$  برابر است با:

$$N_{-1/2} / N_{+1/2} = 0.9999932$$

بنابراین، نسبت احتمال رویدادهای گسیل و جذب برانگیخته به رویدادهای گسیل و جذب خودبه‌خودی در شرایط مفروض، از مرتبه  $10^5$  است. گسیل خودبه‌خودی قابل چشم‌پوشی است و گسیل برانگیخته تقریباً به همان اندازه جذب برانگیخته رخ می‌دهد، لذا قدرت جذب بسیار پایین خواهد بود و اندازه‌گیری آن تنها با استفاده از روش‌های تشدید حساس ممکن است. در این زمینه، روش‌های متعددی وجود دارند، ولی همه آنها مستلزم استفاده از یک آهنربای الکتریکی با توانایی ایجاد یک میدان قطبده بسیار همگن ( $B_0$ ) و یک مدار کوک شده به بسامد-رادویی متشکل از یک پیچ پیرامون نمونه که در بسامد ثابتی نزدیک به بسامد تشدید مورد انتظار کار کند، هستند. میدان آهنربای الکتریکی در اثر میدان یک پیچ دیگر که حامل جریانی با بسامد پایین است، کمی (به اندازه  $\Delta B$ ) افزایش می‌یابد. میدان قطبده پی‌درپی در بازه  $B_0 \pm \Delta B$  که در آن تشدید صورت می‌گیرد، تغییر می‌کند. در حالت تشدید، عامل کیفیت مدار تشدید که شامل نمونه است در حدود ۱٪ تغییر می‌کند که مزاحم اندازه‌گیری‌ها نمی‌شود.

مشاهده شده است که بسامد تشدید برای یک  $B_0$  معلوم و یک هسته خاص، به محیط شیمیایی بستگی دارد، که این منشأ اغلب کاربردهای NMR است. علت این بستگی آن است که اندازه میدان مغناطیسی در یک هسته خاص نه تنها شامل سهم الکترون‌های اتم دربرگیرنده هسته است، بلکه هسته‌ها و الکترون‌های اتم‌های اطراف نیز در آن سهم دارند. این موضوع در مواد نارسانا، به ویژه مایعات آلی، موجب جابه‌جایی شیمیایی تشدید از کمتر از ۱ mg تا ۱ G می‌شود. از این رو، NMR با قدرت تفکیک بالا در حوزه شیمی آلی و ساختاری بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این زمینه  $^1\text{H}$ ،  $^{19}\text{F}$  و  $^{31}\text{P}$  و پس از آن  $^{13}\text{C}$ ،  $^{29}\text{Si}$  و  $^{15}\text{N}$  هسته‌های مهمی هستند (شکل ۱۵-۳). گروه‌بندی‌های مولکولی را نیز می‌توان با استفاده از نقش NMR آنها تشخیص داد (شکل ۱۵-۳).

از نظر فیزیکی، جنبه‌های مهم NMR به شرایط تجربی مشاهده آن مربوط می‌شوند. بار دیگر پروتون را در نظر می‌گیریم. برای مشاهده تشدید در آب، با اعمال میدان  $B_0$ ، جمعیت تراز اسپینی پایینتر ( $m = +\frac{1}{2}$ ) نسبت به تراز بالایی کمی افزایش داده می‌شود. این امر مستلزم گرفتن انرژی از سیستم اسپین هسته‌ای و انتقال آن به شبکه است؛ پیش از این بیان شد که این فرآیند می‌تواند وقت گیر باشد. هسته‌ها را نمی‌توان با سرعتی بیش از سرعت جذب انرژی، مغناطیده کرد.



شکل ۱۵-۳ تشدید مغناطیسی پروتون و جابه‌جایی شیمیایی در بنزن و تولوئن نسبت به آب [۱]

از نظر پدیده‌شناختی، یک زمان واهلش  $T_1$  تعریف می‌شود، به نحوی که

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_\infty - M}{T_1} \quad (۴-۱۵)$$

$$M = M_\infty (1 - e^{-t/T_1}) \quad (۵-۱۵)$$

که در آن،  $M_\infty$  مغناطش متناظر با  $t \rightarrow \infty$  و  $M$  مغناطش در زمان  $t$  است.  $T_1$  «زمان واهلش شبکه» اسپین طولی «خوانده می‌شود. صفت طولی برای اشاره به تغییرات مغناطش در راستای موازی با میدان  $B_0$  به کار می‌رود. برای یک ماده نارسانا، هر چه خلوص بالاتر و دما پایینتر باشد،  $T_1$  بیشتر خواهد بود.  $T_1$  در دماهای پایین (از مرتبه  $10^{-3}$  K) ممکن است به چندین روز برسد. به طور مشابه، جذب تشدیدی در یک  $T_1$  بزرگ، حتی اگر مغناطش تعادلی حاصل شده باشد، می‌تواند به سرعت منجر به تساوی جمعیت ترازهای زمین شود. در آن صورت، از آنجا که گسیل و جذب برانگیخته به یک میزان صورت می‌گیرند، جذب تشدیدی از بین می‌رود. لذا، مشاهده NMR مستلزم این است که تبادل انرژی بین اسپین هسته‌ها و شبکه در مقیاس زمانی کمتر از زمان گذر از حالت تشدید صورت گیرد.  $T_1$  برای آب مقطر در  $20^\circ \text{C}$  تقریباً برابر با ۲ s است. با وجود این، افزودن ناخالصی‌های پارامغناطیسی (معمولاً  $\text{O}_2$  که از تجزیه هوا به دست می‌آید) موجب کاهش چشمگیر آن می‌شود. در نمونه‌های فلزی که به خاطر اثر پوسته بسامد-رادویی، اغلب به شکل براده مطالعه می‌شوند،  $T_1$  حدود ۱ ms است، زیرا الکترون‌های رسانشی، محیط جفت‌شدگی خوبی هستند.

تشدید جذب با شکل آن مشخص می‌شود، برای مثال تقارن یا عدم تقارن و نیز پهنای آن. پهنای بر حسب میدان مغناطیسی بیان می‌شود و ممکن است از مرتبه میلی‌گاوس در مایعات آلی، تا مرتبه گاوس در فلزات، تغییر کند. صرف نظر از عوامل تجربی مثل ناهمگنی  $B_0$ ، طول عمر تراز برانگیخته یکی از عوامل پهن‌شدگی است. پهن‌شدگی دیگری نیز ناشی از میدان‌های مغناطیسی است که هسته‌ها از محیط مجاور خود دریافت می‌کنند. حتی در یک نمونه عنصری، به خاطر حرکت هسته‌ها، یک میدان مغناطیسی متغیر وجود دارد. بنابراین برای یک  $B_0$  معلوم، بسامد تشدید در میان هسته‌ها تغییر می‌کند، یعنی یک هسته مشخص در زمان‌های مختلف میدان‌های مغناطیسی متفاوتی را احساس می‌کند. وجود توزیعی از بسامدهای تشدید به این معنی است که حرکت تقدیمی گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای حول محور میدان با یک بسامد یکسان انجام نشده و در نتیجه با هم هم‌فاز نمی‌مانند. اگر حرکت تقدیمی با همدوسی فاز کامل صورت می‌گرفت، آنگاه مغناطشی عمود بر راستای  $B_0$  ایجاد می‌شد که با بسامد  $\omega_0$  می‌چرخید. زمان واهلش عرضی ( $T_2$ ) معیاری از آهنگ اف‌ت همدوسی فاز هسته‌ها و مغناطش عرضی آنهاست. پهنای خط تشدید متناسب با  $1/T_2$  است.

$T_p$  در جامدات بلوری در حدود  $0.1$  تا  $1$  ms است. باریکترین خطوط تشدید در مایعات آلی خالص مشاهده شده‌اند.

مایعات به خاطر حرکت سریع<sup>۱</sup> و کتره‌ای مولکول‌هایشان، خطوط تشدید باریکی ایجاد می‌کنند. این حرکت سریع و کتره‌ای موجب می‌شود تا متوسط زمانی میدان مغناطیسی موضعی حاصل از اتم‌های مجاور در زمانی از مرتبه  $2\pi/\omega_0$  صفر باشد. این اثر «باریک‌شدگی حرکتی» نامیده می‌شود که در برخی نمونه‌های فلزی نیز قابل مشاهده است. با افزایش دما که حرکت پخشی را در پی دارد، پهنای خط تشدید به طور چشمگیر و پیوسته‌ای کاهش می‌یابد. ضریب پخش برخی فلزات دارای نقطه ذوب پایین ( $Li$ ،  $Na$  و  $Al$ ) به این ترتیب اندازه‌گیری شده است.

بسامد تشدید یک هسته معین در فلزات و آلیاژها متفاوت از بسامد تشدید آن در یک نارسانا است. تشدید در فلز در بسامد بالاتری صورت می‌گیرد، و تغییر بسامد به طور چشمگیری بیشتر از جابه‌جایی شیمیایی متداول در نارساناهاست ( $\omega_0$   $0.1\%$  تا  $\omega_0$   $1\%$ ). این جابه‌جایی «جابه‌جایی نایت»<sup>۲</sup> نامیده شده و به این علت صورت می‌پذیرد که گاز الکترون رسانش در اثر میدان  $B_0$  قطبیده شده و در نتیجه یک میدان مغناطیسی اضافی در هسته ایجاد می‌شود. این اثر ناشی از حضور الکترون‌های با تقارن  $s$  در گاز الکترون رسانش است. دامنه تمام توابع موج شعاعی الکترونی با تقارنی به جز  $s$  در مرکز اتم صفر بوده ولی دامنه الکترون‌های  $s$  در هسته بیشینه است. اگر به واسطه وجود یک میدان خارجی، اشغال حالت‌های اسپین-بالا و اسپین-پایین متوازن نباشد، یک قطبش چگالی اسپین الکترونی برآیند حاصل می‌شود. در آن صورت، تماس الکترون‌های  $s$  با هسته موجب افزایش چشمگیر میدان مغناطیسی در هسته و در نتیجه جابه‌جایی زیاد  $\omega_0$  نسبت به یک محیط نارسانا می‌شود. جابه‌جایی نایت با حاصلضرب پذیرفتاری  $\chi$  الکترون‌های  $s$  و مجذور دامنه تابع موج آنها در هسته متناسب است. کمیت  $\chi$  تنها در موارد استثنایی (به عنوان مثال  $Li$  و  $Na$ ) به طور مستقل معلوم است. بنابراین نتایج جابه‌جایی نایت باید مورد تحلیل‌های نظری قرار گیرد. جابه‌جایی به صورت تابعی از دما، فشار و آلیاژسازی مورد مطالعه قرار گرفته است و منبع اطلاعاتی ارزشمندی از مؤلفه  $s$  الکترون‌های رسانش در شرایط مختلف محسوب می‌شود.

روشن است که یک یون پارامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی، سیستمی از ترازهای زیرین نیز ایجاد می‌کند (بخش ۱۰-۴) که گرچه این اثر یک پدیده هسته‌ای نیست ولی بسامد لارمور در ناحیه میکروموج طیف ( $\lambda \approx 1$  cm) قرار می‌گیرد. تشدید پارامغناطیسی الکترون،

۱- سریع بودن در مقایسه با زمان حرکت تقدیمی مورد نظر است.

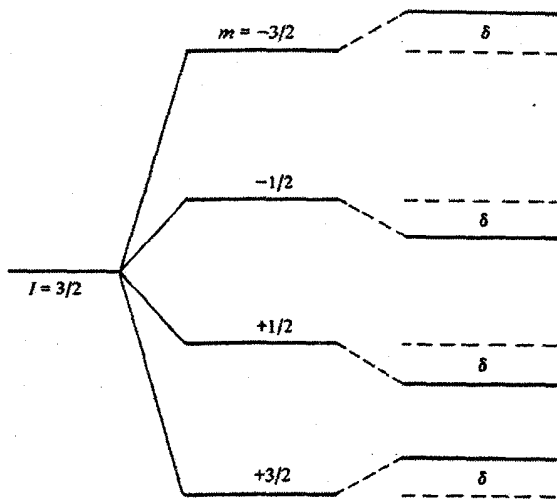


$^1\text{EPR}$  (یا تشدید اسپین الکترون، ESR) به طریقی مشابه با NMR مشاهده می‌شود. این روش برای مطالعه آثار میدان‌های بلوری (بخش ۱۰-۴-۲) و برهم‌کنش فوق‌ریز با اسپین هسته‌ای در یون‌های پارامغناطیس به کار رفته است. این روش به ویژه برای مطالعه مراکز ناخالصی پارامغناطیسی به گونه‌ای که امکان وقوع آنها در نیمرساناها وجود دارد، مناسب است؛ به عنوان مثال، برای مطالعه تشدید پارامغناطیسی الکترون مقید به یک اتم بخشنده در یک نیمرسانا، و یا الکترون در یک مرکز F یا نقصی مشابه که در آنها سرشت s حالت مقید منجر به تعامل تماسی قوی با هسته می‌شود (فصل ۲۴ از مرجع [۲] را ببینید).

### ۱۵-۳-۱ آثار چارقتبی

تشدید چارقتبی خالص در غیاب میدان مغناطیسی را می‌توان در مواد با  $I \geq 1$  و تقارنی به جز مکعبی (مثل  $^{69}\text{Ga}$ ) مشاهده کرد. در این شرایط، می‌توان حاصل ضرب گشتاور چارقتبی و شیب میدان الکتریکی را تعیین کرد، ولی جداسازی این کمیت‌ها به‌سادگی ممکن نیست.

در یک ماده مکعبی (مثل Cu) می‌توان آثار چارقتبی را به وسیله کرنش مکانیکی یا عناصر آلیاژی ایجاد کرد. Cu طبیعی متشکل از ۶۶٫۷ درصد  $^{63}\text{Cu}$  و ۳۳٫۳ درصد  $^{65}\text{Cu}$  است. اسپین هسته‌ای هر دو ایزوتوپ  $I = \frac{3}{2}$  است، ولی گشتاورهای مغناطیسی آنها متفاوتند، بنابراین تشدیدهای مغناطیسی هسته‌ای آنها بر هم منطبق نمی‌شوند. ترازهای زمین که در حضور یک میدان  $B_0$  ظاهر می‌شوند، در اثر گشتاور چارقتبی مختل می‌شوند (شکل ۱۵-۴). اکنون به جای یک بازه بسامدی، یک بسامد  $\omega_0$  اصلی و دو خط فرعی در دو طرف آن وجود دارد. اگر این خطوط فرعی به طور مشخص از  $\omega_0$  مختل نشده جدا باشند، آنگاه شدت  $\omega_0$  مختل نشده به مقداری که وابسته به اسپین I است، کاهش می‌یابد. شدت در  $\omega_0$  برای  $^{63}\text{Cu}$  به ۴۰٪ مقدار اولیه‌اش کاهش می‌یابد؛ با این وجود، هر هسته  $^{63}\text{Cu}$  در سیگنال سهم دارد. البته، اگر Cu با فلزات چندظرفیتی مثل Zn، Ga، As یا Ge ترکیب شود، در آن صورت تشدیدهای فرعی حتی برای چگالی‌های کم (از مرتبه ۱٪)، از  $\omega_0$  فاصله می‌گیرند. به علاوه، تشدید اصلی در  $\omega_0$  با چگالی عنصر آلیاژی به طور محسوسی آفت می‌کند که این آفت با افزایش ظرفیت عنصر آلیاژساز بیشتر می‌شود. البته، این آفت بدون تغییر پهنای خط تشدید رخ می‌دهد.

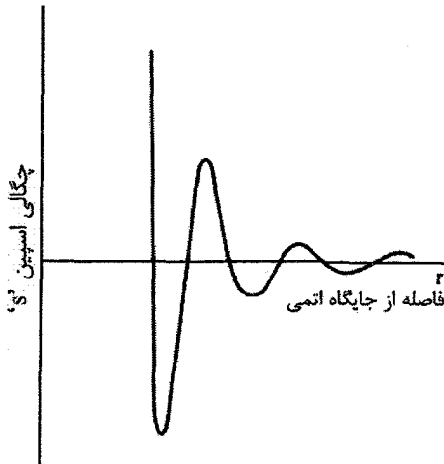


$$\Delta = -\hbar\gamma B_0 + (-1)^{|m|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{r \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

که وقتی  $\theta = 0$  (یعنی وقتی I موازی با شیب میدان  $eQ$  باشد):  $\delta = \frac{1}{4} e^2 q Q$

شکل ۱۵-۲ اختلال در شکافتگی زمین بر اثر یک گشتاور چارقلبی هسته‌ای  $Q$ .  $\Delta$  جابه‌جایی انرژی کل و  $\delta$  مؤلفه چارقلبی است.

این مسأله به دو دلیل رخ می‌دهد: اندازه اتم آلیاژساز متفاوت از  $Cu$  است و لذا کرنش مکانیکی ایجاد می‌کند که به تقارن مکعبی خدشه وارد می‌سازد. مسأله مهمتر این حقیقت است که هر اتم ناخالصی، در چگالی الکترون‌های رسانشی اختلال ایجاد می‌کند. در تقریب مرتبه اول فرض می‌شود که الکترون‌های ظرفیت اضافی حاصل از اتم ناخالصی در کنار آن باقی می‌مانند تا شرط خنثایی الکترواستاتیکی حفظ شود. با این وجود، یک، دو، سه یا چهار الکترون اضافی مربوط به اتم‌های  $Zn$ ،  $Ga$ ،  $Ge$  و  $As$  اختلال بزرگی ایجاد می‌کنند که آثار آن تا ناحیه‌ای به فاصله هفتمین همسایه نیز گسترش می‌یابد. شیب میدان الکتریکی در ناحیه اطراف اتم ناخالصی آنقدر زیاد است که هیچ تشدید مغناطیسی‌ای قابل مشاهده نیست. کاهش اختلال با فاصله ( $r$ ) متناسب با  $r^{-3}$  است و رفتار آن یکنواخت نیست، بلکه شکل نوسانی دارد (شکل ۱۵-۵). در مورد آلیاژهای  $Cu$  مشاهده شده است که هر اتم  $Zn$ ،  $Ga$ ،  $Ge$  و  $As$  تشدید را به ترتیب در تعداد ۱۸، ۲۸، ۶۴ و ۸۲ از اتم‌های  $^{63}Cu$  از بین می‌برد. این مورد نمونه برجسته‌ای از برد بلندی است که یک اتم ناخالصی محیط میزبان را آشفته می‌سازد.



شکل ۱۵-۵ نوسان چگالی اسپین الکترون‌های رسانشی که در حضور یک گشتاور مغناطیسی هسته‌ای ایجاد می‌شود. این نوسان‌ها برای جابه‌جایی نایت و جفت‌شدگی گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای اهمیت دارند. یک تغییر چگالی بار الکترونی مشابه وجود دارد که به یک عنصر ناخالصی با ظرفیت متفاوت از محیط میزبان مربوط می‌شود.

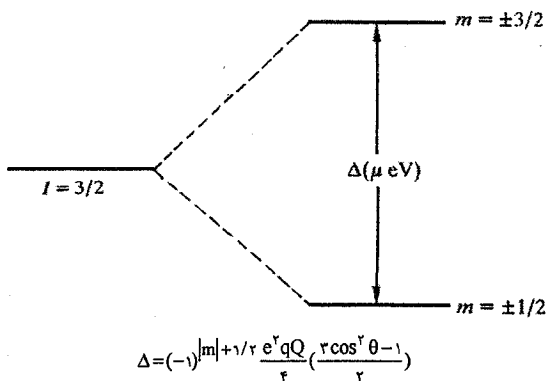
### ۱۵-۴ ظرفیت گرمایی هسته‌ای

در مواد با گشتاور مغناطیسی الکترونی (مثل Sm)، همواره یک میدان مغناطیسی قوی در محل هسته وجود دارد که موجب شکافتگی زمین هسته‌ای ذاتی می‌شود؛ این میدان، میدان فوق‌ریز است. به طور مشابه، در یک ماده غیرمغناطیسی با تقارن پایین، ولی متشکل از هسته‌هایی با گشتاور چارقطبی، ترازهای هسته‌ای شکافته‌اند. اصولاً این ترازهای هسته‌ای در تمام دماهای معمول (بیش از ۱ K)، دارای جمعیت یکسانی بوده و سهمی در ظرفیت گرمایی ندارند. ولی در دماهای بسیار پایین، انتظار می‌رود که هسته‌ها در پایین‌ترین حالت انرژی قابل دسترس بوده و پُر شدن ترازهای بالاتر با افزایش دما مستلزم صرف انرژی باشد. لذا هسته‌ها در ظرفیت گرمایی سهم دارند.

یک سیستم دوترازی به صورت شکل ۱۵-۶ را در نظر می‌گیریم. این سیستم می‌تواند نمایش‌دهنده شکافتگی چارقطبی یک هسته با  $I = \frac{3}{2}$  در حالت پایه باشد. جداشدگی انرژی برابر با  $\Delta$  است، و در حالت تعادل گرمایی داریم:

$$\frac{N_r}{N_l} = e^{-\Delta/k_B T}$$

$$N = N_l + N_r$$



شکل ۶-۱۵ شکافتگی چارقفبی خالص یک تراز هسته‌ای.

بنابراین،

$$N_{\nu} = \frac{N}{1 + e^{\Delta/k_B T}}$$

در حالی که انرژی سیستم برابر است با  $N_{\nu} \Delta$ . به سادگی دیده می‌شود که ظرفیت گرمایی از رابطه زیر به دست می‌آید:

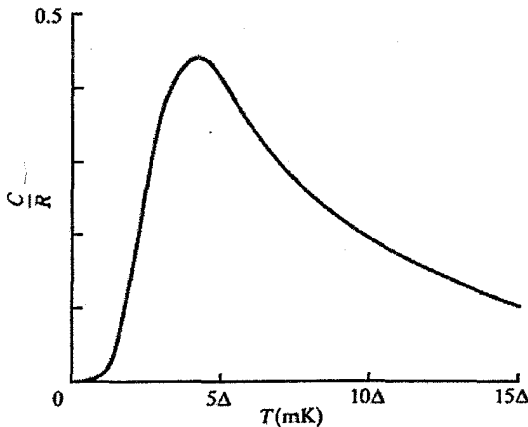
$$C = \Delta \frac{dN_{\nu}}{dT} = N k_B \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(1 + e^{\Delta/k_B T})^2} \quad (6-15)$$

و رفتار آن، چنان که در شکل ۶-۱۵ دیده می‌شود، به صورت زیر است:

$$C \propto \begin{cases} e^{-\Delta/k_B T} & (k_B T \ll \Delta) \\ T^{-2} & (k_B T \gg \Delta) \end{cases}$$

ظرفیت گرمایی این سیستم دوترازی در دمای  $\Delta = 4.9 \text{ mK}$ ، که  $\Delta$  بر حسب یکای  $\mu\text{eV}$  سنجیده می‌شود، به مقدار بیشینه‌ای برابر با  $0.44 N k_B$  می‌رسد. در دمای  $1 \text{ mK}$ ، سهم شبکه و الکترون‌های رسانشی در ظرفیت گرمایی بسیار کم بوده و لذا کمیت  $0.44 N k_B$  بیانگر مشارکت بسیار زیادی است. یک سیستم پیچیده‌تر از ترازهای هسته‌ای نیز اثر مشابهی را موجب می‌شود، تنها لازم است که با استفاده از ضرایب بولتزمن مناسب، روی تعداد ترازهای بیشتری جمع زد.

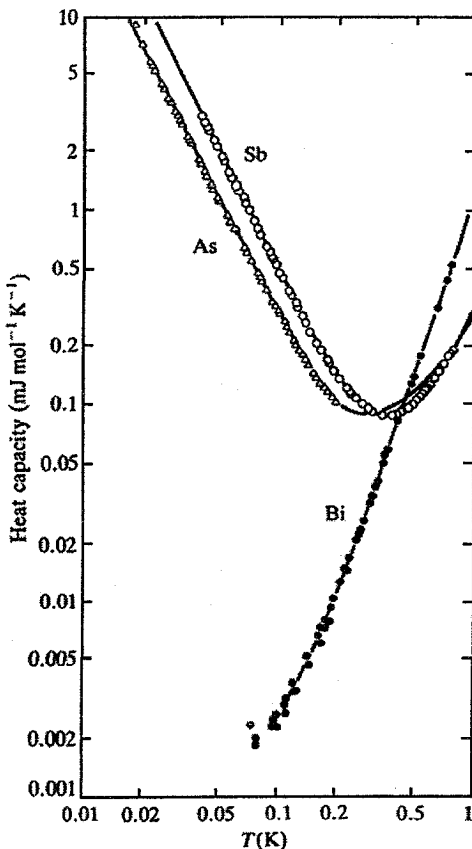
همچنین می‌توان پی برد که هر سیستمی از ترازهای نزدیک به هم نیز چنین مشارکتی را ایجاد می‌کند؛ بنابراین اگر یونی یک پیکربندی برانگیخته نزدیک به حالت پایه داشته باشد، یک چنین ظرفیت گرمایی بی‌هنجاری پدید می‌آید. این رفتار را یک «بی‌هنجاری شاتکی»<sup>۱</sup> می‌خوانند.



شکل ۱۵-۷ ظرفیت گرمایی چارقفی هسته‌ای. این شکل در هر سیستم دوترازی رایج است.  $\Delta$  فاصله کمی ترازهای انرژی بر حسب  $\mu\text{eV}$  است.

یک ظرفیت گرمایی هسته‌ای چارقفی خالص در عناصر As، Sb و Bi دیده می‌شود. این مواد به نحوی استثنا محسوب شده و معمولاً «شبه‌فلز» نامیده می‌شوند، گرچه واژه «فلزات ضعیف» برای آنها می‌تواند بهتر باشد. رسانندگی الکتریکی این عناصر در حالت مایع بهتر از حالت بلوری است، زیرا در یک ساختار مکعبی ساده کمی واپیچیده بلوری می‌شوند. یاخته بیست آنها لوزی‌رخ با پایه دواتمی است. این اتمها پنج ظرفیتی اند، در نتیجه ده الکترون وجود دارند که باید در ساختار منطقه‌ای جای گیرند. پنج منطقه تقریباً، ولی نه کاملاً، پُرند. بسته‌هایی از الکترون در منطقه ششم و بسته‌هایی از حفره در منطقه پنجم وجود دارند، ولی آنقدر کوچکند که تنها از مرتبه  $10^{-3}$  حامل بار بر اتم وجود دارد. از این رو، ضرایب هال آنها بسیار بزرگ (بخش ۶-۶) و ظرفیت گرمایی الکترونی این فلزات به طور استثنایی کوچک است.

اسپین‌های هسته‌ای شبه‌فلزات بزرگند و سیستم ترازهای انرژی آنها بسیار پیچیده‌تر از دوگانه ساده است. با وجود این، اصول رفتاری آنها یکسان است و انتظار می‌رود که بستگی دمایی ظرفیت گرمایی در دماهای بالا (بیش از  $10 \text{ mK}$ ) به صورت  $T^{-2}$  باشد. نتایج تجربی در شکل ۱۵-۸ نشان داده شده‌اند. در مورد As و Sb، گرمای هسته‌ای مورد انتظار مشاهده می‌شود که با نظریه و نتایج NMR سازگاری بسیار خوبی دارد. Bi غیرعادی به نظر می‌رسد، ولی اگر سیستم اسپین هسته‌ای در تماس گرمایی ضعیفی با شبکه باشد، این رفتار نیز می‌تواند قابل درک باشد. زمان واهلش اسپین-شبکه ( $T_1$ ) برای Bi چنان زیاد است که ایجاد تماس گرمایی با اسپین‌های هسته‌ای در مقیاس زمانی اندازه‌گیری‌ها ممکن نیست. یکی از دلایل  $T_1$  بزرگ Bi، می‌تواند چگالی حامل بار بسیار پایین آن باشد، که تنها



شکل ۸-۱۵ سهم هسته‌ای در ظرفیت گرمایی شبه‌فلزات As, Sb و Bi [۲ و ۳].

در حدود ۱٪ چگالی حامل بار در As و Sb است. با افزایش چگالی حامل بار از طریق افزودن مقدار کمی Te، سهم هسته‌ای قابل مشاهده می‌شود. نظیر چنین گرماهای هسته‌ای بزرگی از شکافتگی‌های فوق‌ریز مغناطیسی حاصل می‌شود، که این پدیده به ویژه در فلزات خاکی نادر و نیز به عنوان مثال در Fe و Co دیده می‌شود.

### ۵-۱۵ پادفرومغناطیس هسته‌ای

اگر هسته‌ها دارای گشتاور مغناطیسی باشند، موضوع برهم کنش‌های تعاونی که منجر به آرایش فرومغناطیسی یا پادفرومغناطیسی می‌شوند نیز مطرح می‌شود. هسته قطری از مرتبه  $10^{-15}$  m دارد و فاصله بین هسته‌ای در جامدات به ندرت کمتر از  $10^{-11}$  m است. لذا روشن است که امکان هرگونه

جفت شدگی هسته‌ای اسپین‌ها به طور مستقیم وجود ندارد. با وجود این، گشتاورهای هسته‌ای در یک فلز (مثل Cu) می‌توانند از طریق الکترون‌های رسانشی با سرشت s، به طور مستقیم برهم‌کنش کنند. از آنجا که این الکترون‌ها با هسته در تماس هستند، دستخوش قطبش مغناطیسی جزئی می‌شوند که به خاطر چگالی تقریباً یکنواختشان، هسته‌های مجاور آن را حس می‌کنند. به این ترتیب، گشتاورهای هسته‌ای می‌توانند در آرایش فرومغناطیسی یا پادفرومغناطیسی با هم جفت شوند. البته، تنها برهم‌کنشی که امکان وقوع آن در یک نارسانای غیرمغناطیسی وجود دارد برهم‌کنش دو قطبی-دوقطبی کلاسیکی است که در بحث مغناطیس در بخش ۱۰-۲ کنار گذاشته شد. در یک نارسانای متشکل از اتم‌های مشخصی با گشتاور یک مگنتون هسته‌ای، به سادگی می‌توان میدان مغناطیسی را در فاصله  $10^{-10}$  m برآورد کرد:

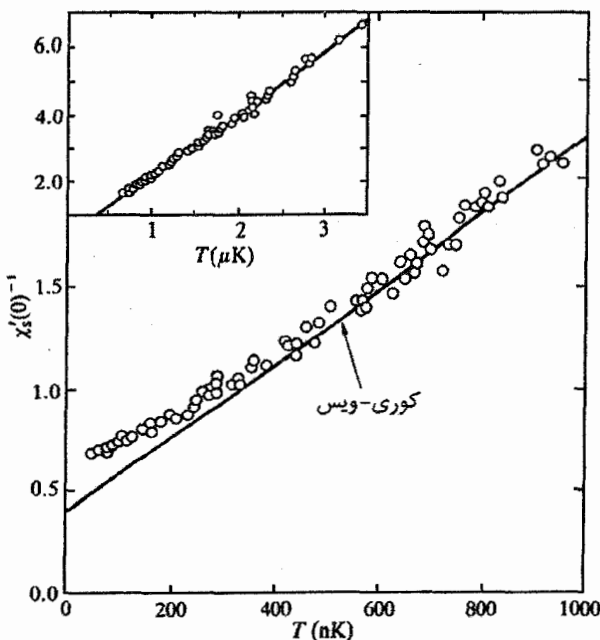
$$\frac{\mu_0 \mu_N}{4\pi r^3} \approx \Delta G, (50 \mu T)$$

انرژی یک مگنتون هسته‌ای دیگر در این میدان برابر با  $1,5 \times 10^{-12}$  eV است که بر حسب دما می‌شود:  $2 \times 10^{-7}$  K. با احتساب هم‌ارزی، می‌توان انتظار داشت که دمای بحرانی برای پیدایش رفتار مغناطیسی هسته‌ای تعاونی از مرتبه  $10^{-6}$  K باشد. بنابراین، اگر تنها راه مشاهده چنین رفتاری سردسازی هسته‌ها (گاز فونونی) بود، در آن صورت کار بسیار مشکلی پیش رو داشتیم. امروزه، با استفاده از یخچال‌های  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ ، تنها امکان رسیدن و تنظیم دمای شبکه در مقادیر بیش از 5 mK وجود دارد. اما با استفاده از زمان واهلش اسپین-شبکه می‌توان اسپین‌های هسته‌ای را تا حدود  $10^{-6}$  K سرد کرد، در حالی که دمای شبکه در حدود 10 mK یا در برخی موارد حتی در 0,3 K باقی می‌ماند.

پیش از دستیابی به یخچال‌های  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ ، دسترسی به دماهای در گستره میلی‌کلوین تنها از طریق وامغناطش بی‌درروی یک نمک پارامغناطیس (معمولاً نیترات منیزیم سریئم) ممکن بود. نمونه طوری تنظیم می‌شد تا با نمک در تماس گرمایی خوبی باشد و هر دو با یک حمام  ${}^3\text{He}$  مایع در فشار پایین تماس داشتند. این سیستم دما را در 0,3 K حفظ می‌کرد. تماس با این حمام دمای پایین از طریق یک کلید گرمایی ایجاد می‌شد که برای خروج گرما از نمونه و نمک مغناطیسی یک تماس خوب، و هنگامی که لازم بود این قسمت‌ها از نظر گرمایی ایزوله باشند تماس ضعیفی ایجاد می‌کرد. کلید گرمایی معمولاً یک سیم فلزی بود که می‌شد آن را با یک پیچۀ کمکی در حالت رسانش گرمایی عادی و خوب، یا وقتی احتیاج به ایزولاسیون گرمایی بود، در حالت ابررسانایی قرار داد. نمک با یک میدان خارجی قوی مغناطیده و به وسیله حمام دمای پایین سرد شده و سپس از نظر گرمایی ایزوله می‌شد. اُفت مغناطش در یک میدان خارجی کاهشی موجب افزایش آنتروپی

می‌شد که چون تغییری در درو بود، این کار تنها با انتقال گرما از شبکه به سیستم الکترونی قابل انجام بود. بنابراین شبکه نمک مغناطیسی و شبکه نمونه سرد می‌شدند. سرمایه‌ش می‌توانست طی چندین مرحله وامغناطیدگی صورت گیرد و چندین ساعت به طول انجامد. سرمایه‌ش در Cu نیز می‌تواند بر همین اساس و در اثر وامغناطش هسته‌ای بی‌دررو انجام شود. با این روش دماهای اسپین تا حدود ۱ nK به دست آمده و پذیرفتاری پارامغناطیسی هسته‌ای اندازه‌گیری شده است (شکل ۹-۱۵). اخیراً پادرومغناطیس هسته‌ای در  $^{65}\text{Cu}$  در دماهای زیر ۶۰ nK با استفاده از پراش نوترونی اندازه‌گیری شده است.

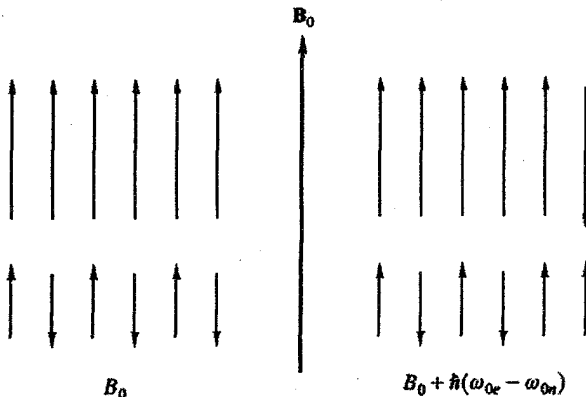
سیستم اسپین هسته‌ای در یک نارسانای دیامغناطیس را راحت‌تر می‌توان از شبکه تفکیک کرد. نمونه با مقدار کمی از یون‌های پارامغناطیس (تقریباً ۱۰۰ ppm) آلائیده شده و یک میدان مغناطیسی ایستای قوی (به بزرگی چندین تسلا) به آن اعمال می‌شود. این میدان آهنرباهای الکترونی را قطبیده می‌کند، ولی اصولاً بر اسپین‌های هسته‌ای نمونه تأثیری ندارد. آنگاه اسپین‌های



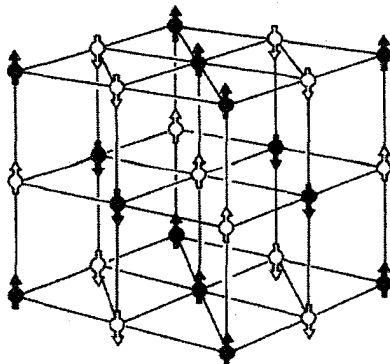
شکل ۹-۱۵ نمودار کوری-ویس برای مغناطیس هسته‌ای Cu. اعتقاد بر این است که سه فاز پادرومغناطیسی در زیر یک دمای بحرانی حدود ۷۰ nK وجود دارند.  $\chi_s'(0)$  پذیرفتاری بسامد پایین است که با استفاده از روش SQUID مشخص شده است. رفتار کوری-ویس را می‌توان با یک سهم دوقطبی و جفت‌شدگی RKKY بین آهنرباهای هسته‌ای تفسیر کرد [۵].



هسته‌ای با یک روش تشدید قطبی می‌شوند. علاوه بر میدان ایستا، یک میدان مغناطیسی میکروموج نیز اعمال می‌شود که بسامد آن برابر است با  $\omega_{0e} - \omega_{0n}$ ، یعنی اختلاف بسامد الکترونی و بسامد لارمور. این انرژی کوانتومی که منطبق بر انرژی لازم برای وارون کردن جهت یک اسپین الکترون ناخالصی است، همزمان یک وارونگی اسپین هسته‌ای در جهت مخالف القا می‌کند. شمای این وضعیت در شکل ۱۵-۱۰ نشان داده شده است. جذب سطحی هر کوانتوم انرژی  $\hbar(\omega_{0e} - \omega_{0n})$  باعث می‌شود تا یک گشتاور الکترونی با میدان ایستا پادموازی و یک اسپین هسته‌ای با میدان موازی شود. گشتاورهای الکترونی ناخالصی در تماس گرمایی خوبی با شبکه بوده و بنابراین دوباره به سرعت موازی میدان می‌شوند. ولی به خاطر بزرگی زمان واهلش اسپین-شبکه، سیستم اسپین هسته‌ای نمونه ایزوله است و قطبش آن رشد می‌کند. به این ترتیب، سیستمی از اسپین‌های هسته‌ای قطبیده در یک میدان ایستا و در دمای بالا (دمای مناسب مخزن که در حدود  $10^{-1} - 10^{-2}$  K است) ایجاد می‌شود. اکنون، تنها کار باقیمانده خنک کردن اسپین‌های هسته‌ای است. این مهم از طریق واقتبش بی‌درروی اسپین‌های هسته‌ای در حضور میدان خارجی ایستا و استفاده دوباره از روش تشدید، حاصل می‌شود. یک میدان مغناطیسی بسامد-رادیبوی قطبیده دایره‌ای با دامنه کوچک و عمود بر میدان ایستا، حول بسامد لارمور هسته‌ای جاروب می‌شود. تحلیل وضعیت بالا در یک سیستم مختصات دوران‌کننده نشان می‌دهد که علی‌رغم حضور یک میدان ایستای قوی، به خاطر وارونگی اسپین هسته‌ای، وامغناطش در یک میدان مؤثر صورت می‌گیرد که این میدان مؤثر می‌تواند میدان بسامد-رادیبوی عرضی، که کوچکتر از ۱ G است، باشد (مرجع [۶] را ببینید). آنتروپی از سیستم اسپین هسته‌ای گرفته می‌شود، و در نتیجه دما کاهش می‌یابد.



شکل ۱۵-۱۰ توصیف طرحوار قطبش تشدید گشتاورهای مغناطیسی هسته [۶]



شکل ۱۱-۱۵ نظم هسته‌ای پادفرومغناطیسی، به صورتی که به وسیلهٔ پراش نوترون در  ${}^6\text{LiH}$  مشاهده شده است [۷].

به این ترتیب دماهای اسپین هسته‌ای در گسترهٔ ۰٫۱ تا  $1\ \mu\text{K}$  برای مدت زمان کافی به دست آمده‌اند، به نحوی که امکان مطالعهٔ پراش نوترونی پیکربندی‌های اسپین هسته‌ای در این دماها فراهم آمده است. انجام این آزمایش‌ها روی  ${}^6\text{LiH}$ ، پیدایش یک آرایش پادفرومغناطیسی برای گشتاورهای مغناطیسی هسته‌ای را به‌خوبی نشان داده است (شکل ۱۱-۱۵). ساختارهای مشاهده شده با مدل میدان مولکولی نوع ویس<sup>۱</sup> سازگاری دارند. مطالعهٔ مغناطیس تعاونی هسته‌ای فقط منحصر به چند آزمایشگاه است. مغناطیس هسته‌ای  ${}^3\text{He}$  توجه بیشتری را به خود جلب کرده است، که این موضوع از حیطهٔ بحث حاضر خارج است.

## ۱۵-۶ طیف‌سنجی موسباور

اثر موسباور عبارت است از گسیل و جذب بدون پس‌زنی پرتوهای  $\gamma$  با انرژی در گسترهٔ ۱۰ تا  $100\ \text{keV}$ . اهمیت این فرآیندهای بدون‌پس‌زنی در این است که بدین وسیله امکان استفاده از تابش‌هایی با پهنای خط طبیعی از مرتبهٔ  $10^{-8}\ \text{eV}$  در طیف‌سنجی جذب تشدیدی فراهم آمده و به این ترتیب بالاترین قدرت تفکیک ممکن در روش‌های طیف‌سنجی حاصل می‌شود. نسبت انرژی فوتون به پهنای خط آن برای یک ایزوتوپ موسباور از مرتبهٔ  $10^{12}$  است، که می‌توان آن را با همین نسبت برای نور لیزر ( $10^{11}$ ) یا پارامتر کیفیت یک نوسانگر بلور کوارتز خوب ( $10^5$ ) مقایسه کرد. با این قدرت تفکیک بسیار بالا، امکان آزمودن جنبه‌های مهم نظریهٔ نسبیت عام فراهم آمده است، ولی گسترده‌ترین کاربرد آن در زمینهٔ مطالعهٔ آلیاژها و ترکیب‌های مغناطیسی است.

## ۱۵-۶-۱ جابه‌جایی‌های پس‌زنی و دوپلری

گسیل تابش با بسامد  $\nu_0$  از اتمی در یک گاز را در نظر می‌گیریم. اتم انرژی گرمایی دارد و در لحظه گسیل دارای تکانه  $P_0$  بامولفه  $P$  در راستای فوتون گسیلی است (شکل ۱۵-۱۲). پایستگی تکانه در راستای گسیل، تکانه پس‌زنی را به دست می‌دهد:

$$R = \frac{h\nu_0}{c}$$

اتم پیش از گسیل فوتون در یک حالت برانگیخته با انرژی  $E'$  قرار دارد و پس از آن، انرژی اتم برابر با  $E_0$  می‌شود. حرکت اتم در راستای عمود بر راستای فوتون گسیلی بدون تغییر می‌ماند، بنابراین پایستگی انرژی به صورت زیر خواهد بود:

$$E' + \frac{P^2}{2M} = E_0 + \frac{(P-R)^2}{2M} + h\nu_0$$

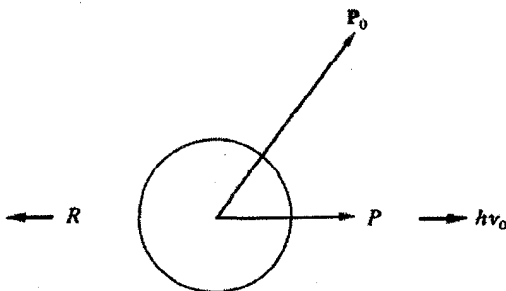
جابه‌جایی انرژی تابش در اثر پس‌زنی اتمی و حرکت چشمه برابر است با:

$$\Delta(h\nu) = (E' - E_0) - h\nu_0$$

$$= \frac{h^2\nu_0^2}{2Mc^2} - \frac{Ph\nu_0}{Mc}$$

$$= E_R - (\pm E_D) \quad (15-7)$$

که  $E_D$  و  $E_R$  به ترتیب جابه‌جایی انرژی حاصل از پس‌زنی و اثر دوپلرند. اثر دوپلر به صورت  $\pm E_D$  نوشته می‌شود، زیرا منبع ممکن است موازی یا پادموازی با فوتون حرکت کند. اگر فوتون توسط اتم مشابهی جذب شود، در آن صورت جابه‌جایی‌های پس‌زنی و دوپلری در گستره‌ای مشابه، ولی با تغییر علامت، صورت می‌گیرند.



شکل ۱۵-۱۲ پس‌زنی اتمی مربوط به گسیل یک فوتون پرتو  $\gamma$ .

جدول ۱-۱۵ جابه‌جایی‌های پس‌زنی و دوپلری در گذارهای الکترونی.

$10^{-4}$	۱	$h\nu_0$ (eV)
$10^{-2}$	$10^{-11}$	$E_R$ (eV)
$\pm 10^{-2}$	$\pm 10^{-6}$	$E_D$ (eV)
۱	$10^{-7}$	پهنای طبیعی خط (eV)

نخست اثر این جابه‌جایی‌ها برای فوتون‌های نزدیک به نواحی مرئی و پرتو X طیف برآورد می‌شود؛ یعنی انرژی  $h\nu_0$  در حدود ۱ eV و ۱۰ keV که انرژی گذارهای الکترونی در اتم هستند، در نظر گرفته می‌شود. سرعت گرمایی متوسط یک اتم در دمای اتاق حدود  $10^2 \text{ m s}^{-1}$  است. فرض می‌شود که جرم اتم مورد نظر برابر با ۵۰ باشد، در آن صورت مقادیر ارائه شده در جدول ۱-۱۵ به سادگی نتیجه می‌شوند.

انرژی پس‌زنی برای فوتون‌هایی که منشأ الکترونی دارند نسبت به جابه‌جایی دوپلری و به ویژه پهنای خط تابش به‌واقع ناچیز است. انرژی‌های جذب و گسیل همپوشی کامل دارند، و در نتیجه جذب تشدیدی همواره صورت می‌پذیرد. اگر چنین نبود، تحلیل شیمیایی با طیف‌سنجی جذب اتمی میسر نمی‌شد. وضعیت برای فوتون‌های پرتو  $\gamma$  نرم که از برخی هسته‌هایی که طول عمر حالت برانگیخته آنها  $10^{-7}$  s است گسیل می‌شوند، بسیار متفاوت است، و پهنای خطی در حدود  $10^{-9}$  eV ایجاد می‌شود. در آن صورت، جابه‌جایی پس‌زنی یک پرتو  $\gamma$  با انرژی ۱۰ keV از هسته‌ای به جرم ۵۰، چندین میلیون برابر بزرگتر از پهنای خط است. تنها شانس تشدید هنگامی پیش می‌آید که حرکت اتمی موجب همپوشی دوپلری انرژی‌های گسیل و جذب شود، ولی در واقع احتمال آن بسیار کم است.

### ۱۵-۶-۲ فرآیندهای بدون پس‌زنی

تا اینجا پیرامون اتم آزاد بحث شد. چنان که نخستین بار موسباور نشان داد، گسیل و جذب برخی پرتوهای  $\gamma$  هسته‌ای از اتم‌های نشسته در یک بلور، موضوع بسیار متفاوتی است. اتم‌ها در یک بلور دیگر آزاد نیستند و انرژی پس‌زنی هم نمی‌تواند موجب آزادی آنها شود. بیشتر دیدیم که انرژی‌های جابه‌جایی برای اتم‌های جامدات در حدود ۲۵ eV است. لذا اگر فرض شود که اتم به طور صلب در نمونه ثابت است، آنگاه پس‌زنی باید در نمونه به صورت یکپارچه جذب شود. در این صورت، به جای جرم اتم‌های گسیلنده و جذب‌کننده، جرم چشمه و جاذب قرار می‌گیرند.

از آنجا که چشمه و جاذب ممکن است هر یک متشکل از  $10^{15}$  تا  $10^{18}$  اتم باشند، انرژی پس‌زنی حداقل تا  $10^{-18}$  eV کاهش می‌یابد، که  $10^9$  برابر کمتر از پهنای خط ذاتی است. به علاوه، چشمه و جاذب اصولاً ایستا می‌مانند، لذا حتی جابه‌جایی دوپلری در حد ناچیزی کوچک خواهد بود. ولی اگر چنین می‌بود، آنگاه جذب تشدیدی حکمفرما می‌شد. با وجود این، روشن است که اتم‌ها در بلور حرکت ارتعاشی دارند و فرض پیشین در مورد سختی کامل، یک تقریب بسیار ضعیف است.

با این وجود، این فرض که انرژی پس‌زنی توسط شبکه بلوری به صورت یکپارچه جذب می‌شود، در بحث گذشته پیرامون پراکندگی کشسان پرتو X یا نوترون در پراش لاهه به طور ضمنی منظور شد. فوتون‌ها یا نوترون‌های فرودی انرژی و تکانه دارند. بنابراین، اتم‌های پراشیده باید پس زده شوند و در نتیجه انرژی فوتون یا نوترون پراکنده افت کند. به طور کلی، هر دو پراکندگی کشسان (پس‌زنی شبکه) و ناکشسان (پس‌زنی اتمی) رخ می‌دهند که اولی پراش لاهه و دومی تابش زمینه را ایجاد می‌کند. در پراکندگی پرتوهای  $\gamma$  کم‌انرژی نیز وضعیت مشابهی دیده می‌شود. تنها پرتوهایی که کشسان پراکنده می‌شوند، جذب تشدیدی را به وجود می‌آورند که با اثر موسباؤر مشخص می‌شود.

احتمال گسیل یا جذب بدون پس‌زنی پرتوهای  $\gamma$  با رابطه زیر داده می‌شود:

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \langle s^2 \rangle\right) \quad (15-8)$$

که  $\lambda$  طول موج پرتو  $\gamma$  و  $\langle s^2 \rangle$  میانگین مربعی جابه‌جایی گرمایی اتم در راستای گسیل فوتون است. (مرجع [۸] را ببینید). رابطه (۱۵-۸) را می‌توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

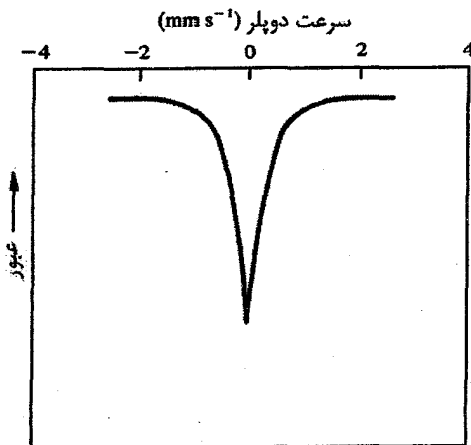
$$f = \exp\left(-\frac{E^2}{\hbar^2 c^2} \langle s^2 \rangle\right) \quad (15-9)$$

که  $E$  انرژی فوتون  $\gamma$  (یعنی  $h\nu_0$ ) است. وقتی  $\langle s^2 \rangle$  بر پایه مدل دبای محاسبه شود،  $f$  "ضریب دبای-والر" نامیده می‌شود. توجه شود که هرچه انرژی فوتون و  $\langle s^2 \rangle$  کمتر شوند،  $f$  بزرگتر می‌شود (کمتر بودن  $\langle s^2 \rangle$  به معنی دمای پایین‌تر و دمای دبای یا اینشتین بالاتر است). از آنجا که  $f$  با افزایش  $E$  کاهش می‌یابد، برای  $h\nu_0$  حد بالایی برابر با ۱۵۰ keV وجود دارد، ولی در عمل انرژی اغلب چشمه‌های پرتو  $\gamma$  موسباؤر کمتر از ۱۰۰ keV است. از طرف دیگر، فوتون‌های  $\gamma$  با انرژی  $E < 10$  keV به شدت جذب ماده می‌شوند، در نتیجه این انرژی یک حد پایین تقریبی به وجود می‌آورد. روشن است که سهمی به اندازه  $1-f$  از رویدادهای گسیل یا جذب دستخوش پس‌زنی شده و موجب تغییر بسامد تابش می‌شوند. این امر یک زمینه جذب ایجاد می‌کند، ولی تأثیری بر رفتار تشدیدی ندارد.

جذب تشدیدي پرتوهای  $\gamma$  به شرح زیر قابل مشاهده است. فرض می شود که چشمه و جاذب مشابه هم باشند (یعنی نه تنها هسته های گسیلنده و جذب کننده، بلکه محیط های شیمیایی آنها نیز مشابه باشند). اگر جاذب ایستا و چشمه با سرعت ثابتی در حرکت باشد، فوتون گسیلی دستخوش جابه جایی دوپلری می شود. معمولاً سرعت های کمتر از  $1 \text{ mm s}^{-1}$  برای از بین بردن شرایط جذب تشدیدي کافی اند (شکل ۱۵-۱۳).

بنابراین یک طیف سنج موسباور به طور معمول شامل یک چشمه است که به طور منظم در معرض یک شتاب ثابت قرار دارد، به طوری که سرعت آن یک الگوی دندان اره ای را دنبال می کند. جاذب، که به صورت یک ورقه نازک یا پودر است، ایستاست. تابش تراگسیلی را می توان با یک شمارشگر تناسبی آشکارسازی کرد. بسامد تکرار شتاب ثابت معمولاً  $20 \text{ Hz}$  و سرعت در حدود صفر تا  $10^2 \text{ mm s}^{-1}$  است. چنان که شکل ۱۵-۱۳ نشان می دهد، معمول است که طیف به صورت یک طیف عبوری رسم شود. سرد و گرم کردن جاذب، به ویژه برای مطالعه رفتار مغناطیسی، نیاز به تجهیزات خاصی دارد.

تعداد ۷۰ ایزوتوپ از حدود ۴۰ عنصر شیمیایی می توانند پرتو  $\gamma$  مناسب برای طیف سنجی موسباور تولید کنند، که برخی از آنها در جدول ۱۵-۲ آورده شده اند. از این میان، توجه خود را به ایزوتوپ  $^{57}\text{Fe}$  معطوف می کنیم، که با تفاوت به مراتب زیادی مهمترین نمونه محسوب می شود. این ایزوتوپ، هم از نظر جنبه های هسته ای و هم از لحاظ اهمیت آن در فیزیک و شیمی جامدات، ایده آل است. ایزوتوپ  $^{57}\text{Fe}$  طبق شکل ۱۵-۱۴، از واپاشی  $^{57}\text{Co}$  به دست می آید.



شکل ۱۵-۱۴ جذب تشدیدي در طیف سنجی دوپلری، با فرض یکسان بودن چشمه و جاذب.

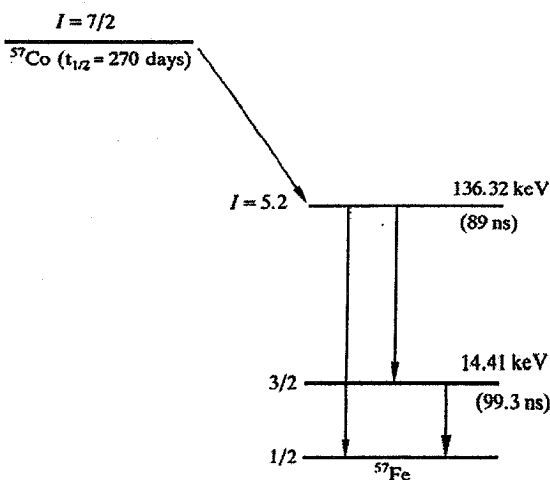
جدول ۱۵-۲ چشمه‌های موسباور.

	$h\nu_0$ (keV)	$E_R$ (meV)	پهنای خط ( $\text{mm s}^{-1}$ )
$^{57}\text{Fe}$	۱۴,۴۱۲	۱,۹۵	۰,۱۹۲
$^{119}\text{Sn}$	۲۳,۸۷۵	۲,۵۸	۰,۶۲۶
$^{121}\text{Sb}$	۳۷,۱۵	۶,۱۲	۲,۱
$^{124}\text{Te}$	۳۵,۴۸	۱,۵۴	۵,۰
$^{127}\text{I}$	۵۷,۶۰	۱۴,۰	۲,۵۴
$^{134}\text{Sm}$	۲۲,۵	۱,۸۲	۱,۶
$^{152}\text{Eu}$	۹۷,۴۳	۳۳,۲	۱۰,۷
$^{156}\text{Gd}$	۸۸,۹۷	۲۷,۲	۱,۴

$^{57}\text{Co}_{\text{rv}}$  از یک واکنش (d, n) در  $^{56}\text{Fe}$  که سازه اصلی (۹۱,۶۵٪) آهن معمولی است، حاصل می‌شود. سپس، برای پرهیز از پیچیدگی‌های مربوط به گشتاور چارقطبی حالت هسته‌ای برانگیخته (جدول ۱۵-۳ را ببینید)، Co در یک مادهٔ میزبان با تقارن مکعبی (مثل Pd) پخش می‌شود. آهن معمولی حاوی ۲,۱۹ درصد  $^{57}\text{Fe}$  است و بنابراین معمولاً نیازی به غنی‌سازی نمونهٔ جاذب نیست.

طیف موسباور یک جاذب نمونه تحت تأثیر عوامل زیر قرار دارد:

(الف) محیط شیمیایی مادهٔ جاذب. هسته‌ها در حالت پایه و برانگیخته شعاع متفاوتی دارند و انرژی آنها وابسته به چگالی الکترونی در هسته است که، چنانکه بیشتر دیدیم، تنها می‌تواند سرشت S داشته باشد. چگالی الکترون‌های S با محیط شیمیایی اتم و میزان اشغال مدارهای الکترونی



شکل ۱۴-۱۵ نحوهٔ واپاشی هسته‌ای  $^{57}\text{Co}_{\text{rv}}$ . گذار مهم برای طیف‌سنجی موسباور گذاری است که فوتون  $14,41 \text{ keV}$  ایجاد می‌کند.

جدول ۱۵-۳ برخی خواص  $^{57}\text{Fe}$

حالت پایه	اولین حالت برانگیخته	
۰	۱۴,۴۱	انرژی (keV)
$\infty$	۹۹,۳	نیمه عمر (ns)
$+۰,۰۹۰۲$	$-۰,۱۵۴۷$	گشتاور مغناطیسی $\mu_N$
۰	۰,۲	گشتاور چارقطبی ( $10^{-28} \text{ m}^2$ )
۱,۹۵	۱,۹۵	$E_g$ (meV)
۰	۹,۲	پهنای خط (meV)
۰	۰,۱۹۲	پهنای خط ( $\text{mm s}^{-1}$ )

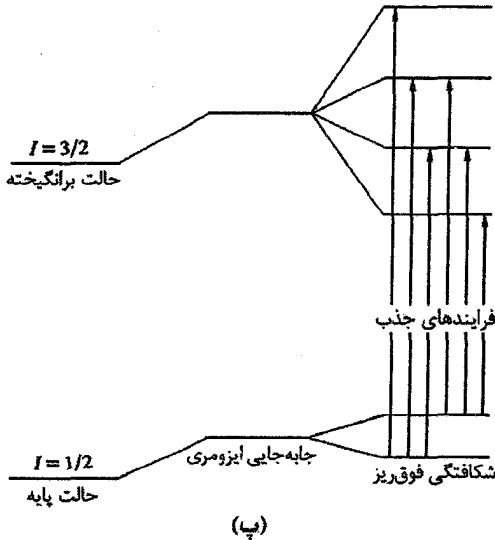
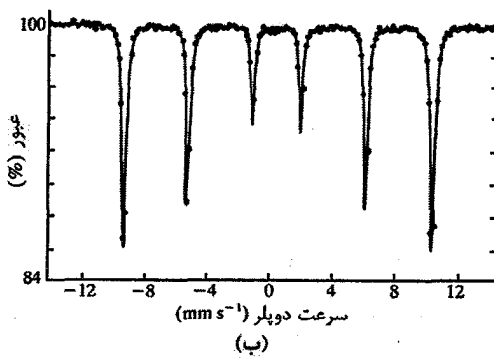
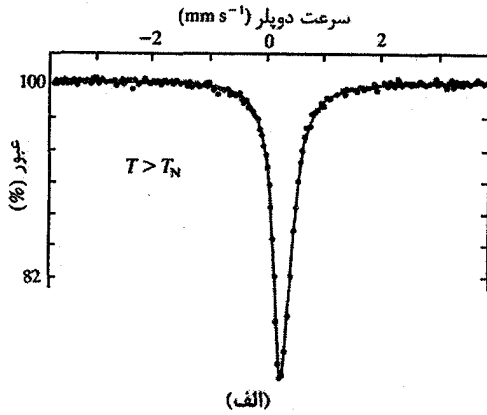
بیرونی تغییر می کند. چنین اثری را باید به طور طبیعی یک جابه جایی شیمیایی نامید، ولی این اثر در طیف سنجی موسباور «جابه جایی ایزومری» خوانده می شود. از آنجا که هسته های چشمه نیز در معرض اختلال مشابهی قرار دارند، مقایسه جابه جایی های ایزومری مشاهده شده در نمونه های مختلف، تنها در صورتی که با استفاده از چشمه یکسان به دست بیایند حائز اهمیت است. نمونه ای از یک جابه جایی ایزومری در شکل ۱۵-۱۵-الف نشان داده شده است.

(ب) آثار چارقطبی. اولین حالت برانگیخته  $^{57}\text{Fe}$  یک گشتاور چارقطبی دارد، در نتیجه برای نمونه های با تقارنی به جز مکعبی، یک طیف دو خطه مشاهده می شود. این شکافتگی چارقطبی به جابه جایی ایزومری اضافه می شود (شکل ۱۵-۱۶). به این ترتیب مشابه با NMR، می توان به طور غیرمستقیم اطلاعاتی در مورد آرایش الکترونی ماده زمینه به دست آورد.

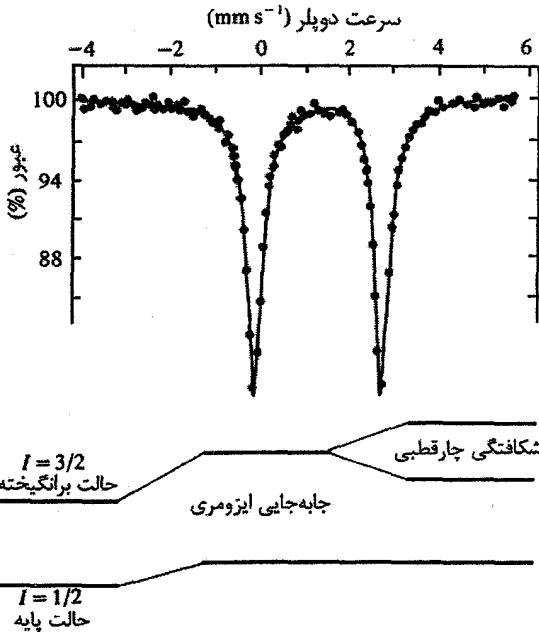
(پ) میدان فوق ریز. اگر هسته موسباور در اتمی که دارای گشتاور مغناطیسی الکترونی است، قرار داشته و ماده زمینه میزبان فرومغناطیس یا پادفرومغناطیس باشد، آنگاه حتی در غیاب میدان مغناطیسی خارجی، یک میدان مغناطیسی داخلی قوی در هسته شکل می گیرد که میدان فوق ریز نامیده می شود. این میدان یک شکافتگی ذاتی در حالت های پایه و برانگیخته هسته به وجود می آورد.

میدان فوق ریز در  $^{57}\text{Fe}$ ، یک طیف مشخصه شش خطه ایجاد می کند، که به خاطر جابه جایی ایزومری نسبت به چشمه، اندکی جابه جایی مبدأ دارد. این طیف در فلز آهن خالص در زیر دمای کوری آن مشهود است، ولی شاید در یک نمک پادفرومغناطیس مکعبی، مثل  $\text{FeF}_2$ ، بهتر قابل مشاهده باشد (شکل ۱۵-۱۵-ب). این نقش در بالای دمای نیل به یک تک خط تبدیل می شود. آثار چارقطبی در  $\text{FeF}_2$  در بالای دمای نیل در شکل ۱۵-۱۶ نشان داده شده است. بستگی حالت مغناطیسی به دما، فشار و یا ترکیب را می توان به طور مستقیم به کمک طیف موسباور مطالعه کرد.





شکل ۱۵-۱۵ (الف) جابه‌جایی ایزومری در ترکیب پارامغناطیس  $FeF_7$ . (ب) شکافتگی فوق‌ریز در طیف موسباور ترکیب پادفرومغناطیس  $FeF_7$  در  $4.2\text{ K}$ . (پ) منشأ طیف مشخصه شش‌خطه [۹].



شکل ۱۵-۱۶ شکافتگی چارقطبی خالص در  $\text{FeF}_2$  در  $78,21 \text{ K}$ ، یعنی درست بالای دمای نیل آن [۱۰].

با این که گشتاور مغناطیسی اتمی در دماهای بالای دمای نیل نیز وجود دارد، ولی در طیف‌سنجی موسباور مشاهده نمی‌شود. جهت گشتاور در طول عمر حالت هسته‌ای برانگیخته (که برای  $^{57}\text{Fe}$  حدود  $10^{-7} \text{ s}$  است) هر از چندی تغییر می‌کند، به طوری که متوسط میدان فوق‌ریز در هسته برابر با صفر است. طیف‌سنجی موسباور تنها قادر به توصیف پدیده‌هایی است که در مقیاس زمانی بیش از نیمه‌عمر حالت برانگیخته صورت می‌گیرند.

گشتاورهای مغناطیسی اتمی ناشی از پوسته‌های  $3d$  یا  $4f$  هستند. این دوقطبی‌های مغناطیسی سهم ناچیزی در میدان فوق‌ریز هسته دارند. در واقع سهم آنها برای مواد با تقارن مکعبی صفر است که ریشه در همان علتی دارد که میدان الکترواستاتیک نزدیک در یک دی‌الکتریک مکعبی در مدل لورنتس صفر است (بخش ۱۱-۲).

منشأ اصلی میدان فوق‌ریز، قطبش الکترون‌های پوسته‌های  $1s$ ،  $2s$ ،  $3s$  و  $4s$  (برای عناصر مغناطیسی  $3d$ ) است. در حضور گشتاور اتمی، این حالت‌های  $s$  قطبیده شده و دامنه‌ی توابع موج الکترونی اسپین-بالا و اسپین-پائین در هسته متفاوت می‌شود. به خاطر برهم‌کنش تماسی آنها با هسته، این اثر محسوس است (درست مانند جابه‌جایی نایت) و در فلز  $\text{Fe}$  یک میدان فوق‌ریز  $33 \text{ T}$

تولید می‌کند. قابل توجه است که این میدان یک میدان برآیند است، زیرا گشتاور الکترونی  $d$ ، پوسته‌های  $1s$  و  $2s$  را در خلاف جهت پوسته‌های  $3s$  و  $4s$  قطبیده می‌کند.

در کمپلکس‌های شیمیایی آهن که توزیع الکترون‌های ظرفیت در آنها بهتر از فاز فلزی تعیین می‌شود، میدان فوق‌ریز در دماهای پائین، حدود  $T = 11$  بر هر الکترون  $d$  جفت نشده است. بنابراین میدان فوق‌ریز در یون  $Fe^{3+}$  برابر با  $T = 55$  است. با توجه به این که یک میدان خارجی مؤثر در هسته را افزایش یا کاهش می‌دهد، علامت میدان فوق‌ریز را می‌توان به کمک یک میدان خارجی تعیین کرد. علامت میدان فوق‌ریز برای آهن منفی است، زیرا پوسته  $2s$  که پادموازی با گشتاور اتمی پوسته  $d$  قطبیده می‌شود، بیشترین سهم را دارد.

از زمان کشف اثر موسباور در سال ۱۹۵۷، مطالب زیادی پیرامون کاربردهای آن در فیزیک و شیمی منتشر شده است (برای مثال مرجع [۸] را ببینید).

## مراجع

- [1] E. H. Rogers, *NMR and EPR Spectroscopy; Varian 3rd Annual Workshop*, Pergamon Press, New York (1960).
- [2] B. I. Bleaney, B. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, 3rd edn., Oxford University Press, Oxford (1976).
- [3] H. Collan, M. Krusius, G. R. Pickett, *Phys. Rev.* **B1** (1970) 2888.
- [4] M. Krusius, Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland (1971).
- [5] M. T. Huiku, T. A. Jyrkkiö, J. M. Kynäräinen, A.S. J. Oja, K. N. Clausen, M. Steiner, *Physica Scripta* **T13** (1986) 114.
- [6] O. V. Lounasmaa, *Experimental Principles and Methods Below 1 K*, Academic Press, London (1974).
- [7] A. Abragam, V. Bouffard, M. Goldman, Y. Roinel, *J. Phys. (Paris)* **39**, Colloq. C6, Suppl. No. 8, (1978) 1436.
- [8] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London (1971).
- [9] G.K. Wertheim, H.J. Guggenheim, D.N.E. Buchanan, *Phys. Rev.* **169** (1978) 465.
- [10] G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev.* **161** (1967) 478.

## مطالعه بیشتر

A. J. Freeman, K. A. Schneider (Editors), *Magnetism in the Nineties*, North Holland- Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1991).

## پاسخ به مسائل

### فصل ۲

$$1-2 \quad \text{قطر اتمی} = \begin{cases} 3^{1/2} a / 2 & : \text{bcc} \\ a / 2^{1/2} & : \text{fcc} \end{cases}$$

۲-۲ R ۰,۲۹۱، که شعاع کره سخت در مسئله ۲-۱ است. جایگاه‌ها در مراکز چاروجهی‌های نامنظم قرار دارند که یکی از این مکان‌ها  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  است. همچنین جایگاه‌هایی با شعاع R ۰,۱۵۴ در مکان‌های هشت‌وجهی نامنظم، یعنی در  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  قرار دارند.

۳-۲ جایگاه‌های هشت‌وجهی در  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ،  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  و غیره. جایگاه‌های چارگوشی روی قطر مکعب و به فاصله  $\frac{3}{4}d_{111}$  از مرکز آن قرار دارند.

۴-۲ مدم (bcc) را در امتداد [۰۰۱] گسترش دهید، به طوری که  $c = a = b$  به  $[001] a \cdot 2^{1/2}$  تبدیل شود. بر حسب مدم (bcc) با ضلع  $a$ ، یاخته مرم (fcc) می‌شود:  $a [110]$ ،  $a [\bar{1}10]$  و  $a [001] \cdot 2^{1/2}$ .

$$\begin{array}{ccc} \text{مدم} & (100) & (110) & (111) \\ \text{مرم} & (110) & (200) & (201) \end{array}$$

۶-۲ شکل ۲-۱۳-الف: NaCl شبکه مرم

پایه (۰۰۰) Na

Cl  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$

شبکه مکعبی ساده

پایه (۰۰۰) Cs

شکل ۲-۱۳-ب: CsCl

$$\text{Cl} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

شکل ۲-۱۳-ت:  $\text{BaTiO}_3$  شبکه مکعبی ساده

$$\text{Ba} (000)$$

$$\text{Ti} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{O} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

$$\left( 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$\left( \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$$

شکل ۲-۱۳-ج:  $\text{Nb}_2\text{Sn}$  شبکه مکعبی ساده

$$\text{Sn} (000), \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

$$\text{Nb} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \left( \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$$

$$\left( \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

$$\left( 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \left( 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$$

۲-۸ دو مثال:  $(01\bar{1}0)$  می شود  $(010)$  و  $(1\bar{1}00)$  می شود  $(1\bar{1}0)$ .

۲-۹  $(100)$  می شود  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \leftarrow (110)$ ;  $(110)$  می شود  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \leftarrow (121)$ ، و  $(111)$  می شود  $(111)$ .

۲-۱۰ فصل ۱۴، بخش ۱۴-۱ را ببینید.

$$H = 1/2 (h - k) \quad 2-12$$

$$K = 1/2 (h + k)$$

۲-۱۳ ...ABABCBCAC...

### فصل ۳

۳-۱  $10^{23}$ ،  $6,23 \times 10^{23}$  (مقدار درست عبارت است از  $10^{23} \times 6,02$ ).

۳-۲ (الف) پارامتر شبکه برابر است با  $4,103 \text{ \AA}$ .

(ب) صفحات  $\{100\}$ ،  $\{110\}$ ،  $\{111\}$ ،  $\{200\}$  و  $\{210\}$ .

(پ)  $h^2 + k^2 + l^2 = 27$ ،  $\{511\}$ ،  $\{333\}$ ،  $\text{CsCl}$ .

۳-۳ ششگوشی ساده (۰۰۰۱)، (۱۰۱۰)، (۰۰۰۲).

ششگوشی تنگ پیکیده (۱۰۱۰)، (۰۰۰۲).

۴-۳ عامل شکل اتمی یونهای K و Br کاملاً متفاوتند، ولی عامل شکل اتمی یونهای K و Cl مشابه‌اند، زیرا تعداد الکترون این یونها یکسان است.

۵-۳ (الف) ۲٫۴۶ Å، (ب) ۲٫۸۰ Å.

۶-۳ در آلیاژ کتره‌ای، هر جایگاه شبکه وابسته به عامل شکل اتمی یکسان  $f = 1/2 (f_{Zn} + f_{Cu})$  است و نقش پرش bcc به دست می‌آید. در آلیاژ منظم، می‌توان گوشه‌های مکعب را به اتم‌های Cu و مکان‌های درون مرکزی را به اتم‌های Zn نسبت داد. آرایش CsCl را داریم و در نقش پرش، همه خط‌های شبکه مکعبی ساده حضور دارند، گرچه شدت آنها متغیر است.

۷-۳ شبکه مرم (fcc)،  $a = ۳٫۹۱۹ \text{ \AA}$ .

۸-۳ شبکه چارگوشی،  $a = ۳٫۹۰۵ \text{ \AA}$  و  $c/a = ۱٫۰۰۲۶$ .

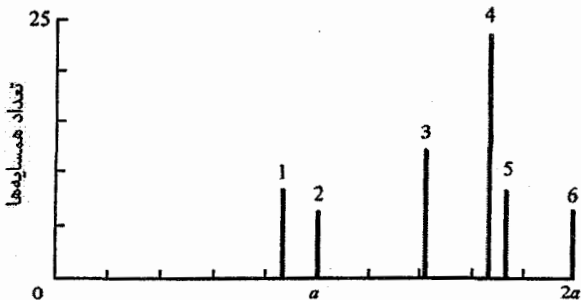
۹-۳ از قانون براگ مشتق بگیرید تا نتایج زیر به دست آید:

$$\Delta\lambda = 2(\Delta d \sin\theta + d \cos\theta \Delta\theta)$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \Delta\theta \quad \text{برای } \lambda \text{ ثابت}$$

(۰۰l)	(۰kk)	(۰kl)	(hhh)	(hhl)	(hkl)	
۶	۱۲	۲۴	۸	۲۴	۴۸	مکعبی
۲	۴	۴	۸	۸	۸	راشگوشی

۱۰-۳



۱۳-۳

تعداد اولین، دومین، سومین و ... نزدیکترین همسایه‌ها نشان داده شده است.

۱۵-۳  $S_{hkl} = f + f e^{i\pi(h+k+l)/n}$ . وقتی  $(h+k+l)/n$  عدد فردی باشد،  $S = 0$  است. از این رو، برای  $n=2$  وقتی  $h+k+l = 2, 6, 10, \dots$  باشد، داریم:  $S = 0$ .

۱۶-۳  $S$  مؤلفه‌هایی با اختلاف فازهای اختیاری را شامل می‌شود؛ شدت با  $SS^*$  تنظیم می‌شود.

۱۷-۳ به شکل ۳-۵ و جدول‌های استاندارد برای انرژی‌های درگیر مراجعه کنید.  $\lambda$  (بر حسب Å) به قرار زیر است:

	Cu	Ag	Au
$\alpha_1$	۱,۵۴۰۴	۰,۵۵۸	۰,۱۸۰
$\alpha_2$	۱,۵۴۴۴	۰,۵۶۳	۰,۱۸۵

۱۸-۳ همه مقادیر درست  $H$  و  $K$  مجازند، ولی وقتی  $h+k$  عددی فرد باشد، بازتاب‌ها خاموشند. برای یک یاخته بسیط، همه  $(HK)$ ‌ها مجازند، ولی اگر یاخته یک و پایه استفاده شوند، پایه موجب تداخل ویرانگر شده و در نتیجه خطوط مشخصی خاموش می‌شوند. رفتار ساختارهای مدم ( $bcc$ ) و مرم ( $fcc$ ) را بررسی کنید.

۱۹-۳ عامل ساختار یاخته مکعبی الماسی را به صورت زیر به جمله‌های شبکه و پایه تفکیک می‌کنیم:

$$S_{hkl}(\text{Si}) = f_{\text{Si}}(1 + e^{i\pi(h+k+l)/2})(1 + e^{i\pi(h+k)} + \dots)$$

$$S_{hkl}(\text{GaAs}) = (f_{\text{Ga}} + f_{\text{Ga}} e^{i\pi(h+k+l)/2})(1 + e^{i\pi(h+k)} + \dots)$$

برای  $\text{GaAs}$ ، جمله پایه برای همه  $hkl$ ها مخالف صفر است، بنابراین صفرهای عامل ساختار با جمله شبکه تعیین شده و همه خط‌های ساختار مرم ظاهر می‌شوند. اما برای  $\text{Si}$ ، هرگاه  $h+k+l = 2n$  باشد، جمله پایه صفر است، مگر  $2n$  مضربی از ۴ باشد. در آن صورت نقش پراش مکعبی الماسی به دست می‌آید (شکل ۳-۴ را ببینید).

۲۰-۳ چارگوشی بسیط، پایه  $O$  در  $(000)$ ،  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ ،

● در  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ،  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

وقتی  $(h+k)$  فرد و  $l$  زوج باشد، خط‌های پراش خاموشند.

## فصل ۴

۳-۴ به راست.

$$5-4 \quad 0.18 \text{ MPa}, (0.001), [2110].$$

$$10-4 \quad E_D = 1.7 \text{ eV}, \text{ که می دهد } E_V = 0.9 \text{ eV}.$$

$$n/N (1000 \text{ K}) = 2.9 \times 10^{-5} \text{ و } n/N (700 \text{ K}) = 3.3 \times 10^{-7}$$

$$11-4 \quad \Delta p = 1.93 \times 10^5 \exp(-0.9 \text{ eV}/k_B T) \text{ n}\Omega \text{ cm} \text{ و } E_V = 0.9 \text{ eV}$$

۱٪ تهیجاها موجب افزایش مقاومت  $1.93 \mu\Omega \text{ cm}$  می شوند.

$$12-4 \quad t (277^\circ \text{C}) = 1.6 \times 10^6 \text{ s} \approx 18 \text{ d} \text{ و } t (927^\circ \text{C}) = 3.0 \times 10^4 \text{ s} \approx 0.3 \text{ d}$$

$$13-4 \quad \text{الف) } 4.26 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \text{ ب) } 2.49 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \text{ پ) } 8.52 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ و}$$

$$1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} (\gamma\text{-Fe}), \text{ ت) } 4.98 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$$

$$14-4 \quad D \geq 1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, K = 750 \text{ K}, t_{1/2} = 1.50 \times 10^{-5} \text{ s}$$

$$15-4 \quad n = (NN')^{1/2} \exp\left(\frac{S}{rk_B}\right) \exp\left(-\frac{U}{rk_B T}\right)$$

## فصل ۵

۱-۵ بالاترین: C (الماس) (۲۲۳۰ K), Be (۱۴۶۰ K), Cr (۶۳۰ K)

پایین ترین: Cs (۳۸ K), Rb (۵۶ K), Hg (۶۹ K)

$$2-5 \quad C_D = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^3 e^z}{(e^z - 1)^2} dz$$

$$C_D = \begin{cases} 3R & (T \gg \theta_D) \\ \frac{12}{5} \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 & (T < 0.1 \theta_D) \end{cases}$$



$$N(\omega) = \frac{\gamma N}{\pi(\omega_0^2 - \omega^2)^{1/2}}, \quad \omega_0 = \gamma \left( \frac{c}{M} \right)^{1/2} \quad ۵-۵$$

$$\frac{M\omega^2}{\gamma c} = \gamma - \cos k \cdot a_1 - \cos k \cdot a_2 - \cos k \cdot (a_1 - a_2) \quad ۱۰-۵$$

$$\omega^2 = \begin{cases} 8c/M & \text{(وسط یک وجه منطقه بریلوئن)} \\ 9c/M & \text{(کنج منطقه بریلوئن)} \end{cases}$$

۵-۱۳ اندازه آنها یکی است.

## فصل ۶

$$\Delta E_F = \frac{\gamma}{\gamma} \kappa E_F \Delta P, \quad \Delta E_F = -\gamma \alpha E_F \Delta T \quad ۳-۶$$

$$\alpha_{Na} = 0.014 K^{-1} \quad \text{و} \quad \alpha_{Cu} = 0.034 K^{-1} \quad \text{(الف)}$$

$$Na = 1.02 \times 10^8 Pa \quad \text{و} \quad Cu = 2.05 \times 10^8 Pa \quad \text{(ب)}$$

$$۵-۶ \quad \alpha_{Al} = 0.0078 K^{-1} \quad \text{و} \quad \alpha_{Pb} = 0.013 K^{-1}$$

$$۷-۶ \quad T = 280 K, \quad \mu_B = 0.075 \times 10^{-23} \text{ بر اتم}$$

$$۸-۶ \quad \text{پتاسیم} \quad (\theta_D = 87 K, \quad \gamma = 2 \text{ mJ mol}^{-1} K^{-2})$$

$$۹-۶ \quad r/k_F = 1.14$$

$$۱۰-۶ \quad \text{(الف)} \quad 0.234 \text{ eV}^{-1}, \quad 0.234 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \quad \text{(ب)}, \quad 0.234 \times 10^{23} \text{ eV}^{-1} \quad \text{(ب)}$$

$$۱۱-۶ \quad 0.787 \text{ \AA}$$

$$۱۲-۶ \quad 0.9999993$$

$$۱۳-۶ \quad 0.14\%$$

$$۱۴-۶ \quad 0.366 \text{ \AA}$$

$$\tau \approx 6,4 \times 10^{-15} \text{ s}, \hbar/\tau \approx 0,1 \text{ eV}, m^* = 1,49, \hbar\omega_p = 12,7 \text{ eV} \quad 15-6$$

$$1168 \text{ \AA} \quad 16-6$$

$$.556 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}, 2,95 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad 18-6$$

$$C_{\text{mol}} = 2R + 0,0125T + \frac{6,023 \times 10^{23}}{k_B T^2} (0,76 \times 1,6 \times 10^{-19})^2 \exp\left(-\frac{0,78 \times 1,6 \times 10^{-19}}{k_B T}\right) \quad 19-6$$

$$\theta_c = 81,57^\circ \quad 20-6$$

## فصل ۷

$$2-7 \text{ مدم (bcc): } 1,48, \text{ و مرم (fcc): } 1,36$$

3-7 از هندسه شکل 7-16 و نیز ترسیم منطقه بریلوئن مرم (fcc) (شکل 7-15-ب) کمک بگیرید. نقاط تقارنی مختلف دارای مقادیر زیر برای  $k$  هستند؛ انرژی‌ها عبارتند از مقادیر الکترون آزاد برای  $a = 5,58 \text{ \AA}$ :

	$\Gamma$	X	L	U	W
$k$	.	$2\pi/a$	$1/2\pi/a$	$6/4\pi/a$	$7/05/a$
(eV)	.	4,84	3,62	5,45	6,09

بنابراین گاف‌های انرژی کمینه در مرزهای منطقه عبارتند از  $1,25 \text{ eV}$  در نقطه X و  $2,46 \text{ eV}$  در L.

$$N(E) = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{[B^2 - (A-E)^2]^{1/2}} \quad 5-7$$

## فصل ۹

$$\hbar\omega = 0,64E_F \quad 6-9$$

## فصل ۱۰

$$E_g = 0,69 \text{ eV} \quad 2-10$$

$$\sigma_i(RT) = 0,31 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad 3-10$$

$$\sigma = 2,68 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}, \text{ تقریباً } 900 \text{ K}$$

$$\mu = 0,87 \text{ eV}, n = 10^{22} \text{ m}^{-3}, p = 2 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}, \sigma = 4,1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad 4-10$$

$$\mu = 0,152 \text{ eV}, \sigma = 2,27 \times 10^4 (\Omega \text{ m})^{-1} \quad 5-10$$

$$0,0008 \text{ eV (الف)}, 545 \text{ \AA (ب)}$$

$$\mu = 0,153 \text{ eV}, p = 1,67 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}, n = 1,82 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ (ت)}, 1,47 \times 10^{21} \text{ m}^{-3} \text{ (ب)}$$

$$k_e = k_h = k_o \quad 6-10$$

$$\frac{\hbar^2 k_o^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = \hbar \omega - E_g$$

$$E_g = 0,1813 \text{ eV}, E_h = 0,187 \text{ eV}, k_o = 0,58 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

$$N_a \left[ \exp\left(\frac{E_a - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} = p_o \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad 7-10$$

وقتی هم ناخالصی‌های بخشنده و هم پذیرنده وجود داشته باشند، شرط خنثایی الکترواستاتیکی مستلزم آن است که  $n + N_a^- = p + N_d^+$  باشد. توابع فرمی موضوع را پیچیده می‌کنند و معادله را باید به طور عددی حل کرد. در این حالت معمولاً تراز فرمی جستجو می‌شود.

$$\mu(100 \text{ K}) = 0,45 \text{ eV}, \mu(300 \text{ K}) = 0,13 \text{ eV}, N_a^- = 4,77 \times 10^{22} = 795 \text{ Na} \quad 8-10$$

$$\sigma(300 \text{ K}) / \sigma(100 \text{ K}) = 5/19$$

$$\mu = 0,158 \text{ eV}, \rho = 0,035 \Omega \text{ m}, n \approx 10^{15} \text{ m}^{-3}, p = 10^{22} \text{ m}^{-3}, E_g = 0,70 \text{ eV} \quad 9-10$$

$$\mu_e = 0,313 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 9,6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3} \text{ الکترون}, 10-10$$

$$n \approx 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ (الف)}, n \text{ (ب) مقدار اشباعی } R_H \text{ تقریباً برابر با } 3000 \text{ است و } 11-10$$

فصل ۱۱

۱-۱۱ (الف)

	Fe	Co	Ni
$\mu/\mu_B$	۲,۲۲	۱,۷۲	۰,۶۰
یکاهای cgs :			
$M = N\mu$ (erg G <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	۲۲۲	۱۶۲,۸	۵۷,۱
$I = M\rho$ (erg G <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> )	۱۷۴۵	۱۴۴۹	۵۰۹
یکاهای SI :			
$M = N\mu$ (J T <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	۲۲۲	۱۶۲,۸	۵۷,۱
$M = N\mu$ (J T <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup> )	$۱,۷۴۵ \times ۱۰^۶$	$۱,۴۵ \times ۱۰^۶$	$۰,۵۰۹ \times ۱۰^۶$
$\mu_0 M$ (T)	۲,۱۹	۱,۸۲	۰,۶۴

(ب)  $C_{SI} = 4\pi \times 10^{-6} C_{cgs}$

۲-۱۱  $B_i = 1,09 \times 10^3 T \approx 10^4 G, \lambda = 6,3 \times 10^{-7}$

۳-۱۱

	$\kappa$	$\chi_{mol}$	$\chi$
SI	$۴,۳۱ \times 10^{-7} / T$	$۴,۷۱ \times 10^{-6} / T$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$۱,۸۹ \times 10^{-5} / T$ (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )
cgs	$۳,۴۳ \times 10^{-7} / T$	$۳,۷۵ \times 10^{-1} / T$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$۱,۵ \times 10^{-2} / T$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )

۴-۱۱  $\kappa_{مغزی} = -2,07 \times 10^{-5}$

۵-۱۱  $\gamma_{تجری} = 7 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}, \gamma_{محاسباتی} = 16,8 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$

۶-۱۱ (الف)  $\kappa_{\perp} = 2 \mu_0 / v$

(ب)  $\alpha_A = \frac{\mu}{k_B T} (B_0 + v M_B), M_A = \frac{1}{v} M B(J, \alpha_A)$

$\alpha_B = \frac{\mu}{k_B T} (-B_0 + v M_A), M_B = \frac{1}{v} M B(J, \alpha_B)$

$\kappa_{\parallel} = \frac{\mu_0 (M_A - M_B)}{B_0}$

(پ) محور پادفرومغناطیس می چرخد تا بر میدان مغناطیسی خارجی عمود شود، این حالت کمترین انرژی مغناطواستاتیکی را دارد (پذیرفتاری در این راستا بیشترین مقدار خود را داراست).

۷-۱۱ ضخامت مرزحوزه برابر است با ۳۴۵ قطر اتمی.

## فصل ۱۲

$$2-12 \quad \alpha = \frac{e^2}{\epsilon_0 m (\omega^2 - \omega_i^2 - i\gamma\omega)} \quad \text{الف) اگر } E_{loc} = E \text{ باشد:}$$

$$\text{ب) اگر } E_{loc} = E_L \text{ باشد:} \quad \frac{N\alpha}{1 - \frac{1}{\epsilon_r} N\alpha} \quad \text{و } \alpha \text{ به همان شکل بالا.}$$

3-12  $\alpha_{Ag}$  به ترتیب برابر است با  $29,78 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  و  $30,66 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ . هر یون به اندازه  $1,8 \times 10^{-7} \text{ \AA}$  جابه‌جا شده است.

## فصل ۱۳

	$1/2N(E_F) V$	$V \text{ (eV atom)}$	1-13
Al	0,17	0,6	
Pb	0,37	0,59	

مقدار  $N(E_F)$  از مقادیر تجربی  $\gamma$  به دست می‌آید.

$$2-13 \quad \lambda = 12,7 \text{ nm} \text{ (الف) و } \lambda = 2,2 \text{ } \mu\text{m} \text{ (ب) و } \lambda = 3,2 \times 10^{-5} \text{ m}$$

3-13 در  $7,5 \text{ K}$  داریم:  $E_{Cu} = 1,86 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3}$  و  $E_{Pb} = 3,14 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3}$   
در  $0,1 \text{ K}$  داریم:  $E_{Cu}$  بدون تغییر و  $E_{Pb} = 2 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3}$ .  $\Delta F = 3 \times 10^{-2} \text{ J m}^{-3}$ .

$$4-13 \quad B_{co} = 78 \text{ G}, c_s - c_n = 2B_{co}^2 / \mu_0 T_c$$

$$6-13 \quad M_{Ni} = +5,1 \times 10^5 \text{ A m}^{-1} \text{ و } M_{Pb} = -6,4 \times 10^4 \text{ A m}^{-1}$$

7-13 مقدار ولتاژ آستانه معیاری از  $\Delta(Sn)$  به دست می‌دهد.

## فهرست راهنما

- آب ( $H_2O$ ) ۶۰۳، ۴۸۹، ۴۸۵
- آرگون (Ar) ۲۴۷
- آسیب تابش ۱۲۵
- آلاینده ← ناخالصی
- آلومینا ( $Al_2O_3$ ) ۲۸
- .... یاقوت ۲۸
- ....  $\beta$  ۱۲۷
- آلومینیم (Al) ۶۰۵، ۵۰۸، ۳۳۷، ۱۶۷، ۳۱، ۲۲، ۱۳
- آلیاژهای .... ۳۷۳-۴، ۳۰۱
- ابرسانایی ... ۵۴۳-۵، ۵۳۷، ۵۱۵
- ارتعاشات شبکه .... ۱۴۸، ۱۴۲-۳، ۱۳۲
- ۱۴۹
- پتانسیل دوره‌ای .... ۲۳۶، ۲۳۲، ۲۱۷-۱۸
- ۲۵۰، ۲۴۳، ۲۴۰-۱
- چسبندگی .... ۲۶۷، ۲۶۴-۵
- خاصیت مغناطیسی .... ۴۶۷، ۴۱۸
- خواص گرمایی .... ۲۸۶-۷
- ساختار نواری .... ۲۴۳، ۲۴۱، ۱۸۰
- سطوح .... ۵۹۰-۱، ۵۷۸، ۵۷۴-۵، ۵۷۱-۲
- گاز الکترون آزاد .... ۱۸۰، ۱۷۷، ۱۷۴-۵
- ۲۰۹، ۱۹۷، ۱۹۴-۵، ۱۸۷-۸، ۱۸۳
- مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۹۲-۳
- تقایص بلوری .... ۱۲۲، ۱۱۹، ۹۵-۹۶
- آلیاژ منظم ۳۲۴-۳۲۵، ۴۸
- آلیاژ نامنظم ۳۲۵
- آلیاژها ۲، ۱۰-۹، ۱۴، ۱۸، ۵۰۸
- ابرسانایی .... ۵۳۲، ۵۲۸-۹، ۵۱۲-۱۳
- ۵۶۴-۵، ۵۵۸-۶۱
- ابر شبکه .... ۳۲۴-۵
- .... بلوری ۱۱۹، ۱۱۲، ۹۵، ۴۶-۸، ۴۳
- .... پارامغناطیس رقیق ۴۲۳-۵، ۴۱۸-۱۹
- پراش .... ۸۸، ۷۸، ۷۴-۵
- پتانسیل دوره‌ای .... ۲۵۳-۵، ۲۵۰، ۲۴۲-۳
- پسماند مغناطیسی .... ۴۶۷-۸، ۴۶۲-۴
- خاصیت فرومغناطیسی .... ۴۳۳، ۴۲۵-۶
- ۴۲۷-۸
- خاصیت مغناطیسی .... ۴۱۸-۱۹، ۴۰۵، ۲۳
- ۴۷۸، ۴۳۹، ۴۲۵، ۴۲۳-۵
- خواص گرمایی .... ۲۸۳-۷
- ساختار الکترونی .... ۲۹۹-۳۱۳
- سطح فرمی .... ۲۸۲، ۲۷۱
- ظرفیت گرمایی الکترونی .... ۲۸۳-۵
- .... فرمیون ۴۲۴، ۲۸۷
- گاز الکترون آزاد در .... ۲۰۹، ۲۰۷، ۲۰۰

- ۵۱۹-۲۱ .... خاصیت دیامغناطیسی  
 ۶۱۲ .... خاصیت فرومغناطیس هسته‌ای  
 ۸۳-۷ .... خوشه‌های اتمی  
 ۵۳۴-۶ .... زوج‌های برهم کنشگر  
 ۶۲۶-۹ .... طول همدوسی  
 ۵۴۰-۳ .... طیف انرژی  
 ۵۲۲-۳ .... ظرفیت گرمایی  
 ۵۴۸ .... کواتش شار  
 ۴۷۸ .... گذار فاز  
 ۵۵۷-۶۵۶ .... گرم  
 ۵۶۴-۵، ۵۶۱-۲، ۵۵۸ .... مسی (کاپرات‌ها)  
 ۵۲۳-۶ .... معادله لندن  
 ۵۳۲-۴ .... نظریه BCS  
 ۳۸۹ .... و نیمرساناهای آلی  
 ۲۰۷ .... آبرشارگی  
 ۳۲۴-۵، ۲۹۹ .... آبرشیکه‌ها  
 اپتیکی  
 ۱۹۳، ۱۳ .... بازتابندگی  
 ۳۴۱ .... آثار  
 ۳۱۱-۱۲، ۳۰۷-۸، ۳۰۵-۶ .... آلیاژها  
 ۵۵۳، ۵۵۱ .... ابررساناها  
 ۱۵۰-۲ .... فونون‌ها  
 ۱۹۰-۵ .... گاز الکترون آزاد  
 ۳۷۸-۸۱، ۳۵۰-۲ .... نیمرساناها  
 ۴۹۲-۳، ۱۶۵، ۱۵۰-۲ .... مُد  
 ۴۹۹-۵۰۱  
 ۳۷۸، ۳۷۴ (MBE) .... اپی تکسی باریکه مولکولی  
 ۱۱۹، ۱۱۶-۱۷، ۱۰۷، ۱۰۵ .... اتم‌های بینایی  
 ۱۲۹-۳۰، ۱۲۵  
 ۵۲۷ .... اثر پوسته
- ۲۹۵، ۲۹۲ .... مطالعات طیف‌سنجی  
 ۳۲۴-۸ .... مقاومت الکتریکی  
 ۳۷۲-۳، ۳۶۹، ۳۶۴ .... نیمرسانا  
 ۶۱۵، ۶۰۵-۷، ۶۰۰ .... هسته  
 ۱۱۶ .... آنتروپی پیکربندی  
 ۶۱۰-۱، ۲۰، (Sb) .... آنتیموان  
 ۵۰۶، ۳۸۹-۹۱، ۱۲۵، ۲۹، ۲۷ .... آنیون‌ها  
 ۶۱۱ (Fe)، ۴۷۲، ۳۴۳، ۶۹، ۴۴۶-۷، ۴۷۷، ۴۷۷، ۶۱۱ .... آهن  
 ۱۱۳، ۲۹ .... بلور  
 ۲۵۳، ۲۴۹، ۲۴۷ .... پتانسیل دوره‌ای  
 ۴۶۰-۵، ۴۵۹، ۴۵۶-۷، ۴۵۲ .... پسماند  
 ۴۶۷-۸  
 ۴۲۵، ۲۸۷-۸ .... خاصیت فرومغناطیسی  
 ۴۴۹-۵۰، ۴۳۶-۹، ۴۳۳، ۴۲۷-۸ ....  
 ۴۲۲-۳، ۴۰۵، ۱۷ .... خاصیت مغناطیسی  
 ۶۲۳، ۶۱۹-۲۱ .... طیف‌سنجی موساژر  
 ۳۶۳ .... گروه  
 ۳۲۶-۸ .... مقاومت الکتریکی  
 ۵۲۷، ۴۰۰، ۲۷۱، ۱۶، ۱۹ .... آهنرباهای ابرسانا  
 ۴۶۴-۶ .... آهنرباهای دائمی  
 ۵۲۷-۸، ۵۲۵-۶، ۵۲۳ .... آبرالکترون‌ها  
 ۵۱۱-۶۵، ۶-۷، ۱۱-۱۰، ۲۲، ۲۰۷-۸، ۲۰۷-۸، ۶۵-۱۱ .... ابررساناها  
 ۵۱۸-۱۹، ۵۱۶ .... اثر مایسنر  
 ۵۳۰-۲ .... انرژی سطحی  
 ۴۸ .... بلورها  
 ۲۵۰، ۲۴۹ .... پتانسیل دوره‌ای  
 ۴۶۷ .... پسماند  
 ۵۴۶-۷ .... تکانه و فاز  
 ۵۴۳-۵ .... تونل‌زنی  
 ۵۳۶-۹ .... حالت چگالیده

- ..... و خاصیت پارامغناطیسی ۴۰۵، ۴۰۲
- ..... و خاصیت فرومغناطیسی ۶-۴۳۲
- ..... و سطح ۵۹۱
- ..... و مقاومت الکتریکی ۷-۳۲۶
- ..... در نیمرساناها ۴۸۹
- ..... و هسته ۶۰۴، ۶۰۸، ۶۱۴
- اسپین هسته‌ای ۶۰۶-۵۹۷، ۱۵-۶۱۰
- وارونگی ..... ۶۱۴
- استارک
- جداشدگی ..... ۴۱۷
- استار توماس-فرمی ۱۰-۲۰۹
- استرلینگ
- رابطه ..... ۱۱۶
- استرونسیم (Sr) ۵۱۱
- استونر
- شرط ..... ۴۳۵، ۴۳۷
- توصیف بوهر- ..... ۴۰۳
- اسکوئید (SQUID) ۴۰۰، ۵۵۳، ۸-۵۵۷،
- ۶۱۳، ۵۶۳-۴
- اسلاتر ویت ۴۵۰
- اکتیدها ۱، ۴-۱۷۳، ۲۵۶، ۲۹۵، ۴۱۸، ۴۲۵
- اکسیدها ۴۷، ۱۱۴، ۴۳۹، ۷-۴۴۶، ۴۶۷
- ..... ابررسانا ۵۱۱، ۴-۵۴۳، ۵۰-۵۴۹، ۵۵۴
- ۵۵۸-۶۳
- ..... پتانسیل دوره‌ای ۴-۲۴۳، ۵۰-۲۴۹
- ..... نارسانا ۳۶۱، ۳۷۱
- ..... نیمرسانا ۴-۳۶۱، ۳-۳۸۲
- اکسیژن (O) ۱۳، ۴۰۴، ۷-۴۰۶، ۴۰۸
- ۶۳-۵۵۹، ۶۰۴
- الکترو لومینسانس ۷۱-۳۶۹
- اثر دی‌هاس-فن آلفن ۲۷۱، ۲۷۴، ۸۱-۲۷۹،
- ۲۸۷، ۳۳۴، ۴۰۲
- ارتعاشات شبکه (فونون‌ها) ۱۴، ۷۵، ۶۳-۱۳۱،
- ۲۰۶، ۴۵۱، ۵۳۵
- پاشندگی ..... ۱۳۵
- تقریب هماهنگ ..... ۱۳۸
- چگالی مدها ..... ۹-۱۴۳
- شاخه آکوستیکی ..... ۱-۱۵۰
- شاخه اپتیکی ..... ۱۵۱
- شبکه خطی ..... ۴۳-۱۳۷
- طیف بسامد ..... ۹-۱۴۸
- ..... محیط دی‌الکتریک ۳-۴۹۲، ۴۹۵
- مدل اینشتین ..... ۴-۱۳۱
- مدل دبای ..... ۶-۱۳۴
- مدهای طولی و عرضی ..... ۱۴۱
- ..... و مقاومت الکتریکی ۳۱۷، ۳۲۲
- میرایی ..... ۳-۱۵۲
- ..... در نیمرساناها ۳۶۰، ۳۸۱
- ارسنیک (As) ۲۰، ۳۰، ۶۰۷-۶۰۶، ۱-۶۱۰
- ناخالصی ..... ۱۵-۱۳، ۲۰، ۳۳، ۳۴
- اسپین
- برگردان (واگرد) ..... ۷-۳۲۶، ۱۸۴، ۶۱۴
- جفت‌شدگی ..... مدار ۲۹۸
- شکافتگی ..... -مدار ۲۹۸
- ..... شکافه ۶-۴۳۴، ۴۳۸
- اسپین الکترون ۵-۱۸۴، ۶-۲۰۴، ۲۱۰،
- ۲۳-۴۱۸، ۴۵۱
- ..... و ابررسانایی ۵۱۶، ۵۳۳، ۵۳۹
- ..... و برهم‌کش‌های بزرگ ۵۰-۴۴۸
- ..... و پراش ۷۴، ۸۶



- الکترولیت‌های جامد ۱۲۶  
الکترومغناطیس ۱۷-۱۶، ۱۹۰-۱، ۴۰۰  
الکترون‌خواهی ۲۷، ۵۵۹  
الکترون‌ده ۵۸۸، ۵۵۹  
الکترون‌رسانش ۵۱۵، ۵۹۰، ۶۰۱، ۶۰۴-۵  
۶۰۷-۹، ۶۱۲  
الکترون‌های تقریباً آزاد ۶۱-۲۵۸، ۳۱۶، ۵۷۸، ۵۹۰  
.... پتانسیل دوره‌ای ۲۳۳، ۲۳۶، ۲۴۱، ۲۴۴  
۶۱-۲۵۸  
.... فلزات ۲۸۱، ۲۸۵، ۲۹۰، ۲۹۲  
الکترون‌های ظرفیت ۲، ۱۸-۱۶، ۲۰، ۲۲، ۳۲-۲۴  
.... و ابررسانایی ۵۳۲  
.... و برهم‌کنش‌های زیررنگ ۴۴۸  
.... بلورها ۵۳  
.... و پتانسیل دوره‌ای ۱۹-۲۱۷، ۲۲۵، ۲۳۲  
۷-۲۴۴، ۲۴۶-۷، ۲۵۱-۳، ۲۵۵  
.... و پراش ۷-۸۵  
.... و چسبندگی فلزات ۲۶۳، ۲۶۹  
.... و حفره‌ها ۳۳۹  
.... و خاصیت پارامغناطیسی ۴۰۴  
.... و خاصیت مغناطیسی ۵-۴۲۴، ۴۳۳  
.... و خواص گرمایی ۲۸۶  
.... و سطوح ۵۸۹  
طیف‌سنجی موسباور .... ۶۲۴  
گاز الکترون آزاد .... ۸-۱۶۷، ۵-۱۷۳  
۸-۱۷۷، ۴-۱۸۰، ۴-۱۸۳، ۱۹۰، ۱۹۶، ۴-۲۰۲  
.... محیط‌های دی‌الکتریک ۵۰۹  
مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۸۸، ۲۹۳  
.... نیم‌رساناها ۳۴۱، ۳۴۹، ۳۸۹، ۳۹۱
- .... و NMR ۶۰۷  
الماس ۲، ۳۰-۲۹، ۴۶، ۱۱۷، ۲-۱۳۱، ۳۳۷  
۳۴۳-۲، ۴۹۱  
انبساط گرمایی ۱۱۹، ۳-۱۲۲، ۱۵۹  
اندازه‌اتمی ۱۸، ۷-۲۶، ۳۰۰، ۳۰۲  
انرژی بستگی ۲۳، ۲۵، ۲-۳۱، ۸۰-۱۷۸، ۲۱۸، ۲۳۵۳، ۴۸۴  
.... آلیاژها ۳۰۳، ۳۱۲  
.... ابررساناها ۵۳۳، ۵۳۶، ۵۳۸  
.... چسبندگی فلزات ۲۶۵، ۸-۲۶۷  
انرژی چسبندگی ۱۸، ۱-۲۰، ۲۶۶، ۵۸۷  
انرژی مغناطیسی استاتیکی ۵-۴۵۳، ۴۵۷، ۲-۴۶۰، ۴۶۸  
انرژی مغناطیسی کشسانی ۴۵۹  
انرژی همبستگی ۲۰۳، ۲۰۵  
اورانیم (U) ۴۲۴  
اوروپیم (Eu) ۲-۲۵۱  
اهم  
قانون .... ۱۶۷  
ایت‌ریم (Yb) ۲-۲۵۱  
ایت‌ریم (Y) ۲۶۶، ۵۶۰  
ایریدیم (Ir) ۵۷۲  
ایت‌دیم (In) ۱۷۳، ۱۹۷، ۵-۲۶۴، ۲۶۸، ۳۷۲، ۵۱۵  
ایشنتین  
دمای .... ۱۳۳، ۳۶۱، ۶۱۸  
مدل .... ۵-۱۳۱، ۱۶۳، ۱۶-۳۱۵  
باریم (Ba) ۵۱۱، ۶۰-۵۵۹  
بازتابندگی ۱۳، ۱۹۰، ۳-۱۹۲، ۱۹۵، ۸-۴۹۷، ۵۱۳

بسامد سیکلوترونی ۲۷۲، ۷-۲۷۴، ۱-۲۸۰	بدنورز و مولر ۵۵۸
۳۸۴، ۳۳۵	براگ
بسامد لارمور ۵۹۸، ۶۰۱، ۶۰۵، ۶۱۴	بازتاب .... ۳۰۱، ۳۰۵، ۳۱۴، ۳۲۲
بسامدی	ارتعاشات شبکه ۱۴۱، ۱۵۶، ۱۵۸
بستگی .... ۵۰۳-۴۸۹	پتانسیل دوره‌ای
طیف .... ۱۳۴، ۱۴۳، ۱۴۶، ۱۴۸	پراش ۶۱، ۶۳، ۶۹، ۷۴
بس‌ذره‌ای ۳، ۸-۲۰۱، ۲۱۹	زوایای .... ۶۶، ۶۹، ۷۰، ۷۳، ۱۴۱
بسط بوهر-استونر ۴۰۳	طیف‌سنج .... ۶۹، ۷۴
بلوخ ۴۳۶	قانون .... ۵۳، ۶۳، ۶۶، ۸۲، ۱۴۱، ۱۶۳
الکترون‌های .... ۲۳۴	برانگیختگی
توابع .... ۶-۲۳۴، ۲۴۴، ۲۵۵، ۳۰۱، ۳۰۶	تک‌ذره‌ای ۳-۵۴۰
۳۱۴، ۳۷۱، ۴۳۶	گرمایی ۳۴۲، ۳۴۹، ۳۵۴، ۴۳۶، ۵۳۸، ۵۴۳
دیواره‌های .... ۴۵۹	برخورد
یلورها	الکترون‌ها ۱۸۶
ابرسانا ۱۳-۵۱۱، ۵۳۰، ۵۵۹، ۵۶۱-۵	فونون ۱۵۹
ارتعاشات شبکه .... ۸-۱۴۷، ۲-۱۵۰، ۱۵۴	بردار موج
۶۰-۱۵۹، ۳-۱۶۲	فرمی ۱۷۰
بستگی .... ۳۲-۲۵	مختلط ۱۵۲، ۱۹۲
پتانسیل دوره‌ای .... ۲۲۲، ۲۲۴، ۲۳۰، ۲۳۳	برگرز ۹۹
۲۴۵، ۲۴۷، ۲۴۹، ۲۵۶	بردار .... ۶-۱۰۲، ۱۰۹
پراش .... ۵۹، ۳-۶۲، ۷-۶۵، ۷۳-۶۹	مدارهای .... ۱۰۲
۸-۷۳، ۸۳، ۸۵	برنج (CuZn) ۴۷
تصاویر .... ۹-۴۸	بروم (Br) ۲۷
تکانه .... ← تکانه	برهم‌کنش وان‌دروالسی ۶-۲۵، ۳۱
تک‌فام‌ساز ۹-۶۸	برهم‌کنش‌های تبدیلی ۵۰-۴۴۸
و چسبندگی فلزات ۲۶۵، ۲۶۹	برهم‌کنش‌های دافعه ۲۴
دی‌دوقلو ۵۶۲	برهم‌کنش‌های منفی ۴۲-۴۳۹
ساختار الکترونی آلیاژها .... ۳۰۰-۲۹۹	برهم‌کنش‌های ناهم‌انگ ۱۵۹
ساختار فرمی .... ۲۸۰، ۲۸۲	بریل، بلور ۱۰۰
	بریلیم (Be) ۷۸، ۴-۱۷۳، ۱۸۸، ۱۹۷، ۲۴۲، ۲۵۰

- تراز .... ← پیوندی و پادپیوندی  
 ۳۹۱، ۳۶۸، ۳۴۹  
 پادفرومغناطیس ۴۴۲، ۴۵۰-۴، ۴۳۹، ۴۰۵  
 ابررسانای .... ۵۶۳، ۵۵۹  
 برهم کنش های منفی .... ۴۴۷، ۴۴۴، ۴۴۱  
 .... و کامپوترها ۴۷۲، ۴۶۹  
 .... و گاز مغناطیسی ایده آل ۴۲۳-۵  
 .... هسته ای ۱۵-۱۱، ۲-۲۱  
 پارامغناطیس ۴۰۲-۵، ۴۰۹، ۴۱۱، ۴۱۶،  
 ۴۲۳-۵، ۴۱۸-۱۹  
 .... و برهم کنش های منفی ۴۳۹-۴۴  
 .... پاولی ← پاولی  
 .... و فرومغناطیس ۴۲۷، ۳۰-۳۰، ۴۲۹-۳۰، ۴۳۲، ۴۳۶  
 .... فلزات واسط ۲۸۷، ۲۸۳، ۱۸۶  
 .... و هسته ۲-۲، ۶۰۱-۶، ۶۰۴-۶، ۱۳-۱۲، ۶۱۲، ۶۲۲  
 پاشندگی بی هنجار ۴۹۱  
 پلادیم (Pd) ۴-۲۸۳، ۴۲۲، ۴۲۷، ۴۴۹  
 ساختار الکترونی آلایژها .... ۳۰۹، ۱۳-۳۱۱  
 ساختار نواری .... ۴-۲۸۳، ۳۱۱  
 پاولی  
 اصل طرد .... ۶-۱۷۵، ۱۹۶، ۵-۲۰۴  
 ۵۳۴-۵، ۴۱۹، ۴۱۵، ۴۰۳-۴  
 پارامغناطیس .... ۲۸۷، ۳۱۳، ۴۰۱، ۴۰۴  
 پذیرفتاری .... ۱۸۶، ۲۴۹، ۴۳۵، ۴۳۷  
 پایه (شبکه ها) ۹-۳۸، ۴۲، ۵-۴۴، ۶۷  
 پتاسیم (K) ۱۲۳، ۱۷۴، ۱۸۳، ۱۸۸، ۲۹۱  
 پتانسیل دوره ای .... ۲۴۵، ۲۴۲  
 چسبندگی .... ۸-۲۶۷  
 کلرید .... ۴۹۷، ۵۰۱  
 مقاومت الکتریکی .... ۱۶-۳۱۵، ۳۲۲
- سطوح .... ۶-۵۷۰، ۸۱-۵۷۸، ۳-۵۸۲  
 ۵۸۷، ۵۸۵-۶  
 .... گاز الکترون آزاد ۶-۱۹۴، ۲-۲۰۱، ۲۰۶  
 محیط دی الکتریک .... ۴۸۷، ۴۹۲، ۴۹۸  
 ۵۰۳، ۵۰۷-۸  
 مقاومت الکتریکی .... ۳۱۵، ۳۲۳، ۳۲۶  
 .... مغناطیسی ۴۳۴، ۶۰-۴۵۳، ۲-۴۷۱  
 ۴۷۷-۸  
 میدان های .... ۱۸-۴۱۷  
 نقایص .... ۴-۳، ۱۲۷-۹۵، ۳۲۶، ۳۸۵، ۴۷۱  
 .... نیم رسانا ۳۴۱، ۹-۳۴۸، ۹-۳۶۴، ۳۷۲  
 ۳۸۵-۹، ۳۷۸-۹  
 واپیچش (تغییر شکل) .... ← تغییر شکل  
 .... و هسته ۶۰۰، ۶۰۶، ۶۱۰، ۶۱۵، ۶۱۷  
 بلوری  
 ساختار .... ۹-۳۸، ۸-۴۳  
 سیستم های .... ۸-۳۷  
 صفحات .... ۵۳-۴۰، ۳-۶۲، ۷۲-۶۹، ۷۴  
 منطقه .... ۷۱  
 بنزن (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ۸۷، ۶۰۳  
 بور (B) ۷۸، ۳۵۵، ۴۶۷  
 بورایدها ۴۶۴  
 بُرن و قُن کارمن ۱۳۴  
 یت ۹-۴۶۸  
 بیسموت (Bi) ۲۰، ۱-۲۸، ۵۱۱، ۵۶۱، ۵۶۴  
 ۶۱۰-۱  
 بی هنجاری شاتکی ۶۰۹  
 پادپیوندی ۱-۳۰، ۲۴۲، ۲۶۳، ۶-۲۶۵، ۷-۶۰۶  
 ارییتال .... ← پیوندی و پادپیوندی

پتانسیل ۲-۳، ۷، ۵-۲۳، ۲۰۲، ۶۰۰-۱

.... ابرساناها ۵۳۳، ۵۳۶

.... ارتعاشات شبکه ۱۳۱، ۱۵۹

.... بلورها ۸-۲۶، ۳۲

.... بورن-مایر ۲۵

.... پیش‌ولت (تغذیه) ۳۷۶-۹

.... دوره‌های ۷، ۲۰۲، ۵۹-۲۱۷، ۲۸۰، ۳۷۰

.... ساختار الکترونی آلایاها ۴-۳۰۲، ۳۰۶

.... سطح ۳-۵۸۹، ۵۹۲

.... شیمیایی ۱۷۶

.... گاز الکترون آزاد ۹-۱۶۷، ۱۷۶، ۱۸۴

.... گاز مغناطیسی ایده‌آل ۴۰۹، ۴۱۱

.... لنارد-جونز ۲۵

.... مغزی عربان ۲۳۷

.... ومقامت الکتريکي ۳۱۵، ۳۲۲

.... نیم‌رساناها ۳۴۹-۳، ۳۸۲، ۳۸۷

پخش ۱۹-۱۱۸، ۱-۱۲۰، ۱۲۶

خود .... ی ۱۹-۱۱۸

پذیرفتاری مغناطیسی ۱۳، ۶-۱۸۴، ۲۸۷-۸

۳۹۹، ۴۰۲، ۴۵۰

.... ابرسانایی ۵۲۷

.... وخواص گرمایی ۷-۲۸۳

.... و سطح فرمی ۲۷۴

.... ومقاومت الکتريکي ۳۲۷

پراش ۴۳، ۵۳، ۸۹-۵۹، ۱۴۱

.... اسپین الکترون ← اسپین الکترون

.... الکترون‌های پراثری بازتابیده (RHEED)

۳-۵۷۲

.... الکترون‌های کم‌انرژی (LEED) ۵-۳۷۲

۸۱-۵۷۹، ۵۸۵، ۵۸۸، ۵۹۲

.... پرتو X ← پرتو X

.... شبکه‌های براوه ۶۳، ۶۵، ۶۷، ۷۸

شرط .... ۶۲

.... فرانهورفر ۵۵۳

.... مایع ۸-۷۶

مرتبه .... ۶۳

.... نوترون ← نوترون

پراکندگی

احتمال .... ۳۱۹

.... پتانسیل ۳۲۲

طول .... ۷۴

s-d .... ۳۲۲

s-s .... ۳۲۲

پراکندگی ناکشسان نوترون‌ها ۸-۱۳۶، ۸-۱۵۶

۴۵۱-۴۵۱، ۵۸۷، ۶۱۸

پربندهای اثرزی ۳۰-۲۲۸

پرتو X ۶-۴، ۹، ۸۰-۱۷۷، ۷-۲۹۵، ۳۰۱

۳۱۲، ۴۵۱

.... وارتعاشات شبکه ۱۴۱، ۱۵۷-۸

.... وبلورها ۴۳، ۵۳

.... وپتانسیل دوره‌ای ۱۹-۲۱۸

پراش .... ۶، ۹، ۵۹، ۴-۶۱، ۹-۶۸، ۷-۷۳

.... وسطوح ۵۷۴، ۵۹۱

طیف .... ۶۸

.... ومحیط‌دی الکتريک ۹-۴۸۸

.... نرم ۱۷۷، ۱۷۹

پروتون‌ها ۱۵، ۱۲۵، ۲۰۷، ۸-۹۷، ۳-۶۰۲

پس‌زنی ۱۷-۱۶۶

فرآیندهای بدون .... ۱۵، ۲۴-۶۱۷

پلاتین (Pt) ۱۱، ۱۱۹، ۵۷۲

- پایونندی و پادپیونندی  
 ارییتال‌های .... ۳۹۱  
 ترازهای .... ۳۶۸، ۳۴۹
- تابع بریلونن ۱۵-۴۱۴، ۱-۴۳۰، ۴۴۲  
 تابع تداخل ۷۷  
 تابع توزیع  
 .... بوز-اینشتین ۱۶۰  
 .... زوج ۶-۷۵  
 .... شعاعی (RDF) ۶-۷۵  
 .... فرمی-دیراک ۱۷۶، ۳۴۳  
 تابع کار ۹-۵۸۷  
 تاره، بلورها ۱۰۰  
 تالیم (Tl) ۶-۲۶۴، ۵۵۹، ۵۶۱، ۵۶۴  
 تانتالم (Ta) ۱۵، ۵۳۷  
 تبادل s-d ۳۲۳، ۴۲۹  
 تبدلی  
 انرژی .... ۲۰۵  
 برهم‌کنش .... ۲۰۴، ۵۰-۴۴۸  
 جمله .... ۲۰۳، ۲۰۵  
 تترایافل‌ولن (TTF) ۹۰-۳۸۹  
 تتراسیانوکوابینوماتان (TCNQ) ۹۰-۳۸۹  
 تترامتیل‌تتراسلنافل‌ولن (TMTSF) ۲-۳۹۰  
 تحرک ۳۴۷، ۳۵۵، ۳-۳۶۰، ۳۶۶، ۳۶۹، ۲-۳۷۱  
 ترازهای پذیرنده ۵-۳۵۴، ۳۵۷، ۳۶۶  
 ۹-۳۶۸، ۳۷۳، ۳۷۵  
 ترازهای بخشنده ۷-۳۵۶، ۳۵۹، ۳۶۶  
 ۳۶۸، ۳۷۳، ۳۷۵  
 ترازهای لاندائز ۹-۲۷۳، ۶-۳۸۴  
 ترازهای هسته‌ای ۲-۶۰۱
- پلارون‌ها ۸-۳۸۷، ۳۹۰، ۵۶۱  
 پلاسما ۱۷۲، ۱۷۷  
 انرژی .... ۵-۱۷۳، ۱۷۷  
 بسامد .... ۱۹۳  
 پلاسمون‌ها ۱۷۲، ۱۷۴، ۱۷۷، ۱۹۳، ۲۰۷، ۲۹۱،  
 ۵۷۴، ۵۹۰  
 پلی‌پیرول ۳۹۰، ۳۹۴  
 پلیمرها ۴-۳۹۱، ۳۸۹، ۳۹۳  
 پن‌رژ ۷۹  
 کاشی‌کاری/اطرح .... ۸۱-۷۹  
 پنیکتایدها ۳۶۱  
 پواسن  
 معادله .... ۲۰۸، ۳۷۶  
 نسبت .... ۹۹  
 پوزیترون‌ها ۲۸۲  
 پیارد ۲۸۱، ۵۲۸  
 پیژوالکتریسیته ۱۴، ۴۰۰، ۵۰۵، ۵۷۶  
 پیوند  
 ... آوزان ۷۰-۳۶۵، ۵۷۲، ۵۹۱  
 ... فلزی ← فلزات  
 ... کوالانسی ۳۱-۲۹، ۴۷، ۷۸، ۱۶۷،  
 ۳۳۶، ۴۸۳، ۵۷۲  
 ... وپتانسیل دوره‌ای ۲۴۲  
 ... وچسبندگی ۲۶۵  
 ... ونیمرساناها ۳۴۹، ۳۶۵  
 ... وان‌دروالسی ← برهم‌کنش وان‌دروالسی  
 ... یونی ۳۰-۲۷  
 پیوندگاه pn ۸-۳۷۴  
 پیونندی ۱-۳۰، ۲۴۲، ۷-۲۶۳، ۳۴۹، ۳۶۵، ۳۹۱،  
 ۷-۴۰۶

- تراکم حامل‌ها ۳-۳۴۲، ۸-۳۴۷، ۳۵۰، ۳۵۶،  
 ۳۵۸، ۱-۳۶۰، ۳۶۳، ۳۷۱  
 ترانس- پلی استیلن ۳۹۰، ۳-۳۹۲  
 ترسیم شبکه خالی ۲۳۸، ۱-۲۴۰  
 ترکیبات ۳-۲، ۱۱-۹، ۴-۱۳، ۱۸، ۲۳، ۲۷،  
 ۳۰۰، ۹-۵۰۶  
 بلورنگاری ۴۳، ۴۶  
 پتانسیل دوره‌ای ۲۴۲، ۵۰-۲۴۹، ۲۵۳، ۲۵۵  
 پراش ۷۴  
 کووالانسی ۲۵  
 مغناطیسی ۴۲۵  
 نیم‌رسانا ۳۴۱، ۳-۳۶۲، ۳۶۹، ۴-۳۷۲  
 هسته ۶۰۱، ۶۱۵  
 تشدید اسپین الکترون (ESR) ۶۰۶  
 تشدید پارامغناطیسی الکترون (EPR) ۶۰۶  
 تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR) ۵، ۲۰۹  
 ۹-۵۵۸، ۷-۶۰۲، ۶۱۰، ۶۲۱  
 تشدید d-d ۲۴۵، ۷-۲۸۶، ۱۰-۳۰۹  
 تشدید s-d ۲۴۵، ۳۰۹  
 تصویر، بلور  
 برجسته‌نگاری ۴۸-۵۰، ۷۲  
 کروی ۹-۴۸  
 میل‌نگاری ۴۸  
 تعادل گرمایی ۲-۶۰۱  
 تغییر شکل ۸-۹۶، ۱۰۱  
 مومسان ۹۷  
 تقارن  
 انتقالی ۳۵، ۹-۳۸، ۳-۱۶۲، ۲۳۴، ۳۰۰،  
 ۵۶۹  
 و پراش ۷۵، ۷۹
- .... پنج‌تایی ۸۱-۷۸  
 .... دورانی ۷۹  
 عناصر .... ۳۹  
 تقریب  
 .... الکترون نسبتاً آزاد ۲۳۳، ۹-۲۵۶  
 .... بستگی قوی ۲۴۴، ۲۹۵، ۳۰۹، ۳۶۲  
 .... بلور مجازی ۳۰۴، ۳۰۹  
 .... پتانسیل همدوس (CPA) ۳۰۸، ۳۱۱  
 .... تک‌الکترونی (ذره مستقل) ۳، ۳-۲۰۲  
 .... لورنتس ← لورنتس  
 .... موج تخت ۷-۲۳۳  
 .... ویس ۴۳۹  
 .... هایترلندن ۹-۴۴۸  
 .... هماهنگ ۱۲۸، ۱۵۳  
 تکانه  
 .... بلوری (شبه‌تکانه) ۱۵۴، ۲۰۶، ۲۸۹،  
 ۳۱۵، ۳۱۷، ۳۴۹، ۳۵۱، ۳۶۰  
 .... بنیادی ۷-۵۴۶  
 .... زاویه‌ای ۴۰۲، ۴۱۱، ۴-۴۷۳، ۵۶۳،  
 ۵۹۷، ۶۰۰-۵۹۹  
 .... زاویه‌ای اسپینی ۱۷۰، ۴۰۳، ۴۱۸، ۴۷۲،  
 ۴۷۴  
 .... زاویه‌ای مداری ۲۵۲، ۳-۴۰۲، ۴۱۸،  
 ۴۷۲، ۴۷۴، ۴۷۶، ۴۷۷، ۵۶۳، ۵۹۷  
 .... سینماتیکی ۵۴۶، ۵۴۸  
 تک‌لایه ۵۷۹، ۵۸۸  
 تکنیه وان هوف ۱۴۹  
 تلور (Te) ۳۶۹  
 تلوریدها ۴۷  
 تنش ۱۷، ۱۰۰-۹۵، ۱۰۵، ۱۰۸، ۱۱۲-۵

- .... فرمی-دیراک ← تابع توزیع  
تولوئن ۶۰۳
- تولزنئی ۵۳۹، ۵-۵۴۳، ۵۷-۵۴۹، ۵۶۳
- .... جزفون ۵۶۳، ۵۴۹-۵۷
- .... گیاور ۵۴۳-۵
- تهیجای شبکه ۷-۱۰۵، ۱۷-۱۱۶، ۴-۱۱۹، ۴-۱۲۲،  
۲۸۲
- تینانات ها ۵۰۴
- تینانیم (Ti) ۸-۲۴۷، ۴۶۷
- ثابت دی الکتریک ← دی الکتریک ها  
ثابت مادلونگ ۲۸
- جابه جایی ایزومری ۳-۲۲۱
- جابه جایی جهشی ۸-۱۰۵، ۱۱۲
- جابه جایی دوپلری ۱۹-۶۱۶
- جابه جایی شیمیایی ۲۱۸، ۲۶۴، ۶۰۳
- جابه جایی نایت ۵۵۹، ۶۰۵، ۶۰۸، ۶۲۳
- جامد آمورف ۱، ۷۶
- جامد پلاتونیک ۸۱
- جامد پیوسته ۷-۱۳۶
- جدول تناوبی ۱، ۲۳-۱۷، ۲۷، ۶۴، ۷۴، ۳۶۱،  
۴۰۳
- جذب
- .... اپتیکی ۱۹۰، ۳۰۵
- .... بین نواری ۹-۲۸۸، ۲۹۲، ۲۹۴
- .... درون نواری (الکترون آزاد) ۲۸۸، ۲۹۴
- .... درود ۱۹۳، ۲۹۲، ۲۹۴
- .... فلزات مایع ۵-۱۹۴
- .... نواری موازی ۳-۲۹۲، ۳۰۵
- .... برشی ۱۰۰-۹۹، ۱۰۵، ۱۱۳
- .... برشی بحرانی ۱۴، ۱۰۰-۹۸، ۱۱۲، ۱۱۴
- .... تسلیم ۷-۹۵، ۱۱۴
- .... و کرنش ۷-۹۵، ۱۱۲
- .... گسیختگی ۷-۹۶
- تنگستن (W) ۵۸۸
- ساختار  $\beta$ -.... (A15) ۸-۴۷، ۵۳۰، ۸-۵۵۷
- توابع موج
- .... ابرسانایی ۷-۵۲۶، ۴-۵۳۳، ۵۳۶، ۵۴۴،  
۵۶۳، ۵۴۷
- .... برهم کنش هایزبرگ ۴۴۸
- .... بلورها ۱-۳۰، ۵۳
- .... و پتانسیل دوره ای ۲۱۷، ۲۱-۲۱۹،  
۷-۲۳۳، ۲-۲۴۱، ۲۴۴
- .... و چسبندگی فلزات ۲۶۵
- .... و خاصیت پارامغناطیسی ۴۰۶
- .... سطوح ۵۶۹، ۵۷۶، ۵۹۱
- .... و کامپیوتر ۴۷۰
- .... گاز الکترون آزاد ۱۶۹، ۵-۲۰۲
- .... گاز مغناطیسی ایده آل ۴۱۹
- .... و مقاومت الکتریکی ۳۱۴، ۳۲۶
- .... نیم رساناها ۳۶۷، ۳۷۰
- .... هسته ۶۰۵، ۶۲۳
- توده ۷۵، ۴۰۳، ۴۰۵
- تورولف ۴۸
- توریم (Th) ۲۹۵
- توزیع
- .... بارهای ظرفیت ۲۵-۳۲
- .... بوز-اینشتن ← تابع توزیع
- .... شبه پیوسته ۵-۱۷۴، ۲۲۳، ۲۷۷، ۲۸۴

- اتلاف .... ۳۸۰، ۳۷۸
- .... تشدید ی ۶۱۷-۱۹، ۶۱۵
- جرم مؤثر الکترون ۲۸۷، ۳-۳۲۰، ۳۵۵، ۳۶۴
- .... اپتیکی ۱۹۳
- .... دینامیکی ۲۸۷، ۲۸۰
- .... گرمایی ۲۸۷، ۲۸۰
- .... نواری ۳-۳۲۰
- جریان‌های ذره‌ای ۵۴۷
- جفت‌شدگی راسل-ساندرز ۴۷۲
- جیوه (Hg) ۱۲-۱۱، ۲۶۸، ۵۸۷
- پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۲، ۲۴۵
- خاصیت ابررسانایی .... ۱۲-۱۱، ۵۱۱
- ۵۵۸-۱، ۵۶۰، ۵۶۴
- چارقطبی
- آثار .... ۶۰۰-۵۹۷، ۱۰-۶۰۶، ۶۲۱، ۶۲۳
- چاه کوانتومی ۳۷۰
- چسبندگی ۱۸، ۲۰، ۹-۲۶۳
- .... فلزات sp ۲۰، ۲۶۴
- .... فلزات خاکی نادر ۲۶۹
- .... فلزات واسط d ۲۲، ۲۶۵-۷
- .... فلزات پس‌واسط ۸-۲۶۷
- چشمه فرانک-رید ۱۰۸، ۱۱۲
- چگالی ۸۹
- چگالی الکترون، فلزات ۴-۱۷۳
- چگالی مدها/حالت‌ها ۲۸۳، ۳۸۲، ۴۲۰، ۵۹۱
- .... پتانسیل دوره‌ای ۲۲۳، ۲۲۵، ۳۰-۲۲۹
- ۲۴۳-۵۰، ۲۴۹
- .... توأم (بین‌نواری) ۲۹۰
- .... خاصیت ابررسانایی ۵۳۳، ۵۳۷، ۴۲-۵۳۹
- .... خواص گرمایی ۷-۲۸۳
- .... ساختار الکترونی آلیازها ۱۱-۳۰۹، ۳۱۳
- .... فلزات ساده ۲۳۲، ۲۴۳
- .... فلزات واسط ۵۰-۲۴۹، ۲۵۴، ۲۶۵
- ۴-۲۸۳، ۲۸۶
- .... فونون ۶-۱۴۵
- .... گاز الکترون آزاد ۱۷۱، ۵-۱۷۳
- ۶-۱۸۱، ۱۹۷، ۲۰۱
- .... مطالعات طیف‌سنجی ۲۹۰، ۶-۲۹۵
- ۴، ۳۰۱-۳۰۳
- .... مقاومت الکتریکی ۳۱۹، ۳۲۳
- چندگانگی، صفحات بلوری ۴۳
- حالت چگالیده ۵۱۶، ۵۳۴، ۴۰-۵۳۶، ۳-۵۴۲
- ۵۴۷، ۵۴۹
- حالت خالی ۳۲۲، ۳۳۰
- حالت مقید تشدید ی ۲۲-۴۱۸
- .... آلیازها ۳۰۹، ۳۱۱، ۳۱۳
- .... مدل اندرسن ۲-۴۲۰
- حالت‌های
- .... دنباله‌ای ۷-۳۶۵
- .... مغزی ۳-۲۴۲
- .... نواری ۳-۲۴۲
- .... d ۹-۲۴۴
- .... f ۲۲، ۲-۲۵۱
- حجم اتمی ۱۷۱، ۱۷۳، ۱۷۵، ۳۰۸، ۳۱۷، ۳۷۲
- حفره اتمی ۳، ۱۰۵، ۱۲۱
- حفره‌ها ۷-۳۳۱، ۵۵۹
- .... مثبت ۳۱-۳۲۸، ۳۴۱، ۳۴۴، ۳۵۱، ۳۵۵
- ۳۶۲



- .... نیمرساناها ۸-۳۴۱، ۳۴۹، ۶-۳۵۴
- ۶۱-۳۵۹، ۳۶۶، ۳۷۱، ۹-۳۷۴
- .... و مرزدانه‌ها ۱۰۳
- واکنش .... ۱۹-۱۱۸
- دروید ۱۸۱، ۱۸۴، ۵-۱۹۳، ۲۰۰
- جذب .... ← جذب
- سهم .... ۲۹۰، ۲۹۲، ۲۹۴، ۳۵۰
- معادلات .... ۲۸۸
- دوبروی
- اصل .... ۱۵۴
- طول موج .... ۴۷۳، ۴۸۶
- دوترون ۱۲۵
- دوتریم (D) ۵۹۴
- دوره‌ای
- پتانسیل .... ۵۹-۲۱۷، ۲۸۰، ۳۷۰
- ساختارهای .... ۱۴۸، ۱۷۰، ۲۸۹
- شرایط مرزی .... ۶-۱۴۴، ۷۰-۱۶۹، ۲۲۳
- طرح منطقه .... ← طرح منطقه
- دوره‌داری ۱۷۰، ۲۳-۲۱۹، ۹-۲۲۸، ۴-۲۳۳، ۳۸۹، ۱۵-۳۱۴، ۱-۲۲۷
- دوقطبی
- .... اتمی ۴۸۷، ۴۸۵
- .... دائمی ۳-۵۰۲
- .... در محیط دی‌الکتریک ۵-۴۸۳، ۴۸۹
- ۳-۵۰۲
- گشتاور .... (p) ۱۳، ۲۶، ۱۷۲، ۱۸۴، ۱۸۶
- ۳۹۹، ۴۰۱
- دولون و پتی
- قانون .... ۱۳۱
- دی‌الکتریک‌ها ۷-۶، ۱۳، ۱۱-۲۰۸، ۲۳۶
- ۲۹۴، ۵۰۹-۴۸۳
- خاکی نادرها ← عناصر خاکی نادر
- خودپخشی ۱۱-۱۰۹
- خوشه‌های اتمی ۸-۸۳
- .... تخت ۱۲۴
- دانه‌ها ۱۴
- دبای ۱۳۴
- بسامد .... ۱۳۴
- تقریب ....- هوکل ← تقریب
- دمای .... ۱۳۴، ۱۵۷، ۱۸۲، ۳۱۶، ۶۱۸
- روش ....- شرر ← روش پودر
- طیف .... ۱۴۹
- ظرفیت گرمایی .... ۵-۱۳۴، ۱۵۰
- قانون T<sup>۳</sup> ۱۳۴، ۱۸۲
- مدل .... ۶-۱۳۴، ۵۰-۱۴۹، ۱۶۰، ۵۳۵، ۶۱۸
- دبای-والر
- ضریب .... ۶۱۸
- درفتگی‌ها ۱۳، ۱۰۴-۹۹، ۱۱۷، ۱۲۴
- انباشته شدن .... ۱۰۳
- انرژی .... ۸-۱۰۵
- .... باریک و پهن ۱۱۳
- .... پیچشی ۱-۱۰۰
- .... جزئی ۱۰۵، ۱۰۸-۱۰
- .... چسبیده ۱۰۶
- چشمه .... ۱۰۸
- حلقه .... ۴-۱۰۲، ۱۲۴
- .... لبه‌ای ۱-۱۰۰

.... نیمرساناها ۳-۳۴۲، ۸-۳۴۷، ۶۰-۳۵۹،

۳-۳۶۲، ۸-۳۶۷، ۳۸۴-۳۸۷، ۹۴

.... یونی ۱۲۶

رسانندگی الکتريکی

.... آلیاژها ۳۱۶

.... پتانسیل دوره‌ای ۲۲۲، ۲۲۵، ۲۵۰

.... فلزات ۱۶۷، ۹-۱۸۶، ۲۰۰-۱۹۸، ۶۱۰

.... نمک‌های یونی ۱۲۶، ۱۶۷

.... نیمرساناها ۱۶۷، ۳۴۸، ۳۶۷، ۳۸۶،

۹۴-۳۸۹

رسانندگی مختلط ۱۸۹

رشته‌های نوری ۸۱-۳۷۹

رفتار مکانیکی

.... غیر فلزات ۱۱۴

.... فلزات ۹-۹۵

رویدیم (Rb) ۱۷۴، ۲۴۵، ۲۹۱

کلرید .... ۵۰۱

رودیم (Rh) ۲۸۴

روش پودر (دبای-شرر) ۷۰-۶۸

روی (Zn) ۷۳، ۲۸۲، ۲۸۵، ۸-۳۰۶، ۳۲۸،

۹-۵۰۸، ۴۴۶

اکسید .... ۱۱۵

پتانسیل دوره‌ای .... ۵-۲۴۳، ۲۴۷، ۲۵۰

.... پذیرنده الکترون ۳۵۹

چسبندگی .... ۸-۲۶۷

سطوح .... ۵۸۷

سولفید .... ۹

گاز الکترون آزاد .... ۱۷۴، ۱۹۷

نقایص بلوری .... ۹۸

NMR .... ۶۰۷

ثابت .... ۱۹۱، ۴-۱۹۳، ۲۰۷، ۲۹۴، ۳-۳۵۲،

۵۹۰، ۴۸۹

.... گاز الکترون آزاد ۱۹۱، ۱۹۴

.... نیمرساناها ۳-۳۵۲

دیامغناطیس ۱۸۶، ۲-۴۰۱، ۴۰۸، ۲۱-۵۱۹،

۶۰۲، ۶۱۳

.... ابررسانایی ۵۱۴، ۲۱-۵۱۹، ۶-۵۲۵، ۵۳۱

.... پارامغناطیس ۴-۴۰۳

پذیرفتاری .... ۲۷۱، ۵-۲۷۴

فلزات .... ۵-۲۷۴، ۲۷۸، ۲۸۰، ۲۸۷

ذاتی

رفتار .... ۸-۳۴۲، ۳۵۰، ۳۵۴، ۳۵۶،

۸-۳۵۷، ۳۶۴، ۳۷۱

رابطه پاشندگی ۶-۱۳۵، ۴۰-۱۳۹، ۲-۱۵۱،

۲۹۵

رابطه لیدن-ساش-تلا (LST) ۱-۵۰۰، ۵۰۵

رادرن، کیتل، کاسویا و یوسیدا (RKKY) ۲۱۰،

۴۲۳، ۹-۴۳۸، ۴۶۹، ۶۱۳

رساناهای آبریونی ۷-۱۲۶

رساناهای کامل ۱۹-۴۱۷، ۵۲۳

رساناهای یونی ۱۲۵

رسانندگی ۴، ۷، ۱۳، ۲۲، ۱۶۷، ۲۸-۳۱۴، ۴۷۱

.... اپتیکی ۵-۱۹۰، ۲۹۰

.... الکتريکی ← رسانندگی الکتريکی

تانسور .... ۱۹۸

.... حفره‌های مثبت ۳۲۸

.... گرمایی ۶۳-۱۵۹، ۷-۱۹۶، ۱-۲۰۰،

۲۵۰، ۱۴-۵۱۳، ۵۴۳، ۵۵۷، ۶۱۲

- عامل .... ← عامل ساختار
- .... فلوریت ( $CaF_2$ ) ۴۷
- .... کلرور سزیم ( $CsCl$ ) ۶۷، ۴۷
- .... مکعبی الماسی ۳۷۲، ۶۷، ۴۶
- .... مکعبی درون مرکزدار یا مدم ( $bcc$ )
- ۴۷۷، ۶۶-۷، ۴۳، ۳۷-۹
- .... آلیاژها ۷-۳۰۵
- .... پتانسیل دوره‌ای ۲۳۸، ۲۴۰، ۲۴۷
- .... پراش ۷-۶۶، ۸۶
- .... چسبندگی فلزات ۶-۲۶۵
- منطقه بریلوئن .... ۱۵۷، ۲۳۱
- .... مکعبی رخ مرکزدار یا مرم ( $fcc$ ) ۳۷-۹
- ۴۳، ۶۷، ۱۱۹، ۴۷
- .... ابررساناها ۵۶۵
- .... پتانسیل دوره‌ای ۲۴۰، ۲۴۷
- .... پراش ۶۷، ۸۵، ۸۸
- .... چسبندگی فلزات ۲۶۶
- .... دررفتگی‌ها ۱۰-۱۰۹
- .... سطوح ۵۷۹، ۵۸۲-۵
- .... فلزات ۲۷۹، ۳۰۷
- منطقه بریلوئن .... ۱۵۷، ۲۳۱
- .... نیمرساناها ۳۴۸
- یاخته بسیط .... ۳۹
- .... مکعبی ساده ۶۵-۷، ۸۸
- .... مواد گوناگون ۴۷
- ساختار الکترونی ۱، ۶، ۱۷، ۳۱۳-۳۱۳، ۲۹۹-۴۰۴،
- ۴۳۳-۴، ۵۹۱
- .... و سطوح ۵۶۹، ۴-۵۹۱
- .... فلزات و آلیاژها ۲۸۳، ۲۹۵، ۳۱۳-۲۹۵
- .... نیمرساناها ۳۹۱
- رھیافت توماس-فرمی ۲۰۹
- رھیافت دبای-هوکل ۲۰۹
- رھیافت ویس ۴۳۹
- ریمز، اس ۲۰۴
- زمان آلوده شدن ۴۷۱
- زمان واهلش ۲۷۵، ۲-۲۸۰، ۳۱۹، ۳۲۲، ۳۳۵
- ۳۴۲، ۵-۶۰۴، ۶۱۰
- .... و خاصیت پادفرمغناطیسی ۶۱۲، ۶۱۴
- .... و سطح فرمی ۲۷۱، ۲۸۲
- .... فلزات و گاز الکترون آزاد ۱۸۶، ۱۸۸،
- ۱۹۰، ۳۱۹
- زنون ( $Xe$ ) ۵-۸۴، ۴۸۳
- زوج کوپر ۵۱۲، ۵۱۶، ۵۲۹، ۶-۵۳۲، ۵۳۸، ۵۴۷
- تونل زنی .... ۵۴۹، ۵-۵۵۳
- .... دمای بالا ۳-۵۵۹، ۵۶۲
- زوج‌های برهم کنشگر ۵۱۶، ۶-۵۳۴
- زیرکات‌ها ۵۰۴
- زیمین
- اثر .... ۴۷۴
- ترازهای .... ۵۹۸، ۲-۶۰۱، ۶-۶۰۴
- شکافتگی .... ۶۰۱-۵۹۸، ۸-۶۰۷
- ساختار
- .... و پایه ۹-۳۸
- .... پرووسکیت ( $BaTi_3$ ) ۴۷
- .... رولایه ۸۱-۵۷۹
- .... ششگوشی تنگ‌پکیده یا شرت‌پ ( $hcp$ )
- ۴۴-۵، ۷۱، ۱۱۱، ۱۵۰، ۲۴۷، ۲۵۲،
- ۲۹۳، ۳۰۶

- سرامیک‌ها ۱۲، ۲۸، ۵۳۲، ۵۵۸، ۵۶۲، ۵۶۴
- سرب (Pb) ۷۶، ۱۳۲، ۲۵۶، ۳۱۷
- خاصیت ابررسانایی .... ۱۵-۵۱۴، ۵۳۲
- ۵۳۷، ۵۴۳، ۵۵۶
- سطح فرمی .... ۲-۲۳۱، ۲۳۶، ۲۴۲
- گاز الکترون آزاد .... ۴-۱۷۳، ۱۸۳، ۱۸۸
- .... و نیمرساناها ۳۶۴
- سرعت سوق ۹-۱۸۶
- سرعت فاز ۶-۱۳۵
- سرعت گروه ۶-۱۳۵، ۱۴۸
- سریم (Ce) ۵-۲۵۱، ۴۲۴
- نیترا ت منیزیم .... ۶۱۲
- سزیم (Cs) ۴۶، ۴-۱۷۳، ۲۴۵، ۲۹۱، ۵۸۸-۹
- برومید .... (CsBr) ۶، ۱۴
- سطح ۳، ۹
- آثار .... ۷، ۱۶، ۲-۵۳۰، ۹۴-۵۶۹
- ارتعاش‌های .... ۳-۵۷۳، ۶-۵۸۲
- .... و ارتعاشات شبکه ۸-۱۴۴، ۸-۱۴۷
- پراش .... ۸۳
- .... و گاز الکترون آزاد ۱۶۷
- نقایص .... ۱۸-۱۱۷
- سطح فرمی ۱۷۶، ۲۰۹، ۵-۲۷۱، ۲-۲۸۰
- ۳-۲۹۰، ۴۳۶، ۵۴۰
- .... ایریدیم ۲۷۹
- .... پتانسیل دوره‌ای .... ۸-۲۲۶، ۲۳۲، ۲۳۷
- ۲۴۹، ۲۵۴، ۲۵۶
- .... حفره‌ها ۵-۳۳۳
- .... ساختار الکترونی آلیاژها ۱-۳۰۰، ۳۰۵
- ۳۰۷
- .... سرب ۲۳۲
- .... هسته ۵۹۷، ۶۰۱
- ساختار نواری
- .... شبکه خالی ۲۴۰، ۲۳۷
- .... فلزات ساده ۲۳۲، ۲۳۷
- .... فلزات واسط ۷-۲۴۶، ۲۵۱
- .... گاز الکترون آزاد ۱۷۱
- Ag ← نقره
- Al ← آلومینیم
- Cu ← مس
- Gd ۲۵۲
- Mg ۳-۲۴۲
- Na ← سدیم
- Si ← سیلیسیم
- ساختارهای بسبوری ۷-۹۶، ۱۰۰، ۱۱۸، ۱۶۱
- ساختارهای تنگ پکیده
- ساختارهای رولایه ۸۱-۵۷۹
- ساختارهای شبه تناوبی ۸۲-۷۸
- ساختارهای غیرتناوبی ۸-۷۵
- ساماریوم (Sm) ۴۶۷، ۶۰۸
- سخت‌سازی رسوبی ۱۱۴
- سدیم (Na) ۲، ۲۳، ۳۲، ۴۳، ۴۸۳، ۵۷۹، ۶۰۵
- انرژی پلاسمون .... ۲۹۱
- پتانسیل دوره‌ای .... ۲۱۷، ۵-۲۳۴، ۳-۲۴۲
- پراش .... ۷-۸۴
- خاصیت پارامغناطیسی .... ۴۰۳
- ساختار نواری .... ۲۴۲
- کلرید .... ۲، ۱۴، ۲۹، ۷-۴۶، ۳-۴۹۲، ۵۰۱
- ۵۰۶-۹
- گاز الکترون آزاد .... ۴-۱۷۳، ۱۸۳، ۱۸۸
- ۲۰۹، ۱۹۷

نیمرسانای .... ۳۴۱، ۳۴۳، ۵۲-۳۴۸، ۳۵۵  
 ۶-۳۵۹، ۳۶۱-۶، ۳۶۳، ۷۱-۳۶۸  
 ۳-۳۸۲، ۴-۳۷۳  
 شاخص‌ها، صفحات بلور  
 .... میلر ۳-۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵-۵۲، ۵۷۱  
 .... میلر - براوه ۶-۴۵  
 شبکه ۳، ۹-۳۵، ۲۸۰، ۲۸۲، ۲۸۹، ۴۵۲، ۴۹۲  
 ارتعاشات .... ← ارتعاشات  
 .... براوه ← شبکه‌های براوه  
 .... و برهمکنش‌های منفی ۴۴-۴۳۹، ۸-۴۴۶  
 .... بلوری ۲۷، ۵۵-۳۵، ۱۰۰، ۱۰۵، ۱۱۲، ۱۲۶  
 پارامترهای .... ۶۸، ۸۷، ۱۱۹، ۱۶۷، ۲۳۳، ۳۷۲  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۱۹، ۳۳-۲۲۳،  
 ۴۱-۲۳۸، ۲۴۸  
 پراش .... ۶۸-۵۹، ۸۰-۷۹، ۸۷  
 تهیه‌ها .... ← تهیه‌ها  
 .... و خاصیت ابررسانایی ۵۱۳، ۵۱۶، ۵۲۳  
 ۵۳۳، ۵۳۵، ۵۴۳، ۵۶۴  
 .... خالی ۴۱-۲۳۸، ۲۹۰  
 .... خطی ۴۳-۱۳۷، ۱۵۵، ۲۲۴  
 دررفتگی‌ها .... ۱۲-۱۱۱، ۱۵-۱۱۴، ۱۱۷  
 .... دوبعدی ۳۶، ۱۴۶، ۳۰-۲۲۶، ۵۷۱  
 .... و ساختار الکترونی آلیاژها ۳۰۰-۲۹۹،  
 ۳۰۴  
 .... و سطوح ۵۶۹، ۵۷۱، ۵۷۸، ۵۸۱  
 ۵۹۱، ۵۸۴-۵  
 .... سه‌بعدی ۴۱، ۱۴۶، ۲-۲۳۱  
 .... و گاز الکترون آزاد ۱۶۷، ۱۸۲، ۲۰۶

.... فلزات قلیایی ۲۸۰  
 .... گاز الکترون آزاد ۱۷۶  
 .... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۴۲۳، ۴۲۵  
 .... مس ۲۴۹، ۲۸۱  
 .... مقاومت اتلکتریکی ۳۱۵، ۱۹-۳۱۸  
 ۳۲۲-۳، ۷-۳۲۶  
 .... نیمرساناها ۳۴۱، ۳۸۸  
 سنلیندها ۴۷  
 سولفات آمونیم ۴۱۶  
 سولفیدها ۴۷، ۲۴۳، ۲۴۹، ۲۵۵، ۳۶۱  
 سهمی الکترون آزاد ۴-۲۲۳  
 سیستم‌ها، بلور ۳۷  
 .... تک‌میل ۸-۳۷  
 .... چارگوشی ۸-۳۷  
 .... راستگوشی ۸-۳۷  
 .... سه‌میل ۸-۳۷  
 .... لوزی‌رخ ۸-۳۷  
 .... مکعبی ۸-۳۷  
 سیلان ۳۶۸  
 سیلیسیم / سیلیکون (Si) ۱۴، ۷۸، ۵۲-۳۴۸  
 ۷۱-۳۶۸، ۴۹۱  
 بلور .... ۳۰-۲۹، ۴۶، ۱۱۴  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۳۷، ۳-۲۴۲  
 چسبندگی .... ۵-۲۶۴  
 حفره‌ها .... ۳۳۶  
 سطوح .... ۵۷۲، ۵۷۷  
 خاصیت مغناطیسی .... ۴۶۳  
 رسانندگی .... ۱۶۷  
 ساختار نواری .... ۲۴۲  
 .... متخلخل ۷۱-۳۶۹

- قانون .... ۹۸  
 شیشه‌ها ۱، ۱۴، ۷۵، ۷۸، ۹۵، ۱۱۴، ۳۶۹، ۴۶۴
- صفحات  
 .... بلور ← بلوری  
 .... هم‌ارز تقارنی ۴۲  
 صفحهٔ سهموی ۵۸۳
- ضرب الکتروشیمیایی ۳۰۰  
 ضرب بوتلرمن ۱۳۲، ۴۰۹، ۶۰۹  
 ضرب ظرفیت نسبی ۳۰۰  
 ضرب  $g$  ← نسبت مغناطومکانیکی
- طرح منطقه  
 .... تکراری یا دوره‌ای ۱۶۲، ۲۲۳، ۳۳۲  
 ۳۳۶، ۳۳۴  
 .... کاهش‌یافته ۲۲۳-۴، ۲۵۸، ۲۸۹، ۳۳۲  
 .... گسترده ۲۲۳-۴  
 طلا (Au) ۱۱، ۲۲، ۱۱۹، ۵۰، ۲۴۹، ۲۸۱،  
 ۴۲۳-۴، ۳۰۶-۱۴  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۵، ۲۲۸  
 چسبندگی فلزات .... ۲۶۷  
 سطوح .... ۵۸۱، ۵۸۲، ۵۷۲  
 ظرفیت گرمایی .... ۱۸۸، ۱۸۲-۳، ۱۹۵، ۱۹۷  
 مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۹۸، ۲۹۴-۵  
 مقاومت الکتریکی .... ۳۲۴-۶  
 ناخالصی .... ۳۷۱، ۳۵۹  
 طول همدوسی ۵۲۶-۹، ۵۳۲-۳، ۵۳۶، ۵۶۱-۲  
 ۵۶۵  
 طیف پیوسته ۶۸
- .... و مقاومت الکتریکی ۱۵-۳۱۴، ۳۱۸،  
 ۳۲۱، ۳۲۲-۵  
 نقاط .... ۴۲-۳۵، ۲-۵۱، ۷۹، ۵۷۱  
 .... نیم‌رساناها ۳۴۸، ۳۵۴، ۳-۳۷۲، ۸-۳۸۷  
 .... و هسته ۶۰۲، ۶۰۴، ۱۰-۶۰۹، ۱۴-۶۱۲،  
 ۶۱۸  
 شبکه وارون ۵۳-۴۹، ۳۰۱، ۳۳۴، ۳۸۴  
 ارتعاشات .... ۳-۱۴۰، ۶-۱۴۵، ۱۵۰،  
 ۱۵۴-۵، ۳-۱۶۲  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۴-۲۲۳، ۷-۲۲۶، ۲۳۱،  
 ۲۴۰، ۲۳۸، ۲۳۳  
 پرش .... ۲-۶۱، ۷۲  
 سطوح .... ۴۷۱، ۵-۴۷۴، ۴۸۱  
 شبکه‌های براوه ۴۱-۳۶، ۱۰۲، ۳۴۸، ۵۷۱  
 ارتعاشات .... ۱۴۶، ۱۵۰  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۲۶، ۲۳۱  
 پرش .... ۶-۶۵، ۷۸  
 شبه‌بلورها ۸۲-۷۸  
 شبه‌پتانسیل ۲۳۶  
 شبه‌تکانه ۱۵۴  
 شبه‌ذرات ۲۰۶، ۳-۵۴۰، ۵۴۵، ۵۵۴  
 شبه‌فلزات ۱۱-۶۱۰  
 شرایط مرزی دوره‌ای ← دوره‌ای  
 شعاع  
 .... اتمی ۸۹، ۲۵۲  
 .... بوهر ۸۷، ۱۷۳، ۳۸۶  
 .... یونی ۸۹  
 شکست  
 ضرب .... ۱۹۲  
 شمد ۹۷

عدد همارایی ← همارایی  
 عمق نفوذ ۳۱-۵۲۵، ۵۵۲  
 عناصر تک‌ظرفیتی ۲۰، ۲۲۵، ۲۴۵، ۲۶۴  
 مقاومت الکتریکی .... ۱۹-۳۱۷، ۳۲۲  
 عناصر چهارظرفیتی ۲۰، ۲۲۵، ۲۵۱، ۲۶۵، ۳۱۹  
 ۴۱۶  
 عناصر خاکی نادر ۲، ۳-۲۲، ۴۷، ۲۸۱، ۲۸۴،  
 ۴۵۲

طیف سنج الکترونی ۳-۵۹۲  
 طیف سنج سه‌محوری ۱۵۸  
 طیف سنجی ۶-۴، ۱۴-۱۳، ۸۰-۱۷۷، ۹۸-۲۸۸،  
 ۶۱۵  
 .... پرتو X ۵، ۸۰-۱۷۷، ۲۹۷، ۲۹۶  
 .... موسباور ← موسباور  
 طیف مشخصه ۶۸

پتانسیل دوره‌ای .... ۵-۲۵۱  
 چسبندگی .... ۲۶۹  
 خاصیت ابررسانایی .... ۵۱۲  
 خاصیت پارامغناطیسی .... ۴۰۳  
 خاصیت فرومغناطیسی .... ۴۳۷  
 خواص گرمایی .... ۲۸۴  
 ظرفیت گرمایی هسته‌ای ....  
 گارت‌ها .... ۴۴۷، ۴۴۹  
 گاز الکترون آزاد .... ۱۷۳  
 گاز مغناطیسی ایده‌ال .... ۱۶-۴۱۵، ۴۱۸،  
 ۴۲۴

ظرفیت گرمایی ۲، ۴، ۱۳، ۱۱۹، ۳-۱۲۲،  
 ۷-۲۸۳، ۳-۵۲۲، ۱۱-۶۰۸  
 .... الکترونی ۳-۱۸۱، ۱۸۶  
 .... آلیاژهای فرمیون سنگین ۲۸۷  
 .... ارتعاشات شبکه ۱۴۳، ۱۴۹، ۱۵۹  
 .... مدل اینشتین ۴-۱۳۱  
 .... مدل دبی ۶-۱۳۴، ۵۰-۱۴۹  
 .... خاصیت ابررسانایی ۱۴-۵۱۳، ۵۲۰،  
 ۲-۵۲۲، ۲-۵۴۱

گشتاور مغناطیسی .... ۲۱۰  
 مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۹۵، ۲۹۸  
 مغناطش .... ۴۶۷  
 مقاومت الکتریکی .... ۳۱۷، ۳۱۹  
 نیرساناها .... ۳۶۱  
 یون‌ها .... ۱۶-۴۱۵، ۴۱۸  
 عناصر دوظرفیتی ۲۰، ۱۹-۳۱۷، ۳۲۸، ۳۳۱،  
 ۶-۳۳۵، ۳۷۳، ۴۴۶

.... خاصیت پادفرومغناطیسی ۴۴۴  
 .... خاصیت فرومغناطیسی ۸-۴۲۷  
 .... خاصیت فری‌مغناطیسی ۴۴۴  
 .... مقاومت الکتریکی ۳۲۵  
 .... نواقص شبکه ۳-۱۲۲،  
 عامل ساختار ۷-۶۵، ۷۶  
 عامل شکل اتمی ۶۰-۵۹، ۶۴، ۶۷، ۷۶  
 عدد آووگادرو ۴۱۱  
 عدد اتمی ۱۹-۱۸، ۲۴۲، ۲۶۶، ۲۹۸، ۴۰۲، ۴۸۴

پتانسیل دوره‌ای .... ۲، ۲۲۵-۲۵۱  
 چسبندگی .... ۹-۲۶۸، ۲۶۴

.... پراش ۵۹، ۶۴  
 .... بستگی بلور ۷-۲۶، ۳۲  
 عدد لورنس ← لورنس

- عناصر سه ظرفیتی ۲۰، ۳۰، ۲۲۵، ۲۵۱، ۳۱۹،  
 ۴۱۵، ۴۵۴
- برهم کنش‌های منفی .... ۴۴۶-۷
- چسبندگی .... ۲۶۸-۹، ۲۶۵
- عناصر sp ۲۰، ۲۷، ۲۸۱، ۳۰۱-۶
- غیرذاتی
- خواص .... ۳۴۲
- رفتار .... ۳۶۳، ۳۵۵-۶۰
- غیرفلزات ۲۰، ۱۵-۱۱۴، ۷-۱۲۵، ۱۵۹، ۴۰۸
- فاراده ۴۰۸
- قانون .... ۵۲۳، ۴۹۹
- فاز لیوز ۸-۴۷، ۳۰۰
- فاصله بین‌اتمی ۲۶۶، ۲۶۴
- فرانک و رید ۱۰۸، ۱۱۲
- فرآیند بهنجار یا n ۱۶۲، ۲۰۰، ۲۸۹، ۳۱۸
- فرآیند واگرد یا u ۳-۱۶۲، ۲۰۰، ۲۸۹، ۳۱۴،  
 ۳۱۸، ۳۳۲
- فرمول کلاؤسیوس-ماسوتی ۴۸۸
- فرمی
- انرژی .... (E<sub>f</sub>) ۲۶۸، ۴۱۹، ۴۳۵
- .... پتانسیل دوره‌ای ۲۴۵، ۲۴۷، ۲۵۳
- .... خاصیت ابررسانایی ۵۳۳، ۵۳۵،  
 ۴۳-۵۳۹
- .... ساختار الکترونی آلیاژها ۳۰۴، ۳۰۸،  
 ۳۱۲
- .... گاز الکترون آزاد ۱۷۰، ۸۴-۱۷۳، ۲۰۶
- .... مطالعات طیف‌سنجی ۲۹۰، ۲۹۴-۶،  
 ۲۹۸، ۳۰۱، ۳۰۴-۵
- .... مقاومت الکتریکی ۳۱۵، ۳۱۸، ۳۲۲،  
 ۳۱۵
- .... نیمرساناها ۳۴۳، ۳۵۹
- بردار موج .... (k<sub>f</sub>) ۱۷۰، ۴-۱۷۳، ۲۲۲،  
 ۲۷۳، ۲۷۷
- ترازهای .... ۲۶۴، ۲۸۳، ۲۸۷، ۴۲۱، ۵۸۷،  
 ۵۸۹
- .... خاصیت ابررسانایی ۵۲۹، ۷-۵۳۶،  
 ۵۳۹، ۴-۵۴۱، ۴-۵۴۳، ۵۵۰
- .... خاصیت فرومغناطیسی ۴۳۴، ۴۷۱
- .... خواص گرمایی ۲۸۳، ۷-۲۸۶
- .... ساختار آلیاژها ۳۰۲، ۸-۳۰۷، ۳۱۱،  
 ۳۱۳، ۳۲۲
- .... مطالعات طیف‌سنجی ۱-۲۹۰، ۲۹۴
- .... نیمرساناها ۳۴۳، ۳۴۶، ۳۵۵، ۸-۳۵۷،  
 ۳۶۶-۵، ۳۶۶-۳۷۸
- .... آلی ۳۸۸
- .... اثر هال ۵-۳۸۲
- دایره‌های .... ۸-۲۲۶
- دمای .... (T<sub>f</sub>) ۱۷۳
- سرعت .... (v<sub>f</sub>) ۸-۱۸۷
- سطوح .... ۱۷۶، ۲۰۹، ۵-۲۷۱، ۲-۲۸۰،  
 ۳-۲۹۱، ۴۳۶، ۵۴۰
- .... پتانسیل دوره‌ای ۲۲۶، ۲-۲۳۱، ۲۳۷،  
 ۲۴۹، ۲۵۴، ۲۵۶
- .... حفره‌ها ۳۳۱، ۶-۳۳۳
- .... ساختار الکترونی آلیاژها ۳۰۱، ۳۰۵،  
 ۳۰۷، ۳۰۹، ۳۲۲
- .... گاز مغناطیسی ایده‌آل ۴۲۳، ۴۲۵
- .... مقاومت الکتریکی ۳۱۵، ۱۹-۳۱۸،  
 ۳-۳۲۲، ۳۲۶



پذیرفتاری مغناطیسی .... ۲۸۷-۸  
 پراش .... ۷۳، ۷۵، ۷۷-۸، ۸۳، ۸۵-۶، ۸۸-۹  
 ... پس واسط ۲۲، ۲۴۵، ۲۶۷-۸  
 پیوند .... ۲-۳۱  
 ... جدول تناوبی ۳-۲۰  
 چسبندگی .... ۹-۲۶۳  
 حفره مثبت .... ۳۱-۳۲۸  
 خاصیت ابرسانایی .... ۱۳-۱۱، ۵۱۱، ۵۱۵، ۵۲۰  
 ۶-۵۳۳، ۵۲۷-۹  
 ... تونل زنی ۴-۵۴۳، ۵۴۹، ۵۵۶  
 ... دمای بالا ۶۱-۵۵۸  
 ... شبه ذرات ۵۴۰، ۵۴۳  
 خاصیت پارامغناطیسی .... ۴۰۲  
 خاصیت دیامغناطیسی .... ۴۰۲، ۵۲۰  
 ... خاکی نادر (لاتانیدها) ۵-۲۵۱، ۲۶۹  
 خواص گرمایی .... ۷-۲۸۳  
 ساختار الکترونی .... ۳۱۳-۲۹۹  
 سطح فرمی .... ۵-۲۷۱، ۲-۲۸۰  
 ... و سطوح ۶-۵۷۰، ۹-۵۷۸، ۹۲-۵۸۷  
 ... سکه زنی ۲۲، ۵۰-۲۴۹، ۲۶۷، ۲۸۱، ۳۲۴  
 ساختار الکترونی .... ۳۰۰-۱۳، ۳۰۶  
 مطالعات طیف سنجی .... ۵-۲۹۴، ۲۹۸  
 شبه .... ← شبه فلزات  
 ... ضعیف ۲۰  
 ... قلیایی ← فلزات قلیایی  
 ... قلیایی خاکی ۲۰، ۲۴۵، ۵۱۱  
 گاز الکترون آزاد .... ۲۱۱-۱۶۷  
 گاز مغناطیسی ایده‌ال .... ۱۸-۴۱۷  
 ... مایع ۸-۷۷، ۵-۱۹۴، ۳۲۴  
 ... محیط دی الکتریک ۴۹۹، ۵۰۶، ۵۰۸

... نیمرساناها ۳۴۱، ۳۸۸  
 کره .... ۹-۱۸۸، ۳-۲۷۲، ۹-۲۷۸، ۳۲۷  
 فرومغناطیس ها ۱۷، ۲۸۸، ۳۱۳، ۴۰۵، ۳۹-۴۲۵،  
 ۴۵۱  
 برهم کنش منفی .... ۴۱-۴۳۹، ۶-۴۴۴  
 برهم کنش هایزبرگ .... ۴۴۹  
 پسماند .... ۴۵۲، ۴۵۴، ۴۵۶، ۴۵۹، ۴۶۴، ۴۶۷  
 خاصیت ابرسانایی .... ۵۱۲، ۵۳۴  
 خواص گرمایی .... ۲۸۳  
 ... و کامپیوتر ۲-۴۷۱، ۴۶۹  
 ... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۴-۴۲۳  
 ... گشتاور اتمی ۹-۴۳۲  
 ... مقاومت الکتریکی ۳۲۲  
 ... هسته‌ای ۱۲-۶۱۱، ۶۲۱  
 فسفر (P) ۷۸، ۳۶۸  
 فسفیدها ۳۶۱  
 فسفین ۳۶۸  
 فضای k ۱۴۰  
 فلز ممزوج ۲۵۵  
 فلزات ۲-۱، ۷-۶، ۹، ۱۱، ۱۴-۱۳، ۱۸، ۳-۲۰،  
 ۵۹، ۲۱۱-۱۶۷، ۳۳۷-۲۷۱  
 ... ارتعاشات شبکه ۱۵۷  
 ... اکتید ← اکتیدها  
 الکترون‌ها و حفره‌ها .... ۷-۳۳۱  
 ... به سرعت سرد شده ۵-۱۲۳  
 ... بلوری ۲۵، ۳۲، ۳۷، ۴-۴۳، ۷-۴۶، ۵۳  
 نقایص .... ۷-۹۵، ۱۰۰، ۱۴-۱۱۲،  
 ۱۹-۱۱۷، ۵-۱۲۱  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۶-۲۲۵، ۲۲۸، ۲۳۲  
 ۵۶-۲۳۴

- گاز الکترون آزاد .... ۱۷۳، ۱۸۳، ۱۸۶-۷
- ۲۰۳، ۱۹۷
- گاز مغناطیسی ایده‌ال .... ۱۹-۱۶۶
- مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۹۸، ۲۹۵
- مقاومت الکتریکی .... ۱۹-۳۱۶، ۳-۳۲۲، ۳۲۵
- ناخالصی .... ۲۵۹
- .... و نیمرساناها ۳-۳۶۱
- .... و هسته‌ها ۶۰۱
- یون‌های .... ۱۸-۴۱۶
- فلور (F) ۲۷
- فلوریت (CaF<sub>2</sub>) ۴۷
- فلوریدها ۴۸۹
- فوتوگسیل ۸۰-۱۷۸، ۸-۲۹۶، ۴۲۲
- فوتون‌ها ۱۵، ۵۹، ۷۶، ۵۹۱، ۱۸-۶۱۵
- .... فلزات ۲۸۲، ۹۰-۲۸۸، ۴-۲۹۳، ۲۹۶، ۳۲۸
- .... گاز الکترون آزاد ۸-۱۷۷، ۳-۱۹۲، ۱۹۵
- .... نیمرساناها ۳۵۱، ۳۵۹
- فوریه
- تبدیل .... ۷۷، ۲۳۷
- ضرب پتانسیل .... ۲۲۱، ۲۳۴، ۲۵۷
- مؤلفه .... ۲۰۹، ۲۱۹، ۴-۲۳۳، ۲۳۷، ۲۵۸
- فولاد کربنی ۹۶، ۱۴-۱۱۳، ۱۱۹
- فولرن‌ها ۸-۸۷، ۵۶۵
- فولریدها ۵۶۵
- فونون‌ها ۱۵، ۴۵۱، ۴۷۱
- .... ارتعاشات شبکه ۴-۱۵۳، ۶۳-۱۵۶
- بسته‌های موج .... ۱۵۹
- پتانسیل دوره‌ای ۲۱۹، ۴-۲۲۱
- .... خاصیت ابررسانایی ۱۶-۵۱۵، ۵-۵۳۳
- ۵۴۳، ۳-۵۶۱
- مطالعات طیف‌سنجی .... ۹۸-۲۸۱
- مقاومت الکتریکی .... ۲۸-۳۱۴
- .... نیمرساناها ۳۴۱، ۳۴۶، ۳۵۳، ۴-۳۶۳
- ۳۸۸-۹
- .... واسط ← فلزات واسط
- .... و هسته‌ها ۶۰۱، ۶-۶۰۴، ۶۱۲، ۶۲۳
- .... sp ← عناصر sp
- فلزات قلیایی ۱۸، ۱-۲۰، ۸۸، ۵-۲۶۳، ۲۸۰، ۳۰۱
- بلورهای .... ۲۷، ۳۲، ۴۶
- پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۲، ۲۴۹
- سطوح .... ۹-۴۸۷
- محیط دی‌الکتریک .... ۴۸۹، ۴۹۳
- مطالعات طیف‌سنجی .... ۱-۲۹۰، ۲۹۳
- فلزات واسط ۲، ۱۳، ۳-۲۲، ۲۸، ۷۵، ۱۹۷، ۴۳۲
- برهم‌کنش‌های منفی .... ۴۳۹، ۴۴۶
- پتانسیل دوره‌ای .... ۹-۲۴۴، ۲۵۲، ۲۵۵
- پذیرفتاری مغناطیسی .... ۸-۲۸۷
- چسبندگی .... ۷-۲۶۵
- حفره مثبت .... ۳۲۸
- حفره‌ها .... ۳۳۵
- خاصیت ابررسانایی .... ۵۱۲، ۵۳۲
- خاصیت پارامغناطیسی .... ۴۰۳، ۴۰۵
- خواص گرمایی .... ۷-۲۸۳
- ساختار الکترونی .... ۳۰۰، ۳۰۹، ۳۱۳
- ساختار نواری .... ۲۴۴
- سطح فرمی .... ۲۷۵، ۲۸۱
- .... و سطوح ۵۷۱، ۵۸۷
- .... و کامپیوترها ۲-۴۷۱

- شبکه‌های .... ۴۲۵
- کاواک فابری- پرو ۳۷۸
- کبالت (Co) ۳۵۳، ۴۰۵، ۴۲۲، ۴۶۷، ۴۷۰-۲، ۴۷۰
- ۶۱۱، ۲۰-۶۱۹
- پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۷، ۲۴۹، ۲۵۳، ۲۵۵
- پسماند .... ۴۵۲، ۷-۴۵۶، ۱-۴۶۰، ۴۶۷
- خاصیت فرومغناطیسی .... ۲۸۸، ۴۲۵، ۴۳۳
- ۴۳۶-۷، ۴۳۹، ۵۰-۴۴۹
- کربن (C) ۳۰-۲۹، ۹-۸۷، ۱۱۷، ۲۴۹، ۵۷۱
- .... در فولاد ← فولاد کربنی
- مونوکسید .... (CO) ۵۷۹
- کرنش
- .... برشی ۱۰۵
- .... و تنش ← تنش و کرنش
- کروم (Cr) ۲۴۷، ۲۴۹، ۴۲۲، ۴۷۲
- کرة اولاد ۵۳، ۲-۶۱، ۲-۷۱، ۵۷۵
- کرة فرمی ← فرمی
- کریوترون ۵۵۶
- کسر پکیدگی ۴۳، ۶-۴۵
- کلر (Cl) ۲۰، ۲۷، ۴۰۳
- کلریدها ۳-۴۹۲
- کلسیم (Ca) ۱۷۴، ۲۶۴، ۲۶۸، ۳۵۹، ۵۶۰
- کندوپاش (اسپاترینگ) ۵-۳۶۴، ۳۶۸، ۴۷۲
- کوارتز (SiO<sub>۲</sub>) ۱۴، ۸۲-۳۷۹، ۵۰۵، ۶۱۵
- کوانتش
- .... ارتعاشات شبکه ۴-۱۵۳
- .... شار ۵۴۸
- .... فضایی ۴۱۱، ۴۷۳، ۴۷۶، ۵۹۸
- .... مدارهای الکترونی ۲۷۷
- کوانتومی
- .... سطوح ۵۸۲، ۶-۵۸۵
- طیف بسامد .... ۱۴۹
- .... فلزات ۲۸۰، ۲۸۳، ۲۸۹، ۳۱۵، ۳۱۷-۱۹، ۳۱۷
- ۳۲۶
- کوانتش .... ۴-۱۵۳
- .... گاز الکترون آزاد ۷۰-۱۶۹، ۲۰۶
- مسافت آزاد میانگین .... ۱۶۰
- .... محیط دی‌الکتریک ۴-۴۹۲، ۵۰۱-۴۹۹
- میرایی .... ۳-۱۵۲
- .... نیمرساناها ۵۲-۳۴۹، ۳۶۰
- فیک
- معادله .... ۱۲۱
- قطبش ۱۳، ۱۷، ۲۷، ۵۰۶-۴۸۳، ۵۱۶، ۵۲۳، ۵۳۵
- .... الکترونی ۹۱-۴۸۸
- .... یونی ۸-۴۹۲
- قلع (Sn) ۲۴۲، ۲۵۰، ۵-۲۶۴
- خاصیت ابررسانایی .... ۵۱۲، ۵۱۵، ۵۲۱
- ۵۳۷، ۵-۵۴۳
- کاپرات‌ها (ابررساناهای مسی) ← ابررساناها
- کاتیون‌ها ۲۷، ۲۹، ۶-۱۲۵، ۱-۳۹۰، ۵۰۶
- کادمیم (Cd) ۲۴۲، ۲۴۵، ۸-۲۶۷، ۳۲۸، ۵۸۷
- کارسختی ۷-۹۶، ۱۴-۱۱۲
- کالکوژنیدها ۳۶۱
- کامپیوتر ۷۲-۴۶۸، ۷-۵۵۶، ۵۶۴
- کاملینگ اونس ۱۰
- کاندو ۳۲۶، ۳۲۸
- اثر .... ۵-۴۲۳
- دمای .... ۳۲۷

- اثر هال .... ۳۸۲-۷  
 اعداد .... ۴۲۲-۳، ۴۷۲-۶، ۴۷۵-۶، ۵۶۳  
 ۸-۵۹۷، ۶۰۲  
 پرش‌های .... ۲۸۸  
 چاه‌های .... ۳۷۰  
 فرض/نظریه .... ۱۳۱، ۱۳۴  
 کوری  
 ثابت .... (C) ۴۰۸، ۴۱۱  
 دمای .... (T<sub>C</sub>) ۵۰۴، ۵۲۳، ۶۲۱  
 .... مغناطیس ۴۱۸، ۴۲۶-۹، ۴۳۱  
 ۴۳۶، ۴۵۲، ۴۶۸، ۴۷۸  
 قانون .... ۴۰۸، ۴۱۱، ۴۱۴، ۴۲۴، ۵۰۲  
 ....- ویس ۴۲۷، ۴۳۶، ۴۴۲، ۵۰۴، ۶۱۳  
 کولتی  
 انرژی پتانسیل .... ۲۸، ۱۸-۲۱۷، ۲۳۶، ۴۰۳  
 برهم‌کش .... ۱۷، ۲۵، ۲۸، ۱۶۸، ۲۰۲  
 ۳۰۳، ۳۳۶، ۴۰۷، ۴۱۹، ۴۲۱  
 نیروهای .... ۲۷  
 .... پتانسیل دوره‌ای ۲۵۱  
 .... جاذبه ۲۴، ۱۱۵  
 .... دافعه ۲۴-۵، ۲۸، ۲۰۴-۵، ۳۹۰  
 ۲۰-۴۱۹، ۴۳۳  
 .... ابررساناها ۵۳۳، ۵۳۶  
 .... نیمرساناها ۳۶۲، ۳۶۶  
 .... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۴۱۹  
 گادولینیم (Gd) ۲۲-۳، ۲۵۱-۲، ۲۶۹، ۳۳۷-۸  
 گاز الکترون آزاد ۶۴، ۷۰، ۱۶۷-۲۱۱، ۴۰۲، ۴۲۲  
 .... پتانسیل دوره‌ای ۲۱۷، ۲۰-۲۱۹، ۲۲۶  
 ۸-۲۳۷
- ترازهای لاندائو .... ۲۷۶-۹  
 .... چسبندگی فلزات ۲۶۸  
 خواص بنیادی .... ۱۶۸-۷۰  
 سطح فرمی .... ۲۷۱، ۴-۲۷۳، ۲۷۶-۹  
 مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۸۸  
 مقاومت الکتریکی .... ۳۱۵  
 نوار انرژی .... ۱۶۹، ۲-۱۷۱، ۵-۱۷۴  
 .... نیمرساناها ۵-۳۸۳  
 گازهای نادر (بی‌اثر یا نجیب) ۲، ۲۱-۱۸،  
 ۸-۲۵، ۳۲، ۴۸۴، ۴۸۹  
 گاف انرژی (E<sub>g</sub>) ۴۹۱، ۵۹۱  
 .... پتانسیل دوره‌ای ۲۲-۲۱۹، ۶-۲۲۵، ۲۲۸  
 ۲۲۸، ۲-۲۴۱، ۲۵۹  
 .... خاصیت ابررسانایی ۷-۵۳۶، ۴۵-۵۳۹  
 ۵۶۱، ۵۶۳، ۵۶۵  
 .... فلزات ۲-۲۹۰، ۳۰۱، ۳۰۵، ۳۳۶  
 .... نیمرساناها ۳-۳۴۱، ۵۲-۳۴۶، ۷-۳۶۶  
 ۳-۳۷۰، ۳۹۱، ۳۹۳  
 گالیم (Ga) ۳۰، ۷۸، ۲۶۴، ۲۶۸، ۲۸۵، ۳۵۵  
 ۷-۵۱۵، ۶۰۶  
 گالیم آرسنیک (GaAs) ۳۰، ۳۵۵-۱، ۳۵۵  
 ۴-۳۷۲، ۳۷۸، ۳۸۲  
 گذار بین‌نواری و درون‌نواری ۹-۲۸۸  
 گذار بی‌یرل ۳۸۹  
 گذار فاز مرتبه‌اول ۸-۴۷۷، ۵۰۴، ۵۲۳  
 گذار فاز مرتبه‌دوم ۸-۴۲۷، ۴۷۷، ۵۰۴، ۵۲۳  
 .... منظم-نامنظم ۴۸، ۳۲۵  
 گذار قائم (بی‌نواری) ۹۱-۲۸۹، ۲۹۴، ۳۵۲  
 گرمای تبدیل ۱۳  
 گرمای ویژه ← ظرفیت گرمایی

- معادله ... ۵۲۸، ۵۲۳-۶  
 لاندائو
- استوانه ... ۲۷۷-۸، ۲۷۳-۴  
 ترازهای ... ۳۸۴-۶، ۲۷۳-۹  
 دیامغناطیس ... ۴۰۴  
 ... و گیتزبرگ ۵۲۹، ۵۲۶-۷  
 ... و لیفشیتز ۴۶۰  
 لاندِه
- ضریب شکافتگی ... ۴۰۳، ۴۰۲-۵، ۴۷۲  
 لانترون ۴۰۸  
 تابع و مدل ... ۴۱۰-۱۱  
 لاوله
- روش‌های پراشی ... ۶۱۸، ۷۶، ۷۱-۳، ۶۸  
 لایه وارونی ۳۸۶، ۳۸۲-۳  
 لغزش
- ... آسان ۱۱۲، ۹۶-۷  
 صفحه ... ۱۱۵، ۱۱۳، ۱۱۰  
 ... ضریبدری ۱۱۱-۱۲  
 نوارهای ... ۱۰۷، ۹۷  
 لنتز
- قانون ... ۴۰۱، ۲۷۴  
 لوتسیم (Lu) ۲۶۹  
 لورنتس ۴۸۷  
 تقریب ... ۴۹۵-۶، ۴۸۹، ۴۸۷  
 کاواک ... ۴۹۶، ۴۸۷  
 میدان ... ۴۸۹  
 نیروی ... ۴۲۲، ۴۱۹، ۳۸۴، ۳۳۴، ۱۹۹، ۱۶، ۶۲۳  
 ... سطح فرمی ۲۷۶، ۲۷۲
- گروه‌های فضایی ۳۹  
 گشتاور دو قطبی ← دو قطبی  
 گشتاور مغناطیسی ۲۳، ۷۵، ۲۱۶، ۲۷۴، ۲۸۸، ۴۵۱، ۴۰۱  
 ... آلیاژها ۳۱۳، ۳۲۶-۷  
 ... ابررسانایی ۵۵۹  
 ... برهم کنش هاینزبرگ ۴۴۸-۹  
 ... برهم کنش‌های منفی ۴۴۶-۷  
 ... فلزات واسط ۲۵۰  
 ... گاز الکترون آزاد ۱۸۴-۵  
 ... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۴۰۸-۹، ۴۱۸-۲۰  
 ... هسته‌ها ۵۹۸، ۶۰۲، ۶۰۴، ۶۰۶، ۶۰۸  
 ۶۲۱، ۶۱۴، ۶۱۲  
 گشتاور مغناطیسی اتمی (II) ۴۰۲-۵، ۴۳۲-۹  
 ۴۴۹، ۴۵۱، ۴۵۶، ۴۷۲-۵  
 ... ابررسانایی ۵۱۲، ۵۳۴  
 ... برهم کنش‌های منفی ۴۳۹، ۴۴۴، ۴۴۷  
 ... خاصیت فرومغناطیسی ۴۲۵-۶، ۴۲۸-۳۰  
 ۴۳۲-۹  
 ... کامپیوترها ۴۶۹، ۴۷۱  
 ... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۴۰۸-۹، ۴۱۱-۱۳  
 ۴۱۵، ۴۱۸، ۴۲۳-۵  
 ... هسته ۶۰۱، ۶۲۳  
 گلوگاه‌ها ۲۲۹، ۲۳۱، ۲۴۹، ۲۷۲، ۲۷۴، ۲۸۲، ۲۹۱  
 گوگرد (S) ۲، ۲۰، ۴۰۶
- لانتان (La) ۲۶۹، ۵۵۹-۶۰  
 لانتانیدها ← فلزات  
 لندن، اف ۵۲۴-۶  
 کوانتاش شار ... ۵۴۸

عدد .... ۲۰۰	.... آکوستیکی ۱۵۰-۲
فرمول ....- لورتنس ۴۸۸	.... اپتیکی ۱۵۰-۲، ۴۹۲-۹
لیتیم (Li) ۲۹۱، ۲۹۳، ۳۶۳، ۵۸۸، ۶۰۵	.... بهنجار (طبیعی) ۱۳۴، ۱۵۳
ساختار الکترونی .... ۳۰۲-۵	شمارش .... ۱۴۳-۹
فلورید .... (LiF) ۱۱۴، ۱۶۱	.... طولی و عرضی ۱۴۱-۲، ۱۴۶، ۱۴۸-۹
گاز الکترون آزاد .... ۱۷۴، ۱۸۸، ۱۹۴، ۱۹۷	۴۹۲-۹
لیند	.... نرم ۵۰۵
قاعده .... ۳۲۶	مرزدانه ۱۰۰، ۱۰۴، ۱۱۳، ۱۱۹-۱۱۸
مات ۳۲۲	مرکز F ۶-۱۲۵
.... و جونز ۳۰۷	مرکز گرانی ۴-۲۶۳، ۴۸۴، ۶۰۰
ماتیسن	مس (Cu) ۱۳، ۲۲، ۲۰۹، ۲۶۷-۸، ۵۰۸-۹
قاعده .... ۳۲۵	۶۱۲-۱۳
مادلونگ	اکسید .... (CuO) ۹
ثابت .... ۲۸	بلور .... ۴۳، ۹۵، ۱۱۲، ۱۱۹-۱۱۸
ماکسول	پتانسیل دوره‌ای .... ۵۰-۲۴۶
صورت ....ی قانون آمپر ۱۹۰، ۵۱۷، ۵۲۴	پراش .... ۶۹، ۸۳
صورت ....ی قانون فاراده ۴۹۹	خاصیت ابررسانایی .... ۵۲۰، ۵۴۳، ۵۵۹-۶۴
قانون .... ۷۴، ۱۳۱، ۴۸۸	خاصیت مغناطیسی .... ۴۱۷، ۴۲۳-۴، ۴۳۳
مانده، مغناطیس ۴۵۳، ۶-۴۶۳	۴۶۷، ۴۷۰-۲
مایسنر	خواص گرمایی .... ۶-۲۸۵
اثر .... ۵۱۶، ۱۹-۵۱۸، ۵۲۴، ۵۳۰	ساختار الکترونی .... ۱۳-۳۰۶
.... و اُکسفنلد ۵۱۸، ۵۱۴	ساختار نواری .... ۲۴۸، ۲۵۰، ۳۱۱
محور منطقه، بلورها ۷۱	سطح فرمی .... ۲-۲۷۱، ۲۷۴، ۲۸۱-۲
مدل الکترون تقریباً آزاد ← تقریب	.... سطوح ۵۷۰، ۵۸۸-۹
مدل حالت مقید تشدیدی اندرسن ۲۲-۴۱۹	گاز الکترون آزاد .... ۱۸۳، ۱۸۷-۸، ۱۹۵
مدل زومرفلد ۱۶۸	۱۹۷، ۲۰۱
مدول برشی ۹۹	مطالعات طیف سنجی .... ۵-۲۹۴، ۸-۲۹۷
مدول یانگ ← یانگ	مقاومت الکتریکی .... ۴-۳۲۲، ۳۲۷، ۳۴۳
مُدھا (ی ارتعاشی)	.... مقایسه با نیمرساناها ۳۴۸، ۳۵۹، ۳۷۱-۲
	.... NMR ۷-۶۰۶

- .... فلزات و آلیاژها ۷-۱۸۶، ۱۹۸، ۲۰۰،  
 ۳۰۴، ۲۸-۳۱۴  
 .... مانده ۳۱۵  
 .... نیمرساناها ۳-۳۹۰  
 .... هال ۱۹۸  
 مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ۴۴۶  
 مگنتون بوهر ۱۸۴، ۴۱۳، ۱۸-۴۱۶، ۴۳۳، ۶-۴۷۵  
 مگنتون هسته‌ای  
 مگنتز (Mn) ۳-۲۲، ۶۹، ۲۴۹، ۷-۲۸۶، ۳۵۳،  
 ۴۰۵، ۴۱۶  
 خاصیت فرومغناطیسی .... ۴۳۸، ۴۴۹  
 گاز مغناطیسی ایده‌ال .... ۱۹-۴۱۸، ۴-۴۲۲  
 مگنون‌ها ۴۵۱  
 منطقه بریلوئن ۷-۱۵۴، ۱۶۲، ۳۱۴-۳، ۳۳۲،  
 ۴۹۵، ۴۰  
 .... پتانسیل دوره‌ای ۳۱-۲۲۲، ۲۳۸، ۲۴۱،  
 ۵۰-۲۴۹  
 .... ساختار الکترونی آلیاژها ۱-۳۰۰، ۳۰۵،  
 ۳۰۷  
 .... سطح فرمی ۲۷۱، ۲۷۹  
 .... سطوح ۳-۵۸۲، ۵۸۵  
 .... شبکه مدم ← ساختار مدم  
 .... شبکه مرم ← ساختار مرم  
 .... شبکه‌های دوبعدی ۳۰-۲۲۶، ۵۸۳، ۵۸۵  
 .... شبکه مربعی ۲۲۷  
 طرح .... ← طرح منطقه  
 مرزهای .... ۱۵۶، ۳۰-۲۲۸، ۲۳۸، ۲۴۱،  
 ۲۴۹، ۲۸۹، ۳۱۴، ۵۴۰  
 .... مطالعات طیف‌سنجی ۲۸۹، ۲۹۵  
 منیزیم (Mg) ۷۳، ۱۵۰، ۶-۳۰۲، ۳۲۶، ۳۳۵، ۳۵۳
- مسافت پویش آزاد میانگین  
 .... الکترون ۱۸۶، ۲۷۱  
 .... فونون ۱۶۰  
 معادله حرکت ۱۲۸، ۱۸۶  
 معادله شرودینگر ۱۶۸، ۲۰۲، ۲۲۳، ۲۳۵، ۳۴۹،  
 ۴۱۵  
 مغناطش  
 .... اشباعی ۴۳۲  
 .... خودبه‌خودی ۶-۴۲۵، ۳۲-۴۲۸، ۶-۴۳۵،  
 ۲-۴۴۰، ۶-۴۴۴  
 منحنی .... ۶۸-۴۵۲  
 مغناطوتگش ۳-۴۵۹، ۲-۴۶۲  
 مغناطیسی  
 پذیرفتاری .... ← پذیرفتاری  
 تشدید .... ← تشدید  
 تصویربرداری به‌روش تشدید.... (MRI) ۵۵۸  
 تصویربرداری چشمه .... (MSI) ۵۵۸  
 جبران .... ۴۴۵، ۹-۴۴۷  
 حوزه‌های .... ۳-۴۵۲، ۶۴-۴۵۵  
 شار .... ۵۱۴، ۵۱۹، ۶-۵۲۴، ۴۸۸  
 .... تونل‌زنی ۴-۵۵۰  
 گشتاور .... ← گشتاور مغناطیسی  
 ماده .... نرم ۴-۴۶۲  
 مواد .... واقعی ۸-۴۶۲  
 میدان .... ← میدان مغناطیسی  
 مقاومت الکتریکی ۱۳-۱۱، ۴-۱۲۳، ۲۸-۳۱۴،  
 ۴۰۱، ۴-۴۲۳، ۴۶۳  
 .... خاصیت ابررسانایی ۵۱۱، ۵۱۴، ۵۱۸،  
 ۵۲۳، ۴۴۴

- بلور .... ۱۱۵، ۹۸  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۲-۳  
 گاز الکترون آزاد .... ۱۸۸، ۱۸۳، ۱۸۰، ۱۷۳-۴  
 مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۹۳، ۲۹۱
- موج  
 .... ایستا ۱۶۹، ۱۴۱  
 .... تخت متعامد (OPW) ۲۳۶  
 توابع .... ← توابع موج  
 .... ریلی ۵۸۳  
 موسباور ۶۱۷  
 اثر .... ۵۹۷، ۵  
 طیف‌سنجی .... ۶۱۵-۲۴  
 مولکول‌های برآشامیده (جذب‌شده) ۵۹۱-۴  
 مولیدن (Mo) ۵۷۲  
 میدان الکتریکی موضعی ۴۹۷، ۴۹۲-۴، ۴۸۴-۷  
 میدان مغناطیسی ۱۷-۱۶، ۱۷۰، ۱۸۴-۵، ۱۸۴-۵، ۱۷۰، ۱۶-۱۷  
 ۳۹۹-۴۰۳  
 .... ابررسانایی ۴۱۱، ۴۱۳، ۴۱۵، ۴۱۹  
 ۵۲۹-۳۲، ۵۲۱-۷  
 .... تونل‌زنی ۵۴۹، ۵۵۱-۳، ۵۵۶  
 .... حالت چگالیده ۵۳۸، ۵۳۶  
 .... دمای بالا ۵۵۷  
 .... فاز و تکانه ۵۴۶  
 .... حفره‌ها ۳۳۳، ۳۳۵  
 .... خاصیت فرومغناطیسی ۴۳۴، ۴۲۵-۹  
 .... سطح فرمی ۲۷۱-۸۱  
 شیب .... ۳۹۹-۴۰۰  
 .... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۴۱۷، ۴۰۸-۱۴  
 .... مقاومت الکتریکی ۳۲۸، ۳۱۸  
 .... نیمرساناها ۳۹۱، ۳۸۴-۷
- .... هسته‌ها ۶۰۵-۵۹۸، ۶۰۸، ۱۴-۱۲، ۶۲۱  
 میدان و اقطییش ۷-۴۸۶  
 میدان و امغانطنده ۴-۴۵۳، ۴۸۶  
 میرایی ۳-۱۵۲، ۳۱۴، ۱-۳۸۰  
 میکروسکوپ تونلی روبشی (STM) ۸-۵۷۶  
 میکروسکوپ نیروی روبشی (SFM) ۵۷۷  
 میلر  
 شاخص‌های .... ← شاخص‌ها  
 ناپوستگی، سطوح ۵۸۴، ۵۸۷  
 ناخالصی (آلاینده) ۳-۲، ۱۴-۱۳، ۵-۳۵۲  
 .... رنگ‌ها ۱۱، ۲۸  
 .... سطوح ۵۷۱  
 .... گاز مغناطیسی ایده‌ال ۲-۴۲۰  
 .... نیمرساناها ۴-۳۴۱، ۳۴۶، ۶۰-۳۵۲، ۳۶۱  
 ۳۶۳، ۳۶۸، ۳۷۱، ۴-۳۷۳، ۳۷۸  
 .... هسته‌ها ۶۰۲، ۶۰۴، ۷-۶۰۶، ۶۱۳  
 نارساها ۲، ۴، ۷، ۱۷، ۲۳، ۳۱۴، ۳۳۶  
 .... اکسیدی ۲-۳۶۱، ۳۷۱  
 .... پتانسیل دوره‌ای ۶-۲۲۵، ۲۴۲  
 .... خاصیت ابررسانایی ۱-۵۴۰، ۵۴۹، ۵۵۹  
 ۵۶۵  
 .... گاز الکترون آزاد ۱۸۱، ۱۹۵، ۲۰۰  
 .... محیط‌های دی‌الکتریک ۴۸۳، ۵۰۶  
 .... نقایص بلوری ۱۱۳، ۱۲۶  
 .... نیمرساناها ۳۴۱، ۳۸۲، ۹-۳۸۷، ۳۹۳  
 .... هسته‌ها ۲-۶۰۱، ۵-۶۰۴، ۱۳-۶۱۲  
 ناهماهنگی ۱۵۹  
 ناهمسانگردی بلوری ۱۴، ۴-۵۶۳  
 ناهمسانگردی مغناطیسی ۹-۴۵۶، ۳-۴۶۱



- نئودیمیم (Nd) ۴۶۷  
 ف مرکز F ← مرکز F  
 نئون (Ne) ۵۷۳، ۵۸۶  
 .... مرزدانه ← مرزدانه  
 نسبت مغناطومکانیکی یا ژیرومغناطیسی  
 نقطه‌های ۱۰۵، ۱۹-۱۱۶، ۷-۱۲۲  
 (ضریب g) ۴۷۴  
 نظریه باردین، کوپر و شریفی (BCS) ۱۱،  
 ۱۶-۵۱۵، ۷-۵۲۶، ۵-۵۳۲، ۵۳۹، ۵۴۳، ۵۴۵، ۵۶۳، ۵۶۵
- نظریه جنبشی گازها  
 .... رسانندگی گرمایی الکترونی ۱۹۶  
 .... رسانندگی گرمایی شبکه‌ای ۱۶۰  
 نفوذپذیری خلأ ۳۹۹  
 نقره (Ag) ۲۲، ۱۱۹، ۵۰-۲۴۹، ۲۸۱، ۳۴۳  
 ۵۸۶، ۴۲۲  
 ابررسانایی .... ۵۶۴  
 ارتعاشات شبکه .... ۳-۱۳۲، ۱۳۵  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۵، ۵۰-۲۴۹  
 چسبندگی .... ۲۶۷  
 خواص گرمایی .... ۴-۲۸۳، ۵-۲۹۴، ۲۹۸  
 ساختار الکترونی .... ۱۳-۳۰۶  
 ساختار نواری .... ۴-۲۸۳  
 گاز الکترون آزاد .... ۱۸۳، ۱۸۸، ۱۹۵، ۱۹۷  
 مطالعات طیف‌سنجی .... ۵-۲۹۴  
 مقاومت الکتریکی .... ۱۶-۳۱۵، ۳۲۴  
 .... نیمرساناها ۳۷۲  
 نقص (در بلورها)  
 .... اتم‌های بینابینی ← اتم‌های بینابینی  
 .... تهیجا ← تهیجا  
 .... دررفتگی ← دررفتگی‌ها  
 .... روی هم‌چینی ۱۲-۱۱۰  
 .... فرانکل ۱۲۵
- نیمرساناها ۳۸۷-۹۰، ۳۸۹  
 .... یونی ۲۵، ۹-۲۸، ۳۲، ۱۱۴، ۷-۱۲۵  
 ۱۶۷، ۴۹۲، ۵۰۹  
 نوارها ۲۲۳  
 دافعه .... ۲۶۷  
 شاخص .... ۲۲۳  
 ظرفیت ۸-۱۷۷، ۴۹۱  
 .... نیمرساناها ۳-۳۴۱، ۶-۳۴۵، ۳۴۸-۳۴۵  
 ۷-۳۵۴، ۶-۳۶۵، ۹-۳۶۸، ۳۷۵، ۹-۳۷۸  
 .... نیمرساناهای آلی ۳۸۷، ۳۹۳  
 .... رسانش ← نوار رسانش  
 نوار رسانش ۸-۲۶۷، ۲-۴۲۱  
 .... پتانسیل دوره‌ای ۶-۲۴۵، ۵۰-۲۴۹  
 .... ساختار الکترونی آلیاژها ۴-۳۰۳، ۹-۳۰۶  
 .... محیط دی‌الکتریک ۴۹۱، ۵۰۷-۸  
 .... نیمرساناها ۲-۳۴۱، ۶-۳۴۴، ۹-۳۴۸  
 ۳۵۱، ۷-۳۵۴، ۳۶۰، ۳۷۵، ۳-۳۸۲  
 .... آلی ۳۸۷، ۳۹۳  
 .... آمورف ۶-۳۶۵، ۹-۳۶۸  
 .... لیزر ۹-۳۷۸  
 نور ۱۱۵، ۱۵۱، ۹۸-۲۸۸، ۸۱-۳۷۸، ۵۹۱  
 و ← آثار اپتیکی  
 .... سیلیکون ۷۱-۳۶۹

نیمرسانها ۲، ۷-۵، ۹، ۱۱، ۱۵-۱۴، ۲۳، ۱۶۷،  
 ۹۴-۳۴۱  
 .... آلاییده ۵-۳۵۲  
 .... آلی ۹۴-۲۸۷  
 .... آمورف ۷۱-۳۶۴  
 .... ابررسانایی ۵۴۰، ۵۵۷، ۵۵۹، ۵۶۱، ۵۶۴-۵  
 .... اکسیدی ۴-۳۶۱  
 بلورها .... ۴۶، ۱۱۵  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۲۵، ۲۳۷، ۲۴۳، ۲۵۴  
 پراش .... ۷۸، ۹-۸۸  
 حفره‌ها در .... ۷-۳۳۶  
 سطح فرمی .... ۲۸۱  
 .... سطوح ۵۷۲، ۵۹۱  
 .... در کامپیوتر ۹-۴۶۸  
 لیزر .... ۸۱-۳۷۸  
 .... محیط دی‌الکتریک ۵۰۶  
 مطالعات طیف‌سنجی .... ۲۸۹  
 مواد جدید .... ۴-۳۷۱  
 .... NMR ۶۰۶  
 نیویات‌ها ۵۰۴  
 نیوتن  
 قانون .... ۳۲۱  
 وارونی جمعیت ۹-۲۷۸  
 واگردانی ۴۵۴، ۴۵۶، ۴۶۳-۴، ۴۶۶-۷، ۴۵۳  
 وانادیم (V) ۷۴، ۲۴۷، ۴۱۶، ۵۱۵، ۵۳۷  
 ویدمان - فرانس  
 قانون .... ۲۰۰  
 ویس ۸-۴۲۷، ۴۳۹  
 رهیافت .... ← رهیافت ویس

.... گاز الکترون آزاد ۵-۱۹۰  
 .... محیط دی‌الکتریک ۴۸۳، ۴۸۸  
 ۸-۴۹۰، ۵۰۶  
 نوری  
 رشته‌های .... ۸۱-۳۷۹  
 نوسان‌های چگالی بار ۳-۱۷۲، ۱۰-۲۰۹  
 نوسان‌های فریدل ۲۰۹، ۲۱۱  
 نوترون‌ها ۹، ۱۵، ۵-۷۳، ۱۲۵، ۵۸۵، ۵۹۷  
 .... ارتعاشات شبکه ۱۴۱، ۱۵۸  
 پراش .... ۵۹، ۶۳-۷۳  
 پراکندگی ناکشسان .... ← پراکندگی  
 .... مغناطیس ۲-۴۵۰  
 نیئوبیم (Nb) ۴۶۷، ۵۱۲، ۵۱۵، ۵۳۷  
 نیتروژن (N) ۱۳، ۴۰۴، ۷-۴۰۶، ۵۵۸، ۵۶۴  
 مونوکسید .... (NO) ۴۰۴، ۷-۴۰۶  
 نیتrideها ۳۶۱  
 نیروی پییر-نابارو ۱۱۲  
 نیروی واگردانی ← واگردانی  
 نیکروم ۳۴۳  
 نیکل (Ni) ۶۹، ۳۱۳، ۳۷۲، ۴۷۱، ۵۸۸، ۵۹۴  
 پتانسیل دوره‌ای .... ۲۴۷، ۲۴۹  
 پسماند .... ۴۵۷، ۴۶۳، ۴۶۷  
 خاصیت فرومغناطیسی .... ۸-۲۸۷، ۴۲۵  
 ۴۴۹-۵۰، ۴۳۹، ۴۳۶-۷، ۴۳۲-۴  
 خاصیت مغناطیسی .... ۴۰۵، ۴۲۳، ۴۲۵  
 ساختار نواری .... ۳۱۱  
 مقاومت الکتریکی .... ۳-۳۲۲  
 نیل ۴۴۳، ۴۴۵، ۴۵۱، ۴۵۹  
 دمای .... (T<sub>N</sub>) ۴-۴۴۳، ۴۷۸، ۵۲۳، ۵۵۹، ۶۲۱

ش ت پ ۴۵ ....

م دم ۳۹ ....

م رم ۳۹ ....

مکعبی ساده ۳۹ ....

ویگنر-سایتس ۷-۳۶، ۲۲۳، ۵۸۲ ....

ارتعاشات شبکه ۱۴۰، ۱۴۲، ۱۴۵-۷، ۱۴۵،

۱۵۴-۵، ۱۴۹-۵۰

یکه ۹-۳۶، ۲-۴۱، ۴۴، ۴۶، ۶۶-۶، ۷۵-۶،

۲۳۱، ۱-۵۶۰

سطوح ۵۷۱، ۵۷۹، ۵۸۱ ....

ارتعاشات شبکه ۱۴۰، ۱۴۶، ۱۵۰ ....

یاقوت ۲۸

یانگ

آزمایش دوشکاف .... ۵۵۱، ۵۵۳

فریزهای .... ۵۵۳

مدول .... ۹۵، ۱۳۶

ید (I) ۲، ۲۷

قانون کوری- .... ۴۲۷

میدان .... ۶۱۵، ۴۷۰

حال

اثر .... ۱۹۶، ۹-۱۹۸، ۳۲۸، ۳۳۵، ۳۶۰، ۵۵۹

اثر کوانتومی .... ۷-۳۸۲

ضریب .... (R<sub>H</sub>) ۷-۱۹۶، ۱۹۹، ۳۲۸، ۳۶۰،

۳۶۴، ۶۱۰

مقاومت .... ۱۹۹، ۳۸۵

هالیدهای قلیایی ۲، ۹، ۲۷، ۴۸۹، ۴۹۷، ۵۰۱، ۵۰۷

هسته‌ها ۶۲۴-۵۹۷

همارایی ۴۳، ۷۷

ش ت پ ۴۵ ....

فلزات مایع ۷۷

م دم ۴۳ ....

م رم ۴۳ ....

همپوشی اریبتالی ۳۰، ۲۶۳، ۳-۳۶۲، ۴۰۶،

۴۵۰، ۷-۵۰۶

.... و پتانسیل دوره‌ای ۶-۲۴۴، ۲۴۸، ۲۵۲

هیدروژن (H) ۱۳، ۱۵، ۱-۳۰، ۳۶۹، ۴۰۳، ۴۴۸

.... سطوح ۵۷۰، ۵۹۲، ۵۹۴

کلرید .... (HCl) ۴۸۵

یاخته

.... بسپت ۶-۳۵، ۹-۳۸، ۴۲، ۵-۴۴، ۳۴۸

۵۷۲، ۶۱۰

ارتعاشات شبکه ۱۴۰، ۱۴۶، ۱۵۰ ....

.... پتانسیل دوره‌ای ۲۱۷، ۲۲۵، ۱-۲۳۰

.... پراش ۶۷، ۸۸

.... سطوح ۲-۵۷۱، ۸۰-۵۷۹