

الحالة الصلبة للمادة

The Solid State of Matter

خواص المادة الصلبة :

تتميز المادة الصلبة بخواص منها :

(١) عدم تغير شكلها وحجمها (تأخذ شكلاً وحجماً ثابتاً لا يتأثر بالضغط أو الحرارة)، (لماذا؟) ويرجع السبب في ذلك إلى أنه في الصلب تكون الوحدات التركيبية (سواءً كانت ذرات أو أيونات أو جزيئات) مترابطة مع بعضها البعض بقوة كبيرة منتظمة تماماً (قوى التجاذب فيما بين جسيمات المادة الصلبة عالية)، ومثبتة في أماكن محددة، ولا يكون ترتيبها الفراغي عشوائياً كما هو الحال في الغازات والسوائل، وتتذبذب الجسيمات بالنسبة لأماكنها المحددة ولكنها لا تترك المادة.

(٢) درجة انصهارها عالية.

(٣) كثافتها عالية.

(٤) عدم قابليتها للانضغاط أو الانتشار.

(٥) تأخذ شكلاً هندسياً يطلق عليه الشبكة البلورية.

وتقسم المواد الصلبة إلى :

• مواد صلبة بلورية.

• مواد صلبة غير بلورية.

وتتميز المواد الصلبة البلورية بأن لها :

• نقطة انصهار محددة

• حرارة انصهار محددة

• شبكة بلورية محددة

• تكون الذرات، الأيونات أو الجزيئات في الصلب المتبلر مرتبة في نظام محدد، يتكرر على الدوام.

وقد تكون قوى الربط ناشئة عن :

• التجاذب بين الأيونات الموجبة والسالبة، كما في كلوريد الصوديوم (NaCl).

• أو تكون نتيجة لوجود روابط كيميائية تتماسك فيها الذرات بروابط تكافؤ في تركيبات متواصلة كما في الماس.

• وقد تنشأ قوى الربط عن تجاذب الجزيئات كما في ثاني أكسيد الكربون (CO₂) الصلب (الثلج الجاف).

وتعرف المواد الصلبة التي لا تتوافر فيها الشروط السابقة بالمواد الصلبة غير البلورية.

ومن أمثلة المواد الصلبة غير البلورية :

الزجاج - المطاط - الصمغ الجامد.

وقد أطلق تعبير (أمورفي) على المادة التي :

• لا يكون لها شكل هندسي طبيعي أو تركيب داخلي مرتب،

• لا يكون لأسطحها أوجه محددة، متكررة كما هو الحال في المادة البلورية.

وتكون جسيمات المادة الأمورفية مرتبة ترتيباً عشوائياً كما هو الحال في السوائل. ولذلك فإنها تعتبر سوائل في مدى من درجات الحرارة، بخلاف المواد البلورية التي تنصهر عند درجة حرارة ثابتة.

- وإذا ما اختلفت خواص البلورات (قوى الشد، المرونة، التوصيل الحراري، التوصيل الكهربائي، معامل الإنكسار، سرعة الذوبان) باختلاف الإتجاهات، فإن الجامد يعرف بأنه غير منتظم وتتضح هذه الظاهرة في جميع البلورات ماعدا الأنظمة المكعبة أو المنتظمة.
- وإذا تساوت خاصية ما في جميع الإتجاهات، تعرف البلورة بأنها منتظمة. وتتميز البلورات المكعبة وغير المتبلرة بأن لها خواص متماثلة مميزة في جميع الإتجاهات، ويعتمد حجم البلورات وكمالها على سرعة تكوينها.

المواد الصلبة البلورية Crystalline Solids

عندما تتجمد معظم المواد أو عندما تحضر في تفاعل ترسيبي، فإنها تكون بلورات لها أشكال عالية الانتظام ومتماثلة. وتعتبر معالم سطح البلورة العالية الانتظام إنعكاساً للنمط المتكرر المنظم للذرات أو الأيونات أو الجزيئات المتواجدة ضمنها. ولقد مكن هذا الانتظام من إجراء تحليل مفصل لبنيات المواد الصلبة وأدى الى معظم معرفتنا ومعلوماتنا عن أشكال الجزيئات وحجوم الذرات والأيونات.

أقسام المواد الصلبة من حيث درجة التجمد

١) مواد صلبة بلورية (Crystalline Solids) (مواد يكون لها درجة تجمد محددة وثابتة):

وهي مواد توجد على هيئة بلورات ذات أشكال هندسية محددة (تمتاز بنوع من الانتظام والترتيب) مثل ملح الطعام (NaCl) (الملح الصخري rock salt) والكبريت (S) والفلزات مثل النحاس (Cu) وغيرها. وتمتاز المواد الصلبة البلورية بأن درجة تجمدها ثابتة لأنها تمتاز بالانتظام والترتيب في شكلها البلوري.

٢) مواد صلبة غير بلورية (أمورفية Amorphous Solids) (مواد لا يكون لها درجة تجمد محددة وثابتة)

لا تمتاز هذه المواد بالانتظام (لا تتواجد في صورة هندسية محددة) كما للمواد الصلبة البلورية، لذلك فإنها لا تتجمد عند درجة حرارة ثابتة. ومن أمثلة هذا النوع الزجاج والمطاط، والبلاستيك.

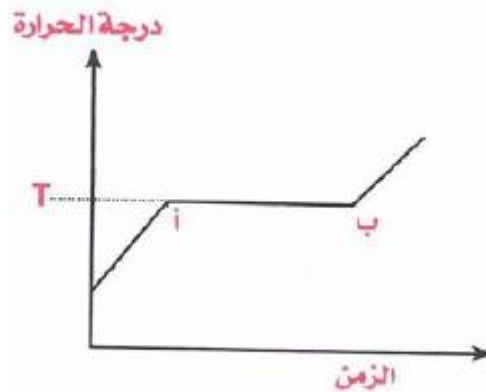
التمييز بين المواد البلورية وغير البلورية باستخدام منحنيات الإنصهار

منحنى الإنصهار هو: رسم بياني يبين العلاقة بين درجة الحرارة (T) وزمن التسخين (t) ويمكن التمييز بين المواد الصلبة البلورية عن غير البلورية من خلال منحنيات الإنصهار، ويتم ذلك عملياً بتسخين المادة الصلبة في فرن ويغمس في المادة ثيرمو متر ثم نلاحظ التغيرات.

١) منحنى التسخين للمادة الصلبة البلورية

عند التسخين ترتفع درجة الحرارة حتى نصل الى النقطة (أ) (شكل ١) عندها تبدأ المادة بالانصهار حيث تثبت درجة الحرارة من النقطة (أ) الى (ب) وعندها تتواجد المادة في الحالة الصلبة والسائلة (في حالة اتزان) ودرجة الإنصهار تكون عند النقطة (T) على محور الصادات.

منحنى الانصهار للمواد البلورية



شكل (١) : منحنى الإصهار لمادة بلورية.

٢) منحنى التسخين للمادة الصلبة غير البلورية :

وفيها نجد أنه في المرحلة (أ- ب) (شكل ٢) تزداد درجة الحرارة زيادة طفيفة، بعكس المادة البلورية فإنها تثبت. كذلك نلاحظ أن درجة انصهار هذه المادة غير البلورية غير محددة أي يكون من (T_1) إلى (T_2) ، بينما المواد البلورية درجة انصهارها ثابتة عند (T) .

التركيبات البلورية Crystal Structures

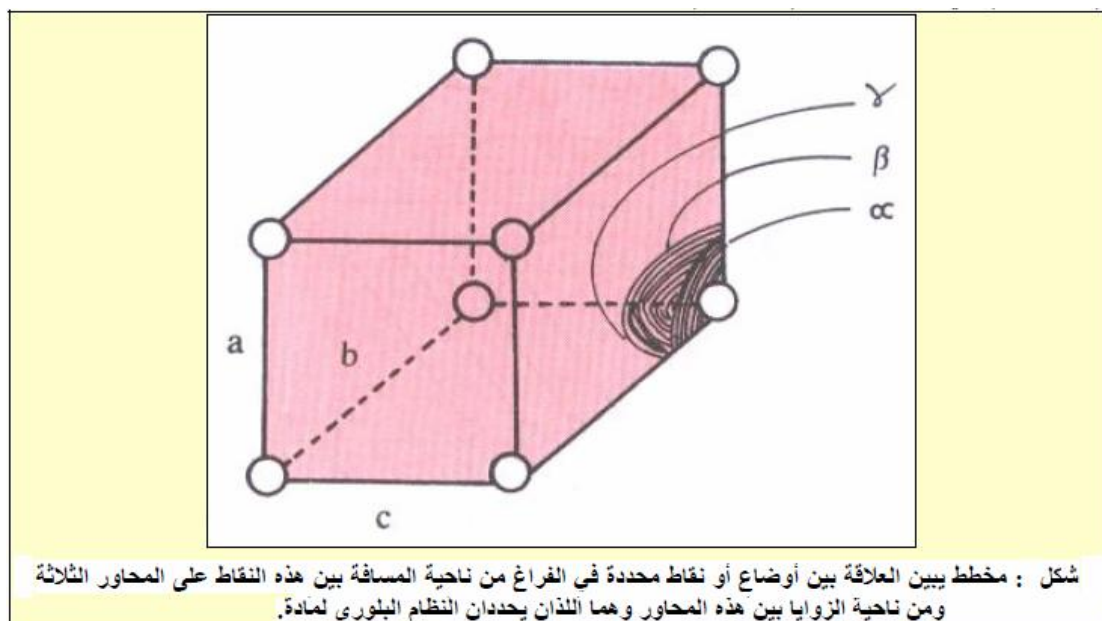
أثارت المواد البلورية كالتلج، الملح الصخري (NaCl)، الكوارتز (SiO_2) والأحجار الكريمة الاهتمام منذ زمن بعيد، غير أن فهم الحالة البلورية لم يتم إلا مؤخراً. وقد بدأ فهم التركيبات البلورية بعد اكتشاف المجهر البصري وتطور هذا الفهم كثيراً بعد اكتشاف الأشعة السينية. إن الفكرة الأساسية (التي أثبتتها التجارب) في الانتظام الملاحظ في البلورات ما هو إلا انعكاس للانتظام على مستوى الذرات، الأيونات أو الجزيئات.

الشكل البلوري :

الشكل البلوري عبارة عن وحدات متراصة بطريقة معينة، وتسمى الوحدة الواحدة منها بخلية الوحدة (Unit Cell) وهي تتكون من ذرات أو جزيئات أو أيونات مرتبطة في ترتيب هندسي منتظم.

س) كيف تتحدد الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور؟

ج) تتحدد الشبكة البلورية لأي مركب صلب متبلور حسب مقادير الزوايا (α, β, γ) وحسب الأبعاد (a, b, c) في وحدة الخلية .



واستخدمت الأشعة السينية (X-ray) لدراسة ومعرفة أشكال المواد الصلبة وذلك بتسليط الأشعة على المادة الصلبة فتنتشت ثم تقاس كثافتها فتدل على المواقع الحقيقية للذرات في المواد الصلبة، وذلك عن طريق مجموعة نقاط لها نفس المسافات المتكررة في خطوط واحدة في اتجاه الزوايا فيسمى هذا النوع بالشبكية أو بالبلورة الشبكية (Crystal Lattice).

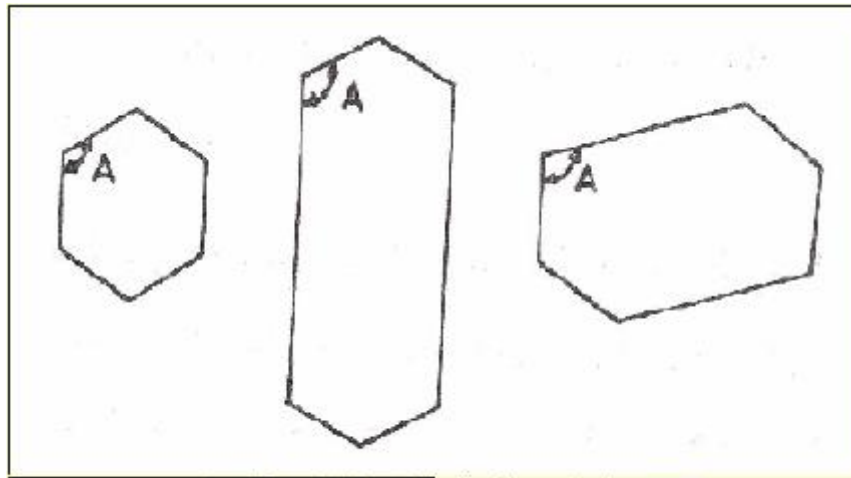
فالبلورة الشبكية الواحدة للمادة الصلبة عبارة عن وحدات متشابهة ومتكررة تسمى بوحدة الخلية (unit cell)، وهي تحمل كل الصفات الشبكية أو البلورية. فالمواد الصلبة تتجمد أو ترسب في أشكال بلورية منتظمة بل ومتناسقة والشائع منها الخلايا المكعبة.

التماثل Symmetry

قد يختلف شكل بلورة مركب أو عنصر ما، باختلاف الظروف التي يحدث عندها التبلور، ولكن دائماً تكون الزوايا بين الأوجه ثابتة. فبينما يعتمد الشكل الخارجي على النمو النسبي للأوجه المختلفة، إلا أن الزوايا بين الأوجه تبقى دون تغير، ويوضح ذلك بالتمثيل ثنائي الإتجاه ونرى في الشكل (١٢) أن الزوايا مثل A بين الأزواج من الجوانب المرادفة تكون مماثلة في كل حالة بالرغم من اختلاف الأشكال تماماً.

وبذلك فإن قياس الزوايا في البلورة تعتبر جزءاً هاماً بالنسبة لدراسة البلورات في علم يعرف بعلم البلورات، والجهاز المستخدم يعرف بالجونيوميتر، وبالإضافة إلى الزوايا، فإن هناك خاصية هامة للبلورات تعرف بالتماثل وينص قانون التماثل على أن:

(جميع البلورات من نفس المادة يكون لها نفس عناصر التماثل).

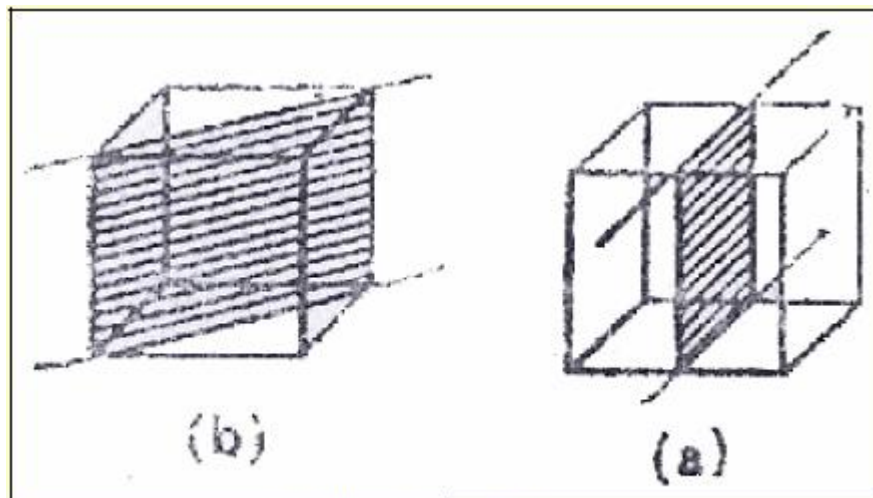


شكل : التماثل رغم اختلاف الأشكال.

عناصر التماثل

١) مستوى التماثل :

يقال أن البلورة لها مستوى تماثل عندما يمكن تقسيمها بواسطة مستوى تخيلي الى قسمين، بحيث يكون أي منهما عبارة عن صورة مضبوطة في المرآة للأخر (شكل ١).

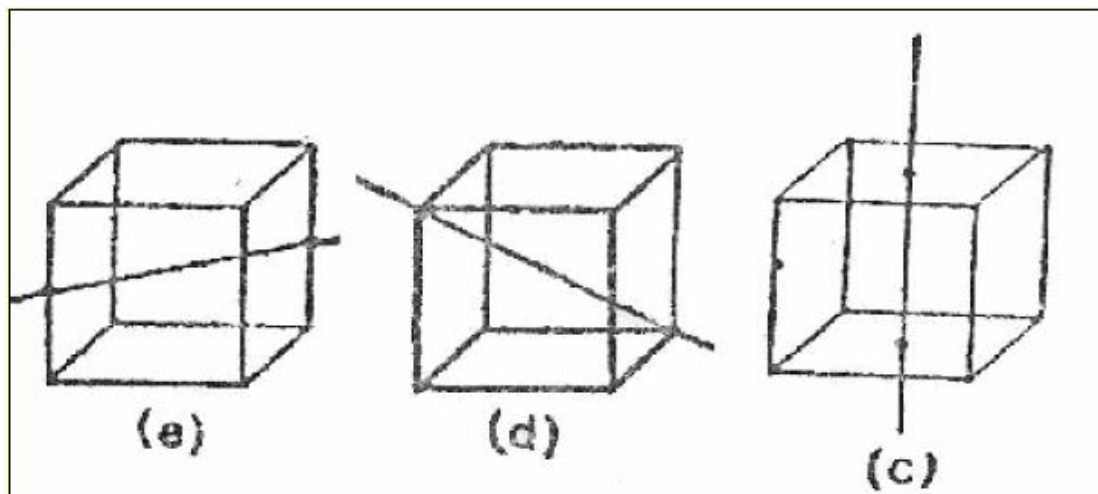


شكل : مستوى التماثل

٢) محور التماثل :

هو ذلك الخط التخيلي الذي يمكن أن يرسم عبر مركز البلورة، وتدور حوله البلورة (360°) بحيث تقدم نفس الصورة دون تغير أكثر من مرة واحدة، أثناء دورة كاملة (شكل ١٤). وفي الحقيقة فإنه من الممكن أن نجد بلورات تظهر دون تغير، نفس الصورة مرتين، ثلاث، أربع، أو ست مرات، وذلك أثناء دورة كاملة مقدارها (360°). ويعرف الخط بمحور التماثل.

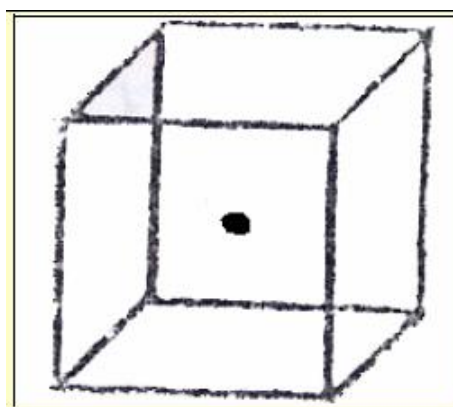
- فإذا ظهر الشكل الأصلي مرة ثانية بعد دوران (180°) درجة يعرف المحور بان له تماثل ثنائي
- وهناك إمكانيات أخرى لتكرار الشكل الخارجي للبلورة بعد كل (120°) درجة بالنسبة للمحور ثلاثي التماثل
- أو بعد (90°) درجة للمحور رباعي التماثل
- أو بعد (60°) درجة بالنسبة للمحور سداسي التماثل
- وبالإضافة الي ذلك فإنه قد يكون للبلورة مركز تماثل.



شكل : محور التماثل

٣) مركز التماثل :

هي تلك النقطة التي إذا رسم عبرها أي خط فإنه سوف يتقاطع مع سطح البلورة عند مسافات متساوية من كل الإتجاهات (شكل ١٥). ويمكن أن يكون للبلورة مستوى واحد أو أكثر، وكذلك محور تماثل واحد أو أكثر، ولكن لا يكون لها أكثر من مركز تماثل واحد. وفي الواقع هناك بلورات ليس بها مراكز تماثل لأنها تنمو بمعدل مختلف في اتجاهات متضادة.



شكل : مركز التماثل

أهمية عناصر التماثل

وتحدد عناصر التماثل نوع البلورات أو بعبارة أخرى يعتمد العدد الكلي لعناصر التماثل، وكذلك الأنواع المختلفة من التماثل على طبيعة البلورة، ففي بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) وهي بلورة مكعبة، يوجد (23) عنصر تماثل، ولذلك تعرف بأنها بلورة عالية التماثل، أما بلورة كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ فإنها عالية في عدم التماثل، وليس لها عناصر تماثل .

الشبكة الفراغية

يعتمد الشكل البلوري على :

- نوع قوى الربط
 - الحجم النسبي للأيونات أو الذرات المختلفة، وعوامل أخرى عديدة.
- وتتكون البلورة من تكرار مجموعة أساسية من الذرات أو الأيونات في ثلاثة اتجاهات، وتمثل الشبكة البلورية بالشبكة الفراغية.

الشبكة الفراغية

الشبكة الفراغية عبارة عن توزيع النقاط المتكونة نتيجة لتحرك نقطة واحدة، بزيادات ثابتة على طول محاور البلورة الثلاث. ويؤدي انتظام التركيب البلوري الى فكرة الشبكة الفراغية.

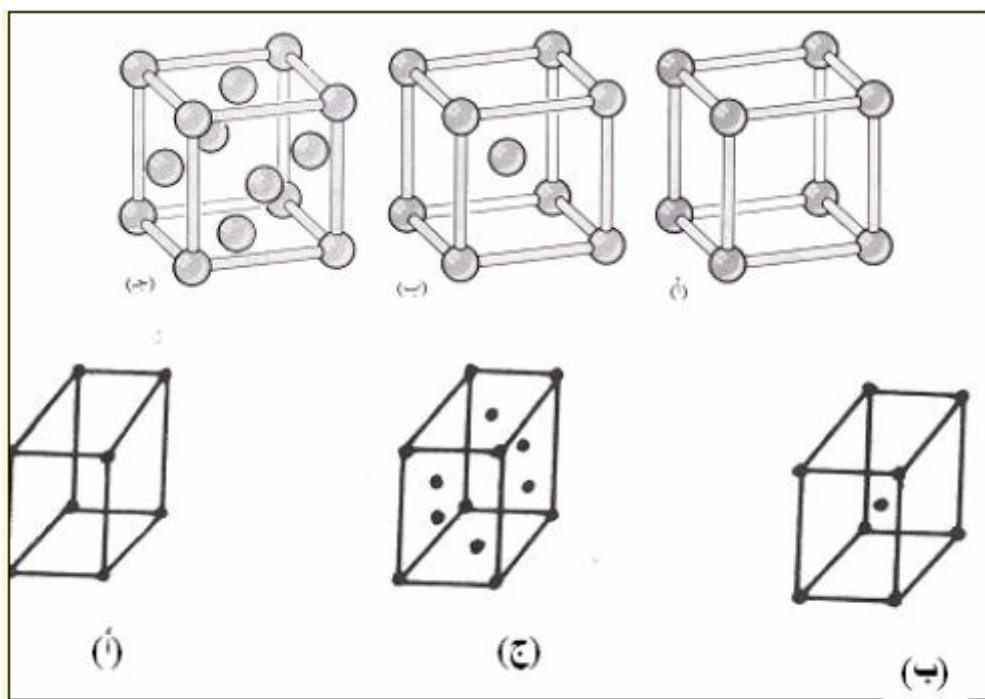
(س) ما الذي يحدد الشكل الخارجي للبلورة؟

الذي يحدد الشكل الخارجي للبلورة هو :

- شكل الخلية الوحدة
 - وأبعادها
- ونتيجة لمناقشات هندسية، فقد أمكن إثبات أنه من الممكن أن يوجد فقط ١٤ شبكة فراغية بسيطة مختلفة. وبعبارة أخرى فإنه يوجد ١٤ طريقة، ويمكن بواسطتها للنقاط المتماثلة أن تترتب في نظام ثلاثي الإتجاه.

شبهات برافيس الفراغية Bravais Lattice

وتعرف الأنواع المختلفة من الشبكة الفراغية بشبهات برافيس (Bravais Lattice) فمثلاً تتكون جميع البلورات في النظام المكعبي، أو المنتظم من واحد أو أكثر من ثلاثة أنواع من الشبهات وهي : مكعب بسيط (شكل أ) - مكعب مركز الجسم (شكل ب) - مكعب مركز الوجه - (شكل ج) .



شكل : الخلايا الوحدة الثلاثية التي تنتمي الى النظام المكعب
 (أ) مكعب بسيط (ب) مكعب مركزي الجسم (ج) مكعب مركزي الوجه

- وتتكون الشبكة الفعلية من تكرار الخلية الوحدة (أ، ب أو ج) هذه في ثلاث اتجاهات.
 - ويكون الخلية المكعبة البسيطة نقاط فقط عند أركان كل مكعب وحدة
 - وتحتوي الشبكة ممرکز الوجه بالإضافة الى تلك النقاط في الأركان على نقاط في مركز كل من الأوجه الست
 - بينما تشمل الشبكة ممرکز الجسم على نقطة في كل مكعب، بالإضافة الى تلك النقاط الموجودة في الأركان.
- وقد تبين من اعتبارات هندسية أنه من الممكن أن يكون للبلورة نظرياً، تجمعات لعناصر التماثل عددها (32) وهي تعرف بنقاط المجموعات وبالإضافة الى شبكات برافيس، فإن نقاط المجموعات تؤدي الى ترتيبات مختلفة، تعرف بالمجموعات الفراغية. واعتماداً على عناصر تماثل كل بلورة فإنها يجب أن تنتمي الى واحد أو أخرى من هذه المجموعات.

تركيب البلورة

إن الأشكال البلورية تنشأ من تكرار تلاصق وتراص وحدات صغيرة متماثلة تماماً، ترتبت فوق بعضها، وفي جميع الإتجاهات ويطلق على الوحدة الصغيرة اسم الخلية الوحدة Unit Cell، أو الخلية الأساسية Basic Cell أو الخلية الأولية Primary Cell، وأن الشبكات البلورية الفراغية تنشأ من تراكم هذه الوحدة.

تكوين الخلية الوحدة

تتكون الخلية الوحدة من جزيئات أو مجموعات ذرية، أو ذرات أو أيونات وتؤلف جسيمات الخلايا الوحدة صفوفاً من نقاط متباعدة عن بعضها أبعاداً متساوية وتأخذ الصفوف الإتجاهات الفراغية الثلاث (a, b, c) وتشكل بذلك الشبكة الفراغية، وتكون فيما بينها زوايا يرمز لها (α, β, γ) وقبل استخدام الأشعة السينية في دراسة الأجسام البلورية، فقد كانت المعلومات عن تركيب البلورة، أو الأنظمة البلورية تعتمد على قياسات الزوايا بين الأوجه الخارجية للبلورة. ولكل خلية أوجه وأحرف :

والوجه : هو المستوى الخارجي المحدد للبلورة ويدل على التركيب الداخلي المنتظم لجسيمات البلورة. وتنتج الأحرف من إلتأم وجهين للبلورة. وللخلية الأساسية زوايا تقع بين هذه الأوجه.

The Crystal Systems الأنظمة البلورية

س) عرف التبلور

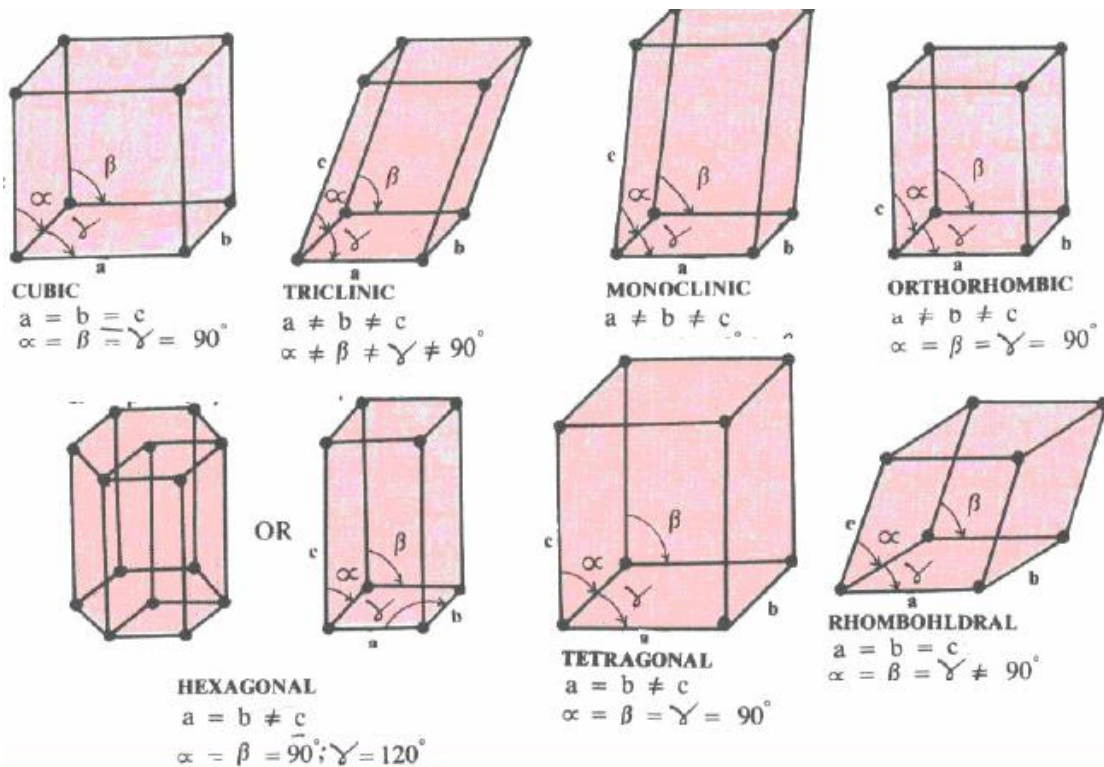
ج) التبلور هو انتظام جسيمات المادة الصلبة (جزيئات، ذرات أو أيونات) في أوضاع محددة في الفراغ ذات علاقة ثابتة ببعضها البعض، ولا تختلف لنفس المادة مهما كانت طريقة التبلور ولكنها تختلف من مادة لأخرى.

عدد الأشكال البلورية :

عدد الأشكال البلورية يربو (يزيد) على مائتي شكل، وكل مجموعة من هذه الأشكال تتشابه في تماثلها بحيث أرجعت الى (٣٢ قسماً)، وكل مجموعة من هذه الأقسام تتشابه في العلاقة بين أطوال محاورها (a, b, c) وفي الزوايا الموجودة بين هذه المحاور (α, β, γ) ، بحيث أرجعت الى الأنظمة البلورية السبع المعروفة وقد صنّفها العالم برافيس عام ١٨٤٨م.

جدول (٢) : الأنظمة البلورية السبعة

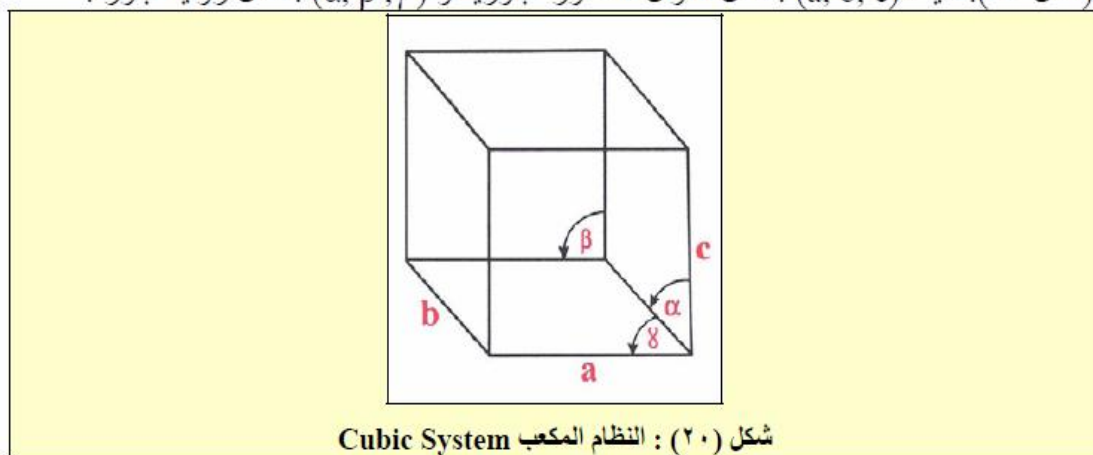
النظام	طول الوحدة	الزوايا	أمثلة
المكعب cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	الماس، ملح الطعام CaF_2 , ZnS, (rock salt) NaCl
رباعي الأوجه Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	الزركون Zr، ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، KH_2PO_4 , SnO_2
سداسي الأوجه Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	الزنك، المغنيسيوم Mg، HgS، SiO_2 (silica)
ثلاثي الأوجه Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	الكالسيت (Calcite) CaCO_3 ، البزموت Bi، NaNO_3
المعيني Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	البارايت، البروم Br_2 ، BaSO_4 ، $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (epsomite)
أحادي الميل Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	كبريتات الصوديوم المائية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
ثلاثي الميل Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	كبريتات النحاس المائية $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Potassium Dichromate)



وفيما يلي وصفاً لهذه الأنظمة :

أولاً : النظام المكعب (Cubic System) :

ويمتاز هذا النظام أن كل زوايا المكعب قائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) وأحرفه متساوية ($a = b = c$) (شكل ٢٠). حيث (a, b, c) تمثل أطوال المحاور البلورية و (α, β, γ) : تمثل زوايا البلورة.

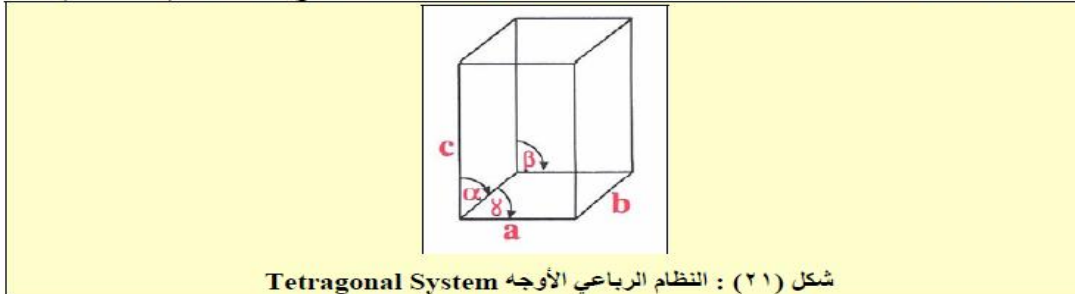


شكل (٢٠) : النظام المكعب Cubic System

مثاله : (١) كلوريد الصوديوم (NaCl) (٢) كلوريد السيزيوم (CsCl) (٣) ألماس (C)

ثانياً : النظام الرباعي الأوجه (Tetragonal System)

وهو منشور رباعي قائمة قاعدته شكلها مربع ($a = b$)، ويمتاز هذا النظام بأن كل زواياه قائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) وبالنسبة لأحرفه فإن ($a = b \neq c$).
ووجهه الجانبية مستطيلة متساوية، وارتفاعه يختلف عن طول أحد أضلاع القاعدتين (شكل ٢١).

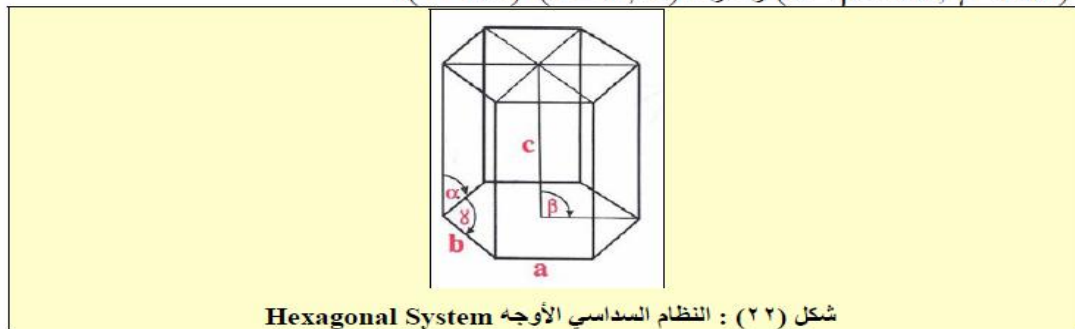


شكل (٢١) : النظام الرباعي الأوجه Tetragonal System

مثاله : (١) ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) (٢) ثاني أكسيد القصدير (SnO_2) (٣) الزركونيوم Zr

ثالثاً : النظام السداسي الأوجه (Hexagonal System)

وهو منشور قائمة قاعدته شكلها سدس، متساوي الأضلاع. ويمتاز هذا النظام بأن زواياه ($\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$) وأحرفه ($a = b \neq c$) (شكل ٢٢).



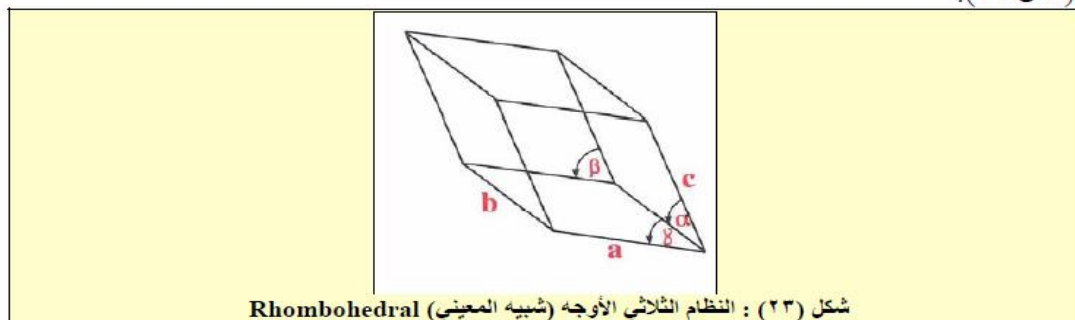
شكل (٢٢) : النظام السداسي الأوجه Hexagonal System

مثاله (١) الزنكايت (٢) الكوارتز (SiO_2) (٣) المغنسيوم Mg (٤) الجرافيت (C)

رابعاً : النظام الثلاثي الأوجه (Trigonal System)

أو النظام شبيه المعيني (Rhombohedral)

النظام الثلاثي الأوجه (ويسمى أيضاً النظام شبيه المعيني) يشبه هذا النظام شكل مكعب وجوهه مائلة على بعضها، وأحرفه متساوية الطول ($a = b = c$) وزواياه متساوية لكنها ليست قائمة ($\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$) (شكل ٢٣).

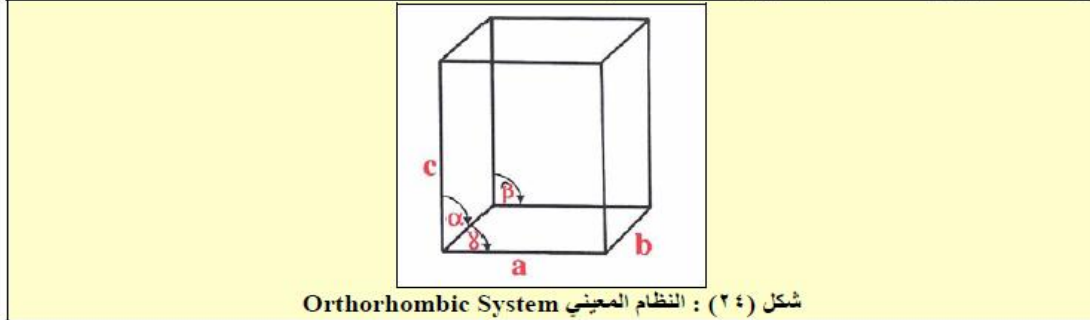


شكل (٢٣) : النظام الثلاثي الأوجه (شبيه المعيني) Rhombohedral

مثاله (١) الكالسيت ($CaCO_3$) (٢) أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) (٣) البزموت Bi

خامساً : النظام المعيني (Orthorhombic System)

هذا النظام كل زواياه قائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) وبالنسبة لأحرف وجوهه فتختلف أطوالها ($a \neq b \neq c$)، وهذا النظام يشبه شكل علب الكبريت (شكل ٢٤).

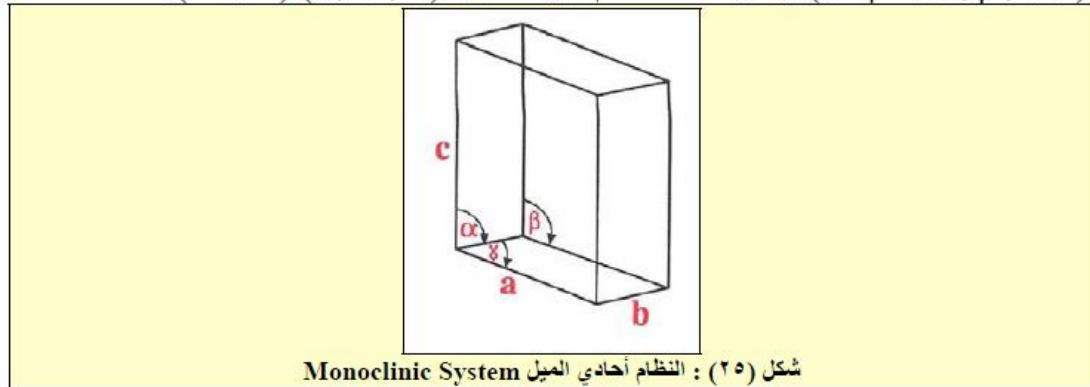


شكل (٢٤) : النظام المعيني Orthorhombic System

مثاله : (١) الباريت (٢) كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (٣) كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 (٤) الكبريت S (٥) البروم (Br_2)

سادساً : نظام أحادي الميل (Monoclinic System)

هذا النظام له أربعة وجوه مستطيلة ووجهان متوازي أضلاع، وله زاويتان قائمتان والثالثة غير قائمة ($\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$). وأحرف هذا النظام غير متساوية ($a \neq b \neq c$) (شكل ٢٥).

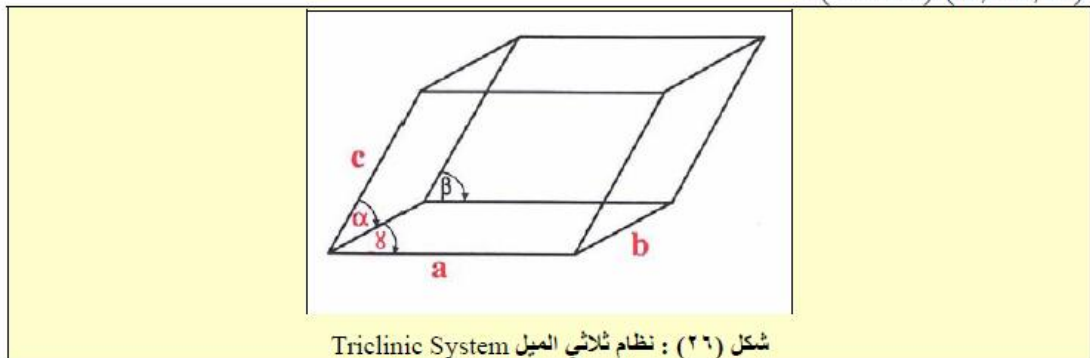


شكل (٢٥) : النظام أحادي الميل Monoclinic System

مثاله : (١) كبريتات الصوديوم المائية ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) (٢) كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) (٣) كرومات الرصاص ($PbCrO_4$)

سابعاً : نظام ثلاثي الميل (Triclinic System)

كل زوايا هذا النظام غير متساوية وغير قائمة ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) وأحرفه غير متساوية ($a \neq b \neq c$) (شكل ٢٦).



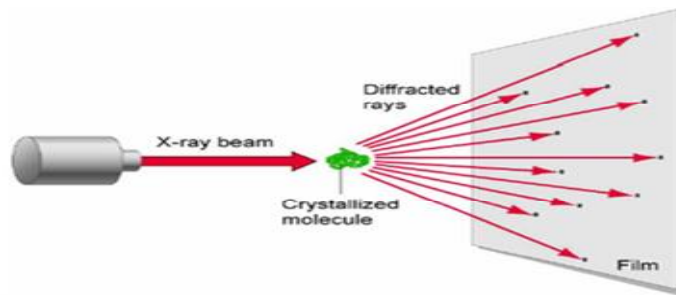
شكل (٢٦) : نظام ثلاثي الميل Triclinic System

مثاله (١) كبريتات النحاس المائية ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (٢) ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$

Crystal Diffraction الحيوذ البلوري

يمكن الحصول على معلومات وتفاصيل وافية عن التركيب البلوري مثل حجم أصغر خلية في البلورة ومواضع نوى الذرات في داخل الخلية والتوزيع الإلكتروني داخل الخلية وأنماط اهتزاز ذرات البلورة فضل عن الزاوية المحصورة بين المستويات البلورية والمسافة الفاصلة بين المستويات البلورية المتوازية وغيرها من خلال الاستفادة من ظاهرة الانعطاف أو الحيوذ Diffraction. إن مرور شعاع ضوئي في وسط مادي يسبب استطارة ذلك الشعاع، ويتم ذلك بعمليتين منفردتين ومختلفتين الأولى انعكاس عشوائي Random Reflection حيث تتصرف جسيمات صغيرة معلقة في الوسط المادي بصفة مرايا صغيرة وتولد انعكاسا عشوائيا بسبب توجيهها العشوائي بالنسبة لاتجاه الشعاع الساقط عليها، ويحدث الانعكاس العشوائي عندما تكون أبعاد الجسم العاكس كبيرة مقارنة بالطول الموجي للضوء. أما العملية الثانية فتسمى بالحيوذ أو الانعطاف وهي تحدث عند وجود جسيمات في الوسط المادي اصغر من الطول الموجي للضوء الساقط، وبسبب ظاهرة الحيوذ تتصرف هذه الجسيمات بصفقتها مراكز للإشعاع وكل منها تشتت الضوء في جميع الاتجاهات. إن هذه العملية مشابهة تماما لمرور شعاع ضوئي خلال فتحة أو ثقب ثم يسمح له بالسقوط على شاشة حيث تتكون عليها تشكيلة من حزم مضيئة ومعتمة (إذا كان الضوء أحادي الطول الموجي) أو حزم (طيف مكون من أطوال موجية مختلفة كما هو الحال في الضوء الأبيض).

إن كلمة الاستطارة تعرف على إنها انحراف أي شعاع عن مساره نتيجة تفاعله هو والمادة، أي تغير اتجاه جسيم أو فوتون عند تفاعله هو والنواة أو الإلكترون. فإذا فقد الجسيم أو الفوتون المشتت (المنحرف عن مساره) قسما من طاقته فإن العملية تدعى تشتت غير مرنا أو استطارة غير مرنة Inelastic Scattering، وإذا لم يحدث تغير في الطاقة فإن العملية تدعى تشتت مرنا Elastic Scattering. إن ظاهرة الحيوذ هي حالة خاصة للاستطارة وهو يمثل استطارة متشاكهة أو متألفة Coherent Scattering بغض النظر عن كونها مصحوبة بتغير طاقة الشعاع (انتقال الطاقة بين الشعاع والوسط المادي) أو عدم تغيرها.



توجد ثلاثة أنواع أساسية من الجسيمات الموجية المتباينة الطاقة (أو الأطوال الموجية) التي يمكن استخدامها في تجارب الحيوذ، إن لكل نوع من تلك الجسيمات الأساسية تستخدم لتحقيق هدف معين وعلى ضوء ذلك يستخدم الجسيم الموجي الذي يتناسب مع ذلك الهدف. حيث إن الزاوية التي تحيد بها الموجة الساقطة بوساطة البلورة تعتمد أساسا على التركيب البلوري والطول الموجي المرافق للجسيم المستخدم في أي تجربة من تجارب الحيوذ. أما الأنواع الثلاثة من الجسيمات الموجية فهي :

X-rays Photons

Neutrons

Electrons

١ - فوتونات الأشعة السينية

٢ - النيوترونات

٣ - الإلكترونات

يتم التعامل مع الجسيمات المادية وفق فرضية دبرولي على أنها ذات طبيعة ثنائية (موجة- جسيم) ، ويتحدد طول الموجة المرافقة للجسيم وفق العلاقة التالية:

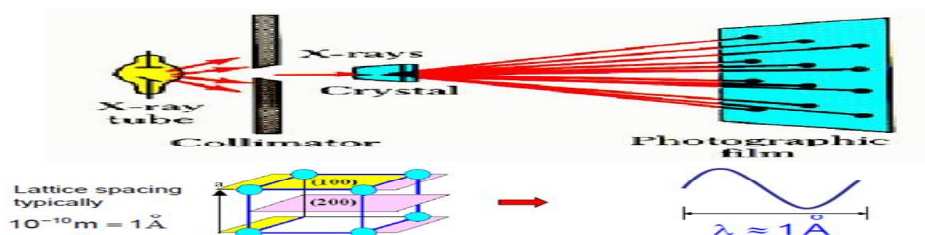
$$l = \frac{h}{p} \dots\dots\dots(1)$$

١ - فوتونات الأشعة السينية x-ray photons

تعتبر الأشعة السينية المصدر الرئيس للمعلومات عن بنية البلورات وذلك لأنها

- تتمتع بطيف واسع من الأطوال الموجية (الأشعة البيضاء)
- تتناسب تماما مع كافة الأبعاد بين ذرية في الجامد.

إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وإشعاعات غاما حيث لا تزيد أطوالها الموجية عن بضعة انكسترومات ولهذا السبب يفضل استخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري.



يمكن كتابة العلاقة بين طاقة الفوتون E وطوله الموجي λ بموجب علاقة أينشتين كالتالي:

$$E = hn = \frac{hc}{l} \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن ν يمثل تردد الفوتون و c تمثل سرعة الفوتون (الضوء) و h يمثل ثابت بلانك $(6.626 \times 10^{-34} J.s)$ أي أن:

$$I (A^\circ) \approx \frac{12.4}{E (KeV)} \dots\dots\dots(3)$$

وهذا يعني أن فوتونا ذا طول موجي انكستروم واحد له طاقة حوالي 12400 إلكترون فولت. وفي بعض تجارب الحيود قد تحتاج إلى فوتونات ذات طول موجي أقصر من ذلك بكثير أي ذات طاقة قد تصل إلى مئة كيلو إلكترون – فولت. إن الأشعة السينية عند سقوطها على بلورة ترى جميع ذرات تلك البلورة والكثرواناتها وبعد ذلك تشترك جميع الكثروانات البلورية في عملية الحيود ولكن بنسب متفاوتة. فعند تعرض إلكترون في بلورة إلى أشعة سينية فإن متجه المجال الكهربائي لهذه الأشعة يجبر الإلكترون على الاهتزاز بتردد مساو لتردد الفوتونات المؤثرة فيه ونتيجة لذلك يتم تعجيل الإلكترونات فتطلق إشعاعا في جميع الاتجاهات بتردد واحد ويسمى إشعاع الحيود وتسمى العملية بالحيود المرنة لتساوي تردد الفوتون المؤثر في الإلكترون مع تردد الفوتون المنبعث من الإلكترون .

٢- النيوترونات Neutrons

ترافق النيوترون موجة كما هو حال الإلكترون، ويمكن كتابة علاقة مبسطة بين طاقة النيوترون E وطول موجته ولكي يتحقق شرط الحيود نستخدم علاقة دبرولي :

$$l = \frac{h}{p} \dots\dots\dots(1)$$

نستنتج كمية الحركة الزخم (p) من الطاقة الحركية للنيوترون وهي:

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m_n l_n^2} \Rightarrow l_n = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_n}} \dots\dots\dots(4)$$

حيث ($m_n = 1.675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$) التعبير عن قيم الطاقة بالإلكترون فولت وطول الموجة بالأنجستروم نجد أن :

$$l_n \approx \frac{0.28}{\sqrt{E_n}} \text{ A}^\circ \dots\dots\dots(5)$$

حتى يكون طول موجة النيوترون من مرتبة بالأنجستروم يجب أن تكون الطاقة للنيوترون ($E_n = 0.08 \text{ eV}$)، وهذه الطاقة من مرتبة الطاقة الحرارية KT في درجة حرارة المختبر والتي تساوي 0.025 eV ولهذا السبب تدعى هذه النيوترونات بالنيوترونات الحرارية وتعتبر المفاعلات النووية من أقوى المصادر لإنتاج النيوترونات.

إن شحنة النيوترون متعادلة ولكنه يمتلك عزما مغناطيسيا بسبب عدم تطابق مركزي الشحنة الموجبة والسالبة التي يحملها ولذلك يستفاد من الحيود النيوترونية لدراسة التركيب البلوري للبلورات المغناطيسية حيث يتفاعل النيوترون بسبب عزمه المغناطيسي هو والكترونات هذه البلورات (وتظهر ذروات (قمم) إضافية تسمى الذروات المغناطيسية زمنها يمكن دراسة توزيع العزوم المغناطيسية للالكترونات)، فضلا عن تفاعله هو ونوى الذرات. وفي حالة المواد التي تمتلك بلورات غير مغناطيسية فإن النيوترون يتفاعل مع نوى الذرات فقط. ويمتاز الحيد النيوتروني عن حيود الأشعة السينية باستخدامه في اكتشاف تراكيب بعض العناصر الخفيفة مثل الهيدروجين، ومن خلال عملية الحيد النيوتروني يمكن التمييز بين العناصر المتجاورة في الجدول الدوري والتميز بين نظائر العنصر الواحد.

٣- الالكترونات Electrons

يمكن إيجاد العلاقة الرياضية بين طاقة الإلكترون E_e الطول الموجي λ_e المرافق له، حيث يتصرف الإلكترون بوصفه جسما مشحونا له كتلة ($m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$) ترافقها موجة طولها λ_e .

$$l_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_e}} \dots\dots\dots(6)$$

$$l_e = \frac{12.25}{\sqrt{E_e}} \text{ A}^\circ \dots\dots\dots(7)$$

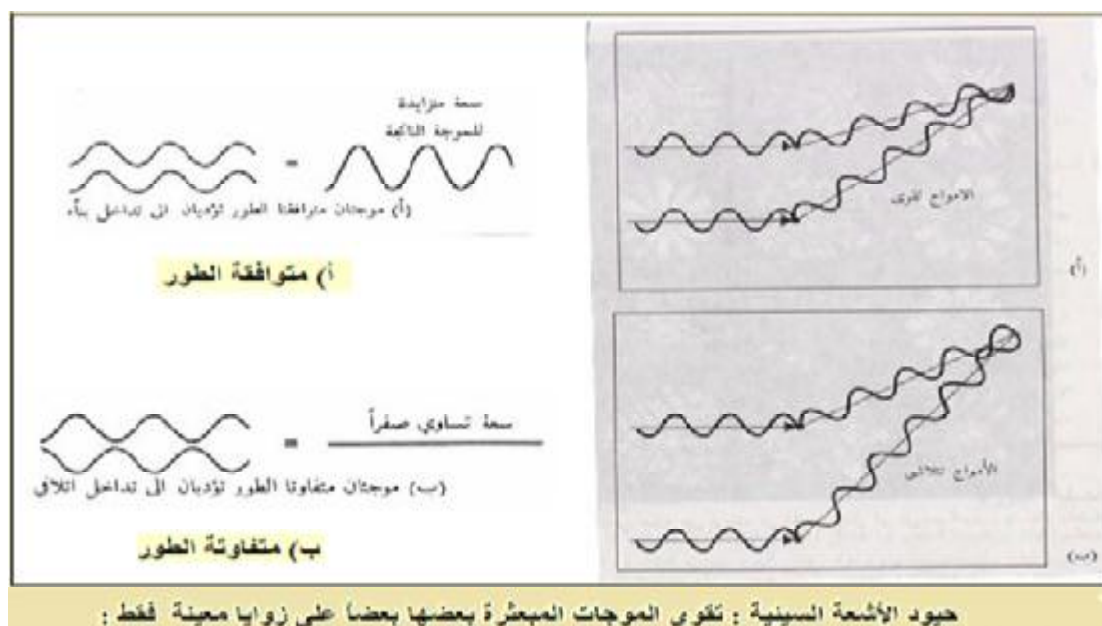
فإذا كان الطول الموجي λ_e المرافق للإلكترون إنجستروما واحدا فان طاقته تقترب من 150 إلكترون فولت وسرعته تقرب من ($v_e = 7 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$).

إن ظاهرة الحيود الإلكتروني هي في الأساس إثبات لوجود موجات ترافق الإلكترونيات بموجب نظرية دبرولي (De Broglie)، ولكن ما يميز الإلكترون عن الفوتون أو النيوترون

امتلاكه للشحنة ويتفاعل بقوة مع المواد ويخترقها إلى مسافات صغيرة نسبياً قد تصل إلى بضع مئات من الإنغسترومات قبل أن يعاني من تشتت مرن أو غير مرن ولذلك لا يقوم الإلكترون بدور مشابه لفوتونات الأشعة السينية في دراسة التراكيب البلورية، بل ينحصر استخدامه في هدفين أساسيين هما دراسة سطوح البلورات ودراسة البلورات والأغشية الرقيقة.

قانون براغ Bragg Law

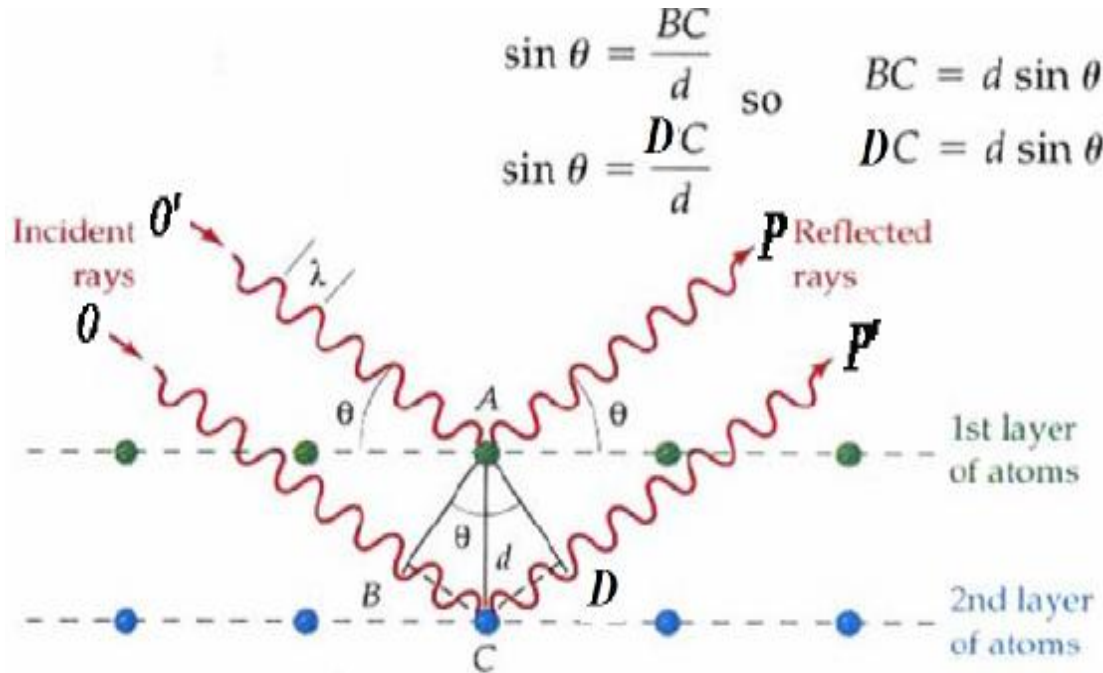
افترض براك إن البلورة عبارة عن مجاميع كبيرة من سطوح (hkl) متوازية تتكون من صفوف من الذرات التي تعيد نفسها بصورة ذرية، وكان تخيله للبلورة كما موضح في الشكل (3) فضلاً عن ذلك افترض براك أن حزمة من الأشعة السينية المتوازية عند ارتطامها ببلورة تحدث زاوية θ مع إحدى مجاميع السطوح المتوازية. إن اعتبار الأشعة السينية موجات يعني امتلاك حزمة الأشعة الساقطة والمنعكسة جبهة موجية مشتركة، أي إن كل من الأشعة الساقطة والمنعكسة تكون موحدة مع بعضها البعض في الطور (Phase) نفسه عند العمود على الأشعة. وهذه الصفة (الطور) مهمة جداً في فهم تفاعل الموجات بعضها مع بعض في عملية الحيد البلوري. ولتوضيح هذا التفاعل أو التداخل بين الموجات لنتمتع في الشكل (4).



في الشكل (4 أ) تم رسم موجتين تبدأان من جبهة مشتركة، إن تفاعل الموجات ومثيلاتها بعضها مع بعض يمثل تداخل تقوية Constructive Interference حيث أن بعضها مع بعض في الطور نفسه. أي إن جميع الموجات لها أكبر واصغر سعة عند النقاط نفسها على امتداد البعد السيني، وإن إضافة السعات المنفردة لأي عدد (n) من الموجات سيولد موجة مشابهة ذات سعة كبيرة كما توضحه الموجة المسماة بالموجة الناتجة من جمع موجة (1) + موجة (2) + + موجة (n) . من جهة أخرى، إذا كانت الموجات لا تمتلك جبهة

مشتركة، أي أن نقاط ابتدائها مختلفة كما موضح في الشكل (ب 4) فإن إضافة سعات هذه الموجات عند أية نقطة على امتداد البعد السيني سيولد موجة ذات سعة صغيرة وغير مشابهة لأي من الموجات المكونة لها وهذا النوع من التفاعل الموجي يدعى بالتداخل الأتلافي **Destructive Interference** إذ إن بعض الموجات تمتلك سعات موجبة في اللحظة التي تمتلك غيرها سعات سالبة. ويمكن القول وبصورة عامة، عند تفاعل أو إضافة أعداد كبيرة من الموجات ذات الأطوار المتباينة بعضها عن بعض فإن الموجة الحاصلة تكون ذات سعة صغيرة جدا أو صفرا تقريبا. فإذا كانت الأشعة السينية في الشكل (3) تتصرف بصفة موجات، فهذا يعني إن طريقة تداخلها بعضها مع بعض عند زوايا حيود مختلفة تعتمد على علاقة الطور بين تلك الأشعة.

افرض إن شعاعين من الأشعة القادمة من الجبهة المشتركة $O O'$ و ليكونا OA و $O'C$ ومنحرفين بزاوية θ مع السطوح المتوازية (hkl) لاحظ شكل (5). وبموجب نظرية براك فإن هذين الشعاعين يتشتتان أو يستطيران في الاتجاه $P'C$ و PA ويشكلان زاوية θ مع السطح العلوي. إن حجة براك في اعتبار زاوية التشتت مساوية لزاوية السقوط استندت إلى قوانين الضوء الهندسي وكان التشتت من سطح منفرد من الذرات مشابهة للانعكاس من سطح مرآة مستوية. ولكنه في الوقت نفسه استخدم قوانين الضوء الفيزيائي لتوضيح عملية التداخل بين الأشعة المنعكسة، حيث افترض أن هذا الانعكاس يكون فعلا عندما يحدث تداخل تقوية بين الأشعة المنعكسة من جميع السطوح المتوازية ذات فسخ (d) . وأن هذا يعني أن براك ربط بين الأتعاكسات من مجموعة واحدة من السطوح الذرية المتوازية وحدث تداخل تقوية بين الأشعة المنعكسة ولهذا اشترط لحدوث تداخل تقوية أن تكون زاوية السقوط (θ) مناسبة للطول الموجي (λ) الساقط على مجموعة السطوح وفسحة تلك المجموعة من السطوح (d) بغض النظر عن ترتيب الذرات ضمن كل سطح من سطوح المجموعة العاكسة.



اشتقاق معادلة براك

توصل براك إلى علاقة تربط بين (θ) و (λ) و (d) بالطريقة التالية:

إذا تصورنا وجود ذرات منتظمة في عدة مستويات المسافة بينها (d) وبافتراض تسليط أشعة سينية عليها بحيث يكون الإشعاعان الساقطان في نفس الطور (in phase) ، ولو افترضنا أن أحد ذرات المستوى الأول عكست الإشعاع الأول كما في الشكل (٥٤) فإنه ولكي يكون الإشعاع الثاني في نفس الطور مرة أخرى مع الأول بعد الإنعكاس فإن المسافة الإضافية التي قطعها بعد الإنعكاس وهي $(BC + CD)$ يجب أن تساوي :

$$BC + CD \longleftrightarrow n \lambda$$

حيث $(n = 1, 2, 3, \dots)$ أي تساوي طول الموجة للإشعاع الساقط أو مضاعفاته الصحيحة.

$$\sin \theta = \frac{BC}{AC}, \quad AC = d$$

$$BC = d \sin \theta$$

$$CD = d \sin \theta$$

$$BC + CD = 2 d \sin \theta$$

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

d : البعد بين طبقتين متتاليتين تعكسان الأشعة السينية

θ : الزاوية التي تدخل (وتخرج) فيها الأشعة السينية مجموعة الطبقات.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

n : عدد صحيح يساوي (١، ٢، ٣... الخ).

شرط براك للحيود

هناك شرط مهم لحدوث ظاهرة الحيود هو انه يجب ان تكون المسافة البينية مساوية تقريبا لطول الموجة المستخدمة، ولحسن الحظ ان المسافات البينية للمستويات الذرية في البناء البلوري لمعظم المعادن تساوي طول الموجة للأشعة السينية من حيث المقدار وهذا الشرط واضح في قانون براك $(2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda)$ حيث إن قيمة $(\sin \theta)$ لا يمكن أن تزيد على الواحد في أي حال من الأحوال، أي أن

$$\frac{n\lambda}{2d} \approx \sin \theta \leq 1 \dots \dots \dots (8)$$

عليه فإن $(n\lambda)$ يجب أن تكون أقل من $(2d_{hkl})$ أو

$$1 < 2d_{hkl}$$

إن قيمة (d_{hkl}) في كثير من المستويات الذرية هي في حدود (1 أنغستروم) أو أقل وعليه فإن قيمة (I) يجب أن تكون مقاربة إلى (1 أنغستروم)، ولهذا السبب لا يمكن استخدام الضوء المرئي في تجارب الحيود بسبب كون طوله الموجي يتراوح ما بين 3000Å إلى 7000Å وهو كبير جداً بالمقارنة بالمسافة أو الفسحة البينية بين الذرات.

تطبيقات حسابية على قانون براغ

مثال (1)

تصطدم الأشعة السينية ذات الطول الموجي 154 pm ببلورة، ولوحظ بأنها تنعكس بزاوية مقدارها 22.5° افترض بأن $(n = 1)$ واحسب المسافة بين مستويي الذرات المسؤولين عن هذا الانعكاس.

الحل

$$\begin{aligned}n \lambda &= 2 d \sin \theta \\d &= \frac{n \lambda}{2 \sin \theta} \\d &= \frac{1 \times 154 \text{ pm}}{2 \sin 22.5} \\d &= 201 \text{ pm}\end{aligned}$$

مثال (2)

سلطت أشعة سينية طول موجتها (0.154 nm) على بلورة الومنيوم، وكانت زاوية الانعكاس (θ) هي (19.3°) احسب المسافة بين مستويات ذرات الألومنيوم على افتراض أن $(n = 1)$.

الحل

$$\begin{aligned}n \lambda &= 2 d \sin \theta \\1 \times 0.154 &= 2 d \sin 19.3 \\d &= \frac{1 \times 0.154}{2 \sin 19.3} = 0.233 \text{ nm} = 2.33\text{Å}\end{aligned}$$

اتجاهات الحيود

من الممكن الحصول على زوايا الحيود ($2q$) التي تحاد بها حزمة من الأشعة السينية وذلك باستخدام الحزمة الساقطة في زوايا السقوط الملائمة، وبذلك يمكن الحصول على حدود المرتبة الأولى والمرتبة الثانية والمرتبة الثالثة. عليه لا بد من إيجاد علاقة عامة للتنبؤ بزوايا الحيود لأي مجموعة من المستويات في الأنظمة البلورية. إن العلاقة بين ضلع المكعب (ثابت الشبكة) والمسافة البينية للمستويات بدلالة معاملات ميلر تأخذ الصيغة التالية:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots\dots\dots(9)$$

وبالتعويض عن قيمة (d_{hkl}) من قانون براك ($2d_{hkl} \sin q = n\lambda$) يمكن تحديد زاوية الحيود للنظام المكعبي

$$\sin^2 q = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \dots\dots\dots(10)$$

أما إذا افترضنا أن البلورة تكون من النظام الرباعي وذات الأضلاع (a و c) عند ذلك يمكن الحصول على العلاقة التالية:

$$\sin^2 q = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \dots\dots\dots(11)$$

وبالطريقة نفسها يمكن الحصول على علاقة عامة لأي نظام بلوري آخر، وهذه نقطة مهمة جدا من الناحية العملية، أي أنه إذا تم تعيين اتجاهات الحيود عمليا يمكننا تعيين حجم وشكل وحدة الخلية وهذه من أهم القياسات في تجارب الحيود بصورة عامة. ومن الجدير بالذكر هنا أنه بالإمكان تعيين مواقع الذرات في وحدة الخلية من خلال قيم شدة الحزمة المحادة.

الطرق التجريبية في الحيود البلوري

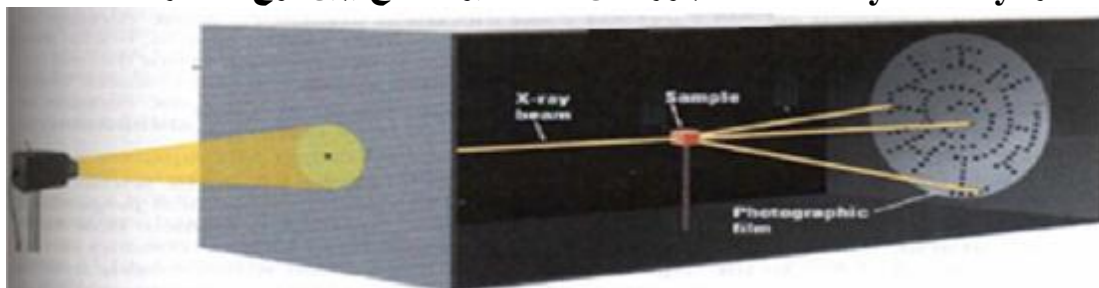
Experimental Methods in Crystal Diffraction

يحدث الحيود عندما يتحقق قانون براك ولكن هذا القانون يضع قيودا على كيفية حصول الحيود من بلورة ما باستعمال حزمة ذات طول موجي (λ) وزاوية سقوط (q). لذا يمكن القول إن وضع البلورة في مسار الأشعة السينية بشكل عشوائي لا يؤدي إلى حدوث حيود أو في الحقيقة عدم الحصول على نمط الحيود، عليه يجب تصميم بعض الطرق التجريبية التي يمكن بواسطتها الحصول على نمط الحيود.

١- طريقة لاوي Laue Method

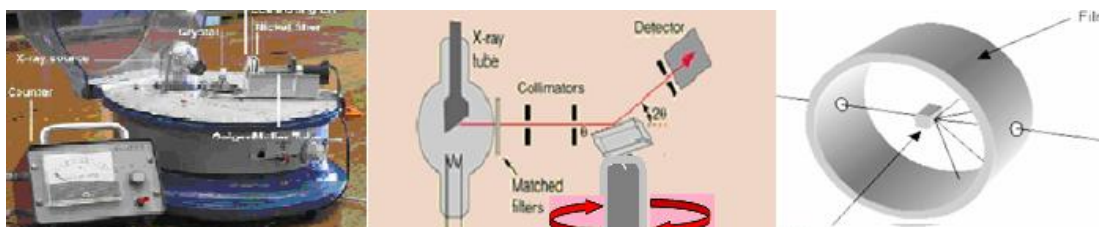
تستخدم هذه الطريقة للتحديد السريع للتناظر واتجاه المستويات في البلورات الأحادية Single Crystal الشكل (6) يوضح الترتيب العملي لطريقة لاوي Laue Method حيث تسلط حزمة من الأشعة السينية البيضاء (يكون طيفها ذا طول موجي مستمر) على البلورة وباتجاه ثابت ويوضع غشاء فوتوغرافي مسطح في طريق الأشعة أمام وخلف البلورة. وبما أن طول الموجة (λ) يتغير باستمرار فإن البلورة ستختار الطول الموجي الذي يحقق شرط براك في ذلك الاتجاه وعليه فإن الحزمة المحادة سوف تخرج بزوايا معينة. إن موقع الحزم المحادة سوف تظهر على الغشاء كبقع Spots كما هو موضح في الشكل (6).

وبما أن الطول الموجي المحاد لهذه البقع غير مقاس فليس بالإمكان تحديد المسافات البينية للمستويات في البلورة ولكن يمكن تحديد النسب بينهم وبذلك يمكن تحديد شكل وحدة الخلية ولكن ليس الحجم المطلق لها. لقد لوحظ انه إذا كان اتجاه الحزمة الساقطة هو محور التناظر Axis of Symmetry للبلورة فان تمط الحيود الناتج يبين نوع التناظر.



٢- طريقة تدوير البلورة Rotating Crystal Method

تستعمل هذه الطريقة في دراسة تركيب البلورة الأحادية أيضا، الشكل (7) يوضح الترتيب العملي لهذه الطريقة، حيث توضع البلورة المطلوب دراستها عادة على محور قابل للدوران ويكون حجمها حوالي (1 mm^3) ويلصق الفلم عادة على السطح الداخلي للاسطوانة المتحدة المركز مع محور الدوران، ويتم توجيه حزمة أحادية التردد Monochromatic في خطوط متوازية وتسقط على البلورة التي يمكنها الدوران إذا تطلب ذلك إلى أن يتم الحصول على زاوية تحقق شرط الحيود وبذلك فان طول الموجة (λ) وزاوية سقوط (q) تستخدم في قانون براك.

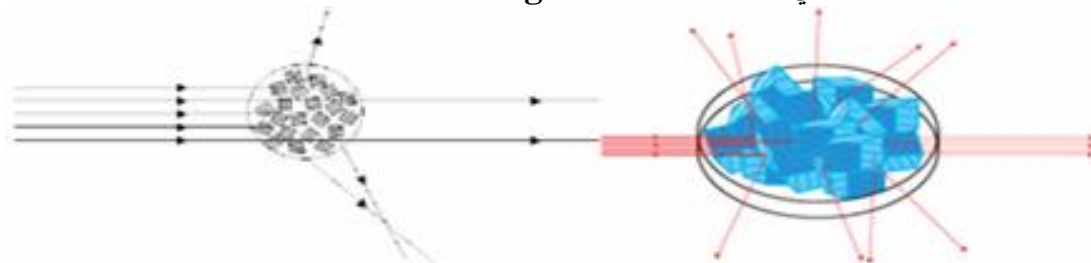


عند تحقيق شرط براك للحيود فان الحزمة المحادة تنفذ من البلورة وهكذا تظهر البقع على الفلم لتسجيل أنماط الحيود (كل من الزوايا والشدة) للاتجاهات المختلفة ويمكن عندها تحديد شكل وحجم وحدة الخلية وترتيب الذرات في داخل الخلية.

٣- طريقة المسحوق Powder Method

في هذه الطريقة يتم سحق العينة بشكل جيد لتتحول إلى مسحوق يحتوي على حبيبات دقيقة جدا. ثم يتم وضع جزء من هذا المسحوق في مسار الأشعة السينية ذات تردد أحادي وكل جسيم من جسيمات المسحوق يعد بمثابة بلورة صغيرة جدا ذات اتجاهات عشوائية بالنسبة للأشعة الساقطة. وبما أن هناك عدد كبيرا من هذه الجسيمات في مسار الأشعة الساقطة، فيكون هناك احتمال كبير من توافق وضع إحدى الجسيمات أو عدد منها مع زاوية سقوط الأشعة بحيث يتحقق شرط براك للحيود فتحدث نتيجة لذلك ظاهرة الحيود. إن نمط الحيود الذي يتم الحصول عليه بهذه الطريقة يكون مطابقا للحيود الذي نحصل عليه من البلورة الدوارة ولكن حول جميع المحاور الممكنة وليس حول محور واحد. تستعمل طريقة المسحوق هذه بشكل

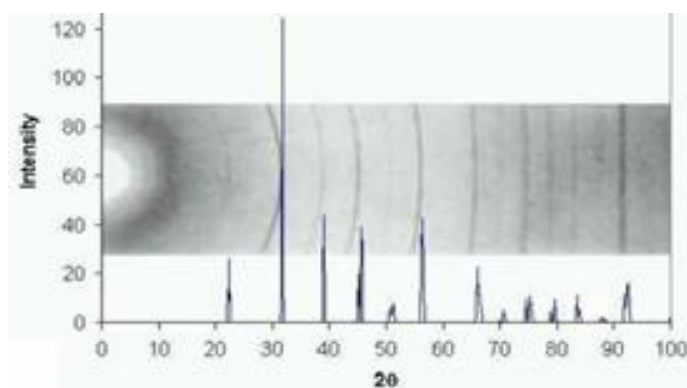
واسع في حقل فحص المعادن وتستخدم أيضا عند عدم إمكانية الحصول على بلورة أحادية كبيرة الحجم نسبيا حوالي (1 mm^3) من بعض المواد، وهذه الطريقة مفيدة جدا في حالات تعيين ثوابت البلورة، أو في دراسة تغير الطور Phase Change للمواد.



شكل تخطيطي لطريقة المسحوق (البلورة).

٤ - طريقة تذبذب البلورة Oscillating Crystal Method

وهي طريقة مطورة عن طريقة تدوير البلورة حيث يسمح للبلورة بالتذبذب بحيث إن مدى التذبذب الزاوي للبلورة يمكن اختياره بموجب حجم خلية الوحدة للبلورة، ويمكن اختيار مدى زاوي محدد يتراوح عادة بين عشر درجات إلى مئة درجة بدلا من تدويرها خلال دورة كاملة (360°). وبهذه الطريقة يمكن الحصول على اسوداد كافي للبقع المتكونة من الانعكاس في وقت قصير نسبيا لكي يمكن كشفها وقياس شدتها على اللوح الفوتوغرافي .



من مميزات هذه الطريقة إنها تقلل من احتمالية تراكم الانعكاسات المختلفة ومن ثم دراسة قوة تشتت كل انعكاس، حيث يسمح لعدد غير محدود من مجاميع السطوح بان تحقق قانون براك وحصول الانعكاس. من البديهي أن يكون الزمن اللازم لتعريض البلورة للأشعة السينية في هذه الطريقة أقل مما هو عليه في طريقة تدوير البلورة.

الشبكة المقلوبة Reciprocal Lattice

هي عبارة عن فكرة مفيدة وشاملة تنسب إلى العالم J.Gibbs تستخدم للتعبير عن الظواهر التي تنتج من تفاعل الموجات في البلورة، ويدعى فضاء الشبكة المقلوبة بالفضاء المقلوب أو فضاء فورير Fourier وتعرف الشبكة المقلوبة في فضاء فورير بأنها عدد غير محدود من نقاط مرتبة بنظام دوري في فضاء ثلاثي الأبعاد بحيث إن المسافة بين هذه النقاط تتناسب عكسياً مع المسافة للمجاميع المختلفة من السطوح في شبكة اعتيادية (حقيقية).

يمكن التعبير عن شرط الحيود الأشعة السنية في البلورة بطريقة أفضل وذلك باستخدام الشبكة المقلوبة. إن الشبكة المقلوبة هي لفظ شائع الاستعمال في تحليل التركيب بالأشعة السينية.

إن المتجهات الأساسية للشبكة المقلوبة $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$ تعرف بدلالة المتجهات

الأساسية للشبكة الحقيقية $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ بالعلاقة التالية

$$\begin{bmatrix} \vec{A} \cdot \vec{a} = 2p & \vec{B} \cdot \vec{a} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{b} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{b} = 2p & \vec{C} \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{c} = 2p \end{bmatrix} \dots\dots\dots(12)$$

نلاحظ من العمود الأول في المعادلة (12) أن المتجه (\vec{A}) عمود ي على المستوي

$(\vec{b} \times \vec{c})$ ، وكذلك المتجه (\vec{B}) عمود ي على المستوي $(\vec{c} \times \vec{a})$ ، وأن المتجه (\vec{C}) عمود ي على

المستوي $(\vec{a} \times \vec{b})$. لكي تحقق العلاقة $(\vec{A} \cdot \vec{a} = 2p)$ في العمود الأول في المعادلة (12) يمكننا

استخدام المعادلة (13) لتحقيق العلاقات في المعادلة (12).

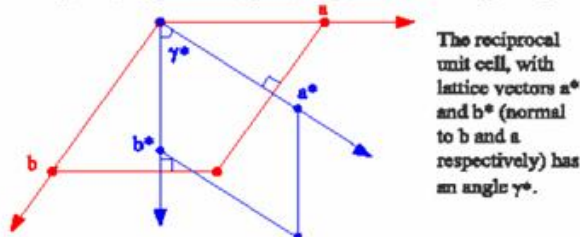
$$\begin{bmatrix} \vec{A} = 2p \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\ \vec{B} = 2p \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \\ \vec{C} = 2p \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \end{bmatrix} \dots\dots\dots(13)$$

حيث تمثل العلاقة $\Omega_0 = \left(\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \right)$ حجم الخلية البدائية و حجم الخلية البدائية في

الشبيكة المقلوبة $\left(\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \frac{(2p)^3}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{(2p)^3}{\Omega_0} \right)$ المتجهات $\vec{C}, \vec{B}, \vec{A}$ ستكون متعامدة إذا

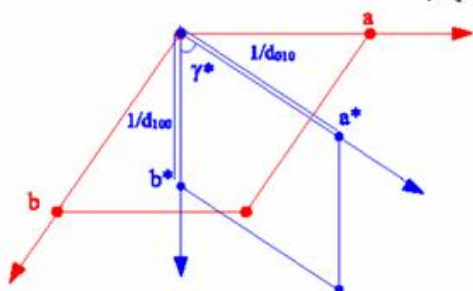
كانت المتجهات $\vec{c}, \vec{b}, \vec{a}$ متعامدة أيضا، يمكن القول بأن كل تركيب بلوري له شبيكتان مهمتان هما الشبيكة البلورية والشبيكة المقلوبة، إن صورة الحيود للبلورة ماهي إلا خريطة للشبيكة المقلوبة كما هو الحال بالنسبة للصورة المجهرية التي ما هي إلا خريطة للشبيكة الحقيقية ويمكن توضيح الكيفية التي تنشأ بها الشبيكة المقلوبة كما يلي:

ننشئ عمود على a ثم عمود على b فنحصل على خلية الوحدة المقلوبة بالمتجهات \vec{a}^*, \vec{b}^* والزاوية بينهما γ^* .



The reciprocal unit cell, with lattice vectors a^* and b^* (normal to b and a respectively) has an angle γ^* .

نحدد الأبعاد للشبيكة المقلوبة بمقلوب d لكل منهما.



The reciprocal lattice vectors, a^* and b^* have lengths which are the reciprocals of the interplanar spacings

عند تدوير البلورة بزاوية معينة فان كلا من الشبيكتين الحقيقية والمقلوبة تدوران بالزاوية نفسها، والجدير بالملاحظة إن أبعاد المتجهات في الشبيكة المقلوبة هي مقلوب الطول، إن الشبيكة البلورية هي شبيكة في الفضاء الحقيقي Real Space بينما الشبيكة المقلوبة هي شبيكة في فضاء متجه الموجة K-Space حيث أن $\left(K = \frac{2p}{l} \right)$.

إن النقطة في الشبيكة الحقيقية يعبر عنها بدلالة $\vec{c}, \vec{b}, \vec{a}$ وبالمتجه \vec{r} حيث

وبنفس الطريقة يمكن تعريف أي نقطة في الشبيكة المقلوبة بدلالة

المتجهات $\vec{C}, \vec{B}, \vec{A}$ وبمتجه الشبيكة المقلوبة كما يلي:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \dots\dots\dots(14)$$

حيث l, k, h أعداد صحيحة، إن لكل نقطة في الشبكة المقلوبة معنى، ولكن النقاط المعرفة بواسطة المتجه (\vec{G}) لها أهمية خاصة، ولنرى أهمية المتجه (\vec{G}) نجري الضرب غير الاتجاهي الآتي:

$$\vec{G} \cdot \vec{r} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot (g\vec{a} + k\vec{b} + f\vec{c}) = 2mp \dots \dots \dots (15)$$

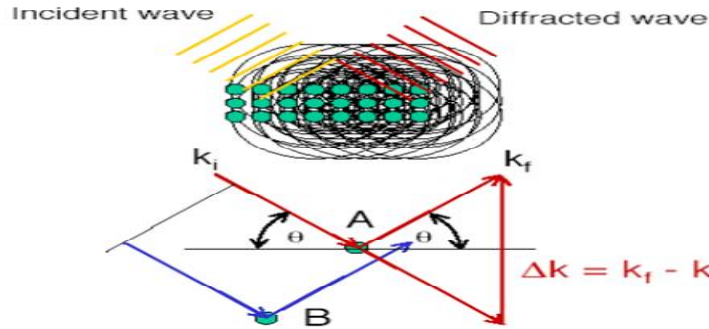
حيث m عدد صحيح، عليه فإن شرط الحيود في الشبكة المقلوبة هو $(\vec{G} \cdot \vec{r} = 2mp)$ كما في

الشبكة الحقيقية.

الحيود في الشبكة المقلوبة

هناك شرطين يجب أن يتحققا للحزم المحادة وهما: $(w_i = w_f)$ ، $(K_i = K_f)$ وهذا يعني أن الطاقة الكلية تبقى محفوظة في عملية الاستطارة المرنة حيث من الممكن الحصول على العلاقة $(\vec{G} = \Delta \vec{K})$ والتي تعني

Diffraction



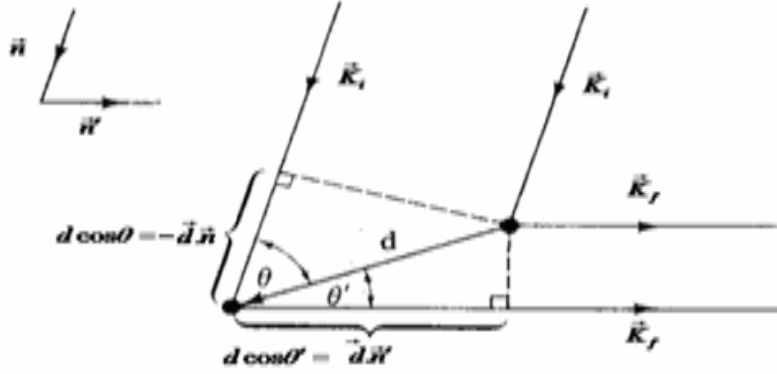
$$\vec{K}_f - \vec{K}_i = \vec{G} \dots \dots \dots (16)$$

$$2\vec{K} \cdot \vec{G} + |G|^2 = 0 \dots \dots \dots (17)$$

وهذه المعادلة تكافئ معادلة براك في الشبكة الحقيقية $(2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda)$ وأن المعادلة (17) هي معادلة براك للشبكة المقلوبة والتي لها بناء هندسي بسيط، لنفرض أن النقاط المرسومة في الشكل تمثل نقاط في الشبكة المقلوبة حيث يرسم متجه \vec{K} حيث $(K = \frac{2p}{l})$ بحيث يكون اتجاهها باتجاه الأشعة الساقطة يمر بنقطة الأصل (O) ، ثم نرسم كرة نصف قطرها (\vec{K}) مركزها نقطة الأصل. وأن حزمة من الأشعة ذات متجهة موجة (K_i) تسقط على ذرتين من الشبكة البعد بينهما (d) وتعاني انعكاسا بمتجهة موجة (K_f) .

ومن هندسة الشكل نجد العلاقة التالية لفرق المسار بين الأشعة الساقطة والمنعكسة بإتباع ضرب لمتجهات حيث n, n' على الشكل متجهتا الوحدة كل على حدة بحيث أن

$$d \cdot n' = d \cos \theta', d \cdot n = -d \cos \theta$$



$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) \dots \dots \dots (18)$$

ووفقا لشرط التداخل البناء فإن فرق المسار عدد صحيح (m) من طول الموجة أي

$$\vec{d} \cdot (\vec{n}' - \vec{n}) = m\lambda \dots \dots \dots (19)$$

يضرب طرفي المعادلة (19) ب $\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)$ نحصل على العلاقة التالية

$$\vec{d} \cdot \left[\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \vec{n}' - \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \vec{n} \right] = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) m\lambda \dots \dots \dots (20)$$

$$\vec{d} \cdot (\vec{K}_f - \vec{K}_i) = 2m\pi \dots \dots \dots (21)$$

$$\vec{d} \cdot (\Delta \vec{K}) = 2m\pi \dots \dots \dots (22)$$

تبين المعادلة أن قيمة $(\Delta \vec{K})$ يمثل مقلوب طول، وهذا الطول هو بالتحديد قيمة متجهة الشبكة المقلوبة عندما ($m=1$) أي أن:

$$\left| \Delta \vec{K} \right| = \frac{2\pi}{d} = \left| \vec{G} \right| \dots \dots \dots (23)$$

يبين الشكل التالي شرط الحيود وفق المعادلة $(\vec{K}_i - \vec{K}_f = \vec{G})$



$$\vec{K}_i = \vec{K}_f + \vec{G} \dots \dots \dots (24)$$

نربع طرفي المعادلة

$$\vec{K}_i^2 = \vec{K}_f^2 + \vec{G}^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{G} \dots \dots \dots (25)$$

$$\vec{K}_i^2 - \vec{K}_f^2 = \vec{G}^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{G}$$

فعندما $(\vec{K}_i = \vec{K}_f)$ عدديا لذا فإن

$$|\vec{G}|^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{G} = 0 \dots \dots \dots (25)$$

العلاقة (25) تمثل شرط الحيود في الشبكة المقلوبة أو معادلة براك في الشبكة المقلوبة.

Brillion Zones مناطق برليون

افترض العالم برليون على أن الفضاء المقلوب يمكن تقسيمه الى مناطق تحيط إحدهما بالأخرى فمثلا المنطقة الأولى تحيط بنقطة الشبكة المقلوبة ويطلق عليها بمنطقة برليون الأولى وتعرف المنطقة التي تليها بمنطقة برليون الثانية التي تحيط بالمنطقة الأولى. أي متجه يرسم من نقطة الأصل للشبكة المقلوبة لينصف عموديا أيما من المستويين فسيحقق شرط الحيود بحيث أن المستويات المرسومة تكون حدود منطقة برليون، حيث إن مجموعة المستويات التي هي المنصفات العمودية على المتجهات الأساسية للشبكة المقلوبة تحدد منطقة برليون.

تعطي منطقة برليون تفسيراً هندسياً لشرط الحيود المتمثلة بالمعادلة (25)، وبما أن كلا من \vec{G}, \vec{G} - متجهان في الشبكة المقلوبة عليه يمكن كتابة المعادلة (25) بالشكل التالي:

$$|\vec{G}|^2 = 2\vec{K} \cdot \vec{G} \dots \dots \dots (25)$$

بحيث تكون \vec{G} مساوية ل $-\vec{G}$ نحصل على

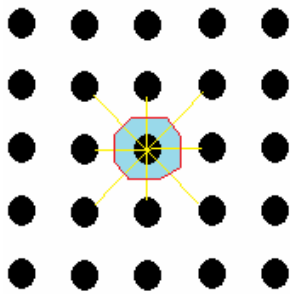
$$\left| \frac{1}{2}\vec{G} \right|^2 = \vec{K} \cdot \frac{1}{2}\vec{G} \dots \dots \dots (26)$$

ان حجم كل منطقة من مناطق برليون يعطى بالعلاقة التالية:

$$V_{B.Z} = \left(\frac{2p}{V} \right)^3 \dots \dots \dots (27)$$

منطقة برليون الأولى

تعرف على إنها أصغر حجم محصور في الفضاء المقلوب الذي يحتوي في داخله على نقطة الأصل للشبكة المقلوبة ويكون هذا الحجم محاط من قبل مجموعة من المستويات العمودية المنصفة للمتجهات المرسومة من نقطة الأصل إلى نقاط الشبكة المقلوبة المجاورة لها. ولتحديد منطقة برليون نتبع ما يلي:



- ١ - اختيار إحدى نقاط الشبكة المقلوبة لتمثل نقطة الأصل (A)
- ٢ - نربط النقطة (A) بجميع النقاط المجاورة لها بمتجهات.
- ٣ - نرسم مستقيمت عمودية على كل من هذه المتجهات عند منتصفها.
- ٤ - ان الحيز المحصور والذي يمثل اصغر مساحة محاطة بالمستقيمت المنصفة تمثل منطقة برليون الأولى.

أنواع المواد الصلبة البلورية

أنواع البلورات وفقاً للجسيمات المكونة للبلورة

Types of Crystalline Solids

تختلف بلورات المواد الصلبة من ناحية التركيب البلوري والخواص حسب نوعية الجسيمات المكونة للبلورة.

أولاً : البلورات الأيونية

Ionic Crystals

تعريف البلورات الأيونية :

هي التي تتكون من انتظام الأيونات الموجبة (الكاتيونات) والأيونات السالبة (الأنيونات) (أيونات متضادة الشحنة) في أحد الأشكال البلورية المعروفة ويكون الإنتظام عن طريق التجاذب بين الأيونات السالبة والموجبة (تجاذب إلكتروستاتيكي).
ولكون التجاذب يتم بين أيونات تربط بينها قوة إلكتروستاتيكية كبيرة، فإن الطاقة الشبكية الناتجة من هذا التجاذب ستكون عالية وهي التي تسمى بحرارة التبلور، وعكسها هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى أيوناتها وتسمى بطاقة الشبكة البلورية.

ويحدد نوع الشبكة في هذا النوع من البلورات بواسطة الأحجام النسبية للأيونات وشحناتها. فعندما تتكون البلورة، ترتب الأيونات نفسها بحيث تزيد من التجاذب إلى الحد الأعلى وتقلص من التنافر إلى الحد الأدنى. وبالتالي فإن البلورات الأيونية تتصف بما يلي :

(١) طاقة الشبكة البلورية لها مرتفعة

(٢) درجات انصهارها و غليانها مرتفعة.

جدول (٤) : نقاط الإنصهار لبعض المركبات الأيونية Melting Points of Some Ionic Compounds

Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)	Compound	mp (°C)
NaF	993	CaF ₂	1423	MgO	2800
NaCl	801	Na ₂ S	1180	CaO	2580
NaBr	747	K ₂ S	840	BaO	1923
KCl	770				

(٣) صلبة وقوية إلا أنها سهلة الكسر (هشة جداً) فعند تعرضها لضربة فإنها تميل إلى التحطم (علل) لأنه عندما تنزلق الأيونات عن بعضها البعض فإنها تمر من حالة تجاذب متبادل إلى حالة تنافر متبادل (شكل ٥٨).

(٤) لها مرونة صغيرة جداً.

(٥) لا تنتشي ولا تتشكل.

(٦) المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل الكهربائي (ضعيفة) (علل) لأن الأيونات مثبتة في مكانها بصلاية. وتصبح جيدة التوصيل حينما تصهر (علل) لأن الأيونات تصبح حرة الحركة وتصبح المواد الأيونية موصلة جيدة، كذلك الحال عندما تذاب في الماء، حيث تتفكك سريعاً وتتباعد كاتيوناتها من أنيوناتها وتصبح حرة في المحلول.

والتوصيل الكهربائي لمصهور NaCl يدل على أن الأيونات التي تقوم بالتوصيل الكهربائي، توجد فعلاً على هيئة أيونات مشحونة في الشبكة البلورية ويتضح بذلك أن (NaCl, CsCl) لا يوجدان بشكل جزئي بسيط بل على هيئة أيونات ذات قوى تجاذب فيما بينها عالية الطاقة يطلق عليها طاقة الشبكة البلورية الأيونية يتطلب التغلب عليها طاقة عالية لذا فإن درجة انصهارها كما يلي : NaCl (800 °C) و CsCl (760 °C) كذلك فإن درجات غليانها مرتفعة.
(٧) سريعة الذوبان في الماء وصعبة الذوبان في المذيبات العضوية.

س) كيف تتكون البلورات الأيونية؟

تتكون البلورات الأيونية نتيجة الارتباط بين عناصر الفرق في السالبة الكهربائية بينها يكون عالياً مثل العناصر القلوية (K, Li, Na) والهالوجينات (Cl, F, Br) في مركبات مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) وبروميدي البوتاسيوم (KBr) ...

س) عرف طاقة الشبكة البلورية؟

ج) هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى أيوناتها في الحالة الغازية، وكلما كانت هذه الطاقة كبيرة زاد استقرار المركب.

س) ما علاقة قيمة طاقة الشبكة البلورية باستقرار المركب؟

ج) طاقة الشبكة البلورية هي مقياس لاستقرار المركبات الأيونية، فكلما كانت كبيرة كان المركب أكثر استقراراً وذلك لشدة الترابط بين الأيونات (لاحظ قيم انصهار المواد في جدول ٥).

جدول (٥) : درجة الانصهار وطاقة الشبكة البلورية لبعض المركبات ذات البلورات الأيونية

المركب compound	طاقة الشبكة البلورية Lattice Energy kJ/mol	درجة الانصهار Melting Point
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
NaCl	788	801

ثانياً : البلورات التساهمية Covalent Crystals

توجد في البلورات التساهمية شبكة من الروابط التساهمية القوية بين الذرات تمتد عبر المادة الصلبة بأكملها (في ثلاث اتجاهات). ويوجد قليل من البلورات ترتبط ذراتها مع بعضها البعض بروابط تساهمية. ومثال ذلك الرمل الذي يحتوي على SiO_2 ، وكذلك المجوهرات التي تحتوي على عنصر الكربون المترابطة مع أربعة ذرات متجاورة كما في الماس.

وتمتاز البلورات التساهمية بما يلي :

(١) درجة انصهارها عالية جداً بسبب قوة الترابط التساهمي بين الذرات (لها إطار متشابك من الروابط التساهمية).

(٢) شديدة الصلابة، فالماس من أشد المواد المعروفة صلابة يستعمل في شحذ وقطع أدوات القطع المستعملة في المشاغل. وكربيد السيليكون (SiC) مشابه للألماس، غير أن نصف عدد ذرات الكربون في البنية تم تغييرها بذرات سيليكون. وهو أيضاً شديد الصلابة ويستعمل كمادة كاشطة في ورق الصنفرة بالإضافة إلى التطبيقات الأخرى في مجالي القطع والصفل.

(٣) البلورات التساهمية ضعيفة التوصيل للكهرباء (ما عدا الجرافيت) (علل) وذلك لأن إلكترونات البلورات التساهمية لا تتحرك بحرية داخل البلورة لأنها تحتل مكان الروابط بين الذرات (الإلكترونات محددة بمواقعها ضمن الروابط التساهمية في المادة الصلبة وليس لديها حرية الحركة).

ومن أمثلتها :

- (١) الماس (٢) الجرافيت (٣) كربيد السيليكون (الكربورندم) SiC
- (٤) الكوارتز (ثاني أكسيد السيليكون SiO_2) والمتوافر في الطبيعة على شكل رمل.

ثالثاً : البلورات الجزيئية Molecular Crystals

س) ما نوع الروابط في البلورات الجزيئية؟

ج) تشغل نقاط الشبكة البلورية في هذا النوع من البلورات جزيئات تتماسك وتترابط مع بعضها البعض بروابط فيزيائية بفعل التجاذب الناشئ بين جزيئات ثنائية القطب أو نتيجة لوجود الروابط الهيدروجينية أو قوى لندن (فان درفالز) (وهي من نفس القوى الموجودة بين الغازات) وبالتالي فإن البلورات الجزيئية متعادلة الشحنة كهربياً.

وتسمى هذه البلورات المتعادلة كهربياً بلورات فان درفالز، لأن سبب تماسكها هو قوى فان در فالز، أما الذرات داخل الجزيئات نفسها، فترتبط فيما بينها بروابط تساهمية مثل بلورة ثاني أكسيد الكربون الصلبة.

وهناك كثير من البلورات الجزيئية التي تتميز جزيئاتها بالإستقطاب أي أنها ليست متعادلة كهربياً، ولكن لها قطبان أحدهما سالب والآخر موجب مثل : جزيئات الماء (H₂O) وفلوريد الهيدروجين (HF)، إذ يدخل عامل آخر غير قوى فان در فالز في تماسك هذه البلورة هو عامل التجاذب القطبي ولذلك تكون درجة انصهار بلورات الثلج مثلاً أكبر من درجة انصهار ثاني أكسيد الكربون (CO₂) الصلب المتبلر.

والأنواع الثلاثة من الروابط التي يمكن أن توجد بين جزيئات البلورات الجزيئية (تجاذب ثنائيات القطب، روابط هيدروجينية، قوى فان درفالز) ضعيفة (مقارنة بالروابط التساهمية)، ولذلك فإن البلورات الجزيئية تمتاز بالآتي :

- الطاقة الشبكية البلورية لها صغيرة (منخفضة).
- سهولة التكسير والتفكك بسهولة تحت أي تأثير حراري ضئيل.
- ليونة.
- معظمها يبقى كجزيء عند ذوبانه في الماء ولا يتكسر ولذا تعد رديئة التوصيل للكهرباء وبعضها الذي يتأين مثل حمض HCl تعد جيدة التوصيل للكهرباء في المحاليل المائية.
- معظمها لا تذوب في الماء بل في المذيبات العضوية إلا القليل منها فيذوب في الماء كالسكر والكحول، لأن الأخيرة (الكحول) لها صفات كيميائية كالماء.
- معظمها أيضاً طيارة وسهلة التبخير.
- وبسبب سهولة تفككها وقلة الطاقة التي نحتاجها للتغلب على ترابط ذراتها نجد أن درجة ذوبان الصلب منها ودرجة غليان السائل منها منخفضة جداً.
- وتتكون البلورات الجزيئية عند تجمد السوائل أو تكثف الغازات الى سوائل، ثم تجمدها.

مثال

رابع كلوريد الكربون CCl₄ سائل عند درجة الحرارة العادية ولكن عند تبريده الى (23 °C -) يتحول الى بلورات جزيئية. كما يتحول (CH₂, C₂, H₂, N₂, S₂) وكذلك الغازات الخاملة الى سوائل بالتبريد الشديد ثم الى أجسام صلبة بلورية جزيئية.

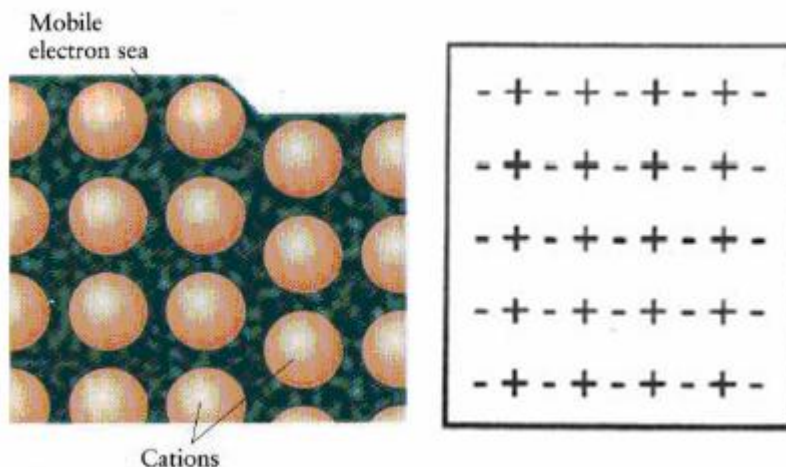
أمثلة للروابط في البلورات الجزيئية

- ١) بلورات النيتروجين (N_2) ، بلورات اليود (I_2) :
وهي جزيئات ترتبط مع بعضها البعض في حالتها الصلبة عن طريق روابط فيزيائية من نوع قوى لندن التشتتية.
- ٢) بلورات ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) :
وهذه الجزيئات ترتبط (تتجاذب) مع بعضها البعض في حالتها الصلبة بروابط من نوع ثنائي القطب – ثنائي القطب (dipole – dipole).
- ٣) الثلج (الجليد المائي $H_2O(S)$) :
تتربط جزيئات الماء في الثلج فيما بينها عن طريق روابط هيدروجينية.
- ٤) CO ، O_2 ، HCl ، NH_3 ،... وكل المواد العضوية كالجلكوز ، ورابع كلوريد الكربون CCl_4 .

د) البلورات المعدنية (الفلزية) Metallic Crystals

إن أبسط صورة للبلورات المعدنية (الفلزية) تظهر بأن لها أيونات موجبة (نوى بالإضافة إلى الإلكترونات اللب) متركرة عند نقاط الشبكية (نقاط الشبكة البلورية عبارة عن ذرات منتظمة في نظام مكعب أو سداسي الأوجه وفي حالات قليلة في أنظمة أخرى)، وبالإلكترونات تكافؤ منتمة إلى البلورة ككل عوضاً عن انتمائها لذرة منفردة. وتتماسك البلورة الصلبة مع بعضها بعضاً بواسطة التجاذب الإلكتروني بين شبكية الأيونات الموجبة وهذا النوع من "بحر الأيونات" (الإلكترونات التكافؤية عائمة في الشبكية حرة دون ارتباط حيث يرمز لهذا النموذج بالإلكترونات البحرية Electron-Sea Model) (شكل ٦٦ و ٦٧) وهذه الإلكترونات يمكنها أن تتحرك بحرية، وبالتالي فالفلزات جيدة التوصيل للكهرباء.

ويمكن وصف المعدن بأنه عبارة عن أيونات موجبة جيدة الترتيب، موجودة في بحر من الإلكترونات.



ولشحنة المعدن (التكافؤ) أثر كبير في قوة الترابط حيث وجد أن الطاقة الشبكية للمغنسيوم (Mg) أكبر من تلك للصوديوم (Na) حيث أن المغنسيوم ثنائي الشحنة (Mg^{2+}) والصوديوم أحادي (Na^+) ولذلك فإن درجة ذوبان الأول ($650\text{ }^\circ\text{C}$) والثاني ($98\text{ }^\circ\text{C}$).

ويمكن تفسير خواص المعادن بأن نتصور انفصال الإلكترونات التي تقع في مدار الذرة الخارجي لتصبح حرة حول الذرة ونتيجة لتجمع الإلكترونات ذرات عديدة تنشأ سحابة إلكترونية يقع ضمنها الأيونات الموجبة، وينشأ التماسك نتيجة للتجاذب بين الأيونات الموجبة والسحابة الإلكترونية، والأيونات الموجبة هي التي تحتل مواقع شبكية ثابتة في البلورة المعدنية .
مثال البلورات المعدنية : الحديد (Fe)، النحاس (Cu)، الزئبق (Hg)، الصوديوم (Na).

مميزات البلورات المعدنية

- (١) موصلية جيدة للكهرباء بسبب أن الإلكترونات تكون فيها حرة الحركة .
- (٢) ذات توصيل جيد للحرارة
- (٣) تمتاز بأنها عالية الصلابة (نتيجة لطبيعة الترابط بين ذراتها).
- (٤) تكون موادها ذات درجات انصهار عالية تتغير ضمن مجال واسع مما يتوجب وجود مقدار من الترابط التساهمي بين الذرات في المادة الصلبة في بعض الحالات.
- (٥) وبالعكس الأنواع الأخرى من البلورات، فإن البلورات المعدنية يمكن ثنيها، وتشكيلها نظراً لأنها تقبل الطرق والسحب
- (٦) لها بريق ولمعان وتعكس الضوء.
- (٧) جسيماتها محكمة الترتيب حيث يحيط بالجسيم الواحد عدد من الجسيمات أكبر من ذلك العدد الذي توحى به الإلكترونات الخارجية ويسمى هذا العدد بالتناسقي وهذه الخاصية لا توجد إلا في المعادن.
- (٨) متوسطة الذوبانية ولا تذوب في المذيبات العامة.

س) كيف تفسر المظهر اللامع للفلزات؟

يتطلب انتقال الكترون الى مستوى أعلى داخل الطبقة إضافة كمية صغيرة جداً من الطاقة، نظراً لأن الطبقات تكون في التصاق مع بعضها البعض، وبذلك فإنه يمكن لإلكترونات التكافؤ في فلز أن تتحول الى مستويات أعلى عند امتصاص ضوء طويل الطول الموجي، وعندما تعود هذه الإلكترونات الى مستويات طاقة أدنى فإنها تشع ضوءاً وينشأ المظهر اللامع للمعادن نتيجة لهذه الظاهرة.

س) كيف تفسر درجة التوصيل العالية للحرارة والكهرباء للفلزات؟

تفسر الحركة العالية للإلكترون في البلورة المعدنية درجة توصيلها العالية للحرارة والكهرباء فتقوم الكترونات التكافؤ في الفلز بامتصاص حرارة على هيئة طاقة حركية، وتنقلها بسرعة الى جميع أجزاء الفلز حيث أن حركتها غير محددة نسبياً، ولذلك فإن الأجسام الصلبة ذات الإلكترونات محدودة الحركة تتميز بتوصيل منخفض للحرارة. ويمكن أن يحدث التوصيل الحراري عن طريق حركة الأيونات أو الجزيئات ذات الحركة الأبطأ.

أنواع الترتيب الشبكي البلوري المعدني

وهناك ثلاث أنواع من الترتيب الشبكي البلوري المعدني وهي :

- ١- مكعبة مركزة الوجه
- ٢- مكعبة مركزة الجسم
- ٣- سداسية متلاصقة الرص (محكمة الرص (Closed Packed).

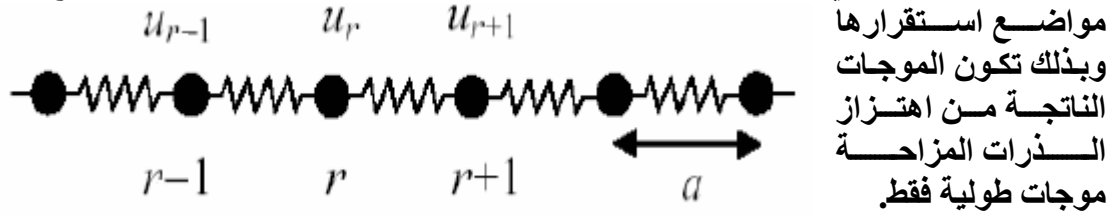
Lattice Dynamics حركية الشبكة

تعتبر الاهتزازات الذرية عملية تلقائية في شبكة المواد الصلبة، عند درجة حرارة (T) يكون متوسط طاقة كل ذرة من ذرات بلورة ما هو ($K_B T$)، حيث (K_B): ثابت بولتزمان، تؤدي هذه الطاقة إلى اهتزاز الذرة حول مواضع استقرارها (حيث كل ذرة متوضعة على موضعها الشبكي تماما)، كلما ارتفعت درجة الحرارة اتسع مدى هذه الاهتزازات التي يطلق عليها اهتزازات الشبكة وتؤدي إلى تولد سيل من الموجات داخل البلورة تعرف بالأموح المرنة. وتستثير هذه الموجات بدورها كافة الذرات في الشبكة البلورية في تحرك جماعي يعرف بنمط اهتزاز الشبكة.

لمعرفة مدى استجابة المواد الصلبة للقوى الخارجية المؤثرة عليها مثل الموجات الصوتية والإشعاعات الكهرومغناطيسية يلزم معرفة أنماط اهتزاز الشبكة، وتناول هذه الأنماط بالدراسة يمر عبر مراحل تتدرج من البساطة إلى الصعوبة بدءاً من شبكة أحادية الذرات في بعد واحد إلى شبكة ثنائية الذرات.

أنماط الاهتزاز لشبكة خطية أحادية الذرة

يبين الشكل سلسلة مكونة من نوع من الذرات كتلة كل ذرة منها (m) المسافة بين كل ذرتين متجاورتين هي (a)، فعند مرور موجة أو نبضة فأنها تؤدي إلى حدوث إزاحة (u) لكل ذرة عن موقعها الأصلي بمقدار صغيرة سبب وجود قوة معيدة تجبر الذرات على الرجوع إلى مواضع استقرارها



إن الحركة التي تصنعها الذرة المزاخمة هي حركة توافقية بسيطة وأن القوة التي تحاول إعادة الذرات إلى موقع اتزانها تعرف بالقوة المعيدة ويعبر عنها بقانون هوك ($F = -kx$)، إن القوة المؤثرة على الذرة (r) هي في الحقيقة محصلة القوى المؤثرة على الذرات الواقعة على يمين ويسار الذرة المرجعية (r) أي أن:

$$F_r = m (u_{r+1} - u_r) - m(u_r - u_{r-1}) \dots \dots \dots (1)$$

حيث (m): ثابت القوة، إن المعادلة (1) تمثل معادلة الحركة لأي ذرة في السلسلة ويكون حلها كحل أي معادلة موجية.

$$u = A \exp i (Kx - \omega t) \dots \dots \dots (2)$$

حيث (A): سعة الموجة، (K): متجه الموجة، (t): الزمن، (ω): التردد الزاوي، (x): بعد نقطة اتزان الذرة عن النقطة المرجع. ويمكن التعبير عن إزاحة الذرة (r) عن موقع اتزانها بالعلاقة:

$$x = a r \dots \dots \dots (3)$$

بتعويض المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على:

$$u_r = A \exp i (Ka r - \omega t) \dots \dots \dots (4)$$

ولإيجاد قوة الاستعادة (F_r) نطبق قانون نيوتن الثاني في الحركة وفقاً للمعادلة:

$$F_r = m \ddot{a} \dots \dots \dots (5)$$

ولإيجاد قيمة التعجيل (\bar{a}) نأخذ المشتقة الثانية ل (u) بالنسبة للزمن

$$\frac{d^2 u_r}{dt^2} = -w^2 u_r \dots \dots \dots (7)$$

إن الإشارة السالبة تعني إن اتجاه التعجيل أو اتجاه القوة المؤثرة يكون معاكسا لاتجاه الإزاحة.

$$F_R = m \frac{d^2 u_r}{dt^2} = -m w^2 u_r \dots \dots \dots (8)$$

عند مقارنة المعادلتين (1) و(8) نحصل على:

$$-m w^2 u_r = m (u_{r+1} + u_{r-1} - 2u_r) \dots \dots \dots (9)$$

$$\therefore w^2 = \left(\frac{m}{m} \right) \left(2 - \left(\frac{u_{r+1}}{u_r} \right) + \left(\frac{u_{r-1}}{u_r} \right) \right) \dots \dots \dots (10)$$

ومن خلال المعادلة (4) يمكن التعبير عن المعادلة (9) بالصيغة التالية:

$$w^2 = \left(\frac{m}{m} \right) (2 - \exp(iKa) - \exp(-iKa)) \dots \dots \dots (11)$$

$$\cos Ka = \frac{\exp(iKa) - \exp(-iKa)}{2} \dots \dots \dots (12)$$

بتعويض المعادلة (12) في المعادلة (11) نحصل على:

$$w^2 = 2 \left(\frac{m}{m} \right) (1 - \cos Ka) \dots \dots \dots (13)$$

$$\frac{1}{2} \cos Ka = \sin^2 \left(\frac{Ka}{2} \right) \dots \dots \dots (14)$$

بتعويض المعادلة (14) في المعادلة (13) نحصل على:

$$w^2 = 4 \left(\frac{m}{m} \right) \sin^2 \left(\frac{Ka}{2} \right) \dots \dots \dots (15)$$

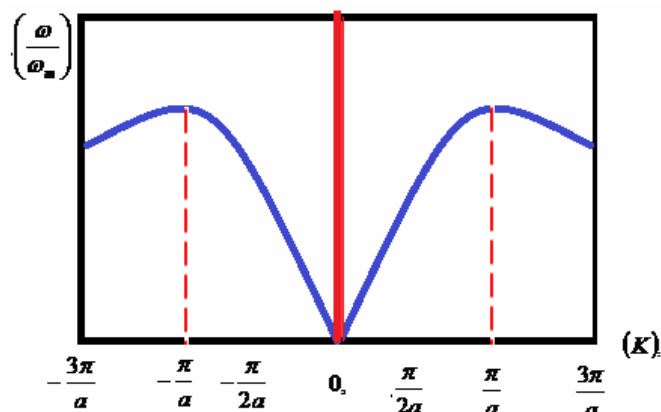
$$w = \mathbf{m} \sqrt{\left(\frac{m}{m} \right)} \sin \left(\frac{Ka}{2} \right) \dots \dots \dots (16)$$

$$Q w_m = 2 \sqrt{\left(\frac{m}{m} \right)} \dots \dots \dots (17)$$

بتعويض المعادلة (17) في المعادلة (16) نحصل على:

$$w = \mathbf{m} w_m \sin \left(\frac{Ka}{2} \right) \dots \dots \dots (18)$$

تمثل المعادلة (18) علاقة التفريق بين (w) و (K) في شبكة ذات نوع واحد من الذرات تفصلها المسافة (a) وفي بعد واحد وان الإشارتين الموجبة والسالبة تشير إلى أن الموجة تنتقل نحو اليمين ونحو اليسار وان الحركة تكون دورية مع الزمن. يبين الشكل التالي العلاقة بين التردد ومتجه الموجة،



نلاحظ من الشكل أن منحنى التفريق يكون على شكل جيبي وبدورية مقدارها $\left(\frac{2p}{a}\right)$ ويلاحظ أن هناك حد أقصى للتردد الزاوي عندما تكون قيمة متجه الموجة $\left(\frac{P}{a}\right)$ أي أن $w_m = 2\sqrt{\frac{m}{m}}$ ومن المعادلة (18) نستنتج أن:

١- عند الأطوال الموجية الكبيرة (I_L) أي عندما تكون (K_S) صغيرة تنتقل ترددات هذه الموجات خلال الشبكة بينما الترددات الأعلى تتلاشى بسرعة وبما أن قيمة (K_S) صغيرة فإن جيب الزاوية يكون مساويا للزاوية نفسها أي أن:

$$\sin\left(\frac{Ka}{2}\right) = \frac{Ka}{2} \dots\dots\dots(19)$$

وبهذا تصبح المعادلة (18) بالصيغة التالية:

$$w = w_m \left(\frac{Ka}{2}\right) \dots\dots\dots(20)$$

$$w = \frac{w_m a}{2} K = v_0 K \dots\dots\dots(21)$$

$$v_0 = \frac{w_m a}{2} \dots\dots\dots(22)$$

بتعويض المعادلة (22) في المعادلة (17) نحصل على:

$$v_0 = a\sqrt{\frac{m}{m}} \dots\dots\dots(23)$$

٢- بالنسبة الأطوال الموجية الصغيرة (I_S) أي عندما تكون (K_L) كبيرة فإن سرعة انتشار الموجة لا تكون ثابتة بل تتناقص كلما زاد متجه الموجة. وعندها تكون قيمة $\left(K = \frac{2p}{a} = \frac{p}{a} \Rightarrow I = 2a\right)$ فهذا يعني أن طول الموجة $\left(K = \frac{2p}{a} = \frac{p}{a} \Rightarrow I = 2a\right)$ ، عليه فإن الذرات المجاورة تتحرك وتكون القوة المعيدة والتردد أعلى ما يمكن.

- ٣- وعندما تكون $(I \gg 2a)$ فإن ذرات الشبكة تتحرك باتجاه واحد وبنفس الطور، في هذه الحالة تكون القوة المعيدة ضعيفة مما يؤثر على التردد.
- ٤- وعندما يقترب الطول الموجي من الما لانهاية $(I \rightarrow \infty)$ ، فهذا يعني أن الشبكة تتحرك كلها كجسم مرن وهذا يؤدي إلى تلاشي القوة المعيدة وهذا يعني $(w = 0, K = 0)$.

سرعة الطور وسرعة المجموعة Phase and Group Velocity

سرعة الطور v_{ph} : هي عبارة سرعة انتشار الموجة المستوية ذات تردد معين (w) ومتجه موجة (K) معين، وتعطى بالعلاقة التالية:

$$v_{ph} = \frac{w}{K} \dots \dots \dots (24)$$

أما سرعة المجموعة v_g : هي عبارة سرعة انتشار عدد غير محدود من الترددات (حزمة) وهي سرعة انتشار الطاقة في الوسط وتمثل بالعلاقة:

$$v_g = \frac{\partial w}{\partial K} \dots \dots \dots (25)$$

بتعويض المعادلة (16) في المعادلة (24) وضرب البسط والمقام ب (a) وقسمة البسط والمقام على (2) نجد سرعة الطور:

$$v_{ph} = \frac{w}{K} = \frac{2 \sqrt{\frac{m}{m}} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|}{K} = \sqrt{\frac{m a^2}{m}} \left| \frac{\sin \frac{Ka}{2}}{\frac{Ka}{2}} \right| \dots \dots \dots (26)$$

وباشتقاق المعادلة (16) بالنسبة ل (K) نجد سرعة المجموعة:

$$V_g = \frac{\partial w}{\partial K} = \sqrt{\frac{m a^2}{m}} \left| \cos \frac{Ka}{2} \right| \dots \dots \dots (27)$$

تشير العلاقة (27) أنه على حدود منطقة برايون $\left(K = \frac{mP}{a} \right)$ فإن سرعة المجموعة

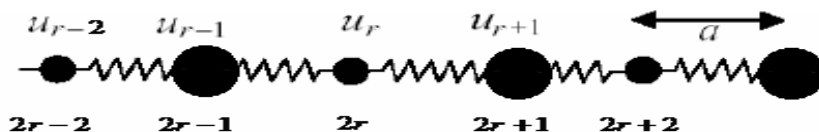
تساوي الصفر ولا يتم انتشار للطاقة، في حين إن العلاقة (26) تؤول إلى القيمة $\left(\frac{2a}{p} \sqrt{\frac{m}{m}} \right)$.

وتشير العلاقتين (26) و (27) أنه عند الأمواج الطويلة جدا فإن العدد الموجي ينتهي إلى الصفر $\left(K = \frac{2p}{l} \rightarrow 0 \right)$ وعندئذ فإن سرعة الطور وسرعة المجموعة يكون لهما نفس

القيمة $\left(a \sqrt{\frac{m}{m}} \right)$ وهذا ما يعادل سرعة الصوت.

أنماط الاهتزاز لشبكة خطية ثنائية الذرة

يبين الشكل التالي سلسلة مكونة من نوعين من الذرات كتلة النوع الأول (m) وكتلة النوع الثاني (M) حيث $(M > m)$ وأن المسافة بين كل ذرتين متجاورتين هي (a) وبذلك تكون دورية فضاء السلسلة هي $(2a)$.



إذا كانت الموجة تتحرك على طول جسم صلب متجانس باتجاه محور معين مثل (x) فتكون معادلة الحركة لنوعين من السعات (الإزاحة) المختلفة هي:

$$u_{2r} = A \exp i(Ka(2r) - wt) \dots \dots \dots (1)$$

$$u_{2r+1} = B \exp i(Ka(2r+1) - wt) \dots \dots \dots (2)$$

إن تأثير القوة المعيدة يكون من خلال التأثير البيني بين أقرب جارة للذرة وتهمل غير ذلك،

$$F_{2r} = m [u_{2r+1} + u_{2r-1} - 2u_{2r}] \dots \dots \dots (3)$$

$$F_{2r+1} = m [u_{2r+2} + u_{2r} - 2u_{2r+1}] \dots \dots \dots (4)$$

ولإيجاد القوة المعيدة نستخدم قانون نيوتن الثاني

$$F_{2r} = ma' \dots \dots \dots (5)$$

$$F_{2r+1} = Ma' \dots \dots \dots (6)$$

ولغرض إيجاد التعجيل نشق المعادلتين (1) و(2)

$$\frac{d^2 u_{2r}}{dt^2} = -w^2 u_{2r} \dots \dots \dots (7)$$

$$\frac{d^2 u_{2r+1}}{dt^2} = -w^2 u_{2r+1} \dots \dots \dots (8)$$

نعني الإشارة السالبة أن اتجاه التعجيل أو اتجاه القوة المؤثرة للتعجيل يكون معاكسا لاتجاه الإزاحة

$$F_{2r} = -mw^2 u_{2r} \dots \dots \dots (9)$$

$$F_{2r+1} = -Mw^2 u_{2r+1} \dots \dots \dots (10)$$

وبمقارنة المعادلتين (3) و(4) مع المعادلتين (8) و(9) على الترتيب فنحصل على:

$$-mw^2 u_{2r} = m [u_{2r+1} + u_{2r-1} - 2u_{2r}] \dots \dots \dots (11)$$

$$-Mw^2 u_{2r+1} = m [u_{2r+2} + u_{2r} - 2u_{2r+1}] \dots \dots \dots (12)$$

$$-mw^2 A = m B [\exp(iKa) + \exp(-iKa)] - 2mA \dots \dots \dots (13)$$

$$-Mw^2 B = m A [\exp(iKa) + \exp(-iKa)] - 2MB \dots \dots \dots (14)$$

$$(2m - mw^2)A = 2m B \cos Ka \dots \dots \dots (15)$$

$$(2m - Mw^2)B = 2m A \cos Ka \dots \dots \dots (16)$$

وبضرب المعادلة (15) في المعادلة (16) فنحصل على:

$$(2m - mw^2)(2m - Mw^2)AB = 4m AB \cos Ka \dots \dots \dots (17)$$

تحل المعادلة (17) بطريقة الدستور لنحصل على العلاقة بين (w) و (K) :

$$w^2 = m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \cos^2 Ka \sqrt{\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 Ka}{mM}} \dots \dots \dots (18)$$

تعرف المعادلة (18) بعلاقة التفريق لشبكة ذات نوعين من الذرات

وهناك حالتان:

الحالة الأولى: عندما تكون قيمة متجه الموجة (K) صغيرة جدا. أي تقترب من الصفر فإن:

$$w_1^2 = m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) m m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \dots\dots\dots(19)$$

عند أخذ احتمال الإشارة السالبة بين الحدين فإن:

$$w_1^- = 0 \dots\dots\dots(20)$$

و عند أخذ احتمال الإشارة الموجبة بين الحدين فإن:

$$w_1^+ = \sqrt{2m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)} \dots\dots\dots(21)$$

الحالة الثانية: عندما تكون قيمة (K) كبيرة. أي أنها ($K = \frac{np}{2a}$) حيث (n): عدد فردي.

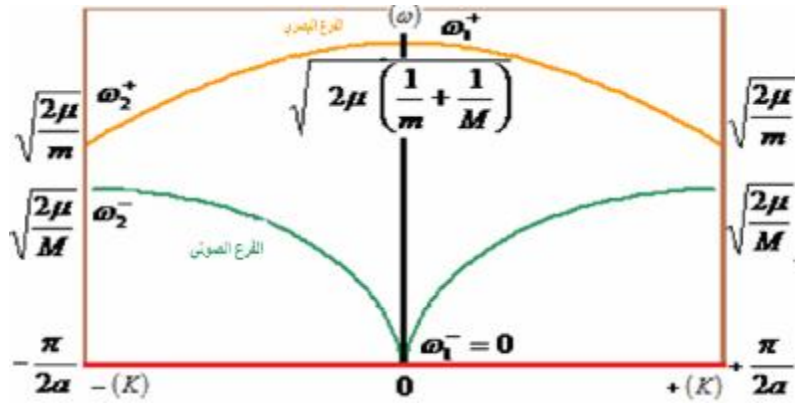
عند أخذ احتمال الإشارة السالبة بين الحدين فإن:

$$w_2^- = \left(\frac{2m}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(22)$$

و عند أخذ احتمال الإشارة الموجبة بين الحدين فإن:

$$w_2^+ = \left(\frac{2m}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(23)$$

عند رسم العلاقة بين التردد الزاوي (w) و متجه الموجة (K) نحصل منحني ذو فرعين يطلق على الفرع الأول **الفرع الصوتي** (عندما تكون الإشارة سالبة بين الحدين في المعادلة (18))، ويطلق على الفرع الثاني **الفرع البصري** (عندما تكون الإشارة موجبة بين الحدين في المعادلة (18))، ويفصل بين هذين الفرعين منطقة يطلق عليها **بالمنطقة المحظورة .Forbidden**



يعود سبب تسمية الفرعين بالصوتي والبصري إلى طور التذبذب للذرات، حيث يكون التذبذب للذرات المختلفة في الأنماط الصوتية في طور واحد بينما يكون في الأنماط البصرية فرق طور التذبذب للذرات المختلفة مساويا إلى (p).

مقارنة الفرع الصوتي مع الفرع البصري

الفرع البصري	الفرع الصوتي
١- الموجات المتحركة هي موجات مستعرضة	١- الموجات المتحركة هي موجات طولية
٢- تتذبذب الذرات المختلفة في طورين متعاكسين وفرق الطور مقداره (p)	٢- تتذبذب الذرات المختلفة في طور واحد
٣- يبدأ هذا الفرع من نقطة $(K=0)$ وبأقصى قيمة ل (w) هي: $w = \sqrt{2m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$ ثم ينخفض المنحني إلى أن يصل إلى حد الإشباع عند $\left(K = \frac{mP}{2a} \right)$ وتتردد زواي $\left(w = \sqrt{\frac{2m}{m}} \right)$ وهذا يدل على أن أنماط الاهتزاز الصوتية لا تعتمد على كتلة الذرة الصغيرة بل على كتلة الذرة الكبيرة	٣- يبدأ هذا الفرع من نقطة $(K=0, w=0)$ وكلما ازدادت قيم (K) فإن (w) تزداد خطياً ثم تحيد عن الخط المستقيم لتصبح منحنياً وأن أقصى قيمة ل (w) هي: $w = \sqrt{\frac{2m}{M}}$ عند $\left(K = \frac{mP}{2a} \right)$ وهذا يدل على أن أنماط الاهتزاز الصوتية لا تعتمد على كتلة الذرة الصغيرة بل على كتلة الذرة الكبيرة
٤- إن سبب تسميته بالبصري يعود إلى حساب التردد نظرياً عند $\left(K = \frac{mP}{2a} \right)$ وبقيمة $\left(\sqrt{\frac{2m}{m}} \right)$ تقع في مدى ترددات طيف الأشعة تحت الحمراء	٤- إن سبب تسميته بالصوتي يعود إلى العلاقة الخطية بين (w) و (K) في الترددات الواطئة حيث إن ثابت التناسب للعلاقة الخطية هو سرعة الصوت
٥- عند أطوال موجية طويلة تظهر الأنماط البصرية لتحقق الشروط $(K=0)$ فإن $w = \sqrt{2m \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}$	٥- في مدى الترددات الواطئة نجد أن الأنماط الصوتية تحقق الشروط $v = \left(\frac{2m a^2}{M+m} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow w = K v_0 \ll \sqrt{\frac{2m}{m}}$ وكما ازدادت (K) تزداد قيمة (w) بحيث تحقق الشروط الآتية $\left(w = \sqrt{\frac{2m}{M}} \right)$ و $ K _0 \ll \frac{mP}{2a}$
٦- $v_g = \frac{dw}{dK} = 0$ و $v_{ph} = \frac{w}{K} \rightarrow \infty$	٦- $v_g = \frac{dw}{dK} = 0$ و $v_{ph} = \frac{w}{K} = \sqrt{\frac{8 m a^2}{p^2 M}}$

Lattice Heat Capacity السعة الحرارية للشبيكة

1. مقدمة عن السعة الحرارية.
2. قانون دولنغ - بيتي (Dulong-petit).
3. نموذج اينشتاين (Einstein) للسعة الحرارية.
4. نموذج ديبي (Debye) للسعة الحرارية.

تعرف السعة الحرارية بكمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جسم درجة حرارية واحدة وتعطى من خلال العلاقة التالية:

$$\Delta Q = C_s m (T_f - T_i) \dots (*)$$

المقدار $(C_s m)$ في المعادلة (*) يمثل السعة الحرارية (C) وتعطى بالعلاقة (2) التالية، والمقدار (C_s) يسمى الحرارة النوعية *Specific Heat* وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام من المادة درجة حرارية واحدة. وتعطى السعة الحرارية وفق العلاقة:

$$C = \frac{Q}{T} \dots (1)$$

حيث أن Q : كمية الحرارة، T : درجة الحرارة، إن السعة تتغير بتغير درجة حرارة النظام لذا فان:

$$C = \frac{dQ}{dT} \dots (2)$$

وللسعة الحرارية نوعين مختلفين هما:

$$1 - \text{السعة الحرارية تحت حجم ثابت} \quad C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \dots (3)$$

$$2 - \text{السعة الحرارية تحت ضغط ثابت} \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \dots (4)$$

السعة الحرارية وفق النموذج الكلاسيكي

وضع هذا النموذج من قبل دولنغ- بيتي (Dulong-Petit) عام ١٨١٩، ويشير هذا النموذج إلى إن حاصل ضرب الحرارة النوعية بمقلوب الوزن الذري لمعظم المواد الصلبة يكون مقدارا ثابتا وهو يمثل السعة الحرارية للغرام الذري الواحد، أوصى هذا النموذج بأن الحرارة تخزن داخل المادة الصلبة على شكل طاقة حركية داخلية.

على فرض أن هناك كتلة كتلتها (m) تتحرك في البلورة حركة توافقية بسيطة سعتها (A) وبتردد زاوي (ω) تحت تأثير قوة معيدة ثابتها (μ) ، فإذا اعتبرنا أن إزاحة الذرة في أي لحظة عن موضع الاتزان هي (x) فإن سرعتها (v) وتعجيلها (a) ، وأن الطاقة الكلية المرافقة للذرة المتذبذبة (E) بحيث أن:

$$E = T + V = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{1}{2} (m v^2 + m \omega^2 x^2) \dots (5)$$

وبتطبيق الميكانيك الإحصائي الكلاسيكي (توزيع ماكسويل - بولتزمان) لنحصل على القيمة المتوقعة للطاقة $\langle E \rangle$ لذرة متذبذبة واحدة.

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{V_m} \int_0^{x_m} E \exp\left(-E/K_B T\right) dx dv}{\int_0^{V_m} \int_0^{x_m} \exp\left(-E/K_B T\right) dx dv} = K_B T \dots \dots \dots (6)$$

$$\therefore \langle E \rangle = K_B T \dots \dots \dots (6)$$

وبما أن لكل ذرة ثلاث درجات من الحرية أي إن حركتها تكون بالاتجاهات الثلاثة، هذا يعني إن حساب الطاقة ب (3N) من الذرات عليه فان الطاقة الداخلية تكون مساوية:

$$U = 3NK_B T \dots \dots \dots (7)$$

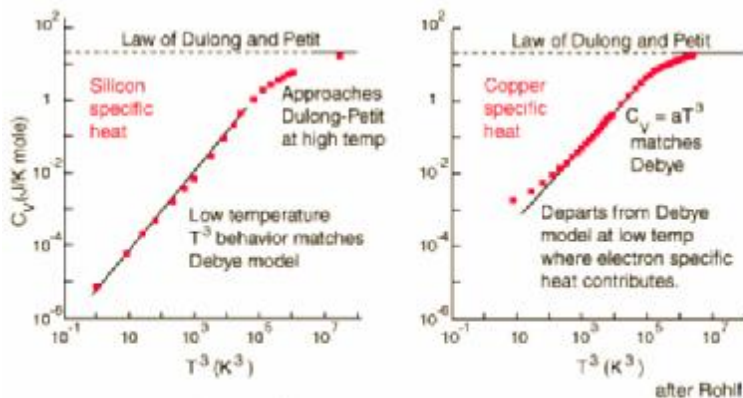
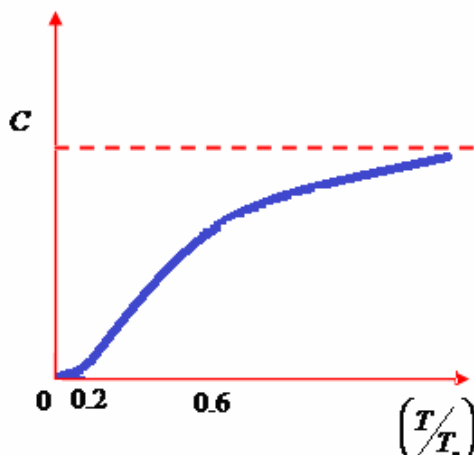
لذا فان الحرارة النوعية عند حجم ثابت

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3NK_B \dots \dots \dots (8)$$

بما أن ثابت العام للغازات (R = NK_B) لذلك فان

$$C_V = 3R = 25 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1} \dots \dots \dots (9)$$

يتضح من المعادلة (9) إن الحرارة النوعية في النظرية الكلاسيكية لا تعتمد على درجة الحرارة، نجحت هذه النظرية في كثير من المواد الصلبة عند درجة الحرارة المرتفعة لكنها فشلت في تفسير قيمة الحرارة النوعية عند درجات الحرارة المنخفضة.



الشكل (3): الخط الأفقي المنقط حدود قانون دولنغ – بيتي لكل من النحاس والسيلكون.

نموذج أينشتاين للسعة الحرارية

اعتمد أينشتاين نفس طروحات النظرية الكلاسيكية على إن الذرات تهتز بصورة مستقلة (أي إن كل ذرة تعتبر كمتذبذب توافقي بسيط مستقل عن المتذبذبات الأخرى) بحيث يمكن اعتبار البلورة كأنها تضم (N) من المتذبذبات التوافقية كل منها ذات تردد زاوي (ω)، وبالتالي هناك نمط واحد من التذبذبات (تردد واحد).

اعتمد أينشتاين معدل الطاقة للمتذبذب حسب نظرية بلانك والتي تنص على أن أي مهتز يبعث أو يمتص طاقة بشكل كمي ($h\nu$) مضروباً بعدد صحيح (n).

$$E_n = n h \nu \dots (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \dots (1)$$

نحسب معدل الطاقة $\langle E \rangle$ لكل متذبذب بجمع طاقات كل المتذبذبات التوافقية (E) ثم التقسيم على عددها (N) أي أن:

$$N = \sum_i^m N(E_i)$$

$$\& E = \sum_i^m N(E_i) E_i \Rightarrow$$

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\sum_i^m N(E_i) E_i}{\sum_i^m N(E_i)} \dots (2)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n h \omega e^{-\frac{n h \omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \omega}{K_B T}}}$$

$$\langle E \rangle = \frac{0 + h \omega e^{-\frac{h \omega}{K_B T}} + 2 h \omega e^{-\frac{2 h \omega}{K_B T}} + \dots}{1 + e^{-\frac{h \omega}{K_B T}} + e^{-\frac{2 h \omega}{K_B T}} + \dots}$$

$$\text{if } x = -\frac{h \omega}{K_B T} \text{ then}$$

$$\langle E \rangle = \frac{h \omega e^x (1 + 2 e^x + 3 e^{2x} + \dots)}{1 + e^x + e^{2x} + \dots} \dots (3)$$

يمثل ما بداخل القوس في البسط المعادلة (3) مفكوك لمتسلسلة هندسية من الشكل

$$\left(\frac{1}{1 - e^x} \right) \text{ والمقام مفكوك لمتسلسلة هندسية من الشكل } \left(\frac{1}{(1 - e^x)^2} \right) \text{ ومنه تصبح العلاقة} \dots (2)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{\hbar \omega}{e^{-x} - 1} = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{K_B T}} - 1} = n \hbar \omega \dots \dots \dots (4)$$

ولإيجاد الطاقة الاهتزازية الكلية للبلورة التي تحوي $(3N_A)$ ، حيث أن N_A : عدد أفوكادرو والعدد (3) تمثل درجات الحرية التي تتحرك بها الذرات، لذلك فإن:

$$U = 3N \langle E \rangle = \frac{3N \hbar \omega}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{K_B T}\right) - 1 \right]} \dots \dots \dots (5)$$

لذا فإن السعة الحرارية النوعية عند حجم ثابت $C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$

$$C_V = 3NK_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{K_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{K_B T}\right) - 1 \right]^2} \dots \dots \dots (6)$$

$$\therefore C_V = 3R F_E(w_E, T) \dots \dots \dots (7)$$

$$F_E(w_E, T) = \left(\frac{\hbar \omega_E}{K_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega_E}{K_B T}\right) - 1 \right]^2} \dots \dots \dots (8)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (8) باستخدام درجة حرارة أنيشتاين

$$\left(T_E = \frac{\hbar \omega_E}{K_B} \right) \dots \dots \dots (9)$$

$$F_E(w_E, T) = \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{T_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{T_E}{T}\right) - 1 \right]^2} \dots \dots \dots (10)$$

ويمكن مناقشة النتائج كالآتي:

١- عند درجات الحرارة العالية $(T \gg T_E)$ فإن دالة انيشتاين تصبح :

$$F_E(w_E, T) = 1 \dots \dots \dots (11)$$

تكون قيمة السعة الحرارية هي:

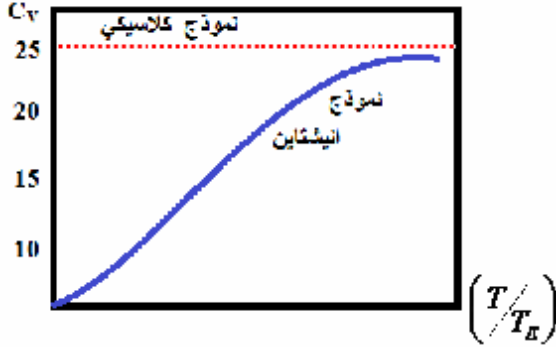
$$\therefore C_V = 3R \dots \dots \dots (12)$$

٢- عند درجات الحرارة الواطئة $(T \ll T_E)$ فإن دالة انيشتاين تصبح :

$$F_E(w_E, T) = \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right) \dots \dots \dots (13)$$

لذا فإن السعة الحرارية هي:

$$C_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \cdot \exp\left(-T_E/T\right) \dots \dots \dots (14)$$



من المعادلة (14) وجد أينشتاين أن الحرارة النوعية للمواد الصلبة مطابقة للنظرية الكلاسيكية عند درجات الحرارة العالية، أما عند درجات الحرارة الواطئة تقل قيمة الحرارة النوعية تدريجياً إلى أن تصل إلى الصفر عند درجة حرارة الصفر المطلق.

- ٣- على الرغم من ان نظرية أينشتاين قد فسرت اختلاف قيم الحرارة النوعية عند درجات الحرارة العالية والواطئة، إلا أن القيم الحرارة النوعية عند درجة الحرارة الواطئة التي أعطتها النظرية أقل بكثير من القيم التي تم الحصول عليها تدريجياً.
- ٤- لم تنجح النظرية نجاحاً كاملاً فقد ظهر ان سبب الفشل يعود إلى الافتراض على أن الذرات تهتز بتردد واحد.

نموذج ديبي Debye للسهة الحرارية

افترض ديبي افتراض مشابه لافترض أينشتاين على البلورة تحتوي (N) من الذرات وتمتلك (3N) من أنماط الاهتزاز. واعتبر ذرات المادة تتذبذب جماعياً بدلاً من اعتبارها مستقلة وبنفس التردد، بحيث إن التردد الزاوي لوسط مستمر يجب ان ينقطع عند قيمة معينة للتردد يسمى بتردد ديبي (w_D).

ولغرض معرفة العدد الكلي من أنماط الاهتزاز لبلورة حجمها (V) وتحتوي على (N) من

$$3N = \int_0^{w_D} g(w) \cdot dw \dots \dots \dots (1) \quad \text{الذرات :}$$

$$\frac{3N}{V} = \int_0^{w_D} g(w) \cdot dw \dots \dots \dots (2) \quad \text{الطاقة لوحدة الحجم تساوي :}$$

$$0 < w < w_D \quad \text{وأن} \quad g(w) = \frac{3w^3}{2p^2 V_0} \dots \dots \dots (3) \quad \text{حيث أن}$$

إن الطاقة الاهتزازية الكلية للذرات:

$$U = \int_0^{w_D} \frac{hw \cdot (3w^3/2p) V_0}{\exp\left(\frac{hw}{K_B T}\right) - 1} dw \dots \dots \dots (4)$$

وبما أن درجة حرارة ديبي $(q_D = \frac{hw}{K_B})$ وعلى افتراض أن $x = \frac{hw}{K_B T}$ و $dx = \frac{h}{K_B T} dw$

عليه فإن $\left(dw = \frac{K_B T}{h} dx\right)$ ، لذلك فإن الطاقة الاهتزازية الكلية للذرات:

$$U = \frac{9NK_B T^4}{q_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \dots\dots\dots(5)$$

ويمكن مناقشة المعادلة (5):

الحالة الأولى: عند درجات الحرارة العالية ($T \gg q_D$) فإن المعادلة (5) تصبح :

$$U = \frac{3NK_B T^4}{q_D} x_m^3 \dots\dots\dots(6)$$

$$Q x_m = w_D = \frac{q_D}{T} \dots\dots\dots(7)$$

$$\therefore U = 3NK_B T \dots\dots\dots(8)$$

$$\therefore U = 3RT \dots\dots\dots(9)$$

وهذه النتيجة مطابقة تماما لنتيجة النظرية الكلاسيكية

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right) = 3R \dots\dots\dots(10)$$

الحالة الثانية: عند درجات الحرارة العالية ($T \ll q_D$) فإن الحد :

$$\int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{p^4}{15} \dots\dots\dots(11)$$

بتعويض المعادلة (11) في المعادلة (5) نحصل على :

$$U = \frac{9NK_B T^4}{q_D} \left(\frac{p^4}{15} \right)$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{12}{5} p^4 \left(\frac{T}{q_D} \right)^3 R \dots\dots\dots(12)$$

أي أن الحرارة النوعية تتناسب مع مكعب درجة الحرارة المطلقة عندما تكون قيمتها صغيرة وتعرف هذه المعادلة بقانون ديبي لمكعب درجة الحرارة.

الحالة الثالثة: لقد وجدت قيم الحرارة النوعية في نموذج ديبي إنها تتفق جيدة مع النتائج

التجريبية عندما تكون $\left(T \ll \frac{q_D}{12} \right)$ وكذلك تتفق مع النتائج عند درجات الحرارة العالية ولكن لا

تتفق مع النتائج التجريبية في درجات الحرارة المتوسطة.

الحالة الرابعة: من هفوات نموذج ديبي انه يفترض وجود نوع واحد من اختزان الطاقة داخل المادة وعلى شكل طاقة حركية تذبذبية للذرات المكونة لها وان درجة حرارة ديبي

$$\left(q_D = \frac{hw}{K_B} \right) \text{ ليست كمية ثابتة مع درجة الحرارة بل تتغير تغيرا بسيطا معها.}$$