

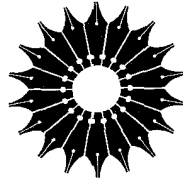


فیزیک حالت جامد آشنایی با

چارلز کیتل

ویراست هشتم

ترجمه
اعظم پورقازی
مهدی صفاصفهانی
جمشید عمیقیان



آشنایی با

فیزیک حالت جامد

(ویراست هشتم)

چارلز کیتل

ترجمه

اعظم پورقازی، مهدی صفا اصفهانی، جمشید عمیقان

مرکز نشر دانشگاهی

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	درباره مؤلف
۳	پیشگفتار
۵	۱ ساختار بلوری
۵	آرایه‌های دوره‌ای اتمها
۱۰	انواع اصلی شبکه‌ها
۱۳	دستگاه شاخص‌گذاری صفحات بلوری
۱۸	ساختارهای بلوری ساده
۲۶	تصویربرداری مستقیم از ساختار اتمی
۲۶	وقوع ساختارهای بلوری غیرایده‌آل
۲۷	داده‌های مربوط به ساختار بلوری
۲۷	چکیده
۳۰	مسائل

۳۱	۲	پراش موج و شبکه وارون
۳۱		پراش امواج توسط بلورها
۳۳		دامنه موج پراکنده شده
۴۱		منطقه های بریلوتن
۴۸		تحلیل فوریه پایه
۵۴		چکیده
۵۵		مسائل
۵۷	۳	بستگی بلور و ثابتهای کشسانی
۶۲		بلورهای گازهای بی اثر
۷۱		بلورهای یونی
۷۶		بلورهای کووالانسی
۸۰		فلزها
۸۱		پیوندهای هیدروژنی
۸۲		شعاعهای اتمی
۸۵		تحلیل کرنشهای کشسان
۸۸		ثابتهای سفتی و تن دهی کشسانی
۹۳		امواج کشسان در بلورهای مکعبی
۹۹		چکیده
۹۹		مسائل
۱۰۴	۴	فونونها (۱). ارتعاشهای بلوری
۱۰۴		ارتعاشهای بلورهای با پایه تک اتمی
۱۰۹		سرعت گروه
۱۱۱		دو اتم در پایه بسیط
۱۱۶		کوانتش امواج کشسان
۱۱۷		تکانه فونون
۱۱۸		پراکندگی ناکشسان توسط فونونها
۱۱۹		چکیده
۱۲۰		مسائل

۱۲۳	۵	فونونها (۲). ویژگیهای گرمایی
۱۲۳		ظرفیت گرمایی فونون
۱۳۷		برهم کنشهای ناهماهنگ در بلورها
۱۴۰		رسانندگی گرمایی
۱۴۷		مسائل
۱۵۰	۶	گاز فرمی الکترون آزاد
۱۵۲		ترازهای انرژی در یک بعد
۱۵۴		اثر دما روی توزیع فرمی-دیراک
۱۵۵		گاز الکترون آزاد در سه بعد
۱۶۰		ظرفیت گرمایی گاز الکترون
۱۶۷		رسانندگی الکتریکی و قانون اهم
۱۷۳		حرکت در میدانهای مغناطیسی
۱۷۷		رسانندگی گرمایی فلزها
۱۷۸		مسائل
۱۸۲	۷	نوارهای انرژی
۱۸۴		مدل الکترون تقریباً آزاد
۱۸۸		توابع بلوخ
۱۸۹		مدل کرونیگ-پنی
۱۹۰		معادله موج الکترون در پتانسیل دوره‌ای
۲۰۲		تعداد اوربیتالها در نوار
۲۰۴		چکیده
۲۰۵		مسائل
۲۰۷	۸	بلورهای نیمرسانا
۲۱۰		گاف نواری
۲۱۱		معادلات حرکت
۲۲۷		غلظت حاملهای ذاتی
۲۳۳		رسانندگی ناخالصی
۲۳۸		آثار ترموالکتریکی

صفحه	عنوان
۲۴۰	نیمه فلزها
۲۴۱	ابر شبکه ها
۲۴۳	چکیده
۲۴۳	مسائل
۲۴۵	۹ سطوح فرمی و فلزات
۲۴۹	ترسیم سطوح فرمی
۲۵۴	مدارهای الکترون، مدارهای حفره، و مدارهای باز
۲۵۶	محاسبه نوارهای انرژی
۲۶۹	روشهای تجربی در بررسیهای سطح فرمی
۲۸۰	چکیده
۲۸۱	مسائل
۲۸۵	۱۰ ابر رسانایی
۲۸۶	مروری بر کارهای تجربی
۲۹۹	مرور نظری
۳۲۶	ابر رساناهای دمای بالا
۳۲۷	چکیده
۳۲۷	مسائل
۳۳۰	۱۱ دیامغناطیس و پارامغناطیس
۳۳۲	معادله لانژون در مورد دیامغناطیس
۳۳۳	نظریه کوانتومی دیامغناطیس در مورد دستگاههای تک هسته ای
۳۳۴	پارامغناطیس
۳۳۴	نظریه کوانتومی پارامغناطیس
۳۴۶	سرمایش به وسیله وامغناطیدگی آیزنروپیک
۳۴۹	پذیرفتاری پارامغناطیسی الکترونهاي رسانش
۳۵۲	چکیده
۳۵۲	مسائل

۳۵۶	۱۲	فرومغناطیس و پادفرومغناطیس
۳۵۶		نظم فرومغناطیسی
۳۶۴		مگنون
۳۷۰		پراکندگی مغناطیسی نوترون
۳۷۱		نظم فری مغناطیسی
۳۷۶		نظم پادفرومغناطیسی
۳۹۱		ذرات تک حوزه
۳۹۵		چکیده
۳۹۵		مسائل
۳۹۹	۱۳	تشدید مغناطیسی
۴۰۰		تشدید مغناطیسی هسته
۴۰۸		پهنای خط
۴۱۱		شکافتگی فوق ریز
۴۱۷		تشدید چهارقطبی هسته‌ای
۴۱۸		تشدید فرومغناطیسی
۴۲۵		تشدید پارامغناطیسی الکترون
۴۲۶		اساس کار میزر
۴۳۰		چکیده
۴۳۱		مسائل
۴۳۳	۱۴	پلاسمونها، پولاریتونها، و پولارونها
۴۳۳		تابع دی‌الکتریک گاز الکترونی
۴۴۱		پلاسمونها
۴۴۱		استتار الکتروستاتیکی
۴۵۲		پولاریتونها
۴۵۸		برهم‌کنش الکترون-الکترون
۴۶۳		برهم‌کنش الکترون-فونون: پولارونها
۴۶۶		ناپایداری پایرلز در فلزات خطی
۴۶۸		چکیده
۴۶۹		مسائل

صفحه	عنوان
۴۷۲	۱۵ فرایندهای اپتیکی و اکسیتونها
۴۷۳	بازتاب اپتیکی
۴۷۹	اکسیتونها
۴۹۰	اثر رامان در بلورها
۴۹۴	اتلاف انرژی ذرات سریع در جامدها
۴۹۶	چکیده
۴۹۷	مسائل
۵۰۰	۱۶ دی الکتریکها و فروالکتریکها
۵۰۲	میدان الکتریکی ماکروسکوپی
۵۰۶	میدان الکتریکی موضعی در محل اتم
۵۱۰	ثابت دی الکتریک و قطبش پذیری
۵۱۴	گذارهای فاز ساختاری
۵۱۵	بلورهای فروالکتریک
۵۲۰	گذارهای جابه جاشونده
۵۳۲	چکیده
۵۳۳	مسائل
۵۳۷	۱۷ فیزیک سطح و فصل مشترک
۵۳۷	بازسازی و واهلش
۵۳۹	بلورنگاری سطح
۵۴۴	ساختار الکترونی سطح
۵۴۸	مغناطومقاومت در کانال دوبعدی
۵۵۴	پیوندگاههای $p-n$
۵۵۹	ساختارهای چندگن (هترو ساختارها)
۵۶۲	لیزرهای نیمرسانا
۵۶۴	دیودهای نور گسیل
۵۶۵	مسائل
۵۶۸	۱۸ نانوساختارها
۵۷۰	روشهای تصویر برداری از نانوساختارها

صفحه	عنوان
۵۸۱	ساختار الکترونی دستگاههای ۱D
۵۸۷	ترابرد الکتريکی در ۱D
۵۹۸	ساختار الکترونی دستگاههای ۰D
۶۰۷	ترابرد الکتريکی در ۰D
۶۱۳	ویژگیهای ارتعاشی و گرمایی
۶۱۹	چکیده
۶۱۹	مسائل
۶۲۲	۱۹ جامدهای نانوبلورین
۶۲۲	نقش پراش
۶۳۰	شیشه‌ها
۶۳۲	فرومغناطیسهای بی‌شکل
۶۳۳	نیمرساناهای بی‌شکل
۶۳۵	برانگیختگیهای با انرژی پایین در جامدهای بی‌شکل
۶۳۸	تارهای نوری
۶۴۰	مسئله
۶۴۱	۲۰ ناراستیهای نقطه‌ای
۶۴۲	تهیج‌های شبکه
۶۴۵	پخش
۶۴۹	مراکز رنگ
۶۵۳	مسائل
۶۵۵	۲۱ دررفتگیها
۶۵۶	مقاومت برشی تک‌بلورها
۶۵۹	دررفتگیها
۶۷۲	مقاومت آلیاژها
۶۷۴	دررفتگیها و رشد بلور
۶۷۶	سختی مواد
۶۷۸	مسائل

صفحه	عنوان
۶۷۹	۲۲ آلیاژها
۶۷۹	ملاحظات کلی
۶۸۳	محلولهای جامد جانشانی شده — قواعد هیوم-روتیری
۶۸۷	تبدیل بانظم - بی نظم
۶۹۲	نمودارهای فازی
۶۹۴	آلیاژهای فلزات واسطه
۶۹۸	اثر کاندو
۷۰۰	مسائل
۷۰۱	پیوست الف وابستگی خطوط بازتاب به دما
۷۰۵	پیوست ب روش محاسبه اوالد برای جمع زنیهای شبکه ای
۷۱۱	پیوست ج کوانتس امواج کشسان: فونونها
۷۱۷	پیوست د تابع توزیع فرمی-دیراک
۷۲۱	پیوست ه به دست آوردن معادله dk/dt
۷۲۴	پیوست و معادله ترابرد بولترمن
۷۳۱	پیوست ز پتانسیل برداری، تکانه میدان، و تبدیلات پیمانه ای
۷۳۷	پیوست ح زوجهای کوپر
۷۴۰	پیوست ط معادله گینزبرگ-لاندائو (GL)
۷۴۵	پیوست ی برخوردهای الکترون-فونون
۷۴۹	نمایه

در باره مؤلف

چارلز کیتل دوره کارشناسی فیزیک را در ام. آی. تی و آزمایشگاه کاوندیش دانشگاه کمبریج گذرانید و درجه دکتري (Ph.D.) را از دانشگاه ویسکانسین گرفت. او همراه با باردین و شاکلی در گروه حالت جامد آزمایشگاههای بل کار کرد و در سال ۱۹۵۱ برای تأسیس گروه فیزیک حالت جامد نظری در برکلی آنجا را ترک گفت. پژوهشهای وی عمدتاً در زمینه مغناطیس و نیمرساناها بوده است. در باب مغناطیس، وی نظریه‌های تشدید فرومغناطیسی و پادمغناطیسی و نظریه تک‌حوزه‌های فرومغناطیسی را بنا نهاده و نظریه بلوخ درباره مگنونها را هم گسترش داده است. در باب فیزیک نیمرساناها، در نخستین آزمایشهای تشدید پلاسما و سیکلوترون شرکت داشته، و نتایج این آزمایشها را به نظریه حالت‌های ناخالصی و به قطره‌های الکترون-حفرة تعمیم داده است.

جوایز دریافتی کیتل شامل سه دوره عضویت گوگنهايم، جایزه اولیور باکلی در فیزیک حالت جامد، و مدال اورستد انجمن معلمان فیزیک امریکا به پاس خدمات آموزشی است. وی عضو فرهنگستان ملی علوم و فرهنگستان علوم و هنرهای امریکا است.

پیشگفتار

این کتاب ویراست هشتم کتاب درسی پایه در زمینه فیزیک حالت جامد یا ماده چگال برای دانشجویان سال آخر کارشناسی و سال اول تحصیلات تکمیلی رشته‌های علوم فیزیک، شیمی، و مهندسی است. موضوع این کتاب از زمان انتشار ویراست اول آن به این سوگسترش زیادی داشته و کاربردهای چشمگیری یافته است. مطرح کردن مباحث مهم جدید، در حالتی که در نظر باشد سطح پایه کتاب حفظ شود، چالشی برای مؤلف بوده است. دریغ بود که برخی از این‌گونه مباحث ملموس فیزیکی، در صورتبندی کتاب، در قالب تمرین ارائه شوند.

در زمان انتشار ویراست اول این کتاب در ۱۹۵۳، آبرسانایی فهمیده نشده بود؛ آن زمان سرآغاز کشف سطحهای فرمی فلزات بود و تشدید سیکلوترونی در نیمرساناها را تازه مشاهده کرده بودند؛ شناخت فریتها و آهنرباهای دائمی تازه در آغاز راه بود؛ تنها شمار اندکی از فیزیک‌پیشگان واقعیت امواج اسپینی را باور داشتند. چهل سال به پیدایش نانوفیزیک مانده بود. در دیگر زمینه‌ها، ساختار دی ان ای مشخص شده و رانش قاره‌ها روی زمین هم به اثبات رسیده بود. آن زمان نیز، مثل امروز، پرداختن به علوم کار بسیار جالبی بود. من در ویراستهای پی‌درپی این کتاب تلاش کرده‌ام نسلهای جدید را با این هیجانها و شگفتیها آشنا سازم. این ویراست در مقایسه با ویراست هفتم، علاوه بر شفاف‌سازیهای زیاد، حاوی شماری از تغییرات است:

- فصل مهمی در باب نانوفیزیک توسط استاد پاول ل. مک اوئن از دانشگاه کورنل، که از دست‌اندرکاران فعال در این زمینه است، اضافه شده است. نانوفیزیک، علم موادی است که یک، دو، یا سه بعد کوچک دارند، «کوچک» به معنای نانومتر (10^{-9} m). این مبحث، دقیقترین و مهیجترین مبحثی است که در دهه اخیر به علم حالت جامد افزوده شده است.

- ساده‌سازی‌هایی که با دسترس‌پذیری جهانی رایانه‌ها میسر شده است، در کتاب به کار گرفته شده‌اند. کتاب‌شناسیها و مرجعها تقریباً حذف شده‌اند، زیرا جستجوهای ساده رایانه‌ای با استفاده از کلیدواژه‌ها روی ماشینهای جستجو، نظیر گوگل، بسیاری از مرجعهای مفید و جدیدتر را به سرعت در اختیار می‌گذارد. برای مثالی از آنچه می‌توان روی وب انجام داد، مدخل <http://www.physicsweb.org/bestof/cond-mat> را جستجو کنید. حذف مراجع اولیه یا رایج به معنای ناسپاسی از کسانی که نخستین مسائل حالت جامد را بررسی کرده‌اند، نیست.
- ترتیب فصلها تغییر کرده است: ابررسانایی و مغناطیس زودتر ارائه می‌شوند، که در نتیجه تنظیم یک دوره نیمسال جالب ساده‌تر می‌شود.

نمادگذاریهای بلورشناسی منطبق با کاربریهای متداول در فیزیک است. معادله‌های مهم هر جا که برحسب یکاهای SI و CGS گاوسی صورتهای متفاوتی داشته باشند، به هر دو صورت داده شده‌اند، مگر در مواردی که یک جاگذاری مشخص معادله را از CGS به SI تبدیل کند. این کاربری دوگانه در کتاب، مفید و مقبول بوده است. جدولها برحسب یکاهای متداول داده شده‌اند. نماد e نشانگر بار پروتون مثبت است. نماد (۱۸) به معادله ۱۸ از فصلی که در دست مطالعه است، و نماد (۱۸-۳) به معادله ۱۸ از فصل ۳ مربوط می‌شود. کلاهک ($\sim$) در بالای بردار، بردار یکه را نشان می‌دهد.

شمار اندکی از تمرینها کاملاً ساده در نظر گرفته شده‌اند: بیشتر تمرینها به منظور گسترش مبحث فصل طراحی شده‌اند. بجز بعضی از تمرینها، بقیه آنها همان تمرینهای آورده شده در ویراستهای ششم و هفتم‌اند. نماد QTS مشخص‌کننده کتاب دیگر من با عنوان نظریه کوانتومی جامدها و پاسخهای تهیه شده توسط س. ی. فونگ است؛ و TP کتاب فیزیک گرما را مشخص می‌کند که با همکاری ه. کرومر تألیف کرده‌ام. همه متن ویراست حاضر را استاد پاؤل ل. مک اوئن از دانشگاه کورنل و استاد راجر لوییز از دانشگاه ولانگانگ استرالیا به تفصیل مرور کرده‌اند که بسیار مدیون آنها هستم. کمکهای آنان موجب شد که خواندن و درک کتاب بسیار آسانتر شود. علاوه بر این، بجاست که مسئولیت ارتباط نزدیک بین متن حاضر و ویراستهای پیشین آن را بپذیرم. در پیشگفتارهای آن ویراستها نسبت به پیشنهادها، مرورها، و بهره‌برداری از عکسها ابراز حق‌شناسی شده است. به استوارت جانسون، ناشرم در وایلی؛ سوزان اینگراؤ، ویراستارم؛ و باربارا بل دستیار شخصی‌ام بسیار مدیونم.

از دریافت تصحیحا و پیشنهادها بسیار استقبال می‌کنم که آنها را می‌توان از طریق پست الکترونیکی به آدرس kittel@berkeley.edu ارسال کرد.

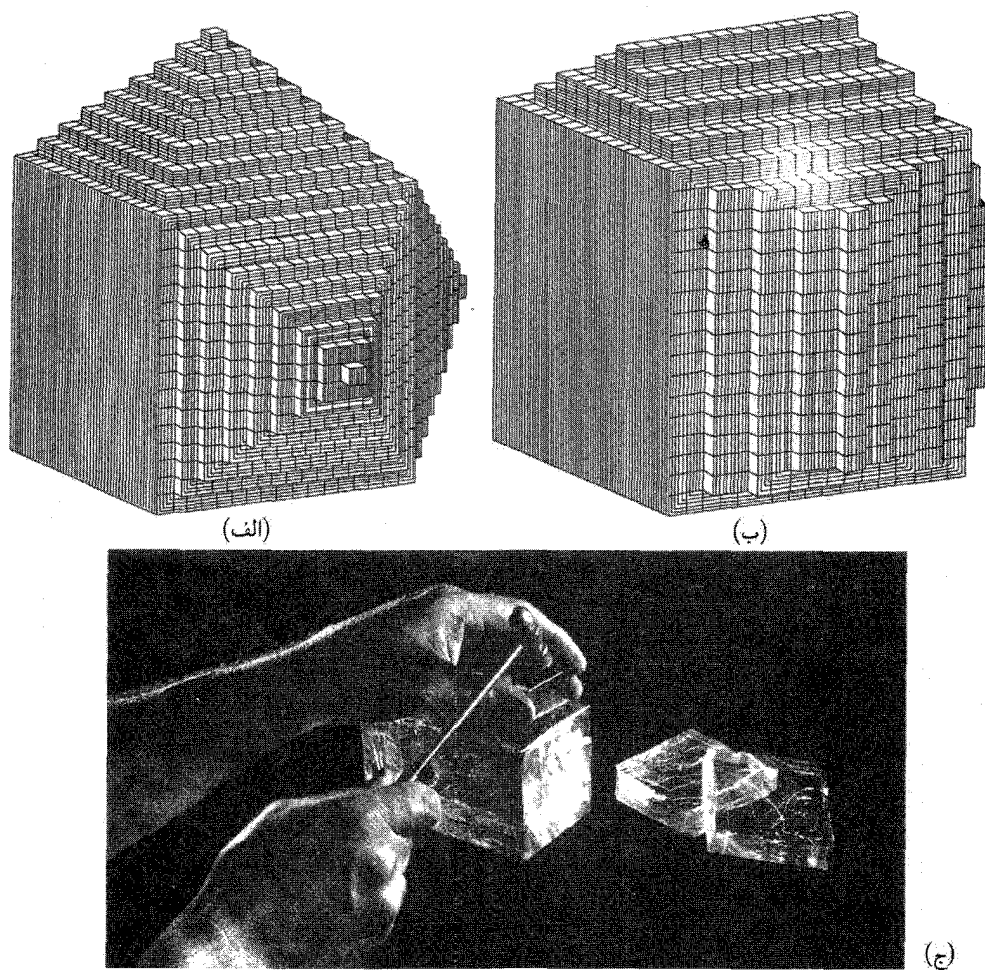
چارلز کیتل

ساختار بلوری

آرایه‌های دوره‌ای اتمها

بررسی جدی فیزیک حالت جامد، در پی کشف پراش پرتو x توسط بلورها و با انتشار یک رشته محاسبات ساده از ویژگیهای بلورها و الکترونها در بلورها آغاز شد. چرا جامدهای بلورین و نه جامدهای غیربلورین؟ به این دلیل که ویژگیهای الکترونی مهم جامدها در بلورها بهتر بیان می‌شود. برای نمونه، ویژگیهای الکترونی مهمترین نیمرساناها به این دلیل اساسی به ساختار بلور میزبان بستگی دارد که الکترونها مؤلفه‌های طول موج کوتاهی دارند که به‌طور چشمگیری به نظم اتمی دوره‌ای مرتب نمونه پاسخ می‌دهند. مواد غیربلورین، به‌طور بارز شیشه‌ها، از نظر انتشار نور اهمیت دارند، زیرا موجهای نوری طول موجی بلندتر از طول موج الکترونها دارند و موج نوری با میانگینی از نظم در شیشه روبه‌رو می‌شود و نه با کم‌نظمی موضعی.

کتاب را با بلورها آغاز می‌کنیم. بلور با افزوده شدن اتمها در شرایط محیطی ثابت، معمولاً در محلول، شکل می‌گیرد. شاید نخستین بلوری که دیده‌اید بلور طبیعی کوارتز باشد که طی یک فرایند



شکل ۱. رابطه شکل خارجی بلورها با شکل سنگ‌بناهای بنیادی. سنگ‌بناها در (الف) و (ب) همانندند، ولی در هریک وجوه بلوری متفاوتی گسترش یافته است. (ج) ریختنی بلور سنگ نمک.

کند زمین‌شناختی از محلول سیلیکات در آب داغ تحت فشار رشد می‌کند. ریخت بلور با افزوده شدن مداوم سنگ‌بناهای همانند گسترش می‌یابد. تصویر آرمانی فرایند رشد، به گونه‌ای که دو قرن پیش متصور بود، در شکل ۱ نشان داده شده است. در اینجا، سنگ‌بناها، اتمها یا گروههایی از اتمها هستند. بلوری که به این ترتیب شکل گرفته است، آرایه دوره‌ای سه‌بعدی از سنگ‌بناهای بنیادی همانند و عاری از هر ناکاملی و ناخالصی است که ممکن است به‌طور اتفاقی در ساختار وارد شده باشد. گواه تجربی اصلی دوره‌ای بودن ساختار، به این کشف معدن‌شناسان برمی‌گردد که عددهای شاخصی که

آرایه‌های دوره‌ای اتمها ۷

سمتگیری رخنهای بلور را توصیف می‌کنند، عددهای درست دقیقی‌اند. در سال ۱۹۱۲، لاوه نظریه پراش پرتو X توسط یک آرایه دوره‌ای را تعمیم داد و همکارانش نخستین مشاهده تجربی پراش پرتو X توسط بلورها را گزارش کردند. به این ترتیب، کشف پراش پرتو X توسط بلورها گواه تجربی پیشین را تأیید کرد. اهمیت پرتوهای X در این موضوع، آن است که این پرتوها موج‌اند و طول موجی قابل مقایسه با طول سنگ بنای ساختار دارند. همین گونه بررسی را می‌توان توسط پراشهای نوترون و الکترون نیز انجام داد، ولی پرتوهای X در این خصوص ابزار برگزیده‌اند. بررسیهای پراش با قاطعیت ثابت کرد که بلورها از آرایه‌ای دوره‌ای از اتمها، یا گروههایی از اتمها، ساخته شده‌اند. فیزیک‌پیشگان، با در دست داشتن یک مدل تثبیت شده اتمی برای بلور، توانستند به جنبه‌های فراتر بپردازند، گسترش نظریه کوانتومی نیز اهمیت زیادی در تولد فیزیک حالت جامد داشت. بررسیهای مرتبطی نیز در باب جامدهای غیربلورین و شارهای کوانتومی صورت گرفته است. این زمینه وسیعتر به فیزیک ماده چگال معروف و از بزرگترین و دقیقترین زمینه‌های فیزیک است.

بردارهای انتقال شبکه

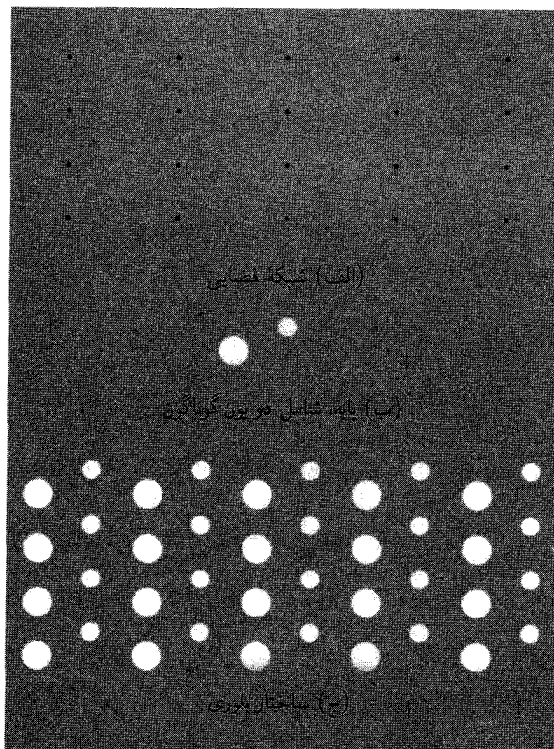
بلور ایده‌آل از تکرار بی‌پایان گروههای همانندی از اتمها به وجود می‌آید (شکل ۲). هر گروه را یک پایه می‌نامند. مجموعه نقطه‌های ریاضی‌ای که پایه به آنها متصل است، شبکه می‌نامند. شبکه را می‌توان در سه بعد، یا سه بردار انتقال a_1 ، a_2 و a_3 تعریف کرد، به گونه‌ای که آرایش اتمها در بلور از دید نقطه r و از دید هر نقطه r' ، که به اندازه مضربهای عدد درستی از a ها نسبت به r انتقال یافته باشد، یکسان به نظر آید:

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (1)$$

در اینجا u_1 ، u_2 و u_3 عددهای درست اختیاری‌اند. مجموعه نقطه‌های r' ، که به ازای تمام مقادیرهای عدد درست u_1 ، u_2 و u_3 با رابطه (۱) تعریف می‌شوند، شبکه را تعریف می‌کنند. شبکه را در صورتی بسیط می‌نامند که هر دو نقطه که از آنها آرایش اتمها همانند به نظر می‌آید، همواره، با گزینش مناسب عددهای درست u_i در رابطه (۱) صدق کنند. این گزاره بردارهای انتقال بسط a_i را معرفی می‌کند. هیچ یاخته‌ای را با حجم کمتر از $a_1 \cdot a_2 \times a_3$ نمی‌توان به صورت سنگ بنای ساختار بلور به کار برد. اغلب، بردارهای انتقال بسیط شبکه را برای تعریف محوره‌های بلور به کار می‌بریم، که این محوره‌های سه یال مجاور متوازی السطوح بسیط را تشکیل می‌دهند. اگر محوره‌های غیربسیط ارتباط ساده‌ای با تقارنهای ساختار داشته باشند، اغلب آنها را به کار می‌برند.

پایه و ساختار بلوری

پس از گزینش محوره‌های بلور، پایه ساختار بلور را می‌توان مشخص کرد. شکل ۲ نشان می‌دهد که چگونه با افزودن یک پایه به هر نقطه شبکه‌ای بلور ساخته می‌شود. روشن است که نقطه‌های شبکه، تنها، ساختارهایی



شکل ۲. ساختار بلوری با افزودن پایه (ب) به هر نقطه شبکه‌ای (الف) به وجود می‌آید. با توجه به قسمت (ج)، می‌توان ابتدا پایه را مشخص و سپس شبکه فضایی را تجرید کرد. محل قرارگرفتن پایه نسبت به یک نقطه شبکه‌ای مهم نیست.

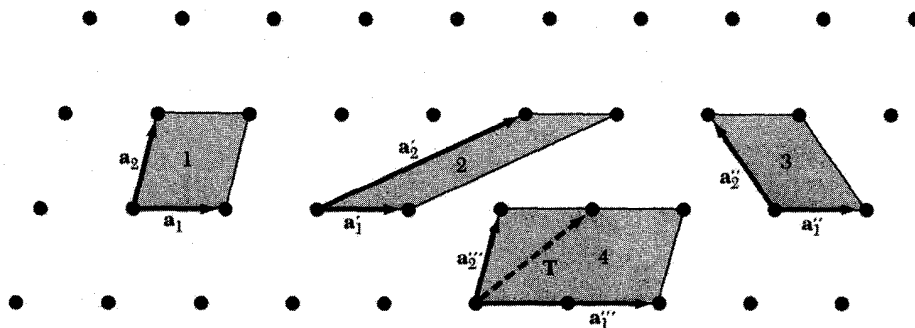
ریاضی‌اند. در یک بلور معین پایه‌ها از نظر ترکیب، آرایش، و سم‌نگیری یکسان‌اند. تعداد اتم‌های پایه ممکن است یک یا بیشتر باشد. مکان مرکز اتم زام پایه نسبت به نقطه شبکه‌ای وابسته به آن عبارت است از

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 \quad (2)$$

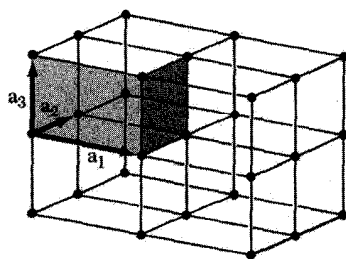
می‌توان مبدأ را، که نقطه شبکه‌ای وابسته نامیده‌ایم، چنان برگزید که $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

یاخته بسیط شبکه

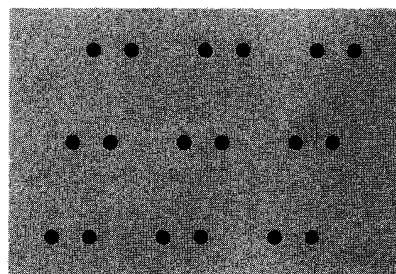
متوازی‌السطوحی که محورهای بسیط a_1, a_2, a_3 آن را تعریف می‌کنند، یاخته بسیط نام دارد (شکل ۳ ب). یاخته بسیط نوعی یاخته یا یاخته یکه است. (یکه صفتی زاید و غیرضروری است). یک یاخته، با تکرار عملهای انتقال مناسب بلور، همه فضا را پر می‌کند. یاخته بسیط، یاخته‌ای کمین حجم است. در یک شبکه معین، محورهای بسیط و یاخته بسیط را به طرق مختلف می‌توان برگزید. در یک ساختار بلوری معین، تعداد اتم‌ها در یاخته بسیط یا پایه بسیط همواره یکسان است.



(الف)



(ب)

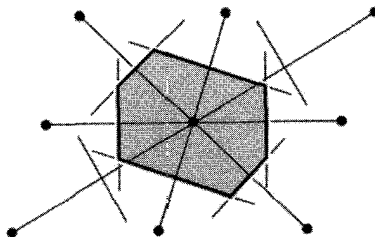


(ج)

شکل ۳. (الف) نقطه‌های شبکه‌ای یک شبکه فضایی در دو بعد. همه زوج بردارهای a_1 و a_2 بردارهای انتقال شبکه‌اند. ولی a_1''' و a_2''' بردارهای انتقال بسیط نیستند، زیرا نمی‌توانیم با هیچ ترکیب عدد درستی از a_1''' و a_2''' انتقال شبکه‌ای T را تشکیل دهیم. تمامی زوجهای نشان‌داده شده دیگر a_1 و a_2 را می‌توان بردارهای انتقال بسیط شبکه در نظر گرفت. متوازی‌الاضلاعهای ۱، ۲، و ۳ از نظر مساحت با هم برابرند و هر یک از آنها را می‌توان یاخته بسیط در نظر گرفت. مساحت متوازی‌الاضلاع ۴ دو برابر مساحت یاخته بسیط است. (ب) یاخته بسیط یک شبکه فضایی در سه بعد. (ج) فرض کنید نقطه‌ها اتمهای همانندند: روی شکل مجموعه‌ای از نقطه‌های شبکه‌ای، گزینشی از محورهای بسیط، یک یاخته بسیط، و پایه اتمهای وابسته به یک نقطه شبکه‌ای را رسم کنید.

در هر یاخته بسیط همواره یک نقطه شبکه‌ای وجود دارد. اگر یاخته بسیط متوازی‌السطوحی باشد که نقطه‌های شبکه‌ای در هشت گوشه‌اش واقع باشند، هر نقطه شبکه‌ای بین هشت یاخته مشترک خواهد بود، به طوری که تعداد کل نقطه‌های شبکه‌ای برابر یک شود: $1 = 8 \times \frac{1}{8}$. با استفاده از آنالیز برداری مقدماتی، حجم متوازی‌السطوحی با محورهای a_1 ، a_2 ، و a_3 برابر است با

$$V_c = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad (3)$$



شکل ۴. یاخته بسیط را با دنبال کردن شگرد زیر می‌توان برگزید: (۱) خطوطی رسم کنید که یک نقطه شبکه‌ای مفروض را به همه نقطه‌های شبکه‌ای نزدیک به آن متصل سازد؛ (۲) خطوط یا صفحه‌های عمود منصف این خطوط را رسم کنید. کوچکترین حجمی که به این ترتیب محاط می‌شود، یاخته بسیط ویگنر-سایتس است. این یاخته‌ها نیز درست مانند یاخته‌های شکل ۳، می‌توانند تمامی فضا را پر کنند.

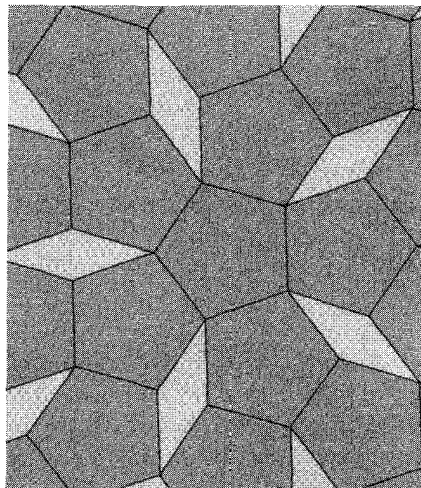
پایه وابسته به یک یاخته بسیط را پایه بسیط می‌نامند. تعداد اتمهای هیچ پایه‌ای کمتر از تعداد اتمهای پایه بسیط نیست. در شکل ۴ روش دیگری برای گزینش یاخته بسیط داده شده است. فیزیک‌پیشگان این یاخته را یاخته ویگنر-سایتس می‌نامند.

انواع اصلی شبکه‌ها

شبکه‌های بلوری را می‌توان توسط انتقالهای شبکه‌ای T و عملهای تقارنی مختلف دیگر، بر خودشان برگردانید یا نگاشت. دوران حول محوری که از نقطه شبکه‌ای می‌گذرد، نمونه عمل تقارنی است. شبکه‌هایی می‌توان یافت که در آنها محورهای دوران یک‌تاییه، دو‌تاییه، سه‌تاییه، چهارتاییه، و شش‌تاییه، متناظر با دورانهای 2π ، $2\pi/2$ ، $2\pi/3$ ، $2\pi/4$ ، و $2\pi/6$ رادیان و مضر بهای درستی از آنها، شبکه را بر خودش برمی‌گردانند. این محورهای دوران را، به ترتیب، با علامتهای ۱، ۲، ۳، ۴، و ۶ نشان می‌دهند.

هیچ شبکه‌ای نمی‌توان یافت که تحت دورانهای دیگر، چون $2\pi/7$ رادیان یا $2\pi/5$ رادیان، بر خودش برگردد. یک تک‌مولکول با طرح مناسب، می‌تواند هر مرتبه از تقارن دورانی را دارا باشد، ولی شبکه دوره‌ای بی‌پایان این‌طور نیست. می‌توانیم از مولکولهایی که هر کدام یک محور پنج‌تاییه دارند، بلور بسازیم، ولی نباید انتظار داشته باشیم که شبکه حاصل محور دوران پنج‌تاییه داشته باشد. در شکل ۵ نشان داده‌ایم که اگر بخواهیم یک شبکه دوره‌ای با تقارن پنج‌تاییه بسازیم چه اتفاقی روی می‌دهد: پنج ضلعیها برای پر کردن همه فضا با هم جور نمی‌شوند، و این نشان می‌دهد که نمی‌توانیم تقارن نقطه‌ای پنج‌تاییه را با دوره‌ای بودن انتقالی لازم ترکیب کنیم. منظور از گروه نقطه‌ای شبکه، مجموعه عملهای تقارنی‌ای است که اگر حول یک نقطه شبکه‌ای اعمال شوند، شبکه را بر خودش برمی‌گردانند. فهرست دورانهای ممکن را پیش از این داده‌ایم. می‌توانیم بازتابهای آینه‌ای m را نسبت به صفحه‌ای که از یک نقطه شبکه می‌گذرد، در نظر بگیریم. عمل وارونی ترکیب یک

انواع اصلی شبکه‌ها ۱۱



شکل ۵. در شبکه دوره‌ای نمی‌توان محور تقارن پنج‌تایی داشت، زیرا نمی‌توان مساحت صفحه را با آرایه متصلی از پنج ضلعیهای منظم پر کرد، ولی می‌توان آن را با استفاده از تنها دو طرح متفاوت «آجرها» یا چند ضلعیهای بنیادی پر کرد.

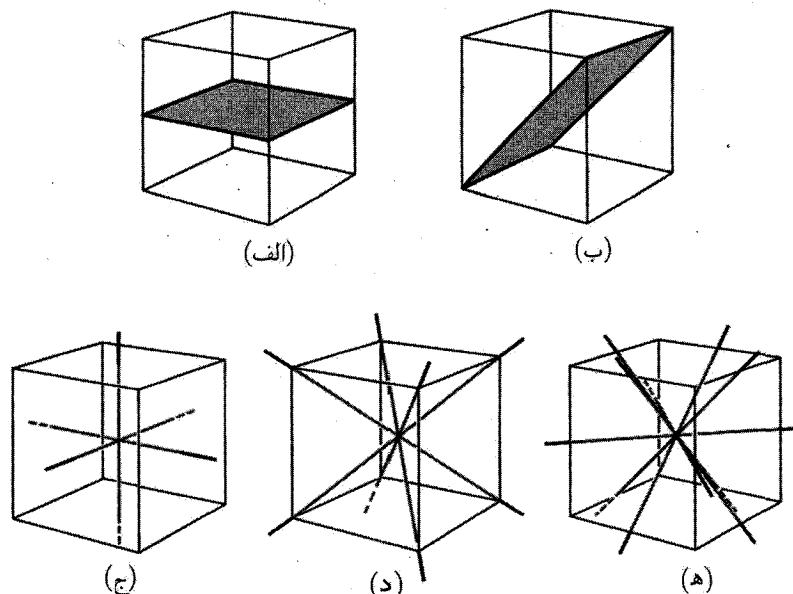
دوران π و در پی آن یک بازتاب از صفحه عمود بر محور دوران است؛ و اثر کلی آن این است که $\mathbf{r}$ را به $-\mathbf{r}$ تبدیل می‌کند. محورها و صفحه‌های تقارنی مکعب در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.

انواع شبکه‌های دوبعدی

شبکه شکل ۳ (الف) برای بردارهای اختیاری $\mathbf{a}_1$ و $\mathbf{a}_2$ رسم شده است. چنین شبکه عامی را شبکه مایل می‌نامند. این شبکه تنها تحت دورانهای π و 2π حول هر نقطه شبکه ناورداست. ولی انواع خاصی از شبکه‌های مایل ممکن است تحت دورانهای $2\pi/3$ ، $2\pi/4$ ، یا $2\pi/6$ یا بازتاب آینه‌ای نیز ناوردا باشند. برای بنا کردن شبکه‌ای که تحت یک یا چند عمل از این عملهای جدید ناوردا باشد، باید شرایط محدودکننده‌ای روی $\mathbf{a}_1$ و $\mathbf{a}_2$ وضع کنیم. چهار نوع محدودیت متمایز وجود دارد که هر یک به شبکه‌ای می‌انجامد، که می‌توان آن را یک نوع شبکه خاص نامید. بنابراین در فضای دوبعدی، پنج نوع شبکه متمایز وجود دارد: یک شبکه مایل و چهار شبکه خاص که در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. شبکه براوه، عبارت متداول برای هر نوع شبکه متمایز است؛ می‌گوییم در فضای دوبعدی پنج شبکه براوه وجود دارد.

انواع شبکه‌های سه‌بعدی

گروههای تقارنی نقطه‌ای در سه بعد چهارده نوع شبکه مختلف را ایجاد می‌کنند، که در جدول ۱ فهرست‌بندی شده‌اند. شبکه عام سه‌میلی است و ۱۳ شبکه خاص وجود دارد. این شبکه‌ها را برای راحتی،

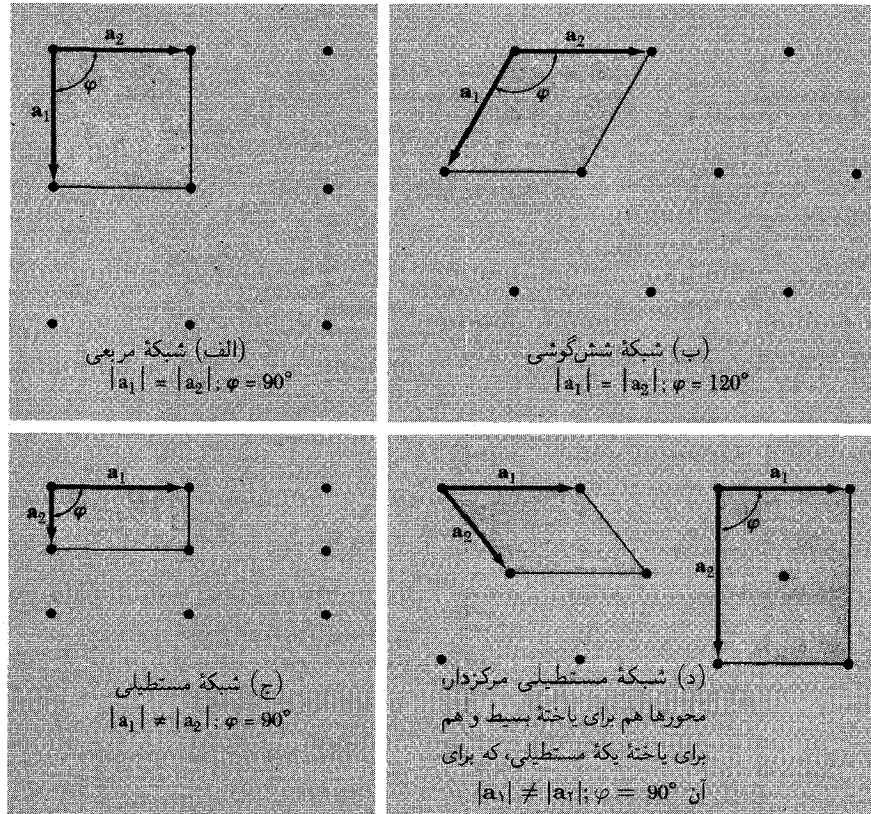


شکل ۶. (الف) صفحه تقارن موازی با وجوه مکعب. (ب) صفحه تقارن قطری در مکعب. (ج) سه محور چهارتایی مکعب. (د) چهار محور سه تایی مکعب. (ه) شش محور دوتایی مکعب.

برحسب هفت نوع یاخته، به هفت دستگاه دسته بندی کرده اند. این دستگاهها عبارت اند از: سه میلی، تک میلی، راستگوشی، چهارگوشی، مکعبی، سه گوشه، و شش گوشه. دسته بندی شبکه ها به این دستگاهها در جدول، برحسب روابط محوری که یاخته ها را توصیف می کنند، مشخص شده است. یاخته های شکل ۸ قراردادی اند: در بین آنها تنها sc یاخته بسیط است. اغلب ارتباط یاخته غیر بسیط با عملهای تقارنی نقطه ای آشکارتر از ارتباط یاخته بسیط با این عملهاست.

در دستگاه مکعبی سه شبکه وجود دارد: شبکه مکعبی ساده (sc)، شبکه مکعبی مرکز حجمی (bcc) و شبکه مکعبی مرکز سطحی (fcc)، مشخصه های سه شبکه مکعبی در جدول ۲ خلاصه شده است. یاخته بسیط شبکه bcc در شکل ۹، و بردارهای انتقال بسیط آن در شکل ۱۰ نشان داده شده اند. بردارهای انتقال بسیط شبکه fcc در شکل ۱۱ نشان داده شده اند. یاخته های بسیط، بنابر تعریف، تنها یک نقطه شبکه ای دارند، ولی یاخته قراردادی bcc حاوی دو نقطه شبکه ای است، و یاخته قراردادی fcc چهار نقطه شبکه ای دارد.

مکان هر نقطه در یاخته برحسب مختصات اتمی x, y, z و با (۲) مشخص می شود. هریک از این مختصات، کسری از طولهای محوری a_1, a_2, a_3 در راستای محور مختصات است و مبدأ در یکی از گوشه های یاخته قرار دارد. بنابراین مختصات مرکز حجم یاخته، $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ است و مراکز وجوه شامل نقطه های $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.



شکل ۷. چهار شبکه خاص در دو بعد.

$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0^\circ$ و $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 90^\circ$ هستند. در دستگاه شش‌گوشی، یاخته بسیط منشور قائمی است که قاعده‌اش یک لوزی با زاویه رأس 120° است. رابطه بین این یاخته با قاعده لوزی و منشور شش‌گوش در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

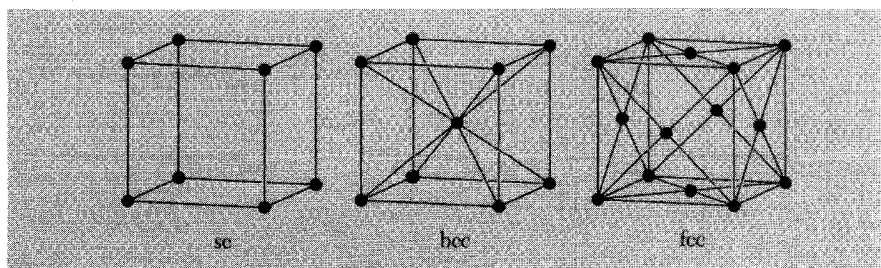
دستگاه شاخص‌گذاری صفحات بلوری

سمتگیری صفحه بلور را سه نقطه غیرهم‌خط در آن صفحه مشخص می‌کنند. اگر هر نقطه روی یکی از محورها بلور واقع باشد، صفحه را می‌توان با دادن مختصات این نقطه‌ها برحسب ثابتهای شبکه a_1, a_2 و a_3 مشخص کرد. ولی برای تحلیل ساختاری، چنین برمی‌آید که مفیدتر است سمتگیری صفحه را با شاخصهایی مشخص کنیم که با قاعده‌های زیر تعیین می‌شوند (شکل ۱۳).

- محل تقاطع صفحه را با محورهای a_1, a_2 و a_3 برحسب ثابتهای شبکه پیدا می‌کنیم. این محورها می‌توانند مربوط به یاخته‌های بسیط یا غیربسیط باشند.

جدول ۱. چهارده نوع شبکه در سه بعد

محدودیت‌های موجود در مورد محورها و زاویه‌های یاخته	تعداد شبکه‌ها	دستگاه
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	۱	سه میلی
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	۲	تک میلی
$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	۴	راستگوشی
$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	۲	چهارگوشی
$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	۳	مکعبی
$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	۱	سه گوش
$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	۱	شش گوش

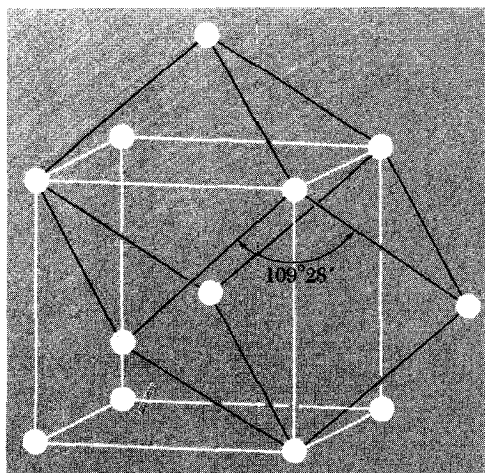


شکل ۸. شبکه‌های فضایی مکعبی. یاخته‌های نشان داده شده، یاخته‌های قراردادی‌اند.

جدول ۲. مشخصات شبکه های مکعبی *

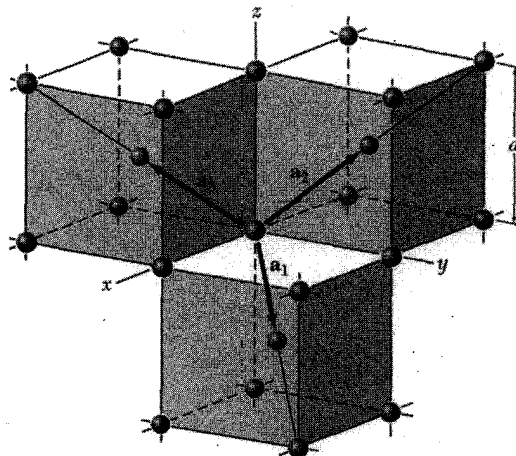
مرکز سطحی	مرکز حجمی	ساده	
a^3	a^3	a^3	حجم یاخته قراردادی
۴	۲	۱	تعداد نقطه های شبکه ای در هر یاخته
$\frac{1}{8}a^3$	$\frac{1}{8}a^3$	a^3	حجم یاخته بسیط
$4/a^3$	$2/a^3$	$1/a^3$	تعداد نقطه های شبکه ای در واحد حجم
۱۲	۸	۶	تعداد همسایه های اول
$a/2^{1/2} = 0.707a$	$3^{1/2}a/2 = 0.866a$	a	فاصله تا همسایه اول
۶	۶	۱۲	تعداد همسایه های دوم
a	a	$2^{1/2}a$	فاصله تا همسایه دوم
$\frac{1}{6}\pi\sqrt{2}$	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{3}$	$\frac{1}{6}\pi$	کسر انباشتگی *
$= 0.740$	$= 0.680$	$= 0.524$	

* کسر انباشتگی برابر است با مقدار بیشینه کسری از حجم که امکان دارد با کره های سخت پر شود.

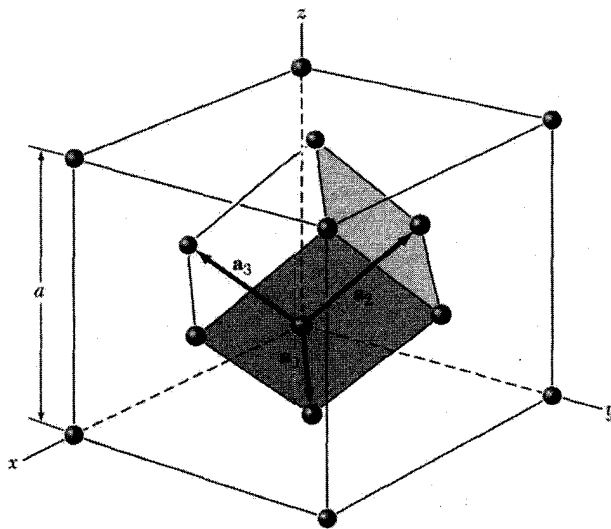


شکل ۹. شبکه مکعبی مرکز حجمی که یاخته ای بسیط را نشان می دهد. این یاخته بسیط، لوزی رخی است با یال $\frac{1}{2}\sqrt{3}a$ که زاویه بین یالهای مجاورش $109^{\circ}28'$ است.

- اعداد حاصل را وارون می کنیم. آنگاه آنها را به سه عدد درستی که دارای همان نسبتها باشند، تقلیل می دهیم. معمولاً کوچکترین سه عدد درست را اختیار می کنیم. نتیجه را به صورت (hkl) در پرانتز قرار می دهیم و آن را شاخص صفحه می خوانیم.

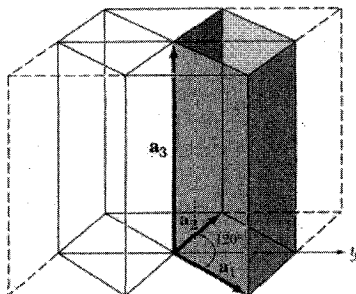


شکل ۱۰. بردارهای انتقال بسیط شبکه مکعبی مرکزحجمی؛ این بردارها نقطه شبکه‌ای واقع در مبدأ را به نقطه‌های شبکه‌ای واقع در مراکز حجم وصل می‌کنند. یاخته بسیط با کامل کردن یک لوزی رخ روی این سه بردار به دست می‌آید. بردارهای انتقال بسیط برحسب یال مکعب، a ، عبارت‌اند از $a_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$ ، $a_2 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ ، $a_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$ در اینجا $\hat{x}$ ، $\hat{y}$ و $\hat{z}$ بردارهای یکه دکارتی‌اند.

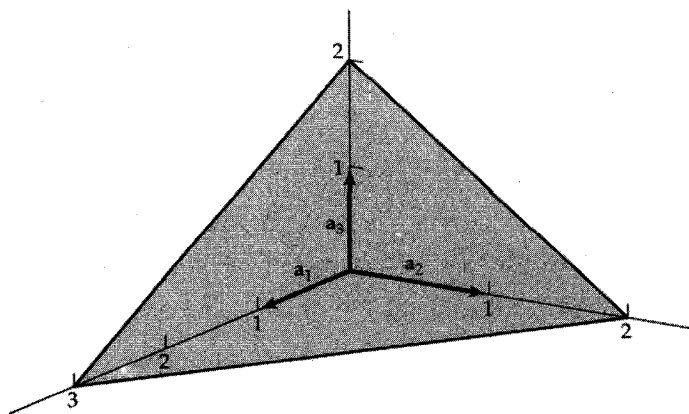


شکل ۱۱. یاخته بسیط لوزی رخ بلور مکعبی مرکزسطحی. بردارهای انتقال بسیط a_1 ، a_2 و a_3 نقطه شبکه‌ای واقع در مبدأ را به نقطه‌های شبکه‌ای در مراکز وجوه وصل می‌کنند. بردارهای بسیطی که رسم شده‌اند، عبارت‌اند از $a_1 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y})$ ، $a_2 = \frac{1}{2}a(\hat{y} + \hat{z})$ ، $a_3 = \frac{1}{2}a(\hat{z} + \hat{x})$. زاویه بین محورها برابر است با 60° .

دستگاه شاخص‌گذاری صفحات بلوری ۱۷

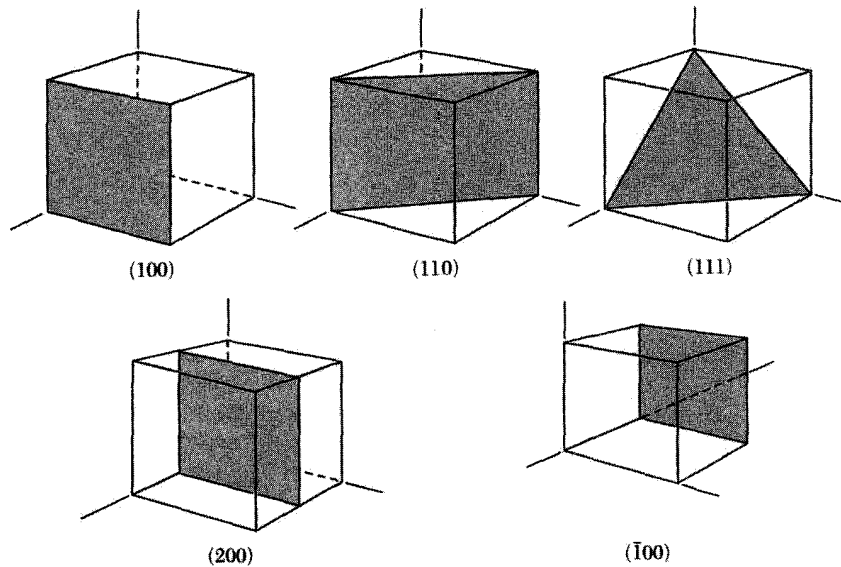


شکل ۱۲. رابطه بین یاخته بسیط در دستگاه شش‌گوشی (خطهای پررنگ) و منشوری با تقارن شش‌گوشی. در اینجا $a_1 = a_2 \neq a_3$.



شکل ۱۳. این صفحه محورهای a_1 ، a_2 ، و a_3 را در $2a_3$ ، $2a_2$ ، و $3a_1$ قطع می‌کند. وارون این اعداد عبارت‌اند از $\frac{1}{3}$ ، $\frac{1}{2}$ ، و $\frac{1}{2}$. کوچکترین سه عدد درستی که دارای همین نسبتها باشند عبارت‌اند از ۲، ۳، و ۳. در نتیجه شاخص این صفحه عبارت است از (۲۳۳).

وارون اعداد صفحه‌ای که محل تقاطع آن با محورها ۴، ۱، و ۲ باشد، به ترتیب، برابر $\frac{1}{4}$ ، ۱، و $\frac{1}{2}$ است و کوچکترین سه عدد درستی که همین نسبتها را دارند، برابرند با (۱۴۲). شاخص مربوط به تقاطع واقع در بینهایت، صفر است. شاخصهای برخی از صفحات مهم بلور مکعبی در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند. شاخصهای (hkl) ممکن است نمایانگر تک‌صفحه یا مجموعه‌ای از صفحه‌های موازی باشند. اگر صفحه‌ای محوری را در طرف منفی مبدأ قطع کند، شاخص متناظر منفی خواهد بود، که آن را با قراردادن علامت منها در بالای شاخص مربوط مشخص می‌کنند (hkl) . وجه مکعب در بلور مکعبی عبارت‌اند از (100) ، (010) ، (001) ، (100) ، (010) ، و (001) . صفحاتی را که از نظر تقارنی معادل‌اند، می‌توان با قراردادن



شکل ۱۴. شاخصهای صفحات مهم بلور مکعبی. صفحه (۲۰۰) با صفحه‌های (۱۰۰) و (۱۰۰) موازی است.

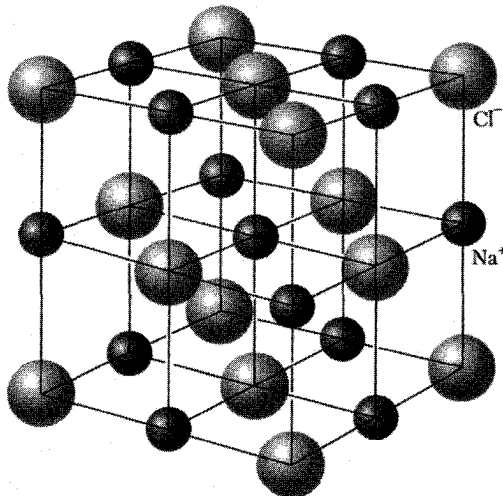
درون آکولاد مشخص کرد؛ مجموعه وجوه مکعب عبارت‌اند از $\{100\}$. وقتی از صفحه (۲۰۰) صحبت می‌شود، مقصود صفحه‌ای است که با صفحه (۱۰۰) موازی است ولی محور a_1 را در $\frac{1}{2}a$ قطع می‌کند. شاخصهای $[uvw]$ یک جهت در بلور، نسبت به یک دستگاه مختصات، عبارت‌اند از مجموعه کوچکترین عددهای درستی که نسبت‌شان مانند مؤلفه‌های یک بردار در آن جهت است. محور a_1 در جهت $[100]$ و محور a_2 در جهت $[0\bar{1}0]$ است. در بلورهای مکعبی جهت $[hkl]$ بر صفحه $[hkl]$ ، که دارای همان شاخصها باشد، عمود است، ولی این مطلب در دیگر دستگاههای بلوری عمومیت ندارد.

ساختارهای بلوری ساده

در باره ساختارهای بلوری ساده و مورد توجه همگانی سدیم کلرید، سزیم کلرید، تنگ چین شش‌گوشی، الماسی، و روی سولفید مکعبی بحث می‌کنیم.

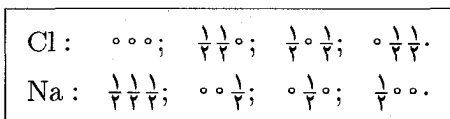
ساختار سدیم کلرید

ساختار سدیم کلرید، NaCl، در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ نشان داده شده است. شبکه مکعبی مرکزسطحی است. پایه شامل یک یون Na^+ و یک یون Cl^- است که به اندازه نصف قطر اصلی مکعب از هم فاصله



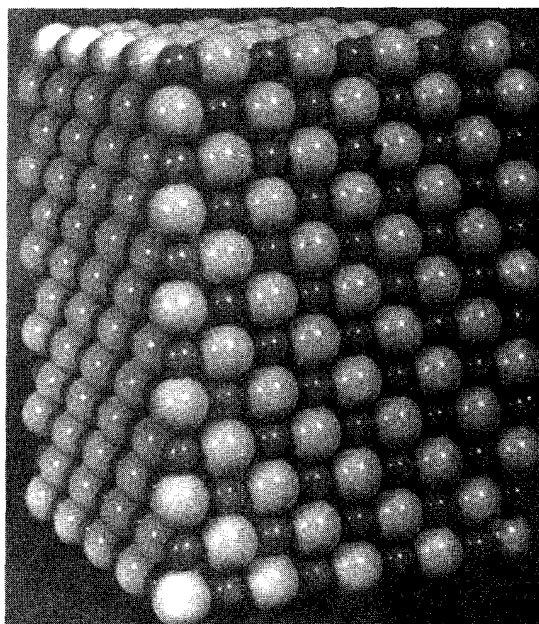
شکل ۱۵. ساختار بلوری سدیم کلرید را می‌توان با قراردادن یونهای Na^+ و Cl^- به‌طور یک در میان روی نقاط شبکه‌ای یک شبکه مکعبی ساده بنا کرد. در این بلور هر یون با شش همسایه اول با بار مخالف احاطه شده است. شبکه فضایی fcc است و پایه یک یون Cl^- در 000 و یک یون Na^+ در $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ دارد. این شکل یک یاخته مکعبی قراردادی را نشان می‌دهد. در اینجا، برای روشنتر شدن آرایش فضایی، قطرهای یونی نسبت به ابعاد یاخته کوچکتر نشان داده شده‌اند.

دارند. در هر مکعب یک چهار واحد NaCl وجود دارد، و مکانهای اتمها عبارت‌اند از

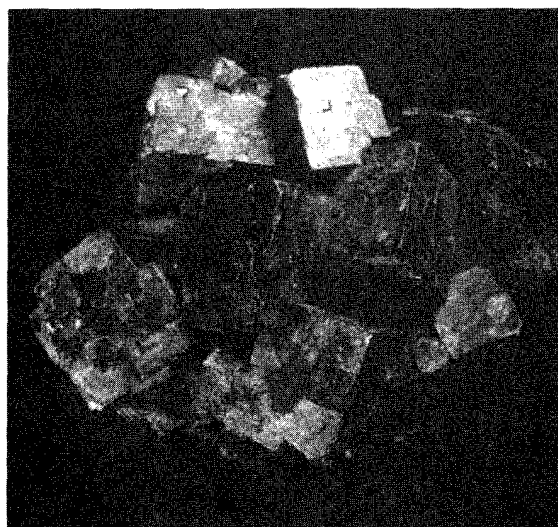


هر اتم، شش همسایه اول از نوع مخالف دارد. برخی بلورهایی که آرایش NaCl دارند، در جدول بعدی آمده‌اند. a ، یال مکعب، برحسب آنگستروم داده شده است؛ $1^\circ \equiv 10^{-10}\text{m} \equiv 10^{-8}\text{cm} \equiv 1\text{\AA}$. شکل ۱۷ عکسی است از بلورهای سرب سولفید (PbS) از جاپلین^۱ در میسوری. نمونه‌های جاپلین به‌صورت مکعبهای زیبایی شکل می‌گیرند.

a	بلور	a	بلور
$5,77\text{\AA}$	AgBr	$4,08\text{\AA}$	LiH
$5,92$	PbS	$4,20$	MgO
$6,29$	KCl	$4,43$	MnO
$6,59$	KBr	$5,63$	NaCl

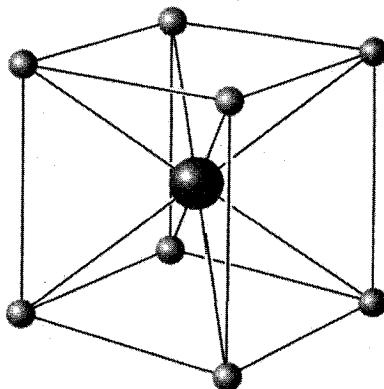


شکل ۱۶. مدل سدیم کلرید. یونهای سدیم از یونهای کلر کوچکترند.



شکل ۱۷. بلورهای طبیعی سرب سولفید، PbS، که دارای ساختار بلوری NaCl است.

ساختارهای بلوری ساده ۲۱



شکل ۱۸. ساختار بلوری سزیم کلرید. شبکه فضایی مکعبی ساده است و پایه یک یون Cs^+ در 000 و یک یون Cl^- در $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ دارد.

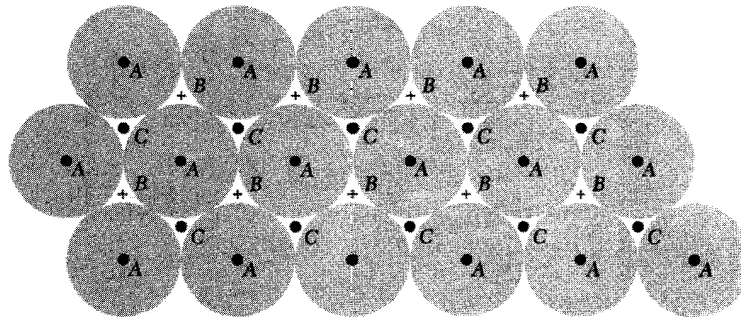
ساختار سزیم کلرید

ساختار سزیم کلرید در شکل ۱۸ نشان داده شده است. در هر یاخته بسیط یک مولکول وجود دارد که اتمهای آن در گوشه‌ها، 000 ، و در مراکز، $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ، شبکه فضایی مکعبی ساده قرار دارند. هر اتم را می‌توان در مرکز مکعبی از اتمهای نوع مخالف در نظر گرفت، بنابراین تعداد همسایه‌های اول، یا عدد همارایی، برابر هشت است.

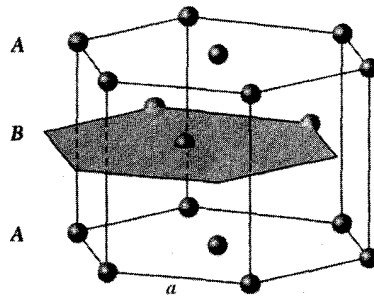
a	بلور	a	بلور
$3,29 \text{ \AA}$	LiHg	$2,70 \text{ \AA}$	BeCu
$3,87$	NH_4Cl	$2,88$	AlNi
$3,97$	TlBr	$2,94$	CuZn (برنج بتا)
$4,11$	CsCl	$2,99$	CuPd
$4,20$	TlI	$3,28$	AgMg

ساختار تنگ چین شش گوشه (hcp)

تعداد روشهای آراستن کره‌های یکسان در یک آرایه مرتب، به گونه‌ای که کسر انباشتگی بیشینه شود، بی‌شمار است (شکل ۱۹). یکی از این روشها، ساختار مکعبی مرکز سطحی است، و یک راه دیگر ساختار تنگ چین شش گوشه است (شکل ۲۰). در هر دوی این ساختارها کسری از حجم کل که توسط کره‌ها اشغال می‌شود، 74% است. هیچ ساختار منظم یا نامنظم دیگری وجود ندارد که انباشتگی چگالتی داشته باشد.



شکل ۱۹. یک لایه تنگ چین از کره‌ها با مراکز که در نقطه‌های A قرار دارند، نشان داده شده است. لایه یکسان دوم کره‌ها را می‌توان به گونه‌ای روی این لایه به موازات صفحه شکل قرار داد که مراکز کره‌ها بالای نقاط B قرار گیرند. برای لایه سوم دو گزینه وجود دارد. این لایه ممکن است بالای A یا بالای C قرار گیرد. اگر بالای A قرار گیرد، دنباله $ABABAB \dots$ به وجود می‌آید و ساختار، تنگ چین شش گوش می‌شود. اگر لایه سوم روی C قرار گیرد، دنباله $ABCABCABC \dots$ پدید می‌آید و ساختار، مکعبی مرکز سطحی می‌شود.

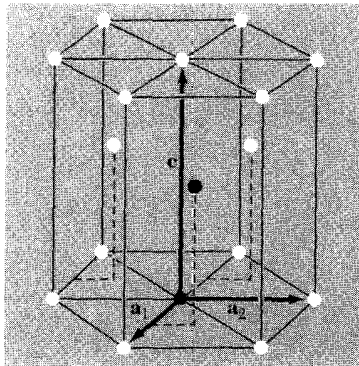


شکل ۲۰. ساختار تنگ چین شش گوش. در این ساختار، مکانهای اتمی شبکه فضایی ایجاد نمی‌کنند. شبکه فضایی، شش گوش ساده است که به هر نقطه شبکه‌ای آن پایه‌ای با دو اتم یکسان مربوط می‌شود. پارامترهای شبکه a و c در شکل نشان داده شده‌اند. a در صفحه قاعده قرار دارد و c بزرگی محور z در شکل ۱۲ است.

در تک لایه تنگ چین A ، کره‌ها به این گونه مرتب می‌شوند که هر کره در تماس با شش کره دیگر واقع در همان صفحه قرار می‌گیرد. این لایه ممکن است یا صفحه قاعده در ساختار hcp یا صفحه (۱۱۱) در ساختار fcc باشد. لایه مشابه دوم B را می‌توان با قراردادن هر کره از B در تماس با سه کره از لایه زیرین، به گونه شکل‌های ۱۹ تا ۲۱، اضافه کرد. لایه سوم C را می‌توان به دو طریق افزود. اگر کره‌های لایه سوم، بالای فرورفتگی‌های لایه اول که توسط B اشغال نشده‌اند قرار گیرند، ساختار fcc را به دست می‌آوریم. اگر کره‌های لایه سوم درست بالای کره‌های لایه اول قرار گیرند، ساختار hcp حاصل خواهد شد.

تعداد همسایه‌های اول در هر دو ساختار fcc و hcp برابر ۱۲ است. اگر انرژی بستگی (یا انرژی آزاد)

ساختارهای بلوری ساده ۲۳



شکل ۲۱. در یاخته بسیط، $a_1 = a_2$ و زاویه بین آنها 120° است. محور c (یا a_3) بر صفحه a_1 و a_2 عمود است. در ساختار ایده آل hcp، $c = 1.633a$. دو اتم مربوط به یک پایه در شکل با دایره‌های سیاه نشان داده شده‌اند. یکی از اتمهای پایه در مبدأ و اتم دیگر در $\frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2$ ، یعنی در مکان $r = \frac{2}{3}a_1 + \frac{1}{3}a_2 + \frac{1}{2}a_3$ قرار دارد.

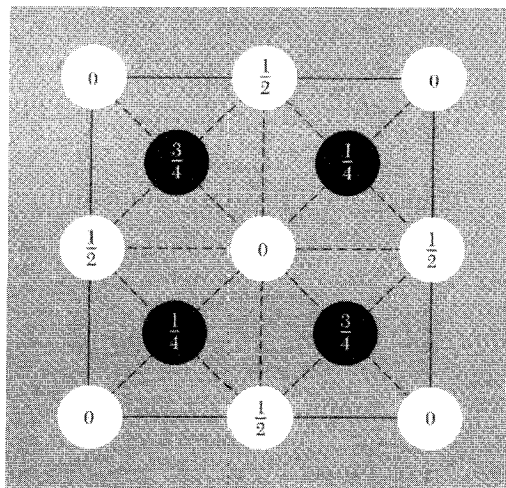
تنها به تعداد پیوندهای با همسایگان اول هر اتم وابسته بود، هیچ تفاوتی در انرژی بین دو ساختار fcc و hcp وجود نمی‌داشت.

بلور	c/a	بلور	c/a	بلور	c/a
He	۱٫۶۳۳	Zn	۱٫۸۶۱	Zr	۱٫۵۹۴
Be	۱٫۵۸۱	Cd	۱٫۸۸۶	Gd	۱٫۵۹۲
Mg	۱٫۶۲۳	Co	۱٫۶۲۲	Lu	۱٫۵۸۶
Ti	۱٫۵۸۶	Y	۱٫۵۷۰		

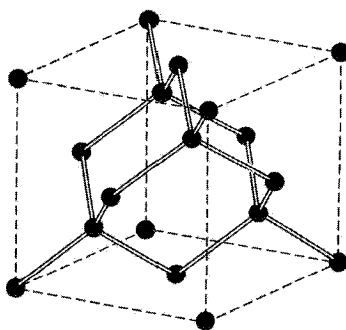
ساختار الماسی

ساختار الماسی، ساختار نیمرساناهای سیلیسیم و ژرمانیم است و با ساختار چند نیمرسانای مهم با ترکیب دوتایی ارتباط دارد. شبکه فضایی الماس مکعبی مرکزسطحی است. همان‌گونه که در شکل ۲۲ نشان داده شده است، در ساختار الماسی به هر نقطه شبکه‌ای fcc پایه بسیطی شامل دو اتم یکسان با مختصات 000 و $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ مربوط می‌شود. با توجه به آنکه مکعب یکه قراردادی برای شبکه fcc حاوی ۴ نقطه شبکه‌ای است، نتیجه می‌شود که مکعب یکه قراردادی حاوی $4 \times 2 = 8$ اتم است. به هیچ طریقی نمی‌توان یاخته بسیطی برگزید که پایه الماس تنها یک اتم داشته باشد.

پیوند چهاروجهی که مشخصه ساختار الماسی است، در شکل ۲۳ نشان داده شده است. هر اتم چهار همسایه اول و ۱۲ همسایه دوم دارد. ساختار الماسی نسبتاً خالی است: بیشترین کسری از حجم موجود را که



شکل ۲۲. تصویر مکان اتمها در یاختهٔ مکعبی ساختار الماسی روی یک وجه مکعب. کسرها ارتفاع از قاعده را برحسب طول یال مکعب مشخص می‌کنند. نقطه‌های o و $\frac{1}{4}$ روی شبکهٔ fcc واقع‌اند؛ و آنهایی که در $\frac{1}{4}$ و $\frac{3}{4}$ قرار دارند، روی شبکهٔ مشابهی واقع‌اند که در امتداد قطر اصلی مکعب به‌اندازهٔ $\frac{1}{4}$ طولش جابه‌جا شده است. یا یک شبکهٔ فضایی fcc، پایه شامل دو اتم یکسان در ooo و $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ است.



شکل ۲۳. ساختار بلور الماس که در آن آرایش پیوند چهاروجهی نشان داده شده است.

ممکن است کره‌های سخت پر کنند فقط ۳۴٪ است که ۶۶ درصد ضریب پراشدهی تنگ چیتترین ساختارها، مثل fcc یا hcp، است. ساختار الماسی نمونه‌ای از پیوند کووالانسی جهتی که بین عناصر ستون چهارم جدول دوره‌ای یافت می شود. کربن، سیلیسیم، ژرمانیم، و قلع، به ترتیب، با ثابتهای شبکه a برابر ۰٫۵۷۲، ۰٫۳۵۷، ۰٫۳۵۷، ۰٫۳۵۷، ۰٫۳۵۷، ۰٫۳۵۷، ۰٫۳۵۷، در اینجا a یال یاخته مکعبی قراردادی است.

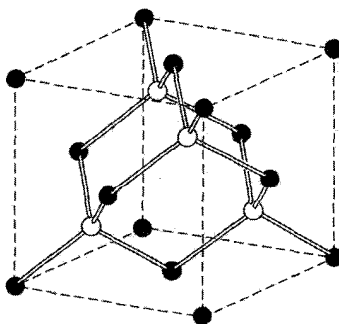
ساختار مکعبی روی سولفید

ساختار الماسی را می‌توان به صورت دو ساختار fcc در نظر گرفت، که نسبت به یکدیگر به اندازه یک چهارم قطر اصلی جابه‌جا شده‌اند. ساختار مکعبی روی سولفید (بلندروی)، همان‌گونه که در شکل ۲۴ نشان داده شده است، از قراردادن اتمهای Zn روی یک شبکه fcc و اتمهای S روی شبکه fcc دیگر نتیجه می‌شود. یاخته قراردادی مکعب است. مختصات اتمهای Zn عبارت‌اند از $0,0,0$ ، $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ، $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ و $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ و مختصات اتمهای S عبارت‌اند از $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ، $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ ، $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ و $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. شبکه fcc است. در هر یاخته قراردادی چهار مولکول ZnS وجود دارد. در اطراف هر اتم در فاصله‌های مساوی از آن چهار اتم از نوع مخالف قرار دارند که در گوشه‌های یک چهاروجهی منظم مرتب شده‌اند.

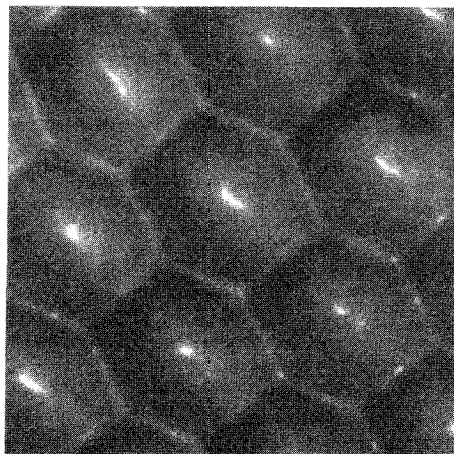
ساختار الماسی در وسط هر خطی که اتمهای همسایه اول را به هم وصل می‌کند، یک عمل تقارنی مرکز وارون‌سازی دارد. عمل وارون‌سازی، اتم واقع در r را به اتم واقع در $-r$ می‌برد. ساختار ZnS مکعبی دارای عمل وارون‌سازی نیست. مثالهایی از ساختار روی سولفید مکعبی عبارت‌اند از

بلور	a	بلور	a
SiC	۳۵۵ Å	ZnSe	۵۶۵ Å
ZnS	۴۱ Å	GaAs	۵۶۵ Å
AlP	۴۵ Å	AlAs	۵۶۶ Å
GaP	۴۵ Å	InSb	۶۴۶ Å

برابری نزدیک ثابت شبکه چند زوج، به‌ویژه $(Al, Ga)P$ و $(Al, Ga)As$ ساخت پیوندهای چندگن نیم‌رساناها را میسر می‌سازد (فصل ۱۹).



شکل ۲۴. ساختار بلوری روی سولفید مکعبی.



شکل ۲۵. تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی از اتمهای روی سطح (۱۱۱) پلاتین fcc در ۴K. فاصله تا همسایه اول $2.78\text{\AA}$ است.

تصویربرداری مستقیم از ساختار اتمی

میکروسکوپیهای تراکسیل الکترونی تصویرهای مستقیمی از ساختار بلور تهیه کرده‌اند. شاید زیباترین تصویرها را میکروسکوپیهای تونل‌زنی روبشی (STM) تهیه کرده باشند؛ در STM (فصل ۱۹) می‌توان از تغییرات زیاد تونل‌زنی کوانتومی به صورت تابعی از فاصله یک نوک فلزی ظریف بالای سطح بلور بهره گرفت. تصویر شکل ۲۵ به همین روش تهیه شده است. یک روش STM طوری تعمیم یافته است که تک‌اتمها را در یک ساختار لایه‌ای نانومتری سازمان‌یافته روی یک زیرنهشت بلوری سامان می‌دهد.

وقوع ساختارهای بلوری غیرایده‌آل

به نظر بلورشناسان قدیمی، بلور ایده‌آل تشکیل شده است از تکرار دوره‌ای واحدهای یکسان در فضا. ولی هیچ استدلال عامی برای اثبات اینکه بلور ایده‌آل در دمای صفر مطلق حالت کمیته انرژی اتمهای یکسان است، داده نشده است. در دماهای متناهی احتمال درست‌بودن این باور کم است. نمونه دیگری را در ادامه ارائه می‌کنیم.

روی هم‌چینی کاتوره‌ای و بسگونگی

ساختارهای fcc و hcp از صفحه‌های تنگ‌چین اتمی تشکیل شده‌اند. این ساختارها از نظر دنباله روی هم‌چینی صفحه‌ها با یکدیگر تفاوت دارند، fcc دارای دنباله $ABCABC \dots$ ، و hcp دارای

دنباله $ABABAB \dots$ است. ساختارهایی نیز یافت می‌شوند که در آنها دنباله روی هم‌چینی صفحات تنگ‌چین کاتوره‌ای است. این را روی هم‌چینی کاتوره‌ای گویند و می‌توان آن را به‌گونه بلورین در دو بعد و غیر بلورین یا شیشه‌گونه در بعد سوم در نظر گرفت.

بسگونگی با یک دنباله روی هم‌چینی با واحد تکرار طولانی در امتداد محور چیدمان مشخص می‌شود. بهترین نمونه شناخته‌شده این ساختار روی سولفید، ZnS ، است که برای آن بیش از 15° بسگونه شناسایی شده که بسگونه با طولانی‌ترین دوره آنها 36° لایه دارد. نمونه دیگر سیلیسیم‌کربید، SiC ، است که در بیش از 45 دنباله چیدمان لایه‌های تنگ‌چین رخ می‌دهد. بسگونه‌ای از SiC ، که به $393R$ معروف است، دارای یاخته بسیطی است با $a = 3.79 \text{ \AA}$ و $c = 9.896 \text{ \AA}$. درازترین یاخته بسیط مشاهده‌شده برای SiC دارای فاصله تکراری برابر با 5.94 لایه است. یک دنباله معین بارها در تک‌بلور تکرار می‌شود. سازوکاری که چنین نظم بلورنگاری بلندپرو را القا می‌کند، نیروی بلندپرو نیست. این سازوکار از حضور پله‌های مارپیچی ناشی از دررفتگیهای موجود در هسته رشد (فصل ۲۱) سرچشمه می‌گیرد.

داده‌های مربوط به ساختار بلوری

در جدول ۳ فهرستی از ساختارهای بلوری متداولتر و ساختارهای شبکه‌ای عناصر آمده است. مقادیر چگالی و غلظت اتمی در جدول ۴ داده شده‌اند. بسیاری از عناصر چندساختار بلوری دارند که با تغییر فشار یا دما از یکی به دیگری تبدیل می‌شوند. گاهی دو نوع ساختار، تماماً در یک دما و یک فشار، وجود دارند، گرچه ممکن است یکی از دیگری کمی پایدارتر باشد.

چکیده

- شبکه عبارت است از آرایه‌ای از نقاط که عملگر انتقال شبکه $T = u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3$ آنها را به هم مربوط می‌کند. u_1, u_2, u_3 اعداد درست و a_1, a_2, a_3 محورهای بلورند.
- برای تشکیل بلور به هر نقطه شبکه‌ای پایه‌ای مرکب از s اتم در مکانهای $r_j = x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3$ نصب می‌کنیم، که در آن $j = 1, 2, \dots, s$. در اینجا x و y و z را می‌توان به‌گونه‌ای برگزید که مقادیر بین صفر و یک داشته باشند.
- محورهای a_1, a_2, a_3 برای یاخته‌ای با حجم کمینه $|a_1 \cdot a_2 \times a_3|$ بسیط‌اند. به کمک عملگر انتقال شبکه، T ، و یک پایه در هر نقطه شبکه، می‌توان ساختار بلور را از این یاخته ساخت.

He⁴ 2K

582

جدول ۳. ساختار بلوری عناصر

این داده‌ها برای متالورژی ریختنی در دمای اتاق یا دمای ذک شده بر حسب کلوین داده شده‌اند.

H ¹ 4K	hcp	3.75	6.12
Li 7K	fcc	3.491	3.59
Be	hcp	3.21	5.21
Na 5K	bcc	3.21	5.21
Mg	hcp	3.21	5.21
K 5K	bcc	5.225	5.27
Ca	fcc	3.31	4.68
Sc	hcp	3.31	4.68
Ti	hcp	2.95	3.03
V	bcc	2.88	2.87
Cr	bcc	2.88	2.87
Mn	cubic	complex	4.07
Fe	bcc	2.87	2.51
Co	hcp	2.51	3.52
Ni	fcc	3.52	3.61
Cu	fcc	3.61	4.95
Zn	hcp	2.66	4.95
Ga	complex	5.658	5.658
Ge	diamond	5.658	5.658
As	rhombic	5.658	5.658
Se	hex. chrs.	5.658	5.658
Br	complex (Br ₂)	5.64	5.64
Kr 4K	fcc	5.64	5.64
Xe 4K	fcc	6.13	6.13
Rb 5K	fcc	6.08	6.08
Sr	fcc	6.08	6.08
Y	hcp	6.08	6.08
Zr	hcp	6.08	6.08
Nb	bcc	6.08	6.08
Mo	bcc	6.08	6.08
Tc	hcp	6.08	6.08
Ru	hcp	6.08	6.08
Rh	fcc	6.08	6.08
Pd	fcc	6.08	6.08
Ag	fcc	6.08	6.08
Cd	hcp	6.08	6.08
In	rhombic	6.08	6.08
Sn (α)	rhombic	6.08	6.08
Sb	rhombic	6.08	6.08
Te	hex. chrs.	6.08	6.08
I	complex (I ₂)	6.08	6.08
Xe 4K	fcc	6.13	6.13
Cs 5K	bcc	6.045	6.045
Ba	hex.	3.77	3.19
Hf	hcp	3.19	3.19
Ta	bcc	3.30	3.16
W	bcc	3.16	2.76
Re	hcp	2.76	2.74
Os	fcc	2.74	3.84
Ir	fcc	3.84	3.92
Pt	fcc	3.92	4.08
Au	fcc	4.08	4.08
Hg	rhombic	4.08	4.08
Tl	hcp	3.46	3.46
Pb	fcc	4.35	4.35
Bi	rhombic	4.35	4.35
Po	sc	3.34	3.34
At	—	—	—
Rn	—	—	—
Fr	—	—	—
Ra	—	—	—
Ac	—	—	—
Ce	fcc	5.16	5.16
Pr	hex.	3.67	3.66
Nd	hex.	3.66	—
Pm	—	—	—
Sm	complex	—	—
Eu	bcc	4.58	4.58
Gd	hcp	3.63	3.60
Tb	hcp	3.60	3.59
Dy	hcp	3.59	3.58
Ho	hcp	3.58	3.56
Er	hcp	3.56	3.55
Tm	hcp	3.54	3.54
Yb	fcc	5.48	5.48
Lu	hcp	3.50	3.50
Th	fcc	5.08	3.92
Pa	trigonal	3.92	3.24
U	complex	—	—
Np	complex	—	—
Pu	complex	—	—
Am	hex.	3.64	—
Cm	—	—	—
Bk	—	—	—
Cf	—	—	—
Es	—	—	—
Fm	—	—	—
Md	—	—	—
No	—	—	—
Lr	—	—	—

جدول ۲. چگالی و غلظت اتمی
این داده‌ها برای فشار جو و دمای اتاق یا دمای ذکر شده بر حسب کلوین، داده شده‌اند.
(ساختارهای بلوری مانند جدول ۳ است.)

H ¹ ₁	He ² ₂	Li ³ ₃	Be ⁴ ₄	Na ¹¹ ₁₁	Mg ¹² ₁₂	K ¹⁹ ₁₉	Ca ²⁰ ₂₀	Sc ²¹ ₂₁	Ti ²² ₂₂	V ²³ ₂₃	Cr ²⁴ ₂₄	Mn ²⁵ ₂₅	Fe ²⁶ ₂₆	Co ²⁷ ₂₇	Ni ²⁸ ₂₈	Cu ²⁹ ₂₉	Zn ³⁰ ₃₀	Ga ³¹ ₃₁	Ge ³² ₃₂	As ³³ ₃₃	Se ³⁴ ₃₄	Br ³⁵ ₃₅	Kr ³⁶ ₃₆	Xe ⁵⁴ ₅₄	Rn ⁸⁶ ₈₆		
0.088	0.205 (at 37 atm)	0.542	1.82	0.970	1.74	1.013	1.74	2.652	4.30	3.659	3.20	2.70	2.33	6.02	5.00	2.86	2.35	2.70	2.33	6.02	5.00	2.86	2.35	2.70	2.33	6.02	5.00
		4.700	12.1	3.023	2.22	1.910	2.30	4.27	5.66	7.22	8.33	8.18	8.50	8.97	9.14	8.45	6.55	5.10	4.42	4.65	3.67	2.36	2.17	4.00	—		
						4.525	3.95	3.25	2.89	2.62	2.50	2.24	2.48	2.50	2.49	2.56	2.56	2.44	2.45	3.16	2.32	—	—	—	—		

مسائل

۱. زوایای چهاروجهی. زاویه بین پیوندهای چهاروجهی الماس، همان‌گونه که در شکل ۱۰ نشان داده شده، برابر با زاویه بین اقطار اصلی مکعب است. با استفاده از آنالیز برداری مقدماتی مقدار این زاویه را پیدا کنید.

۲. شاخصهای صفحات. در شبکه fcc صفحاتی را که نسبت به یاخته مکعبی قراردادی با شاخصهای (100) و (110) مشخص شده‌اند، در نظر بگیرید. این صفحات نسبت به محورها به سبب شکل ۱۱ چه شاخصهایی دارند؟

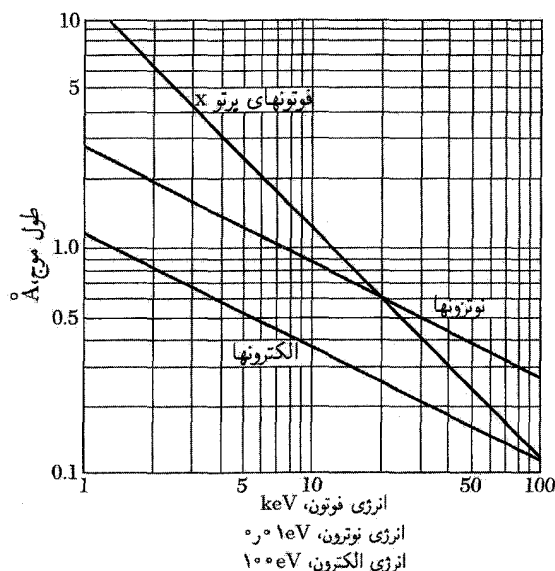
۳. ساختار hcp. نشان دهید که نسبت c/a برای ساختار تنگ‌چین شش‌گوشی ایده‌آل برابر است با $1.633 = (\frac{8}{3})^{1/2}$. اگر c/a به‌طور قابل ملاحظه‌ای از این مقدار بزرگتر باشد، ساختار بلور را می‌توان به‌صورت صفحات تنگ‌چینی از اتمها پنداشت که به‌طور وازچین روی هم چیده شده‌اند.

پراش موج و شبکه وارون

پراش امواج توسط بلورها قانون براگ

ساختار بلور را از طریق پراش فوتونها، نوترونها، و الکترونها بررسی می‌کنیم (شکل ۱). پراش به ساختار بلور و طول موج بستگی دارد. در طول موجهای اپتیکی مانند $5000 \text{ \AA}$ ، برهم‌نهی امواجی که اتمهای این بلور به‌طور کشسان پراکنده می‌کنند، به شکست اپتیکی معمولی منجر می‌شود. اگر طول موج تابش با ثابت شبکه مقایسه‌پذیر یا کوچکتر از آن باشد، می‌توان باریکه‌های پراشیده را در جهتهای کاملاً متفاوت با جهت فرودی به‌دست آورد.

و. ل. براگ در مورد باریکه‌های پراشیده از بلور توضیح ساده‌ای ارائه کرد. با وجود اینکه محاسبه براگ ساده است، فقط به این دلیل که به نتیجه صحیح منجر می‌شود، متقاعدکننده است. فرض کنید امواج فرودی توسط صفحات اتمی موازی در بلور بازتاب آینه‌ای بیابند، به‌گونه‌ای که هر صفحه، مانند آینه‌ای که



شکل ۱. طول موج برحسب انرژی، برای فوتونها، نوترونها، و الکترونها.

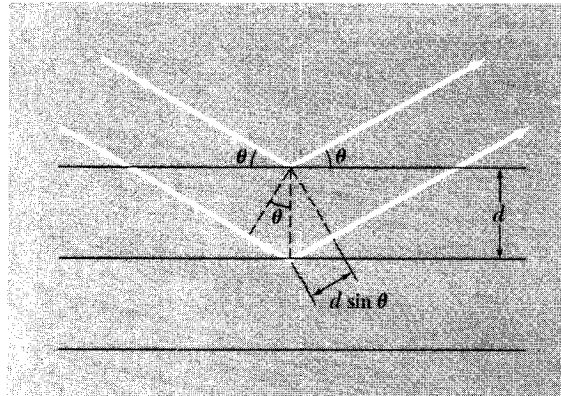
کمی نقره‌اندود شده باشد، فقط بخش کوچکی از پرتوها را بازتاب دهد. در بازتاب آینه‌ای زاویه فرودی با زاویه بازتاب برابر است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، وقتی بازتابهای ناشی از صفحات اتمی موازی به‌طور سازنده تداخل کنند، باریکه‌های پراشیده ظاهر می‌شوند. در اینجا پراکندگی کشسان را، که در آن انرژی پرتو x در اثر بازتاب تغییر نمی‌کند، بررسی می‌کنیم.

صفحات موازی از شبکه را در نظر می‌گیریم، که به فاصله d از یکدیگر قرار دارند. تابش در صفحه کاغذ فرود می‌آید. اختلاف راه پرتوهایی که از دو صفحه متوالی بازتاب می‌یابند برابر $2d \sin \theta$ است، که در آن θ زاویه پرتو فرودی با این صفحه‌هاست. تابشهای حاصل از صفحات متوالی هنگامی با یکدیگر تداخل سازنده می‌کنند که اختلاف راهشان برابر مضرب درست n از طول موج λ باشد، بنابراین

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (۱)$$

این قانون براگ است، که فقط برای طول موجهای $2d \geq \lambda$ برآورده می‌شود.

با اینکه بازتاب حاصل از هر صفحه آینه‌ای است، بازتابهای ناشی از همه صفحات موازی فقط برای مقادیر معینی از زاویه θ به‌طور هم‌فاز با یکدیگر جمع می‌شوند و باریکه بازتابیده قوی ایجاد می‌کنند. اگر هر صفحه بازتابنده کامل می‌بود، فقط نخستین صفحه از مجموعه صفحات موازی، تابش را می‌دید و هر طول موجی بازتاب می‌یافت. ولی هر صفحه کسری برابر 10^{-3} تا 10^{-5} از پرتوهای فرودی را بازتاب



شکل ۲. به دست آوردن معادله براگ، $n\lambda = 2d \sin \theta$ ؛ در اینجا d فاصله بین صفحات اتمی موازی و اختلاف فاز بین بازتابهای ناشی از صفحات متوالی برابر $2\pi n$ است. صفحات بازتابنده هیچ ارتباطی با سطوح خارجی نمونه ندارند.

می دهد. به طوری که بلور کامل امکان دارد 10^3 تا 10^5 صفحه در تشکیل باریکه بازتابنده براگ شرکت جویند. بازتاب تک صفحه اتمی در فصل ۱۷ با عنوان فیزیک سطح بررسی می شود. قانون براگ نتیجه ای از دوره ای بودن شبکه است. توجه کنید که این قانون با ترکیب اتمهای پایه وابسته به هر نقطه شبکه ای ارتباطی ندارد. خواهیم دید که ترکیب پایه، شدت نسبی مرتبه های گوناگون پراش (که در بالا با n نشان داده شد) از مجموعه معینی از صفحات موازی را تعیین می کند. نتایج تجربی بازتاب براگ توسط یک تک بلور در شکل ۳ و توسط پودر در شکل ۴ داده شده اند.

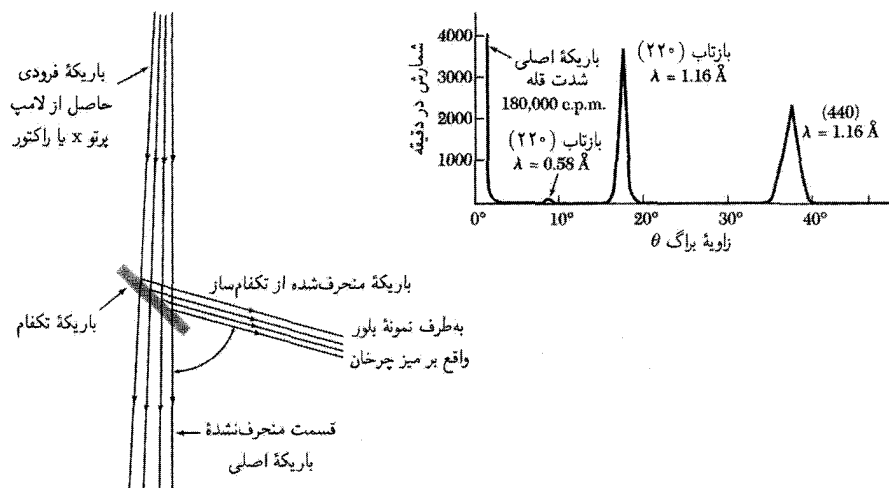
دامنه موج پراکنده شده

رهیافت براگ برای به دست آوردن شرط پراش (۱) گزاره ای دقیق در مورد شرط تداخل سازنده امواجی ارائه می دهد، که توسط نقاط شبکه ای پراکنده می شوند. برای تعیین شدت پراکندگی ناشی از پایه ای از اتمها، یعنی توزیع فضایی الکترونها در داخل هر یاخته، به بررسی عمیقتری نیاز است.

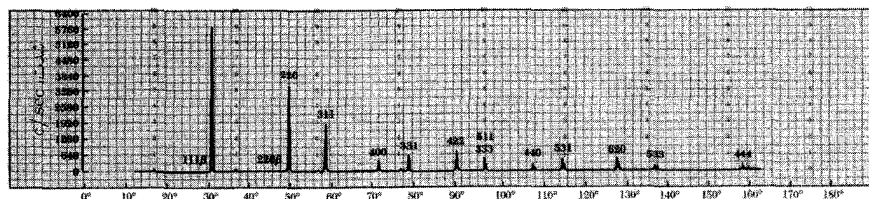
تحلیل فوریه

دیدیم بلور تحت اثر هر انتقالی به صورت $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ ناورد است، که u_1 ، u_2 و u_3 اعداد درست و $\mathbf{a}_1$ ، $\mathbf{a}_2$ و $\mathbf{a}_3$ محورهای بلورند. هر ویژگی فیزیکی موضعی بلور مانند غلظت بار، چگالی تعداد الکترونها، یا چگالی گشتاور مغناطیسی تحت اثر $\mathbf{T}$ ناورد است. در اینجا مهمترین مسئله برای ما این است که چگالی تعداد الکترونها، $n(\mathbf{r})$ ، یک تابع دوره ای از $\mathbf{r}$ با دوره های $\mathbf{a}_1$ ، $\mathbf{a}_2$ و $\mathbf{a}_3$ در امتداد سه

۳۴ پراش موج و شبکه وارون



شکل ۳. طرح یک تکفام ساز که با استفاده از بازتاب براگ از یک باریکه فرودی با طیف وسیع، طیف باریکی از طول موجهای پرتو x یا نوترون را برمیگزیند. قسمت بالایی شکل، بررسی خلوص باریکه‌ای از نوترونهای $16 \text{ \AA}$ حاصل از بلور تکفام ساز کلسیم فلوئورید را (که توسط بازتاب از یک بلور دیگر به دست آمده است) نشان می‌دهد.



شکل ۴. نتیجه پراش سنج پرتو x از سیلیسیم پودر شده که توسط شمارنده ثبت شده است.

محور بلور است. در این صورت:

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) \quad (۲)$$

این دوره‌ای بودن موقعیت مطلوبی برای استفاده از تحلیل فوریه به وجود می‌آورد. جالبترین ویژگیهای بلور را می‌توان به مؤلفه‌های فوریه چگالی الکترونها مربوط کرد.

ابتدا تابع یک بعدی $n(x)$ را با دوره a در راستای x در نظر می گیریم. این تابع را بر حسب یک رشته سینوسی و کسینوسی فوریه بسط می دهیم:

$$n(x) = n_0 + \sum_{p>0} [C_p \cos(2\pi p x/a) + S_p \sin(2\pi p x/a)] \quad (3)$$

که در آن p اعداد درست و مثبت و C_p و S_p ثابتهای حقیقی اند و ضرایب بسط فوریه نامیده می شوند. ضریب $2\pi/a$ در شناسه ها نشانگر این است که دوره $n(x)$ برابر با a است:

$$\begin{aligned} n(x+a) &= n_0 + \sum [C_p \cos(2\pi p x/a + 2\pi p) + S_p \sin(2\pi p x/a) + 2\pi p] \\ &= n_0 + \sum [C_p \cos(2\pi p x/a) + S_p \sin(2\pi p x/a)] = n(x) \end{aligned} \quad (4)$$

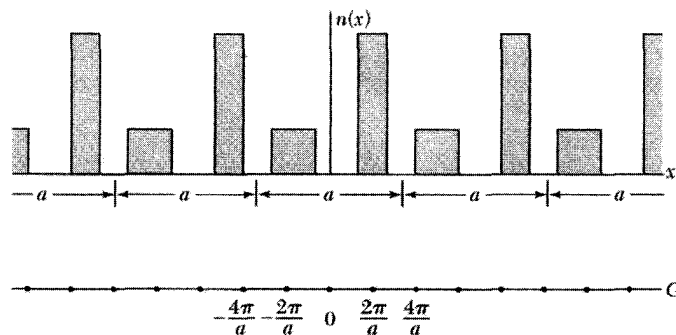
$2\pi p/a$ را نقطه ای در شبکه وارون با فضای فوریه بلور می گویند. در یک بعد این نقاط روی یک خط قرار می گیرند. نقاط شبکه وارون، جمله های مجاز را در رشته فوریه (۴) یا (۵) به ما می دهند. همان گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، یک جمله به شرطی که با دوره ای بودن بلور سازگار باشد، مجاز است؛ بقیه نقاط فضای وارون، در بسط فوریه تابع دوره ای، مجاز نیستند.

نوشتن رشته (۴) به شکل فشرده زیر بسیار مناسب است

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i 2\pi p x/a) \quad (5)$$

که در آن جمع روی همه اعداد درست p از مثبت، منفی، و صفر است. در اینجا ضرایب n_p اعداد مختلط اند. برای آنکه حقیقی بودن تابع $n(x)$ تضمین شود، لازم است

$$n_{-p}^* = n_p \quad (6)$$



شکل ۵. یک تابع دوره ای، $n(x)$ ، با دوره a و جملات $2\pi p/a$ که ممکن است در تبدیل فوریه $n(x) = \sum n_p \exp(i 2\pi p x/a)$ ظاهر شوند.

زیرا، در این صورت حاصل جمع جمله‌های مربوط به p و $-p$ حقیقی خواهد بود: n_{-p}^* نشانگر همیوگ مرکب n_{-p} است.

با گزینش $\varphi = 2\pi px/a$ ، به شرط برآورده شدن رابطه (۶)، مجموع جملات بر حسب p و $-p$ در رابطه (۵) حقیقی‌اند. این جمع برابر است با

$$\begin{aligned} n_p(\cos \varphi + i \sin \varphi) + n_{-p}(\cos \varphi - i \sin \varphi) \\ = (n_p + n_{-p}) \cos \varphi + i(n_p - n_{-p}) \sin \varphi \end{aligned} \quad (7)$$

که به نوبه خود در صورتی که رابطه (۶) صادق باشد با تابع حقیقی زیر برابر خواهد بود

$$2\operatorname{Re}\{n_p\} \cos \varphi - 2\operatorname{Im}\{n_p\} \sin \varphi \quad (8)$$

در اینجا $\operatorname{Re}\{n_p\}$ و $\operatorname{Im}\{n_p\}$ به ترتیب، قسمت‌های حقیقی و موهومی n_p را نشان می‌دهند. در نتیجه چگالی تعداد $n(x)$ ، مطابق انتظار، تابع حقیقی است.

تعمیم تحلیل فوریه به توابع دوره‌ای سه‌بعدی ساده است. در این حالت، مجموعه‌ای از بردارهای $\mathbf{G}$ را به گونه‌ای پیدا می‌کنیم که تابع

$$n(\mathbf{r}) \cdot \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (9)$$

تحت اثر تمامی انتقال‌های شبکه $\mathbf{T}$ ، که بلور را ناوردا باقی می‌گذارند، ناوردا بماند. در زیر نشان خواهیم داد که مجموعه ضرایب فوریه $n_{\mathbf{G}}$ دامنه پراکندگی پرتو $\mathbf{x}$ را تعیین می‌کند.

وارون‌سازی رشته فوریه. اکنون نشان می‌دهیم که ضریب فوریه n_p در رشته (۵) با

$$n_p = a^{-1} \int_0^a dx n(x) \exp(-i2\pi px/a) \quad (10)$$

بیان می‌شود. با درج رشته (۵) در معادله (۱۰) داریم

$$n_p = a^{-1} \sum_{p'} n_{p'} \int_0^a dx \exp[i2\pi(p' - p)x/a] \quad (11)$$

اگر $p' \neq p$ مقدار انتگرال برابر است با

$$\frac{a}{i2\pi(p' - p)} (e^{i2\pi(p' - p)} - 1) = 0$$

زیرا $p' - p$ عددی درست است و $\exp[i2\pi(\text{عدد درست})] = 1$. برای جمله $p' = p$ انتگرالده برابر $\exp(i0) = 1$ و مقدار انتگرال برابر است با a ، در نتیجه $n_p a = a^{-1} n_p a = n_p$ که یک اتحاد است، بنابراین معادله (۱۰) یک اتحاد است.

همانند رابطه (۱۰)، وارون سازی معادله (۹) به رابطه زیر منجر می شود:

$$n_G = V_c^{-1} \int_{\text{یاخته}} dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (12)$$

در اینجا V_c حجم یاخته بلور است.

بردارهای شبکه وارون

برای تکمیل رشته فوریه مربوط به غلظت الکترون باید بردارهای $\mathbf{G}$ مجموع فوریه $\sum n_G \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ در رابطه (۹) به دست آوریم. روشی مؤثر و تا حدودی انتزاعی برای این کار وجود دارد. این روش اصول نظری را در مورد اغلب کارهای فیزیک حالت جامد، که در آن استفاده از تحلیل فوریه رایج است، تشکیل می دهد. بردارهای محوری b_1, b_2, b_3 و شبکه وارون به طریق زیر بنا می شوند:

$$b_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad b_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad b_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (13)$$

ضریبهای 2π را بلورشناسان به کار نمی برند ولی در فیزیک حالت جامد مفیدند.

اگر $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ بردارهای بسیط شبکه بلور باشند، b_1, b_2, b_3 بردارهای بسیط شبکه وارون خواهند بود. هر بردار در رابطه (۱۳) بر دو بردار محوری شبکه بلور عمود است. به این ترتیب b_1, b_2, b_3 و b_3 دارای این ویژگی اند

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (14)$$

که در آن $\delta_{ij} = 1$ اگر $i = j$ و $\delta_{ij} = 0$ اگر $i \neq j$.

نقاط شبکه وارون را مجموعه بردارهای $\mathbf{b}$ ترسیم می کنند

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (15)$$

که v_1, v_2, v_3 اعداد درست اند. هر بردار $\mathbf{G}$ که به این شکل باشد بردار شبکه وارون نامیده می شود. بردارهای $\mathbf{G}$ در رشته فوریه (۹) درست بردارهای شبکه وارون رابطه (۱۵) اند، زیرا در این صورت نمایش رشته فوریه برای چگالی الکترون تحت اثر انتقال بلور $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ دارای ناوردایی مطلوب خواهد بود. از معادله (۹) داریم

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) \quad (16)$$

ولی $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) = 1$ زیرا

$$\begin{aligned}\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}) &= \exp[i(v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3) \cdot (u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3)] \quad (17) \\ &= \exp[i2\pi(v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3)]\end{aligned}$$

از آنجا که $v_1u_1 + v_2u_2 + v_3u_3$ مجموع حاصلضربهای اعداد درست است و بنابراین خود یک عدد درست است، شناسه تابع نمایی فوق به صورت حاصلضرب $2\pi i$ در یک عدد درست است. بنابراین با استفاده از رابطه (۹) نتیجه می شود ناوردایی مطلوب، یعنی $n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}) = \sum n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ وجود دارد.

به هر ساختار بلوری دو نوع شبکه، یکی شبکه بلور و دیگری شبکه وارون، مربوط می شود. همان گونه که خواهیم دید نقشه پراش بلور، نقشه شبکه وارون آن است. در حالی که تصویر حاصل از میکروسکوپ، اگر بتوان آن را بر روی مقیاسی نسبتاً ظریف تفکیک کرد، نقشه ساختار بلور در فضای واقعی است. تعریفهای (۱۳) این دو شبکه را به هم مربوط می کنند. وقتی بلوری را با نگهدارنده اش بچرخانیم، هر دو شبکه مستقیم و وارون می چرخند.

بردارهای شبکه مستقیم ابعاد [طول] دارند؛ در حالی که بردارهای شبکه وارون ابعاد [طول/۱] دارند. شبکه وارون، شبکه ای در فضای فوری و وابسته به بلور است. انگیزه استفاده از جمله فضای فوری در ادامه آمده است. بردارهای موج همیشه در فضای فوریه رسم می شوند. هر مکانی در فضای فوریه ممکن است به معنی توصیفی از موج باشد، ولی نقاطی که مجموعه بردارهای $\mathbf{G}$ تعریف می کنند، اهمیت ویژه ای دارند.

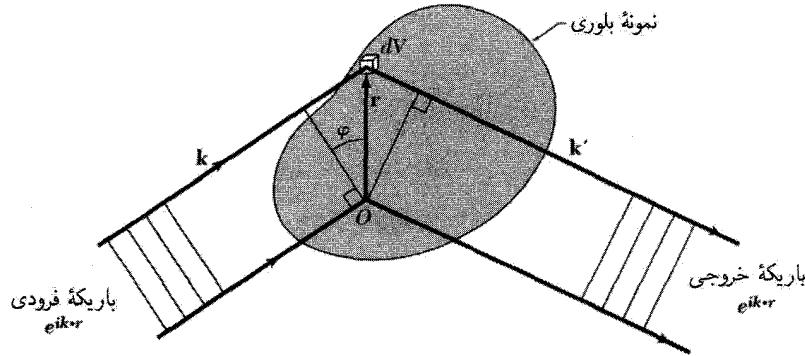
شرایط پراش

قضیه. مجموعه بردارهای شبکه وارون $\mathbf{G}$ بازتابهای ممکن پرتو $\mathbf{x}$ را تعیین می کند.

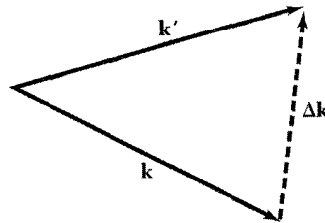
در شکل ۶ مشاهده می کنیم که اختلاف ضریبهای فاز بین دو باریکه پراکنده شده از دو عنصر حجم که به فاصله $\mathbf{r}$ از یکدیگر واقع اند برابر است با $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$. $\mathbf{k}$ و $\mathbf{k}'$ بردارهای موج باریکه های ورودی و خروجی اند. دامنه موج پراکنده شده از هر عنصر حجم با تراکم موضعی الکترونها، $n(\mathbf{r})$ ، متناسب است. دامنه کل موج پراکنده شده در جهت $\mathbf{k}'$ با انتگرال حاصلضرب $n(\mathbf{r})dV$ در فاکتور فاز $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]$ روی تمامی بلور متناسب است.

به زبان دیگر، دامنه بردارهای میدان الکتریکی یا مغناطیسی در موج الکترومغناطیسی پراکنده شده متناسب با انتگرال زیر است که کمیت F به نام دامنه پراکندگی را تعریف می کند:

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] = \int dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (18)$$



شکل ۶. اختلاف راه بین موج فرودی k در نقاط O و r برابر $r \sin \varphi$ و اختلاف زاویه فاز بین این دو نقطه برابر است با $(2\pi r \sin \varphi) / \lambda$ که با $k \cdot r$ برابر است. در مورد موج پراشیده اختلاف زاویه فاز برابر $-k' \cdot r$ است. اختلاف کل در زاویه فاز برابر $(k - k') \cdot r$ است و موج پراکنده شده از dV در r فاکتور فاز $\exp[i(k - k') \cdot r]$ را نسبت به موج پراکنده شده از عنصر حجم واقع در مبدأ O دارد است.



شکل ۷. تعریف بردار پراکندگی Δk به گونه ای که $k + \Delta k = k'$. در پراکندگی کشسان بزرگی بردارهای موج در رابطه $k' = k$ صدق می کند. علاوه بر این، در پراکندگی براگ از یک شبکه دوره ای هر Δk مجاز باید با یک بردار شبکه وارون G برابر باشد.

که در آن $k - k' = -\Delta k$ ، یا

$$k + \Delta k = k' \quad (۱۹)$$

در اینجا Δk تغییر بردار موج در اثر پراکندگی است و بردار پراکندگی نام دارد (شکل ۷). برای به دست آوردن بردار موج پراکنده شده k' ، Δk را با k جمع می کنیم.

مؤلفه های فوریه $n(r)$ رابطه (۹)، را در رابطه (۱۸) قرار می دهیم و عبارت زیر را برای دامنه پراکندگی به دست می آوریم

$$F = \sum_G \int dV n_G \exp[i(G - \Delta k) \cdot r] \quad (۲۰)$$

هنگامی که بردار پراکندگی $\Delta \mathbf{k}$ با بردار شبکه وارون $\mathbf{G}$ برابر باشد،

$$\boxed{\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}} \quad (21)$$

شناسه تابع نمایی برابر صفر می شود و $F = V n_G$. به صورت تمرینی ساده (مسئله ۴) می توان نشان داد که هرگاه $\Delta \mathbf{k}$ با هر بردار شبکه وارون اختلاف عمده ای داشته باشد، F چشم پوشیدنی خواهد بود.

در پراکندگی کشسان انرژی فوتون پایسته می ماند، در نتیجه بسامد، $\omega' = ck'$ ، باریکه خروجی با بسامد باریکه فرودی برابر است. بنابراین بزرگیهای k و k' مساوی اند، و $k'^2 = k^2$ ، نتیجه ای که در مورد پراکندگی کشسان باریکه های الکترونی و نوترونی معتبر است. با استفاده از رابطه (۲۱) دیدیم $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ یا $\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}'$ در نتیجه شرط پراش به صورت $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$ یا

$$\boxed{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0} \quad (22)$$

در می آید.

این رابطه نتیجه اصلی نظریه پراکندگی کشسان امواج در شبکه دوره ای است. اگر $\mathbf{G}$ بردار شبکه وارون باشد، $-\mathbf{G}$ نیز برداری از شبکه وارون خواهد بود؛ بنابراین رابطه (۲۲) را می توان به صورت زیر نوشت

$$\boxed{2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2} \quad (23)$$

این رابطه بخصوص غالباً به منزله شرط پراش به کار می رود.

معادله (۲۳) گزاره دیگری از شرط براگ (۱) است. از مسئله ۱ نتیجه می شود که فاصله $d(hkl)$ بین صفحات موازی شبکه، که بر جهت $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ عمودند، به صورت $d(hkl) = 2\pi/|\mathbf{G}|$ است. بدین ترتیب، نتیجه $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$ را می توان به صورت زیر نوشت

$$2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta = \frac{2\pi}{d(hkl)}$$

یا $2d(hkl) \sin \theta = \lambda$. در اینجا θ زاویه بین باریکه فرودی و صفحه بلور است.

اعداد درست hkl که $\mathbf{G}$ را تعریف می کنند، الزاماً با شاخصهای یک صفحه واقعی بلور یکسان نیستند. اعداد درستی که $\mathbf{G}$ را تعریف می کنند، ممکن است شامل عامل مشترک n باشند، در حالی که در تعریف شاخصهای صفحات در فصل ۱، عامل مشترک حذف شده است. بنابراین، نتیجه براگ را به دست می آوریم:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (24)$$

که در آن d فاصله بین صفحات موازی مجاور است که شاخصهایشان h/n ، k/n و l/n هستند.

معادلات لاوه

نتیجه اصلی نظریه پراش رابطه (۲۱)، یعنی $\Delta k = G$ ، را می‌توان به روش دیگری بیان کرد تا معادلات لاوه به دست آیند. این معادلات به خاطر نمایش هندسی آنها با ارزش‌اند. ضرب داخلی Δk و G را متوالیاً a_1 ، a_2 و a_3 به دست می‌آوریم. از روابط (۱۴) و (۱۵) خواهیم داشت

$$a_1 \cdot \Delta k = 2\pi v_1; \quad a_2 \cdot \Delta k = 2\pi v_2; \quad a_3 \cdot \Delta k = 2\pi v_3 \quad (25)$$

این معادلات تعبیر هندسی ساده‌ای دارند. معادله اول، یعنی $a_1 \cdot \Delta k = 2\pi v_1$ ، نشان می‌دهد که Δk روی مخروط معینی حول a_1 قرار دارد. علاوه بر این، معادله دوم نشانه آن است که Δk باید روی مخروطی حول a_2 باشد و معادله سوم ایجاب می‌کند که Δk روی مخروطی حول a_3 باشد. بنابراین برای آنکه بازتابی صورت گیرد، Δk باید در هر سه معادله فوق صدق کند؛ یعنی باید در مرز مشترک سه مخروط باشد، که شرطی بس دشوار است و تنها با روبش یا کاوش در طول موج یا کاوش در سمتگیری بلور، یا به‌طور صرفاً تصادفی، می‌تواند برآورده شود.

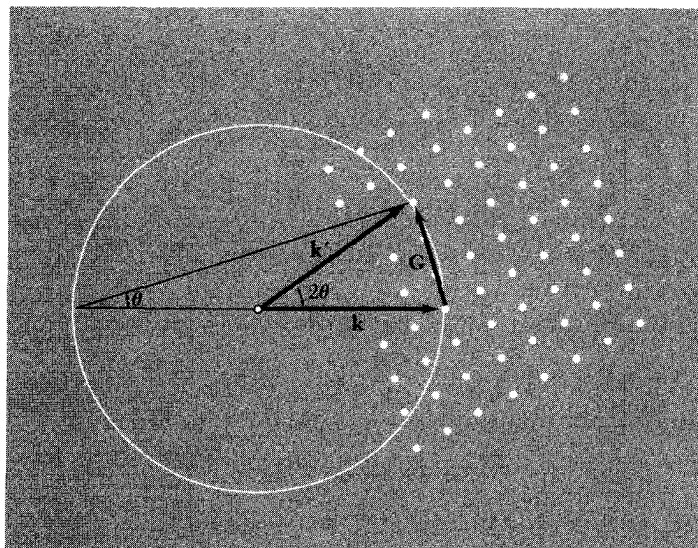
یک ترسیم هندسی مفید، به نام ترسیم اوالد، در شکل ۸ نشان داده شده است. ترسیم اوالد ما را در تجسم طبیعت تصادفی، که باید برای برآورده شدن شرط پراش در سه بعد رخ دهد، یاری می‌کند.

منطقه‌های بریلوتن

گزاره‌ای که بریلوتن برای شرط پراش ارائه کرد، در گستره بسیار وسیعی از فیزیک حالت جامد، یعنی در نظریه نواری انرژی الکترون و در دیگر برانگیختگیهای بنیادی به‌کار می‌رود. بنا به تعریف، منطقه بریلوتن یاخته بسیط ویگنر-سایتس در شبکه وارون است. (بنا کردن این یاخته در شبکه مستقیم در شکل ۴ فصل ۱ نشان داده شده است.) منطقه بریلوتن تعبیر هندسی روشنی از شرط پراش $G \cdot k = 2\pi$ در معادله (۲۳) ارائه می‌دهد. دو طرف رابطه را بر ۴ تقسیم می‌کنیم و به دست می‌آوریم

$$k \cdot \left(\frac{1}{4}G\right) = \left(\frac{1}{4}G\right)^2 \quad (26)$$

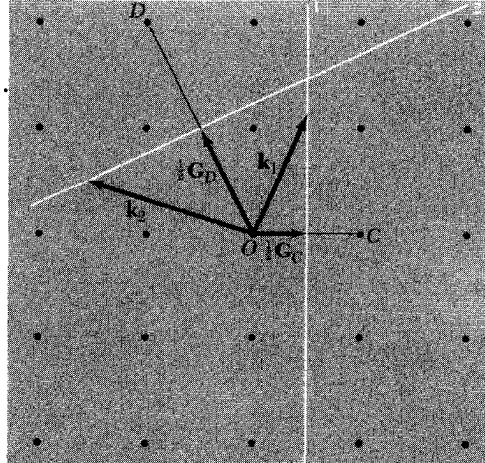
حال در فضای وارون، یعنی فضای k ها و G ها کار می‌کنیم. برداری مانند G ، که از مبدأ شروع و به نقطه‌ای از شبکه وارون ختم می‌شود، برمی‌گزینیم صفحه عمودمنصف بردار G را رسم می‌کنیم. این صفحه بخشی از مرز منطقه را تشکیل می‌دهد (شکل ۹الف). باریکه پرتو x که بر بلور فرود می‌آید، به شرطی پراشیده می‌شود که بزرگی و جهت بردار موجش در رابطه (۲۶) صدق کند. همان‌طور که از معادله (۱۹) با $\Delta k = -G$ دیده می‌شود، باریکه پراشیده در جهت بردار $k - G$ خواهد بود. بنابراین بنای بریلوتن تمامی بردار موجهای k ای را که توسط بلور بازتاب براگ می‌یابند، نمایش می‌دهد.



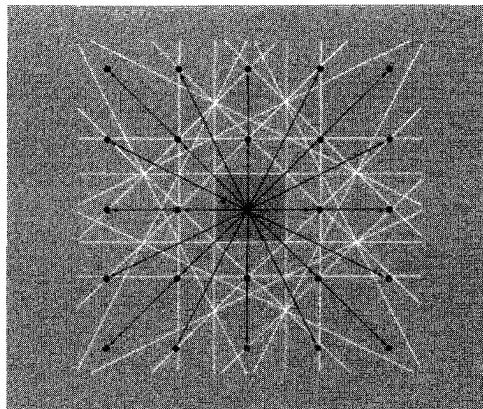
شکل ۸. نقاط سمت راست، نقاط شبکه وارون بلورند. بردار k در جهت باریکه x فرودی رسم شده است. مبدأ به گونه ای برگزیده شده است که k به یک نقطه شبکه وارون منتهی می شود. کره ای به شعاع $k = 2\pi/\lambda$ حول k رسم می کنیم. اگر این کره از هر نقطه دیگری از شبکه وارون بگذرد، باریکه پراشیده ای تشکیل خواهد شد. کره ای که در شکل رسم شده است، از نقطه دیگری می گذرد که بردار شبکه وارون G آن را به انتهای k وصل می کند. باریکه پرتو x پراشیده در جهت $k' = k + G$ خواهد بود. θ زاویه براگ در شکل ۲ است. این ترسیم را پ. پ. اوالد ابداع کرده است.

در نظریه انتشار امواج در بلورها، مجموعه صفحاتی که عمود منصف بردارهای شبکه وارون اند اهمیت اساسی دارند، زیرا موجی که بردار موج آن از مبدأ شروع و به یکی از این صفحات ختم شود، شرایط پراش را برآورده می کند. همان گونه که در شکل ۹ ب برای شبکه مربعی نشان داده شده است، این صفحات فضای فوری بلور را به قطعه های گوناگون تقسیم می کنند. مربع مرکزی یک یاخته بسیط در شبکه وارون است. این یک یاخته ویگنر-سایتس از شبکه وارون است.

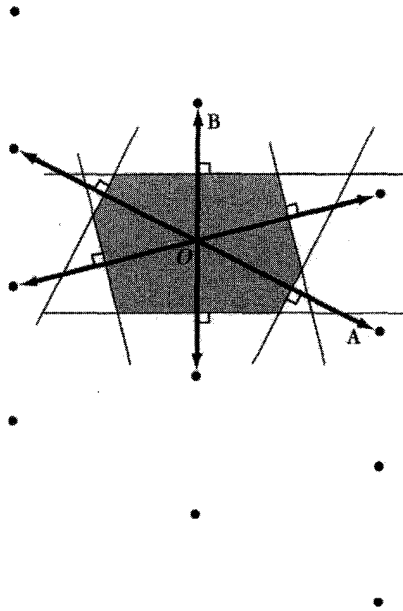
در نظریه جامدها، یاخته مرکزی شبکه وارون دارای اهمیت ویژه ای است و آن را منطقه اول بریلوئن می نامیم. منطقه اول بریلوئن کوچکترین حجمی است که صفحات عمود منصف بردارهای شبکه وارونی که از مبدأ رسم شده اند آن را به طور کامل محصور کرده باشد. نمونه های آن در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده اند. از نظر تاریخی منطقه های بریلوئن بخشی از زیان تحلیل ساختارهای بلوری توسط پراش پرتو x نیست، بلکه این منطقه ها بخشی اساسی تحلیل ساختار نواری انرژی الکترونی بلور را تشکیل می دهند. کارایی ویژه منطقه اول در فصل ۹ نشان داده شده است.



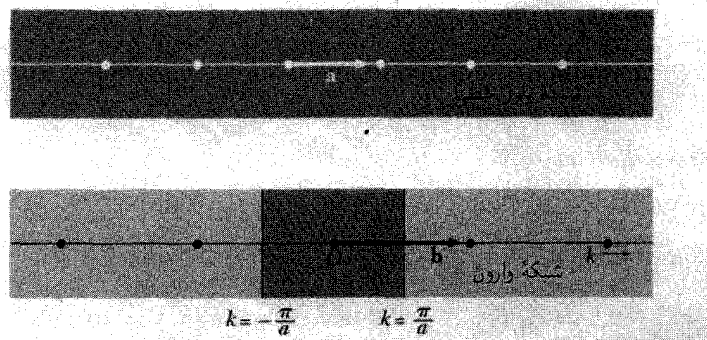
شکل ۹. الف. نقاط شبکه وارون. در نزدیکی نقطه O در مبدأ شبکه وارون. بردار شبکه وارون G_C نقاط O و C و بردار G_D نقاط O و D را به هم متصل می‌کند. دو صفحه ۱ و ۲ به ترتیب عمودمنصفهای G_C و G_D اند. هر برداری مانند k_1 که از مبدأ شروع و به صفحه ۱ ختم شود، در شرط پراش $(\frac{1}{\lambda} G_C) \cdot k_1 = 0$ صدق می‌کند. هر برداری، مانند k_2 ، که از مبدأ شروع و به صفحه ۲ ختم شود، شرط پراش $(\frac{1}{\lambda} G_D) \cdot k_2 = 0$ را برآورده می‌کند.



شکل ۹. ب. شبکه وارون مربعی همراه با بردارهای شبکه وارون که با خطوط سیاه رسم شده‌اند. خطوط سفید عمودمنصفهای بردارهای شبکه وارون‌اند. مربع مرکزی معرف کوچکترین حجمی حول مبدأ است که خطوط سفید آن را کاملاً محصور کرده‌اند. این مربع یاخته بسیط ویگنر-سایتس شبکه وارون است. این یاخته را منطقه اول بریلوئن می‌نامند.



شکل ۱۰. رسم منطقه اول بریلوئن یک شبکه مایل دوبعدی. ابتدا در شبکه وارون بردارهایی از نقطه O به نقاط مجاور رسم می‌کنیم. سپس خطوط عمودمنصف این بردارها را رسم می‌کنیم. کوچکترین سطح محصور، منطقه اول است.



شکل ۱۱. شبکه بلوریک بعدی و وارون آن. بردار b به طور $2\pi/a$ بردار پایه در شبکه وارون است. کوتاهترین بردارهای شبکه وارون که از مبدأ رسم شده‌اند عبارت‌اند از b و $-b$. عمودمنصفهای این بردارها مرزهای منطقه اول بریلوئن را تشکیل می‌دهند. مرزها در $k = \pm \frac{\pi}{a}$ واقع‌اند.

شبکه وارون شبکه sc

بردارهای انتقال بسیط شبکه مکعبی ساده را می‌توان به صورت مجموعه زیر در نظر گرفت

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x}; \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y}; \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z} \quad (27\text{الف})$$

در اینجا $\hat{x}$, $\hat{y}$, و $\hat{z}$ بردارهای یکه متعامدند. حجم یاخته برابر $a^3 = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ است. بردارهای انتقال بسیط شبکه وارون از دستورالعمل استاندارد رابطه (۱۳) به دست می‌آیند:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}; \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \quad (27\text{ب})$$

در اینجا شبکه وارون خود یک شبکه مکعبی ساده با ثابت شبکه $2\pi/a$ است.

مرزهای منطقه اول بریلون عبارت‌اند از صفحات عمودمنصف شش بردار شبکه وارون $\pm\mathbf{b}_1$, $\pm\mathbf{b}_2$,

و $\pm\mathbf{b}_3$

$$\pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 = \pm\frac{\pi}{a}\hat{x}; \quad \pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_2 = \pm\frac{\pi}{a}\hat{y}; \quad \pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_3 = \pm\frac{\pi}{a}\hat{z} \quad (28)$$

این شش صفحه مکعبی به ضلع $2\pi/a$ و حجم $(2\pi/a)^3$ تشکیل می‌دهند؛ این مکعب منطقه اول بریلون شبکه بلوری sc است.

شبکه وارون شبکه bcc

بردارهای انتقال بسیط شبکه bcc (شکل ۱۲) عبارت‌اند از

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (29)$$

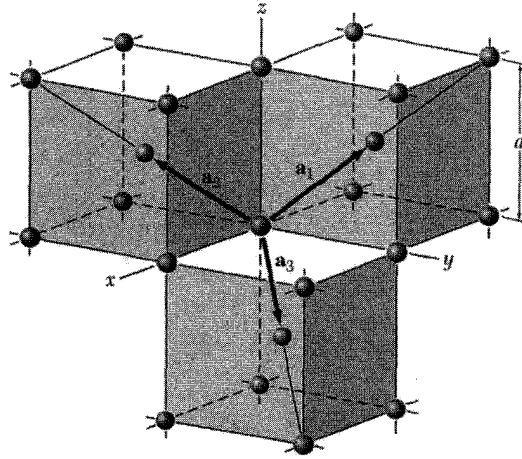
که a ضلع مکعب قراردادی است، $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ بردارهای یکه و متعامدی‌اند که با اضلاع مکعب موازی‌اند. حجم یاخته بسیط برابر است با

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = \frac{1}{4}a^3 \quad (30)$$

بردارهای انتقال بسیط شبکه وارون با رابطه (۱۳) تعریف می‌شوند. با استفاده از رابطه (۲۸) داریم

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{z}); \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (31)$$

در مقایسه با شکل ۱۴ ملاحظه می‌شود که این بردارها، بردارهای بسیط شبکه fcc هستند؛ بنابراین شبکه وارون bcc یک شبکه fcc است.



شکل ۱۲. بردارهای پایهٔ بسط شبکهٔ مکعبی مرکز حجمی.

اگر n_1, n_2, n_3 و اعداد درست باشند، بردار عمومی شبکهٔ وارون چنین است:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} [(v_2 + v_3)\hat{x} + (v_1 + v_3)\hat{y} + (v_1 + v_2)\hat{z}] \quad (32)$$

کوتاهترین $\mathbf{G}$ ها عبارت‌اند از ۱۲ بردار که با گزینش مستقل علامتها به دست می‌آیند

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\hat{y} \pm \hat{z}); \quad \frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{z}); \quad \frac{2\pi}{a}(\pm\hat{x} \pm \hat{y}) \quad (33)$$

یاختهٔ بسط شبکهٔ وارون متوازی‌السطوحی است که بر سه بردار $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ و $\mathbf{b}_3$ ، که با رابطهٔ (۳۱) تعریف می‌شوند، بنا شود. حجم این یاخته در شبکهٔ وارون برابر $2(2\pi/a)^3$ است. این یاخته شامل یک نقطهٔ شبکهٔ وارون است، زیرا هر یک از هشت رأس، بین هشت متوازی‌السطوح مشترک است: هر متوازی‌السطوح شامل یک هشتم هر یک از هشت رأس است (شکل ۱۲ را ببینید). یک یاختهٔ بسط دیگر در شبکهٔ وارون یاختهٔ مرکزی (ویگنر-سایتس) قرار دارد که همان منطقهٔ اول بریلوئن است. در مرکز چنین یاخته‌ای یک نقطهٔ شبکه واقع است. این منطقه (برای شبکه bcc) را صفحات عمودمنصف ۱۲ بردار معادلهٔ (۳۳) محصور می‌کنند و همان‌گونه که در شکل ۱۳ نشان داده شده، دوازده‌وجهی لوزی رخ است.

شبکهٔ وارون شبکهٔ fcc

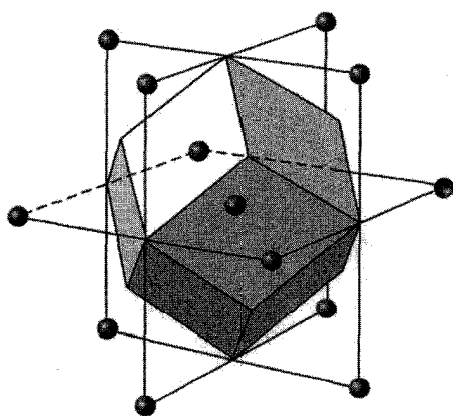
بردارهای انتقال بسط شبکهٔ fcc، که در شکل ۱۴ نشان داده شده‌اند، عبارت‌اند از

منطقه‌های بریلوئن ۴۷

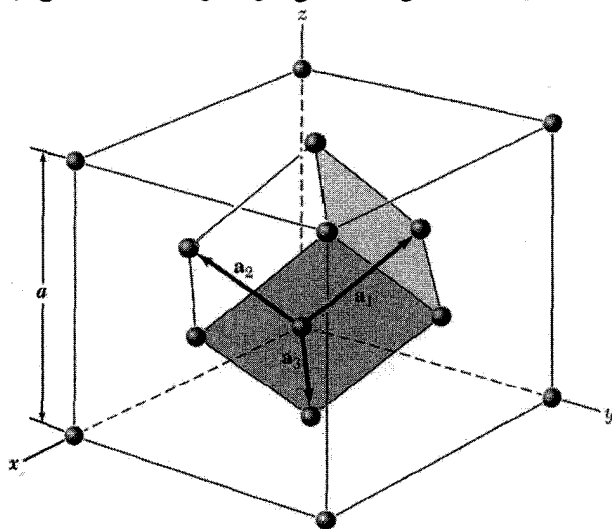
$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}a(\hat{y} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}a(\hat{x} + \hat{z}); \quad \mathbf{a}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}a(\hat{x} + \hat{y}) \quad (34)$$

حجم یاخته بسیط برابر است با

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3| = \frac{1}{4}a^3 \quad (35)$$



شکل ۱۳. منطقه اول بریلوئن شبکه مکعبی مرکزجسمی. این شکل، یک دوازده‌وجهی لوزی‌رخ منظم است.



شکل ۱۴. بردارهای پایه بسیط شبکه مکعبی مرکزسطحی.

بردارهای انتقال بسیط شبکه وارون شبکه fcc عبارت‌اند از

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= (\pi/a)(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}); & \mathbf{b}_2 &= (\pi/a)(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}); & (36) \\ \mathbf{b}_3 &= (\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \end{aligned}$$

این بردارها، بردارهای انتقال بسیط شبکه bcc‌اند. بنابراین شبکه وارون شبکه fcc شبکه bcc است. حجم یاخته بسیط شبکه وارون برابر $4(\pi/a)^3$ است. کوتاهترین $\mathbf{G}$ ها هشت بردار زیرند

$$(\pi/a)(\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) \quad (37)$$

بخش اعظم مرزهای یاخته مرکزی در شبکه وارون را هشت صفحه عمودمنصف این بردارها تشکیل می‌دهند، ولی گوشه‌های هشت‌وجهی حاصل را صفحات عمودمنصف شش بردار دیگر شبکه وارون یعنی

$$(\pi/a)(\pm 2\hat{x}); \quad (\pi/a)(\pm 2\hat{y}); \quad (\pi/a)(\pm 2\hat{z}) \quad (38)$$

قطع می‌کنند. توجه داریم که $(\pi/a)(2\hat{x})$ بردار شبکه وارون است، زیرا با $\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ برابر است. منطقه اول بریلوئن، یعنی کوچکترین حجم محصور حول مبدأ، یک هشت‌وجهی است که شش گوشه آن قطع شده باشد (شکل ۱۵). شش صفحه فوق، مکعبی به ضلع π/a و به حجم $(\pi/a)^3$ (قبل از قطع گوشه‌های مکعب) تشکیل می‌دهند.

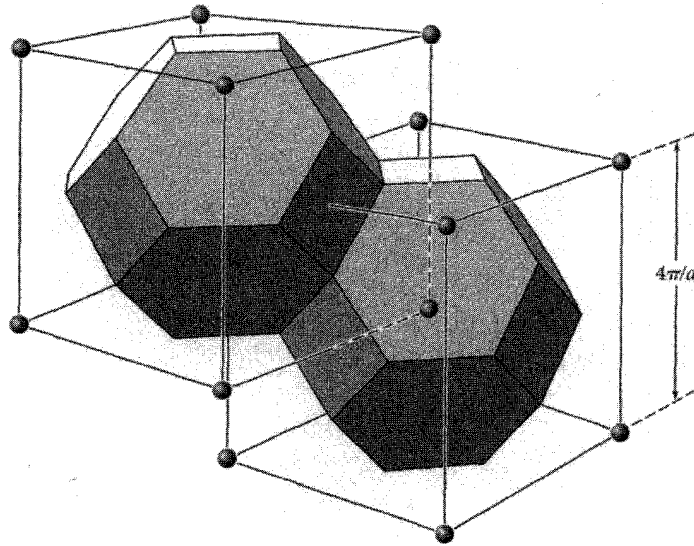
تحلیل فوریه پایه

هنگامی که شرط پراش $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}$ در معادله (۲۱) برآورده شود، دامنه پراکندگی رابطه (۱۸) برای بلوری با N یاخته به این صورت نوشته می‌شود

$$F_{\mathbf{G}} = N \int_{\text{یاخته}} dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = N S_{\mathbf{G}} \quad (39)$$

کسیت $S_{\mathbf{G}}$ عامل ساختار نامیده می‌شود و به صورت انتگرالی روی تک‌یاخته‌ای تعریف می‌شود که $\mathbf{r} = 0$ در یک گوشه آن واقع است.

اغلب مناسبتر است که غلظت الکترونی $n(\mathbf{r})$ را به صورت برهم‌نهی توابع غلظت الکترونی n_j مربوط به اتم j در یاخته، بنویسیم. اگر مرکز اتم j را با بردار $\mathbf{r}_j$ نشان دهیم، سهم این اتم در غلظت



شکل ۱۵. منطقه‌های بریلوئن شبکه مکعبی مرکز سطحی، یاخته‌ها در فضای وارون‌اند و شبکه وارون مرکز حجمی است.

الکترونی در نقطه $\mathbf{r}$ با $n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ تعریف می‌شود. غلظت الکترونی کل مربوط به همه اتمهای تک‌یاخته در $\mathbf{r}$ برابر است با مجموع

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (40)$$

روی s اتم موجود در پایه. از آنجا که همیشه نمی‌توان گفت که چقدر بار به هر اتم وابسته است، تجزیه $n(\mathbf{r})$ به صورت فوق یکتا نیست. این موضوع مشکل مهمی نیست.

اکنون می‌توان عامل ساختار را، که با رابطه (۳۹) تعریف می‌شود، به صورت انتگرالهایی روی s اتم یک یاخته نوشت:

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{G}} &= \sum_j \int dV n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \\ &= \sum_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \int dV n_j(\boldsymbol{\rho}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\rho}) \quad (41) \end{aligned}$$

که در آن $\rho = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$. اکنون عامل شکل اتمی را به طریق زیر تعریف می‌کنیم

$$f_j = \int dV n_j(\rho) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \rho) \quad (42)$$

که انتگرال‌گیری روی تمامی فضا است. اگر $n_j(\rho)$ ویژگی اتمی باشد، f_j نیز ویژگی اتمی خواهد بود. از ترکیب روابط (۴۱) و (۴۲) عامل ساختار پایه به صورت زیر درمی‌آید

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (43)$$

شکل معمولی این نتیجه با استفاده از رابطه (۲) از فصل ۱ برای اتم j دنبال می‌شود:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 \quad (44)$$

برای بازتابی که با v_1, v_2, v_3 مشخص می‌شود، داریم

$$\begin{aligned} \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j &= (v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3) \cdot (x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3) \\ &= 2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j) \end{aligned} \quad (45)$$

در نتیجه رابطه (۴۳) به صورت زیر درمی‌آید

$$S_{\mathbf{G}}(v_1 v_2 v_3) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(v_1 x_j + v_2 y_j + v_3 z_j)] \quad (46)$$

عامل ساختار S لزومی ندارد حقیقی باشد؛ زیرا شدت پراکندگی به کمیت حقیقی $S^* S$ وابسته است، که در آن S^* همیوگ مختلط S و در نتیجه $S^* S$ حقیقی است.

عامل ساختار شبکه bcc

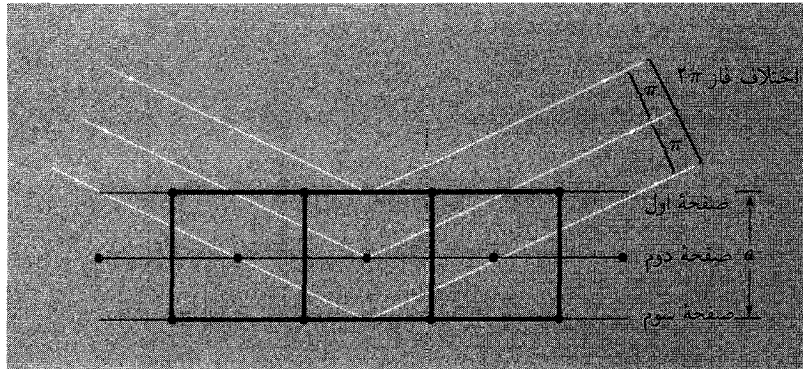
پایه ساختار bcc، نسبت به یاخته مکعبی، اتمهای یکسانی در نقاط $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ و $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ دارد. در نتیجه (۴۶) به صورت زیر درمی‌آید

$$S(v_1 v_2 v_3) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(v_1 + v_2 + v_3)] \} \quad (47)$$

که در آن f عامل شکل اتم است. هرگاه قسمت نمایی برابر ۱- شود، یعنی هرگاه شناسه برابر حاصلضرب $-i\pi$ در یک عدد درست فرد باشد، مقدار S صفر می‌شود. در نتیجه داریم

$$S = 0 \quad \text{اگر} \quad \text{عدد درست فرد} = v_1 + v_2 + v_3$$

$$S = 2f \quad \text{اگر} \quad \text{عدد درست زوج} = v_1 + v_2 + v_3$$



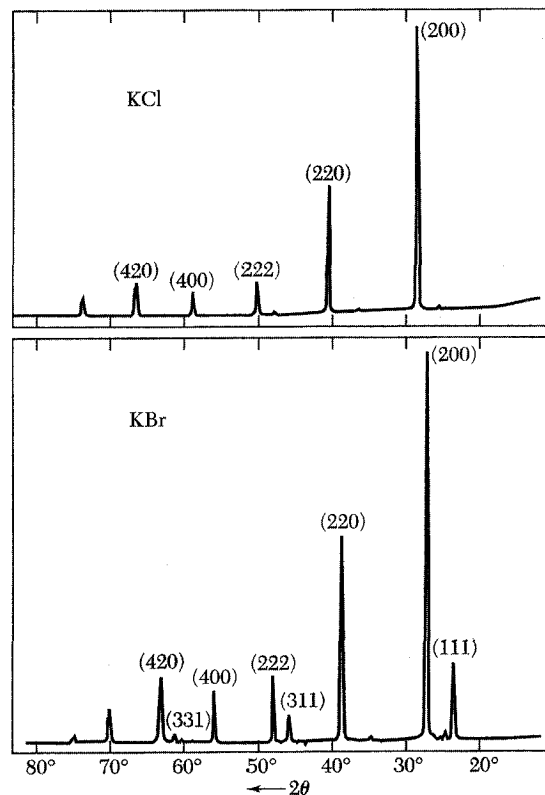
شکل ۱۶. توضیح در مورد فقدان بازتاب (100) از شبکه مرکز حجمی. اختلاف فاز بین صفحات متوالی برابر π است. بنابراین، دامنه بازتابیده از دو صفحه متوالی برابر است با $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

سديم فلزی دارای ساختار bcc است. نقش پراش شامل خطوطی مانند (100) ، (300) ، (111) ، یا (221) نخواهد بود، ولی خطوطی مانند (200) ، (110) ، و (222) حضور خواهند داشت؛ در اینجا شاخصهای $(v_1 v_2 v_3)$ برای یاخته مکعبی نوشته شده‌اند. تعبیر فیزیکی فقدان بازتاب (100) چیست؟ بازتاب (100) معمولاً وقتی اتفاق می‌افتد که بازتابهای ناشی از صفحاتی که یاخته مکعبی را محصور می‌کنند با یکدیگر 2π اختلاف فاز داشته باشند. در شبکه bcc (شکل ۱۶) یک صفحه اتمی میانی، که در شکل صفحه دوم نامیده شده است، نیز وجود دارد که توان پراکندگی آن با توان پراکندگی صفحات دیگر مساوی است. از آنجا که این صفحه درست وسط صفحات دیگر قرار گرفته است، بازتاب حاصل از آن از نظر فاز به اندازه π از بازتاب صفحه اول عقبتر است، و در نتیجه سهم آن را حذف می‌کند. حذف شدن بازتاب (100) در شبکه bcc به این دلیل روی می‌دهد که صفحات اتمی از نظر ترکیب یکسان‌اند. حذف مشابهی را می‌توان به آسانی در ساختار hcp یافت.

عامل ساختار شبکه fcc

پایه ساختار fcc اتمهای یکسانی در 000 ، $1/2 1/2 1/2$ ، $1 1/2 1/2$ ، و $3/2 1/2 1/2$ نسبت به یاخته مکعبی دارد. بنابراین رابطه (۴۶) به صورت زیر درمی‌آید

$$S(v_1 v_2 v_3) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(v_2 + v_3)] + \exp[-i\pi(v_1 + v_3)] + \exp[-i\pi(v_1 + v_2)] \} \quad (48)$$



شکل ۱۷. مقایسه بازتابهای پرتو x حاصل پودرهای KCl، KBr. در KCl تعداد الکترونها یونهای K^+ و Cl^- برابرند. دامنه‌های پراکندگی $f(K^+)$ و $f(Cl^-)$ با تقریب خوبی برابرند، در نتیجه این بلور در مقابل پرتوهای x مانند شبکه مکعبی ساده تک اتمی با ثابت شبکه $a/2$ رفتار می‌کند. شاخصهای بازتاب، برای شبکه‌ای مکعبی با ثابت شبکه a ، فقط شامل اعداد درست زوج‌اند. در KBr عامل شکل K^+ و Br^- کاملاً با یکدیگر متفاوت‌اند و تمامی بازتابهای شبکه fcc ظاهر می‌شوند.

اگر تمام شاخصها زوج یا فرد باشند، $S = 4f$ ؛ ولی اگر فقط یکی از شاخصها زوج باشد، دو تا از نماها مضربهای فردی از $i\pi$ خواهند بود و $S = 0$. اگر فقط یکی از شاخصها فرد باشد، باز هم همین حالت پیش می‌آید و $S = 0$. بنابراین در شبکه fcc هیچ بازتابی که برای آن همه شاخصها فرد یا زوج باشد، رخ نمی‌دهد.

این نکته به خوبی در شکل ۱۷ نشان داده شده است: KCl و KBr هر دو دارای شبکه fcc‌اند ولی چون تعداد الکترونها یونهای K^+ و Cl^- مساوی‌اند، KCl شبیه به شبکه sc رفتار می‌کند.

عامل شکل اتمی

در عبارت (۴۶) برای عامل ساختار، کمیت f_j ظاهر می‌شود که مقیاسی است از توان پراکندگی اتم j ام در یاخته یک. مقدار f به تعداد و توزیع الکترونهاى اتمها و همچنین به طول موج و زاویه پراکندگی پرتو وابسته است. حال به محاسبه کلاسیکی عامل پراکندگی می‌پردازیم. تابش پراکنده شده توسط تک اتم به آثار تداخلی داخل اتم وابسته است. در (۴۲) عامل شکل را به این صورت تعریف کردیم.

$$f_j = \int dV n_j(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (49)$$

انتگرال گیری روی غلظت الکترونی وابسته به تک اتم است. در صورتی که $\mathbf{r}$ با $\mathbf{G}$ زاویه α بسازد، $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = Gr \cos \alpha$. اگر توزیع الکترونی حول مبدأ دارای تقارن کروی باشد، آنگاه

$$\begin{aligned} f_j &\equiv 4\pi \int dr r^2 d(\cos \alpha) n_j(r) \exp(-iGr \cos \alpha) \\ &= 4\pi \int dr r^2 n_j(r) \cdot \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr} \end{aligned}$$

که در آن روی $d(\cos \alpha)$ بین ۱ و -۱ - انتگرال گیری کرده ایم. به این ترتیب عامل شکل با رابطه زیر داده می‌شود

$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr} \quad (50)$$

اگر همین چگالی الکترونی کل در نقطه $r = 0$ متمرکز شده بود، فقط $Gr = 0$ در انتگرالده شرکت می‌داشت. در این حد، داریم $(\sin Gr)/Gr = 1$ ، و

$$f_j = 4\pi \int dr n_j(r) r^2 = Z \quad (51)$$

که در آن Z تعداد الکترونهاى موجود در اتم است. بنابراین f عبارت است از نسبت دامنه پرتو پراکنده شده به وسیله توزیع واقعی الکترونها در اتم، به دامنه پراکنده شده توسط الکترونی که در یک نقطه جایگزیده است. در جهت رو به جلو $G = 0$ ، و f دوباره برابر Z می‌شود.

بنابر مشاهدات پراش پرتو x ، توزیع الکترونی کل در جامد با توزیع الکترونی در اتمهای آزاد مربوطه شباهت نزدیکی دارد. این بدان معنا نیست که توزیع خارجترین الکترونها، یعنی الکترونهاى ظرفیتی، به هنگام تشکیل جامد عوض نمی‌شود؛ بلکه فقط این مفهوم را می‌رساند که شدتهای بازتاب پرتو x را می‌توان، به کمک مقادیر عامل شکل برای اتم آزاد، به خوبی نمایش داد. این شدتها نسبت به توزیع مجدد اندک الکترونها حساس نیستند.

چکیده

• گزاره‌های گوناگون شرط براگ:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}; \quad 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$$

• شرایط لاوه:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_1; \quad \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_2; \quad \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_3$$

• بردارهای انتقال بسیط شبکه وارون عبارت‌اند از

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3};$$

در اینجا $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ بردارهای انتقال بسیط شبکه بلورند.

• بردار شبکه وارون به صورت زیر است

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

که در آن v_1, v_2, v_3 اعداد درست یا صفرند.

• دامنه پراکنده شده در جهت $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ با عامل ساختار هندسی زیر متناسب است:

$$S_{\mathbf{G}} \equiv \sum f_j \exp(-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{G}) = \sum f_i \exp[-i2\pi(x_j v_1 + y_j v_2 + z_j v_3)]$$

که در آن j تمام s اتم پایه را اختیار می‌کند و f_j عامل شکل اتمی (۴۹) مربوط به اتم j ام پایه است. عبارت

سمت راست برای بازتاب $(v_1 v_2 v_3)$ نوشته شده است که برای آن $\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$.

• هر تابعی که تحت تأثیر انتقالهای $\mathbf{T}$ آن شبکه ناوردا بماند، می‌توان برحسب رشته فوریه به صورت زیر بسط داد

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

• منطقه اول بریلوئن یاخته بسیط ویگنر-سایتس در شبکه وارون است. هر موجی را که بردار موج $\mathbf{k}$ ی

آن از مبدأ شروع و به سطح منطقه بریلوئن ختم شود، بلور پراشیده می‌کند.

• شبکه بلور منطقه اول بریلوئن

مکعبی ساده مکعب

مکعبی مرکزجمعی دوازده وجهی لوزی رخ (شکل ۱۳)

مکعبی مرکزسطحی هشت وجهی ناقص (شکل ۱۵)

مسائل

۱. فاصله بین صفحه‌ای. صفحه hkl را در شبکه بلور در نظر بگیرید. (الف) ثابت کنید بردار شبکه وارون $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ بر این صفحه عمود است. (ب) ثابت کنید فاصله بین دو صفحه موازی و متوالی شبکه برابر است با $d(hkl) = 2\pi/|\mathbf{G}|$. (ج) نشان دهید که در شبکه مکعبی ساده $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$.

۲. شبکه فضایی شش‌گوش. بردارهای انتقال بسیط شبکه فضایی شش‌گوشی را می‌توان چنین برگزید

$$\mathbf{a}_1 = (\sqrt{3}/2 a/2)\hat{x} + (a/2)\hat{y}; \quad \mathbf{a}_2 = -(\sqrt{3}/2 a/2)\hat{x} + (a/2)\hat{y}; \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{z}$$

(الف) نشان دهید که حجم یاخته بسیط برابر است با $(\sqrt{3}/2)a^2c$.

(ب) نشان دهید که انتقالهای بسیط شبکه وارون عبارت‌اند از

$$\mathbf{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}/2 a)\hat{x} + (2\pi/a)\hat{y}; \quad \mathbf{b}_2 = -(2\pi/\sqrt{3}/2 a)\hat{x} + (2\pi/a)\hat{y}; \quad \mathbf{b}_3 = (2\pi/c)\hat{z}$$

در نتیجه این شبکه با دوران محورها، وارون خودش است.

(ج) منطقه اول بریلون شبکه فضایی شش‌گوش را توصیف و رسم کنید.

۳. حجم منطقه بریلون. نشان دهید که حجم منطقه اول بریلون برابر است با $(2\pi)^3/V_c$ ، که در آن V_c حجم یاخته بسیط بلور است. راهنمایی: حجم منطقه بریلون برابر است با حجم متوازی‌السطوح در فضای فوریه. از اتحاد برداری $(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \times (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b})\mathbf{a}$ استفاده کنید.

۴. پهنای بیشینه پراش. در بلور خطی فرض می‌کنیم در هر نقطه $\rho_m = m\mathbf{a}$ از شبکه، که در آن m عدد درست است، مراکز پراکنده نقطه‌ای یکسانی قرار دارند. در تشابه با (2°) ، دامنه کل پرتو پراکنده شده با $F = \sum \exp[-ima \cdot \Delta \mathbf{k}]$ متناسب خواهد بود. با استفاده از رشته

$$\sum_{m=0}^{M-1} x^m = \frac{1 - x^M}{1 - x}$$

این مجموع روی M نقطه شبکه برابر است با

$$F = \frac{1 - \exp[-iM(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})]}{1 - \exp[-i(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})]}$$

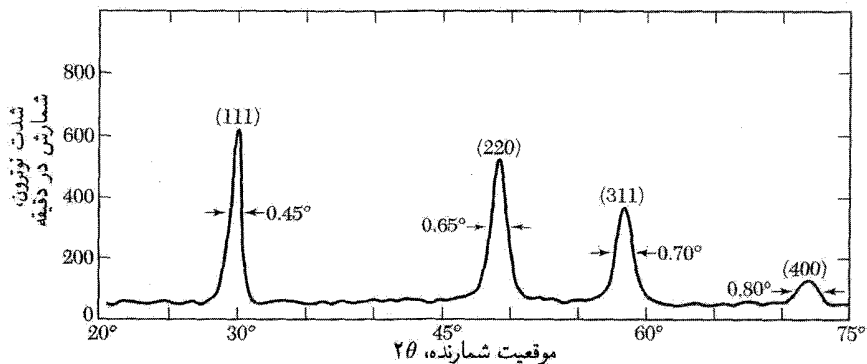
(الف) شدت پراکندگی با $|F|^2$ متناسب است. نشان دهید که

$$|F|^2 \equiv F^*F = \frac{\sin^2 \frac{1}{2}M(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})}{\sin^2 \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})}$$

(ب) می‌دانیم هنگامی که $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h$ ، بیشینه پراش به وقوع می‌پیوندد. در این رابطه h عدد درست است. $\Delta \mathbf{k}$ را اندکی تغییر می‌دهیم و ϵ را در رابطه $\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h + \epsilon$ به گونه‌ای تعریف می‌کنیم که مکان اولین صفر عبارت $\sin \frac{1}{2} M(\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k})$ را به دست دهد. نشان دهید که $\epsilon = 2\pi/M$. بنابراین، پهنای بیشینه پراش با $1/M$ متناسب است و ممکن است برای مقادیر ماکروسکوپی M بینهایت باریک باشد. این نتیجه در مورد بلور سه‌بعدی نیز صادق است.

۵. عامل ساختار الماس. ساختار بلور الماس در فصل ۱ توضیح داده شد. اگر یاخته به گونه مکعبی قراردادی در نظر گرفته شود، پایه شامل هشت اتم خواهد بود. (الف) عامل ساختار این پایه، S ، را پیدا کنید. (ب) صفرهای S را بیابید و نشان دهید که در بازتابهای مجاز ساختار الماسی یا تمام شاخصها زوج‌اند و رابطه $v_1 + v_2 + v_3 = 4n$ ، که در آن n هر عدد درستی است، برآورده می‌شود یا تمام شاخصها فردند (شکل ۱۸). (توجه کنید که h, k, l را می‌توان به جای v_1, v_2, v_3 نوشت و این عمل اغلب انجام می‌شود). ۶. عامل شکل هیدروژن اتمی. چگالی تعداد الکترون‌ها در اتم هیدروژن در حالت پایه به صورت $n(r) = (\pi a_0^3)^{-1} \exp(-2r/a_0)$ نشان داده می‌شود، که در آن a_0 شعاع بور است. نشان دهید که عامل شکل به صورت $f_G = 16/(4 + G^2 a_0^2)^2$ است.

۷. خط دواتمی. خطی از اتم‌ها را به صورت $ABAB \cdots AB$ در نظر بگیرید. طول پیوند $A-B$ برابر $\frac{1}{2}a$ است. عامل شکل اتم‌های A و B ، به ترتیب عبارت‌اند از f_A و f_B . باریکه پرتو x فرودی بر خط اتم‌ها عمود است. (الف) نشان دهید که شرط تداخل به صورت $n\lambda = a \cos \theta$ است که در آن θ زاویه بین باریکه پراشیده و خط اتم‌هاست. (ب) نشان دهید که شدت باریکه پراشیده برای n ‌های فرد با $|f_A - f_B|^2$ و برای n ‌های زوج با $|f_A + f_B|^2$ متناسب است. (ب) توضیح دهید که اگر $f_A = f_B$ ، چه اتفاقی روی می‌دهد.

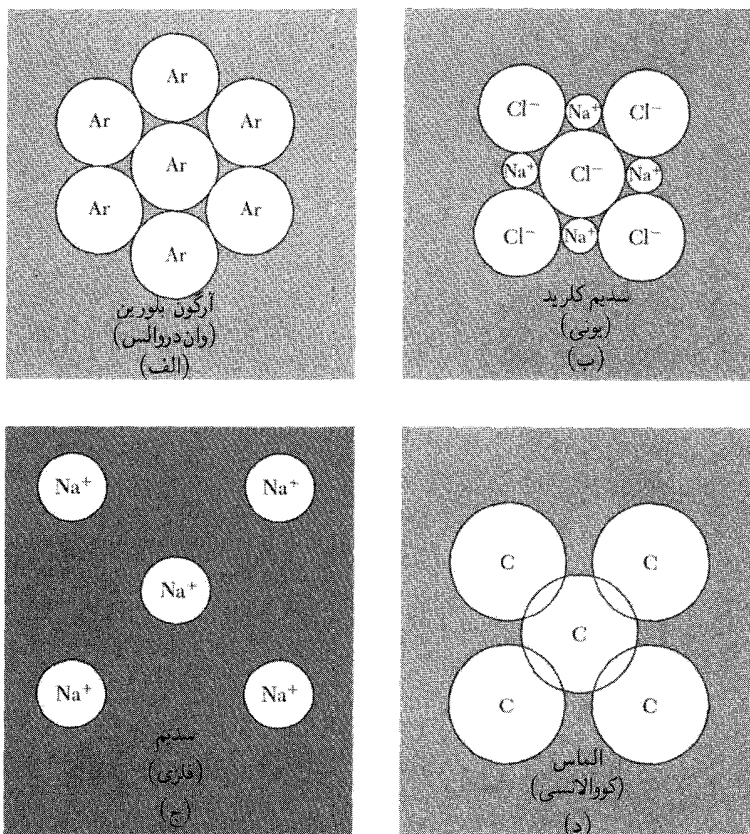


شکل ۱۸. نقش پراش نوترونی برای الماس پودر شده.

بستگی بلور و ثابتهای کشسانی

در این فصل به این سؤال می‌پردازیم که چه چیز بلور را کنار هم نگه می‌دارد؟ برهم‌کنش الکتروستاتیکی جاذب بین بارهای منفی الکترون‌ها و بارهای مثبت هسته‌ها مسئولیت کامل چسبندگی جامدها را بر عهده دارد. نیروهای مغناطیسی تنها اثرضعیفی بر چسبندگی دارند و نیروهای گرانشی چشم‌پوشیدنی‌اند. عبارتهای اختصاصی زیر وضعیتهای متمایز را دسته‌بندی می‌کنند: انرژی تبادل، نیروهای وان‌دروالس و پیوندهای کووالانسی. در تحلیل نهایی نتیجه می‌شود که تفاوت‌های مشاهده‌شده بین شکلهای ماده چگال، از اختلاف در توزیع خارجی‌ترین الکترون‌ها و مغزهای یونی سرچشمه می‌گیرد (شکل ۱).

انرژی چسبندگی بلور بنابه تعریف برابر است با انرژی که باید به بلور افزود تا اجزاء آن را به صورت اتمهای آزاد خنثای در حال سکون با پیکربندی الکترونی یکسان و به فاصله نامتناهی از یکدیگر درآورد. عبارت انرژی شبکه در بحث بلورهای یونی به‌کار می‌رود. این انرژی بنابه تعریف برابر است با انرژی که باید به بلور افزوده شود تا یونهای سازنده آن به‌صورت یونهای آزاد در حال سکون به فاصله نامتناهی از یکدیگر درآیند.



شکل ۱. انواع اصلی بستگیهای بلورین. در (الف) نیروهای وان دروالس اتمهای خنثی با پوسته‌های الکترونی بسته را به‌طور ضعیفی به یکدیگر مقید می‌کنند. این نیروها از افت‌وخیز توزیعهای بار ناشی می‌شوند. در (ب) الکترون‌ها از اتمهای قلیایی به اتمهای هالوژن انتقال می‌یابند، و نیروهای الکتروستاتیکی جاذب بین یونهای مثبت و منفی، یونهای حاصل را کنار یکدیگر نگه می‌دارند. در (ج) الکترونهای ظرفیتی از اتمهای قلیایی جدا می‌شوند و دریای الکترونی جمعی تشکیل می‌دهند که یونهای مثبت در آن پخش شده‌اند. در (د) اتمهای خنثی را بخشهای همپوشان توزیعهای الکترونی‌شان به یکدیگر مقید می‌کنند.

مقدار انرژی چسبندگی عناصر بلور در جدول ۱ داده شده است. به تفاوت زیاد در انرژی چسبندگی بین ستونهای مختلف جدول دوره‌ای توجه کنید. بلورهای گازهای بی‌اثر به‌طور ضعیفی مقیدند، و انرژی چسبندگی آنها کمتر از چند درصد انرژیهای چسبندگی عناصر ستون C، Si، Ge، و... است. مقدار انرژی چسبندگی بلورهای فلزهای قلیایی، متوسط است. فلزهای عناصر واسطه (در ستونهای میانی) قویاً مقیدند. دماهای ذوب (جدول ۲) و مدولهای حجمی (جدول ۳) تقریباً به‌گونه انرژیهای چسبندگی تغییر می‌کنند.

جدول ۱. انرژیهای چسبندگی

انرژی لازم برای تشکیل انتهای مجزای خنثی، در حالت الکتریکی پایه، از جامدی در $^{\circ}\text{K}$ و در atm.

[illegible]

[illegible]

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
453.7	1562	2365		63.15	54.36	53.48	24.56										
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
371.0	922	933.5	1687	w 317 r 863	388.4	172.2	83.81										
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
336.3	1113	1814	1946	2202	2133	1520	1811	1770	1728	1358	692.7	302.9	1211	1089	494	265.9	115.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
312.6	1042	1801	2128	2750	2895	2477	2527	2236	1827	1235	594.3	429.8	505.1	903.9	722.7	386.7	161.4
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
301.6	1002	1194	2504	3293	3695	3459	3306	2720	2045	1338	234.3	577	600.7	544.6	527		
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	973	1324	1072	1205	1290		1346	1091	1587	1632	1684	1745	1797	1820	1098	1938	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
			2031	1848	1406	910	913	1449	1613	1562							

جدول ۳. مدلهای حجمی و تراکم‌پذیری همدما در دمای اتاق

با اقتباس از: (1964) 275-426 Solid State Physics 16, K. Gschneidner, Jr., برخی از داده‌ها مربوط به ف. بریک در کتاب

Handbook of physical constants, Geological Society of America Memoir 97, 107-173 (1966).

مقدارهای مورد نیاز برای مقاصد پژوهشی باید از منابع اصلی بگیرد. مقدارهایی که در پرانتز آمده‌اند، تخمینی‌اند. حروفی که در پرانتز آمده‌اند به‌ریمت‌های بلوری مربوط می‌شوند. حروفی که در کروشه آمده‌اند دما را به شش زیر مشخص می‌کنند:

$$[a] = 77 \text{ K}; [b] = 77 \text{ K}; [c] = 1 \text{ K}; [d] = 2 \text{ K}; [e] = 81 \text{ K}.$$

مدول حجمی بر حسب 10^{11} N/m^2 یا 10^{12} dyn/cm^2

تراکم‌پذیری بر حسب $10^{-11} \text{ m}^3/\text{N}$ یا $10^{-12} \text{ cm}^3/\text{dyn}$

H 0.002 500	He 0.00 1168	Li 0.116 8.62	Be 1.003 0.997	B 1.78 0.562	C 4.43 0.226	N 0.012 80	O 0.012	F 0.010 100	Ne 0.010 100	Ar 0.013 79	K 0.032 31	Ca 0.152 6.58	Sc 0.435 2.50	Ti 1.051 0.951	V 1.619 0.618	Cr 1.901 0.526	Mn 0.596 1.65	Fe 1.683 0.594	Co 1.914 0.522	Ni 1.85 0.558	Cu 1.37 0.73	Zn 0.598 1.57	Ga 0.569 1.76	Ge 0.772 1.29	As 0.394 2.54	Se 0.091 11.0	Br 0.018 56	Kr 0.018 56	Rb 0.031 32	Sr 0.116 8.62	Y 0.366 2.73	Zr 0.833 1.20	Nb 1.702 0.587	Mo 2.725 0.366	Tc 3.208 0.34	Ru 2.704 0.369	Rh 2.704 0.369	Pd 1.808 0.553	Ag 1.007 0.993	Cd 0.467 2.14	In 0.411 2.43	Sn 1.11 0.901	Sb 0.383 2.61	Te 0.230 4.35	I 0.018 56	Xe 0.018 56	Cs 0.020 50	Ba 0.103 9.97	Hf 0.243 4.12	Ta 2.00 0.50	W 3.232 0.309	Re 3.72 0.269	Os (4.18) (0.24)	Ir 3.55 0.282	Pt 2.783 0.359	Au 1.732 0.577	Hg 0.382 2.50	Tl 0.359 2.79	Pb 0.430 2.33	Bi 0.315 3.17	Po (0.26) (3.8)	At (0.26) (3.8)	Rn (0.26) (3.8)	Fr (0.020) (50.)	Ra (0.132) (7.6)	Ac (0.25) (4.)	Ce 0.239 4.18	Pr 0.306 3.27	Nd 0.327 3.06	Pm (0.35) (2.85)	Sm 0.294 3.40	Eu 0.147 6.90	Gd 0.383 2.61	Tb 0.399 2.51	Dy 0.384 2.60	Ho 0.397 2.52	Er 0.411 2.43	Tm 0.397 2.52	Yb 0.133 7.52	Lu 0.411 2.43	Th 0.543 1.84	Pa (0.76) (1.3)	U 0.987 1.01	Np (0.68) (1.5)	Pu 0.54 1.9	Am (0.68) (1.5)	Cm (0.68) (1.5)	Bk (0.68) (1.5)	Cf (0.68) (1.5)	Es (0.68) (1.5)	Fm (0.68) (1.5)	Md (0.68) (1.5)	No (0.68) (1.5)	Lr (0.68) (1.5)
-------------------	--------------------	---------------------	----------------------	--------------------	--------------------	------------------	------------	-------------------	--------------------	-------------------	------------------	---------------------	---------------------	----------------------	---------------------	----------------------	---------------------	----------------------	----------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-------------------	-------------------	-------------------	---------------------	--------------------	---------------------	----------------------	----------------------	---------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	------------------	-------------------	-------------------	---------------------	---------------------	--------------------	---------------------	---------------------	------------------------	---------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	------------------------	------------------------	----------------------	---------------------	---------------------	---------------------	------------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

جدول ۴. ویژگیهای بلورهای گاز بی اثر
(برونیاپی شده به صفر کلوین و فشار صفر)

فاصله تا همسایه اول برحسب Å	انرژی چسبندگی تجربی	نقطه ذوب، پتانسیل یونش K اتم آزاد، eV	پارامترهای پتانسیل لئارد جونز، معادله ۱۰	ε برحسب σ برحسب Å ۱۰ ^{-۱۶} erg
He	(مایع در فشار صفر)	۲۴۵۸	۱۴	۲۵۶
Ne	۰٫۰۲	۲۴۵۶	۵۰	۲۷۴
Ar	۰٫۰۸۰	۸۳۸۱	۱۵۷۶	۳۴۰
Kr	۰٫۱۱۶	۱۱۵۸	۱۴۰۰	۳۶۵
Xe	۰٫۱۷	۱۶۱۴	۱۲۱۳	۳۹۸

بلورهای گازهای بی اثر

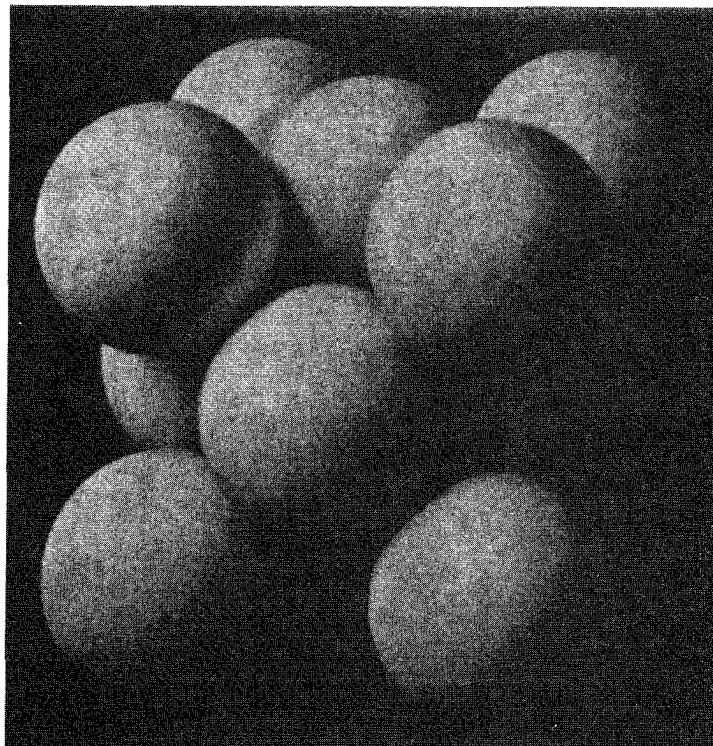
گازهای بی اثر ساده ترین بلورها را تشکیل می دهند. توزیع الکترونی در آنها شباهت زیادی به توزیع الکترونها در اتمهای آزاد دارد. ویژگیهایشان در صفر مطلق در جدول ۴ خلاصه شده اند. این بلورها عایقهای شفاف اند، به طورضعیفی مقیدند، و دمای ذوبشان پایین است. اتمها انرژی یونش بالایی دارند (جدول ۵ را ببینید). خارجی ترین پوسته الکترونی این اتمها کاملاً پر است، و توزیع بار الکترونی در اتم آزاد دارای تقارن کروی است. اتمهای گاز بی اثر، در بلور تا حد امکان نزدیک به یکدیگر انباشته می شوند^۱: ساختار این بلورها، جملگی، بجز He^۳ و He^۴، تنگ چین مکعبی (fcc) است (شکل ۲).

چه چیز اتمهای بلور گاز بی اثر را کنار هم نگه می دارد؟ توزیع الکترونی در بلور در مقایسه با توزیع الکترونی اطراف اتم آزاد، واپیچش قابل ملاحظه ای ندارد، زیرا انرژی چندانی برای واپیچاندن توزیع الکترونی اتم آزاد در دسترس نیست. انرژی چسبندگی اتم در این بلورها تنها یک درصد انرژی یونش الکترون اتمی یا کمتر از آن است. بخشی از واپیچش توزیع بار، برهم کنش وان دروالس را می دهد.

۱. حرکت نقطه صفر اتمها (انرژی جنبشی در صفر مطلق) یک اثر کوانتومی است که در He^۳ و He^۴ نقش برتر را بر عهده دارد. He^۳ و He^۴ در فشار صفر، حتی در دمای صفر مطلق نیز جامد نمی شوند. میانگین افت و خیز اتم He از مکان تعادلش، در K حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد فاصله تا همسایه اول است. هرچه اتم سنگینتر باشد، اهمیت آثار نقطه صفر کمتر است. اگر از حرکت نقطه صفر صرف نظر شود، حجم مولی هلیوم جامد برابر ۹ سانتی متر مکعب بر مول محاسبه می شود، در حالی که مقادیر حجم مولی مشاهده شده برای He^۴ مایع و He^۳ مایع، به ترتیب، برابرند با ۲۷۵ cm^۳ mol^{-۱} و ۳۶۸ cm^۳ mol^{-۱}.

H	13.595	He	24.59	78.98
Li	5.39	Be	9.32	21.56
	81.01		17.42	52.40
Na	5.14	Mg	7.64	22.67
	52.43		10.36	36.81
K	4.34	Ca	6.11	19.45
	36.15		20.46	27.35
Rb	4.18	Sr	5.69	16.72
	31.7		20.98	27.35
Cs	3.89	Ba	5.21	15.21
	29.0		22.04	27.35
Fr		Ra	5.28	15.42
			19.0	
انرژی جدا کردن یک الکترون بر حسب eV انرژی جدا کردن دو الکترون بر حسب eV				
B	8.30	C	11.26	14.54
	33.45		35.64	44.14
Al	5.98	Si	8.15	10.58
	24.80		24.49	30.20
Ga		Ge		
In		Sn		
Tl		Pb		
Hg				
Au				
Pt				
Ir				
Os				
Re				
W				
Ta				
Hf				
La				
Ac				
Sc				
Ti				
V				
Cr				
Mn				
Fe				
Co				
Ni				
Cu				
Zn				
Ag				
Cd				
Pd				
Rh				
Ru				
Tc				
Mo				
Nb				
Zr				
Y				
Sc				
Ti				
V				
Cr				
Mn				
Fe				
Co				
Ni				
Cu				
Zn				
Ga				
Ge				
As				
Se				
Br				
Kr				
Xe				
I				
Te				
Sb				
Sn				
Pb				
Bi				
Po				
At				
Rn				
Lu				
Yb				
Tm				
Er				
Ho				
Dy				
Tb				
Gd				
Eu				
Sm				
Pm				
Nd				
Pr				
Ce				
Th				
Pa				
U				
Np				
Pu				
Am				
Cm				
Bk				
Cf				
Es				
Fm				
Md				
No				
Lr				

جدول ۵. انرژیهای یونش
انرژی کل لازم برای جدا کردن دو الکترون اول با مجموع پتانسیل یونش اول و دوم برابر است.

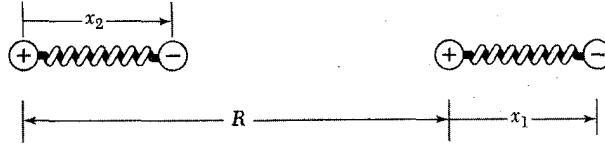


شکل ۲. ساختار بلوری تنگ چین مکعبی (fcc) گازهای بی اثر Ne، Ar، Kr، و Xe. پارامترهای شبکه یاخته های مکعبی در ۴K به ترتیب، برابرند با ۴۶ر، ۳۱ر، ۶۴ر، و ۱۳ر آنگستروم.

برهم کنش وان دروالس-لندن

دو اتم یکسان گاز بی اثر را به فاصله R از یکدیگر در نظر بگیرید. R را در مقایسه با شعاع این اتمها بزرگ بگیرید. چه برهم کنشهایی بین این دو اتم خنثی وجود دارد؟ اگر توزیع بار اتمها صلب بود، برهم کنش بین آنها صفر می شد، زیرا در خارج اتم خنثی، پتانسیل الکتروستاتیکی توزیع کروی بار الکترونی با پتانسیل الکتروستاتیکی بار هسته حذف می شود. در نتیجه اتمهای گاز بی اثر نمی توانستند هیچ چسبندگی از خود نشان دهند، و نمی توانستند چگالیده شوند. ولی اتمها در یکدیگر گشتاور دوقطبی القا می کنند، و گشتاورهای القاشده بین اتمها برهم کنش جاذب به وجود می آورند.

به عنوان مدل، دو نوسانگر هماهنگ خطی یکسان ۱ و ۲ را به فاصله R از یکدیگر در نظر می گیریم. همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، هر نوسانگر بارهای $\pm e$ را که، به ترتیب، به فاصله x_1 و x_2 از یکدیگر قرار دارند، در بر دارد. ذرات در امتداد محور x نوسان می کنند. p_1 و



شکل ۳. مختصات دو نوسانگر.

p_2 تکانه‌ها را مشخص می‌کنند. ثابت نیرو C است. هامیلتونی دستگاه بدون اختلال عبارت است از

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 \quad (۱)$$

فرض می‌شود هریک از نوسانگرهای جفت‌نشده دارای بسامد ω_0 مربوط به قویترین خط جذب اپتیکی اتم باشد. بنابراین $C = m\omega_0^2$.

فرض کنید $\mathcal{H}_1$ انرژی برهم‌کنش کولنی دو نوسانگر باشد. نمایش هندسی در شکل داده شده است. مختصه بین هسته‌ای R است. در این صورت داریم

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad (۲)$$

(CGS)

رابطه (۲) را با تقریب $|x_1|, |x_2| \ll R$ بسط می‌دهیم و در پایینترین مرتبه به‌دست می‌آوریم:

$$\mathcal{H}_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^2} \quad (۳)$$

با استفاده از تقریب (۳) برای $\mathcal{H}_1$ ، هامیلتونی کل را می‌توان با تبدیل مد بهنجار زیر قطری کرد:

$$x_s \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2); \quad x_a \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (۴)$$

یا، با محاسبه x_1, x_2

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a); \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad (۵)$$

شاخصهای پایین s و a ، به‌ترتیب، مدهای متقارن و پادمتقارن حرکت را مشخص می‌کنند. علاوه بر آن، تکانه‌های p_s و p_a وابسته به این دو مد را داریم:

$$p_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a); \quad p_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad (۶)$$

هامیلتونی کل $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ ، پس از تبدیلهای (۵) و (۶) به صورت زیر درمی آید

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right] \quad (7)$$

با واریسی رابطه (۷) درمی یابیم که دو بسامد نوسانگرهای جفت شده برابرند با

$$\omega = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} = \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right] \quad (8)$$

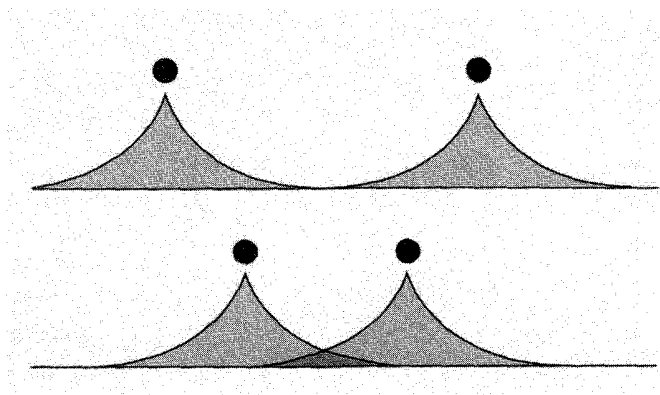
که در آن $\omega_0 = (C/m)^{1/2}$ است. در معادله (۸) ریشه دوم را بسط داده ایم. انرژی نقطه صفر دستگاه برابر $1/2 \hbar (\omega_s + \omega_a)$ است؛ این مجموع، به دلیل برهم کنش، از مقدار جفت نشده $2 \times \frac{1}{2} \hbar \omega_0$ به اندازه

$$\Delta U = \frac{1}{2} \hbar (\Delta \omega_s + \Delta \omega_a) = -\hbar \omega_0 \times \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 = -\frac{A}{R^6} \quad (9)$$

کمر شده است. این برهم کنش جاذب با عکس توان ششم فاصله دو نوسانگر تغییر می کند. این برهم کنش، برهم کنش وان دروالس نام دارد، که به برهم کنش لندن، یا برهم کنش دوقطبی-دوقطبی القایی نیز مشهور است. این برهم کنش، برهم کنش جاذب اصلی در بلورهای گازهای بی اثر و نیز در بلورهای بسیاری از مولکولهای آلی است. این برهم کنش یک اثر کوانتومی است، به این معنا که اگر $\hbar \rightarrow 0$ ، آنگاه $\Delta U \rightarrow 0$. به این ترتیب، انرژی نقطه صفر دستگاه در اثر جفت شدگی دوقطبی-دوقطبی معادله (۳) کاهش می یابد. موجودیت برهم کنش وان دروالس به همپوشانی چگالیهای بار دو اتم وابسته نیست. مقدار تقریبی ثابت A در رابطه (۹) برای اتمهای همانند با $\hbar \omega_0 \alpha^2$ داده می شود، که در آن $\hbar \omega_0$ انرژی قویترین خط جذب اپتیکی و α قطبش پذیری الکترونی است (فصل ۱۵).

برهم کنش دفعی

هنگامی که دو اتم به یکدیگر نزدیک شوند، توزیعهای بارشان به تدریج همپوشی می کنند (شکل ۴)، در نتیجه انرژی الکتروستاتیکی دستگاه تغییر می کند. در فاصله های به اندازه کافی نزدیک، انرژی همپوشانی، عمدتاً به دلیل اصل طرد پاولی، دفعی است. گزاره بنیادی این اصل آن است که اعداد کوانتومی دو الکترون نمی توانند جملگی یکسان باشند. وقتی توزیعهای بار دو اتم همپوشی کنند، الکترونهای اتم B به اشغال بخشی از حالت های اتم A تمایل دارند که پیش از آن الکترونهای خود اتم A اشغال کرده اند و برعکس. اصل طرد پاولی از اشغال چندگانه جلوگیری می کند، و توزیعهای الکترونی اتمهای با پوسته های بسته تنها در صورتی می توانند همپوشانی کنند که با ارتقای بخشی از الکترونها به حالت های اشغال نشده با انرژی



شکل ۴. با نزدیک شدن اتمها به یکدیگر، توزیعهای بار الکترونی همپوشانی می کنند. دایره های توپر هسته ها را نمایش می دهند.

بالای اتمها همراه باشند. بنابراین همپوشانی الکترونی، انرژی کل دستگاه را افزایش می دهد و یک سهم دفعی در برهم کنش ایجاد می کند. یک مثال فرین که در آن همپوشانی، کامل است در شکل ۵ نشان داده شده است.

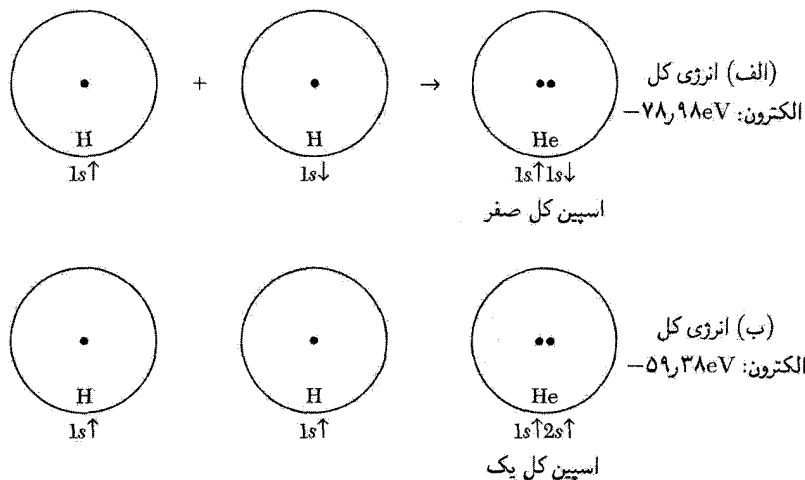
در اینجا کوشش نمی کنیم برهم کنش دفعی^۱ را با استفاده از اصول اولیه محاسبه کنیم. داده های تجربی مربوط به گازهای بی اثر را می توان با ترکیبی از یک پتانسیل دفعی تجربی به شکل B/R^{12} ، که در آن B ثابت مثبت است، و یک پتانسیل جاذب بلندبرد به شکل رابطه (۹) برازش داد. ثابتهای A و B پارامترهای تجربی اند که به کمک اندازه گیریهای مستقلی که در فاز گازی صورت می گیرد، تعیین می شوند؛ داده های به کار برده شده شامل ضرایب ویرال و چسبندگی اند. متداول است انرژی پتانسیل کل دو اتم به فاصله R را به صورت زیر بنویسند

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (10)$$

که در آن ϵ و σ پارامترهای جدیدند، با $4\epsilon\sigma^6 = A$ و $4\epsilon\sigma^{12} = B$. پتانسیل رابطه (۱۰) به نام پتانسیل لئارد-جونز مشهور است (شکل ۶). نیروی بین دو اتم با $-dU/dR$ داده می شود. مقدارهای ϵ و σ را، که در جدول ۴ داده شده اند، می توان از داده های فاز گازی به دست آورد. در نتیجه محاسبه ویژگیهای جامد حاوی هیچ پارامتر قابل حذفی نیست.

دیگر شکلهای تجربی برهم کنش دفعی به طور گسترده ای به کار برده شده اند، به ویژه شکل نمایی

۱. انرژی همپوشانی طبیعتاً به توزیع شعاعی بار در اطراف هر اتم بستگی دارد. حتی اگر توزیع بار معلوم باشد نیز همواره محاسبات ریاضی پیچیده است.



شکل ۵. اثر پاولی بر انرژی دفعی: در یک مثال فرین، دو اتم هیدروژن آن قدر به یکدیگر فشرده می‌شوند که دو پروتون تقریباً در تماس با هم قرار می‌گیرند. انرژی دستگاه الکترونی تنها را می‌توان از مشاهدات مربوط به He اتمی که دو الکترون دارد، به دست آورد. در (الف) الکترونهای اسپینهای پادموازی دارند و اصل پاولی هیچ تأثیری بر آنها ندارد: الکترونهای با انرژی -78.98eV مقید شده‌اند. در (ب) اسپینها موازی‌اند: اصل پاولی یکی از الکترونها را به ارتقا از اوربیتال $1s \uparrow$ هیدروژن به اوربیتال $2s \uparrow$ هلیوم وامی‌دارد. در این حالت الکترونهای با انرژی -59.38eV مقید می‌شوند که به اندازه 19.60eV کمتر از (الف) است. اصل پاولی انرژی دفعی را به این اندازه افزایش داده است. از انرژی دفعی کولنی دو پروتون که در هر دو حالت (الف) و (ب) یکسان است، چشم‌پوشی کرده‌ایم.

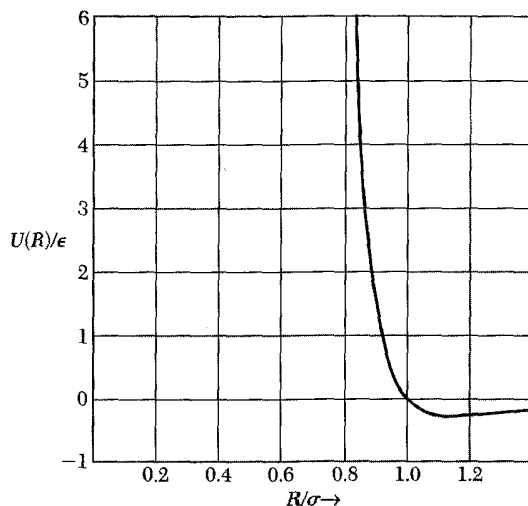
$\lambda \exp(-R/\rho)$ ، که در آن ρ مقیاسی از برد برهم‌کنش است. کاربرد تحلیلی این برهم‌کنش معمولاً به آسانی کاربرد قانون توان معکوس است.

ثابت‌های تعادلی شبکه

اگر از انرژی جنبشی اتمهای گازی اثر چشم‌پوشی شود، انرژی چسبندگی بلورگازی اثر برابر مجموع پتانسیل ندارد. چون رابطه (10°) روی تمامی زوج اتمهای بلور خواهد بود. در صورتی که N اتم در بلور موجود باشد، انرژی پتانسیل کل به صورت زیر درمی‌آید

$$U_{\text{کل}} = \frac{1}{2} N(\epsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] \quad (11)$$

در این رابطه $p_{ij}R$ فاصله بین اتم مرجع i و هر اتم دیگر j است که برحسب فاصله تا همسایه اول R بیان شده است. ضریب $\frac{1}{2}$ در جلوی N ، برای اجتناب از دوباره‌شماری هر زوج اتم قرار داده شده است.



شکل ۶. شکل پتانسیل لئارد-جونز، معادله (۱۰)، که برهم‌کنش دو اتم گاز بی اثر را بیان می‌کند. کمینه در $R/\sigma = 2^{1/6} \cong 1.12$ رخ می‌دهد. به تندی منحنی در داخل کمینه، و تختی آن در خارج توجه کنید. مقدار U در کمینه برابر $-\epsilon$ است و در $R = \sigma$ داریم $U = 0$.

مجموعیاییهای (۱۱) محاسبه شده‌اند، و برای ساختار fcc برابرند با

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

در ساختار fcc ۱۲ جایگاه همسایه اول وجود دارد؛ می‌بینیم که رشته‌ها به سرعت همگرا می‌شوند و مقدارهایشان چندان متفاوت از ۱۲ نیست. همسایه‌های اول بیشترین سهم را در انرژی برهم‌کنش بلورهای گاز بی اثر دارند. مجموعهای متناظر برای ساختار hcp برابرند با ۱۲.۱۳۲۲۹ و ۱۴.۴۵۴۸۹.

اگر U در (۱۱) را برابر انرژی کل بلور بگیریم، مقدار تعادلی R_0 با کمینه کردن U نسبت به تغییرات فاصله تا همسایه اول R به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{dU_{\text{کل}}}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[(12)(12.13) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14.45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right] \quad (13)$$

در نتیجه

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1.09 \quad (14)$$

که برای تمام عناصری که ساختار fcc دارند، یکسان است. مقادیر مشاهده شده R_0/σ ، با استفاده از

۷۰ بستگی بلور و ثابتهای کشسانی

مقادیری که به طور مستقل برای σ تعیین شده و در جدول ۴ داده شده‌اند، به شرح زیرند:

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	۱۱۴	۱۱۱	۱۱۰	۱۰۹

سازگاری این مقادیر با رابطه (۱۴) جالب توجه است. انحراف جزئی R_0/σ را برای اتمهای سبکتر، از مقدار جهانی ۱۰۹، که برای گازهای بی‌اثر پیش‌بینی شده است، می‌توان توسط آثار کوانتومی نقطه صفر توجیه کرد. با استفاده از اندازه‌گیریهای مربوطه به فاز گازی، ثابت شبکه بلور را پیش‌بینی کرده‌ایم.

انرژی چسبندگی

انرژی چسبندگی بلورهای گاز بی‌اثر در صفر مطلق و در فشار صفر با جایگزینی روابط (۱۲) و (۱۴) در معادله (۱۱) به دست می‌آید:

$$U_{\text{کل}}(R) = 2N\epsilon \left[(12.13) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (15)$$

و در $R = R_0$,

$$U_{\text{کل}}(R_0) = -(2.15)(4N\epsilon) \quad (16)$$

که برای همه گازهای بی‌اثر یکسان است. این انرژی چسبندگی با فرض ساکن بودن اتمها محاسبه شده است. تصحیحات مکانیک کوانتومی انرژی بستگی را برای Ne, Ar, Kr, و Xe، به ترتیب، به اندازه ۲۸، ۱۰، ۶، و ۴ درصد نسبت به معادله (۱۶) کاهش می‌دهند.

هرچه اتم سنگینتر باشد، تصحیح کوانتومی کوچکتر است. با در نظر گرفتن مدلی ساده که در آن اتم درون مرزهای ثابتی محبوس شده است، می‌توان منشأ تصحیح کوانتومی را درک کرد. اگر ذره دارای طول موج کوانتومی λ ، که مرزها آن را تعیین می‌کنند، باشد، آنگاه با استفاده از رابطه دو بر روی، $p = h/\lambda$ ، رابطه بین تکانه و طول موج ذره، انرژی جنبشی آن برابر $(h/\lambda)^2/2M = p^2/2M$ خواهد بود. در این مدل تصحیح کوانتومی نقطه صفر انرژی به طور معکوس با جرم متناسب است. انرژیهای چسبندگی محاسبه شده نهایی با مقادیر تجربی جدول ۴ از ۱ تا ۷ تفاوت دارند.

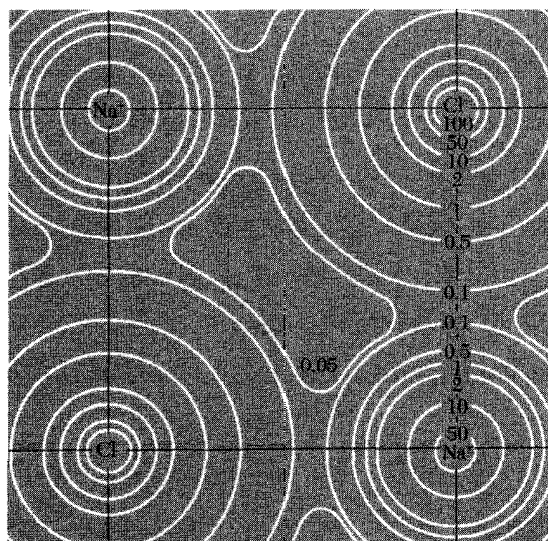
یک پیامد انرژی جنبشی کوانتومی آن است که مشاهده می‌شود ثابت شبکه بلور ایزوتوپ Ne^{20} از ثابت شبکه بلور Ne^{22} بزرگتر است. بالاتر بودن انرژی جنبشی کوانتومی ایزوتوپ سبکتر، شبکه‌اش را منبسط می‌کند، زیرا انرژی جنبشی در اثر انبساط کاهش می‌یابد. ثابتهای شبکه مشاهده شده (با برونابی از ۲۵K به صفر مطلق) برای Ne^{20} و Ne^{22} ، به ترتیب، برابرند با 4.4644 Å و 4.4559 Å .

بلورهای یونی

بلورهای یونی و یونهای مثبت و منفی ساخته شده‌اند. پیوند یونی از برهم‌کنش الکتروستاتیکی یونهای با بار مخالف نتیجه می‌شود. دو نوع ساختار بلوری متداولی که برای بلورهای یونی یافت می‌شوند عبارت‌اند از ساختارهای سدیم‌کلرید و سزیم‌کلرید که در فصل ۱ نشان داده شدند.

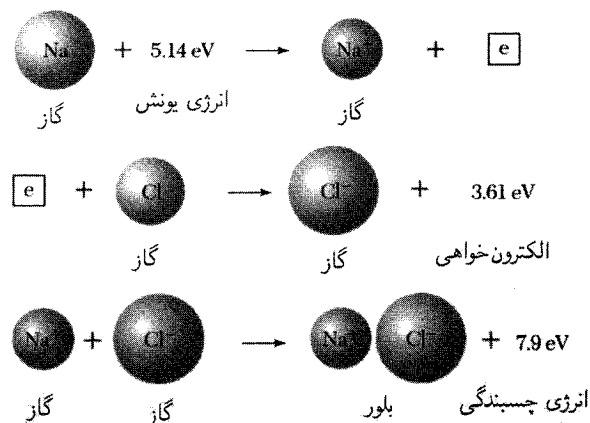
پیکربندیهای الکترونی تمامی یونهای بلور یونی ساده، مانند اتمهای گازهای بی‌اثر، به صورت پوسته‌های الکترونی بسته‌اند. بر طبق جدول دوره‌ای در آغاز این کتاب، پیکربندی اتمهای خنثی در لیتیم‌فلورید به صورت $\text{Li} : 1s^2 2s$ و $\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$ است. یونهای یک بار یونیده Li^+ و F^- ، به ترتیب، مانند هلیوم و نئون، پیکربندیهای $1s^2$ و $1s^2 2s^2 2p^6$ را دارند. اتمهای گازهای بی‌اثر پوسته‌های بسته دارند و توزیعهای بارشان دارای تقارن کروی است. از این رو انتظار داریم در بلور یونی نیز توزیع بار روی هر یون تقریباً تقارن کروی داشته و واپیچش آن منحصر به نزدیکی ناحیه تماس با اتمهای همسایه باشد. مطالعات پرتو x توزیعهای الکترونی این تصویر را تأیید می‌کند (شکل ۷).

یک تخمین سریع حاکی از آن است که اگر انرژی بستگی بلور یونی را عمدتاً ناشی از برهم‌کنش الکتروستاتیکی در نظر بگیریم، همراه نشده‌ایم. در سدیم‌کلرید بلورین فاصله بین یون مثبت و نزدیکترین یون منفی برابر است با $2.81 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ، و بخش جاذبه کولنی در انرژی پتانسیل این دو یون به تنهایی



شکل ۷. توزیع چگالی الکترونی در صفحه فاعده NaCl ، حاصل مطالعات پرتو x. اعداد روی پربندها، غلظت نسبی الکترونها را نشان می‌دهند.

۷۲ بستگی بلور و ثابتهای کشسانی



شکل ۸. انرژی به ازای یک واحد مولکولی بلور سدیم کلرید به اندازه $6.4 \text{ eV} = (7.9 - 5.1 + 3.6) \text{ eV}$ از انرژی اتمهای مجزای خنثی پایینتر است. انرژی شبکه نسبت به یونهای مجزا برابر 7.9 eV به ازای یک واحد مولکولی است. در این شکل تمامی مقادیر، تجربی اند. مقادیر انرژی یونش در جدول ۵، و مقادیر الکترون خواهی در جدول ۶ داده شده اند.

برابر است با 5.1 eV . این مقدار را می توان با مقدار تجربی 7.9 eV به ازای یک واحد مولکولی، در انرژی شبکه ای NaCl بلورین نسبت به یونهای مجزای Na^+ و Cl^- ، مقایسه کرد (شکل ۸). حال این انرژی را با دقت بیشتری محاسبه می کنیم.

انرژی مادلونگ یا الکتروستاتیکی

برهم کنش بلندبرد بین یونهای با بار $\pm q$ به صورت برهم کنش الکتروستاتیکی $\pm q^2/r$ است، که بین یونهای با بار مخالف جاذب و یونهای با بار همانند دفعی است. یونها خود را در آن چنان ساختار بلورینی مرتب می کنند که در فواصل کوتاه قویترین برهم کنش جاذب سازگار را با برهم کنش دفعی بین مغزهای یونی داشته باشد. برهم کنش دفعی بین یونهایی که پیکربندی گازهای بی اثر را دارند، شبیه به برهم کنش بین اتمهای گازهای بی اثر است. بخش وان دروالس در برهم کنش جاذب بلورهای یونی سهم نسبتاً کوچکی، از مرتبه ۱ یا ۲ درصد، از انرژی چسبندگی بلورهای یونی دارد. سهم عمده انرژی بستگی بلورهای یونی الکتروستاتیکی است و انرژی مادلونگ نام دارد.

اگر U_{ij} انرژی برهم کنش بین یونهای i و j باشد، آنگاه U_i ، مجموع تمامی برهم کنشهای یون i ام، را به این صورت تعریف می کنیم:

$$U_i = \sum_j' U_{ij} \quad (17)$$

جدول ۶. الکترون خواهی یونهای منفی

الکترون خواهی یون منفی پایدار، مثبت است.

اتم	انرژی الکترون خواهی، eV	اتم	انرژی الکترون خواهی، eV
H	۰٫۷۵۴۲	Si	۱٫۳۹
Li	۰٫۶۲	P	۰٫۷۴
C	۱٫۲۷	S	۲٫۰۸
O	۱٫۴۶	Cl	۳٫۶۱
F	۳٫۴۰	Br	۳٫۳۶
Na	۰٫۵۵	I	۳٫۰۶
Al	۰٫۴۶	K	۰٫۵۰

منبع: H. Hotop and W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data 4,539 (1975)

این مجموع شامل تمام یونها بجز $i = j$ است. فرض می‌کنیم U_{ij} را بتوان به صورت مجموع یک پتانسیل دفعی میدان مرکزی به شکل $\lambda \exp(-r/\rho)$ ، که در آن λ و ρ پارامترهای تجربی‌اند، و یک پتانسیل کولنی به شکل $\pm q^2/r$ نوشت. بنابراین

$$U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \quad (18) \quad (\text{CGS})$$

که در آن علامت + برای بارهای هم‌علامت، و علامت - برای بارهای مخالف به کار می‌رود. در SI برهم‌کنش کولنی به صورت $\pm q^2/4\pi\epsilon_0 r$ است. در این بخش واحدهای CGS را به کار می‌بریم که در آن برهم‌کنش کولنی به شکل $\pm q^2/r$ درمی‌آید.

جمله دفعی این واقعیت را توصیف می‌کند که هر یون در مقابل همپوشانی با توزیعهای الکترونی یونهای همسایه مقاومت می‌کند. قدرت λ و برد ρ را ثابتهایی در نظر می‌گیریم که با استفاده از مقادیر مشاهده‌شده ثابت شبکه و تراکم‌پذیری تعیین می‌شوند. در اینجا شکل نمایی پتانسیل دفعی تجربی را به جای شکل R^{-12} ، که برای گازهای بی‌اثر مورد استفاده قرار گرفت، به کار برده‌ایم. این تغییر بدان علت انجام می‌شود که ممکن است نمایش بهتری از برهم‌کنش دفعی ارائه دهد. از آنجا که برای یونها، داده‌های فازگازی در دسترس نیستند، نمی‌توان λ و ρ را به طور مستقل تعیین کرد. توجه داریم که ρ مقیاسی از برد برهم‌کنش دفعی است: هنگامی که $r = \rho$ ، برهم‌کنش دفعی به مقدار e^{-1} برابر مقدار خود در $r = 0$ کاهش می‌یابد. در ساختار NaCl، مقدار U_i به اینکه یون مرجع i مثبت باشد یا منفی بستگی ندارد. مجموع (۱۷) را می‌توان چنان مرتب کرد که به تندی همگرا شود، و در نتیجه تا جایی که جایگاه یون مرجع در مجاورت سطح

۷۴ بستگی بلور و ثابتهای کشسانی

نباشد، مقدار این مجموع به جایگاه یون مرجع در بلور بستگی نخواهد داشت. با چشم‌پوشی از آثار سطح، انرژی کل U ، شبکه بلور حاوی N مولکول یا $2N$ یون را به صورت $U = NU_i$ می‌نویسیم. در اینجا N به جای $2N$ ظاهر می‌شود، زیرا باید هر زوج برهم‌کنش، یا هر پیوند را، تنها یک بار به حساب آوریم. انرژی کل شبکه به صورت انرژی لازم برای تفکیک بلور به یونهای مجزا به فاصله نامتناهی از یکدیگر تعریف می‌شود. برای سهولت، باز کمیتهای p_{ij} را به صورت $p_{ij}R \equiv r_{ij}$ تعریف می‌کنیم، که در آن R فاصله تا همسایه اول در بلور است. در صورتی که برهم‌کنش دفعی را تنها بین همسایه‌های اول منظور کنیم، داریم

$$(CGS) \quad U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp(-R/\rho) - \frac{q^2}{R} & (\text{همسایه‌های اول}) \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & (\text{همسایه‌های دیگر}) \end{cases} \quad (19)$$

بنابراین

$$(CGS) \quad U_{ij} = NU_i = N \left(z \lambda e^{-R/\rho} - \frac{\sigma q^2}{R} \right) \quad (20)$$

که در آن z برابر تعداد همسایگان اول هر یون است و

$$\boxed{\alpha \equiv \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \equiv \text{ثابت مادلونگ}} \quad (21)$$

این مجموع باید شامل سهم همسایگان اول باشد که درست برابر z است. درباره علامت $(\pm)$ ، قبل از (۲۵) بحث خواهیم کرد. مقدار ثابت مادلونگ در نظریه بلور یونی از اهمیت خاصی برخوردار است، و روشهای محاسبه‌اش در ادامه مطرح خواهد شد.

در فاصله تعادلی $dU_{ij}/dR = 0$ ، در نتیجه

$$(CGS) \quad N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{N \propto q^2}{R^2} = 0 \quad (22)$$

یا

$$(CGS) \quad R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \rho \propto q^2 / z \lambda \quad (23)$$

اگر پارامترهای ρ و λ برهم‌کنش دفعی معلوم باشند، این رابطه فاصله تعادلی R_0 را تعیین می‌کند. در SI به جای q^2 جمله $q^2/4\pi\epsilon_0$ را قرار می‌دهیم.

بلورهای یونی ۷۵

برای بلوری حاوی $2N$ یون در فاصله تعادلی R_0 ، انرژی کل شبکه را می‌توان با استفاده از (۲۰) و (۲۳) به صورت زیر نوشت

$$U_{کل} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \quad (24) \quad (CGS)$$

جمله $-N\alpha q^2/R_0$ انرژی مادلونگ است. ρ را از مرتبه R_0 خواهیم یافت، در نتیجه برهم‌کنش دفعی، برد بسیار کوتاهی دارد.

برآورد ثابت مادلونگ

نخستین محاسبه ثابت انرژی کولنی، α ، را مادلونگ انجام داد. اوالد روش عام توانمندی برای محاسبه مجموعهای شبکه‌ای به دست آورد که در پیوست ب ارائه شده است. امروزه رایانه این محاسبات را انجام می‌دهد. ثابت مادلونگ، α ، را رابطه (۲۱) چنین تعریف می‌کند:

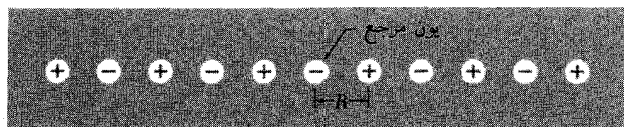
$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

برای آنکه رابطه (۲۰) به بلور پایداری مربوط شود، لازم است α مثبت باشد. اگر یون مرجع را با بار منفی در نظر بگیریم، علامت به اضافه برای یونهای مثبت، و علامت منهای برای یونهای منفی به کار می‌رود. یک تعریف معادل عبارت است از

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{(\pm)}{r_j} \quad (25)$$

که در آن r_j فاصله یون j ام از یون مرجع و R فاصله تا همسایه اول است. مقداری که برای α به دست می‌آید بستگی به آن دارد که این کمیت برحسب فاصله تا همسایه اول، R ، یا برحسب پارامتر a شبکه، و یا برحسب طول مناسب دیگری تعریف شده باشد.

برای مثال، ثابت مادلونگ را برای خط بی‌پایانی از یونهای یک‌درمیان مثبت و منفی شکل ۹ حساب



شکل ۹. خطی از یونهای یک در میان مثبت و منفی به فاصله R از یکدیگر.

می‌کنیم. یک یون منفی را یون مرجع برمی‌گزینیم، و فاصله بین یونهای مجاور را R می‌گیریم. در این صورت داریم

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$

یا

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

ضریب ۲ به این دلیل ظاهر می‌شود که دو یون به فاصله یکسان r_j از یون مرجع، یکی در طرف راست و دیگری در طرف چپ، قرار دارند. جمع این رشته با استفاده از بسط زیر به دست می‌آید

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

بنابراین برای زنجیر یک بعدی ثابت مادلونگ $\alpha = 2 \ln 2$ است.

در سه بعد، این رشته دشوارتر می‌شود. جمله‌های متوالی را نمی‌توان با یک وارسی نه‌چندان دقیق نوشت. مهمتر آنکه، این رشته همگرا نخواهد بود، مگر آنکه جمله‌های متوالی آن به گونه‌ای مرتب شوند که سهم جمله‌های مثبت و منفی تقریباً یکدیگر را حذف کنند.

مقادیر نوعی ثابت مادلونگ براساس بارهای واحد و نسبت به فاصله تا همسایه اول عبارت‌اند از

α	ساختار
۱٫۷۴۷۵۶۵	سدیم کلرید، NaCl
۱٫۷۶۲۶۷۵	سزیم کلرید، CsCl
۱٫۶۳۸۱	بلندروی، ZnS مکعبی

سهمهای مادلونگ و دفعی در بستگی بلور KCl در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ویژگیهای بلورهای هالید قلیایی با ساختار سدیم کلرید در جدول ۷ ارائه شده‌اند. مقادیر محاسبه‌شده انرژی شبکه سازگاری فوق‌العاده خوبی با مقادیر مشاهده‌شده دارند.

بلورهای کووالانسی

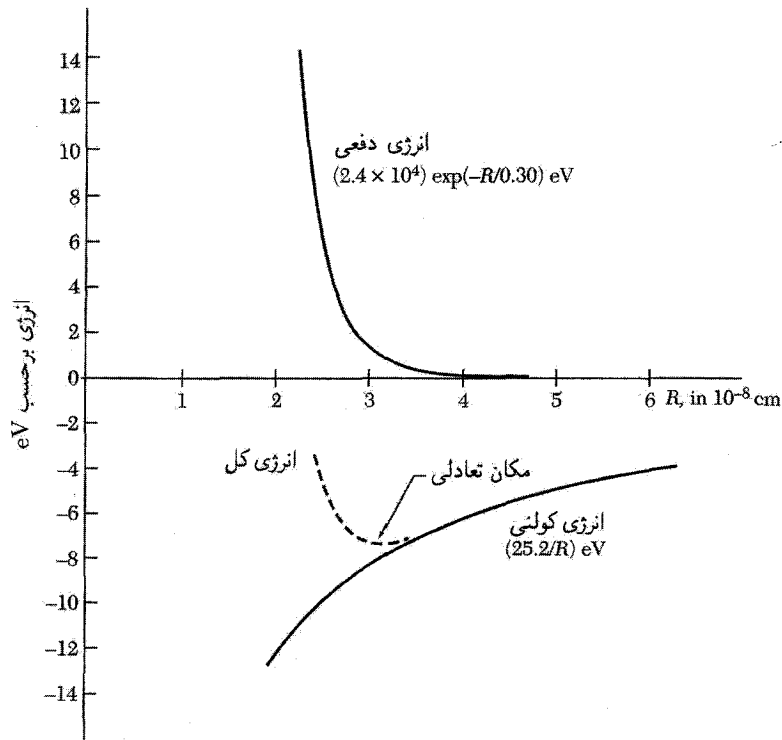
پیوند کووالانسی، زوج الکترون مرسوم یا پیوند هم‌قطب در شیمی، به‌ویژه در شیمی آلی است. این پیوند قوی است: پیوند بین دو اتم کربن در الماس نسبت به اتمهای مجزای خنثی با استحکام پیوند در بلورهای یونی مقایسه‌پذیر است.

جدول ۷. ویژگیهای بلورهای هالید قلیایی با ساختار NaCl

تمامی مقادیر (بجز آنهایی که در کروشه اند) در دمای اتاق و فشار جو داده شده اند. هیچ تصمیمی برای تغییرات R_0 و U از مقدارشان در صفر مطلق در نظر گرفته نشده است. مقادیر درون کروشه به دمای صفر مطلق و فشار صفر مربوط اند

انرژی شبکه در مقایسه با یونهای آزاد، برحسب kcal/mol	پارامتر برد دوقی ρ ، برحسب $\text{\AA}$	پارامتر انرژی دوقی λ_z ، برحسب 10^{-8} erg	برحسب پراستر انرژی دوقی B ، مدول حجمی 10^{11} dyn/cm^2	فاصله تا همسایه اول؛ برحسب $\text{\AA}$	R_0 برحسب $\text{\AA}$	
محاسبه شده	تجربی					
۲۲۲٫۲	۲۴۲٫۳ [۲۴۶٫۸]	۰٫۲۹۱	۰٫۲۹۶	۶٫۷۱	۲٫۰۱۴	LiF
۱۹۲٫۹	۱۹۸٫۹ [۲۰۱٫۸]	۰٫۳۳۰	۰٫۴۹۰	۲٫۹۸	۲٫۵۷۰	LiCl
۱۸۱٫۰	۱۸۹٫۸	۰٫۳۴۰	۰٫۵۹۱	۲٫۳۸	۲٫۷۵۱	LiBr
۱۶۶٫۱	۱۷۷٫۷	۰٫۳۶۶	۰٫۵۹۹	(۱٫۷۱)	۳٫۰۰۰	LiI
۲۱۵٫۲	۲۱۴٫۴ [۲۱۷٫۹]	۰٫۲۹۰	۰٫۶۴۱	۴٫۶۵	۲٫۳۱۷	NaF
۱۷۸٫۶	۱۸۲٫۶ [۱۸۵٫۳]	۰٫۳۲۱	۱٫۰۵	۲٫۴۰	۲٫۸۲۰	NaCl
۱۶۹٫۲	۱۷۳٫۶ [۱۷۴٫۳]	۰٫۳۲۸	۱٫۳۳	۱٫۹۹	۲٫۹۸۹	NaBr
۱۵۶٫۶	۱۶۳٫۲ [۱۶۴٫۳]	۰٫۳۴۵	۱٫۵۸	۱٫۵۱	۳٫۲۳۷	NaI
۱۸۹٫۱	۱۸۹٫۸ [۱۹۴٫۵]	۰٫۲۹۸	۱٫۳۱	۳٫۰۵	۲٫۶۷۴	KF
۱۶۱٫۶	۱۶۵٫۸ [۱۶۹٫۵]	۰٫۳۲۶	۲٫۰۵	۱٫۷۴	۳٫۱۴۷	KCl
۱۵۴٫۵	۱۵۸٫۵ [۱۵۹٫۳]	۰٫۳۳۶	۲٫۳۰	۱٫۴۸	۳٫۲۹۸	KBr
۱۴۴٫۵	۱۴۹٫۹ [۱۵۱٫۱]	۰٫۳۴۸	۲٫۸۵	۱٫۱۷	۳٫۵۳۳	KI
۱۸۰٫۴	۱۸۱٫۴	۰٫۳۰۱	۱٫۷۸	۲٫۶۲	۲٫۸۱۵	RbF
۱۵۵٫۴	۱۵۹٫۳	۰٫۳۲۳	۲٫۱۹	۱٫۵۶	۳٫۲۹۱	RbCl
۱۴۸٫۳	۱۵۲٫۶	۰٫۳۳۸	۲٫۰۳	۱٫۳۰	۳٫۴۴۵	RbBr
۱۳۹٫۶	۱۴۴٫۹	۰٫۳۴۸	۳٫۹۹	۱٫۰۶	۳٫۶۷۱	RbI

M. P. Tosi, Solid State Physics 16, 1 (1964) داده ها از جدولهای مختلف مقاله زیر گرفته شده اند:

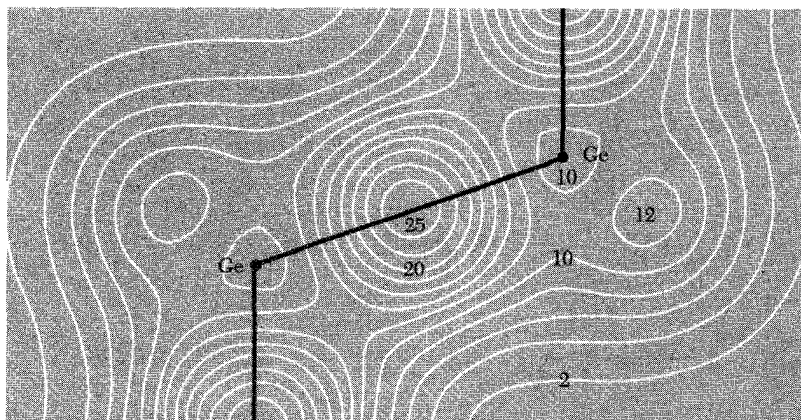


شکل ۱۰. انرژی به ازای یک مولکول برای بلور KCl. سهمهای مادلونگ (کولنی) و دفعی نشان داده شده‌اند.

پیوند کووالانسی معمولاً از دو الکترون تشکیل شده است، که هریک به یکی از اتمهای شرکت‌کننده در پیوند مربوط می‌شوند. الکترونهايي که این پیوند را تشکیل می‌دهند، مایل‌اند تا حدی در ناحیه بین دواتمی که از طریق پیوند به هم متصل شده‌اند، جایگزیده شوند. اسپینهای دو الکترون این پیوند پادموازی‌اند.

پیوند کووالانسی ویژگیهای راستایی قوی دارد (شکل ۱۱). کربن، سیلیسیم، و ژرمانیم دارای ساختار الماسی‌اند، در آنها هر اتم تحت زوایای چهاروجهی به چهار همسایه اول خود اتصال دارد، چنین آرایشی کسر کوچکی از فضای موجود را پر می‌کند، ۳۴° در مقایسه با ۷۴° ساختار تنگ‌چین. پیوند چهاروجهی تنها چهار همسایه اول را می‌پذیرد، در حالی که ساختار تنگ‌چین ۱۲ همسایه اول دارد. بر تشابه پیوند کربن و سیلیسیم نباید بیش از حد تأکید کرد. کربن زیست‌شناسی را می‌دهد، ولی سیلیسیم زمین‌شناسی و فناوری نیم‌رسانا را.

بستگی هیدروژن مولکولی نمونه ساده‌ای از پیوند کووالانسی است. قویترین بستگی (شکل ۱۲) هنگامی روی می‌دهد که اسپین دو الکترون پادموازی باشند. بستگی به سمتگیری نسبی اسپینها وابسته است، نه به

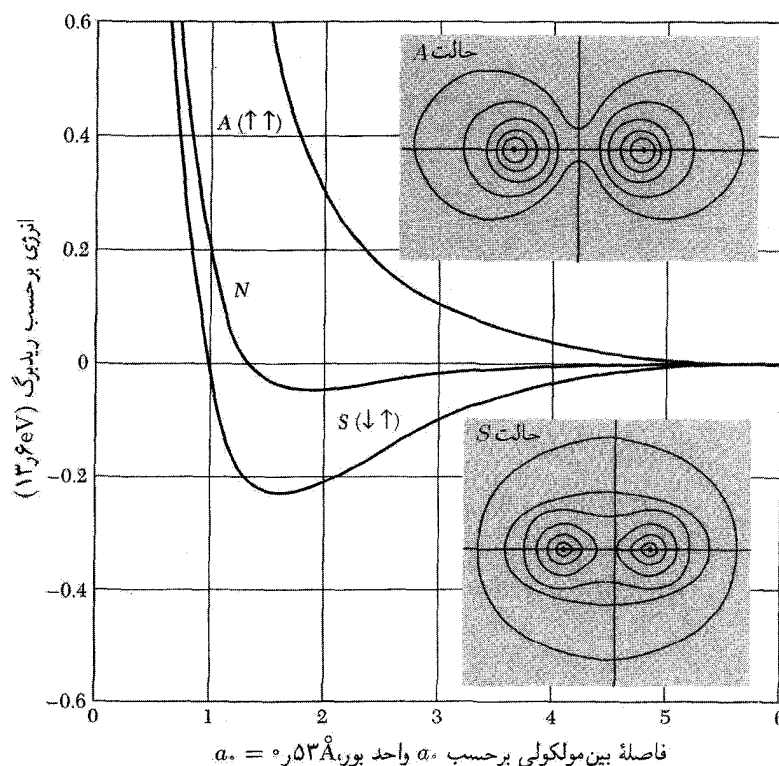


شکل ۱۱. غلظت الکترون ظرفیتی محاسبه شده در ژرمانیم. رقمهای روی پربندها غلظت الکترونی یک یاخته بسیط با چهار الکترون ظرفیتی به ازای هر اتم (۸ الکترون در یاخته بسیط) را می دهد. به غلظت زیاد در نیمه راه راستی پیوند Ge-Ge توجه کنید، این همان چیزی است که از پیوند کووالانسی انتظار می رود.

دلیل وجود نیروهای دوقطبی مغناطیسی قوی بین اسپینها، بلکه به این دلیل که اصل پاولی توزیع بار را بر طبق سمگتری اسپینها تعدیل می کند. این انرژی کوئنی وابسته به اسپین، برهم کنش تبدالی خوانده می شود. اصل پاولی، برهم کنش دفعی قوی را بین اتمهای با پوسته های پراچاب می کند. اگر پوسته ها پرنباشند، همپوشانی الکترونی بدون برانگیختن الکترونها به حالت های با انرژی بالاتر به وقوع می پیوندد و پیوند کوتاه تر می شود. طول پیوند Cl_2 ($2\text{\AA}$) را با فاصله بین اتمی ($3.76\text{\AA}$) در Ar_2 جامد مقایسه کنید؛ همچنین انرژی چسبندگی را در جدول ۱ با یکدیگر مقایسه کنید. اختلاف بین Cl_2 و Ar_2 در این است که اتم Cl دارای ۵ الکترون در پوسته $3p$ است و اتم Ar با شش الکترون پوسته $3p$ را پر می کند، لذا برهم کنش دفعی در Ar قویتر از Cl است.

عناصر C ، Si ، و Ge نسبت به پوسته های پر چهار الکترون کم دارند، و بنابراین، این عناصر (برای مثال) می توانند در اثر همپوشانی بارها برهم کنش جاذب داشته باشند. پیکربندی الکترونی $1s^2 2s^2 2p^2$ است. برای تشکیل دستگاه چهاروجهی از پیوندهای کووالانسی، اتم کربن باید نخست به پیکربندی الکترونی $1s^2 2s^2 2p^3$ ارتقا یابد. این ارتقا از حالت پایه به 4eV انرژی نیاز دارد که بیش از مقداری است که هنگام تشکیل پیوندها بازیافت می شود.

گستره پیوسته ای از بلورها بین دو حد یونی و کووالانسی قرار دارند. غالباً این برآورد مهم است که یک پیوند معین تا چه حد یونی یا کووالانسی است. ج. س. فیلیپس با موفقیت چشمگیری نظریه نیمه تجربی تعیین نهاد کسری یونی یا کووالانسی پیوند در بلور دی الکتریک را تعمیم داده است (جدول ۸).



شکل ۱۲. انرژی هیدروژن مولکولی (H_2) نسبت به اتمهای مجزای خنثی. انرژی منفی بستگی را نشان می‌دهد. منحنی N به یک محاسبه کلاسیکی با استفاده از چگالی بار اتم آزاد مربوط می‌شود؛ A نتیجه مربوط به اسپینهای الکترونی موازی، با در نظر گرفتن اصل طرد پاولی، است و S (حالت پایدار) برای اسپینهای پادموازی است. خطوط پربندی چگالی بار حالت‌های A و S را نشان می‌دهند.

فلزها

فلزها با رسانایی الکتریکی زیاد مشخص می‌شوند، و در فلز تعداد زیادی، معمولاً یک یا دو، الکترون به ازای هر اتم آزادانه به اطراف حرکت می‌کنند. الکترونهايي که برای حرکت در دسترس اند، الکترونهاي رسانشي نامیده می‌شوند. الکترونهاي ظرفيتي اتم، الکترونهاي رسانشي فلز می‌شوند.

در برخی از فلزها، برهم‌کنش مغزهای یونی با الکترونهاي رسانشي، همواره سهم عمده‌ای از انرژی بستگی را تشکیل می‌دهد، ولی سیمای مشخصه بستگی فلزی پایینتر بودن انرژی الکترونهاي ظرفيتي فلز در مقایسه با اتم آزاد است.

انرژی بستگی بلور فلز قلیایی از انرژی بستگی بلور هالید قلیایی بسیار کمتر است؛ پیوندی که الکترون

جدول ۸. نهاد کسری یونی پیوندها در بلورهای دوعنصری

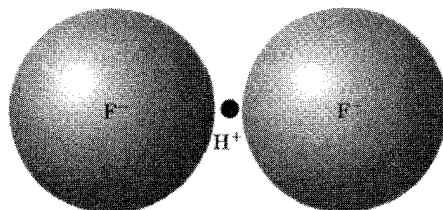
بلور	نهاد کسری یونی	بلور	نهاد کسری یونی
Si	۰٫۰۰		
SiC	۰٫۱۸	GaAs	۰٫۳۱
Ge	۰٫۰۰	GaSb	۰٫۲۶
ZnO	۰٫۶۲	AgCl	۰٫۸۶
ZnS	۰٫۶۲	AgBr	۰٫۸۵
ZnSe	۰٫۶۳	AgI	۰٫۷۷
ZnTe	۰٫۶۱	MgO	۰٫۸۴
CdO	۰٫۷۹	MgS	۰٫۷۹
CdS	۰٫۶۹	MgSe	۰٫۷۹
CdSe	۰٫۷۰		
CdTe	۰٫۶۷	LiF	۰٫۹۲
		NaCl	۰٫۹۴
InP	۰٫۴۲	RbF	۰٫۹۶
InAs	۰٫۳۶		
InSb	۰٫۳۲		

با اقتباس از: J. C. Phillips, *Bonds and bands in semiconductors*.

رسانشی تشکیل می‌دهد، خیلی قوی نیست. در فلزهای قلیایی، فاصله‌های بین اتمی نسبتاً بزرگ‌اند، زیرا انرژی جنبشی الکترونها رسانشی برای فاصله‌های بین اتمی بزرگ، کمتر می‌شود. این امر به ایجاد بستگی ضعیف منجر می‌شود. فلزها گرایش به آن دارند که در ساختارهای نسبتاً تنگ‌چین fcc, hcp, bcc، و برخی ساختارهای نزدیک به اینها متبلور شوند، و نه در ساختارهای وازچینی چون الماس. در فلزهای واسطه بستگی اضافی‌ای وجود دارد که از پوسته‌های الکترونی درونی ناشی می‌شود. فلزهای واسطه و فلزهایی که در جدول دوره‌ای بلافاصله بعد از آنها قرار گرفته‌اند، دارای پوسته‌های الکترونی d بزرگ‌اند و با انرژی بستگی زیاد مشخص می‌شوند.

پیوندهای هیدروژنی

چون هیدروژن خنثی تنها دارای یک الکترون است، باید فقط با یک اتم دیگر پیوند کووالانسی تشکیل دهد. ولی معلوم شده است که تحت شرایط معمولی یک اتم هیدروژن توسط نیروهای نسبتاً قوی به دو اتم دیگر جذب می‌شود، و در نتیجه بین آن دو پیوندی با انرژی 1eV تشکیل می‌دهد که به پیوند هیدروژنی



شکل ۱۳. یون هیدروژن دی‌فلوئورید HF^- با یک پیوند هیدروژنی پایدار می‌شود. این طرح مربوط به یک مدل فرین از این پیوند است، فرین به این معنا که پروتون از الکترون نشان داده شده عاری است.

موسوم است. پیوند هیدروژنی بین الکترونگاتیوترین اتمها، به‌ویژه F، O، و N تشکیل می‌شود، از این رو عقیده بر آن است که نهادش عمدتاً یونی است. در پیوند هیدروژنی کاملاً یونی، اتم هیدروژن الکترون خود را به اتم دیگری در مولکول واگذار می‌کند؛ پروتون برهنه پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد. اتمهای مجاور پروتون آن قدر به هم نزدیک‌اند که اگر تعدادشان از دو بیشتر شود، سر راه هم واقع می‌شوند؛ به این ترتیب پیوند هیدروژنی تنها دو اتم را به یکدیگر متصل می‌کند (شکل ۱۳).

پیوند هیدروژنی بخش مهمی از برهم‌کنش بین مولکولهای H_2O را تشکیل می‌دهد، و همراه با جاذبه الکتروستاتیکی گشتاورهای دوقطبی الکتریکی باعث ویژگیهای فیزیکی جالب توجه آب و یخ است. این پیوند در برخی بلورهای فروالکتریک و در DNA اهمیت دارد.

شعاعهای اتمی

با استفاده از پراش پرتو x فاصله‌های بین‌اتمی در بلورها را می‌توان با دقت زیاد، اغلب تا 10^{-5} ، اندازه‌گیری کرد. آیا می‌توان گفت بخشی از فاصله مشاهده‌شده بین اتمها به اتم A و بخشی از آن به اتم B اختصاص دارد؟ آیا می‌توان بدون در نظر گرفتن طبیعت و ترکیب بلور، مفهوم معینی به شعاع اتم یا یون نسبت داد؟ پاسخ اکیداً منفی است. توزیع بار در اطراف اتم، به مرز کروی صلب محدود نمی‌شود. با وجود این، استفاده از مفهوم شعاع اتمی برای پیش‌بینی فاصله بین اتمی مفید است. امکان وجود فازهایی که تاکنون سنتز نشده‌اند و ثابتهای شبکه احتمالی‌شان را می‌توان با استفاده از ویژگیهای جمع‌پذیری شعاعهای اتمی پیش‌بینی کرد. علاوه بر این، پیکربندی الکترونی اتمهای تشکیل‌دهنده بلور را اغلب می‌توان با مقایسه مقادیر ثابت شبکه محاسبه‌شده و تجربی استنتاج کرد.

برای پیش‌بینی ثابتهای شبکه، مناسب است مجموعه‌هایی از شعاعهای خودسازگار برای انواع مختلف پیوندها نسبت دهیم (جدول ۹): مجموعه‌ای برای بلورهای یونی که یونهای تشکیل‌دهنده‌شان، همارایی ۶

جدول ۹. شعاعهای یونی و اتمی

به این کتاب مراجعه کنید.

W.B. Pearson, *Crystal chemistry and physics of metals and alloys*, Wiley, 1972.

[illegible]

و پیکربندی پوسته پرگاز بی اثر دارند، مجموعه دیگری برای یونها در ساختارهای با همارایی چهاروجهی، و یک مجموعه دیگر برای فلزهای تنگ چین با همارایی ۱۲.

شعاعهای خودسازگار پیش‌بینی شده برای کاتیون Na^+ و آنیون F^- ، طبق جدول ۹، برای فاصله بین‌اتمی در بلور NaF ، در مقایسه با مقدار مشاهده شده $2.32 \text{ \AA}$ ، $2.33 \text{ \AA} = 2.36 \text{ \AA} + 0.97 \text{ \AA}$ منجر می‌شوند. این سازگاری بسیار بهتر از موردی است که در آن برای Na و F پیکربندیهای اتمی (خنثی) در نظر گرفته باشیم، که در آن صورت فاصله بین‌اتمی در بلور را برابر $2.58 \text{ \AA}$ به دست می‌آوریم. این مقدار اخیر برابر است با نصف مجموع فاصله تا همسایه اول در سدیم فلزی به اضافه فاصله بین‌اتمی در F_2 گازی. فاصله بین‌اتمی اتمهای C در الماس $1.54 \text{ \AA}$ و نصف این فاصله $0.77 \text{ \AA}$ است. در سیلیسیم که همان ساختار بلوری را دارد، نصف فاصله بین‌اتمی $1.17 \text{ \AA}$ است. در SiC هر اتم با چهار اتم از نوع مخالف احاطه می‌شود. اگر شعاعهایی که در بالا برای C و Si داده شد، با هم جمع کنیم، طول پیوند $\text{C}-\text{Si}$ را برابر $1.94 \text{ \AA}$ پیش‌بینی می‌کنیم، که با طول پیوند مشاهده شده $1.89 \text{ \AA}$ سازگاری خوبی دارد. با به کار بردن جدولهای شعاعهای اتمی همین میزان سازگاری (چند درصد) را به دست خواهیم آورد.

شعاعهای بلورهای یونی

شعاعهای بلورهای یونی با پیکربندی گاز بی اثر و همارایی ۶ تاییه در جدول ۹ داده شده‌اند. این شعاعهای یونی را می‌توان در ارتباط با جدول ۱۰ به کار برد. BaTiO_3 را که ثابت شبکه‌اش در دمای اتاق $4.00 \text{ \AA}$ است، در نظر می‌گیریم. هر یون 12Ba^{++} همسایه اول یون O^{--} دارد، در نتیجه عدد همارایی ۱۲ است و تصحیح Δ_{12} در جدول ۱۰ را باید به کار برد. اگر فرض کنیم این ساختار را اتصالهای $\text{Ba}-\text{O}$ تعیین می‌کنند، خواهیم داشت $2.94 \text{ \AA} = 0.19 + 1.40 + 1.35 = D_{12}$ یا $a = 4.16 \text{ \AA}$ ؛ اگر اتصال $\text{Ti}-\text{O}$ ساختار را تعیین کند، داریم $2.08 = 1.40 + 0.68 = D_6$ یا $a = 4.16 \text{ \AA}$. ثابت شبکه واقعی کمی کوچکتر از این تخمینهاست که احتمالاً مبین آن است که پیوند، یونی محض نبوده و بخشی از آن کووالانسی است.

جدول ۱۰. کاربرد شعاعهای استاندارد یونها که در جدول ۹ داده شده‌اند

$\Delta_N(\text{\AA})$	N	$\Delta_N(\text{\AA})$	N	$\Delta_N(\text{\AA})$	N
$+0.11$	۹	0.05	۵	-0.50	۱
$+0.14$	۱۰	0	۶	-0.31	۲
$+0.17$	۱۱	$+0.04$	۷	-0.19	۳
$+0.19$	۱۲	$+0.08$	۸	-0.11	۴

تحلیل کرنشهای کشسان

برای بررسی ویژگیهای کشسانی بلور، آن را نه به صورت آرایه‌ای دوره‌ای از اتمها، بلکه به صورت محیط پیوسته همگن در نظر می‌گیریم. این تقریب پیوستاری معمولاً برای امواج کشسان با طول موجهای λ بزرگتر از 10^{-6} cm، یعنی برای بسامدهای کمتر از 10^{11} یا 10^{12} هرتز، معتبر است. برخی مطالبی که در ادامه خواهند آمد، به دلیل چندگانگی اجتناب‌ناپذیر علامتها، پیچیده به نظر می‌آیند. مفاهیم اساسی فیزیکی ساده‌اند: از قانون هوک و قانون دوم نیوتون استفاده می‌کنیم. بنابر قانون هوک، در جامد کشسان، کرنش مستقیماً با تنش متناسب است. این قانون، تنها در مورد کرنشهای کوچک به کار می‌رود. اگر کرنشها آن قدر بزرگ باشند که قانون هوک دیگر صادق نباشد، می‌گوییم در ناحیه غیرخطی هستیم.

کرنش را برحسب مؤلفه‌های $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy}, e_{yz}, e_{zx}$ ، که در ادامه تعریف می‌شوند، مشخص می‌کنیم. تنها کرنشهای بینهایت کوچک را بررسی می‌کنیم. در نمادگذاری، تمایزی بین تغییر شکلهای هم‌دما (در دمای ثابت) و بی‌دررو (با آنتروپی ثابت) قائل نخواهیم شد. تفاوت اندک بین ثابتهای کشسانی هم‌دما و بی‌دررو، در دمای اتاق و کمتر از آن اغلب از اهمیت چندانی برخوردار نیستند.

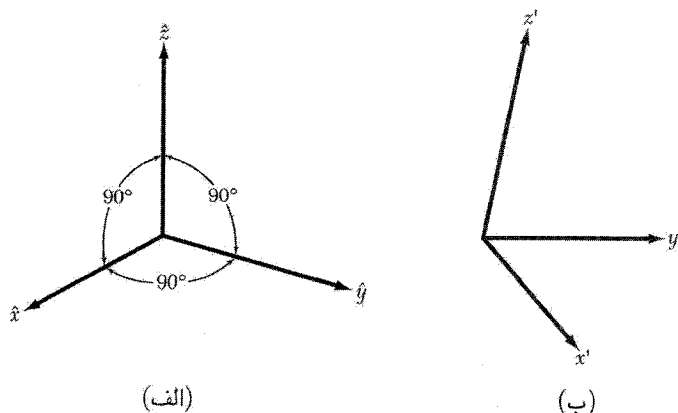
فرض می‌کنیم سه بردار متعامد $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ و به طول واحد، مطابق شکل ۱۴، درون بلور کرنش‌نا یافته نصب شده باشند. این محورها، پس از یک تغییر شکل یکنواخت کوچک در جامد، هم از نظر سمتگیری و هم از نظر طول و اویچش پیدا می‌کنند. در تغییر شکل یکنواخت، همه یاخته‌های بسیط بلور به یک صورت تغییر شکل می‌دهند. محورهای جدید x', y', z' را می‌توان برحسب محورهای قدیم به این صورت نوشت:

$$\begin{aligned} x' &= (1 + \epsilon_{xx})\hat{x} + \epsilon_{xy}\hat{y} + \epsilon_{xz}\hat{z} \\ y' &= \epsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \epsilon_{yy})\hat{y} + \epsilon_{yz}\hat{z} \\ z' &= \epsilon_{zx}\hat{x} + \epsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \epsilon_{zz})\hat{z} \end{aligned} \quad (26)$$

ضرایب $\epsilon_{\alpha\beta}$ تغییر شکل را تعریف می‌کنند؛ این ضرایبها بدون بُعدند، و اگر کرنش کوچک باشد خیلی کوچکتر از یک‌اند $\epsilon_{\alpha\beta} \ll 1$. طول اولیه محورها یک بود، ولی محورهای جدید لزوماً به طول یک نیستند. برای مثال،

$$x' \cdot x' = 1 + 2\epsilon_{xx} + \epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2$$

که در نتیجه داریم $x' \cong 1 + \epsilon_{xx} + \dots$. یعنی تغییرات نسبی طول محورهای $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ تا مرتبه اول به ترتیب برابرند با $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$.



شکل ۱۴. محورهای مختصات برای توصیف حالت کرنش؛ محورهای یکه متعامد در حالت کرنش نیافته (الف) به حالت کرنش یافته (ب) تغییر شکل پیدا می کنند.

تغییر شکل رابطه (۲۶)، بر اتمی که در اصل در $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}} + y\hat{\mathbf{y}} + z\hat{\mathbf{z}}$ بوده است چه تأثیری دارد؟ مبدأ بر اتم دیگری قرار گرفته است. در نتیجه، اگر تغییر شکل یکنواخت باشد، این نقطه پس از تغییر شکل در مکان $\mathbf{r}' = x'\hat{\mathbf{x}} + y'\hat{\mathbf{y}} + z'\hat{\mathbf{z}}$ خواهد بود. روشن است که می توانیم محور $\hat{\mathbf{x}}$ را به گونه ای برگزینیم که $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{x}}$ در این صورت از تعریف x' داریم $\mathbf{r}' = x'\hat{\mathbf{x}} + y'\hat{\mathbf{y}} + z'\hat{\mathbf{z}}$. جابه جایی R در تغییر شکل، به این صورت تعریف می شود

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{x}' - \hat{\mathbf{x}}) + y(\mathbf{y}' - \hat{\mathbf{y}}) + z(\mathbf{z}' - \hat{\mathbf{z}}) \quad (27)$$

یا، از رابطه (۲۶)،

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\mathbf{r}) \equiv & (x\epsilon_{xx} + y\epsilon_{yx} + z\epsilon_{zx})\hat{\mathbf{x}} + (x\epsilon_{xy} + y\epsilon_{yy} + z\epsilon_{zy})\hat{\mathbf{y}} \\ & + (x\epsilon_{xz} + y\epsilon_{yz} + z\epsilon_{zz})\hat{\mathbf{z}} \end{aligned} \quad (28)$$

این رابطه را می توان با معرفی u ، v و w به صورت عامتر زیر نوشت

$$\boxed{\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\hat{\mathbf{x}} + v(\mathbf{r})\hat{\mathbf{y}} + w(\mathbf{r})\hat{\mathbf{z}}} \quad (29)$$

اگر تغییر شکل غیر یکنواخت باشد، باید u ، v و w را به کرنشهای موضعی ارتباط دهیم. مبدأ $\mathbf{r}$ را نزدیک به ناحیه مورد نظر می گیریم؛ آنگاه با مقایسه (۲۶) و (۲۸)، با بسط تیلور $\mathbf{R}$ و با استفاده از $\mathbf{R}(\mathbf{0}) = \mathbf{0}$

داریم،

$$(30) \quad y\epsilon_{yx} = y \frac{\partial u}{\partial y}; \quad x\epsilon_{xx} \cong x \frac{\partial u}{\partial x}$$

متداول است که به جای ضرایب $\epsilon_{\alpha\beta}$ ، ضرایب $e_{\alpha\beta}$ را به کار برند. مؤلفه‌های کرنش e_{xx} ، e_{yy} و e_{zz} را با استفاده از رابطه (۳۰) با این روابط تعریف می‌کنیم

$$(31) \quad e_{xx} \equiv \epsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad e_{yy} \equiv \epsilon_{yy} = \frac{\partial u}{\partial y}; \quad e_{zz} \equiv \epsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

دیگر مؤلفه‌های کرنش برحسب تغییر در زاویه بین محورها تعریف می‌شوند؛ با استفاده از رابطه (۲۶) می‌توانیم تعریف کنیم

$$(32) \quad \begin{aligned} e_{xy} &\equiv \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \cong \epsilon_{yx} + \epsilon_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ e_{yz} &\equiv \mathbf{y}' \cdot \mathbf{z}' \cong \epsilon_{zy} + \epsilon_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ e_{zx} &\equiv \mathbf{z}' \cdot \mathbf{x}' \cong \epsilon_{zx} + \epsilon_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned}$$

اگر از جمله‌های از مرتبه ϵ^2 صرف نظر کنیم می‌توانیم علامتهای $\cong$ را با علامتهای $=$ عوض کنیم. شش پارامتر بدون بعد $e_{\alpha\beta} (= \epsilon_{\beta\alpha})$ ، کرنش را به طور کامل تعریف می‌کنند.

اتساع

افزایش نسبی حجم همراه با تغییر شکل را اتساع می‌نامند. اتساع برای فشار هیدروستاتیکی منفی است. حجم مکعب واحد با یالهای $\hat{x}$ ، $\hat{y}$ و $\hat{z}$ پس از تغییر شکل با استفاده از رابطه مشهور حجم متوازی السطوح با یالهای $\mathbf{x}'$ ، $\mathbf{y}'$ و $\mathbf{z}'$ برابر خواهد بود با

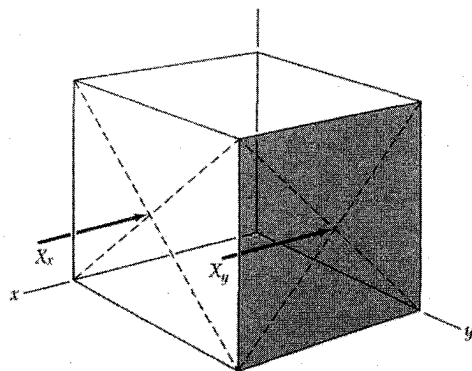
$$(33) \quad V' = \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y} \times \mathbf{z}'$$

از رابطه (۲۶) داریم،

$$(34) \quad \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \times \mathbf{z}' = \begin{vmatrix} 1 + \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & 1 + \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & 1 + \epsilon_{zz} \end{vmatrix} \cong 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$

که در آن از حاصلضرب دو کرنش صرف نظر شده است. در نتیجه اتساع δ برابر است با

$$(35) \quad \delta \equiv \frac{V' - V}{V} \cong e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$$



شکل ۱۵. مؤلفه X_x تنش عبارت است از نیرویی که در جهت x بر واحد سطح صفحه‌ای که خط عمود بر آن در جهت x قرار دارد وارد می‌شود؛ X_y در جهت x بر واحد سطح صفحه‌ای وارد می‌شود که عمود بر آن در جهت y است.

مؤلفه‌های تنش

نیروی وارد بر واحد سطح در جامد را تنش گویند. نه مؤلفه تنش داریم: $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z$. حروف بزرگ جهت نیرو و زیرنویسها جهت عمود بر صفحه‌ای را مشخص می‌کنند که نیرو بر آن وارد شده است. در شکل ۱۵، مؤلفه X_x تنش نیرویی را نشان می‌دهد که در جهت x بر واحد سطح صفحه‌ای که عمود بر آن در جهت x است، وارد می‌شود؛ و مؤلفه X_y تنش نیرویی را نشان می‌دهد که در جهت x بر واحد سطح صفحه‌ای که عمود بر آن در جهت y است، وارد می‌شود. با اعمال شرط صفرشدن شتاب زاویه‌ای بر یک مکعب بنیادی (مثل شکل ۱۶) و در نتیجه لزوم صفر بودن گشتاور کل وارد بر آن، نتیجه می‌شود که تعداد مؤلفه‌های مستقل تنش از نه به شش کاهش می‌یابد. یعنی

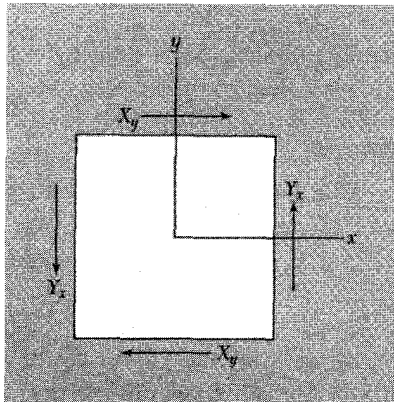
$$Y_z = Z_y; \quad Z_x = X_z; \quad X_y = Y_x \quad (36)$$

شش مؤلفه مستقل تنش را می‌توان $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z$ گرفت.

ابعاد مؤلفه‌های تنش عبارت‌اند از نیرو بر واحد سطح یا انرژی بر واحد حجم. مؤلفه‌های کرنش، نسبت طولها و بدون بعدند.

ثابت‌های سفتی و تن‌دهی کشسانی

بنابر قانون هوک، برای تغییرشکل‌های به اندازه کافی کوچک، کرنش مستقیماً با تنش متناسب است،



شکل ۱۶. نمایش جسمی در حال تعادل ایستایی $Y_x = X_y$. مجموع نیروهایی که در جهت x وارد می‌شوند برابر صفر است. مجموع نیروهایی که در جهت y وارد می‌شوند نیز صفر است. نیروی کل صفر می‌شود. گشتاور کل حول مبدأ نیز به شرطی صفر است که داشته باشیم $Y_x = X_y$.

به گونه‌ای که مؤلفه‌های کرنش توابعی خطی از مؤلفه‌های تنش‌اند:

$$\begin{aligned} e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y; \\ e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y; \\ e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y; \\ e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y; \\ e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y; \\ e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y; \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}; \\ Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}; \\ Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}; \\ Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}; \\ Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}; \\ X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}; \end{aligned} \quad (38)$$

کمیت‌های $S_{11}, S_{12}, \dots$ ثابت‌های تن‌دهی کشسانی یا ثابت‌های کشسانی نامیده می‌شوند؛ کمیت‌های $C_{11}, C_{12}, \dots$ ثابت‌های سفتی کشسانی یا مدول‌های کشسانی نام دارند. S ها ابعاد مساحت بر نیرو یا حجم بر انرژی دارند. C ها ابعاد نیرو بر مساحت یا انرژی بر حجم است.

چگالی انرژی کشسانی

با ملاحظات چند، می‌توان از تعداد ۳۶ ثابت در رابطه (۳۷) یا (۳۸) کم کرد. چگالی انرژی کشسانی U در تقریب قانون هوک، تابع درجه دومی از کرنش‌هاست (عبارت مربوط به انرژی فترکشیده را به‌خاطر

۹۰ بستگی بلور و ثابتهای کشسانی

بیاورید). بنابراین می‌توانیم بنویسیم:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (39)$$

که در آن شاخصهای ۱ تا ۶ به این صورت تعریف می‌شوند:

$$1 \equiv xx; \quad 2 \equiv yy; \quad 3 \equiv zz; \quad 4 \equiv yz; \quad 5 \equiv zx; \quad 6 \equiv xy \quad (40)$$

رابطه بین $\tilde{C}$ ها و C های معادله (۳۸) به گونه معادله (۴۲) در ادامه مطلب است.

مؤلفه‌های تنش با مشتق‌گیری از U نسبت به مؤلفه‌های متناظر کرنش به دست می‌آیند. این نتیجه از تعریف انرژی پتانسیل حاصل می‌شود. فرض کنید تنش X_x بر یک وجه مکعب واحد وارد شود، در حالی که وجه مقابل در حالت سکون نگه داشته شده است:

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} \equiv \frac{\partial U}{\partial e_1} = \tilde{C}_{11} e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\tilde{C}_{1\beta} + \tilde{C}_{\beta 1}) e_{\beta} \quad (41)$$

توجه کنید که تنها ترکیب $\frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha})$ در رابطه‌های تنش-کرنش وارد می‌شود. نتیجه می‌شود که ثابتهای سفتی کشسانی متقارن‌اند:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha} \quad (42)$$

به این ترتیب سی‌وشش ثابت سفتی کشسانی به بیست‌ویک ثابت تقلیل می‌یابند.

ثابت‌های سفتی کشسانی بلورهای مکعبی

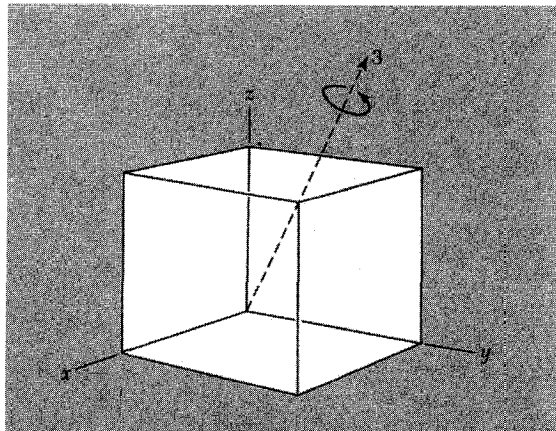
اگر بلور دارای عناصر تقارنی باشد، از تعداد ثابت‌های مستقل سفتی کشسانی باز هم کاسته خواهد شد. اینک نشان می‌دهیم که در بلورهای مکعبی تنها سه ثابت سفتی مستقل وجود دارد. ادعا می‌کنیم که چگالی انرژی کشسانی بلور مکعبی برابر است با

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}) \quad (43)$$

و هیچ جمله درجه دوم دیگری در آن نیست؛ یعنی،

$$(e_{xx} e_{xy} + \dots); \quad (e_{yz} e_{zx} + \dots); \quad (e_{xx} e_{yz} + \dots) \quad (44)$$

وجود ندارند.



شکل ۱۷. دوران $2\pi/3$ حول محوری که با ۳ نشانه‌گذاری شده است x را به y ، y را به z ، و z را به x تغییر می‌دهد.

کمترین شرط تقارنی ساختار مکعبی، حضور چهار محور دوران سه‌تایه است. این محورها عبارت‌اند از [۱۱۱] و جهت‌های هم‌ارز با آن (شکل ۱۷). اثر دوران $2\pi/3$ حول این چهار محور آن است که محوره‌های x ، y ، و z ، به تناسب محور مورد نظر، طبق طرح زیر به یکدیگر تبدیل می‌شوند:

$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x & \quad -x \rightarrow z \rightarrow y \rightarrow -x \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x & \quad -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x \end{aligned} \quad (45)$$

برای مثال، در نخستین طرح داریم

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{yy}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2$$

و همین‌طور برای جمله‌های دیگر درون پرانتزهای (۴۳). بنابراین رابطه (۴۳) تحت تبدیلی‌هایی که در نظر گرفته شد، ناورد است. ولی هریک از جمله‌هایی که در رابطه (۴۴) نمایش داده شده در یک یا چند شاخص فرد است. در مجموعه (۴۵) یک دوران می‌توان یافت که علامت جمله را عوض کند، زیرا، برای مثال، $e_{xy} = -e_{x(-y)}$. به این ترتیب جمله‌های رابطه (۴۴) تحت عملهای موردنظر ناوردا نیستند. این باقی می‌ماند که درستی ضریبهای عددی را در رابطه (۴۳) اثبات کنیم. از رابطه (۴۱) داریم،

$$\partial U / \partial e_{xx} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}) \quad (46)$$

ظاهر $C_{11}e_{xx}$ با رابطه (۳۸) سازگار است. با مقایسه فراتر، مشاهده می‌کنیم که

$$C_{12} = C_{13}; \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \quad (47)$$