



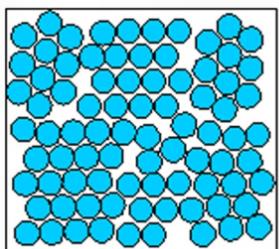
جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية الكوت الجامعية
مركز البحوث والدراسات والنشر
بالتعاون مع جمعية الليزر العراقية



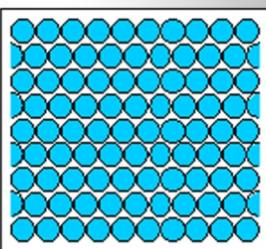
المواد النانوية وتطبيقاتها الصناعية

Nano Materials and their industrial applications

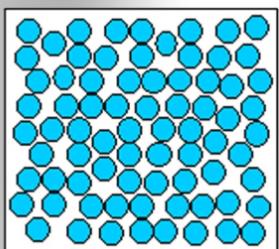
ISBN: 978-9922-612-25-6



مواد متعددة البلورات



مواد آحادية البلورات



مواد لا بلورية

إعداد

أ. م. د. قاسم محمد وادي | كلية العلوم الجامعية | جمعية الليزر العراقية
د. طالب زيدان الموسوي | الجامعة المستنصرية | كلية الكوت الجامعية | جمعية الليزر العراقية
أ. م. د. ثامر عبد الجبار جمعة | جامعة النهرين | كلية العلوم | قسم الفيزياء
أ. م. د. حكمت نجيب عبد الكريم | كلية العلوم الجامعية | جمعية الليزر العراقية

الطبعة الاولى لسنة ٢٠٢١ م

منشورات

مركز البحوث والدراسات والنشر
كلية الكوت الجامعية



٦٢١ / ٣٨١٠٧

و ٢٤٩ وادي . قاسم مهدي .

المواد النانوية وتطبيقاتها الصناعية / قاسم
مهدي وادي . طالب زيدان الموسوي . - بغداد :
مطبعة الرفاه . ٢٠٢١ .
ص ٢٤ . . ٢٥.

الاجهزة الالكترونية (النانو) - دراسات .

م. و.أ. الموسوي . طالب زيدان (م.م.). ب . العنوان

٢٠٢١ / ٨٣٧

المكتبة الوطنية / الفهرسة اثناء النشر

رقم الايداع في دار الكتب والوثائق ببغداد

٨٣٧ لسنة ٢٠٢١ م

المقدمة (Introduction)

تحدد الذرات (المتشابه أو المختلف) فيما بينها مكونة العناصر والمركبات المستخدمة في حياتنا مثل الحديد والذهب والملح وغيرها أذ تعرف الإنسان على تركيبها الذري وتمكن من تصنيع مواد مختلفة منها وفقا لتقنيات متنوعة واستثمرها في حاجاته اليومية المختلفة. إن الذرة المتناهية في الصغر هي وحدة بناء المادة. طوع الإنسان تقنيات مختلفة لتشكيل هذه الذرات وخلق مواد جديدة ذات خواص جديدة تختلف عن سابقتها تلي احتياجاته التصنيعية. في عام 1950 ألقى العالم ريتشارت فين مان (Richard Fen man) محاضرة بحضور مجموعة من العلماء ذكر فيها جلته المشهورة (هناك متسع في القاع) التي تدل على إمكانية وجود جسيمات صغيرة تغير خواص أي مادة أذا تم إعادة ترتيبها والتي عرفت لاحقا بالمواد النانوية(nano materials). تعتمد خواص المواد النانوية على حجمها ومساحتها السطحية لذا فكر الإنسان في إيجاد تقنية لتحرير الذرة في المادة ونقلها من مكان إلى آخر وإعادة ترتيبها والحصول على خواص أفضل واستخدامات أكبر. في القرن الحادي والعشرين ظهرت تقنية حديثة سميت بـتقنية النانو (nanotechnology). إن مصطلح نانو مشتق من الكلمة اليونانية نانوس (القزم الصغير) وتعبر عن الجسيمات المتناهية في الصغر ومقاييسها واحد من المليار من المتر. إن تقنية النانو هي العلم الذي يتعامل مع دراسة المادة بالقياس الذري أو الجزيئي. إن اختلاف خصائص المواد النانوية يعتمد على الحجم و مساحة السطح وتأثير الكم. استخدم العرب تقنية النانو خلال القرن السابع عشر في صناعة السيف الدمشقي الحدب الشهير (دون ان يكون لهم معرفة مسبقة بذلك) كما في الشكل الآتي المعروف بقوته ومتانته حيث صنع من أنابيب كربونية اسطوانية الشكل، وعند التحليل وجد انه يحتوي على أسلاك كاربيدية متناهية الصغر.



شكل يمثل السيف الدمشقي

استخدمت تقنية النانومتر بدلا من تقنية المايكرو متر أذ ظهرت الأجهزة ذات الحجم الصغير الكفاءة العالية عند الاستخدام. إن علم النانو وتقنية النانو يقومان على خلق مواد جديدة وتصنيع أجهزة متقدمة من خلال التحكم بالمادة بالقياس النانوي واستثمار الخواص الجديدة لهذه المواد. إن تقنية النانو

المقدمة

تعامل مع الظواهر ذات مستوى الجسيمات الصغيرة وان هذه الظواهر يمكن ان تتضمن محددات كمية (quantum confinement) يحكم ظواهر كهرومغناطيسية وبصرية للمواد التي يبلغ حجمها بين الذرة والجزيء وكذلك ظاهرة جبسن طومسون المتضمنة انخفاض درجة انصهار المادة عندما يصبح قياسها نانويا. تعتمد تقنية المواد النانوية على طريقتين مختلفتين متعاكستين سيرد ذكرها لاحقاً.

تم تأليف هذا الكتاب ليكون مصدر مفید للراغبين بالاطلاع على المواد النانوية. يتضمن الفصل الاول اساسيات ومبادئ المواد النانوية. الفصل الثاني يتطرق الى الخواص الكهربائية. اما الفصل الثالث فيشرح الخواص البصرية، والرابع يتطرق الى الخواص المغناطيسية. اما الفصل الخامس فيتناول الخواص الميكانيكية. والفصل السادس يشرح التطبيقات الصناعية للمواد النانوية. اما الفصل السابع فيتناول عيوب ومحاسن المواد النانوية والمخاوف المستقبلية لهذه المواد نأمل ان يكون هذا الجهد البسيط بادرة لأغناء المكتبة العراقية بمواد النانوية واستخداماتها في الصناعة.

المؤلفون

الفصل الاول

أساسيات ومبادئ المواد النانوية

Basics– Principles of Nano materials

الفهرست

- 1-1 علم المواد (Materials Science)
- 1-2 هندسة المواد (Materials Engineering)
- 1-3-1 تصنیف المواد Material Classification
 - 1-3-1-1 - التصنیف القديم Old Classification
 - 1-3-1-2: المواد المتقدمة: (Advanced Materials)
 - 1-4: المواد النانوية (Nano materials)
 - 1-5: تقنية النانو (Nano Technology)
 - 1-6: الميكانيك الكمي (Quantum Mechanics)
- 1-6-1: اسس الميكانيك الكمي (Basics of quantum mechanics)
- 1-6-1-1: الميكانيك الكلاسيكي (ميكانيك نيوتن) Classical Mechanics
- 1-6-1-2: الميكانيك النسبي او ميكانيك أينشتاين (Relative – Mechanics)
- 1-6-2: خلفية الميكانيك الكمي (Back ground quantum mechanics)
- 1-6-3: المعادلات التفاضلية للميكانيك الموجي
- (Differential equations of wave mechanics)
 - 4-6-1: تكميم الطاقة (Quantization of energy)
 - 4-6-2: تطوير نظرية كم جديدة (Development of new quantum theory)
 - 4-6-3: دالة الموجة (The wave Function)
 - 4-6-4: طريقة الميكانيك الكمي ومعادلات الموجة
- (Quantum mechanical way and wave equations)
 - 7-1: النواضن التوافقية (The Harmonic oscillator)
 - 7-1-1: اهتزاز الاجسام (The vibrating Object)
 - 7-1-2: المتنبّد التوافقى و الميكانيكى الكم
- (Quantum Mechanical Harmonic Oscillator)
 - 8-1: الظواهر المغناطيسية (Magnetic Phenomena)
 - 8-1-1: المقدمة (Introduction)
 - 8-1-2: اساسيات المغناطيسية (Fundamental of Magnetism)
 - 8-1-3: غير المتماثل (Anti symmetrization)

- 8-4: مفهوم الحالات الاحادية و الثانية و الثالثية (Concept of singlet and triplet state)
- 8-5: الدايا مغناطيسية و البارا مغناطيسية (Dia and magnetization (Magnetization para))
- 9-1: الاقتران بين المدار - البرم (spin – orbit coupling)
- 9-1: دالة بلوخ (The Bloch Function)
- 9-1: نظرية بلوخ (Bloch theorem)
- 9-3: هيكل الحزمة ثلاثة الابعاد (Band structure in three-dimension)
- 9-4: الجهد المتناوب (The periodic voltage)
- 10-1: مطياف موسباور ومطياف (ESR (Möss bauer)(MB))
- 10-1: مطياف موسباور (Möss bauer Spectroscopy)
- 10-1: مطياف رنين البرم الرئيسي (Electonic Spin Resonane)
- 11-1: الظواهر البصرية (Optical Phenomena)
- 11-1: المقدمة (Introduction)
- 11-2: التأثير الميكانيكي للمجال الكهرومغناطيسي والضوء (Electro Dynamic and Light)
- 11-3: الانبعاث المحفز (The stimulated Emission)
- 11-4: الانبعاث الذائي (The spontaneous Emission)
- 11-5: الانتقال البصري (The optical transition)
- 12-1: الاوامر في المواد الصلبة (Bonding in Solids)
- 12-1: الاصره الايونيه (Ionic Band)
- 12-1: الاصرة التساهمية (Covalent bond)
- 12-1: الاصرة الفلزية (Metalic Bond)
- 12-4: اوامر فان دير ولر (Van Der Waals Bond)
- 12-5: الاوامر المزدوجة (Mixed Bond)
- 12-6: تساميي الميكانيك الكمي (Quantum Mechanical Covalency)

الفصل الثاني

الخواص الكهربائية

Electrical properties

الفهرست

2-1: زجاج الأقفال والجسيمات النانوية (Switching glasses with nano particles)
1-1-2: المقدمة (Introduction)

2-1-2: تحضير زجاج بالجسيمات نانوية (Preparation of glasses with nano particles)
1-1-2: البيانات الكهربائية لجسيمات البزموت والسلينيوم النانوية

Electrical data of nano particles of Bismuth and Selenium

1-3-1-2: التوصيل الكهربائي لزجاج البزموت (Electrical conduction in Bismuth glasses)

1-3-2: التوصيل الكهربائي لزجاج السليسيوم (Electrical conduction in Selenium glasses)

3-3-1-2: التوصيل النفقي في الجسيمات النانوية (Tunneling conduction in nano particles)

2-2: تحضير الجسيمات النانوية وقياس الموصولة

Preparation of nano particles and conductivity measurement

2-2-1: التبادل الايوني (Ion-exchange)

2-2-2: التوصيل الالكتروني في الجسيمات النانوية

(Electronic conduction with Nano particles)

2-2-3: بيانات التوصيل للتيار المستمر DC للجسيمات النانوية

D.C conductivits for nano particles

2-2-4: العلاقة بين الموصولة الالكترونية والبيانات المغناطيسية

(Correlation between electronic conduction and magntic data)

2-2-5: بيانات موصولة التيار المتناوب للجسيمات النانوية

A.C conduction data of nano particles

الفصل الثالث

الخواص البصرية (Optical properties)

الفهرست

- 1-3: المقدمة (Introduction)
- 2-3: الخواص البصرية (Optical properties)
 - 2-3-1: المصطلحات البصرية (Optical terminology)
 - 2-3-2: معامل الانكسار والتشتت (The Refractive index and Dispersion)
 - 2-3-3: معامل الانكسار غير الخطى (The non-Linear Refractive index)
 - 2-3-4: معامل الامتصاص (The Absorption coefficient)
 - 2-3-5: الانعكاس (The Reflection)
 - 3-3: صفات خاصة (Special properties)
- 3-3-1: السقوط المتباين -Birefringence - انكسار مزدوج -Accident Anisotropy
 - 3-3-2: التأثير البصري - الكهربائي وال بصري - السمعي (Electro – optic and Acousto – optic effect)
 - 3-3-3-1: التأثير الضوئي الكهربائي (The electric – optic effect)
 - 3-3-3-2: التأثير البصري السمعي (The Acousto – optic effect)
 - 3-3-3-3: الزجاج الملون (The coloured glasses)
 - 3-3-2: مراكز الالوان الكهروضوئي (photochromic) (The colors centers)، الكروم الضوئي (The colors centers)
 - 3-3-3: اللون الناتج من تشتت الجسيمات (The colour due to the dispersed particles)
 - 3-3-4-1: الزجاج الداكن الذهبي (The Gold Ruby Glass)
 - 3-3-4-2: الفضة والنحاس القرمزيات (The Silver and Lopper Rubies)
 - 3-3-4-3: The Luminescent Glasses
 - 3-3-4-4: الزجاج الناقل للأشعاع الضوئي (الضيائية) (The Laser Glasses)
 - 3-3-4-5: بعض النماذج للجسيمات الثانوية (Some examples of- Nano) Particles

الفصل الرابع

الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

Magnetic Properties for Nano-Materials

الفهرست

1-4: المقدمة (Introduction)

4-2: متجهات المجال المغناطيسي (Magnetic Field vectors)

4-3: المواد المغناطيسية (Magnetic Materials)

4-4: تصنیف المواد المغناطیسیة (Classification of Magnetic Materials)

: 4-4-1 المواد الخطية (linear)

4-4-2 المواد الغير الخطية (Non linear)

5-4 سینل (Spinel)

4-6: الخسائر نتیجة التيارات الدوامة في المواد المغناطیسیة

Losses due eddy current in magnetic Martials

7-4 التركيب الطبيعي للفريت (Structure ordinary ferrites)

8-4: ميكانيکیة المغنطة التلقائیة للفريت

(The mechanism of spontaneous magnetization ferrite)

9-4: المغطة والمسترة للفريت

(Magnetization of ferrites and hysteresis)

10-4: البارامغناطیسیة الفائقة (Super - para magnetism)

11-4: تحضیر الماد (Materials preparation)

11-1: جسيمات النانو وبيانات الاشعة - السیني

12-4: بيانات التمغنت لجسيمات نانوية مغناطیسیة

Magnetization data of Nano- particles of magnetite

12-12-1: تغییر درجة الحرارة والمجال المغناطیسی

Variation of temperature of magnetic field

12-2: الخواص المغناطیسیة للزجاج المعد للتشکیل

Magnatic characteristic of blank glasses

12-3: الخواص المغناطیسیة للعينات 700 و 900

Magnetic charateristics of 700, 900 sample

12-4: التمدد الشبکی في الفريت مع الجسيمات النانوية

Lattice Expasion in Ferrit with Nano particles

٤-١٣: بيانات مسباور للجسيمات النانوية للمغنتيت

Masssbamer Data of Nano particales of Magnetite

٤-١-١٣: المجال الدقيق في الجزيئات النانوية

٤-٢-١٣: ميل الغزو في دقائق النانو للمغنتيت

Spin canting in Nano particles of magnetite

٤-١٤: التحليل الطيفي ESR

٤-١٥: تشتت البيترون بزاوية ضيقة Small angle neutron scattering

٤-١-١٥: المقدمة Introduction

٤-٢-١٥: الاعتبارات النظرية Theoretical Considerations

٤-٣-١٥: سلوك التنوين والتبلور Nucleation and Crystallization Behaviour

٤-٤-١٥: التنوين المتتجانس Homogeneous Nucleation

٤-٥-١٥: الشروط العامة لحركة التزوج:

General Conditions of Kinetics of Vitrification

٤-٦-١٥: النظرية الكلاسيكية للتنوين المتتجانس:

Classical Theory of Homogeneous Nucleation

٤-٧-١٥: تشتت البيترون بزاوية صغيرة Small angle Neutron Scattering

٤-٨-١٥: كيف يصل تحويل فورييه (الأوم الحراري) إلى هذه الصورة؟

How Fourier transform come into this picture?

٤-٩-١٥: تفسير بيانات SANS: Interpretation of the SANS Data

٤-١٠-١٥: الاستعدادات والتحضيرات لدراسة SANS: Preparation for the SANS Study

٤-١١-١٥: بيانات SANS لجسيمات النانو: SANS Data for Nano Particles

٤-١٢-١٥: صحة افتراضات جيمس James' Assumptions: Validity of James' Assumptions

٤-١٣-١٥: الحد الأقصى للتنوين ونصف قطر غينيي جسيمات النانو:

Nucleation Maximum and Guinier Radius of Nano Particles

٤-١٤-١٥: إنضاج اوستفالد لجسيمات النانو والنمو:

Ostwald Ripening for Nano Particles and the Growth

٤-١٥-١٥: عملية إعادة الذوبان لجسيمات النانو:

Redissolution Process for Nano Particles

الفصل الخامس
الخواص الميكانيكية
Mechanical Properties

الفهرست

- 1-5: المقدمة (Introduction)
- 2-5: المفاهيم النظرية (Theoretical aspects)
- 2-5-1: تحليل بيانات المثانة النظرية Data Analysis of theoretical strength
- 5-3: البالورات النانوية لكاربيد السيليكون (Strength Of Nano Crystalline Sic)
 - 1-3-5: المفاهيم الأساسية (Basic concepts)
 - 2-3-5: نظرية ويل (Weibull theory)
 - 3-3-5: معامل شدة الاجهاد (Stress intensity Factor)
- 5-4: تجربة قياس المثانة preparation for strength measurement
 - 1-4-5: تحضير المسحوق النانوي وخواصه
- (Nano powder preparation and characteristic
 - 2-4-5: قياس المثانة strength measurement
 - 1-2-4-5: مثانة الشنی (الانحناء) Flexurap strength
 - 2-2-4-5: مثانة صلابة التكسير (Fracture toughness)
- 5-5-1: مقارنة البيانات الميكانيكية لكل من β و α لكاربيد السيليكون (sic) (comparison of mechanical data)
 - 2-5-5: مقاومة مثانة اللي الى حبيبات (flexural strength of α - sic)
 - 5-5-3: البنية الدقيقة (Microstructure)

الفصل السادس

المواد النانوية وتطبيقاتها

Nano materials and their applications

الفهرست

- 1-6 المقدمة (Introduction)
- 6-2 انواع المواد النانوية Type of nano materials
 - 1-2-6 النقاط الكميه (Quantum dots)
 - 2-2-6 الفولورين (Fullerene)
 - 2-2-6 الكرات النانوية (Nano Balls)
 - 2-2-6 الجسيمات النانوية (Nano particles)
 - 5-2-6 جهاز دندربريز (Dendrimers)
 - 6-2-6 الانابيب النانوية (Nano tubes)
 - 7-2-6 الاسلاك النانوية (Nano wires)
 - 8-2-6 الالياف النانوية (Nano fibers)
 - 9-2-6 المترابقات النانوية (Nano composites)
- 6-2-6 احويل الحفر للعجلات (Catagytic converters for auto mobiles)
 - 6-2-6 الانابيب الكاربونية النانوية (Carbon Nano tubes)
- 6-3: تطبيقات المواد النانوية (Application of Nano Technology)
 - 1-3-6 التطبيقات الطبية (Medical Application)
 - 2-3-6 الطب النانوي nano Medical
 - 3-6 الدراسات والتطبيقات الطبية المستقبلية للنانو تكنولوجيا
 - 4-3-6 المنتجات الطبية النانوية (Medical nano products)
 - 5-3-6 المعدات والاجهزه الطبية النانوية الدقيقة (Nano medical tools and apparatus)
 - 6-3-6 التطبيقات العسكرية (Nano Military)
 - 7-3-6 الادوات المنزلية Home apparatus
 - 8-3-6 البصريات optics
 - 9-3-6 الاتصالات communication
 - 10-3-6 الاغذية النانوية Nano Foods
 - 4-3-6 المواد المغناطيسية النانوية وتطبيقاتها Application of nano magnetite materials

- 5- تكنولوجيا وتطبيقات النانو في معالجة المياه **Nano application in water treatment**
- 6- الزراعة المائية **Nano- agriculture**
- 6- تقانة النانو في مستحضرات التجميل **Nano technology in cosmetic materials**
- 6- الألياف النانوية في صناعة النسيج **Nano-Fiber in texture industry**
- 6- تطبيقات النانو في البناء **Nano technology in building**
- 6- جدران وشوارع لتنقية الماء **walls and streets for air refinement**
- 6- تطبيقات النانو في البيئة **Nano application in environment**
- 6- وقائي 1-10-6 **protection**
- 6- تلوث الماء (التلوث المائي) **water contamination**
- 6- تلوث التربة (التلوث الأرضي) **Earth contamination**
- 6- تكنولوجيا النانو في تنقية المياه والهواء **Nano technology air and water refinement**
- 6- تكنولوجيا النانو لتنقية الماء **Nano technology in air refinement**
- 6- ظاهرة الحفر الضوئي **optical stimulant phenomena**

الفصل السابع

فوائد وعيوب ومستقبل تقنيات النانو في تطور المجتمع

Nano technology advantage, dis advantage and future

الفهرست

1-7 : مقدمة (Introduction)

7-2: فوائد النانوتكنولوجي (Nano Technology Benefits)

7-3: عيوب النانوتكنولوجي (Nano Technology Defects)

7-4: المخاوف المستقبلية في المجال (Future Fear In Field Of)

أ- العسكري (Future Fear in Military Field)

ب- مجال الأقمار الصناعية (Space Field)

7-5: التفائل المستقبلي : (Future Hope)

أ- المجال الطبي (Medical aspect)

ب- المخاوف المستقبلية من تقنيات النانو (Nano- technology Future fear)

الفصل الاول

أساسيات ومبادئ المواد النانوية

Basics— Principles of Nano materials

1- علم المواد (Materials Science)

هو العلم الذي يعني بدراسة العلاقة بين تركيب وخصائص المواد لتطوير او ايجاد مواد جديدة من المواد الاساسية مثل المواد البلورية (الالمعادن والسيراميك) والمواد غير البلورية (كالزجاج والبلمرات). كل هذه المواد لها تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة وواسعة تستخدم لخدمة الانسان. تطورت هذه المواد بسرعة مع تطور التقنيات والاستخدامات المختلفة. ان تقنية النانو تقع ضمن هذه التقنيات المتطورة المتولدة في هذا الزمن.

2- هندسة المواد (Materials Engineering)

هندسة المواد تعنى بانتاج مواد جديدة أو منظومات جديدة باستخدام المواد الاساسية أو تطوير تقنية حديثة لإنتاجها. ان تركيب المواد يعني كيفية ترتيب الذرات والجزيئات داخل المادة. ان الاختلاف في خواص المواد يعود الى كيفية ترتيب الذرات أو الجزيئات داخل المواد واختلاف الترتيب الالكتروني للذرات واختلاف ترتيبها داخل المادة مما يدعوا الى تحسين الخواص الميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والضوئية للمواد. إن الهدف من دراسة المواد هو معرفة خواصها بغية استخدامها خلال عمليات التصميم والتنفيذ وفقاً ملائمتها للأهداف المحددة للاستخدام. وهناك عوامل اخرى تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار المواد اثناء الاستخدام هي:-

أ- طبيعة الأحمال المستخدمة للجهاد(stress)، الانفعال(strain)

ب- فترة استخدام الأحمال.

ج- الظروف التشغيلية خلال فترة الاستعمال. اي اختيار المواد التي لا تؤثر الظروف البيئية

على خواصها التصميمية طيلة فترة الاستخدام.

3-1- تصنیف المواد:- Material classification

تقسم المواد وفق الأسس الكيمائية والتركيب الذري إلى:-

1-3-1 - التصنیف القديم

أ - الفلزات والسبائك الفلزية (Metals and metals alloys) :-

الفلزات هي العناصر النقية من المواد المعدنية مثل الذهب والفضة ، اما السبائك الفلزية فهي المزيج المتتجانس من تفاعل الفلزات النقية وتكون اما حديدية وغير حديدية مثل اكاسيد وكاربيدات المواد ومتناز بخواصها التوصيلية الكهربائية والحرارية والميكانيكية ذات المقاومة العالية للإجهاد وللتآكل وذات صلادة عالية.

ب - المواد الخزفية (Ceramics) :-

عبارة عن مركبات مؤلفة من العناصر المعدنية وغير المعدنية وتتكون من الاوكسيدات، والنتريدات، والكاربيدات مثل اوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) واوكسيد السيلكون (SiO_2) وتتركب من الطين المعدني (البورسلين) والزجاج والالياف الزجاجية والسمنت (Cement) ومتناز بالخواص الآتية:-

- الميكانيكية:- ذات مقاومة عالية للأحمال والاجهادات، التأثيرية العالية

(Susceptibility)، عالية الصلاحيّة، غير قابلة للطرق والسحب والتشكيل، تحمل

درجات الحرارة العالية ومقاومة للتآكل والبرق.

- الكهربائية:- رديئة التوصيل الكهربائي والحراري.

- الضوئية:- لا تسمح بمرور الضوء (معتمة) وبعضاها شفاف او نصف شفاف.

- الاستخدام:- تستخدم في صنع العوازل واستخدامات عامة مثل تصنيع المقصات، اقداح

الشاي و بلاط البناء والارضيات، والمزهريات.

ج- البوليمرات (Polymers) عبارة عن مواد عضوية منضمنة المواد البلاستيكية والمواد المطاطية تتكون من الكاربون والهيدروجين والعناصر غير المعدنية الأخرى (اوکسجين، النيتروجين، والسلیکون) ذات تركيب جزيئي كبير وتشمل على البولي اثيلين (polyethylene-PE) نايلون، بولي ميثيل كلوريد (polyvinylchloride-pvc)، بولي كاربون (poly carbon) وتنصف بالخواص الآتية:-

خفيف الوزن، مادة عازلة للحرارة، غير موصل للتيار الكهربائي، مقاوم للتأكل والصدى، قابل للتشكيل.

ويستخدم في الحالات الآتية:- صناعة الأقمشة، لعب الأطفال، أنابيب نقل السوائل مثل الماء والسوائل الكيميائية، صناعة الثلاجات. حافظات الطعام والسوائل، صناعة هياكل المركبات، اجهزة الهواتف، العدسات اللاصقة، أغطية السلامة.

-**المواد المتراكبة (composite materials)**

وتكون من اثنين او اكثر من المواد المنفردة مثل المعادن، السيراميك، البوليمر ومن انواعها مركبات الالياف الزجاجية (Fiber glass) والمكون من الزجاج مضاد اليه البوليمر ويتضمن الايبوكسي (Epoxy) والبوليستر (Pollster). ان الهدف من التصميم العام للمتراتكبات هو الوصول الى خواص متميزة للمادة الناتجة من اضافة نسب وزنية او حجمية معينة من مادة او اكثر من خلال اضافة المادة الداعمة (Materials Reinforcement) الى مادة الاساس (Matrix) وتحللت جيدا للحصول على مركب متجانس توزع داخله المواد الداعمة بصورة جيدة على ان لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها البعض او مع مادة الاساس بحيث تحافظ على صورتها هويتها وخصائصها داخل قالب المنتج النهائي للمركب لغرض الحصول على منتج له خواص اضافية تختلف عن المواد الاساس، مثلاً :-

- يعتبر المطاط المادة الاساس لأطار السيارة وتضاف اليه شبكة من أسلاك رفيعة من مادة الفولاذ لجعل من مادة الاطار ذات قابلية مقاومة الاجهادات.

- يكون الاسمنت المادة الاساسية لخرسانة البناء ويضاف اليه الرمل والخرسى وهي المواد الداعمة لإنتاج مادة لها القابلية على تحمل اجهادات الحمل.

2-3-1: المواد المتقدمة:- (Advanced Materials)

تصنيف المواد المستخدمة وفقا للتطبيقات التقنية المتقدمة الى:

- أشباه الموصلات ذات التوصيلية الكهربائية بين الموصلات والعوازل ومقاومة نوعية بين 10^{-3} الى 10^9 (اوم.سم) وفجوة طاقة ضيقة. تستخدم في تصنيع الخلايا الشمسية والترانزستورات والدايودات.

- المواد الحيوية (Bio materials) وهي المواد المتاغمة مع أنسجة الجسم الحية.

- المواد الذكية (Smart materials) وهي المواد التي تتحسس وتستجيب إلى المتغيرات في البيئة المحيطة بها بصورة تلقائية.
- المواد النانوية (Nano materials) وهي المواد ذات الإبعاد الدقيقة والمقاسة بقياس الذري والجزيئي وتكون حجوم دقائقها بين (0 - 100) نانو متر وتميز مساحتها السطحية العالية.

4-1: المواد النانوية (Nano materials)

وهي مواد حديثة التصنيف ذات الابعاد الدقيقة و خصائص ساحرة وتقنيات هائلة واعدة وهي تنتمي لأحدى المواد الاربعة الخرف والمعادن والبوليمر والمركبات وهي تشبه المواد الاعتيادية ولا تختلف عنها في التركيب ولكن تختلف في الحجم والابعاد فالنانو جزء من المليار من المتر (النانو جزء من الف مليون من المتر⁹ 10) فالنانو اصغر بـ(100.000) مرة من قطر شعرة الانسان. ان المواد الاعتيادية يحكمها الميكانيك الكلاسيكي (ميكانيك نيوتن) اما المواد النانوية فيتحكمها الميكانيك الكمي الذي يتعامل مع حالة الاجسام الساكنة والمحركة بتأثير القوة المسلطة عليه. ولتطبيق تقنيات النانو يجب الالتزام بما يلي:-

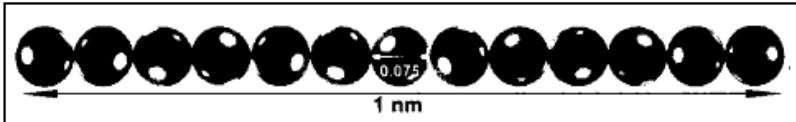
- القابلية على التعامل مع الذرات المنفردة.
- استخدام الات دقة والات مجهرية مثل المجموعات (Assembler) لها القدرة على دراسة الذرات والجزيئات مثل STEM.
- خلق مجموعات قادرة على بناء المواد النانوية مثل المستنسخات (Replicators)
- استخدام طرق التصنيع الصعودية (Bottom - up) والنزولية (Top - down). و تقسم المواد النانوية الى:-
- المواد النانوية احادية الابعاد: وتشمل جميع المواد التي يقل قياس احد ابعادها عن 100 نانو متر اي لها بعد واحد مثل الاغشية الرقيقة (Thin layers) او الافلام رقيقة السمك (Thin films) المستخدمة في تغليف المنتجات الغذائية والمواد النانوية المستخدمة وفي طلاء الابنية.

- المواد النانوية ثنائية الابعاد:- وهي المواد التي لها بعدين وتقل ابعادها عن 100 نانو متر مثل انبيب الكاربون النانوية (Nano tubes) والالياف النانوية والاسلاك النانوية (Nano wires)

- المواد ثلاثية الابعاد:- وهي المواد التي لها ثلاثة ابعاد على المحاور x,y,z وتقل ابعادها عن 100 نانو متر مثل الكرات النانوية، الحبيبات النانوية، مساحيق الفلزات المواد السيراميكية وهي فائقة النعومة.

5-1: تقنية النانو (Nano Technology)-:

تقنية النانو تقنية متطرفة وتعامل مع تكوين الجسيمات المتناهية الصغر وتطبيقاتها وبصورة اعتيادية عندما يكون مدى حجم الجسيم بقياس (100-1) نانو متر وبهذا يسمى جسيم او دقيقة متناهية الصغر او هي العلم الذي يهتم بدراسة ومعالجة المواد على المقاييس الذري و الجزيئي. ولتوسيع فكرة هذا المدى الحجمي حيث ان 1 نانو متر = 10 انكستروم ويساوي (10^{-9}) متر، وفي اكسيد المواد ان قطر ايون الاوكسجين= تقريبا 1 انكستروم. ان اربعة عشر ايونا من الاوكسجين تكون تقريبا عشرة انكستروم او واحد نانو متر كما في الشكل (1-1).



شكل (1-1): يمثل 1 نانو متر

ان الميل في تحضير المواد السيراميكية ان يكون المسحوق السيراميكي بعد تلدينه يمكن الوصول الى مادة كثيفة وحبوب ذات خواص جيدة واستخدامات مختلفة. ان انبيب الكاربون النانوية المعروفة بأنها اقوى المواد من حيث متانة الشد والمقاومة كونها محاطة بأسلاك نانوية مصنوعة من مركب السمنتيت النانوي (Fe_3C). وتتمثل تقنية النانو في توظيف المواد النانوية بتصنيع اجهزة وادوات ذات ابعاد نانوية وتم من خلال اعادة ترتيب ذرات المواد او تغير الترتيب الذري للمادة للحصول على مواد جديدة ذات خواص افضل من سابقتها فمثلا اعادة ترتيب ذرات الرمل مع بعض الاضافات الملائمة لتصنيع رقائق الحاسوب او اعادة ترتيب ذرات الطين والماء والهواء للحصول على مواد غذائية. ان استخدام تقنيات نانوية خاصة هو اكثر دقة للحصول على مواد ذات مساحة سطحية تسبب زيادة الفاعلية للمادة (Reactivity). ان التكثيف او

التصليب يحدث افضل عند درجات الحرارة الاعتيادية والذي يؤدي الى تحسين خواص المواد مثل مقاومة القشط و التآكل وتحسين الخواص الميكانيكية والضوئية والمغناطيسية وجعل استخدامها افضل واسع في مجال تصنيع المعدات.

1-6: الميكانيك الكمي (Quantum Mechanics)

الميكانيك الكمي هو احد فروع العلوم الميكانيكية الذي يتعامل مع خواص سلوك الذرات والجزيئات من خلال مفاهيم الميكانيك الكمي و بالقياس المجهري و يمكن اعتباره وفقا للنظريات الاساسية من الظواهر الذرية. ولفهم سلوك الجسيمات النانوية من الضروري معرفة النقاط الآتية:-

- ان الشرموداينمك يتعامل مع السعة الحرارية للمائع اما الميكانيك الكمي فيتعامل مع التغيرات الخاصة لحالات الطاقة للجزيئات ذات الحركة الدورانية.

- الكيمياء تعامل مع تغير المادة من شكل الى اخر اما الميكانيك الكمي فيتعامل مع حالات الاهتزاز والتراكيب للجزيئات المتفاعلة عند حصول التفاعل.
- يتعامل الميكانيك الكمي مع العزم المغزلي لنواة الذرات وحالات توزيع الذرات.
- التحليل الطيفي يعني على اساس التغيرات المختلفة في مستوى طاقة الكم اما الميكانيك الكمي فيتعامل مع اندماج حالات حديثة من الفيزياء النووية والكيمياء. ان التطبيقات الحديثة للميكانيك الكمي تعود جذورها الى تطور الفيزياء الحديثة خلال القرن العشرين وتعتبر التجارب القديمة الاساس في بناء الفيزياء والميكانيك الكمي المجهري وان اعمال بلانك وانشتاين وهيزن بارك و شروdonker تمثل اللبنة الاساسية في بناء وتفسير الميكانيك الكمي.

1-6-1: اسس الميكانيك الكمي (Basics of quantum mechanics)

ان وضع سبعة ايونات من الاوكسجين بمستوى واحد تشكل اصغر مستوى من مستويات جسيمة النانو كما في الشكل(1-2). ويعتبر هذا المستوى الاساسي في الميكانيك الكمي. ان فهم الذرة او سلوكها او جسيمة النانو المستقرة في شبكة الجزيئات (النسيج الجزيئي) او الجمجمة الجزيئي يسهل فهم الميكانيك الحديث الكمي. ان توضيح مجالات الميكانيك الكمي تعتمد على الميكانيك الكلاسيكي فهو الاساس في ظهور الميكانيك الكمي بشكل عام ولكي نتكلم عن الميكانيك الكمي يجب توضيح مجالات الميكانيك المختلفة. والتي تشمل:-

- نظرية المجال الميكانيكي الكمي وامثلة بيكانيك بولي، ديراك، شروdonker.

- الميكانيك الكمي المتمثل بـ ميكانيك بلانك بور، شرودنكر، ودي برولي.
- الميكانيك النسيي لأينشتاين.

- الميكانيك الكلاسيكي هو الاساس في ظهور فروع الميكانيك المختلفة.

1-6-1: الميكانيك الكلاسيكي (ميكانيك نيوتن) Classical Mechanics

هو أحد العلوم الفيزيائية الذي يتعامل مع حالة الاجسام الساكنة والمتحركة بتأثير القوة المسلطة عليه بالقياس الارضي او دراسة حركة اي مجموعة ميكانيكية لتحديد احداثيات موقعها كدوال للزمن. ويعتبر اقدم العلوم الفيزيائية. درس ارخميدس العتلات والاجسام العائمة. واستتبع ستيفن قوانين المتجهات للقوى، ووضع معظم قوانين علم السكون. ويعتبر غاليليو اول من درس علم الحركة. كما يعود الى نيوتن الاستنتاج الدقيق لقوانين الحركة وقانون الجاذبية. تطور علم الميكانيك على ايدي مجموعة من العلماء مثل دافنشي وفارغون ولبلاس وينقسم علم الميكانيك الكلاسيكي الى علم السكون وعلم الحركة.

1-6-2: الميكانيك النسيي او ميكانيك أينشتاين (Relative – Mechanics)

وضع مبدا النسبية جاليليو أن التأثيرات المتبادلة بين الاجسام يمكن ان تحدث بصورة فورية بفرض ان سرعة التأثيرات لامكانية. ولكن حسب مفهوم مبدا نسبية أينشتاين ان التأثيرات لا تظهر الا بعد مرور فترة زمنية محددة على فرض ان سرعة انتشار التأثيرات المتبادلة محدودة ايضاً، وان السرعة الحدية لانتشار التأثيرات المتبادلة ثابتة في مجموعات الاسناد القصورية. ان الميكانيك القائم على مبدا النسبية يسمى الميكانيك النسيي.

- نظريات المجال الكمي.

- الميكانيك الكمي.

1-6-2: خلفية الميكانيك الكمي (Back ground quantum mechanics)

عام 1872 شاهد هارتس توهج الجسم الصلب عند تسخينه وتدخله الطاقة على شكل حزم وتخرج منه على هيئة اشعة فوق البنفسجية. وتنطلق منه شرارة اسرع بقليل من المتوقع. هذه الشرارة هي بداية يزوج مفهوم الكم. وفي عام 1900 انغمس بلانك في التفكير الخالص على ما تناوله هارتس. فافتراض ان الطاقة لابد وان تنطلق على شكل حزم واطلق على هذه الحزم اسم الكم واصفاً معادلته للإشعاع المشهورة وكما يلي:-

$$(1-1) \quad \text{كم الطاقة } (E) = \text{ثابت بلانك } (h) \times \text{التردد } (f)$$

وفي عام 1905 افترض بور ان الذرة تتكون من بروتونات موجة الشحنة ونترونات متعادلة الشحنة مكونة نواة الذرة وتدور حول النواة الكترونات سالبة الشحنة بمدارات مختلفة وفقا الى مستوى طاقة الالكترونات.

عام 1913 اعلن البرت انشتاين نظرية جديدة تتعلق بالديناميكية الكهربائية للأجسام المتحركة سميت حاليا بالنظرية النسبية الخاصة موضحا ان كل كم من الطاقة الداخلة او الخارجة تسلك سلوك الموجة وسلوك الجسيم (جسيمة الضوء الذي يسمى الان الفوتون). بين العالم جونسن عند اصطدام الاشعة فوق البنفسجية. الاسطح المعدنية تمنح الالكترون طاقة تسبب انبعاثه (وتعرف حاليا بالظاهرة الكهرو ضوئية) وهذا سبب ظهور الشرارة الكهربائية في حلقة هرتز بشكل اسرع من المتوقع وفي عهد بلانك ظهرت مشاكل وظواهر لم تفسر علميا الا عند تفسير طيف الجسم الاسود بافتراض انبعاث وامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي بكمات معينة والتي كل منها تحتوي على طاقة $hf = E$ حيث ان f تردد الاشعة، h ثابت بلانك.

وبالرجوع الى فترة تاريخية قبل عام 1900 وباعتماد تصورات احصائية اعتقاد علماء الفيزياء بان القوانين التي تحكم العالم الكبير (**Macro world**) سارية الحكم على العالم الصغير (**Micro world**). هذا الحكم اوجد مشكلة ولم يفسر ظاهرة اشعاع الجسم الاسود مما ادى الى عدم ملائمة هذا النظام. واستنادا الى اعمال Rayleigh Jeans و Wines. التي بلورت وفسرت قوانين الاشعاع مما ادى الى ظهور نظريات الميكانيك الكمي الذي انسلاخ عن الميكانيك الكلاسيكي والمغناطيسية والكهربائية والثرمو داينمك والبصريات وبنزوج علم جديد او فرع من فروع الميكانيك والذي يشرح تجريبيا مشاهدات للطاقة (E) بوجه لها طول موجي وتعدد وان طاقة الاشعاع (E) للجسم الاسود عندما تسخن الى درجات محددة. ان تطور الفيزياء خلال القرن العشرين والتجارب القديمة منذ مئة سنة اوجدت اساس فزيائي صلب الى الميكانيك الكمي الجهي واعمال بلانك وانشتاين وبور وبرولي وهنريوك تمثل الاساس القوي في الفيزياء قد خلق عهداً سهلاً وطور مفهوم الميكانيك الكمي.

3-6-1: المعادلات التفاضلية للميكانيك الموجي

(Differential equations of wave mechanics)

شل الميكانيك الموجي على معادلات تفاضلية يمكن من خلالها وصف حركة الاجسام:-

$$\frac{d^2y}{dx^2} + f(x)y = 0 \quad \dots \quad (1-2)$$

حيث ان $f(x)$ دالة للمتغير المستقل (x) ومن خلال هذه المعادلة يمكن رسم علاقه بين y و x حيث ان قيم y و $\frac{d^2y}{dx^2}$ لقيم غير محددة (x) . ويمكن وضع صيغة مكافئة اخرى بوجود حلين مستقلين على y_1 , y_2 وهو: $Ay_1 + By_2 = 0$ وهو حل عام يمكن عرضه برسم بياني.

ان ابسط حل للمعادلة (1-1) عندما تكون دالة (x) f ثابتة وتأخذ الصيغة الآتية:-

- اذا كانت $f(x)$ ثابت ووجب القيمة، $f(x) = k^2$ تكتب المعادلة بالصيغة الآتية :-

$$Y = A \cos kx + B \sin kx \quad \dots \quad (1-3)$$

حيث ان $Y = a \cos(kx + \epsilon)$ هي ثابت غير محددة وان الحل يوضح في الشكل $a(1-1)$

- اذا كان $f(x)$ ثابت وسالب القيمة حيث يمكن وضعه بالصيغة $f(x) = -k^2$ ونحصل على الحل e^{kx} , e^{-kx} من الحل العام المعادلة:-

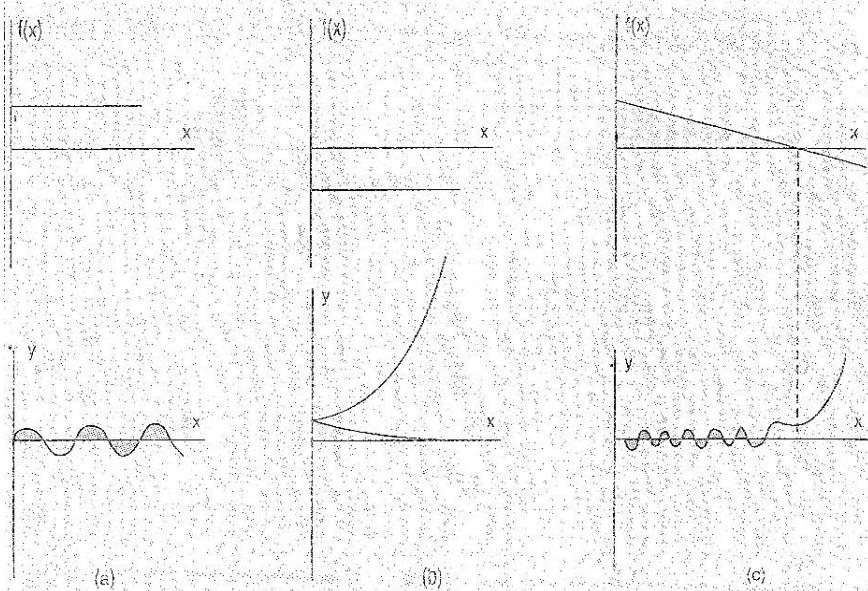
$$Y = Ae^{-kx} + Be^{kx} \quad \dots \quad (1-4)$$

ويوضح هذا الحل في الشكل (1-2) أ، ب، ج. وفي الحالة العامة عندما يكون: $f(x) \neq 0$ غير ثابت فمن البساطة يمكن بيان ان y تكون دالة أسيّة وعندما تكون $f(x) > 0$ موجب وان

$y = d^2y/dx^2$ كما موضحة في الشكل (2-1).

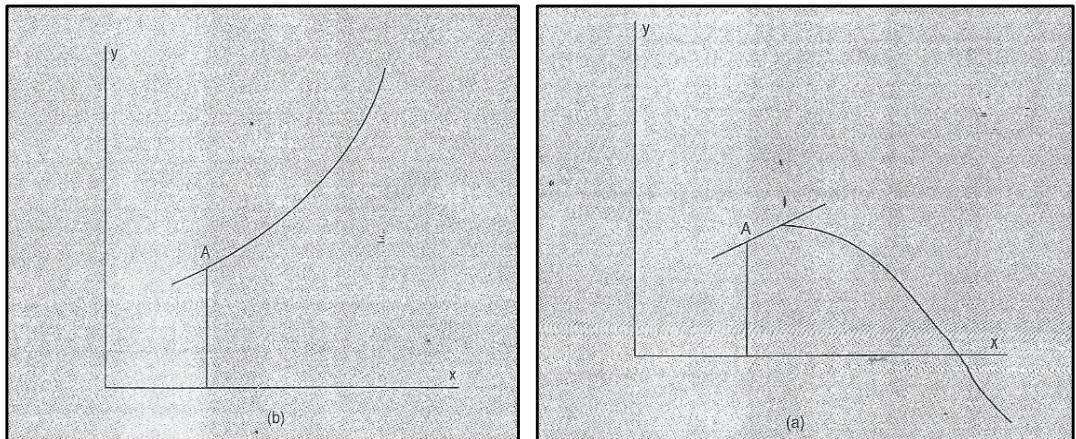
- عندما تكون $f(x) < 0$ سالبة تكون كل من y , d^2y/dx^2 نفس الاشارة ويزداد الميل في كل نقطة زيادة أسيّة كما موضحة في الشكل (3-1) ب. ان الحل العام الى y وفقا الى الدالة $f(x)$ عندما تتغير الاشارة موضحة في الشكل (2-1) أ، ب. ان افضل طريقة حل المعادلة (1-1) هي طريقة

wentzel-kramers-Brillouin (WKB)



شكل (2-1) حل المعادلات التفاضلية $y'' = f(x) + y$

لأي شكل اعتباطي الى $f(x)$ بتغير الاشارة $f(x) = -V^2 L_1 b$, $f(x) = k^2 L_1 -a$



شكل (3-1): رسم y مقابل x -(a) لدالة تناقصية (b) لدالة تصاعدية.

حيث ان $Y = a e^{iB}$ حيث ان a, b كلاهما دالة الى x , وان Y تمثل سعة التذبذب، B قابل الطور حيث ان حل المعادلة (1-1) يكون كالتالي:-

$$Y = \text{const } F^{-1/4} \exp [\int f] \dots (1-5)$$

حيث ان سعة التذبذب تزداد عندما تكون (x) صغيرة وان الشكل (1-2)ج يمثل ازدياد تردد الموجة

4-6-1: تكميم الطاقة (Quantization of energy)

بالرجوع الى فترة تاريخية بسيطة قبل عام 1900 م وبالاعتماد على تصورات احصائية يظهر لنا اعتقاد علماء الفيزياء بان القوانين الطبيعية الحاكمة للعالم الكبير هي نفسها تطبق على العالم الصغير. هذا الاعتقاد اصبح مشكلة ولم يفسر ظاهرة اشعاع الجسم الاسود مما ادى الى عدم صحة هذه الاحكام. ان اعمال وينز (Wines) بلورت وفسرت قوانين الاشعاع مما ادى الى ظهور نظريات الميكانيك الكمي الذي انسلاخ عن الميكانيك القديم والمغناطيسية والكهربائية والترمودينمك والبصريات ويرز كعلم جديد او فرع من فروع الميكانيك والذي يفسر تجريبيا ما تعنيه الطاقة (E) وطول الموجة وان اشعاع الجسم الاسود يمثل بموجة لها طول موجي وتتردد مستمرة وان الاشعاع ينبعث من الاجسام السوداء عندما تسخن الى درجات حرارية محددة. ان نظرية اشعاع الجسم الاسود التي طورها ماكس بلانك (Maxplanck) عام 1947 م مفترضا ان الانبعاث والامتصاص للإشعاع ينبع من بعض انواع المتنذذبات (oscillators)، ان فرضية بلانك حددت حينها من ان الاشعاع الكهرومغناطيسي فقط يعمل على تحضير المتنذذبات. وخلال عام 1878 شاهد هيرتز توهج الجسم عند تسخينه نتيجة امتصاص الطاقة وانبعاثها على شكل حزم او هيئة اشعة فوق البنفسجية وان انطلاق الشارة اسرع بقليل من المتوقع.

تعتبر ملاحظة هيرتز هي بداية بزوغ الكم وفي عام 1900 انعمس بلانك في التفكير بظاهرة هيرتز على ان الطاقة لابد وان تنطلق على شكل حزم واطلق على هذه الحزم اسم كم واحدا معادلته المشهورة بالشعاع:- كم الطاقة (E) = ثابت بلانك (h) في التردد (f) وفي عام 1905 افترض بور ان نواة ذرة الهيدروجين تتكون من بروتونات موجبة الشحنة ونيترونات متعادلة وتدور حولها الكترونات سالبة الشحنة بمدارات مختلفة وفقا الى مستوى طاقة الالكترون.

وفي 1913 اعلن البرت اينشتاين نظرية جديدة بالديناميكية الكهربائية للأجسام المتحركة تسمى حاليا بالنظرية النسبية الخاصة. افترض اينشتاين على ان كل كم طاقة يسلك سلوك الموجة وسلوك الجسيم (جسيم الضوء الذي يسمى الان فوتون). وعند اكتشاف جونسون الالكترون اوضح ان الاشعة فوق البنفسجية عندما تسقط على السطوح المعدنية تزود الالكترون بطاقة مما تسبب

انبعاثه (الظاهرة الكهروضوئية). وهذا ما يفسر ظهور الشارات في حلقة هيرتز بشكل اسرع من المتوقع. ظهرت مسائل لم يتم تفسيرها علميا الا في عهد بلانك عام 1900 عند تفسيره طيف الجسم الاسود بافتراض انبعاث وامتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي بكمات ومضدية والتي كل منها تحوي على طاقة $(E = hf)$ حيث ان f يمثل تردد الاشعاع، h يمثل ثابت بلانك والتي استعملت لاحقا من قبل أينشتاين. وفي عام 1905 م طور أينشتاين مفهوم تكميم الطاقة استنادا الى ظاهرة الاشعاع التلقائي وعمليات امتصاص وانبعاث الاشعة بواسطة تأثير الظاهرة الكهروضوئية. وفي عام 1913 جمع بور بين الفيزياء القديمة وفرضيات تكميم الطاقة لطيف ذرة الهيدروجين بالفرضيات الآتية:-

- الالكترونات في ذرة الهيدروجين تتحرك حول النواة (بروتونات + نيترونات) في مدارات دائرية (حالات مستقرة) دون اطلاق طاقة.
 - ان الحالات المستقرة المسموح بها تمثل بالآتي:-
 - $L = m v r$ حيث L يمثل العزم الزاوي للإلكترون، r = قطر مدار الالكترون m كتلة الالكترون، v سرعة الالكترون.
 - عند انتقال الالكترون من حالة طاقة الى اخرى من E_1 الى E_2 حيث E_2 اكبر من E_1 ينبعث اشعاع كهرومغناطيسي (فوتون) من ذرة الهيدروجين. علما ان تردد عملية الانبعاث يحسب بالعلاقة الآتية:-
- $$F = E_2 - E_1 / h$$

5-6-1: تطوير نظرية كم جديدة (Development of new quantum theory)

عام 1925 م طور العالم هيزنبرك (Heisenberg) نظام علم الميكانيك الكمی، من خلال مراجعة وتحليل بيانات المعلومات الميكانيكية القديمة على اساس فرضيته بان النظرية الذرية يجب ان تناقش الظواهر التي تم مشاهدتها، وبشكل افضل من اشكال المدارات الإلكترونية. التي وضعت من قبل (نظرية بور) والتي ظهرت اخيرا في مصفوفة الميكانيك من خلال المصفوفات الجبرية والتي من خلالها ظهر الميكانيك الموجي. ان نظرية الموجات المادية والتي تنص على ان: $\lambda = h/p$ حيث ان p تمثل زخم الجسم و λ طول الموجة و h ثابت بلانك. وبينما الفترة الزمنية التي تم وضع المصفوفة الميكانيكية ادخل شرودنکر (Schrodinger) عام 1926 م معادلة الحركة بناء

على اساس المعادلة التفاضلية الجزئية للموجات المادية والتي برهنت رياضيا ان الموجات الميكانيكية تكافىء المصفوفة الميكانيكية. ولكن تفسيرها الفيزيائي غير واضح. تصور شروdonكر (Schrodinger) ان موجة دي برولي (الإلكترون يتصرف كونه جسيم ووجه في وقت واحد). ولكن هناك صعوبات عندما تكون الموجة جزئياً تعكس وجزئياً تنتقل بالوسط ولكن غير ممكن للإلكترون ان يتحلل الى مركبتين واحدة الى الانتقال والاخر الى الانعكاس.

بالنسبة الى معادلة موجة الجسيم افترض شروdonكر (Schrodinger) ان الموجة تنتقل على شكل حزم (wave packet) واستخدام قاعدة هاملتون (Hamiltonian) وكما يلي:-

- افترض هاملتون وجود علاقة تربط بين ميكانيك الجسيم وتوزيع الحزم البصرية بما يسمى ميكانيك هاملتون.
- معادلة الموجة البصرية تحول الى هيئة (Geometrical) بصرية اذا كان طول الموجة يساوي صفر.

وكذلك افترض شروdonكر ان ميكانيك نيوتن القديم هو حالة حدود للميكانيك الموجي والمشتقة الثانية لوجة الجسيم لغرض الوصف الكامل لحركة الجسيم بواسطة حركة الموجة ويجب ان تكون:-

- لإيجاد تمثيل مناسب لوجة الجسيم الاحدادي.
- وجود حركيات خاصة (Kinematic) مكافئة الى حزمة ومسار الجسيم.
- حزمة الموجة (wave packet) والتي تحقق الشروط اعلاه لغرض اكمال وصف حركة الجسيم بواسطة حركة الموجة يجب القيام بما يلي:-
 - ايجاد تمثيل مناسب لوجة الجسيم المنفرد.
 - هيئة مكافئ حركي لوصف المسار المنحني للجسيم.

الموجة الموضعية والتي سعتها تساوي صفر في كل مكان تسمى حزمة موجية (packed Wave) والتي تتحقق الشروط اعلاه.
مبرهنة مكافئ الحركي او خاص بالحركة المجردة

To prove the kinematical equivalent

الموجات السطحية احادية الطول الموجي في بعد واحد يمكن تمثيلها بواسطة

$$\Psi_k(x,t) = \psi(k) \exp(i(kx - wt)) \quad \dots \quad (1-6)$$

حيث ان k تمثل مركبة $-x$ الى متوجه الانتشار ويرمز لها k او $w = \frac{2\pi}{\lambda}$ وان $w(k) = 2\pi f$ النتاجي في كل مكان ماعدا في منطقة ضيقة وتعطي زيادة الى حزمة الموجة (wave packet) في حالة بعد واحد، ان هذه الموجة الجزئية يمكن تمثيلها بواسطة تحليل فوريير ($\Delta k \pm$ Fourier Analysis) وبأخذ الموجة الجزئية (wave) متمركزة في k وممتدة الى $\frac{k}{2} + \frac{\Delta k}{2}$ الى $k - \frac{\Delta k}{2}$ وعليه يكون اشتراق فوريير بين

$$\Psi(0,t) = \frac{1}{12\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) + \exp[i(kx - wt)] dx \quad \dots \quad (1-6)$$

اقصى تداخل تركيبي وجد عندما تكون $(kx - wt) = 0$ ، دعنا نفترض ان الشكل يكون $w(0,0)$

$$\Psi(0,0) = \frac{1}{12\pi} \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} F(k) dk \quad \dots \quad (1-7)$$

ولاحقاً عندما يكون الزمن Δt وابعد مسافة Δx يكون شكل Ψ

$$\Psi(\Delta x, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} F(k) \exp[i(k\Delta x - w\Delta t)] dk \quad \dots \quad (1-8)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[i(k_0\Delta x - w_0\Delta t)] \int_{k_0 - \Delta k/2}^{k_0 + \Delta k/2} F(k) \exp[i(k - k_0\Delta x) - (\Psi - \Psi_0)\Delta t] dk \quad \dots \quad (1-9)$$

ولاجل الحصول على اعلى قيمة نحتاج الى

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{(w - w_0)}{(k - k_0)}$$

عند استعمال $w(k)$ بواسطة سلسلة تايلر (Talyor series) حول k_0 نحصل على

$$w = w_0 + (k - k_0) \left(\frac{dw}{dk} \right) + (k - k_0)^2 \left(\frac{d^2w}{dk^2} \right) \quad w = w_0 \\ w = w_0 + (k - k_0)^2 \left(\frac{d^2w}{dk^2} \right) \quad \dots \quad (1-10)$$

باهمال المشتقه الثانيه الى \mathbf{W} واعلى قيمة في المعادلة اعلاه نحصل على

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \left(\frac{dw}{dk} \right)_{w=w_0}$$

$$v \text{ group velocity} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \frac{d\psi}{dk}$$

ولاجاد المكافيء الحركي الى شعاع وموجة جزئية والمسقط الجزيئي ان شرط (\mathbf{B}) يحتاج الى سرعة المجموعه العائده الى الموجة الجزيئية المساویه الى سرعة الجسيم والتي تعنی $v_g = v_p$ ان

$$\text{سرعه الجسم نقطي} = \frac{dE}{dp} = \frac{d\left(\frac{E}{H}\right)}{d\left(\frac{L}{I}\right)}$$

حيث ان الطاقة تكتب كما يلي

$$E = \frac{p^2}{2m} + v$$

والزخم يساوي

$$p^2 = 2m(E - v) = \frac{H}{\lambda}$$

وان سرعة المجموعه نكتب كمابلي:

$$v_g = \frac{d\psi}{dk} = \frac{d\psi}{d\left(\frac{L}{h}\right)} = \frac{d\left(\frac{m}{2H}\right)}{d\left(\frac{L}{R}\right)} \quad \dots \quad (1-11)$$

حيث نحتاج الى $v_g = v_p$

ومن هذا نحصل على علاقه الاتيه

$$\frac{E}{H} = \frac{w}{2H} = v$$

$E=Hv=hv=\text{Planck constant } x$

6-6-1: دالة الموجة (The wave Function)

الفرضية 4

حالة الدالة ψ معطاة كحل الى $H\psi = E\psi$ حيث ان H عامل للطاقة الكلية عامل هامiltonون. هذه الفرضية تقدم نقطة انقلاب لوضع المسالة في مصطلح الميكانيك الكمي، لأننا نسعى لأيجاد دالة الموجه لوصف النظام المراد دراسته. ان دالة hamiltonون في الفيزياء القديمة هو مجموعة الطاقة $k+v$ حيث k الطاقة الحركة الانتقالية V الطاقة الكامنة وبشكل العامل

$$H = k + V \quad \dots \quad (1-12)$$

حيث k عامل الطاقة الحركة، V عامل الطاقة الكامنة وعند وصف في المحاور الهندسية q والزمن t ان معادلة الانطلاق تكون:

$$H\psi(q_0t) = \left(-\frac{\hbar}{t}\right) \partial \psi(q_i t) / dt \quad \dots \quad (1-13)$$

والطاقة الحركية يمكن كتابتها بشكل عزم

$$k = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad \dots \quad (1-14)$$

وعند كتابتها بثلاث ابعاد

$$k = \frac{p^2x}{2m} + \frac{p^2y}{2m} + \frac{p^2z}{2m} \quad \dots \quad (1-15)$$

عند استعمال عامل العزم

$$k = \left(\frac{1}{2H}\right) \left(\frac{\hbar\partial}{idx}\right)^2 + \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar\partial}{idy}\right)^2 + \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\hbar\partial}{idz}\right)^2 \quad \dots \quad (1-16)$$

وعليه يمكن كتابة مشغل العزم

$$\left(\frac{\hbar\partial}{idx}\right)^2 = \left(\frac{\hbar\partial}{idx}\right) \left(\frac{\hbar\partial}{idz}\right) = \frac{\hbar^2}{i^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2\partial^2}{\partial x^2} \quad \dots \quad (1-17)$$

ويكون الحصول

$$k = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 \quad \dots \quad (1-18)$$

حيث ∇^2 عامل الابلاس

فعليه يكون الشكل العام للطاقة الكامنة $V = v(q_0t)$ وعليه معادلة العامل

$$\left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + \gamma(q_i \cdot t) \right\} \gamma(q_0 \cdot t) = -\left(\frac{\hbar}{i}\right) \frac{\partial \gamma(q \cdot t)}{\partial t} \quad \dots \quad (1-19)$$

هذه معادلة شروننكر التي تعتمد على الزمن وتتبسيط المسائل حذف الاعتماد على الزمن.

7-6-1: طريقة الميكانيك الكمي ومعادلات الموجة

(Quantum mechanical way and wave equations)

وفي حالة ضرب $(x - ib)$ بواسطة المافق المركب $(x + ib)$

$$(x + ib)(x - ib) = x^2 - i^2 b^2$$

$x^2 - b^2$ = قيمة وحساب الاحتمالية نعتمد دائمًا ضرب الدالة مع مراافقها المركب، ان الكمية $dV \Psi \Psi^x dv$ تتناسب مع احتمالية وجود الجسم في المنظومة في حجم العنصر حيث تحتاج الى الاحتمالية الكلية للموجة الوحدوية ويكون الجسيم في مكان ويمكن شرحه بالصيغة التالية

$$\int \Psi \Psi^x dv = 1 \quad \dots \quad (1-20)$$

وعند بلوغ الشرط ان Ψ تكون اعتيادية وباضافة Ψ تكون محددة قيمة مفردة ومستمرة وهذه الشرط تصف سلوك البئر (well behaved) دالة الموجة حيث ان سبب هذه المتطلبات كما يأتي:

1- المحدودية (Finit)

الاحتمالية الوحدوية (unity) تشير الى ضمان الشيء (surthing) وان الاحتمالية الصفرية تعني عدم تواجد الجسيم، ان الاحتمالية تتغير من صفر الى واحد اذا Ψ كانت غير محددة. وان الاحتمالية تكون اكبر من واحد.

2- القيمة (المفردة) الاحادية (single valued)

في المساحة المعطاة في الفراغ توجد احتمالية واحدة لوجود الجسيم فمثلاً احتمالية واحدة لوجود الالكترون عند مسافة محددة من نواة ذرة الهيدروجين. ولا يوجد احتمالين لوجود الالكترون في نفس المسافة المعطاة.

3- الاستمرارية (continuous)

عندما توجد احتمالية محدودة لوجود الالكترون في المساحة المعطاة بين النواة في ذرة الهيدروجين ولمستوي الكتروني ويكون هناك احتمالية مختلفة للمساحة عندما يتغير النظام، ان دالة الاحتمالية ليس لها استمرارية في دالة الموجة والتي يجب ان تكون مستمرة. اذا كان هناك Ψ_1, Ψ_2 ،
هما الخواص الآتية:

$$\int \Psi_1^x \Psi_2^x dv = 0$$

or $\int \Psi_1 \Psi_2^x dv = 0 \quad \dots \quad (1-21)$

وهنا يوجد التعامد وعندما تكون الاستقامة متغيرة ام لا وربما يعتمد على حدود التكامل.

وهنا تكون دائمًا التعامدية في فترة محددة. وهذا يكون حدود التكامل واضح في الحالات اعلاه ويكون التكامل فوق المدى الممكن للاحاديث المستعملة في dv اذا كانت الاحاديث x, z, y تكون الحدود لكل متغير اذا كانت المخاور r, θ, ϕ تكون حدود التكامل من $\leftarrow 2\pi$

$$\infty \leftarrow 0, 0 \leftarrow \pi$$

- قيم ايجن (Eigen values)

ان القيم المسموح بها والتي يملكتها التغير الحركي هي القيم المعطاة بواسطة $\phi = \alpha\phi$ حيث ان ϕ هي دالة ايجن للعامل α المطابق لقيم المسموح (a) يمكن وصف الفرضيات في الشكل التالي:-

$$\alpha \phi = a \phi$$

دالة الموجة ثابت قيمة (ايجن) دالة الموجة عامل

اذا الجزء (pertor ming) وجدنا عملية واقعية في دالة الموجة والتي تعود الى اصل الدالة مصروبة بثابت. حيث ϕ تكون دالة ايجن للعامل α والذي يمكن وصفه بالقيمة

ونأخذ العامل $\frac{d}{dx}$ نحصل على العامل الاي

$$\frac{d\phi}{dx} = ze^{zx} = e^{zx} \times \text{ثابت} \dots (1-22)$$

حيث ان e^{zx} دالة ايجن مع العامل α وقيمة ايجن a فمثلاً نحصل $\phi = e^{zx}$ والعامل a نحصل على $(e^{zx})^2 = e^{(e^{zx})^2 x}$ والتي لاتكون ثابتة فأن كانت ثابتة لدالة الاصل حيث e^{zx} ليست دالة ايجن للعامل a يستعمل العامل الى مركبه x للعزم الزاوي

$$Ix = \left(\frac{h}{i}\right) \frac{\partial}{\partial \phi} \dots (1-23)$$

لتبسيط الدالة $e^{in\phi}$ (حيث n ثابت) نحصل على

$$\left(\frac{h}{i}\right) \frac{\partial}{\partial \phi} (e^{in\phi}) = in \left(\frac{h}{i}\right) e^{in\phi} = nh \cdot e^{in\phi} \dots (1-24)$$

حيث ان (nh) ثابت زمن دالة ايجن الاصلية وان قيمة ايجن هو (nh)

7-1: النواكب التوافقية (The Harmonic oscillator)

1-7-1: اهتزاز الاجسام (The vibrating Object)

ان اهتزاز منظومة الجزيئات تعتبر احدى الصفات المهمة التي على اساسها يتم دراسة التركيب الجزيئي ب مختلف الطرق المجهريه (spectroscopy) فمثلا تعليق جسم كتلته (1 كغم) بنابض وتسلیط قوة عليه مقدارها (F) نيوتن وتحريكه ازاحة (X) سم من موقع الاستقرار وتركه نلاحظ اهتزازه حول موقع استقراره بقوة معينة وتقدر حسب قانون هوک

$$F = -KX \quad \text{حيث ان } K = \text{ثابت قوة النابض}$$

$$F = \text{القوة المعيدة على النابض (نيوتن / } m^2 \text{ او داين / سم}^2\text{)}$$

والإشارة السالبة تعني ان القوة المعيدة (restoring Force) او قوة شد النابض باتجاه معاكس للإزاحة

ان الشغل او الطاقة اللازمة لازاحة الجسم عن موقع استقراره (X) هي طاقة كامنة ويعبر عنها بقانون القوة للمسافة من 0 الى X حيث ان النابض امتد (stretched) وفق المعادلة التالية:-

$$\int_0^X F(X) dx = \int_0^X -Kx dx = \frac{Kx^2}{2} \quad \dots \quad (1-25)$$

عند ازاحة الكتلة (m) مسافة (X), وترك الجسم يتذبذب، فإنه يهتر في حركة توافقية بسيطة، وان

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{M}} \quad \text{تردد الزاوي (\omega) يحسب بالعلاقة الآتية.}$$

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \quad \text{وان التردد الاهتزازي (f) يحسب بالعلاقة الآتية}$$

ان العلاقة بين التردد الزاوي (ω) والتردد الاهتزازي (f) تكتب كما يلي: $\omega = 2\pi f$
 ان اقصى ازاحة للجسم المهتز من موقع الاستقرار يسمى السعة (Amplitude) وان تغيير الازاحة مع الزمن يحسب بقانون نيوتن الثاني للحركة: ($F=ma$) حيث ان السرعة تساوي المشتقة الاولى للمسافة $(\frac{dx}{dt})$ و التعزيز يساوي مشتقة السرعة او المشتقه الثانية للازاحة $(\frac{d^2x}{dt^2})$ وعلىه يمكن كتابة القوه ($F=ma$) كالتالي: $m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx$. ان حل هذه المعادلة مع وجود العامل الثابت يعطي قيمة جديدة الى ميكانيك الكم.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{k}{m} \right) x = 0 \quad \dots \quad (1-26)$$

2-7-1: المتذبذب التواقي ومتذبذب الكم

(Quantum Mechanical Harmonic Oscillator)

لدراسة الترتيب والمتذبذب الجزيئي فأن المتذبذب التواقي نموذج مهم في الميكانيك الكمي.

ان وصف الجسم المتذبذب والطاقة الكامنة (V) يحسب بالعلاقة الآتية :-

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{2} kx^2 \\ V &= \frac{1}{2} mx^2 w^2 \end{aligned} \quad \dots \quad (1-27)$$

حيث ان الطاقة الكلية تساوي مجموع الطاقة الكامنة والطاقة الحركية ونبدأ بمعادلة شرودنجر

(التالية: $H\Psi = EW$ وقبل البدء بكتابه معادلة شرودنجر و حلها يجب ايجاد شكل عامل هاميلتون (Hamiltonian Operator) ومعرفه الطاقة الحركية (K) والتي

$$\text{تساوي } K = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2}$$

يمكن التعبير عن الطاقة الكاملة ($2\pi^2 v^2 mx^2$), لذا يمكن كتابة عامل هاميلتون

كالاتي

$$H = \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 v^2 mx^2 \right]$$

وبحدها ان معادله شرودنجر (schrodinger) تصبح كما يلي :-

$$\left| \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} + 2H^2 V^2 mx^2 \right| \Psi = E\Psi \quad \dots \quad (1-28)$$

وتبسيط المعادلة بضربيها بواسطه $-2m$ - وقسمتها بواسطه \hbar^2 - تصبح المعادلة

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{4\hbar^2 v^2 m^3 x^2}{h^2} \right) \Psi = \left(\frac{-2mE}{h^2} \right) \quad \dots \quad (1-29)$$

$$\alpha = 2m \frac{E}{h} \cdot B = 2\pi \frac{m}{h} - m \frac{w}{h} \quad \dots \quad (1-30)$$

وكذلك :

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (\alpha - B^2 x^2) \Psi = 0 \quad \dots \quad (1-31)$$

ان هذا الشكل العام لمعادله شرودنجر في هذه المعادلة يفسر الطاقة الكامنه مع x^2 وعما اخوا
دالة غير خطيه فبذلك تكون اكثرا تعقيدا من معادلة المتذبذب التوافقى القديم او الجسم في
الصندوق الاحدى الا بعد. ان المشتقه الثانية تحتوي على الداله الاصيله والعامل x^2 للقيمه
القصوى الى قيمة كبيرة للمتغير x . ويمكن ان نفرض الداله المماثله الى $\exp(-Bx^2)$ تحقق
المعادله

$$\Psi = C[\exp(-Bx^2)] \quad \dots \quad (1-32)$$

حيث ان C ثابت، و $b = Bt_2$

ولكون حل المعادله لا نهائي عندما $\pm\infty \rightarrow x$ والتي هي شرط ااسيي ولاجل التتحقق من الحل
الاول نأخذ الاشتتقاق

$$\frac{d\Psi}{dx} = -2bxc [(-bx^2)]$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -2bc \left(\exp(-bx^2) \right) + 4b^2cx^2 \left(\exp(-bx^2) \right) \quad \dots \quad (1-33)$$

نتعامل مع الجانب اليمين من المعادله

$$\left(\frac{m^2w^2}{\hbar^2} \right) x^2 c [\exp(-bx^2)] = 4b^2 cx^2 \left(\exp(-bx^2) \right) \quad \dots \quad (1-34)$$

وبحذف العوامل المتشابكه

$$4b^2 = \left(\frac{m^2w^2}{\hbar^2} \right)$$

$$b = \frac{mw}{2\hbar} \quad \dots \quad (1-35)$$

نعمل على الطرف الذي لا يوجد فيه x

$$E = b \left(\frac{\hbar^2}{m} \right)$$

$$E = \frac{1}{2} w \hbar \quad \dots \quad (1-36)$$

حيث ان $E = \frac{1}{2} w \hbar$ ، و $b = \frac{mw}{2\hbar}$
الدالة $\Psi = c \exp(-bx^2)$

تحقق معادله شرودنجر باستعمال قيمة b وتكتب المعادله كما يلي

$$\Psi = c \left\{ \exp \left(-\frac{m^2w^2}{\hbar^2} x^2 \right) \right\} \quad \dots \quad (1-37)$$

ان هذا عامل هامليون بحالة طاقه واطي. ان حل مسألة معادلة المتذبذب التواافقى بدون البدء

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi = 0$$

$$B = \frac{(mk)^{\frac{1}{2}}}{h}, \alpha = \frac{2\pi E}{h^2}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + (\alpha - Bx^2)\Psi = 0$$

ولاجل ايجاد القيمة يجب ان نجد سلسلة من معادلات الموجه (Ψ) التي تحقق المعادلة من

- ∞ الى $+\infty$ والمعادلة يجب ان تخضع الى شرط بورن (Born-condition)

حل المعادلة يجب ايجاد حدود الى x وتشمل كل الحدود الى x وتدعى هذه بطريقة

تحصل على معادلة (Born) وبعد حدود (Hermit) هيرمت وباستخدام (Polynomial)

المتغير (z), ويشكل ($H_n(z)$) الآتى:

$$H_n(z) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{dn}{dx^n} \exp(-\frac{z^2}{2}) \quad \dots \quad (1-38)$$

تم شرح دالة موجة المتذبذب التواافقى (Ψ) وفق ثابت التواافقى (Ni) مضروبة ($Ni_{(2)}$) وبهذا تكون معادلة الدالة :-

$$H_2(z) = -4z^2 - 2, \quad H_1(z) = -2z, \quad H_0(z) = 1$$

$$H_4(z) = -16z^4 - 48z^2 + 12, \quad H_3(z) = 8z^3 - 12z$$

تم شرح داله الموجه للمتزبذب التواافقى (Ψ) بوجود ثابت غير تواافقى (Ni), الرمز

وبهذا تعطى داله المبادلة

$$\Psi_0 = N_0 \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \quad \dots \quad (1-39)$$

$$\Psi_1 = N_1 (2z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \quad \dots \quad (1-39)$$

$$\Psi_2 = N_2 (4z^2 - 2) \left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

$$\Psi_3 = N_3 (8z^3 - 12z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

وهذه المعادلات اعلاه هي حل معادلة المتذبذب التواافقى وهو نموذج يستخدم في الميكانيك الكمى.

ان الفائدة المتخواة من المطياف المتذبذب هو:-

- تحديد الحالات المختلفة من التذبذب للواصـر بين الذرات في جزيئات النانو خصوصاً ذات الطاقة الاعلى وهذا مفيدة لتوضيح الخواص الحرارية للمواد مثل التمدد الحراري والموصلية الحرارية المتضمنة فوتونات والالكترونات.
- معلومات مفيدة عن المواد النانوية.
- الخواص المغناطيسية والضوئية المفيدة في الميكانيك الكمي.

8: الظواهر المغناطيسية (Magnetic Phenomena)

1-8-1: المقدمة (Introduction)

ان توزيع الشحنات هو توزيع غطي وله علاقة مع الزخم الزاوي الذي يمثل البرم الالكتروني. يتولد العزم المغناطيسي من حالة البرم الالكتروني مولداً عزماً زاوياً كالتي موجودة في الميكانيك الكمي معطياً ثالث اعداد كمية، M_i, N_i, L_i ، تم استبدال L بالرقم المغناطيسي الكمي m_i حيث ان قيمة m_i تتلائم مع العزم الزاوي المداري. والذي يؤدي الى ظهور مدارات s, p, d, f ولكن هذه المعالجة لا تتضمن العزم الزاوي الذاتي للالكترون (moment Intrinsic Angular). تم حل مسألة ذرة الهيدروجين من قبل بول ديراك (paul dirac) من وجها نظر الميكانيك الكمي غير النسبي والنظرية النسبية باضافه الرقم الكمي m_s والذي ينسجم مع عزم الدوران الذاتي للالكترون ويسمى M_s وفي الحقيقة هو يمثل مسقط هذا العزم على المحور (Z-axis) وتوضيح حالة البرم الالكتروني، قام العلماء ستيرن stern

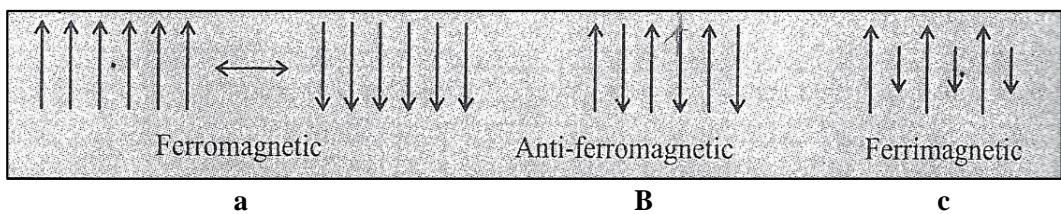
وجيرلاش Gerlash بتسخين الفضة وامرار البخار خلال مانع (braffle) ومن ثم خلال مجال مغناطيسي غير متجانس (على امتداد محور Z) على صفيحة زجاجية، مما ادى الى ظهور بقعتين مختلفتين يعودان للمستوى $5s$ غير مزدوجة الالكترونات ($S=\frac{1}{2}$) مع مسقطين مختلفين على محور Z مع $m_i=\pm\frac{1}{2}$ والذي يعرف حالياً بالثنائي المغناطيسي في المجال المغناطيسي غير المنتظم في تجارب المجال الذي يعطي قوة تفرق الثنائي في اتجاه يعتمد على اتجاه الثنائي نسبة الى المجال المغناطيسي.

2-8-1: اساسيات المغناطيسية (Fundamental of Magnetism)

ان حالة البرم الالكتروني في ذرة ما سوف يحدد الخواص المغناطيسية للذرة. اعتماداً على حالة البرم الالكترونية ويمكن تصنيف ذرات المواد الى:-

- الذرات الدايا مغناطيسية (او ايونات)، والتي يكون برمها الالكتروني مزدوج او متكافئ مثل البزموم.
- الذرات البارا مغناطيسية (ایونات) وتحتوي ذراتها على برم الالكتروني غير مقتن او غير مزدوج في المدارات مؤدياً الى ظهور عزم مغناطيسي خالص او تسلك ذراتها الواحدة وكأنها مغناطيس صغير يسمى دايول (dipole). فالعزم المغناطيسي الاحادي (un coupled dipole) غير المزدوج يعطي مغناطيس بور (Bohr Megenton) μ_B . حيث ان كل مغناطيس بور يمثل عزم مغناطيسياً لالكترون احادي فمثلاً العزم المغناطيسي الخالص الى ذرة $Fe^{\pm 3}$ ذرہ هو $5\mu_B$ اي يملك 5 الكترونات غير مقتنة (احادي) وهناك انواع مختلفة من المغناطس كما موضحة في الشكل

ادناه



الشكل (1-4): يمثل انواع مختلفة من التمغناطيس حيث (a) يمثل فيرومغناطيسية و (b) يمثل انتي فيرومغناطيسية و (c) يمثل فيري مغناطيسية.

ان ذرات البارا مغناطيسية تحتوي على عزم خالص. حيث ان جميع العزوم المغناطيسية للبورات الصلبة ربما تكون صغيرة نتائجة للتآثير المتبادل للذرات في الشبكة البلورية بالاعتماد على طبيعة هذا التأثير المتبادل. يمكن تصنيف ذرات المواد بشكل عام الى:-

- فيرو مغناطيسية (Ferro Magnetic):- تسمى البلورة فيرو مغناطيسية اذا كانت الذرات المشاركة هي بارا مغناطيسية. واتجاهها باستقامة واتجاه واحد يمكن تحويلة الى الاعلى او الى الاسفل شكل (1-4a)

- انти فيرو مغناطيسية (Anti Ferro Magnetic):- وهي التي يكون مجموع عزومها المغناطيسية تساوي صفر حيث ان العزم المغناطيسي للذرات على استقامة واحدة واتجاه احد ومعادل بواسطة ذرة اخرى حيث يكون عزومها على استقامة باتجاه مخالف (1-4b)
- فيري مغناطيسية (Ferri Magnetic):- وهي البلورات التي تكون عزومها المغناطيسية في اتجاه واحد اكبر من الاتجاهات الاخرى والمحصلة تساوي صفر لكل العزوم المغناطيسية شكل (1-4c)
- يتولد العزم في المواد الفيري مغناطيسية (Ferri magnetic) الى الاعلى و الاسفل وبمقادير مختلفة اما في المواد (Ferro magnetic) فيتولد العزم في منطقتين يفصل كل منها جدار وتسمى كل منطقة حيزاً (Domain) وباتجاه واحد وبنفس المقدار.

3-8-1: غير المتماثل (Anti symmetrization)

ان دالة الموجة الكلية لالكترون في الصلب تتكون من دالة خاصة (special)، ودالة البرم (spin) ففي الدالة الخاصة المتماثلة فان دالة البرم تكون غير متجانسة ومتعاكسة. ان جزء الدالة يكون اما متجانس او غير متجانس، ويكون جزء البرم (spin) متماثل او غير متماثل، ولكن الدالة الكلية يجب ان تكون غير متماثلة و ان دالة الموجة المتماثلة الكلية هي دالة موجة غير متوفرة. لا يوجد اصطلاحات مضافة في دوال هاميلتونين (Hamiltonian) ويمكن دمج حالات تماثل مع حالات غير تماثل. في حالات الدمج لا توجد مصفوفة عناصر دمج صفرية. تتضمن دوال هاميلتونين على فقرات متماثلة. ان محطة دمج دوال متماثلة وآخر غير متماثلة تعطي دائماً دالة غير متماثلة ولا جل حساب قيمة عناصر المصفوفة يتم اشتراقاً كلي في جميع فضاء $\leftarrow e^i$ في منطقة التماثل و عندما يكون الناتج غير متماثل وهذا يكون الاشتراق متلاشياً. وان كل من الدالة الكلية المتماثلة وغير المتماثلة لا تعتمدان أياً منها على الاخر كذلك لا يمكن دمجها ولكن تتأثر احداهما بالآخر ولهذا توجد حالة واحدة في الطبيعة لهذا الالتواء لذا يجب معرفه اي من الدالتين تحدث في الطبيعة. ان جميع التجارب التي تم ملاحظتها تبين ان الحالات التي تحصل في الطبيعة كلها غير متماثلة (Anti symmetric). ولنأخذ مثال ذرة الهيليوم (He) والتي يكون اخلاصها ثلاثي (degenerated) من حالة البرم ($s=1$) حيث ان البرم الالكتروني

احادي(un paired) . اذا كانت دالة الموجة كلياً متجانسة وغير منحلة ذات خلفية ($s=0$) حاله البرم عندما يكون البرم الالكتروني زوجي . عندها تكون دالة الموجة كلياً غير متجانسة . عند حالة $s=1$ تكون المادة بارا مغناطيسية (اكثر من 1) بسبب تحلل العزم الثنائي المغناطيسي لالكترونين وعندما تكون الحاله $s=0$ تكون المادة دايا مغناطيسية (ضعيف النفاذية المغناطيسية)

عندما تكون الطاقة واطئة فأن اكثرا الحالات فيها $s=1$ وتعزى الى الحالات التي لها نفس المستويات اما في الحالات غير المتماثلة فيكون العكس هو صحيح واما يذكر ان الحالات الثلاثية دائمآ في حالة طاقة واطئة واوطة من الحالات المنفردة .

هذه نتيجة الى الصيغة الكمية الى قاعدة بولي (pauli exclusion principle) والتي تنص على ان الدالات الموجبة لبعض الالكترونات يجب ان تكون غير متماثلة لتحقيق حالات الاستبعاد . ان تبادل التماثل للدواال الموجة لبعض الاجسام والتي يمكن تحديدها تجريبياً ، عليه يجب ان يتبادل التماثل للدواال الموجة لبعض الاجسام والتي يمكن تحديدها بالتجربة .

ان خاصية عدم التماثل في نظريات ميكانيك الكم تخضع الى فرضيات

(The Assumption):- ان الدالات الموجبة تمثل في الحالة الطبيعية لنظام يحتوي اثنان او اكثرا من الكترونات يجب ان تكون كلياً غير متماثلة وفي محاور الالكترونية $\leftarrow \hat{e} \rightarrow \hat{e}$ وبتغير المحاور لاي الكترونين فان اشارة الدالة الموجبة الانفرادي يجب ان تتغير ، وفي الحقيقة ان هذه الفرضية هي صيغه الميكانيك الكمي الى فرضيه الاستبعاد لباولي (pauli exclusion principle) . ومن الممكن معرفتها بواسطه خواص المصفوفات وكما يلي:-

• الخاصية الاولى الى المحدد (determinant) .

ان دالات الموجات غير المتماثلة يمكن شرحها كمصفوفة ولتأخذ ($A(1)=$ دالة (مدار \times برم) لالكترون واحد ومثل هذا $C, B, LS\alpha, ...$ وهكذا، ويكون مجموع دالة الموجه الكلية $\Psi(x)$ تكتب كالاتي:-

$$\begin{vmatrix} A(1) & B(1) & N(1) \\ A(2) & B(2) & N(2) \\ A(N) & B(N) & N(N) \end{vmatrix}$$

والتي تكون غير متماثلة في N من الالكترونات، وذلك اي تغيير داخلي في اي صفين تغير في اشارة المصفوفة والتي هي الصفة الاولى الى المصفوف. ان الرقم في كل صف هو علامة الالكترون والتي تشمل المدار (**Orbite**) الاول = حالات برم $B\propto$ تكون $2x2$ مصفوفة ولا يجاد دالة الموجة غير المتماثلة كثيبة.

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{cc} L_S(1) \propto (1) & L_S(1)B(1) \\ L_S(2) \propto (2) & L_S(2)B(2) \end{array} \right| \\ &= L_S(1) \propto (1)L_S(2)B(2) - L_S(2) \propto (2)L_S(1)B(1) \quad \dots \quad (1-40) \\ &= L_S(1)L_S(2)[\propto (1)B(2) - B(1) \propto (2)] \end{aligned}$$

ان المعادلة (1-40) تمثل دالة غير متماثلة، الجزء الخاص متماثل وجزء البرم غير متماثل

حيث ان جزء البرم يعود الى $ic \leftarrow ms=0, S=1$

• الخاصية الثانية للمصفوفة

الخاصية الثانية للمصفوفة اذا كان كل عمودين متساوين في مصفوفة فأن كل واحد منهمما ينهي مفعول الاخر وهذه مبنية على فرضية بول الرياضية. اذا كان الكترون واحد في مدار فتكون هناك احتمال وجود دالتين خاصه x ودالة برم m ويحصل هذا بضرب دالة البرم الخاصة بواسطة دالتين برم $B\propto$ ، حيث لا يوجد اكثر من الكترونين يتمركزان في نفس المدار في الذرة او الجزيئة ويكون برم كل منها عكس الاخر \leftarrow ولا يوجد اكثر من الكترونين لهم نفس اعداد الكم m_2, m, l, n الاربعة

مثال آخر:- الخلفيية لحاله ذره الهيليوم، اذا فرض كل من الالكترونات هي في المدار L_S ولكل منها برم \propto فيمكن كتابة

$$\Psi = \left| \begin{array}{cc} I_S(1) & L_S(1) \\ I_S(2) & L_S(2) \end{array} \right| \quad \dots \quad (1-41)$$

$$= I_S(1) \propto (1).I_S(2) \propto (2) - I_S(2) \propto (2).I_S(1) \propto (1) = 0$$

4-8-1 مفهوم الحالات الاحادية و الثنائية و الثلاثية

(Concept of singlet and triplet state)

ان الحالة المعطاة يمكن الحصول عليها من خلال ضرب الدالة الخاصة المتماثلة بدالة برم احادية غير متماثلة . وهذا توجد حالة واحدة عندما يكون $s=0 = ms$ هذه الحالات تسمى الحالات الاحادية او بضرب دالة خاصة غير متماثلة بدالة برم متماثلة. كل دالة خاصة غير متماثلة يمكن ضربها بثلاث دالات خاصة متماثلة مع $s=0, 1, -1$, $ms=0, 1, -1$ عندما تكون كل دالة خاصة غير متماثلة فسوف تتفرع الى ثلاثة، دالات برم خاصة x وهذه الحالات تسمى الحالات الثلاث. ان هذه الحالات الثلاث تختلف بقيمة ms والتي تتلائم كل منهما مع الآخر فمثلاً ان مدار البرم المزدوج يمكن ان ينشق من اخراج الحالات الثلاث مما يعطي زيادة مضاعفة الى الطيف المرئي. ان الرموز $p, s, ^3s, ^4s$ تسمى رموز المدارات وتتميز بطاقتها المحدودة حيث ان s^1 يعني الحالة الثالثة مشتق من "s" بينما p^1 يعني الحالة الانفرادية من "S" وحالة p ومن المفيد معرفة سلوك الطيف $\psi=LN$ للمادة الصلبة.

تصور الطاقة (Consideration Energy)، ان الحالات الثلاث تملك طاقات اوطأ من الحالة الانفرادية والتي توجد بنفس المدارات. فمثلاً تعيج ذرة الهيليوم (He) الى الحالات الثالثة تحتوي على $1S2S1, 2S1S$ ، والمدارات ذات طاقة اقل من الحالة S للحالة الاحادية، ان الدالة الموجة الخاصة تحتوي على نفس المدارات. ان الاختلاف في الطاقة يظهر من التبادل المتماثل لدالة خاصة متماثلة، ان الدالات الخاصة غير المتماثلة تملك عقدة (node)، تنتلاشى اذا يقع الكترونين في نفس الموقع، بينما الدالة الخاصة المتماثلة لا يمكن الغائعا فمثلاً يمكن كتابة الدالة الخاصة غير المتماثلة بالعلاقة الآتية:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [L_S(1)2S(2) \pm 2S(1)1S(1)] = 0 \quad \dots \quad (1-42)$$

حيث ان علاقة الالكترون $1, 2$ يمثلان الكترونين اللذان يقعان في نفس الموقع "q" ان دالة الموجة الخاصة المتماثلة تكتب كما يلي:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [1_S(q)2S(q) + 2S(q)1S(q)] = 0 \quad \dots \quad (1-43)$$

حيث الكترونات الغلاف غير مترابطة. ان رسم الدالة في المعادلة 1.43 حول النقطة q يبين احتمالية ايجاد الكترونين متقاربين وكل منهما صغير والاحتمالية تتلاشى في q لكافه النقاط وبالعكس اذا وقعت الكترونات في q ان الدالة الخاصة المتماثلة تكتب كالتالي

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(is(q)2s(q) + 2s(q)is(q)) \neq 0 \quad \dots \quad (1-44)$$

ان الدالة الخاصة المتماثلة تسمح الى الكترونين بالاستقرار في نفس النقطة في الفضاء وليس من الضروري ان تكون الاحتمالية صغيرة لايجاد الكترونين في نفس الموقع كل منهما قرب الاخر. ان الارتباط المضاد للالكترونات الثلاثية والتي تجعل كل منهما بعيد عن معدل الكترون الاحدى. ان طاقة الحالة الثلاثية تصل بمقدار تقليل كمية تجاذب الكترون-الكترون. ان تنافر الكترون - الكترون والذي هو نوع من التأثير المتبادل والذي تؤدي بزيادة طاقة الحالة المعطاة ان طاقة الحالة ليست فقط تحسب بواسطة المداران والتي تكون الدالة الموجة الخاصة. ان المتبادل (permutation) الى دالة الموجة الخاصة يمكنها ان تؤدي الى قاعدة علمية في تحديد طاقة الحالة

5-8-1: الدايا مغناطيسية و البارا مغناطيسية

(Dia Magnetization and magnetization

ترتبط الكميات الفيزيائية مثل قوة المجال المغناطيسي \vec{H} في الفراغ والمحث المغناطيسي بالعلاقة التالية:-

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad \dots \quad (1-45)$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} = Vs/Amp \quad \text{حيث ان}$$

وهي سماحية الفضاء الحر (Permeability). يمكن تعريف الحالة المغناطيسية للنظام بواسطة التمغنط (M) (Magnetization) وترتبط مع (B) بالعلاقة التالية:

$$\vec{B} = \mu_0(H + M) \quad \dots \quad (1-46)$$

حيث ان التمغنط (M) يساوي كثافة ثانوي العزوم المغناطيسي (m) وكما يلي:-

$$M=m(N/V)$$

وبصورة عامة يمكن استبدال المجال الخارجي H بالمحث الخارجي ويساوي

وتسمى (B) قوة المجال المغناطيسي وهناك علاقة خطية بين المجال \vec{B}_0 والتمغنط

$$\mu_0 H = X B_0 \rightarrow (M) \quad \dots \quad (1-47)$$

حيث x هي التأثيرية، وفي حالة التأثيرية (X) تكون سالبة فيكون الاستقطاب المغناطيسي ايجي بعكس اشارة المجال المسلط وهذا السلوك يسمى **diamagnetic** وعندما تكون الحالة معكوسه اي لها نفس الاشارة عندئذ يسمى **paramagnetic** (يوصف عندما يكون $(x > 0)$ وبصورة عامة ان التأثيرية للذرة وخصوصاً في الحالة الصلبة تتكون من المركبتين **par**, **dia**) مغناطيسيه والتي يرمز لها (x_D, x_p) ان مركبة البارا تعود الى العزم المغناطيسي الذائي والذي اصلة من الزخم الزاوي، والبرم الالكتروني فمثلاً عزم القطب المغناطيسي نتيجة العزم الزاوي يمكن كتابته بالصيغة التالية :-

$$\mathbf{m} = -\left(\frac{e}{2m}\right) \sum_i \mathbf{F}_i \times \mathbf{P}_1 = -\mu_B \mathbf{L} \quad \dots \quad (1-48)$$

حيث ان،

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

$$= 5.78 \times 10^{-5} \frac{ev}{T} = 9.2 \times 10^{-24} \frac{j}{T}$$

$$(1T) = 1 Tesla = 1 \frac{v_s}{m^2} = 10^4 gauss$$

الاشارة السالبة في المعادلة 1.48 ناتجة من ان اتجاه التيار الكهربائي عكس اتجاه تيار الجسيمات وذلك يعزى الى الشحنة السالبة للالكترون. وبعيداً عن كون العزم المغناطيسي الذي ينتج عن الزخم الزاوي، فإن الالكترونات يكون لها عزماً مغناطيسياً يعطينا العزم المغناطيسي للذرة وكما يلي:-

$$m = \mu_B g_0 \sum_i S_i = \mu_B g_0 S \quad \dots \quad (1-49)$$

حيث ان g_0 العامل الالكتروني او عامل لاند (g) = 2 للالكترون الحر بينما يمثل $S1$ - البرم الالكتروني السالب. و L و S في المعادلات السابقة يمكن اعتبارها كمؤثرات. من المناسب اختيار اشارة مؤثر البرم لكي يكون مؤثر البرم والعزم المغناطيسي لها نفس الاشارة. عندئذ يمكن الحديث عن زوج $S-L$.

٩-١: الاقتران بين المدار - البرم (spin – orbit coupling)

ان أهمية معامل اقتران المدار - البرم (spin – orbit coupling) هي لتفسير ارتفاع الانحلال (lifts) للحالات الالكترونية. عند تعامل شروdonker مع الهيدروجين كذرات. ومن خلال البرم الالكتروني فيها ظهور مصطلح هاميلتون والذي لا تتضمنه عملية البرم الالكتروني. ان الحالات السبعة للكترون المدار "p" الاحدادي للصوديوم فمثلاً الانحلال (Flourescence) مهم لفهم ظاهرة الفلوره (degeneracy) ان الدوران الزاوي الذائي للالكترون يسبب زيادة ثباني القطب (dipole) المغناطيسي المتحرك في المجال الكهربائي للذرة او الجزيئي. ان التأثير الداخلي لحركة القطب الثباني مع المجال الكهربائي المتولد نتيجة التغير في الطاقة الالكترونية مبيناً كيفية ازدياد الانحلال من خلال الرابط المدار - بالبرم او "L-S" لذرة الهيدروجين ان مزدوج برم - مدار في معادلة هاملتون يعطي بالمعادلة التالية:-

$$Hm = \frac{Ze^2}{8He_0m^2c} \left(\frac{1}{r^2} \right) (r \times p).s \\ = \frac{Ze^2}{8He_0m^2c} \left(\frac{1}{r^2} \right) L.s \quad \dots \quad (1-50)$$

يحتاج فهم المؤثرات L و S من خلال فهم علاقة الاقتران بين S-L والتي سوف ترفع درجات حالات الانحلال الالكترونية. ان حل معادلة شروdonker لذرة الهيدروجين فقط ظهرت حدود جديدة ناتجة عن البرم الالكتروني لم تكن موجودة في معادلة هاملتون.

حيث ($r \times p$) يمثل الزخم الزاوي المداري (L). اما المؤثر S فيعمل على دالة موجة البرم الالكتروني اما L فيعمل كمؤثر على دالة موجة الزخم الزاوي المداري والقيمة $\frac{1}{r^2}$ فيعمل كمؤثر على الجزء الشعاعي لدالة الموجة ويمكن اخيراً التعبير عن المؤثرات الهايمنتونية وفق المعادلة التالية:-

$$L.S(r) \sigma = HSo$$

ولذرة الهيدروجين ان مقدار المعامل (L.S) يمكن التعبير عنه $z^4 = \sigma(r)$ ان z^2 يؤدي الى زيادة تأثير الذرة الثقيلة وبهذا يكون مزدوج المدار - بالبرم يزداد بسرعة كبيرة مع زيادة العدد الذري (Z) للذرات او الجزيئات، بما ان دالة الموجه للذرة او الجزيئي تكون متعددة على نحو خاص فأن هناك احتمالية وجود الكترونات جزئية في الذرات الثقيلة للمذيب. ان موقع الالكترونات هو المسؤول عن التأثير الخارجي للذرات الثقيلة من خلال تقدير القيم المتوقعة للمؤثرات S, L للذرات. نلاحظ عدم

وجود تلاشي للقيم المتوقعة ولكن فقط للذرات اما الذرات ذات الااغلفة المغلقة يكون مجموع الزخوم المدارية وعزم البرم تساوي صفر. اما في المواد الصلبة وخصوصا في ذات الااغلفة المفتوحة للعناصر الانتقالية. ان صفة المواد البارا مغناطيسية تكون متوقعة للمواد الصلبة التي تحتوي على تلك العناصر عندئذ تكون القيم المتوقعة محددة القيم واذا وضعنا صفة البارا مغناطيسية الناتجة عن الالكترونات جانبا وكذلك صفة الدايا مغناطيسية التي تعزى الى التيارات الدوامة المترولة من المجالات المغناطيسية الخارجية. ووفقاً لقاعدة لنز فإن العزم المغناطيسي للتغيرات المختلفة يكون باتجاه معاكس للمجال المسلط عندئذ تكون التأثيرية المغناطيسية ذات مساهمة سلبية في صفة الدايا مغناطيسية وتعطي بالمعادلة:-

$$x = \left(\frac{e^2 n}{6m} \right) \mu_0 \sum (ri^2) > \quad \dots \quad (1-51)$$

حيث ان n عدد الذرات لوحدة الحجم، ومجموع عناصر المصفوفات الالكترونات في المدارات الخارجية تكون ذات اهمية كبيرة. ان معدل مربع المسافة عن النواة تكون كبيرة جداً. اذا كانت عدد الالكترونات في المدارات الخارجية $z_a r_a^2$ ويمكن شمول انصاف اقطار الذرات او الانوية r_a بدلاً من ri^2 نحصل

$$x = \left(\frac{e^2}{6m} \right) \mu_0 n z_a r_a^2 a \quad \dots \quad (1-52)$$

ان القيم المقادير لتأثيرية الدايا مغناطيسية للذرات والابيونات ذات المدارات المغلقة فقد وجدت انها تتوافق مع القيمة $z_a r_a^2$. وينطبق هذا ايضاً على البارامغناطيسية. تكون القيم المثلية لكتافة الحالة الصلبة 0.2 مول / سم^3 وقيمة التأثيرية حوالي 10^{-4} وفق النظام الدولي للوحدات .mol/cc

1-9-1: دالة بلوخ (The Bloch Function)

عند مناقشة دالة بلوخ يتوجب اولاً معرفة طاقة الالكترون الحركية، عليه من المناسب ان تكون الخصائص الالكترونية للمواد الصلبة ان تستخدم حركة الكترون منفرد بينما الالكترونات الذرة او الجزيئة المقيدة في الصلب (المدارات الداخلية) فتكون متموضعه كلياً في موقع استقرارها كذلك تكون مشكلة القيمة الذاتية للطاقة (قيمة آيكن) لالكترون حرمة التكافؤ الذي يأخذ بالنقضان

ليكون حالاً لمعادلة شرودنكر لجميع الكترونات التكافؤ كما وأنها تتحرك باتجاه زيادة اعتمادها على الطاقة الكامنة ($V(r)$).

وإذ تناولنا عدداً من الالكترونات في المادة الصلبة فيكون تفاعلاً لها مهمة جداً لتوضيح ظاهرة الانتقالات الالكترونية في الصلب. بالرغم من ان الحركة النووية ليس لها محطة ثابتة ولكن يمكن اعتبارها مستقرة لذلك تحتاج الى مبدأ التقريب مثل مبدأ التقريب (بورن - اوينهايم). في هذا التقريب ان دالة الموجة الكلية لنظام ما تعطى من خلال الربط بين دوال الموجات، وكل منها تتضمن محاور تخص الكترون واحد والتي بدورها تعطي تقريب لاكترون واحد ويوجد ضمن اطار هذا العمل طريقتين مختلفتين وهما.

- هيلتر (Heilter)، لندن (London) او خط حزمة التكافؤ (valence Band) ، عندما تكون الذرة بعيدة عن كل الذرات الاخرى فيكون الالكترون في حالة متمركزة (localized state) ، عندما تكون الذرة بعيدة عن كل الذرات الاخرى فيكون الالكترون ينتمي الى الابعاد البولورية الثلاثية اي لعموم البلورة غير ما يكون لذرة واحدة على وجه التخصص.
 - تقريب بلوخ (approache Bloch) وفيه يمكن اعتبار الالكترون ينتمي الى الابعاد البولورية هنا تتضمن الكترون يقع تحت تأثير جهد البلورة الدوري وهذا بدوره يقود الى فوارق طبيعية بين المعادن والعوازل و Ashton الموصفات في حدود حزمة هيكل تلك المواد الصلبة. ومع ذلك وقبل كل شيء يمكن اعتبار وجود تماثل بين الحركة الالكترونية والموجات المرنة.
- التماثل يعني:-
- انتشار الموجات المرنة بصورة مستمرة.
 - الحركة الالكترونية ثابتة او ضمن هيكل دوري.

الموجات المرنة (Elastic waves) لوسط مستمر يتتناسب التردد عكسياً مع الطول الموجي وضمن علاقة خطية بين تردد الموجة وعددها الموجي او منتجه الموجة وهذا يقود الى ان سرعة الانتشار تكون مستقلة عن الطول الموجي (λ) وبدون اية حدود لأنماط التردد الاهتزازي لوسط متجانس مع اعتبار ان انماط الاهتزاز في الشبيكة تعود لنقاط متقطعة والتي تكون الهيكل الدوري للبلورة والتي بدورها تعطينا منطقتين مختلفتين وهما المنطقة المسموحة والمنطقة المحظورة.

- الحركة الالكترونية (Electronic motion)

عندما يكون جهد البلورة اي ضمن نظرية الالكترون الحر فأن طاقة الالكترون تكون دالة متوجه الموجة (k) ويعطي بالعلاقة التالية:

$$\text{حيث } \frac{p}{\lambda} = k = \frac{2\pi}{h} \text{ وان } \lambda = \text{الطول الموجي} \text{ و } p = \text{الزخم}$$

حيث ان λ طول الموجة، $p = \text{زخم الالكترون} |V_{(x)} = 0|$ في هذه الحالة لا يوجد حدود عليا للطاقة (الطاقة تكون متساوية الكميات)

وفي حالة نصور حركة الالكترون في جهد دوري عندئذ نحصل على النتائج الآتية.

ومع ذلك يمكن اعتبار حركة الالكترون في جهد دوري عندئذ يمكن التوصل الى:

وجود حزم طاقة مسمومة مفصولة بحزم محظورة وان دالة الطاقة $E(k)$ دورية ضمن نطاق k .

واعلاه يكون في (a) نتعامل مع موجات مرنة وفي (b) نتعامل مع موجات مقترنة مع

الالكترونات عندئذ يكون التمايل طبيعي.

2-9-1: نظرية بلوخ (Bloch theorem)

نفترض ان الالكترون يتحرك في جهد ثابت (V_0) يقود الى معادلة شرودنجر الى بعد واحد

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{2m}{h}\right)(E - V_0)\Psi = 0$$

ان حل هذه المعادلة يتم بواسطة الموجات المستوية (Plane Waves)

$$\Psi(x) = e^{(ikx)} \quad \dots \quad (1-53)$$

وبالتبعيوض نحصل على الطاقة الحركية

$$E_{kin} = E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \quad \dots \quad (1-54)$$

حيث ان k تمثل زخم الالكترون مقسوم على h ولاجل الحصول على حل كامل الى دالة الموجة اعلاه حيث تضرب $\Psi(x)$ بواسطه $e^{-i\omega t}$ حيث $W=E/h$ ويكون حل المعادلة (1-54) لانتشار الموجة على امتداد محور $-x$

الجهد الدوري (The Periodic Potential)

لنتصور معادلة شرودنجر لالكترون متحرك في جهد دوري احادي الابعاد. ان الطاقة الكامنة

$$V(x) = (v + \infty) \quad \text{حيث ان تحقق المعادلة الآتية: } -(v + \infty)$$

حيث ان ∞ - تمثل دورية الشبكة و تكون معادلة شرودنجر كما يلي :-

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\frac{2m}{\hbar}\right) (E - V_{(x)}) \Psi = 0 \quad \dots \quad (1-55)$$

ولحل معادلة شروdonker فهناك نظرية مهمة وتنص على ان هناك حلول تأخذ الاشكال التالية:-

ان دالة بلوخ Bloch هي:-

$$U_K(x) = U_K(x+\alpha)$$

ويعنى اخر ان الحلول هي موجات مستوية وقد عدلت بواسطة الدالة $U_K(x)$ والتي لها نفس الشبيكة الدورية وتسمى نظرية بلوخ
ان دالة بلوخ تكون لها الخواص الآتية:-

عندما تكون $(x+a) = U_K(x+a) = U_K(x)$ تكون دالة بلوخ لها الخواص الآتية:-

$$\Psi_{(x+\alpha)} = \exp(i k(x+\alpha)) U_K(x+a) = \Psi_{(x)} \exp(i k \alpha)$$

وعندما تكون $\Psi_{(x)}(x+a) = \Psi_{(y)}(x+a)$

$$\Psi(x+a) = Q \Psi(x), \quad (Q = \exp(\pm k i t)) \quad \dots \quad (1-56)$$

3-9-1: هيكل الحزمة ثلاثية الابعاد (Band structure in three-dimension)

يمكن مناقشة حركة الالكترون في شبكة ثلاثية الابعاد . ان الصفة الاساسية للبلورة غير محددة الابعاد مع متوجهات اولية انتقالية a, b, c هو عند عمل نقله متوجه آخر مثل "d" كالتالي:-

$$d = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad \dots \quad (1-57)$$

حيث n_1, n_2, n_3 اعداد صحيحة :نحصل على نقطة متكافئة هندسياً مع نقطة البداية أي لها نفس دورية التذبذب. ان الخواص الفيزيائية الى البلورة الصلبة تبقى ثابتة (غير متغيرة) عند القيام بنقل محدد لأي متوجه مثل d ، فمثلاً ان الطاقة الكامنة لاي الكترون ($V(r)$) نحصل على $V(r+d) = V(r)$. ان المتوجهات التي تشبه المتوجه (d) تسمى متوجهات مباشرة أو متوجهات شبكة حقيقة لتمييزها عن متوجهات شبكة مقلوبة.

10-1: مطياف موسياور ومطياف ESR (Möss bauer)(MB)

يستخدم مطياف موسياور (Möss bauer) ومطياف ESR في دراسة الخواص المغناطيسية للمواد وخصوصاً للمواد النانوية واعطاء معلومات دقيقة عن ذرة وما حولها ومعلومات

مفصلة عن المواد النانوية. ان مطياف موسباور يتعامل مع المجالات النانوية ومحيطها. اما مطياف رنين البرم الالكتروني فيتعامل مع الانتقال الالكتروني بين مستويات الطاقة المختلفة (انهما ذات حساسية عالية). ان كل انواع الدراسات التي تتم بهذا المطياف تختص المغناطيسية في طبيعتها.

(Mössbauer Spectroscopy) 10-1: مطياف موسباور

ان تأثير مطياف موسباور في الاساس هو مطياف نووي لدراسة نواة ذرة موسباور. ان تأثير هذا المطياف هو لامتصاص او الانبعاث الرئيسي للأشعة السينية للذرات في المواد الصلبة، تم استخدام مطياف موسباور من قبل العالم بوللاك (Pollack) للاحظة نظير الحديد وتركيبه ومن هنا بدأ استخدام مطياف موسباور لدراسة الهيكل البلوري للمواد الصلبة عشوائية التركيب كونه يعتبر من الاجهزة المهمة والدقيقة في الفحص.

ويكن الحصول على المعلومات التالية:-

1. حالة التأين

2. الأوصاف الكيميائية للمواد

3. متانة الترابط الداخلي بين الذرات

4. تباين الخواص بين المواد

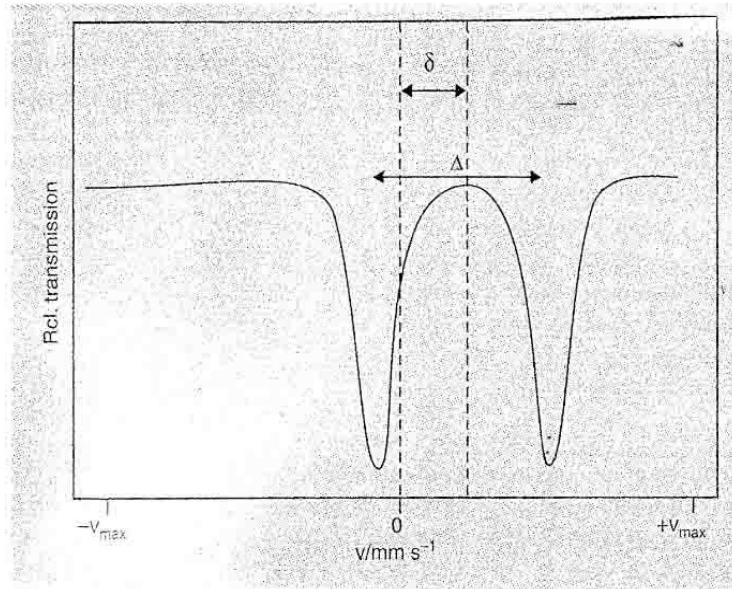
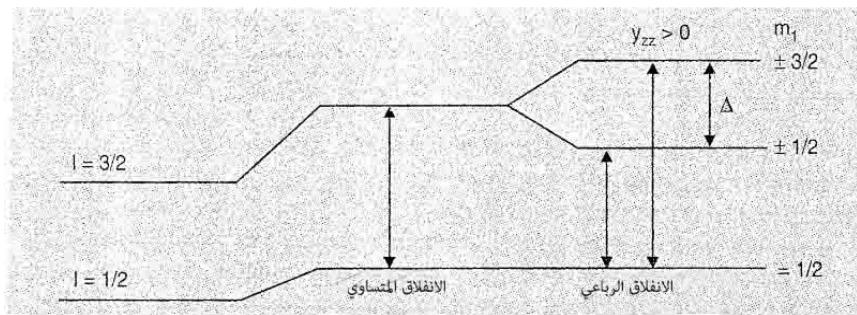
وهناك فوائد اخرى عن استعماله هي:-

- سهولة نصب المنظومة.

- قلة الكلفة.

- اعداد التجربة يحتاج مصدر مشع نشط (ماده مشعة) يمكن ان يتحلل الى حالة متهدجة لنظير

موسباور. ان رنين الامتصاص او الانبعاث للطاقة المحكمة يعرف بتأثير موسباور.



شكل (1-5) يمثل العلاقة بين الانحراف المتساوي والانفلاق الرباعي الناتج من مستويات طاقة مختلفة لنظير Fe^{57}

لل الحديد

وهناك عاملان مهمان مشتقةان من قياسات موسباور: هما

- الانحراف في الخواص لتركيب متباينة كيميائياً (losmer shift)
- الانفلاق الرباعي (The Quadruple splitting)

ان الشكل (1-5) يمثل الطاقة الناتجة من توزيع الشحنات النووية والآخر يمثل الجهد الكهربائي في النواة نتيجة الى الالكترون .

10-2: مطياف رنين البرم الرئيسي(Electronic Spin Resonance)

ان مطياف رنين البرم الالكتروني يتضمن الالكترون ويرمه ويمثل تقنية عالية وحساسة لكشف موقع الذرات ويمكن ربطها مع التقنيات البصرية للحصول على قياسات مناسبة. تهدف هذه الطريقة لدراسة فصل مستويات الطاقة الالكترونية لذرة ما بوجود مجال مغناطيسي خارجي . عند دراسه الجسيمات البلوريه النانوية التي تحتوي على الحديد فان مطياف البرم الرئيسي ESR مهم في هذا المجال.

11-1: الظواهر البصرية (Optical Phenomena)

11-1-1: المقدمة (Introduction)

هناك ثلاث ظواهر بصرية مهمة كالتالي:-

- (a) الامتصاص (absorption) للخواص البصرية للمواد مثل الزجاج وبعض البلورات.
- (b) الانبعاث المستثار (stimulation) للمواد الليزرية فمثلاً زجاج ليزر Nd، ولزير الياقوت.
- (c) الانبعاث التلقائي (spontaneous emission) للمواد المتفلورة درست الخواص البصرية بشكل تفصيلي من قبل العالم ماكسويل ضمن مجال طبيعة الضوء ووضع معادلات مهمة هي معادلات ماكسويل والتي تخص الموجات الكهرومغناطيسية .

11-2: التأثير الميكانيكي للمجال الكهرومغناطيسي والضوء

(Electro Dynamic and Light)

ان التطبيقات المهمة للعلاقة بين المتجهات (vector relation) والتي تتضمن اشتراكاً معادلات ماكسويل وكالتالي:-

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0$$

$$\nabla \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad \dots \quad (1-60)$$

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

حيث ان \vec{B} الحث المغناطيسي، E = المجال الكهربائي، ϵ_0 هي سماحية المادة العازلة (magnetic dielectric permittivity)، μ_0 هي النفاذية المغناطيسية

في الفراغ وعند حذف \vec{B} من المعادلة الثالثة والرابعة لماكسويل وبصورة بسيطة باستعمال (*curl*) لكلا طرف المعادلة الرابعة والثالثة باشتقاء المعادلة الثالثة

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\right) \nabla \times \mathbf{B} = \mathbf{V} \times \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}\right)$$

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\epsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}\right) \quad \dots \quad (1-61)$$

وعند اخذ (*curl of curl*) نحصل على :-

$$\nabla \cdot \nabla \mathbf{E} = \epsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}\right)$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}\right) \quad \dots \quad (1-62)$$

وعند اخذ $\nabla^2 \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2}\right)$ لالمعادلة الثانية **curl of curl**

وفي حالة عدم وجود شحنة او تيار، فتكون مركبات \mathbf{E}, \mathbf{B} تحقق المعادلة الآتية

$$\nabla^2 \mathbf{F} = \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{F}}{\partial t^2}\right) \quad \dots \quad (1-63)$$

وهذه معادلة متوجه الموجة الكهرومغناطيسية وتساعد في تقدم حركة الموجة بسرعة (V) ضمن معادلات ماكسويل، ونلاحظ دعم الفراغ لأنتشار الموجة الكهرومغناطيسية بسرعة وتكتب كما يلي:-

$$V = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 300 \times 10^3 \text{ m/s} \quad \dots \quad (1-64)$$

وهذه هي سرعة الضوء (C). μ_0 سماحية المغناطيس ، $E\%$ نفاذية الفراغ

11-3: الانبعاث المحفز (The stimulated Emission)

ان انبعاث العزم الثنائي الكابح (bracket) مهم في الامتصاص الضوئي في مجال الاحتمالية. ان شدة الضوء و تغير تلك الشدة مع الزمن موضحة في المعادلة (1.69). ان الشكلية المعطاة في الوصف اعلاه مشابهة تماماً الى الانبعاث التحفيزي (Stimulated Emission) الى حالة الطاقة الواطئ ما عدا ما تم ايجاده هي احتمالية الانتقال من حالات الطاقة العالية (E_m) الى حالة الطاقة الواطئ (E_n) عندما يكون الانتقال من $n \rightarrow m$ والمعطاة لوحدة الزمن لأشعاع النظائر.

ان احتمالية الانتقال الالكتروني من مستويات عالية الطاقة الى مستويات واطئة الطاقة كما في معادلة (1-69) تكون اكثراً حصولاً لو كان الانتقال من المستويات الاوطال طاقة الى مستويات الاعلى طاقة والتي تكون مشابهة نوعاً ما الى عملية الانبعاث المحفز للضوء. ان اعطاء طاقة واطئة لغرض تحkinها من القفز الى مستويات طاقة اعلى.

ان ضخ الطاقة يكون كهربائياً او كيميائياً لغرض حصول الجزيئات او الذرات على طاقة اضافية لتحقيق قانون التربيع العكسي وحصول الانبعاث المحفز والذي غالباً ما ينبع عنه شعاع الليزر.

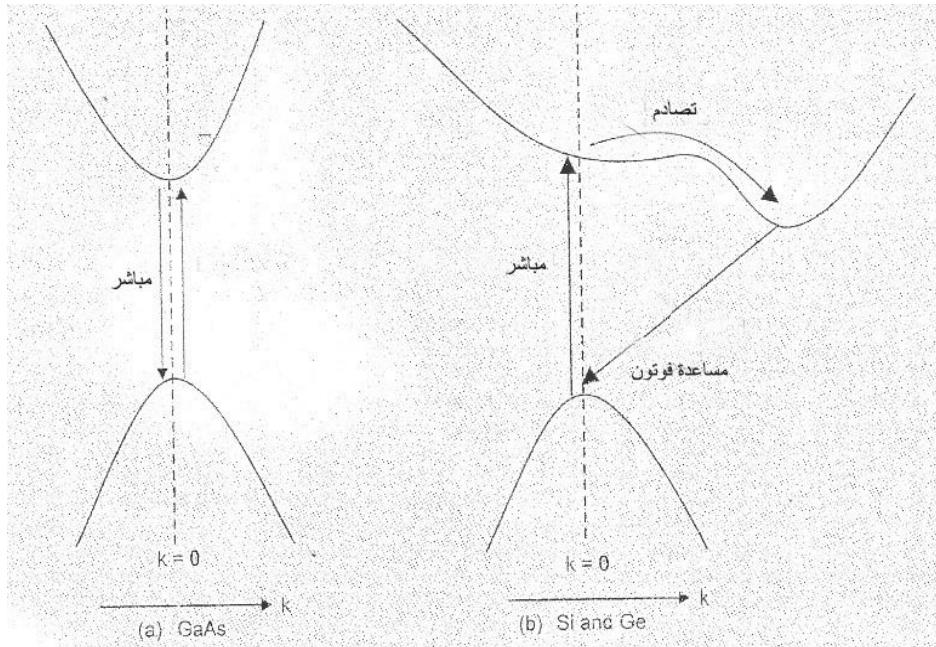
11-4: الانبعاث الذائي (The spontaneous Emission)

يعرف الانبعاث الذائي بأنه انبعاث الاشعة من ذرة او جزيئة تكون في حالة متاهيجية وبدون وجود مجال اشعاعي والذي بدوره يسبب الانبعاث المحفز. لهذا فإن الحالات المتاهيجية للذرات او الجزيئات تكون تفسيرها وفق ميكانيك الكم حصراً. ان الانتقال بين مستويات الطاقة لذرة او جزيئة متاهيجية وانبعاث أشعاع يعرف بالفلورة او التألق. إذا كان الانتقال ضمن المستويات الثانوية عندئذ تسمى الظاهرة بالفلورة والفسفارة ناتجة عن الانبعاث الذائي للاشعة عندما تكون الحالة متاهيجية.

11-5: الانتقال البصري (The optical transition)

ان الانتقال البصري مهم في معظم مواد اشباه الموصلات. ولها اهمية واسعة في تطبيقات المواد الليزرية ويحدث الانتقال البصري بطريقتين:-

- في الانتقال البصري المباشر يكون متوجه زخم الموجة (K) يبقى بدون تغيير حسب قانون حفظ الزخم
- في الانتقال الغير مباشر يكون الانتقال البصري مصاحب لانبعاث او امتصاص فوتون (يمثل اهتزاز الشبكة)



شكل (6-1) يمثل عمليات الانبعاث والامتصاص

(a) انتقال مباشر

(b) انتقال غير مباشر

12-1: الاواصر في المواد الصلبة (Bonding in Solids)

لفهم سلوك المواد النانوية او الجسيمات ذات الحجم النووي من الضروري معرفه ما هي الروابط بينهما. حيث هناك انواع مختلفة ومحددة من الاواصر الرابطة ومن انواعها :-

12-1-1: الاصره الايونيه (Ionic Band)

تولد الاصره الايونيه من التجاذب بين الايونات الموجبه والسلاله فمثلاً جزيئه الصوديوم (NaCl) تكون من ايون الصوديوم Na^+ الموجب وايون الكلور Cl^- السالب وترتبطهما قوة جذب بينهما وحسب قانون كولوم.

12-1-2: الاصرة التساهمية (Covalent bond)

وهي ناتجه من مشاركه الكترونات في المدارات الخارجيه للذرارات المجاورة والمكونه للاصره والتي تملأ مداراها الخارجيه مولد قوه جذب بين الذرات .

12-3: الاصرة الفلزية (Metallic Bond)

هي الاصرة الناتجه من مجموعه ذرات متائنه موجود بينهما سيل من الالكترونات الطليقه وتنتج من خلال الترابط بين الايونات الموجبه والايونات السالبه الموجودة في ذرات الماده .

12-4: اواصر فاندر فالتر (Van Der Waals Bond)

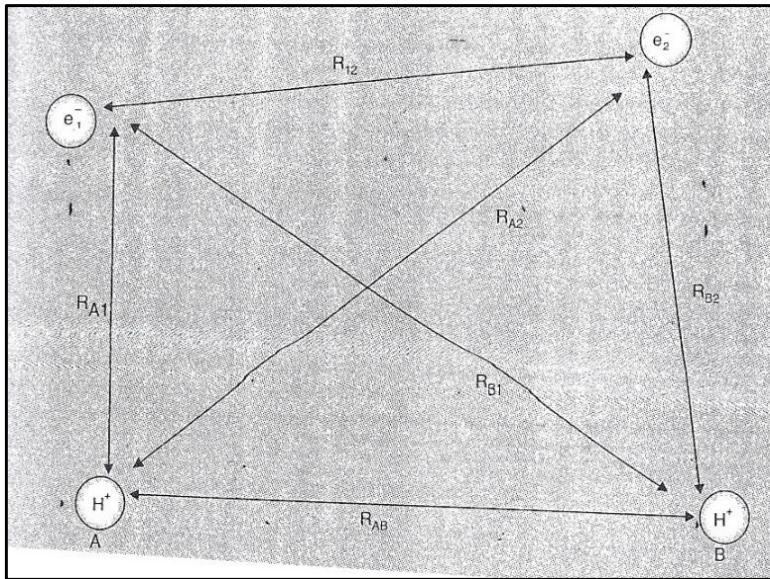
هي الاصرة الناتجه عن التجاذب بين ثبائيات الاقطاب (dipoles) المتولده في المواد القطبية وتعتبر من الاوامر الفيزيائية ذات قوى ضعيفه مقارنة بالاوامر الكيميائية.

12-5: الاوامر المزدوجة (Mixed Bond)

هي الاوامر الناتجه من خليط من الاوامر التي تربط ذرات بعض المواد مثل الاصره التي تربط ذري الهيدروجين في جزيئه الهيدروجين وتصنف ايضا ضمن الاوامر الفيزيائية.

12-6: تساهيمه الميكانيك الكمي (Quantum Mechanical Covalency)

تساهيمه الميكانيك الكمي:- تعتبر جزيئه الهيدروجين من اهم الامثلة في هذا المجال فاذا تم فهم موضوع الربط في الجزيئات فأن نفس الفكرة يمكن توسيعها لفهم الربط بين الجزيئات المعقدة. ان كانت المسافة بين نواطي جزيئه الهيدروجين وبين الكتروني الذرتين وكما في الشكل (10-1) لتكن a نواطي ذري جزيئه الهيدروجين والمسافة بينهما $R_{a,b}$ ولنسمي الكترونها 1 و 2 والمسافة بينهما R_{12} . المسافة بين الالكترون 1 والنواة ذره الهيدروجين a لتكن R_{a1} وكذلك المسافة بين الالكترون 2 ونواة ذره الهيدروجين a هي R_{a2} الخ. ومن خلال تقريب (بورن - اومنها يمر) واضافة دوال الموجة النوويه الى الموضوع للاخذ بنظر الاعتبار التفاعلات النوويه فيمكن ان تكتب دالة الموجة الالكترونية كما في المعادلة (1-75).



شكل (7-1) يمثل عوامل (مقدار) المسافة في مخطط الرابط الى جزيئه الهيدروجين.

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \left[E + \frac{e^2}{R_{a1}} + \frac{e^2}{R_{b1}} + \frac{e^2}{R_{a2}} + \frac{e^2}{R_{b2}} - \frac{e^2}{R_{12}} - \frac{e^2}{R_{ab}} \right] \Psi = 0 \quad \dots \quad (1-75)$$

حيث ان $m =$ قتله الالكترون(e) ، تمثل شحنة الالكترون (\mathbf{R}) تمثل المسافة بين ايونات الهيدروجين.

ان الحد الاول هو الطاقة الحركية ويشمل عوامل لا بلاس - لكل الكترون يؤثر على دالة الموجة(E). ان القيمة الذاتية للنظام (**eigen value**) والتي هي مربع الحدود $5^{th} - 2^{nd}$ وهي تأثير كولوم للالكترونات I , 2 للنواة a ونواة b . والحد السادس يمثل حد التنافر بين الكترون - الكترون والحد الاخير يمثل التنافر بين ذري الهيدروجين. فاذا كانت المسافة النووية كبيرة جداً فتكون طاقة النظام هي $2E_{11}$. في حالة احتواء النظام على ذري الهيدروجين ففي هذه الحالة فإن دوال موجة النظام والتي تمثل دوال معدلة $(1), \Psi_{1sa}, \Psi_{1sb}$ مع حالات الانحلال فيمكن التعبير عنها كما يلي

للنظام دالة الاساس (1) Ψ_{1sa} و (1) Ψ_{1sb} ويمكن كتابتهما كما يلي:

$$(\Psi 1) = \Psi_{1sb} \mathbf{1} \quad (\mathbf{I}) \quad \Psi_{1sb} \quad (\mathbf{II})$$

$$(\Psi 2) = \Psi_{1sb} \mathbf{1} \quad (\mathbf{II}) \quad \Psi_{1sb} \quad (\mathbf{I})$$

ويمكن كتابه مصفوفه هاميلتون بالاتي :-

$$H_{SH} \begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{H1} & H_2 \end{vmatrix} \dots (1 - 66)$$

حيث ان E هي القيمة الذاتية، (**Eigen value**) و Δ التكامل الكلي والذي هو عامل مهم في مخطط الرابط الجزئي وحل المصفوفة لقيمي ايجن ودالة ايجن، والتماثل (s) (s) وغير التماثل Δ (systemically) كما يلي :

$$E_s = (H_{11} + H_{12}) / (1 + \Delta^2)$$

$$E_k = (H_{11} + H_{12}) / (1 - \Delta^2)$$

$$[\psi_s = 1(\sqrt{2} + 2\Delta^2)] [\psi_{1sa}(1) + \psi - 12sb(1)(\psi - 1sa(H))] \dots (1-67)$$

$$[\psi_k = 1(\sqrt{2} - 2\Delta^2)] [\psi_{1sa}(H) + \psi - 12sb(H)(\psi - 1sa(11))]$$

وبهذا نجد معادله شرودنجر لذرة الهيدروجين وذرة واحدة حول النواة a واخرى حول النواة b ومن هذه المعادله نجد عامل هاميلتون وابدا (II) $2E_2$ بحيث يكون الجزء الاول هاميلتون.

$$H_{11} = 2E_H + 2J + J1 + \frac{e^2}{aoc} \dots (1.68)$$

حيث J تكامل كولوم ويكون من 2 الداله الاساسيه و كولوم. ان قطر $a_o=R_ah/a_o$ ويكن كتابه الجزء الثاني هاميلتون

$$H_{12} = 2\Delta^2 E_H + \Delta^2 E_{ex} + E_{ex1} + \Delta^2 \left(\frac{e^2}{aoc} \right) \dots (1.69)$$

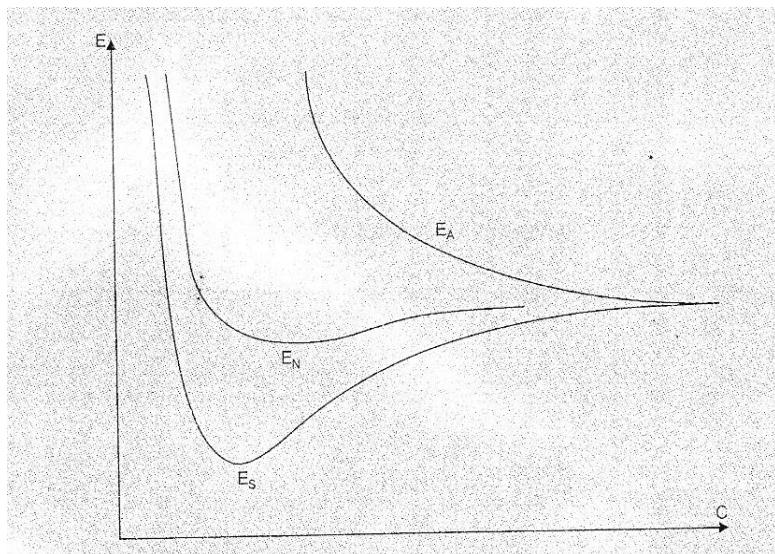
حيث E_{ex} تعبر عامل مهم في رسم المدار الجزئي للجزيئات الرابطه التساهميه الصلبه، وتقدم السبب لماذا تسمى تساميه الميكانيك الكمي E_{ex1} ويمثل اعلى حد يمكن يقدر بالتحليل ويمكن كتابة الطاقة التي تشمل ربط التماثل وغير التماثل H_2 للجزي Δ كما يلي:

$$E_s = 2E_H + e^2 / (aoc) + (2J + J1 + E_{ex2}) (1 + \Delta^2)$$

$$E_A = 2E_H + e^2 / (aoc) + (2J + J1 - 2E_{ex}) (1 - \Delta^2)$$

$$H_{11} = E_N / E_A / E_{S1}$$

رسمت مقابل المسافات النووية الداخلية كما في الشكل (8-1)



شكل (8-1): يمثل مخطط الطاقة للاشكال المختلفة للطاقة جزئيه الهيدروجين.

حيث لا يوجد تفاعل داخلي بين نوتين من الهيدروجين عندما يكون الفاصل بينهما كبير جداً، والبيانات الثلاثة تملك نفس متجه من الطاقة كما موضحه في المخطط اعلاه ولكن هذه الحاله تتغير عندما تقل المساحة. ان طاقه عدم التمايل للربط تزداد باستمرار مع المسافة الداخلية للنواة ولا يكون استقرار ربط الطاقة

الفصل الثاني

الخواص الكهربائية

Electrical Properties

2-1: المفاتيح الزجاجية والجسيمات النانوية (switching Glasses with nano particles)

(Nano Particles)

1-1-2: المقدمة (Introduction)

يبحث هذا الفصل في الخواص الكهربائية والإلكترونية للبلورات النانوية في المصفوفة الزجاجية عند حدود المعالجة الحرارية بمختلف درجات الحرارة لغرض ترسيب بلورات نانوية بوساطة آلية التسوية والتبلور. هذه الطريقة ليست سهلة ولكن لها أهمية بالغة في دراسة المواد النانوية. وبغض النظر عن سلوك المفاتيح المصنوعة من زجاج أشباه الموصلات، أي إلى مزايا العلاقة بين التيار والفوبلية لهذا أصبح للزجاج أهمية واسعة في دراسة خواص مفاتيح الدوائر الكهربائية. تحتوي الطبقات السطحية المكونة من زجاج السليكون على أوكسيد البزموت Bi_2O_3 الذي تمت الاشارة إليه في مفتاح الذاكرة (switching memory) بعد أن تم عرض - مفاتيح التبادل الآيوني صوديوم- فضة والذي يعتمد أساساً على اختزال الهيدروجين. تحتوي المواد الزجاجية في تركيبها على دقائق معدنية من البزموت بأقطار تتراوح بين 5 إلى 25 نانومتر منتشرة في مصفوفة عشوائية التركيب التي تقوم بعملية الاختزال والتبادل الآيوني . بعد التبادل الآيوني وعملية الاختزال فإن دقائق الفضة النانوية بقطر 100 نانومتر سوف تترسب أيضاً نتيجة لعملية التفاعل. أجريت القياسات على غشاء زجاج سميك نوعاً ما ولم يعرض سابقاً لأي عملية تبادل آيوني أو معاملة اختزالية وهذا بدوره يمثل مفتاح ديناميكي وهي صفة مميزة لخصائص الزجاج. وهنا تعمل دقائق الفضة النانوية فقط لاجل خفض فولتية المفتاح الكهربائي. ان تغير مقاومة الاغشية الزجاجية قد وضحت تجريبياً من خلال تنطيط الكتروني بين الجزر المعدنية لدقائق البزموت النانوية. اجريت التجارب لمعرفة الخصائص الكهربائية لزجاج اليوروسليلكتس المحتوي على دقائق بلورية من السيلينيوم (Selenium).

2-1-2: تحضير زجاج بالجسيمات نانوية

(Preparation of Glasses with nano Particles)

معظم الدراسات التي قمت على الزجاج المحتوي على البزموت والذي يتكون المركبات التالية

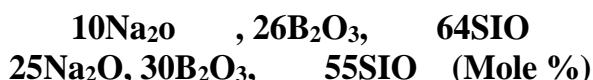
وفق النسب المؤشرة أعلاه:-



تم تحديد هوية الزجاج لبيان خواص مفتاح الذاكرة (Memory Switching) كما اجريت بعض التجارب على المركبات الآتية:-



والتي بينت ان السلوك الكهربائي لمعدن البزموت النانوي لا يعتمد على مكونات المركبات الكيماوية مادة الاساس الزجاجي (glass-matrix) ولعرض بيان تأثير جسيمات البزموت النانوية بشكل أكثر وضوحا فقد اجريت بعض التجارب الاضافية لغرض معرفة تأثير جسيمات البزموت النانوية على السلوك الكهربائي ومن خلال استخدام المركبات التالية:



ان مكونات مختلف انواع الزجاج والتي استخدمت لدراسة تأثير جسيمات البزموت النانوية على الخواص الكهربائية موضحة في الجدول (1-2) ودراسة تأثير انتشار بلورات جزيئات السلينيوم النانوية (Selenium) على نتائج مادة الاساس (matrix) موضحة في الجدول (2-2).

جدول (1-2): مكونات الزجاج المحتوي على البزموت

% مول Bi_2O_3	% مول Na_2O	% مول CaO	% مول B_2O_3	% مول SiO_2	رقم الزجاج
8	10	-	18	64	1
-	10	-	36	64	2
10	25	10	-	55	3
-	25	20	-	55	4

جدول (2-2): مكونات الزجاج المحتوي على السلينيوم

% مول Se	% مول CaO	% مول B_2O_3	% مول SiO_2	رقم الزجاج
0.0	14.7	32	53.3	5
0.2	19.7	26.6	53.5	6
0.3	24.8	21.1	53.8	7
4	28.8	19.2	48	8

يحضر الزجاج بأذابت المركبات الكيميائية في بودقه مصنوعة من الالومينا في فرن كهربائي، بدرجة حرارة تتراوح بين درجة (1200-1400) درجة مئوية تحت الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة وتكون نقاؤة مسحوق السلينيوم 99.9%. يبرد المخلوط الزجاجي من خلال سكب المنصهر في بودقه مصنوعه من الالومانيا ويتم تلدينه بدرجه 500 درجه مئويه ملده ساعه، ثم يبرد ببطئ الى درجه حراره الغرفه بعد ان يتم اطفاء الفرن. وخلال التبريد تفقد كمية من ماده السلينيوم (Selenium) بسبب انخفاض درجة انصهاره، والذي يحتوي على زجاج وهذا يمكننا تحديد مكونات غاذج الدراسة بعد حساب كمية السلينيوم (Selenium) الموجود بالطريقة الكيميائية القياسية. لتحضير الزجاج نموج رقم (8) الذي يحتوي على كمية كبيرة من السلينيوم (Selenium)، يحضر اوكسيد الزجاج بمولية مختلفة من مسحوق السلينيوم لغرض الحصول على الكمية المطلوبة. يصنع اوكسيد الزجاج اولاً بمقادير مولية بنسب مئوية لمختلف المكونات. يتم سحق الزجاج على شكل مسحوق ويخلط بشكل جيد مع كمية من مسحوق السيلينيوم لكي نحصل على المكونات المطلوبة ويوضع الخليط في بودقة كوارتر وتفرغ من الهواء وتغلق بأحكام ويصهر خليط البوقة بالحرارة الى درجة 1000 درجة مئوية ملدة 24 ساعه مع حجر مثالي متجانس (gentle) بكمية معتدلة للحصول على التجانس المطلوب. ومن ثم يتم اخراج بودقة الكوارتر ويرد الى درجة حرارة الغرفة. ان طيف الامتصاص البصري لنماذج الزجاج و 8.5 تؤكّد وجود السلينيوم في مكوناته على شكل اوكسيد. ومن خلال دراسة التركيب الجهي لزجاج بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (TEM). حيث يمكن تمييز موقع داكنه والتي تشير الى وجود حبيبات البزموم العذنية والتي هي حبيبات نانوية.

نماذج الزجاج رقم 8,5 يلائم وجود السلينيوم في الزجاج ويتوارد بشكل (اوکسید). يدرس التركيب المايكروي للزجاج بواسطة تقنيات عديدة مثل جهاز الجهد (Philips-Model) وكذلك الانتشار الالكتروني المايكروسكوبي(TEM). يبين الفحص الجهي وجود جسيمات البزموم النانوية على شكل نقاط سوداء بيضاء الشكل و بابعاد نانوية. وكذلك يبين الفحص الجهي وجود مناطق سوداء من السلينيوم الناتجة عن وجود حبيبات معدن السلينيوم النانوية مختلفة الاحجام من (50-200) نانو. اوضحت هذه الدراسة ان حبيبات معدن السلينيوم النانوية هي بلورية الشكل. يمكن حساب المقاومة النوعية للتيار المقاس من خلال رسم الخواص الفولتية - التيار.

تم الحصول على المحنبي الخطي (I-V) لجميع النماذج بحدود درجات الحرارة من (-160، 220+) درجه مئويه ويتم قياس المقاومة النوعية للتيار المتناوب A.C المرتبة على وجهي لنمودجين متلامسان وبتردد 1000Hz عندئذ تحدث ظاهرة القفل للزجاج المحتوى على السيلينيوم عند تعرضه الى تبادل ايوني Na^+ Ag^+ والتعامل بالهييدروجين.

3-1-2: البيانات الكهربائية لجسيمات البزموت والسلينيوم النانوية

Electrical data of nano particles of Bismuth and Selenium

3-1-3: التوصيل الكهربائي لزجاج البزموت

(Electrical conduction in Bismuth glasses)

ان رسم لوغارتم الموصولة النوعية ($\text{Log}\rho$) مقابل مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}$ الموضح في الشكل (1-2) للنماذج الزجاجية (1-4) التي لا تحتوي على جسيمات البزموت النانوي نلاحظ وجود خطان منحنيان بسيطان للزجاج (نموذج 2 وزجاج نموذج 4) ورسم خطى بسيط فوق مدخل مدى درجة الحرارة والنتيجة توضح توصيلين وتعدد ميكانيكي للنماذج (1، 2) بمدين مختلفين يعملان بعديات من درجات الحرارة. وبافتراض نوعي متماثل (Arrhenius) بمقاومة نوعية متغيرة كدالة للدرجة الحرارة وفق العلاقة التالية :-

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{KT}\right) \dots\dots (1-2)$$

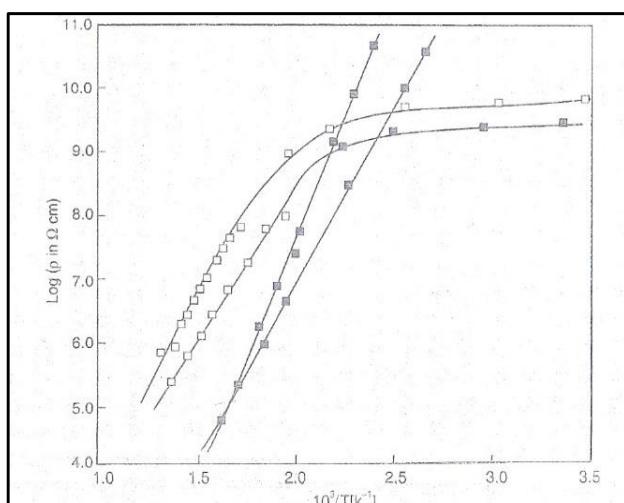
حيث ان ρ المقاومة النوعية الجديدة

و ρ_0 المقاومة النوعية الاولية

E = طاقة التهيج

k = ثابت بلتزمان

T = درجة الحرارة



شكل (1-2): بعمل لوغارتم ρ مقابل $1/T$ الى زجاج 1 الى 4atf = KHZ

ان طاقات التهيج للزجاج تقدر بمدى درجات حرارة مختلفة بين (200-20) درجة مئوية و (200-500) درجة مئوية و الموضحة في جدول (2-3)

حيث ان المقاومة النوعية للزجاج 1,3 بمدى درجات الحرارة العالية نتيجة حركة ايون خالل الشبكة الزجاجية والتي تحتاج درجة طاقة تهيج عالية نتيجة قطر انتشار ايون الصوديوم Na في المشبك الزجاجي (glass-matrix) Na

جدول (2-3): يمثل طاقة التهيج للتوصيل في زجاج ثوذاج (1-4)

No.	Ac on (v) (20-200)	Ac on (v) (20-500)
1	0.03 ± 0.1	1.1 ± 0.1
2	1.42 ± 0.01	1.42 ± 0.01
3	0.03 ± 0.00	0.40 ± 0.01
4	1.16 ± 0.02	1.10 ± 0.01

في زجاج السيلكون شائع المعرفة اذا كانت نسبة شكل الشبكة (SiO_2 , $10\text{Bi}_2\text{O}_3$) الى شبكة معدلة من (Na_2O , CaO_2 , Bi_2O_3) تقل فأن تركيز نظام عدم الربط للايونات يزداد. ان فقدان التركيب الذي يكون مرافق الى ايونات Na^+ القافرة والتي تملك طاقات تهيج قليلة. ان انخفاض طاقة التهيج للزجاج 1 و 3 مقارنه الى زجاج 2 و 4 يعزى الى حقيقه تلاصق شبكة السيلكون بوجود نسبة Bi_2O_3 في الزجاج والتي تؤدي الى تعديل شبكي. هنالك حالات مختلفة للموصولة الكهربائيه نتيجه الى ايون Na^+ بمدى درجات الحرارة العالية والتي يمكن مناقشتها كما يلي:-

1- بين زجاج ثوذاج (2-1)

عند ثبوت كل من السليكا والصودا وزيادة البوراكس(borax) من (18-26) مول% والتي صلبة التكوين بالنسبة لتركيب شبكة العمل (network) (46+18=82%) للزجاج 1 و 90% في زجاج 2 بحيث يجعل ايونات Na^+ تستقر بصعبيه وبهذا ترداد طاقة التهيج من (1.15-1.42) الكترون فولت كما موضح في جدول (2-2)

2 - بين زجاج نموذج (1-3)

ينخفض مجموع شكل شبكة العمل من 82% إلى 55% ، حيث ان طاقة التهيج تقل من (1.1 - 0.9) الكترون فولت نتيجة التصاق التركيب ولهذا يكون وجود البزمومث في نموذج 3 أكثر من نموذج 1 والذي يشرح تأثير البزمومث بفقدان التركيب من وجهه نظر الطاقة.

3 - بين زجاج نموذج (4-1)

انهما يملكان نفس طاقة التهيج حتى اذا كانت النسبة بين شكل شبكة العمل المطورة رباعي الشكل. حيث وجود البزمومث يضعف التركيب اكثر وان تأثير البزمومث اكثراً ووضوحاً في هذه الحالة.

4 - زجاج (2-3)

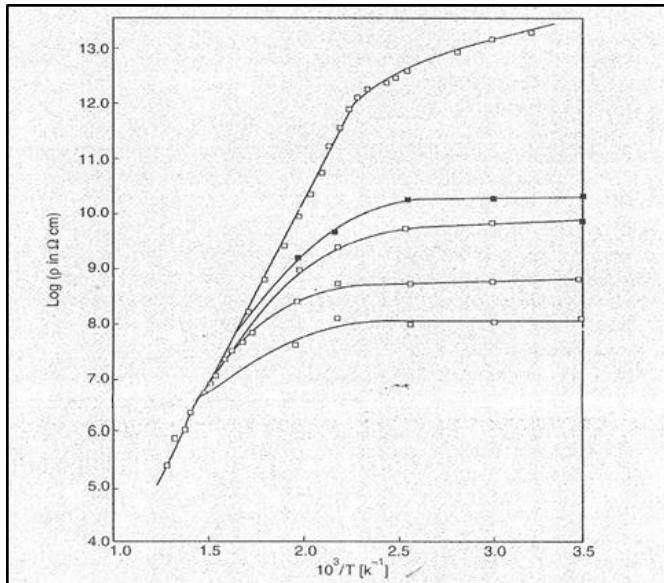
ان الاختلاف في طاقة التهيج في هذه الحالة اكثراً من (1.42 - 0.9) الكترون فولت حيث ان شكل شبكة العمل تقل في الاساس وحتى بوجود البزمومث في النموذج 3,2 حيث يجعل صنف شكل العمل الى اقصى ما يمكن وبهذا تكون طاقة التهيج اقل ما يمكن.

5 - بين نموذج (2-4)

ان الانخفاض في طاقة التهيج من (1.42 - 1.10) نتيجة الانخفاض في شكل شبكة العمل من (2-4) ولكن عدم وجود البزمومث في نموذج 4.2 نتيجة لانخفاض غير المسموح به في طاقة التهيج ويكون فقدان واضح.

ومن الملاحظ في نماذج 1,4 وجود البزمومث مهم للتحليل المفصل لطاقة التهيج في اماكن درجة الحرارة المنخفضة التوصيل في النماذج 3,1 نتيجة قفز الالكترون (electron hopping) بين منطقه العزل لجزيئات البزمومث النانونيه وهنا تكون طاقة التهيج اقل من 0.03 الكترون فولت.

كل من بيانات المقاومه (DC,AC) للتيار المستمر والتيار المتناوب تم الحصول عليها في ترددات مختلفة للزجاج 1 كما موضح في شكل(2-2). ان التغير في منحني ميل مقاومه التيار المستمر DC تم ملاحظته في درجه 120 درجه مئوية.



شكل (2-2): يمثل رسم $\log \rho$ مقابل $1/T$ لزجاج في ترددات مختلفة. الاعلى DC والبيانات الاخرى AC

2-3-1-2: التوصيل الكهربائي لزجاج السلينيوم

(Electrical conduction in Selenium glasses)

ان بيانات المقاومة النوعية للتيار المستمر DC لزجاج نماذج (5-8) المحتواة على حبيبات السلينيوم البلورية النانوية (Selenium) كما موضحه في الشكل (2-3) والذي يوضح نزول حد في المقاومة النوعية كدالة لتركيز السلينيوم (Selenium) في درجات الحرارة الواطئة لزجاج المحتوي على السلينيوم بينما يبين ان ميل المنحنى للمقاومة النوعية يتغير بمدى درجات الحرارة (60-100) درجه متويه معتمدا على التركيب. ان درجه الحرارة التي يحدث فيها تغير الميل يزداد بازدياد احتواء الزجاج على السلينيوم. ان طاقه التهيج للتوصيل تحسب لهذا الزجاج من ميل المنحنى في الجدول (2-4). ان المقاومة النوعية في منطقة درجات الحرارة العالية تحدث من خلال الحركة المختلفة لايونات الصوديوم عبر مصفوفة الزجاج (Glasses-Matrix).

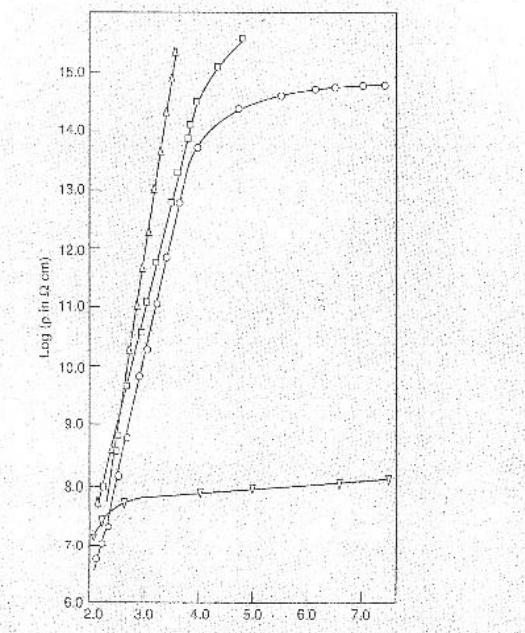
ان نقصان طاقه التهيج للنماذج 6، 7، 8 مقارنه مع زجاج نموذج 5 نتيجة ارتفاع تركيز ايونات الصوديوم والتي تعمل زيادة عامل التلاصق نتيجه زياده كمييه السلينيوم في المصفوفة الزجاجيه glasses- Matrix) اما في هذا النموذج يكون الاختلاف اقل من الزجاج المحتوي على البزمومث. ان تحديث مصفوفة العمل (صودا) يتقدم بزيادة من نموذج 5 الى نموذج 8 كما في شكل (3-2)

ان سبب التغير ناتج عن تغير طاقة التهيج من (0.5-1.3) الكترون فولت من غاذج 5 الى 8 ولكن كمية السلينيوم تتغير من 0% (4-0%) في النموذج 5 الى 8 حيث ان تأثير السلينيوم ضعيف في التركيب وبهذا يكون نقصان طاقة التهيج واضح في حالة زجاج السلينيوم. ان طاقة التهيج في منطقه درجه الحرارة العاليه تكون نتيجة الى ميكانيكية قفز الالكترون بين المنطقه المزعوله الى حبيبات معدن السلينيوم النانويه. والذي يحتاج الي طاقة تهيج قليلة مقدارها 0.01 الكترون فولت. ان التغير في بيانات مقاومه التيار المتناوب (AC) تكون دالة لتردد زجاج البزمومث كما في النموذجين 1،3 كما يبين في الشكل (2-4) والى زجاج السلينيوم غوذج 8 كما مبين في شكل (2-5) حيث ان موصليه التيار المتناوب في كلا الحالتين يحسب بواسطه العلاقة $\sigma(f)=0$ حيث ان n حوالي 0.90 في منطقه $Hz \times 10^6$ والتي تخضع الى ميكانيك ماكسويل في الموصلات غير المتجانسة.

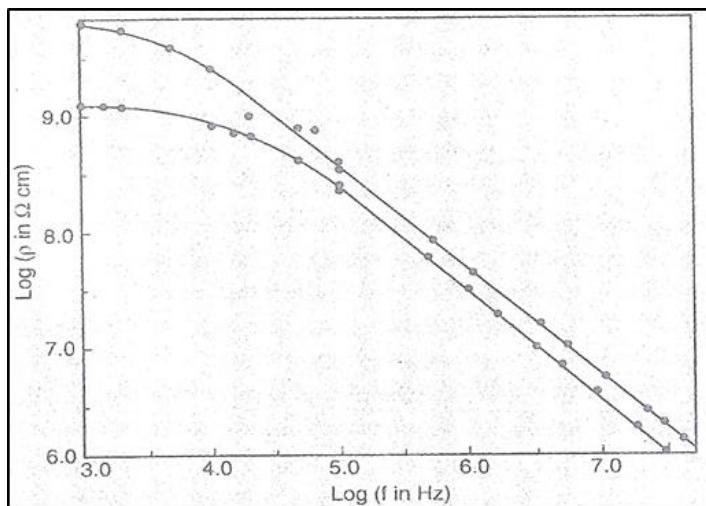
جدول رقم(2-4) يمثل طاقة التهيج لبزمومث الزجاج 5-8

N.	طاقة التهيج (cv)	طاقة التهيج (200-500c)
5	1.3-0.1	-
6	0.80-0.1	-
7	0.9-0.1	-
8	0.5-0	0.01-0.06

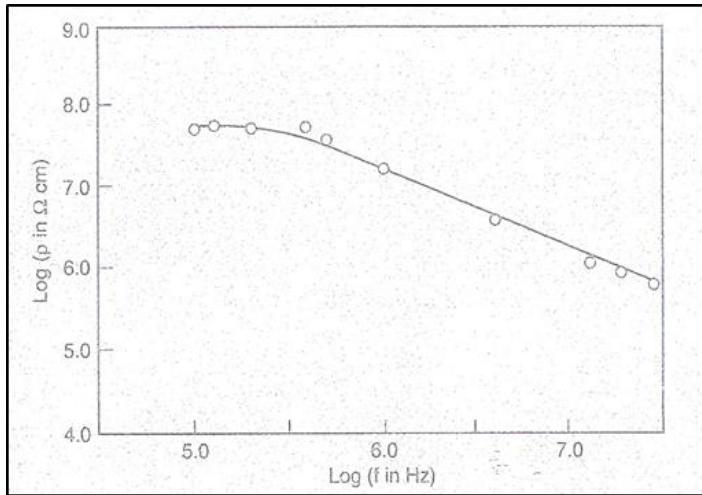
جدول (2-4) يمثل $\log f$ مقابل $\log \rho$ في درجة حرارة 200c الدوائر المملوءة - لزجاج 3 $n=0.92$ circle=glass 3



شكل(3-2): يمثل رسم $\log \rho$ مقابل $1/T$ لزجاج (5-8) المثلث زجاج 5، المربع لزجاج 6 الدوائر لزجاج 7. المثلث المقلوب زجاج 8.



شكل (4-2): يمثل $\log \rho$ مقابل $\log f$ مقابل $\log \rho$ الى زجاج 1,3, في الدوائر الفارغة تساوي زجاج 1 n=92, والدوائر الصلدة بزجاج رقم 3



شكل (2-5): يمثل $\log \rho$ مقابل $\log f$ مقابل $1/\log f$ الى زجاج 8 درجة حرارة 25°C

3-3-1-2: التوصيل النفقي في الجسيمات النانوية

(Tunneling conduction in nano particles)

ان الانتقال الكهربائي يحدث نتيجة الآلية النفقيّة بين الجسيمات الموصولة المعزولة والذي أثر على السلوك التوصيلي للتيار الكهربائي المستمر (D.C) تحت تأثير المجال الكهربائي الواطئ. بين العالم ابليز(Abeles) وجموعته ان المقاومة النوعية للمعدن الحبيبي عند عزل الجسيمات عن بعضها تحسب بالعلاقة الآتية:-

$$\rho = \rho_0 \exp\left(2 C / KT\right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \quad (2-2)$$

حيث ان ρ_0 ثابت والقيم للثوابت الأخرى تعطى من خلال $C=XS E^0$

$$x = \left(\frac{2m\phi}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

حيث ان عامل X يعبر عنه بالعلاقة الآتية $\phi = m_e e/kd$

m_e = كتله الالكترون، e = اعلى تأثير للحاجز

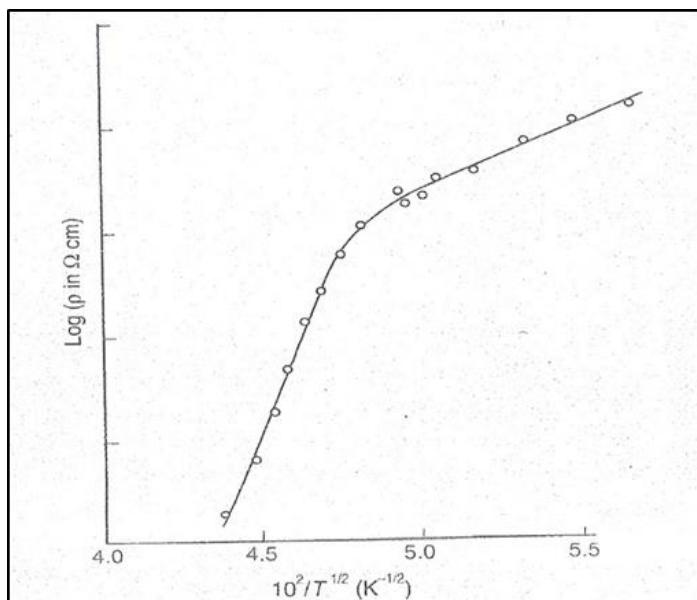
k = ثابت بلانك

S = الفاصل بين حبيبات الزجاج

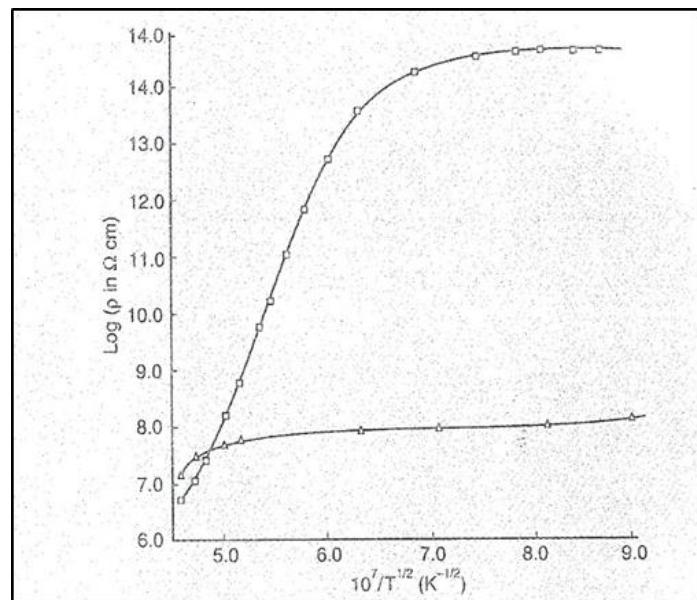
E_c^0 = الطاقة الازمه لتوليد زوج منفصل من الحبيبات المشحونة موجبه وسالبه وحبيبات مشحونة سالبة حيث ان الطاقة تحسب من خلال العلاقة الآتية:

$$E_c^0 = \frac{2e^2}{kd}$$

ان k يعبر عنها: $K = e \left(1 + \frac{d}{2s}\right)$ حيث ان e ثابت الوسط للعزل, d مثل حجم الجسيمات النانوية. ان بيانات مقاومة التيار المستمر (ρ) للبزموت والسلينيوم التي يحتويها الزجاج تم رسماً بين $\log \rho$ و $\frac{1}{T^2}$ كما في شكل (6-2) وشكل (7-2)



شكل (2-6): يمثل رسم بيانات مقاومة التيار المستمر لزجاج 1 مرسوم مقابل لogarithm المقاومة ρ و $\frac{1}{T^2}$



شكل (7-2): يمثل رسم بيانات زجاج السليونوم $\log \rho$ مقابل $\frac{1}{T_2^1}$ ان المنحني الخطى لدرجات الحرارة اقل من 120 م يعطينا معلومات حول الية انتقال التيار النفقى بين العوازل وحسب جدول (5-2)

ان قيمة الطاقة المستخرجة من ميل المنحني لزجاج مختلف والتي تم حسابها من خلال ميل المحنيات عند $X=10/\text{nm}$ و $S=5\text{nm}$ حيث ان قيمة E_c^0 قدرت من المعادلة

$$C = xs E_c^0$$

لتركيب مختلفه.

ان النتائج مدونة في جدول (2-5) وان قيمة E_c^0 ايضا يتم حسابها من المعادلة الآتية

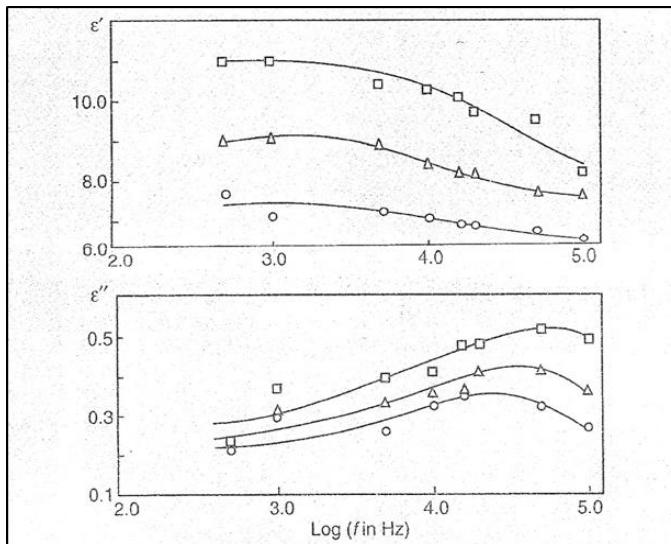
$$K = e \left(1 + \frac{d}{2s}\right) \dots \dots 3-2$$

باعتراض $\epsilon = 4$. حيث ان ثابت العازل (dielectric) تمثل لزجاج الاساس واحد قيمة مناسبة لـ d وهذه القيم اعطيت في جدول (2-5) ان حساب قيم الطاقة تكون متوافقة من التي تم حسابها من رسم $\log p$ مقابل $\frac{1}{T^2}$ ماعدا زجاج غودج 8 ان هذه الاختلافات نتيجة الشك في قيمة S والتي اخذت تقريراً 5nm ان الاختلاف الحاصل ربما نتيجة اللادقة في قيمة S والتي اخذت تقريراً 5nm من الحسابات ان الفاصل الداخلي يبين في تركيب الزجاج هو اقل من 5nm والتي حدود التحلل (resolution limit) للمجهر الالكتروني المستخدم في هذا العمل

Glass no	C(ev)	$Ec^0(er)$	dnm	$Ec^0(er)$
1	1.9	4×10^2	5	9×10^3
7	2.90×10^{-2}	3.20×10^2	100	6.5×10^4
8	1.0×10^{-2}	200×10^4	50	2.4×10^{-1}

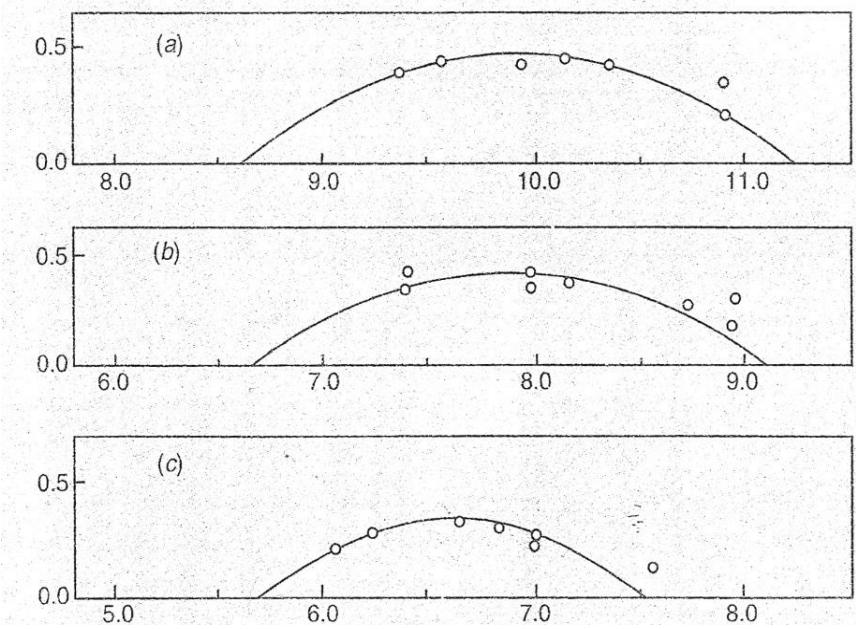
جدول (5-2) يبين E_0 ، C للنماذج 1 ، 7 ، 8

جدول (2-5) يبين قيمة E_c للزجاج مختلف المكونات لكل من الاجزاء الحقيقة والخيالية للفازية الزجاج رقم 1 رسمت مقابل التردد في شكل(2-8) في مدى درجات الحرارة حيث ان تقنية (الية) النفق اظهرت فعاليتها في شكل(2-9). ان البيانات الموجودة تم عرضها بواسطة مخطط .(cola-cola)

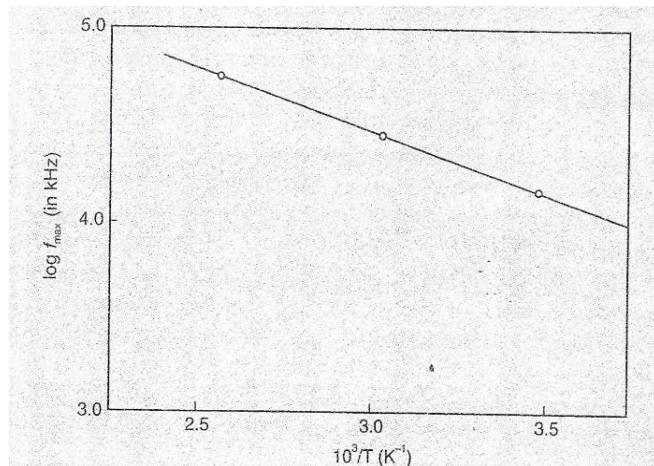


شكل (2-8): يمثل الاجزاء الحقيقة والخيالية الى النفاذية العازلة للزجاج في درجات حرارة مختلفة مقابل التردد

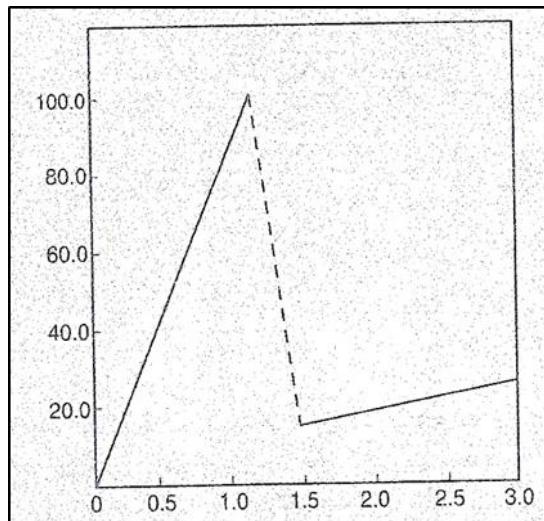
من هذه الاشكال نلاحظ الية توزيع الارتخاء في زجاج بنموذج (1) والذي يحتوي على البزمومث. ان طاقة تنشيط الارتخاء العازل والتي تم الحصول عليها من خلال رسم لوغارتم التردد عند حدوث اقصى خسارة كدالة الى $\frac{1}{T}$ تم ملاحظة النتيجة في شكل (2-8) بواسطة الخط المستقيم باعتبار ان طاقة التنشيط مقدارها eV (0.14) وهذا يتفق مع قيمة E_c^0 المبينة في الجدول (2-5) حيث ان الارتخاء النفقي اعتباري الى حاملات الشحن بين العازل للجسيمات النانوية للبزمومث مع المشبك الرجاجي. ان رسم التيار-الفولتية بواسطة مرسمة الذبذبات نيكترونيك (Tektronix oscilloscope) يكون التبادل الایوني لزجاج ثوذج (8) المبين في شكل (9-2). يلاحظ ان سعة الالكترون في سطح النموذج والفاصل كما موضح في الشكل (9-2) ان نطاق الالكترون في السطح الفاصل مبين في الشكل (9-2) تم ملاحظتها حول الفولتية ($1.1V$) من حالة المقاومة الواطئة (5Ω - 12Ω) الى حالة المقاومة العالية (100Ω)، ان غلق القفل يحدث عكسيا فوق مئات الدورات كما في شكل (10-2). ان هذا التأثير يحدث نتيجة وجود جسيمات السلينيوم غير البلورية بين كرات الفضة المشاركة في المشبك الرجاجي بعد التبادل الایوني ومعاملة التقليل كما ان المفتاح يعمل لاقل حالة توصيل باستخدام الفولتية المرتفعة نتيجة تكون مقاومة عالية للطبقات غير البلورية العمودية على مسار التيار بين القطبان نتيجة موقع الاذابة بلورات السلينيوم.



شكل (2-9): يمثل رسم بيانات النفاذية للعزل (cole-cole) للزجاج رقم 1 في درجات حرارة مختلفة
 (a) 16°C , (b) 59°C , (c) 118°C



شكل (2-10): يمثل رسم $\log f_{\max}$ الى $\frac{1}{T}$ معمول طاقة التهيج للزجاج نموذج 1



شكل (2-11): يمثل الخواص $\text{I}-\nu$ لطبقات السطح إلى التبادل الايوني لمودج زجاج 8 لعرض الالكترون 3 ملم والفاصل 1 ملم

ان هذا النوع من السلوك يسمى المفتاح العاكس ان مجال المفتاح الواطئ بساوي 1.17 كما تم ملاحظته في دراسة جسيمات الفضة.

2-2: تحضير الجسيمات النانوية وقياس الموصلية

Preparation of nano particles and conductivity measurement

توجد طريقتان مختلفتان لتهيئة الجسيمات النانوية مع المصفوفة الزجاجية (glass-matrix) للمفاهيم الراجحة هما:

2-2-1-التبادل الايوني (Ion-exchange)

ان عملية تكوين جسيمات نانوية مع مصفوفة زجاج (glass-matrix) البازلت بواسطة عملية المعاملة الحرارية وبنطورة عملية التنوية وتبلور الطور المغناطيسي. ان النهايات الثلاث للقياسات الكهربائية قمت من خلال غموج على شكل قرص قطره 1 سم وسمكه بين (3-2) ملم مع تبخیر قطب من الذهب على سطح مستوى مصقول (polishing) بطريقة اعتيادية. ان قياسات الموصلية الكهربائية للتيار المستمر تم اجراءها بين درجة حرارة (377-1000) م بواسطة الكتروومتر معياري وان قياس الموصلية الكهربائية للتيار المتناوب (AC) قمت في درجة حرارة الغرفة كدالة للتعدد بين 10KH_2 و 200MH_2 بواسطة مقياس Q-METER

زجاج البازلت الذي يحتوي وزن 13% اوكسيد الايون في حالات مختلفة (redox) منتشر في مصفوف الزجاج (glass– Matrix) وانتقال الطاقة يحدث بين موقع ايونات Fe^{2+} ، Fe^{3+} من خلال تقطيع (البولارون) والمعاملة الحرارية مع تكوين جسيمات مغناطيسية غير بلورية، ان انتقال الطاقة يحدث بين الحالتين المختلفتين الى (redox) في البلورات النانوية المغناطيسية في هذه الحالة. ان طاقة التهيج تبين بعض التغيرات خلال تكوين مغناطيسي غير بلوري حيث ان حالة طاقة الجهد تكون مختلفة في الزجاج (غير نظامية، وبلورة نانوية حتى في البلورات النانوية صغيرة الحجم والتوزيع يكون ضعيف جدا) غير نظامية وبلورة نانوية حتى في البلورات النانوية صغيرة الحجم وتوزيع ضيق.

2-2: التوصيل الالكتروني في الجسيمات النانوية

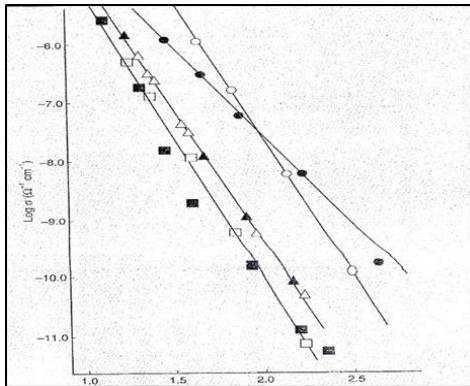
(Electronic conduction with Nano particles)

ان قياس الموصولة للتيار الكهربائي المستمر (DC) يتم في مجالات حرارية واسعة لزجاج البازلت (basalt glass) ويعامل حرارياً بدرجات حرارة مختلفة لغرض الحصول على جسيمات نانوية مغناطيسية. ان تقنية القفر ببولارون يمكن استخدامها لتلدين الزجاج (المسمى الزجاج الاسود)، بين موقع ايونات Fe^{+3} Fe^{+2} في حالة عزل الموضع سواء تتشابه او تختلف في التماش والتي تتعكس في طاقة التنشيط من خلال تعزيز التوصيلية وان مقاومة التيار المستمر DC في درجة 473°k وطاقة التنشيط تبيّن تغيير مهم حول درجة الحرارة 700°C للمعاملة الحرارية وعندما تكون الجسيمات النانوية المغناطيسية لزجاج البازلت والذي له علاقة مع بيانات المغناطيسية لهذه النماذج فان الموصولة الالكترونية لزجاج اكاسيد اشباه الموصلات المتضمنة ايونات معادن متتحوله (transition metal) انها مهمة هذه الانواع من الزجاج تبيّن آليات التوصيل القفزى للبولارون (polaran hooping) بين الحالتين مختلفتين للتكافؤ لايونات (TM) في زجاج البازلت المحتوى على وزن 13% اوكسيد ايون في حالات مختلفة (redox) تنتشر في مصفوفة الزجاج (glass matrix) وانتقال الشحنة يحدث بين موقع Fe^{+2} ، Fe^{+3} وحالة بولارون بوجود المعاملة الحرارية مع تكوين جسيمات مغناطيسية غير بلورية. ان انتقال الشحنة يحدث بين هذه الحالتين المختلفتين في البلورات النانوية المغناطيسية في هذه الحالة. ان طاقة التهيج تبيّن بعض التغيرات من خلال تكوين مغناطيسي غير بلوري. حيث ان حالة طاقة الجهد والتي تم تحقيقها مختلفة في الزجاج.

3-2-2: بيانات التوصيل للتيار المستمر للجسيمات المانوية

D.C conductivits for nano particles

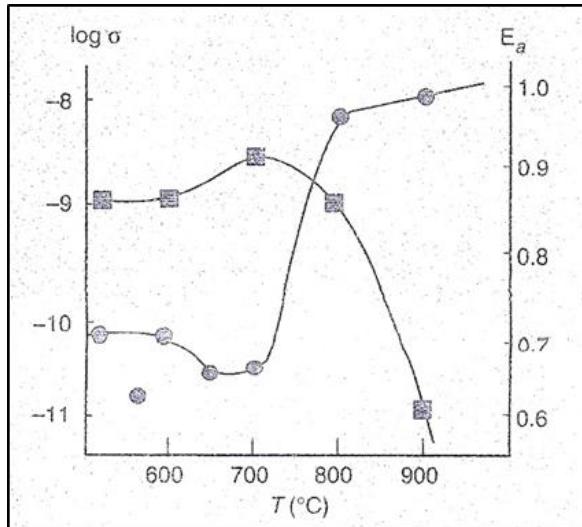
الشكل (2-12) يمثل رسم لوغارتم σ مقابل $\frac{1}{T}$ يوضح موصليّة القفز لبولارون صغير (polaron) وعمل مجاميّ آخر في مدى درجات الحرارة بين $k(1000-373)$



شكل (2-12): يمثل موصليّة التيار المستمر مقابل $\frac{1}{T}$ عند معاملة حرارية 900

حيث يلاحظ زيادة الموصليّة مع زيادة درجة المعاملة الحرارية إلى 900 للنمودج.

حيث لوحظ هناك بعض التباين في النتائج التجريبية ولكنها تعطي خطوط مستقيمة ولا تأثير للوقت على قياسات التوصيلية. وان الموصليّة بصورة خاصة الكترونية، تم قياس طاقة التنشيط (Ea) من ميل الخطوط المستقيمة والمترتبة بين ($0.6\text{eV}-0.85\text{eV}$) لزجاج بازالت المعامل الحراري ${}^{\circ}\text{C}$ 900 وجسيمات حجمها 0.7nm الى زجاج ثالث اوكسيد الباريوم ($2\text{BaO}(3\text{B}_2\text{O}_3)$) الذي يحتوي حوالي 10% من Fe_2O_3 , ان مقدار طاقة التنشيط 0.93eV لهذه البيانات والتي تعتمد على آلية القفز ببولارون الصغير (polaron) بين ايون Fe^{+2} الى Fe^{+3} المعزولة في زجاج بازالت الزجاج. يحدث تغيير شديد الانحدار في كلا الموصليّة وطاقة التنشيط التي تم ملاحظتها كدالة للمعاملة الحرارة في درجات الحرارة العالية ان الشكل (2-13) يمثل رسم لوغارتم σ في درجة الحرارة 300k وان E رسمت مقابل درجة المعاملة الحرارية، ونلاحظ ان التغيير حدث في درجة حرارة $700 {}^{\circ}\text{C}$ ويكون جسيم نانوي مغناطيسي في هذه الدرجة الحرارية.



شكل (2-13): يمثل الموصولة للتيار المستمر في درجة 473k (للدوائر الصلدة) وطاقة التهيج (مربعات صلدة) مقابل درجة المعاملة الحراري

4-2-2: العلاقة بين الموصولة الالكترونية والبيانات المغناطيسية

(Correlation between electronic conduction and magnetic data)

ان قيمة التمغنط المشبع (Ms) في 270°K الانفلاق الرباعي (quadruped splitting) والانحراف المتساوي تبين نفس التغيرات حول المعاملة الحرارية بدرجة 700 °C هذه البيانات فسرت اختلاف التناظر لآيونات الحديد .

ان الملاحظ عن سلوك المواد البارامغناطيسية الفائقة في درجة حرارة 700°C نتيجة وجود الحجم الصغير للجسيمات المغناطيسية النانوي (5.5nm) وتزداد في حالة الاشباع المغناطيسي (Ms) بين درجات حرارة 600-700°C و تكون متناظرة مع زيادة تماثيل ايونات الحديد، وهذا يعود الى نقصان الانفلاق الرباعي وزيادة الانحراف المتشابه في مدى درجة المعاملة الحرارية، وضمن هذا المدى النانوي للجسيمات المغناطيسية كما موضح في شكل (2-13) حيث يمثل الموصولة للتيار المستمر في درجة حرارة 473 k (الدوائر الصلدة) وطاقة التنشيط (المربعات الصلدة) عند درجة حرارة المعاملة وهذا التأثير غير واضح بين 700-900°C كما موضح بواسطة طريقة اخلال الايونات الموجبة الشحنة حيث تم توضيح هذا التصرف من قبل العالم Neel ان الجسيمات المغناطيسية النانوية تنموا بحجم nm(7-5.5) nm

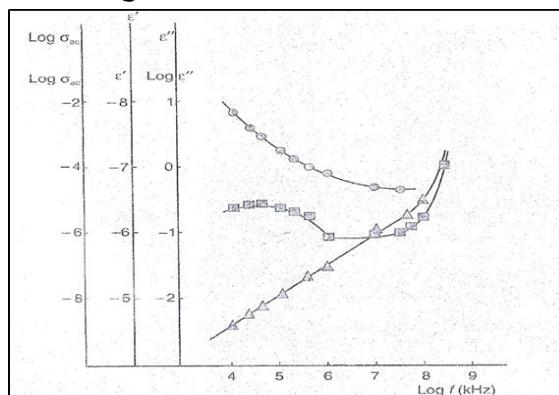
وعلاوة على ذلك النزول الحاد لطاقة التنشيط بعد 700°C نحو ارتفاع درجة المعاملة الحرارية مما تدل على سهولة تنطط البولارون الصغير (**polar on hopping**) لأخذ مكان بين موقعين في البلورات النانوية عنها في النظام العشوائي مثل الزجاج ويمكن تحديد تعريف هيكل عام فيما يخص الى بيانات الموصولة المستمرة بالترابط مع بيانات المغناطيسية وكما يلي تحت درجة حرارة 700°C 700 ايونات $\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ اى في موقعها الثمانية (**Octahedral**) معزوله تماماً في المصفوفة الزجاجية (**glass-matric**) وان التوصيل تكون عن طريق الالكترون او بواسطه تنطط بولارون صغير (**small polar an hopping**) بين موقع هذه الايونات.

ان التقوية الاساسية للمغناطيسية (**nucleation**) عند درجات الحرارة المخصوصة بين 600°C و 700°C تزيل بعض ايونات Fe^{+2} من الطور الزجاجي وتخل بدلاً من الجسيمات البلورية النانوية للمغناطيس وحيث هي رباعيه المحاور **tetrahedral**. ان بعض ايونات Fe^{+2} ذات محاور هيكلية مختلفة واعداد قليلة مكافئه لموقع $\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}$ تكون متاحة لآلية التوصيل بواسطة البولارون الصغير (**polar on hopping**) على كل حاله ان طريقه التبلور بزيادة درجة حراره التعامل الحراري اكث فاكثر في موقع $\text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$ سوف يولد جسيمات نانوئية مغناطيسية. وعندما تكون نسبة ايونات Fe^{+2} الى Fe^{+3} مكافئه لتلك في ثمانية المحاور (**octahedral**). وتكون ذات قيم مثالية عند تزداد الموصولة بازدياد المعاملة الحرارية و ايونات الحديد. الدليل على ذلك سهولة التوصيلية عن طريق الجسيمات النانوئية مثل المغنتيت (أوكسيد الحديد الاسود). ان اقصى كمية مغناطيسية متوفره مشاركه في زجاج المازالت حوالي 2% مول. ان افضل مغناطيس نوع -n شبه موصل ذو طاقة التنشيط قليله (-0.0015ev) وذات حجم جزء من الجسيمات النانوية المغناطيسية كافيه تسبب تغير اساسي في الموصولة. ان الزياده في الموصولة ليس سهل بسبب نقصان في طاقه التهيج ان تقاطع الخط المستقيم في شكل (13-2) حيث تتغير المعاملة الحرارية للنماذج في 900°C درجة مئوية حيث عززت التغير الحاصل في التوصيلية.

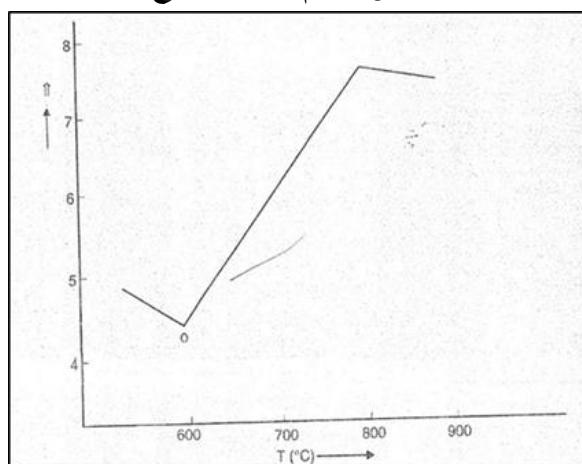
5-2-2: بيانات موصلية التيار المتناوب للجسيمات النانوية

A.C conduction data of nano particles

ان نتائج قياسات العازلية المثلثي (dielectric) للنمذاج موضحة في شكل (14-2) وشكل (15-2) رسمت العلاقة بين توصيلية التيار المتناوب (AC) $\log \infty_{a.c}$ وثابت العزل ' ϵ' وفقدان العزل '' $\log \epsilon''$ كدالة لمدى واسع من التردد عند درجة حرارة الغرفة لزجاج البازالت المعامل حراريا في درجة $^{\circ}C 800$ ملدة 8 ساعات بينما تزداد الموصلية للتيار المستمر بزيادة التردد وكما هو متوقع، ان ثابت العزل يوضح تشتت نموذجي مع زيادة التردد في كل المديات ولكن خسارة العازلية عامل مهم في كل مادة عازلة (dielectric) حيث يعطينا مفتاح لتفصيل عمليات التوصيل



شكل (14-2): يمثل المقاومة الكهربائية (المثلثات الصلدة) وثابت العزل (الدوائر الصلدة) وفقدان العزل (المربعات) الصلدة مقابل لوغارتم التردد للنموذج 800



شكل (15-2): يمثل ثابت العزل في $10^5 Hz$ مقابل درجة التعامل الحراري

شكل (14-2) يمثل الموصولة للتيار المستمر (المثلث الصلد) وثابت العزل (دواير صلدة) وخسارة العازل (مربعات صلدة) مقابل $\log f$ لوغارتم التردد f 800 نموذج ومن الواضح ان هناك علاقة واضحة ملدى واسع من الرسم بأن اعظم قيمة استرخاء تكون عند "logf" ويؤشر على ان التوصيلية ناتجة عن التنطط بين موقع آيونين مكوناً بولارون صغير تنططي. ان قمة الاسترخاء عند التردد الذي قيمته 50KHZ يفترض وجود معلومات متكاملة وخصوصاً درجة الحرارة كدالة ضرورية لهم تفصيل مختلف لمحليات البولارونات الصغيرة المشاركة في عملية التوصيل والتي تدل على ان درجة الحرارة لها تأثير كبير على طاقة التشغيل.

ما لم يكون هناك توافق بين عمليات التشغيل وتوصيلية التيار المستمر فمن الصعب استنتاج اي تعريف محدود لعملية التوصيل الكهربائي من العمليات المستنبطه من توصيلية التيار المتناوب عند رسم ثابت العزل f المقاس عند درجة حرارة الغرفة وعند ثبوت التردد عند 1000KHZ كما في الشكل (15-2). يلاحظ ان الزجاج الملون عند درجة حرارة 600 درجة مئوية فإنه لا يوجد اي تغير في ثابت العزل ولا وجود يذكر لتنوية نانوية لدقائق صغيرة للمغنتيت (اوكسيد الحديد) قد اخذت مكانها في محلول. بعد تلك الدرجة الحرارية يحدث تغير مهم بعد درجة حرارة 800 درجة مئوية وهذا يدعونا لأقتراح وجود جزء حجمي من البلورات النانوية المغنتيت والذي يعتبر كدالة خطية للمعاملة الحرارية عندما تكون درجة الحرارة للمدى (600-800) درجة مئوية وبعد 800 درجة مئوية فإن الجزء الحجمي لا يظهر تأثير لحصول تغير في قيمة ثابت العزل.

الفصل الثالث

الخواص البصرية (Optical properties)

1-3 المقدمة (Introduction)

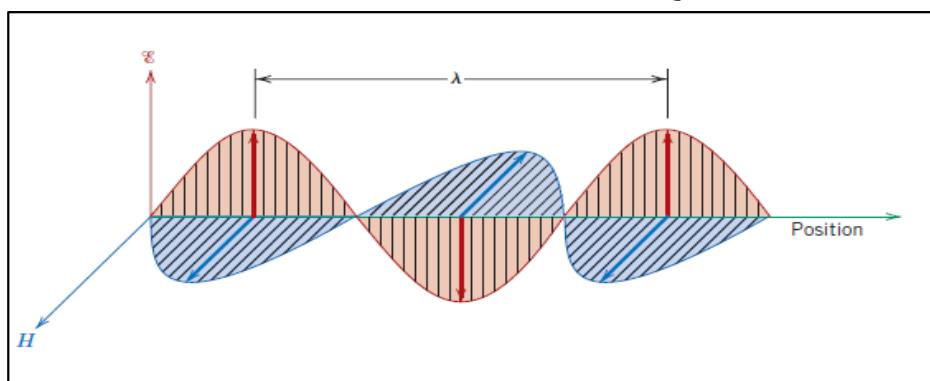
تألف موجة الاشعاع الكهرومغناطيسي من مركبي المجالين الكهربائي والمغناطيسي المتعامدين على بعضهما البعض ومتعاودين على محور انتشارهما كما في الشكل (3-1) وينتشر في الفراغ بسرعة 300000 كم / ثانية، يضم الاشعاع الكهرومغناطيسي الشمسي عدة أطوال موجية تبدأ من أشعة كاما و تنتهي بالأشعة المايكروية و يقع ضمنها الضوء بألوانه السبعة و يبدأ من 350 نانو متر (اللون البنفسجي) وينتهي 750 نانومتر (اللون الأحمر) وكما يلاحظ ذلك في الشكل (3-2). يعود تاريخ التأثير المتبادل بين الاشعة الكهرومغناطيسية و المادة الى عهد ماكسويل نهاية القرن التاسع عشر ، و أعتمادا على هذا التأثير المتبادل بين الاشعة و المادة تمكنا دراسة العديد من الخواص الفيزيائية للزجاج و المعادن و البوليمرات. أن نوعية التفاعل بين الطيف الكهرومغناطيسي و المادة يعتمد على نوعية المادة و طاقة الطيف. أن خواص الزجاج و أهميتها محددة بالصفات التالية:

1- أن تكون متناظرة بالخواص

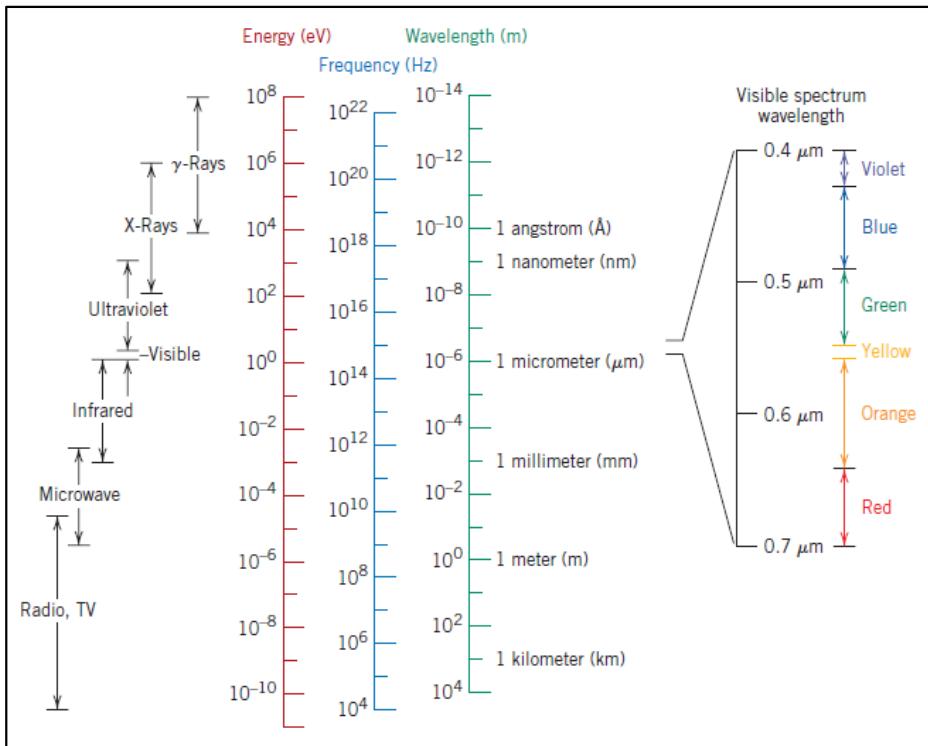
2- متتجانسة Homogeneous

3- تتغير خواصها بشكل مستمر و كبير مع اختلاف التركيب

4- الحصول على نماذج بدون أية محددات في أبعادها



شكل (3-1): يبين الموجات الكهرومغناطيسية المكونة من مركبات المجال الهربي E والمجال المغناطيسي H وطول الموجة λ



شكل (3-2): يبين طيف الاشعاع الكهرومغناطيسي متضمن مدى اطوال مختلفة للالوان في مدى الضوء المرئي

يستخدم الزجاج البصري في صناعة المواصلات والمرشحات والمرايا و زجاج الليزر والالياف البصرية للاتصالات واستعمالات عامة وخاصة اخرى. ان دراسة الخواص البصرية للمواد ضروري لمعروفة التأثيرات المتبادلة بين المواد والمجوهرات الكهرومغناطيسية من حيث الاستجابة وفق متطلبات الاستخدام. وهذا يتم من خلال معرفتنا للخواص البصرية و ميكانيكية هذا التأثير المتبادل لسلوك الموجات البصرية مع المواد فمثلاً بصريريات الالياف الزجاجية (Fibers) نلاحظ زيادة كفاءتها من خلال اضافة مادة تؤدي الى التغير التدريجي لدليل التدرج (Gradient index) لسطح المادة بتشوبيها (doped) عند حدود السيطرة على التركيز.

2-3: الخواص البصرية (Optical properties)

2-3-1: المصطلحات البصرية (Optical terminology)

ان انتشار الموجات الكهرومغناطيسية في المواد ينبع عنه ازاحة الشحنات الكهربائية. : و موجة جيبية فأن التغير في سرعة الموجة و شدتها يكون مستمرا في معامل الانكسار المعقد و يعطى ب (n^x) والذي يرتبط بالسماحة المعقدة و يعطى ب :

$$n^x = n - \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad 1-3$$

n وترمز الى معامل الانكسار ، k تمثل معامل الامتصاص وتحصل على
n k = ε , n² - k² = ε 2-3

ان كمية x = 1 - ε حيث ان (x) تمثل التأثيرية المغناطيسية
(Susceptibility)

2-2-3: معامل الانكسار والتشتت (The Refractive index and Dispersion)

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء الساقط في الفراغ (V_o) وسرعته في المادة (Vm). حيث ان

$$3-3... \quad n = \frac{V_o}{V_m}$$

• طول الموجة

• زاوية السقوط (Normally)

ويقل عند زيادة طول الموجة (λ). اما التشتت (Dispersion) فيعرف بأنه التغير الحاصل في معامل الانكسار ويساوي $D = \frac{dn}{d\lambda}$ ان التغير في معامل الانكسار و معامل الامتصاص k يعود الى كل منهما

ان معامل الانكسار الحقيقي يتغير بشكل معاكس مقارنة الى التشتت في منطقة الامتصاص الشديد ويسمي التشتت غير المنتظم (Dispersive Anomaly)

3-2-3: معامل الانكسار غير الخططي (The non-Linear Refractive index)

يعتمد معامل الانكسار على شدة الضوء ويكون محاكمًا بواسطة التأثيرية الكهربائية (Susceptibility) مرفوعة بالقوة الثالثة. ان معامل الانكسار يعود الى معدل المجال الكهربائي $< E^2 >$ وكما يلي :

3-4...

$$n = n_0 + n_2 < E^2 >$$

حيث ان n_0 تمثل معامل الانكسار الخططي، n_2 يمثل معامل الانكسار غير الخططي. ان اهمية الانكسار الغير الخططي في تقنية صنع ليزرات القدرة العالية والزجاج الذي يملك قيمة صغيرة الى n_2 مما يجعل الزجاج بمعامل انكسار صغير وسلوك تشتت صغير مثل بلورات التفلور لها قيمة قليلة الى n_2 .

4-2-3: معامل الامتصاص (The Absorption coefficient)

ان معامل الامتصاص (K) هو دالة لطول الموجة (λ) ويعرف بأنه معامل الامتصاص $\alpha = 4\pi K/\lambda$. ويكون للمواد المجاورة ان جزءا من شدة الضوء الممتص يعتمد على α وسمك

3-5...

$$\frac{dI}{1} = -\alpha d x$$

ان توهين الضوء المار خلال المادة ذات السماكة (x) يحسب بالعلاقة الآتية

3-6...

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

حيث ان I تمثل شدة الضوء المار، I_0 شدة الضوء الساقط، α = معامل الامتصاص للوسط المار خلاله الضوء. $\frac{1}{I_0} = 100$ وهذا تكون كثافة الضوء تعرف بالعلاقة الآتية

3-7...

$$O.D = \log_{10}(I_0 / I)$$

فمثلاً 1% انتقال يعود الى $D = 2$. ان وحدة قياس الشدة ديسبل (Decibels) حيث ان واحد D ان فقدان في الالياف الزجاجية يقدر ، $\frac{dB}{k.m}$. وعند استعمال وحدة D يكون سماكة المرور.

$$3 - 8 \dots \alpha = L_n (I_0 / I) / x = 2.203 (O.D) / x = 23.03 dB/s$$

عندما يكون الامتصاص نتيجة ايونات الجسيمات، (Chromophore) فإن معامل

الامتصاص، يتناسب مع تركيز الايونات ويمكن كتابة وفق المعادلة الآتية $\alpha = \epsilon \cdot c$

حيث ان ϵ تسمى معامل الخمود (Extinction Coefficient) ويكتب كما يلي:

3-9...

$$I = I_0 \exp(-\epsilon ex)$$

وهذا يسمى قانون بير لامبرت (Beer Lambert)

5-2-3: الانعكاس (The Reflection)

ان جزءا من الموجات المتعكسة R بالظروف الاعتيادية يحسب بواسطة علاقة فرسنيل

(Fresnel) الآتية

$$3-10... R = (n-1)^2 + K^2 / ((n+1)^2 + K^2)$$

حيث يكون في المنطقة البصرية للطيف ($K \sim 0$) تكتب كما يلي

$$3-11... R = (n-1)^2 / (n+1)^2$$

بعض الوحدات المفيدة.

ان معامل الامتصاص (Indices) والامتصاص البصري هما دالة الى طول الموجة او طاقة الفوتون الساقط (Incident). ويعبر عن طول الموجة بالمايكرون (μ) او ميلي مايكرون او انكسترون (A) او نانوميتر (nm) كما يلي

$$1 nm = 1 m\mu = 10 A = 10^{-3} \mu$$

والعلاقة بين الطاقة (E) وطول الموجة (λ) هي

$$f(cm)^{-1} = \frac{1}{\lambda} (cm), E (eV) = \frac{12.39}{\lambda}$$

والطيف يكتب كما يلي

$$3-12... v(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda} cm$$

3-3: خواص خاصة (Special properties)

1-3-3: السقوط المتبادر -Accidental Anisotropy والانكسار المزدوج

Birefringence - والتأثير البصري - المئي (Elasto Optic Effect)

في شروط خاصة محددة يكون الزجاج متباين الخواص (Anisotropic). ان معظم أسباب حدوث هذه الظواهر ناتجة عن الاجهاد الميكانيك والذي يتبع عن انكسار مزدوج

(Birefracting). ان معامل الانكسار يعتمد على دوران الوسط أي سطح الاستقطاب. تحت تأثير الاجهاد المخوري (σ_z), يسلك الزجاج مثل الوسط غير المخوري (uniaxial). الشكل (3-1) يبين ان سرعة انتشار الضوء الموازي الى σ_z يطابق اتجاه سطح الاستقطاب (Identical) لاي حزمة ضوئية عمودية على σ_z . تغير السرعة اعتمادا على ان سطح الاستقطاب العمودي على σ_z اي ان:

$$(\text{Ray} = \text{ER}) \text{ او موازي } \sigma_z, (\text{Ray} = \text{oR})$$

شكل (3-3) يمثل التأثير البصري المرن وعليه يكون الزجاج له دليلين انكسار (n_0, n_∞) يعرف زوج التشتت بواسطة العلاقة الآتية:

(e) $\Delta n = ne - n_\infty$ والتي تكون اما موجبة او سالبة حيث ان σ Lag الى السمك (e) للزجاج يكون كما يلي

$$\sigma = e(n_e - n_\infty)$$

النسبة $\log a / nm/cm^2$ ان a النسيبي يحسب بوجب:
3-13... $r = (n_e - n_\infty) / n$

حيث n تمثل معامل دليل الزجاج والذي لم يتعرض الى جهد ويتمثل مقياس التشوه. ان العلاقة بين σ , r كما يلي:

$$3-14... r = \Delta n / n = B \sigma$$

والذى يعرف بالثابت البصري المرن (R)

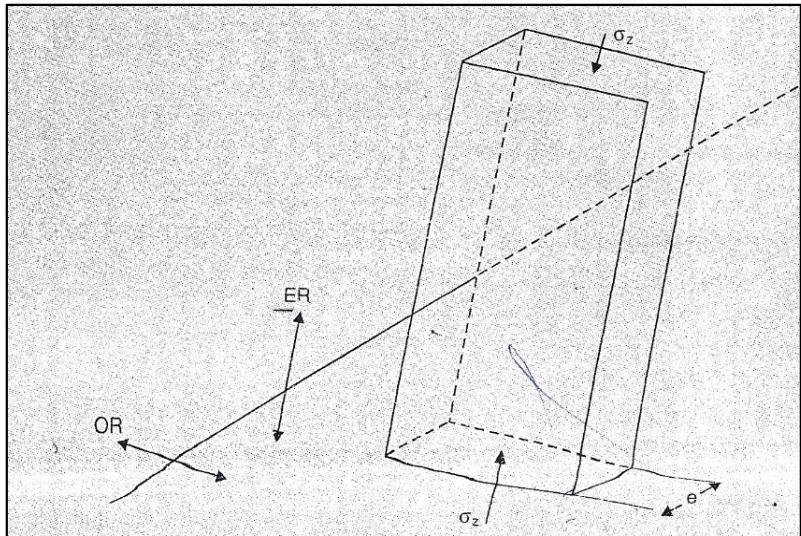
وان $\frac{\Delta n}{n}$ كمية ليس لها ابعاد وتقدر ، $\sigma = \frac{\Delta n}{n} \text{ dynes/cm}^2$ $B = \frac{\Delta n}{n} \cdot 10^{-6} \text{ b} \sigma^0$. للزجاج بصورة عامة B تفاس Brewster وفي هذه الحالة $B = 2.6 \text{ Brewster}$

ان سبب حدوث الانكسار المزدوج يعود الى

- عندما يحدث بصورة مشابهه الى التشوه المرن.

• التركيب الدقيق الخاص داخل الزجاج مثل طور الانفصال

- وجود اتجاه الجسيمات داخل الزجاج



شكل (3-3): يمثل التأثير البصري المرن

2-3-3: التأثيرات البصري-الكهربائي والبصري-السمعي

(Electro – optic and Acosta – optic effects)

هناك انظمة مبنية على تقنية الليزر والتي تحتاج الى تقنيات أكثر تطورا لاستخدامها في المنظومات البصرية ودليل الموجات. ويمكن ان نذكر نماذج من هذه اجهزة كامالة على ذلك: اجهزة التهذيب و الحيوانات و مفاتيح الغلق و الاشارات البصرية، في حالات السيطرة والتتبؤ، وايضا في الاجهزه المتطورة في الاتصالات البصرية والتي تمتاز بكتافتها العالية في نقل المعلومات. وهذه انواع الخواص الضوئية للمواد و تغير بواسطه تفاعل عدة مجالات مختلفة مع الاشارة البصرية بواسطه تاثير المجال الكهربائي (يسمي البصري - الكهربائي) او بواسطه المجال المغناطيسي (ال بصري - المغناطيسي) او من خلال تسليط جهد خارجي أي ما يسمى التأثير الضوئي - الميكانيكي.

2-3-3: التأثير الضوئي الكهربائي (The electric – optic effect)

عندما يكون المجال الكهربائي مستقرا مثل منظومة الموجات الدقيقة او حتى منظومات الكهرومغناطيسية فعند تفاعಲها مع الاشارة الضوئية ينتج عنها تغير في الخواص العزلية البصرية عندئذ يحدث التأثير الكهروضوئي من المواد. في المواد البلورية فان ظاهرة التأثير الكهروضوئي تزداد نتيجة ما يلي:

- التأثير الالكتروني

• الفوتونات

أي بسبب تأثير انماط الاهتزاز في النظام البلوري. هذا النوع من التأثير في حالات كثيرة ينبع عن الاختلاف في الانماط الخطية او السلوك المتعدد مع المجال الكهربائي ، و كحالة مثالية لمعامل الانكسار في حدود تذبذب الالكترونون فأن فعل انخفاض تردد المجال الكهربائي يعمل على انحراف التردد من n_1 الى n_2 ويمكن التعبير عنه بالاتي :

$$3-15 \dots n_2 - n_1 = [6 eV(e + 2)E] / 3mv^2 o$$

حيث ان e شحنة الالكترون ، m كتلة الالكترون V ثابت القوة غير التردية ، 6 ثابت تردد العازل

والذى يعرف ايضا دليل الانعكاس n والذى يتغير مع $(\frac{1}{v_2^2 - v_1^2})$

والمعادلة اعلاه هي التعبير الخطى لمعامل الانكسار مع المجال الكهربائي .

ان المواد ثنائية العزم والتي يكون ضمنها ذات عزم ثانئي قوى و تمثل كدالة خطية (μ) لل المجال الكهربائي الخارجي المسلط و يعبر عنه N ، $\mu = 6 E$ عدد ثنائيات العزم و يعطى بـ

$$3-16 \dots P = N \mu = N \alpha E$$

(Lithium blyorat الفiero كهربائية) (Ferro electric) مثل ليثيوم نوبيت (Lithium tantalat neonate) وليثيوم تانتالات

فالمجال الكهربائي لها يمكن ان يعبر عنه بتغير غير خطى (nonlinear) من خلال تضمنه استقطاب النظام الذري (Polarisability). وفي حالة كون الاستقطاب دالة غير خطية للمجال الكهربائي المطبق تكون التغير بالدرجة الثالثة

$$3-17 \dots P = \alpha 1 < E > + \alpha 2 < E^2 > + \alpha 3 < E^3 >$$

حيث ان α و a_2 و a_3 هي معامل حدود خطية والذي يكون قيمتها ثابتة في المواد . احدى طرق التعبير عن مبدأ التأثير الكهرباء الضوئي (Electro – optic) هو الحافظة

على مسافة المجال (Field – distance) المتولد في نصف طول موجة $(\frac{\lambda}{2})$

حيث L = طول المسار البصري، ان خصوصية مسافة المجال ينبع منها فولتية مناسبة لكي تنتج تأثير ارتداد نصف الموجة مادة بخصائص معينة أي عندما $L/d = 1$ عندما تكون d سماكة

البلورة التي تمر خلاها الاشارة. ان الطور البصري الارتدادي \emptyset يعبر عنها بالدرجات نصف قطرية كما يلي:

$$3-18... \quad \emptyset = (2\pi L/\lambda) [n_1(E) - n_2(E)]$$

حيث ان λ = طول موجة الضوء في الفراغ و $n_2(E)$, $n_1(E)$ هي المجال الكهربائي المعتمد على معامل الانكسار. ان اختلافها يعتمد على الآتي:

- التماثل البلوري

- اتجاه المجال الكهربائي المسلط

- اتجاه الانتشار والاستقطاب للحزمة البصرية

هناك مواد كهرو- بصرية مختلفة ومهمة مثل **Lithium niobate** و **Potassium neonate**

في معظم ايونات Nb او Ta محاور احادية مع ست ايونات اوكسجين التي تكون وحدة بنائية اولية. ان الصفة الرئيسة لتغيير معامل الانكسار مع المجال الكهربائي المسلط في مواد كهروبصرية تتغير وفق الاستعمالات مثل:

- المتذبذب البصري

- التردد المزدوج

- فولتية مفتاح السيطرة في حفرة الليزر

- المعدلات لانظمة الاتصالات البصرية

معظم هذه النبائط و ملحقاتها مهمة حاليا في المواد النانوية. وهناك بحوث مستمرة لابحاث مواد نانوية جديدة.

3-2-3: التأثير البصري السمعي (The Acousto – optic effect)

ان المواد الكهربصرية التي ذكرت يتغير معامل الانكسار عند تسلیط المجال الكهربائي. فعند غياب المجال الكهربائي و عند انفعال البلورة سيؤدي الى تغيير معامل الانكسار لتلك المواد . هذا التغيير في معامل الانكسار بواسطة الانفعال يعرف بتأثير السمعي - البصري عندئذ يكون للشبيكة البلورية جهدا والذي بدوره يتغير بواسطة قيمة الانفعال والذي سيغير كلا من شكل و حجم الوربتلات الجزيئية للاكترونات المدارية الضعيفة. و هذا بالنتيجة سوف يغير استقطابية المواد و معامل انكسارها. في البلورة المستقطبة يكون للانفعالات قيمًا مختلفة و عند مختلف الاتجاهات والتي يمكن التعبير عنها بمحاجهات تنسن (Tensor) عندئذ يكون تأثير على معامل انكسار الشبيكة البلورية يعتمد على اتجاه محاور الانفعال وايضا يعتمد على اتجاه الاستقطاب الصوتي. ان هذا التأثير المتبادل شيكودي بالنتيجة الى التوجه نحو الخواص البصرية - السمعية للمواد النانوية البلورية. لو كان لدينا موجة مستوية مرنة في نظام بلوري، فإن تأثير الانفعال الدوري سوف يحدث بأمتداد مساو لطول الموجة السمعية. و نتيجة لتأثير الانفعال فإن الاختلاف البصري - السمعي لمعامل الانكسار سوف يحدث في الشبيكة البلورية والذي يكون مكافئا لمحزز الحيوانات الحجمي والذي يكون اساسه الانحراف في الضوء الساقط على المحرز الصوتي - السمعي بزاوية معينة مناسبة و على هذا الاساس تصنع النبات الصوتي - السمعية. في هذه النبات يتم استخدام البلورة اعتمادا على عدة عوامل منها:

- توهين الموجات فوق الصوتية
- معاملات الصوتي-السمعى

ان اهم بلورات البصري-السمعي المهمة هي (Lithium tantalite) (Lithium tantalite) و البعض الآخر اساسه مركبات الرصاص. ان معامل الانكسار لهذه المواد حوالي 2.2 و تكون شفافة في الطيف المرئي و طول الموجة (400-700 nm) ويكون مجال احادي او مزدوج للمواد.

3-4: الزجاج الملون (The colored glasses)

عند اختيار زجاجا متنقا او مشتا للضوء ضمن الطيف المرئي (VIBEYOR) فت تكون النتيجة نفاذية غير منتظمة للضوء. مما يسبب ظهور الزجاج بشكل ملون بالنسبة للعين البشرية والتي

تحسّس في مدى طول الموجة بين 400nm - 700). ان ظهور اللون في الواقع هو تأثير احساسي يعتمد على حساسية العين البشرية للطيف في جانب ومن الجانب الآخر يعتمد على طبيعة الضوء الساقط.

1-4-3: الامتصاص في الزجاج (Absorption in Glasses)

في الزجاج الاعتيادي، تحدث ظاهرة امتصاص الضوء نتيجة وجود ايونات الفلزات الانتقالية (TM) والتي يمكن تمييزها من خلال عدم اكتمال ملي المستوى $3d$ وبشكل خاص مثل V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu الخ. وتحدث بدرجة اقل نوعاً ما بسبب وجود ايونات فلزات الاتربة القلوية (RE) بسبب عدم اكمال ملي المستويات $4F$ وفي بعض الحالات نتيجة وجود مراكز لونية في تركيب البلورة. يمكن تفسير هذه الظواهر وفق نظرية ليجاند (ligand field theory) والتي تفترض حصول اخلال في المستويات الالكترونية والتي سوف ترتفع الى مستويات اعلى نتيجة المجال الكهربائي للايونات السالبة (اي اوكسجين ليجاند في اوكسيد الزجاج) و تكون محاطة باليونات الموجبة للفلزات الانتقالية. ان انتاج الالوان يعتمد على حالة التأكسد او مؤشر التأكسد و الاختزال او يعتمد على العدد المحوري للايونات ذات العلاقة، فمثلاً الايون الموجب CO^{+2} في سليكات الزجاج يكون رباعي المحور مع ايونات الاوكسجين لانتاج اللون الازرق الغامق، بينما في الزجاج الفسفوري او زجاج البوروسيليكات و يكون ذات عدد محوري (6) فسوف يعطي لوناً وردياً. ان ايونات عناصر الاتربة القلوية مثل Y, La, Gd, Yb, Lu تعطي زيادة في اللون نتيجة الفصل بين مستويات الـ $4f$. و هذه الايونات ليس لها اي حزمة في المنطقة المرئية من الضوء. ومن خلال التباين فان عنصر Nd يعطي لوناً ممزوجاً احمر- بنفسجي. اما الزجاج المشوب مع ايونات Nd^{+3} والذي يعتبر اساس الزجاج الليزري. وبنفس الطريقة فان ايونات Pr تعطي زيادة في اللون الاخضر وايونات Er تعطي زيادة في اللون البرتقالي. ان الامثلة اعلاه تعتبر امثلة لتفسير مجال ليجاند والتي تخص ايونات العناصر الانتقالية وايونات عناصر الاتربة القلوية وهي تعتبر تأثيراً مهماً في تحديد مزايا الامتصاص وبالتالي انتاج اللون.

احياناً نحصل على اللون في المركبات العضوية من خلال ترابط الايونات الممتصة او حاملات اللون chromophore . وفي حالة المواد الزجاجية فأن حاملات اللون يمكن الحصول عليها من تشكيل زوج S-Cd والذي بدوره يعطي اللون الاصفر . علماً ان ايونات Cd^{+2} و ايونات S^{-2} تميّز بانها عديمة اللون و تلك الايونات ليس لها تأثير امتصاص في المنطقة المرئية من الضوء و لكن دمجها مع بعض

يعطي اللون الأصفر. ان حاملات اللون تكون مسؤولة عن الالوان الجميلة للمواد النانوية ويكون لها تأثير مهم جدا وفعال.

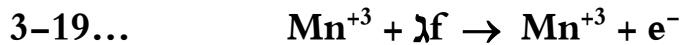
3-4-2: المراكز اللونية (The colors centers)، الكروم الضوئي (photochromic)

ان كيفية اختلاف الالوان الناشئة في المواد المختلفة مثل الزجاج يحدث نتيجة الى 1. حزم امتصاص ايونات (TM) او ايونات (RT).

2. الصباغة الضوئية (Photochromic) في الزجاج الملون.

3. توزيع منتظم للجسيمات النانوية للمراكز ذات الالوان الفعالة والتي تعطي جسيمات ملونة بالنسبة للزجاج.

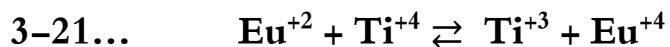
4. تعرض الزجاج المستمر للاشعة فوق البنفسجية الواردة من الشمس التي تولد تلوّن نتيجة تغير تكافؤ بعض الايونات او اتحاد بعض الايونات، وتسمى هذه ظاهرة التسخين (Solarization) (عرض الزجاج الى الشمس) وهي عبارة عن تغير تكافؤ بعض الايونات او اهانها نتيجة تعرضها الى اشعة فوق البنفسجية (UV) نتيجة احتواء الزجاج على Mn , Fe كشوائب ويمكن كتابته كما يلي:



حيث ان hf طاقة فوتون تحول الى اشعة (UV)، والالكترون المقدوف الذي يستقر في مكان ما في التركيب الزجاجي فمثلا في موقع بالنسبة الى Fe^{+3}



ان مراكز الالوان الشمسية (Solarized color center) والتي تكون مستقرة مما يؤدي تشويب باللون البنفسجي الزجاج باللون الاصفر (Violet-color) نتيجة وجود ايونات Mn^{+3} وهذا تم ملاحظته قديما في الزجاج نتيجة عرض الزجاج للضوء (exposure). ان سليكات الزجاج المختوية على ايونات $\text{Eu}^{+2}, \text{Ti}^{+4}$ تعاني الخفاضا خادا في الخصائص البصرية تحت تأثير طاقة الفوتون والتي ينتج عنها مراكز لونية و تؤدي بالنتيجة الى اختفاء المادة كمصدر للضوء. هذا النوع من الزجاج يسمى بالصباغ الضوئي photochromic وحسب التفاعل التالي:



ان مراكز اللون تكون مسؤولة عن اعطاء اللون نتيجة وجود ايونات Ti^{+3} . والمثال الآخر للصباغ الضوئي (Photochromic) يعود الى وجود جسيمات بلورية نانوية. مكونة طور تشتيت (disperse) في الزجاج المسؤول عن التلون.

يمكن توليد اللون من امتصاص الضوء بواسطة التفاعل مع الالكترونات والذي لا يقترب مع اي ايون خاص ولكن يمكن ايقافه بواسطة عيوب تركيب الشبكة البلورية فمثلا مركز اللون في البلورات. اما في الزجاج فان التغير في الموضع يعمل على ايقاف الالكترونات داخل الزجاج ويعمل على ان يكون الانتقال منتظم الى حد كبير عبر الطيف و بالنتيجة يعمل على حصول ظلام منتظم وهذا بحد ذاته يمثل تعريفا جيدا لللون.

3-4-3: اللون الناتج من تشتيت الجسيمات

(The colour due to the dispersed particles)

يحتوي الزجاج على وسط يمكنه انتاج تفاعلات ترسيب مختلفة تحت تأثير المعاملة الحرارية او تحت تأثير الضوء بمعنى اخر تفاعلات حساسة للضوء. ان ايونات عناصر معينة مثل, Cu, Au, Ag, Pt يمكن ان تذاب بالزجاج وبالتالي تخفض حالتها المعدنية من خلال مساهمتها في تقليل العوامل المؤثرة مثل اوكسيد القصدير و اوكسيد الزرنيخ في التركيب الكيمياوي للزجاج .

3-4-3-1: الزجاج الداكن الذهبي (The Gold Ruby Glass)

يحتوي على ايونات الذهب و يعامل حراريا بدرجة حرارة اعلى نوعا ما من درجة حرارة التلدين و عندئذ تنخفض ايونات الذهب كما في المعادلة التالية:



وان الالكترونات الضرورية للاستعمال تم الحصول عليها من التفاعل



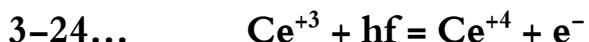
وعند معاملتها حراريا يتم من خلال:

- ينتج تكتل من ذرات الذهب على شكل كتلة غروية و بعدها تكون على شكل بلورات صغيرة بحد نانوي.

- يعتبر الزجاج بشكل عام شفاف و يأخذ شكل الياقوت عند معاملتها حراريا و يطلق على هذه العملية المعاجلة المنشطة.
- نفس الظاهرة يمكن ان تحدث من تفاعل الضوء مع الدقائق المعدنية و ليس لها علاقة بظاهرة الاستطارة و لكن لها علاقة بالامتصاص من قبل جيلاتين الذهب . وان النظرية التي تفسر التفاعل اعلاه يطلق عليها نظرية ماي Mie ومن خلال استخدام معدلات ماكسويل. وقد لوحظ ان اساس هذا التأثير هو رنين البلازما حيث تختبر مجاميع الالكترونات بتعدد مميز في دقائق المادة التي ابعادها 20 نانومتر.

2-3-4-3: الفضة والنحاس القرمزيات (The silver and Lopper Rubies)

يحصل الامتصاص ايضا في المحلول الجامد من قبل الزجاج المحتوي على فضة. ان ايونات الفضة Ag المذابة هي بالعادة شفافة وباستطاعتها ان تتحول الى معدن الفضة ، عندئذ يحصل تألق للفضة . ان تكتل ذرات الفضة على شكل محلول غروي يعمل على اختفاء ظاهرة التألق بل و تعطي لونا اصفر في المكان الذي تتوارد فيه و هذه ايضا يمكن تفسيرها وفق نظرية ماي Mie . يحصل الامتصاص من قبل الدقائق والتي تتراوح احجامها 396 نانومتر والتي تستخدم في دراسة انتشار الهيدروجين في الزجاج المشوب بالفضة و هنا تكون الفضة على شكل شوائب. ان احتزال ايونات مثل ايونات النحاس و الفضة والذهب يمكن ان يؤثر على تفاعل المواد الحساسة للضوء بواسطة اضافة كميات صغيرة 0.05% من عوامل مخفضة ضوئية مثل اوكسيد السيلينيوم في الزجاج. تحت تأثير فعل الاشعة فوق البنفسجية عند درجة حرارة الغرفة يحصل انبعاث لالكترونات كما في المعادلة التالية:



ويستخدم في خفض ايونات Cu⁺ الى Cu⁰

ان ذرات النحاس تستخدم كمراكثر تلوية وان المعاملة الحرارية تسمح بتطور اللون عند تشعيدها. يعتبر الزجاج مادة حساسة ضوئيا و يحتوي على عناصر معدنية مثل ايونات النحاس و الفضة والذهب و عادة ما يستخدم في التطبيقات التجارية. ويسمح لانجاز التصوير الفوتوغرافي بواسطة التعرض للأشعة فوق البنفسجية و تتبعها عملية المعاملة الحرارية عند درجة (500 - 600) درجة مئوية .

ومن الممكن ترسيب كمية صغيرة من بلورات هاليدات الفضة (Silver halid) في زجاج مناسب والحصول على زجاج شفاف يساهم في التلوين الضوئي (photochromism). ان الزجاج النموذجي بوروسيليكات الالومينا والذي يحتوي على AgCl , Ag , Br او AgI بشكل بلورات صغيرة $8\text{nm} - 15\text{nm}$ والتي ترسب بواسطة المعاملة الحرارية تحت C 400، المسافة بين الجسيمات بقدر 100nm . ان الحساسية الحركية للعمليات المعتمة مثل هذا الزجاج ورجوعه الى الحالة الاعتيادية يتاثر بما يلي:

- التركيب الكيمياوي للزجاج
- طبيعة الايونات الالوجينية
- جدول المعاملة الحرارية
- حجم الدقائق (ينبغي ان تكون ذات بعد نانوي).

من المعروف ان اضافة Cu يؤدي الى زيادة حساسية الزجاج للضوء . يمكن اعتبار دالة النظام اشبه بصفحة فوتوفغرافية عكوسية ، ان امتصاص الفوتون يحفز على انفصال مركبات الفضة الى ذرات فضة و هالوجين. ان معدن الفضة يتتصضض الضوء و اللون الرصاصي للزجاج . وعلى عكس طبقة التحسس الضوئي في اللوح الفوتوفغرافي فإن المزدوج يعيد ارتباطه من جديد كما لو كان الضوء يعني اختفاءمنتجا لونا ايضا او مرشحا لونيا.

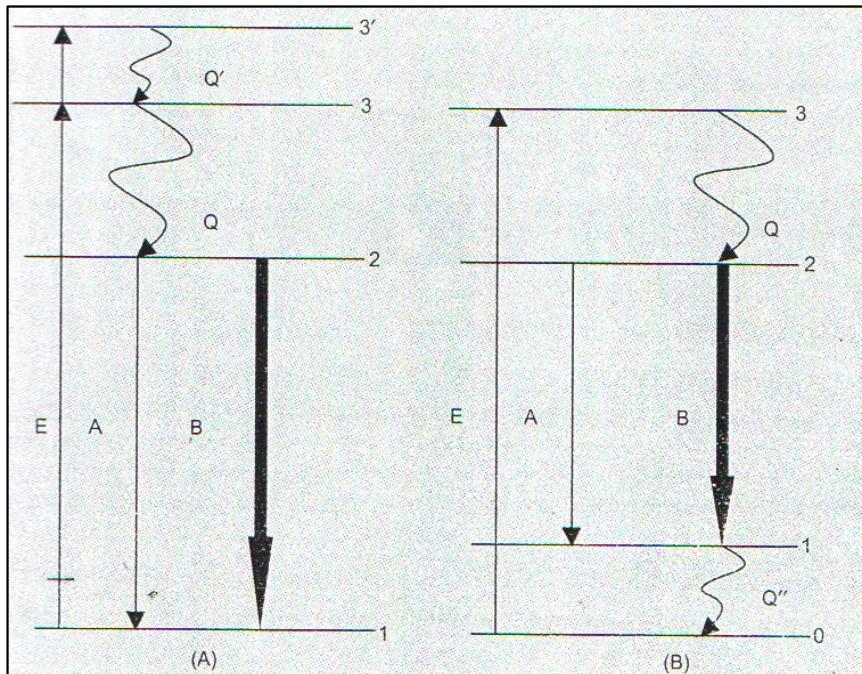
4-4-3: الزجاج الناقل للأشعاع الضوئي (الضيائية) The Luminescent Glasses

ان دراسة اللوان الزجاج توضح ظاهرة الامتصاص من الطيف المرئي فقط. تعزى الالوان الى ظاهرة الفلورة التي تتم بواسطة الانتقال الالكتروني مع انبعاث فوتون في المنطقة المرئية من الطيف. تهيج الذرة عند امتصاصها لفوتون ما و تعود الى حالتها الطبيعية بعد ان تبعث ضوءا من خلال العمليات المعروفة.

4-4-3-1: زجاج الليزر (The Laser Glasses)

ان مواد ليزر الحالة الصلبة هي مواد تألفية حيث ينبعث الضوء بواسطة الفلورة من احدى المراكز اللونية والتي بدورها تحفز مراكز اخرى لكي يتم تحفيز على بعث الضوء بطور يشبه طور مركز اللون الاول و بنفس الاتجاه. (Stimulated emission) لكي يمكننا الحصول على انبعاث inversion محفز فمن الضروري حصول توزيع عكسي للذرات او الجزيئات (

(population). اي لابد من الحصول على وضع محفز أكثر عدداً من الوضع الأول (حالة طاقة او اطأ) لتحقيق مبدأ التوزيع العكسي. يمكن الحصول على التوزيع العكسي من خلال عدة طرق منها الضخ الضوئي (optical pumping) حيث يتم التحفيز لمستويات طاقة أعلى كما في الشكل (3-4). من الملاحظ انه من الضروري وجود ايونات متهدجة مرتبة على ثلاث مستويات طاقة على الأقل لغرض تحجيم النظام . يأتي التهيج من الضخ الضوئي من خلال صعود الذرات او الجزيئات الى المستوى الثالث او الرابع بحيث يمكنها الرجوع الى مستواها الاساسي مع انبعاث فوتون او يمكن ان تنتقل الذرات الى مستوى طاقة بيني ليكن المستوى الثاني يمثل حالة تألق (فلوره) وهو ركن اساسي لفهم آلية انتاج الليزرو.



الشكل (3-4): رسم مبسط لمستوى الطاقة الى منظومة الليزر (3 او 4 مستوى)

عند رجوع الذرات من المستوى الثاني الى المستوى الاول فسوف يبعث فوتونا ضوئياً بنفس طول موجة الذرة والتي سبق ان حفظت لغرض حصول هذا الانتقال عندئذ يمكن تحفيز نفس الذرة مرة أخرى لحصول انتقالات متعددة أخرى و هلم جرا، عندئذ تستمرة العملية تكرارا. عند غياب المستوى الثاني نستطيع الحصول على حالة التساوي في كثافة التوزيع بين المستوى الاول والمستوى الثالث.

وهناك انظمة لها اربعة مستويات و هنا يكون تأثير الليزر المتوج بين المستوى الثاني والمستوى الاول والذى يمثل موقعا فوق المستوى الصفرى . يحصل التهيج في هذه الحالة بواسطة مصباح خارجي والذى يبعث فوتونات ضوئية تختص من قبل الايونات المتهيجه . في الحالة الطبيعية ، توضع المادة الفعالة بين مرايا ذو فعالية انعكاسية عالية لتكون : $R1=100\%$, $R2<100\%$

$$R_1 R_2 = \text{EXP}(\beta_N - \alpha) / 2L > 1 \quad \dots 3-25$$

حيث α معامل الامتصاص الاعتيادي و L طول قضيب الامتصاص وان قيمة β تعتمد على معامل الانكسار N والذي يعتمد على:-

1. طول الموجة λ

2. الفرق في طول الموجة $\Delta\lambda$ لأشعة التفلور.

3. معامل انشتايern A

الضوء المنبعث عن تلك المرايا يعمل على تعزيز الانبعاث المحفز بواسطة تأثير الانهيار .

لدينا $N1$, $N2$ من الذرات موزعة على حالات عالية الطاقة واخرى واطئة الطاقة على التوالي بالنسبة لوحدة الحجم ولتحقيق حالة التوزيع العكسي نأخذ

$N2-N1=N>0$ بحيث يكون معامل الربح لكل ايون β نستطيع ان نلاحظ تصخيمها

ضوئيا كما في المعادلة التالية

ان اعتماد معامل انشتايern A يعبر عنه بالعلاقة الآتية

$$\beta = \left(\frac{1}{g} n c \right) \cdot \left(\frac{\lambda^2}{n^2} \right) \cdot \left(\frac{A}{\Delta\lambda} \right) \quad \dots 3-26$$

3-4-4-2: بعض النماذج للجسيمات النانوية

Particles (Some examples of Nano)

(1. الجسيمات النانوية لاوكسيد القصدير Nano particles of Tin Dioxide)

ان شدة الانبعاث لقمة المعنفي عند طول موجي 612 نانومتر لأيونات Eu^{+3} والتي تنتج بسبب الانتقال الحاصل بين $\text{D}_0^5 \rightarrow \text{Fe}^{+7}_2$ والمنشطة بواسطة بلورات نانوية من اوكسيد القصدير و قد وجدت بأنها فعالة و حساسة بالنسبة للبيئة النانوية لكل من المواد المشوهة و النماذج المطلية. ان كفاءة الضيائية لبلورات اوكسيد القصدير (SnO_2) النانوية المشوهة بواسطة بـ O قورنت مع نظيرتها بلورات SnO_2 المطلية بواسطة Eu_2O فقد وجدت ان شدتها اعلى بشكل ملحوظ عن تلك البلورات المطلية . لقد وجد ايضا من خلال شدة الضيائية ان ايونات Eu^{+3} تشغيل مناطق ذات تناظر قليل نسبيا في بلورات SnO_2 النانوية المطلية بواسطة O ، مع معدل مرونة اشعاعية اعلى بكثير في حالة البلورة المطلية عن تلك النماذج المشوهة و يعود بسبب تناظر ايونات Eu^{+3} . ومن الجدير بالذكر ان تلك المزايا انفة الذكر ليست ناتجة عن التناظر و لكن من طبيعة كون الدقائق نانوية.

(2. الجسيمات النانوية الى اوكسيد النحاس oxide Nano-particles of cuprous)

ان دقائق اوكسيد النحاس (Cu_2O) المطلية بمادة متعدد أكريلاميد (poly-acrylamide) والتي تتراوح اقطارها بين (4.8 – 8.6 nm) قد تم تحضيرها بطرق كيميائية . وجد ان الامتصاص الضوئي لتلك الدقائق تكون بواسطة الاكتريتون Exiton والتي تكون تتراوح طاقتها بين (2.6 – 2.35 eV) وتكون متوافقة مع ابعاد الدقائق اعلاه. ان اقصى امتصاص ضوئي ثان تكمن اهميته للحالات السطحية بفجوة طاقة النماذج المحضره وتقع ضمن المدى (1.77 – 2.6 eV) وفق ابعاد الدقائق المحضره .

3. دقائق كبريتيد الكاديميوم النانوية Nano-particles of CdS

الخصائص الضوئية والتركيبة للمترابقات النانوية المحضره كاغشية رقيقة على قواعد من كبريتيد الكاديميوم واوكسيد الزنك (CdS-ZnO) وكبريتيد الكاديميوم والالومينا ($\text{CdS-Al}_2\text{O}_3$) قد تم دراستها من قبل العديد من العلماء لاهميتها . تم تحضير المواد النانوية انفة الذكر بطريقة سول-جل (Solgel technique). ان نسبة المolarية لكبريتيد الكاديميوم CdS مع

اوكسيد الزنك ZnO والالومينا Al_2O_3 تغير بدى (50/50 – 20/80). تم الحصول على دلائق نانوية من كبريتيد الكادميوم CdS ضمن مدى حجمي (4.7 – 1.8) nm وكانت اشكالها كروية بالاغلب وهذا ما أكدته طرق الفحص المجهري من خلال حافة الامتصاص وتم الحصول عليها باستخدام مصفوفة من اوكسيد الزنك (ZnO) بينما مصفوفة الالومينا فقد اعطت احجاما تتراوح بين (7 – 2.8) nm. وقد بينت الفحوصات التركيبية للدلائق المحضره بأنها مواد نانوية مختلفة الاحجام و الاشكال . ان فجوة الطاقة للمترافق النانوي $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CdS}$ كانت تتراوح بين (3.69 eV – 2.61 eV) بينما فجوة الطاقة للمترافق النانوي CdS-ZnO فيتروح بين (3.16 – 2.52) eV. وهذا يعني ان فجوة الطاقة تتغير بل تزداد كلما كانت الدلائق النانوية اصغر .

الفصل الرابع

الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

Magnetic Properties for Nano-Materials

٤-١: المقدمة (Introduction)

عندما نتحدث عن المغناط، يتبرد في ذهاننا المغناط (المعدنية). بينما توجدا ايضاً المغناط السيراميكية والتي يطلق عليها "فريت"، بناء على التركيب البلوري (الخام المعدني البلوري)، والتي هي جداً شائعة الاستعمال لتطبيقات التكنولوجيا. وهذه تشمل سلسلة من المعادن المغناطيسية، والتي نالت اهتمام كثير من علماء المواد والمهندسين وبالاخص مهندسي الكهرباء والالكترونيك بتعاملهم مع مختلف الاجهزه. في هذا الفصل سوف نعطي شرح موجز عن مبادئ المغناط وأيضاً نتناول شرح عدة انواع من المواد مثل المواد ذات التركيب البلوري. هذا الشرح الموجز لغرض تسليط الضوء على "الفريت" (ferrite) (المغنتيت في هذه الحالة) بصورة مواد ذات حجم-نانو وخصائص الفريدة في مدى النانو من خلال مصفوفة دايماغناطيسية زجاجية.

ان المجال المغناطيسي (H) ينشأ من خلال التغيير الحاصل في المجال الكهربائي (E). هذا التغيير في المجال الكهربائي قد ينشأ نتيجة (١) للحركة الخطية للشحنة الالكترونية e (التيار) (٢) الحركة المغزالية (spin) للالكترون (e) أو نتيجة لدوران الالكترون e ، (٣) تغير شدة المجال الكهربائي (E), في الموجة الكهرومغناطيسية. ان كمية الفيض المغناطيسي او الحث المغناطيسي (B) ينشأ بوجود:

١. شدة المجال المغناطيسي H (امبير\متر)

٢. الثنائي المغناطيسي μ (امبير\متر)

المعادلة التالية تبين العلاقة بين هذه المتغيرات

$$B = \mu_0 \cdot H + \mu_0 \cdot M = \mu \cdot H \dots 1-4$$

حيث ان

$\mu = \text{النفاذية المغناطيسية بالفراغ} = \text{volt}/(\text{coulomb. meter}) 4\pi \cdot 10^{-7}$

$$H \left(\frac{A}{m} \right) = \text{النفاذية المغناطيسية الفعالة للمواد} = (V/(C.m)) \mu$$

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

$$\text{شدة المجال المغناطيسي } (A/m)H =$$

$$= \text{الحث المغناطيسي } (V.s/m^2)B$$

عند تسلیط مجال مغناطيسي خارجي (H) على أي مادة تصطف المغناط الصغيرة الموجودة في هذه المواد على استقامة واحدة، بمعنى اخر نتيجة لدوران الالكترون سالب الشحنة حول النواة موجبة الشحنة وحول نفسه. تتولد هذه الظاهرة ويطلق عليها بالمنطقة (M), ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$M = n \cdot P = n \cdot a \cdot H \dots 2-4$$

وهذه العلاقة يمكن ان يعبر عنها كما يلي:

$$M = (\text{عدد الاقطاب المغناطيسية } (n)) \times (\text{العزم المغناطيسي للقطب الواحد } (P))$$

حيث ان

$$P = \text{العزم المغناطيسي للقطب الابتدائي } (A.m^2)$$

$$n = \text{عدد الاقطاب الابتدائية خلال وحدة الحجم } (m^{-3})$$

وبالتالي فان العلاقة التالية تكون:

$$a = \frac{p}{H} \dots 3-4$$

ووفقاً لمفهوم ميكانيك الكم، ان قطب الثنائي المغناطيسي P_e لاصغر عنصر يظهر من حركة الالكترون ذو شحنة $e = 1.6 \times 10^{-19} C$ والكتلة $m = 6.63 \times 10^{-31} kg$

$$P_e = e \cdot h / (4\pi \cdot m) = 9.3 \times 10^{-34} A \cdot m^2$$

$$\text{حيث ان } h = \text{ثابت بلانك } (6.63 \times 10^{-34} J \cdot s)$$

$$P_e = \mu_B = \text{Bohr Magneton} \dots 4-4$$

ان ثنائي المغناطيسية الدائم يظهر عند وجود الكترونات غير مفترضة في الذرة وكما في الأيونات. التأثيرية (χ) المغناطيسية. تعرف بأنها كمية عديمة الابعاد وهي النسبة بين المغناطة (M) الى شدة المجال المغناطيسي (H)

$$\chi = M/H \dots 5-4$$

بعض المواد تتواجد بصورة متغيرة ذاتي (M) spontaneouss، هذا يعني $M > 0$ حتى عند عدم وجود مجال مغناطيسى خارجي. magnetization

وتعتمد على نوع ترتيب البرم (spin) وقيم التأثيرية المغناطيسية (susceptibility) هذه المواد تصنف كالتالي:

1. مواد خطية (liner) وهي: المواد الدايا مغناطيسية (غير قابلة للتمغnet) والمواد البارا مغناطيسية (القابلة للتمغnet).

2. المواد الغير خطية (non liner) وهي المواد الفيرومغناطيسية العالية الانفاذية المغناطيسية والمواد الفيري مغناطيسية (الصغريرة الانفاذية المغناطيسية) والمواد الانتي مغناطيسية (المواد المضادة لانفاذية المغناطيسية).

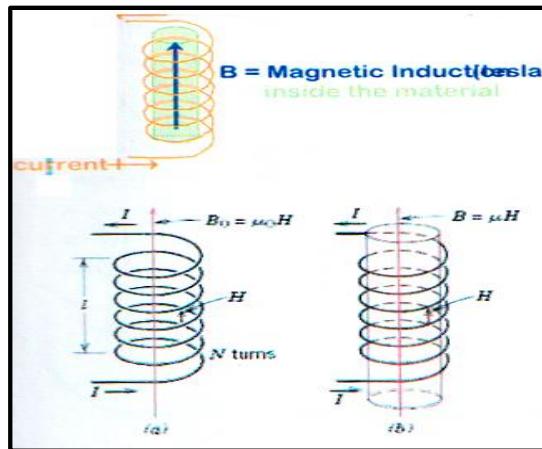
وبشكل عام، وبالاعتماد على التأثيرية للمادة استجابة المادة للمجال المغناطيسي الخارجي المسلط عليها، كل المواد يمكن ان تصنف كما في التصنيف اعلاه.

ويمكن القول المغناطيسية ظاهرة تبديها المواد بقوة تجاذب او تنافر او التأين مع مواد أخرى. عرفت منذآلاف السنين. ان معرفة المبادئ الأساسية والتقنيات ضرورة لشرح الظاهرة المغناطيسية. ان معظم الأجهزة التي يستخدمها الإنسان تعتمد على المواد المغناطيسية حيث تكون جزء أساسى من تركيبها مثل الم Holtas الكهربائية - المحرّكات الكهربائية - الاتصالات - الحاسوبات.

4-2: متجهات المجال المغناطيسي (Magnetic Field vectors)

1. شدة المجال المغناطيسي (Magnetic Field Strength)

يرمز الى شدة المجال المغناطيسي (H) هو القوة المغناطيسية الناتجة عن شحنة كهربائية متحركة التي تؤثر على شحنة اختيارية داخل مجالها او القوة الناتجة من مغناطيس ساكن او متحرك فمثلاً عند مرور تيار كهربائي في موصل داخل ملف حلزوني (اسطوانى) متكون من عدد من اللفات (N) وطوله (L) وعبر داخله تيار كهربائي مقداره (I) كما في شكل (4-1، ب) ويحسب بالعلاقة الآتية:



الشكل (٤-١ أ ، ب) : المجال المغناطيسي (H) المتولد بواسطه ملف حلزوني والذي يعتمد على التيار (I) وعدد لفات الملف (N) وطوله (L)

$$H = \frac{NI}{L} \quad \dots \dots \dots \quad (6-4)$$

حيث ان :

H : شدة المجال المغناطيسي (لفة.أمبير/م)

N : عدد اللفات

I : التيار (أمبير)

μ : النفاذية المغناطيسية للمادة (هنري/م) (hennery/m)

μ_0 : النفاذية المغناطيسية للفراغ $4\pi \times 10^{-7}$ هنري/م (henery/m)

شكل (٤-١ ب) يمثل كثافة الفيصل المغناطيسي (B) داخل المادة الصلبة ويساوي μ_H

حيث ان $B = \mu H$

2. الحث المغناطيسي (كثافة الفيصل المغناطيسي) (B)

Magnetic induction (magnetic flux density)

الحث المغناطيسي او كثافة الفيصل المغناطيسي والذي يرمز له (B) هو مقدار شدة المجال المغناطيسي الداخلي المتولد في المادة من خلال تسلیط مجال مغناطيسي خارجي. كما في شكل (٤-١ب). ان

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

وحدة (**B**) هي (تسلا) او (Wb/m^2) كل من (**B**) و (**H**) هما متجهان لهما مقدار واتجاه وترتبطهما العلاقة التالية:

$$B = \mu H \dots 7-4$$

3. التمغنط (**M**)

هو مجموع العزوم المغناطيسي لكل وحدة حجم من المادة او هو مقياس لتوزيع الفيض المغناطيسي بواسطة بعض المواد في مجال مغناطيسي (**H**) ووحدته امبير.دورة/متر ويمكن تعريفها بالعلاقة الآتية:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

$$M = X_m H \dots 8-4$$

حيث ان:

B: كثافة الفيض المغناطيسي

H: شدة المجال المغناطيسي

μ : النفاذية للمادة

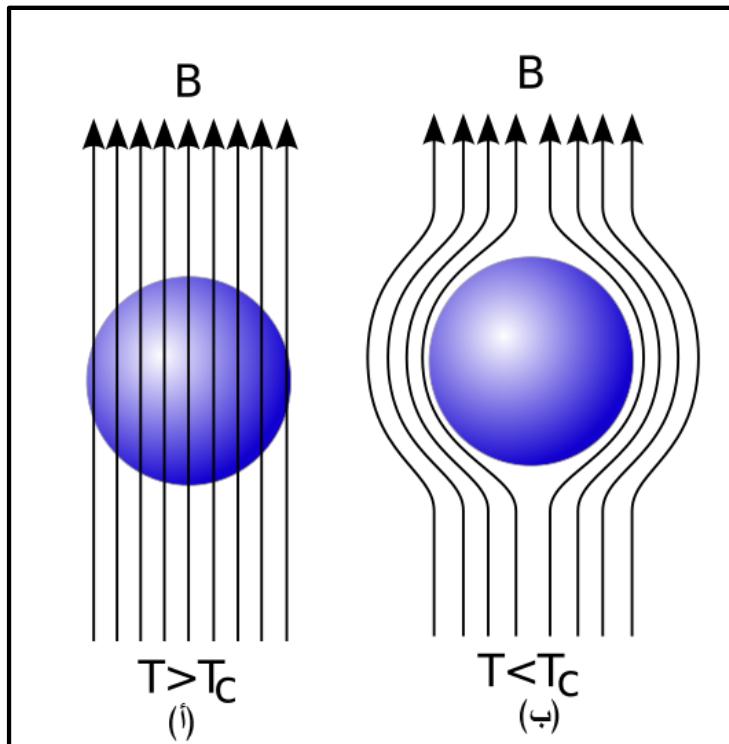
M: التمغنط

X: التأثيرية المغناطيسية

4. النفاذية (السماحية) (μ)

هي النسبة بين الحث المغناطيسي (**B**) وشدة المجال المغناطيسي (**H**) وتساوي $\frac{B}{H}$ او هي ثابت التناسب بين (**B**) والمجال (**H**) وقيمة النفاذية في الفراغ (μ_0) تساوي $1.257 \times 10^{-6} \text{ H/m}$ او هي صفة خاصة للوسط والتي من خلالها ان المجال (**H**) يمر و(**B**) تقامس كما في

شكل (4-2) النفاذية لها ابعاد هي (H/m) او (Wb/A.m)



شكل (4-2): يمثل نفاذية المادة بدرجات الحرارة الحرجية.أ- يمثل ظاهرة messenger حيث ان ظاهرة مسيّنر عند وضع المادة داخل المجال المغناطيسي فأن خطوط المجال تنفذ من داخل المادة كما في (4-2 أ) او تلتف حول المادة كما في شكل (4-2 ب)

5. السماحية النسبية (relative permeability)

هي النسبة بين سماحية المادة الى سماحية الفراغ وهي بدون وحدات وترتبطها العلاقة التالية :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \dots 9-4$$

حيث ان μ_r السماحية النسبية و μ سماحية المادة و μ_0 سماحية الفراغ

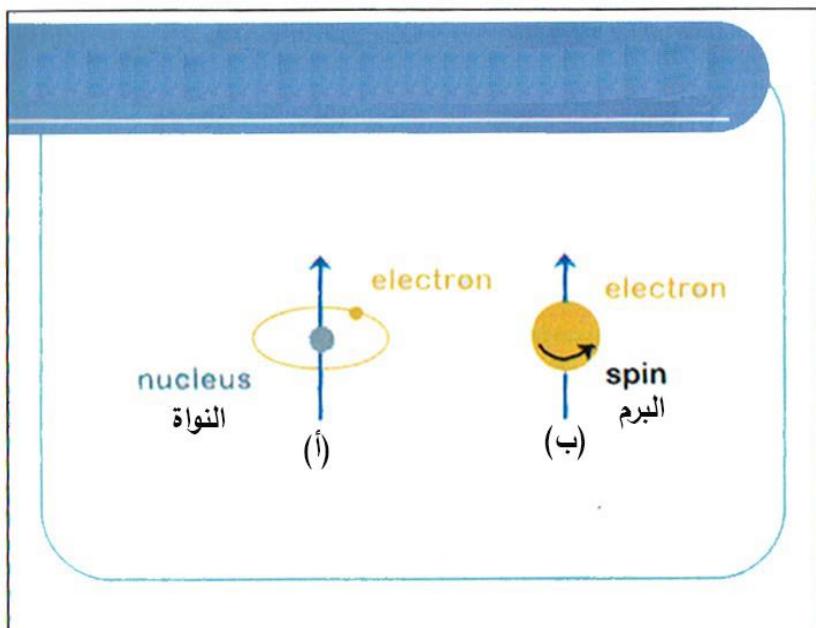
6. التأثيرية المغناطيسي (Magnetic Susceptibility)

يرمز لها (X_m) (بدون وحدات) وهي عبارة عن ثابت التناسب بين التمagnet (M) وشدة المجال المغناطيسي (H) او هي النسبة بين التمagnet والمجال المستخدم كما في العلاقة الآتية:-

$x = M/H$ وترتبط التأثيرية المغناطيسية (X_m) والنفاذية النسبية (r_μ) العلاقة الآتية :

$$X = \mu_r - 1 \dots 10 - 4$$

اوتعزف بأنها مقياس استجابة الكترونات المادة الى المجال المغناطيسي الخارجي المستخدم. حيث ان الالكترونات تولد العزوم المغناطيسية. والعزم الحالص يساوي مجموع عزوم جميع الالكترونات كما في شكل (4-4 أ،ب)



شكل (4-4): يمثل التأثيرية المغناطيسية المولدة بواسطة عزوم الالكترونات حيث (4-أ) يمثل عزم دوران الالكترون حول النواة و(4-ب) يمثل عزم برم الالكترون حول نفسه

1. اصل العزوم المغناطيسية

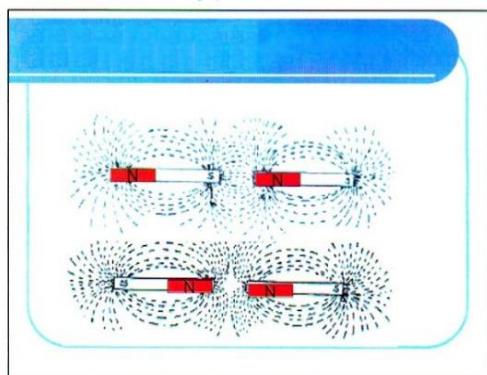
ان الخواص المجهريه للمواد نتيجة العزوم الملائمه للالكترونات المقرونة ببعضها وتتضمن مبادئ ميكانيك الكم. كل الكترون في الذرة له عزم مغناطيسي اصله من مصدرين احدهما يعود الى حركة الشحنات الالكترونية بمدارات مختلفة حول النواة مولدة حلقة تيار صغير ومولد مجال كهربائي ضعيف وله عزم مغناطيسي حول مداره كما في الشكل (4-4)

وان اصل معظم العزوم المغناطيسية الأساسية هي بور مكتنون (μ_B) (Bohr Magneton) ومقادره ($9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$) لكل الكترون في الذرة عزم مغناطيسي برم ($\mu_B \pm$) (موجب البرم الى الأعلى وسالب البرم الى الأسفل) ومقدار العزم المغناطيسي المداري يساوي ، $(m_2 \cdot \mu_B) m_1$ كما في شكل (4-4 ب)

في الذرة الأحادية العزم المدارية بعض الأزواج الالكترونية تلاشي كل منهما الأخرى وكذلك في العزوم البرم فمثلاً ان عزم الدوران للإلكترون مع البرم الى الأعلى يلاشي عزم دوران الالكتروني مع عزم بور الى الأسفل . ان العزم الحالى للذرة يكون مجموع العزوم المغناطيسية لكل الالكترونات المساهمة في المداري والبرم مع الأخذ بنظر الاعتبار تلاشي العزوم . وللذرة التي تكون مملوءة المدارات او المدارات الثانوية وعند تصور كل عزوم المدارات والبرم تلاشي كل منها الآخر. عندما تكون المادة مكونة من ذرات مملوءة المدارات بالكترونات فمن غير الممكن ان تكون دائمة التمغناط. المغناطيس الدائم مثل الغازات النادرة (AL,Ne,He) وبعض المواد الابيونية.

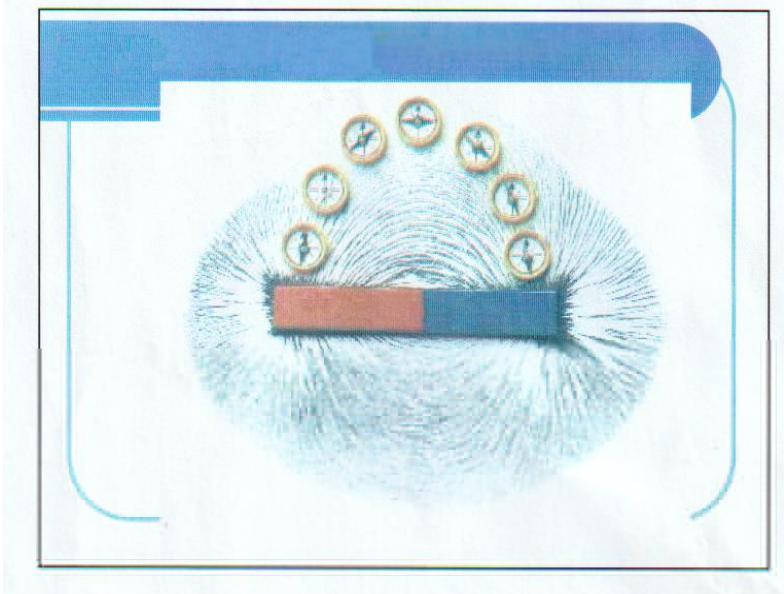
2. الثنائيات المغناطيسية (Magnetic dipoles)

القوة المغناطيسية تتولد من حركة جسيمات الشحنات الكهربائية، هذه القوة مضاد لها بصورة عامة قوة كهربائية مستقرة (قوة الكترونية) وفي بعض الأحيان يمكن تمثيل هذه القوة (المجال) برسم خطوط وهمية نرسم من الواقع الحبيطة بمصدر المجال لتحديد كمية واتجاه القوة (المجال) تخرج من القطب الشمالي الى القطب الجنوبي، وتتوزع بصورة متوازية ولا تتقاطع وتباعدتها وتقاربها يحدد شدة المجال المغناطيسي كما في الشكل (4-5 أ، ب، ج، د).



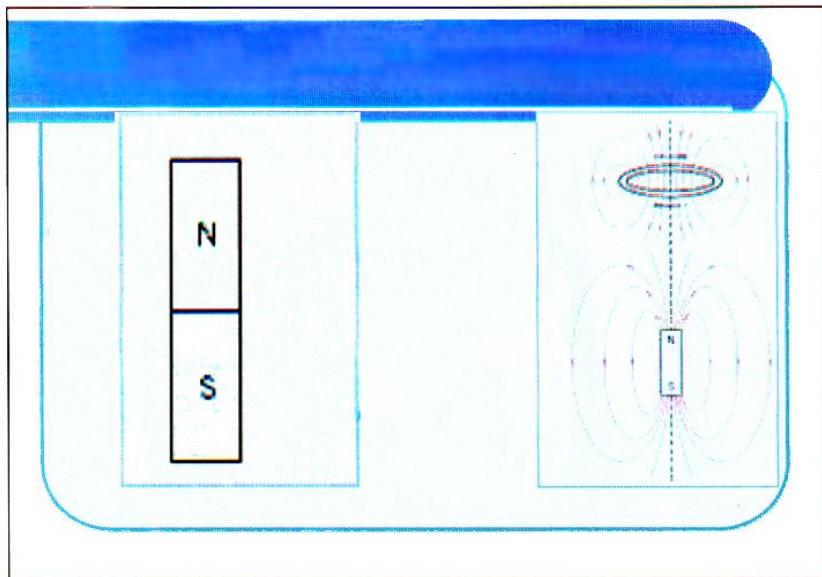
(أ)

شكل (4-5أ) يمثل خطوط المجال لقضيب معدني صلب تخرج من الشمال الى الجنوب



(ب)

شكل (4-5 ب) يمثل مسار الابرة المغناطيسية (رسم خطوط المجال حول قضيب معدني مغнет)



(د)

(ج)

شكل (ج): يمثل خطوط المجال المغناطيسي لقوة حلقة تيار (د) وحول قضيب مغناطيسي

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

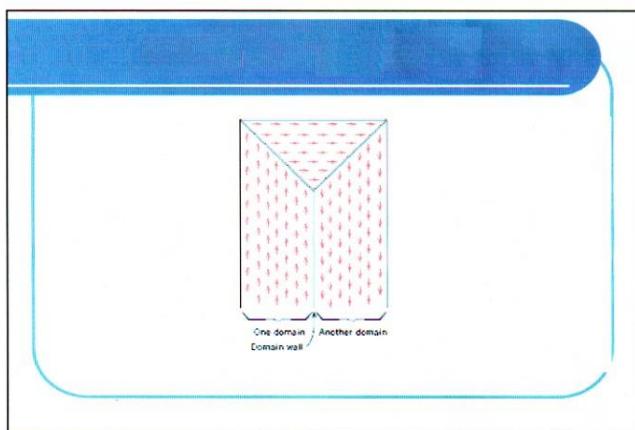
تولد الثنائيات المغناطيسية بواسطة المجالات المغناطيسية وتكون مشابهة إلى نفس طريق الثنائيات الكهربائية المتولدة في المجال الكهربائي متضمنة:-

1. الثنائي المتولد من قوة دفع العزم بواسطة المجال الالكتروني.
2. الثنائي المتولد من الأقطاب الشمالي والجنوبي.

تؤثر قوة المجال بعزم يقوم بتدوير وتوجيه الثنائي مع المجال كمثال على ذلك خطوط الابرة المغناطيسية في المجال المغناطيسي الأرضي كل الكترون يدور حول محور العزم المغناطيسي والذي أساسه من برم الالكترون على امتداد محور البرم كما في شكل (4-4) ب وعزم البرم المغناطيسي يمكن ان تكون في الاتجاه الأعلى او في الاتجاه الأسفل. وكل الاقطاب في الذرة يمكن اعتباره مغناطيس صغير له عزم مداري وعزم برم مغناطيسي.

المقاطعات (Domain)

وهي مناطق صغيرة تفصل بينها حدود او جدران تحتوي على مغناط صغيرة تكون بأنجاهات عشوائية. وعند وضعها في مجالات مغناطيسية خارجية تصطف هذه المغناط في المناطق الصغيرة بأنجاهات متساوية بشكل مناطق تجمع. ان جميع المواد الحديدية مواد الفيرو مغناطيسية او الفيري مغناطيسية وبدرجات حرارة اقل من درجة حرارة (TC) تتكون من مغناط ذات احجام صغيرة ولها عزوم ثنائية وباتجاه واحد كما في الشكل (6-4)



شكل (6-4): يمثل مقاطعات (domain) الفيرو او الفيري وان الاسهم تمثل ثانيات مغناطيسية الذرة في كل منطقة ويكون الثنائي مصطفاً حيث ان المستقيمات في كل منطقة تمثل اتجاه المنطقة

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

كل منطقة تدعى مقاطعة او منطقة نفوذ وتكون هذه المناطق منفصلة بعضها عن بعض بواسطة جدران او حدود.

4-3: المواد المغناطيسية (Magnetic Materials)

ان مصطلح مغناطيسي يخص نوع من المواد التي تولد مجال مغناطيسي خاص بها مستمر حتى في حالة عدم وجود مجال مغناطيسي خارجي. معظم المواد تولد مجال مغناطيسي استجابة الى المجال المغناطيسي المستخدم. حيث تعزى المغناطيسية الى حركة الشحنات الحرة (الإلكترونات) لكن جميع المواد تحتوي على الكترونات سائبة تتحرك في مدارات حول النواة مولدة مجالات مغناطيسية. المواد المغناطيسية تشبه المواد العازلة من حيث ان الشحنات الانفرادية او مجموعة من الشحنات يمكن ان تتلاشى عزوم مغناطيسية . هذه العزوم عندما يتم ترتيبها بصورة منتظمة تولد محصلة عزوم مغناطيسية في الأجسام الصلبة وعندما يقال ان هذه الأجسام مغناطة.

فالتمغnet ظاهرة تجاذب او تناحر تسلطها مواد مغناطيسية على مواد أخرى. في معظم المواد الذرات او الايونات تلغى عزومها المغناطيسية بسبب الحركة المدارية او الدورانية (البرم) للإلكترونات واذا لم يتم هذا الإلغاء يقال ان المادة متسامية المغناطيسية (قابلة للتمغnet) (بارا مغناطيسي) وعند وضع مثل هذه المادة في مجال مغناطيسي خارجي فان ذراها تتعرض الى عزوم يجعلها تميل الى تنظيم نفسها مع المجال المغناطيسي الخارجي لكن الاضطراب الحراري يعمل على تدمير هذا التنظيم، هذه الحالة مشابهة الى تنظيم الجزيئات القطبية في العوازل .

ان ظاهرة الجذب المغناطيسي تتكون نتيجة الاقتران التلقائي لعزوم الايونات المنفردة للمغناط الدائم. المحصلة النهائية تنتج حتى في غياب المجال المغناطيسي الخارجي وفي حيز ضيق من المواد تدعى بـ(الدومين) والتي يقدر حجمها بـ $1 - 10$ نانومتر. ان عرض هذه المناطق (الدومينات) تلعب دورا حيويا في خصائص الجذب المغناطيسي او بالاحرى تؤثر بالاستقطاب التلقائي للعزوم المغناطيسية للمواد.

بالنسبة لظاهرة الجذب المغناطيسي الضعيف يعرف(بالتفاعلات الموجبة للغزو) عندما تكون الغزو متراضفة باتجاه واحد وتنتج ايضا من المخاذات المتوازية للغزو.

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

اما بالنسبة للنفور المغناطيسيي يعرف بـ(التفاعلات السالبة للغزول) والذي تكون الغزول مترافقه بالتجاه متعاكس وبالتالي الغاء كامل للمحصلة المغناطيسية. اما الجذب المغناطيسيي الضعيف هو بالحقيقة نفور مغناطيسيي ولكن لا يوجد الغاء كامل للمحصلة المغناطيسية نتيجة لكيفية اصطدام الغزول، في المواد المغناطيسية يوجد عدة اشكال لاصطدام الغزول، والتي تعتمد على عدة عوامل وهذه الاصطدامات تتكون عند:

1. ايونات اثنين لها عزوم مغناطيسية مختلفة $M1$ و $M2$ مترادفة ولكن لا يوجد الغاء كامل للمحصلة المغناطيسية نتيجة اختلاف العزوم هذا يعني $M1 \neq M2$ لا يساوي
 2. في البلورات المغناطيسية، يحدث تداخل بين الشبكتين الداخليتين والتي تحتوي على ايونات متتشابهه، عندها $M1$ يساوي $M2$, ولكن لا يوجد الغاء كامل للعزوم المغناطيسية نتيجة لاختلاف في عدد ايونات الشبكة الداخلية لكل بلورة.

ان اصطفاف البرم التلقائي للمواد الشبه مغناطيسية تكون متعاكسة نتيجة الاهتزاز الحراري في النسيج. في درجة الحرارة الحرجة T_c تسمى بـ(درجة حرارة كوري)، المواد المغناطيسية تصبح مواد ياراً مغناطيسية.

ان الحساسية المغناطيسية في درجة حرارة اكبر من الدرجة الحرجة يعبر عنها بقانون (كوري- ويiss) كما يلى:

$$\chi_p = C/(T - T_c) \dots 11-4$$

أغلب المغناطيسات السيراميكية (الفريت) هي مواد شبة مغناطيسية تحتوي على بنية بلورية مبنية على سبيكل المتراسكدة أو الشبة متراسكدة. بصورة عامة يمكن اعتماد التأثيرية المغناطيسية (X_m) أو النفاذية النسبية (μ_r) لتصنيف المواد المغناطيسية.

٤-٤: تصنیف المواد المغناطیسیة (Classification of Magnetic Materials)

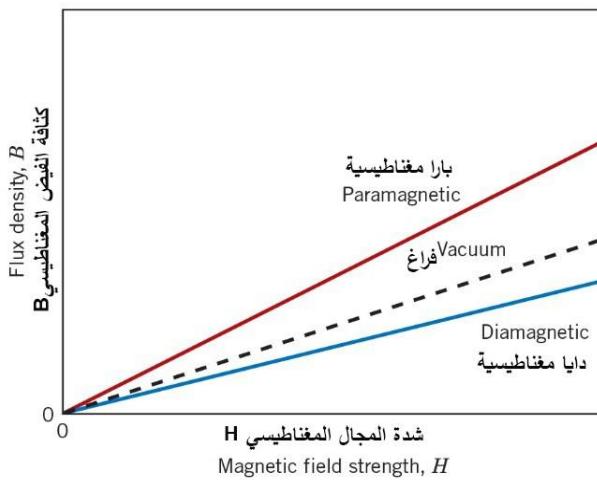
.3. المواد المغناطيسية تصنف الى:

٤-٤-١- المَوَادُ الْخَطِيَّةُ (linear)

١. الدايا مغناطيسية (Dia magnetic)

وتتافر مع المجال المغناطيسي القوي تنافراً ضعيفاً وتميز بان ذراها تتألف من ازواج الكترونية فإذا تعرضت الى مجال مغناطيسي خارجي يتولد فيها مجال مغناطيسي معاكس الى المجال المغناطيسي الخارجي المؤثر. أن مجالات المواد الدايا مغناطيسية نتيجة الحركة الألكترونية في المدارات حيث يلغى عزم البرم المغناطيسي كل منها الأخرى. وبهذا تكون العزوم المغناطيسية لكل ذرة يساوي صفر وتكون ذات تأثير ضعيف وان العزوم الأولية غير دائمة وتحدث وفقاً لقانون فراداي للحث ومعظم المواد تكون دايا مغناطيسية مثل البروم، الرصاص، النحاس وان قيمة التأثيرية فيها ($X_m = -1$) وتساوي (10^{-3}) فائقة التوصيل وهي مواد دايا مغناطيسية نقية وتحدث في درجات الحرارة المطلقة حيث ($X_m = -1$), ($B = 0$), ($\mu_r = 0$) ولا تحتوي على مجال مغناطيسي. ان الظاهرة الدايا مغناطيسية تنشأ من التقيد الحاصل نتيجة حركة الألكترون بال المجال المغناطيسي الخارجي، وهو محصلة القوة المغناطيسية المضادة للمجال المسلط عليها. المعروف بقانون (Lenze) وهي ذات تأثير سالب ويمكن الكشف عنها عند عدم وجود اقطاب مغناطيسية دائمة في المادة وهذا يعني ان المادة لا تحتوي على اي ازواج من الألكترونات.

أن الظاهرة الدايا مغناطيسية ضئيلة جداً وذات تأثير سالب ويمكن الكشف عنها دائماً عند عدم وجود اقطاب مغناطيسية دائمة في المادة وهذا يعني ان المادة لا تحتوي على اي الالكترونات غير مقتنة كما في شكل (4-7) الذي يمثل مخطط بين كثافة الفيض المغناطيسي (B) وشدة المجال المغناطيسي (والدوايا مغناطيسية).



شكل (7-4) يمثل مخطط بين كثافة الفيض المغناطيسيي وشدة المجال المغناطيسيي للمواد البارامغناطيسية ودابا مغناطيسية

2. المواد البارا مغناطيسية (Para magnetic Materials)

وهي المواد القابلة للتمغnet وتنجذب نحو المجال المغناطيسيي الخارجي، وتحتوي ذراها الكترونات منفردة في بعض اغلفتها المدارية ويكون لذرتها عزم مغناطيسيي صغير يسمى دايبول (Dipole) فإذا وضعت في مجال مغناطيسيي خارجي قوي، تنضمت وترتبت ذراها باتجاه واحد، او يمكن القول بأنها ناتجة من أحد الأقطاب الدائمة المنتظمة من الأزواج الالكترونية وهي ضعيفة وموجبة والتأثيرة فيها تكون بين ($X_m = 10^{-5} - 10^{-2}$) والنفاذية النسبية ($\mu_r = 1 < 0$)، ($X_m < 0$) تسمى بالمواد المتسامية المغناطيسية، فإن ذراها تتعرض الى عزوم يجعلها تميل الى تنظيم نفسها مع المجال المغناطيسيي الخارجي . لكن الأضطراب الحراري يعمل على تدمير هذا التنظيم. هذا التنظيم مشابه الى تنظيم الجزيئات القطبية في العوازل . مثل على ذلك البوتاسيوم والحساص.

2-1-3-4 المواد الغير الخطية (Non linear)

ـ المواد الفiero مغناطيسية (Ferro Magnetic)

هي المواد التي يجذبها المغناطيس الأعتيادي بقوة فإذا علق سلك مستقيم في المجال المغناطيسيي القوي، يتخذ السلك وضعًا موازيًا للمجال واسرع من المواد البارا مغناطيسية ومن هذه المواد الحديد(Fe)، الكوبلن(Co)، النيكل(Ni)، الكادميوم(Cd)، في المغناطيسية الحديدية توجد

مغناطيسية صغيرة تكون ثنائية العزوم وفي اتجاه واحد وتسمى (مقاطعات Domain) دائمة. وتكون مغناطيسها عزوم مغناطيسية باتجاه متعادلة المحاور الثلاثية للبلورة، ولا توجد فيها محصلة عزوم مغناطيسى. اذا تكون محصلة المجال المغناطيسي صفر وضعف مغناطيسيتها بأرتفاع درجات الحرارة. لأضطراب حركة المغناطيس الصغيرة بحيث يتغير اصطافها وانتظام بعضها باتجاه المجال المغناطيسي. وعند وضعها بدرجة حرارة محددة تصبح المادة ذات صفة بارا مغناطيسية وتسمى هذه الدرجة بدرجة حرارة كوري (TC). ان النفوذية النسبية لهذه المواد عالية ومنها تصنع المغناط الموقتة والدائمة وصناعة الحافظات المغناطيسية لحماية الأجهزة الكهربائية من التأثيرات المغناطيسية العالية وتصنع نواة للملفات الكهربائية ومن صفاتها ان التأثيرية لها ($\mu_r > 1$) والنفاذية المغناطيسية ($H_m < 0$) ومن خواصها:

1. تتمغسط بقوة في الحالات المغناطيسية المسلط عليها.
 2. تحفظ وتفقد مغناطيسيتها عند ابعادها عن الحالات المغناطيسية المستخدمة.
 3. تفقد خواصها الفيرو مغناطيسية وترجع غير خطية عندما ترتفع درجة حرارتها فوق درجة حرارة كوري (TC) وتفقد مغناطيسيتها عند التسخين فوق تلك الدرجة (الكوري).
- ويمكن الكشف عنها عند تعليق المادة بواسطة سلك مستقيم في مجال مغناطيسي قوي خارجي فإن السلك يأخذ موضع متوازي مع اتجاه المجال الخارجي.

المواد الفيرو، الفيري، انتي فيرو

(Ferro Magnetic , Ferri Magnetic and Anti Ferro Magnetic)

3. الفيرو مغناطيسية (عالية الانفاذية المغناطيسية)(Ferro Magnetic)

ينشأ الفيرو مغناطيسية نتيجة الأزدواج الآني للعزوم المغناطيسية الدائم للأيونات المنفردة. نتيجة اصطاف مجموعة بروم مغناطيسية عند غياب مجال مغناطيسي خارجي في مناطق صغيرة من المواد تسمى المقاطعات (Domains) والتي يكون حجمها ($10\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$) وسعة هذه المقطوعات تلعب دور حيوي في الخواص الفيرو مغناطيسية هو تأثير برم موجب عندما يكون البرم على استقامته أحادية باتجاه الأيون الأنفرادي وتكون على استقامته موازية للبرم.

4. الفيري مغناطيسية (الصغرى الانفاذية المغناطيسية)(Ferri Magnetic)، انتي فيري (Anti Ferro magnetic)

تتكون من ازواج من العزوم المغناطيسية التي تلاشي كل منها الأخرى نتيجة اصطاف البرم او اصطاف في المواد المغناطيسية توجد أنواع مختلفة من العزوم كما موضح في شكل(4-1) والذي يعتمد على عدة عوامل هذا النوع من اصطاف البرم يمكن ان يحدث عند حدوث الامكانيات الآتية:

1. اذا كان ايونان يمتلكان عزم مختلف M_1 ، M_2 هما سالبان ولكن تلاشيهما غير ازدواجي

نتيجة الاختلاف في العزوم $M_1 \neq M_2$

2. في بلورتين مغناطيسيتين متلاصقتان في شبكة يحتويان ايونان متشابهان حيث ان $M_1 = M_2$ ولكن العزوم المغناطيسية غير متكاملة نتيجة الاختلاف في عدد الأيونات في تلك الشبكة.

وبهذا يكون عدد الأيونات مهم. ان اصطاف البرم الذي في الفيرات يكون مضاد الى اهتزاز حراري. في درجة الحرارة الحرجة (T_C) والتي تسمى درجة حرارة كوري عندئذ تصبح المواد الفيري مغناطيسية بارا مغناطيسية . ان التأثيرية المغناطيسية في درجة الحرارة $T > T_C$ تعرف بقانون (كيورك ويز) (Curie-Weiss)

$$x_p = \frac{C}{(T-T_C)} \dots 8-4$$

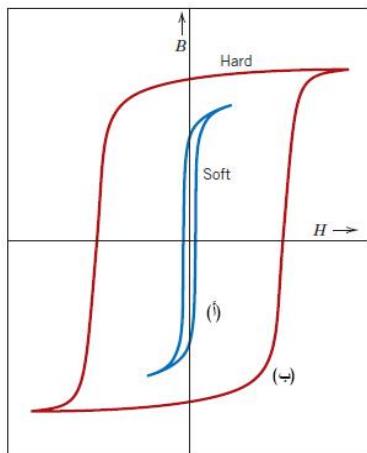
5. الفيرات (Ferrites Materials)

هي مواد حديدية التمغnet ليست معدنية مصنوعة من مادة لها مقاومة نوعية عالية مثل أوكسيد الحديد مخلوط مع فلزات أخرى توصيلها الكهربائي ضعيف و ثابت عزلا بين (5 - 20) توصيل الخطوط المغناطيسية في حال عدم التشبع المغناطيسي بجودة عالية وتميز بسمالية مغناطيسية عالية ومقاومة مغناطيسية صغيرة وتدخل في صناعة المولات في حقل الكهرباء والاجهزه الالكترونية وصناعة الاجراس الكهربائية وصناعة المغاط الدائمة وخواصها المغناطيسية تعود الى البرم الالكتروني مميزة بنفوذيتها المغناطيسية العالية.

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

- الفيزيات المرنة مغناطيسياً: تستخدم الفيزيات المرنة في صناعة الألكترونيات والتقنية الألكترونية كأجزاء من الملفات الكهربائية المغناطيسية والمحولات الكهربائية ، ويحدد منحني التخلفية المغناطيسية عما اذا كانت المادة صلبة او مرنة مغناطيسياً كما في شكل (4-8). اما الصلبة مكون منحناها المغناطيسي واسع و مقاومتها المغناطيسية تكون عالية وبما ان الفيزيات المغناطيسية هي مواد خزفية سيراميكية فتكون هشة وقابلة للتكسر.

6. الفيزيات الصلبة مغناطيسياً: ان الفيزيات (hard) الصلبة لها قوة مغناطيسية عالية. مثل أوكسيد الحديد واوكسيد الباريوم او كاربونيت سترونيوم وتستخدم في صناعة المغناط الصلبة. ولها الخواص الأساسية للمغناطيس الدائم وها فيض مغناطيسي جيد ذات سماعية عالية تسمى المغناطيس الخزفي وتخزن مجال مغناطيسي عالي من الحديد. تتميز بكونها رخيصة وتستعمل بصورة واسعة في الثلاجات، ان اقصى مجال مغناطيسي لها حوالي (0.35Tesla) ومقاومة المجال المغناطيسي (H) حوالي (30-100) كيلو امبير دورة\متر (2000-400) وكثافته ($59M\backslash c^2$) وتستخدم في صناعة المغناط الدائمة.

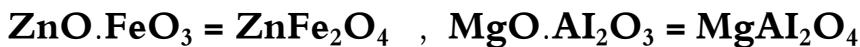


شكل (4-8) : يمثل المواد الفيزيات أ- يمثل الفيزيات المرنة مغناطيسياً ب- الفيزيات الصلبة مغناطيسياً

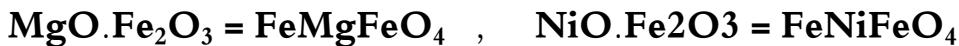
4-4 سبينل (Spinel)

الصيغة الجزئية للسبينل او (الخام المعدني البلوري) (spinel) هي (AB_2O_4) وله ثمان(8) جزيئات في وحدة الخلية = $\text{A}_8\text{Bi}_{16}\text{O}_{32}$

(A) هو عبارة عن ايون ثانوي التكافؤ (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) و B هو ايون واهب ثالثي التكافؤ (Al^{3+} , Fe^{3+}) في الحالة الطبيعية بنية السبينل (spinel) هي وحدة خلية تحتوي على 32 ايون اوكسجين و 32 موقع B ثانوي الرؤس (8) والذي يكون ممتليء بنصف بالايون B و 64 ايون A رباعي السطوح والذي يكون مملوء بنسبة 1/8 ايونات A ادناء بعض الامثلة للصيغة الجزئية للسبينل (spinel)



ان الصيغة العامة للسبينل المعاكس هي $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$. والى ايونات A الكلية ونصف ايونات B موجودة بالموقع ثانوي (8) الرؤوس والنصف الاخر من الايونات B تتوارد بالموقع رباعية السطوح. اغلب الفريت (ferrate) لها بنية سبينل المعاكس كما في الامثلة التالية



في امثلة السبينل اعلاه هناك نوع واحد من ايونات المعدن ثنائية التكافؤ ولكن هناك ايضا سبينل مخلوطة (mixed) تظهر لها خصائص مغناطيسية و هو النوع الوحيد من ايونات المعدن تكون ثلاثة التكافؤ، وايضا سبينل المختلطة تظهر لنا خصائص مغناطيسية مميزة لمختلف التطبيقات مثل السبينل المخلوط يمكن ملاحظة هناك عدة طرق لتوزيع هذه الايونات المتعددة التكافؤ او اعادة توزيعها داخل بنية السبينل. ان الصيغة العامة لها هي:



ان الفريت ذات بنية السبينل، يمكن تمثيله بالصيغة التالية AB_2O_4 . وتوجد ابحاث كثيرة حول هذا المجال نظرا لتطبيقاتها الرائعة في علم النانو والتكنولوجيا. كما هو معروف تعتمد الخصائص الفيزيائية على توزيع الشحنات الموجبة (cation) خلال رباعية الرؤوس (A) والشمانية السطوح (B) والشدة النسبية للانواع مختلفة التأثيرات وهي فائقة التبادل بالاوكسجين ومعظم الباحثون تختصر دراساتهم على سبينل الفريت (MFe₂O₄ M=Zn, Co, Mn....) في هذه السبينل موقع

B مشغولة بواسطة Fe^{3+} مع ملاحظة عدد منه لاصناف مختلفة لاحتوى الموقع $.B(Fe^{3+})$ ولكن يمكن ان تدخل في الدراسات الفيزيائية والتطبيقات التكنولوجية مثال على ذلك الكرومات والذى يعتبر واحد من عدة اصناف تعرض خواص مغناطيسية غير اعتيادية مثال على ذلك المغناطيسية، السلوك نصف المعدني، الممانعة المغناطيسية العالية.. الخ.

احد الاسباب لتوقع ظاهرة النصف معدنية في السبينيل هي في بنية البرم في الموقع **A** والموقع **B** والتي تكون السبينيل داخل كل من المواقع اعلاه ولكن هناك اثنين من السبينيل الداخلي تكون متوازية بصورة عكسية، للمثال الالكترونات ذات الدوران للالاعلى تكون موصلة والالكترونات ذات الدوران للأسفل تكون عازلة، و تقدم سلسلة $Mn[Cr_{2-x}Vx]S_4$ على انها مروج قوي للمادة الشبة معدنية. وتشير الابحاث الى ان السبينيل المضخم $Mn[Cr_{2-x}Vx]S_4$. قد يكون غير مستقر في البنية المكعبية للسبينيل عندما تكون $x > 0.6$. باعتبار موقع تحول الكايتونات في جزيئات النانو سبينيل مع تحول جذري في سلوكها بالمقارنة بالشكل المضخم واستقرارية البنية. ان انتاج جزيئات النانو قد يكون الطريق البديل للوصول للبنية المستقرة لسلسلة $.Mn[Cr_{2-x}Vx]S_4$.

ان الخواص المغناطيسية والانتقالية لـ MCr_2O_4 ($M=Mn, Fe, ...$) هي خواص نشطة جدا. المثير للدهشة عند النظر الى الخواص المغناطيسية والانتقالية في MCr_2O_4 . ونتيجة لكلا (السولفاید والاوکسید) السبينيلات تكون متطابقة مع البنية الهيكيلية المربعة، وكلاهما مادة مغناطيسية في درجة الحرارة T_c بالمدى ($80K - 60K$) وتكون بصورة مواد مغناطيسية غير خطية تحت درجة 20 كلفن.

في بنية السبينيل الاوامر المتبادلة القوية تكون ذات اهمية للتكتونيات الخطية $A-O-B$ بزاوية 125° و $B-O-B$ بزاوية 90° . اما للتكتونيات الاخرى المسافة بين ايون الاوكسجين وايون الكايتون تكون كبيرة جدا لتكون اوامر $A-O-B$ قوية. ويمكن القول ان الاوامر المباشرة (الضد مغناطيسية) بين كايتونات الموقع **B** يمكن ان تكون كمركب مثل $MnCr_2O_4$ ، في الحقيقة عدة ظواهر في السنوات الاخيرة قد شرحت بواسطة التفاعل المباشر كايتون - كايتون للموقع **B**.

كما في $ZnCr_2O_4$, ان بنية السبييل الغير خطية بين عزوم الموقع $(Cr^{3+}B)$ قد تم التأكد منها بواسطة تجربة الانحراف النيوتروني في $MnCr_2O_4$.

4-5: الخسائر نتيجة التيارات الدوامة في المواد المغناطيسية

Losses due eddy current in magnetic Martials

يجب ان يؤخذ بنظر الاعتبار عند تصميم مختلف الاجهزه الكهربائية والالكترونية التأثيرات الناتجة من التيارات الدوامة. يعتبر "الفريت" (Ferrite) سواء حديدي التمغفط او غير معدنية اي مواد خزفية او مواد فيرمغناطيسية عازلة للتيار الكهربائي او موصله له ضعيفة التوصيل لها مقاومة نوعية عالية تفوق المقاومة المعدنية بمليون مرة، ذات نفوذية مغناطيسية عالية وثبت عزل كهربائي عالي ومنحني التخلف صغير، تعتبر الفريت مغناط طيبة نتيجة لمغناطيسيتها العالية M والمقاومة الكهربائية الجيدة (عزل كهربائي عالي) عندما تكون المقاومة الكهربائية للمادة المغناطيسية قليلة كالمعادن المغناطيسية، تولد مجال مغناطيسي عالي التردد، محدثة التيارات الدوامة. في بعض الحالات النادرة التيارات الدوامة قد تكون مفيدة مثل على ذلك في الحرارة المولدة من الحث في الافران ذات الحث عالي التردد والتي تستخدم لأذابة مختلف المعادن من ضمنها السبائك المستخدمة في تكنولوجيا وصناعة الفضاء المتقدمة. ولكن في اغلب الحالات التيارات الدوامة تسبب بخسائر في الطاقة وحرارة غير مرغوب فيها.

$$V^2 / R = V \cdot I$$

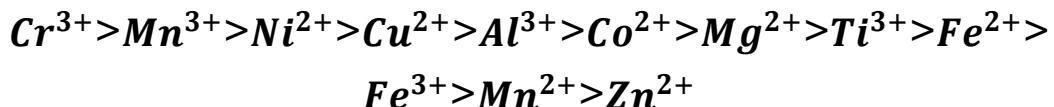
حيث ان R هي مقاومة المعادن، I هي تيارات دوامة، و V الفولتية المختصة عند مقارنة قيم المقاومة النوعية للفريت والمغناط المعدنية: ان مقدار المقاومة النوعية الى الفريت الكوبالت $CoO \cdot Fe_2O_3 = 10^7$ اوم-سم، بينما لمعدن الحديد $Fe = 10^{-5}$ اوم سم. هذه القيم لنفس الكمية من الفولتية المختصة، الضياعات في المغناط السيراميكية(الفريت) تكون اصغر بـ12مرة بالمقارنة بالضياعات في المغناط المعدنية.

وما ان ضياعات القدرة قليلة جدا في المواد الفريتية تستخدم هذه المواد في صناعة المغناط ذات التردد العالى(الفريت في المعدات الالكترونية). ادناه بعض الاستخدامات المهمة لهذه المواد(الفريت):

1. روؤس المسجلات الصوتية والمرئية.
2. اساس (قلوب) ملفات ومحولات والمحركات الكهربائية.
3. محولات ودوائر (اساس) القلب المغناطيسي
4. هوائيات الارسال والاستقبال
5. مسجلات المعلومات ووحدات الخزن(الاشرطية المغناطيسية والاقراص)
6. في تقنيات الترددات العالية HF واجزاء الهوائيات.
7. في تغيير مواصفات الموصلات الكهربائية (خانقات التيار المتردد)

4-6 التركيب الاعتيادي للفريت (Structure ordinary ferrites)

ان تفضيل بعض الايونات المعدنية موجبة الشحنة (cations) ذات الشمالي محاور(B) او (A) رباعي المحاور في شبكة الاوكسجين مكعبه مركبة سطح (FCC Face Cubic Centered الشمالي او الرباعي الابعاد (المحاور) يقل وفق الترتيب التالي:



من الترتيب اعلاه عده استنتاجات يمكن ان تصاغ كما يلي:

1. معظم السبينيل (Spenil) التي تحتوي على المنيوم هي اعتيادية، ماعدا تلك التي تحتوي على نيكل او نحاس.
2. ان تقارب ايونات Fe^{2+} و Fe^{3-} يدل على انها يمكن بسهولة ان تتبادل مواقعها بين الموقع A والموقع B
3. النيكل و الكوبالت و النحاس و المغنيسيوم والفرات المغناطيسي تكون موجودة غالباً معكوسه وهذا يعني الايونات المترابطة تفضل المحاور الشمانية ولكن في بعض الحالات هذه الايونات تتحذد موقع اعتيادية كما في السبينيل المختلطة.
4. سبينيل الزنك هو سبينيل اعتيادي

5. بعض انواع التشوہات البنیویة وجدت في السبینل کمثال: تحول الاوكسجين والایونات موجبة الشحنة (المعدنية کایتونات Cation) في الموقع B يولد اقطاب مختلفة دائمة في الفریت والتي تتأثر تلقائیاً في الاتجاه ضد المتوازیة.

7-4: ميكانيکیة المغناطة التلقائیة للفریت

(The mechanism of spontaneous magnetization ferrite)

بالرغم من الفاصل الحاصل من الایونات الموجبة الشحنة المعدنية المختلفة بواسطة ایونات الاوكسجين، يوجد مغناطیسي تلقائی وعزم مغناطیسي غير صفری يظهر في المغناط السیرامیکی کمثل الفریت او لسبب اخر. والذی يمكن اعتبار ان الترتیب الالکترونی للأغلفة الخارجیة للعناصر الاکثر اهمیة في بنیة الفریت.

كل انتاجات البرم الکترونی غير المقترن يقاس ما يعادل $1\mu_B$ بور مغنتیون في المواد الفیرومغناطیسیة النقیة مثل الحديد والنیکل والکوبلت، ان الترتیب التلقائی للبرم يأخذ مكان الایونات المتجاورة، والذی يحدث بينهما تفاعل تعاوین بين الالکترونات نتیجة للتأثير الفیرومغناطیسیة.

و بما ان الایونات المعدنية مفصولة بالاوکسجين فيكون هناك نقص بالتفاعلات المتغیرة المباشرة أی تداخل في دالات الموجات لمدارات الذرة المفقودة. ومع ذلك يحدث تفاعل برم في اکاسید المعادن الغیرمغناطیسیة.

وبالرغم من الحقائق اعلاه وجد ان ایونات الشحنات الموجة (cation) في السبینل تتجادب باتجاه دوران الاستقامة غير المتوازیة للالکترونات غير مقتربة البرم الالکترونی بالرغم من الشحنات السالبة لذرات الاوكسجين الفاصلة والذی يعرف بنموذج التجاذب التبادلی الشدید. النموذج الجزئی يفرض انه يتواجد بين المدار الثالث ($3d$) لایونات المعدن مع الالکترونات الغیر (unpair) مقتربة الدوارۃ و المدار الثاني لایونات الاوكسجين ($2p$). لتوزیع الایونات مثل ایونات الحديد (Fe) والنیکل (Ni) والکروم والکوبلت (Co) والمگنیسوم (Mn) والنحاس مع الالکترونات الغیر مقتربة الخارجیة بين المواقع A الشمانیة والموقع B الرباعیة لشیکة الاوكسجين النانویة وفق الشروط الحرجة مثل هذه التفاعلات فائقة التغییر. ان مخطط الطاقة الكامنة مثل هذه

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

الايونات المعطاة في الخليط الذي المتضمن التفاعل ذو اهمية لمعادلة الحركة والتي تعتمد على نوع الموقع الذي تتوارد فيه الشحنات السالبة، ان شكل المدار p لايون الاوكسجين يبين لنا ان التجاذب يكون باقوى حالاته عندما تكون زاوية اواصر معدن-اوكسجين والتي يعبر عنها بالرمز Φ تساوي تقريبا 180° :

$$1. \text{ للتفاعل } A-O-B = 126^\circ \text{ و } 154^\circ = \Phi, A-O-B$$

$$2. \text{ لتجاذب } A-O-A = 79^\circ = \Phi, A-O-A$$

$$3. \text{ لتجاذب } B-O-B = 90^\circ = \Phi, B-O-B$$

في السبيكل الاعتيادي التي تحتوي على حديد مثل ($FeAl_2O_4$) من ضمنها ايونات Fe^{2+} التي تشغّل الموقع الرباعي A و ($ZnFe_2O_4$) من ضمنها كل ايونات الحديد Fe^{3+} التي تشغّل الموقع الشمالي B ، ان كل من Al^{3+} و Zn^{2+} تحتوي على برم مزدوج، وبما ان هذه الايونات هي ليست بارامغناطيسية $\mu_B = 0$ ، اذن التجاذب $A-B$ لايمكن ان يكون برم على استقامة. علاوة على ذلك التجاذب $Fe-Fe$ خلال $A-A$ او $B-B$ هو ضعيف جدا ليعطي نتائج بمحاذة الاستقامة في عدد غير معلوم من العزوم المغناطيسية في السبيكل الاعتيادي التي تحتوي على ايونات ليست بارامغناطيسية مصحوبة بالحديد.

ولكن في السبيكل العكسية التي تحتوي حديد، هناك عدد مساوي الى ايونات Fe^{2+} والتي تشغّل الموقع الرباعية من A والموقع الشماني من B ، ولذلك يكون التفاعل $A-O-B$ قوي. ونتيجة لذلك هنا برم مغزلي غير متوازي والذي لايجوي على محصلة عزم مغناطيسي نتيجة لايونات الحديد. عموما يمكن للسبيكيل المتعاكسه ان تشوّب $-MO$ (حيث ان M ترمز لايونات المعدن ثنائية التكافؤ). ان ايونات M^{2+} تفضل بعضها الموضع A والاخر الموضع B . ان التفاعل القوي لایونات M^{2+} في الموضع B مع ايونات Fe^{3+} في الموضع A ، تنتج عزم مغناطيسي غير متكافئ. هذا العزم يتتناسب مع عدد الالكترونات الغير مقتنة في M^{2+} ، والذي يعني بقاء اصطدام ايونات Fe^{3+} بصورة غير متوازية.

كل بوليمرات اوكسيد الحديد تكون على شكل مكعب مغلق متمركز الوجه (FCC) الاوكسجين، ومع الشحنات الموجبة تمتلك الموضع B مع/أو ثقوب A . من بين البوليمرات: مغنتيت

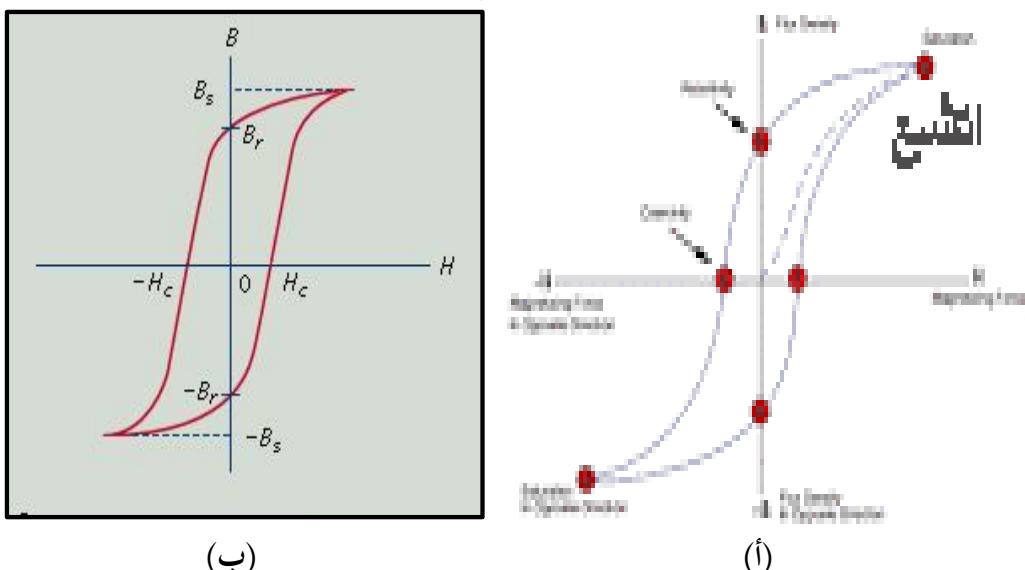
اوکسید الحديد = $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3=\text{Fe}_{21}\cdot33\text{O}_{32}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4=\text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$ اوکسید الحديد $\text{FeO}=\text{Fe}_{32}\text{O}_{32}$ حيث يعتبر اوکسید المغنتيت من المواد المغناطيسية المهمة جدا.

وفي السبيبل العكسي يملك 32 اوکسجين و 23 ايونات موجبة الشحنة (cation) : 8 ايونات Fe^{2+} متكافئ في الموضع B و الموضع A و 16 ايونات حديد ثلاثة التكافؤ موزعة بصورة متساوية بين الموضع A و B. وهكذا فان العزم المغناطيسي للمغنتيت ينبع من البرم الدواري غير المنتظم الى Fe^{2+} . ولختلف التطبيقات للفريت بنظر الاعتبار المغناطة وتصريف المسترة المغناطيسية (منحنى B-H).

4-8: المغناطة والمسترة للفريت (Magnetization of ferrites and hysteresis)

المغناطة M هي دالة لشدة المجال واتجاه المجال المغناطيسي H. من خلال دراسة البنية المايكروية فان زيادة المغناطة تنتج عن اتساع المقاطعات (Domain) داخل حبيبات سيراميكية الفريت والتي تكون موازية للمجال المغناطيسي المسلط.

حلقات المسترة هي من اهم جوانب دراسة الفريت. بعض خصائص حلقات المسترة هي ذات اهمية كبيرة اعتمادا على التطبيق الذي يستخدم الفريت به كما موضحة في شكل (4-8).



شكل رقم(4-8 أ و ب): يمثل منحنى المسترة المغناطيسية لمغناطيس اعتمادي

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

ان المصطلحات التالية ضرورية لفهم حلقات المسترة المغناطيسية:

1. النفاذية الابتدائية (Initial permeability) :

$$\left[\frac{dB}{dH} \right]_{H=0} = \mu_0 \dots 9 - 4$$

يترجع هذا من الازاحة العكssية لحدود المقاطعات (Domain) وبدون دوران المقاطعات. اذا اختفى H (شدة المجال)، يختفى ايضا الفيصل المغناطيسي B ، وتختفى المقاطعات ويعود الى وضعه الطبيعي العشوائي و يعتبر هذا مؤشر مهم على ضعف المجال المغناطيسي كما في الهوائيات حيث ان الحث الدائمي(المتبقي) هو غير مرغوب به.

2. اقصى نفاذية (Maximum permeability) :

$$\left[\frac{dB}{dH} \right]_{max} = \mu_{max} \dots 10 - 4$$

يترجع هذا من ازاحة غير قابلة للانعكاس لحدود المقاطعات وبدون دوران المقاطعات.

3. التشبع الحشوي المغناطيسي (B_s) و نفاذية التشبع المغناطيسي (μ_s):

عند هذه النقطة المغناطيسية كل المقاطعات تدور باتجاه المجال المغناطيسي المسلط. جميع هذه العوامل مهمة لتوليد المجال وكلاهما اقل من 5-2 في الفريت عن المغناط المعدنية. عموما فان التشبع الحشوي للفريت يساوي 4000 الى 5000 كاووس، بينما النفاذية من 2000 الى 18000. اما بالنسبة للمغناط المعدنية القوية (كوبلت-حديد، سيليكون-حديد...) تساوي 20000 كاووس، و النفاذية تساوي 1000 الى 2000. اما مغناط البيكل - العالي(حديد-80%نيكل) لديها تشبع حشوي قليل وتعادل 7500 كاووس ولكن نفاذية عالية تصل الى 100000.

4. البقايا الحشوية Br (Permenant induction)

قيمة Br تكون قليلة في الفريت اللين (soft) ولكنها عالية في المغناط الدائمة للفريت، ان قيمة البقايا الحشوية تستخدم لمعرفة نوع المغناطيس.

5. مساحة حلقات المسترة (The area hysteresis loop)

هذه المنطقة تحدد الطاقة الكلية اللازمة لدورة كاملة للتمغط. ان $B.H$ يمثل الخسائر الصافية في النظام، في العادة لأكمال دورة تمغط البارا - مغناطيسية الكاملة تكون بشكل حرارة. A هي حلقات مربعة رفيعة وطويلة ويفضل استخدامها في التطبيقات عالية التردد لكون الخسائر قليلة.

بالاضافة الى ان $\Delta B = (Bs - Br)$ تحدد قيمة القدرة الضائعة في فريت التردد العالي. المجال القسري الضئيل للفريت $HL80 \text{ A/m}$, يحدد تطبيقاتها بال المجالات الحركية. هذه الفريت يمكن ان تستخدم في مؤشرات التردد العالي والمحولات وملفات التحويل لتطبيقات الذاكرة او العناصر المغناطيسية في تطبيقات المايكرويف.

من تحليل حلقات المسترة يتبدّل في اذهاننا السؤال الاهم لماذا الخصائص المميزة للفريت تختلف عنها في المغناطيسية؟ جواب هذا السؤال ان المغناطيسية هي مادة مغناطيسية اما الفريت هو مادة فيزيائية. وهكذا فانه فقط جزء من البرم يبقى و التفاعل التبادلي القوي في الفريت هو معقد جدا نسبية للتفاعل المباشر والذي يحدث في المغناطيسية.

التفسير اعلاه يمكن ان يكون كافيا لفهم سلوك المغنتيت، حيث ان حبات المغنتيت النانوية الحجم تظهر لنا خصائص مغناطيسية مثيرة للاهتمام. ويكون هذا ممكنا بتقنيات مختلفة عند كلا من درجة الحرارة العالية والواطئة كوظيفة للمجال المغناطيسي المسلط لاعطاء اقصى فائدة علمية والتي هي مهمة لهم عدة تطبيقات تكنولوجية لوقت الحاضر والمستقبل.

9-4: البارامغناطيسية الفائقية (Super – par magnetism)

ان حجوم حبات الفريتات مختلفة و تكون بمدى نانوي اي من 1000 نانومتر الى 5000 نانومتر، وبالتالي فان كل حبة يمكن اعتبارها مغناطيسي صغير. ونتيجة للصفوف التي تكون على خط واحد (Alignment) تكون لهذه المغناطيس الصغيرة خواص مختلفة واعتمادا على عوامل اخرى، فأن عامل المسترة مهم مثل المجال القسري (المجال اللازم ازالة مغناطسته) يمكن ان يعطينا اشارات مهمة لعدة تطبيقات. ولعدة تطبيقات مهمة مثل (التحسسات) والتوصير الطي الذي يلزم استخدام جسيمات مغناطيسية صغيرة.

ولغرض اجراء التجارب، تحضر المادة المغناطيسية الحبيبية الدقيقة بعدة تقنيات، وبعدها تضمن دمجها بالظاهرة الديامغناطيسية او ادخالها في مصفوفة كربونية لدراسة خواصها الفيزيائية. وهناك طريقة ممتازة لتكوين هذه الجسيمات الصغيرة من المغنتيت وبسهولة بواسطة التحكم لوقت ودرجة حرارة المعالجة للمواد الغير متبلورة او الرجاجية والتي تحتوي على اوكسيدات الحديد لغرض التحضير السريع للبلورات الصغيرة في المدى النانوي (جسيمات جدا دقيقة من المغنتيت). ولدراسة

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

سلوك حبات المغنتيت البلورية في المدى النانوي والتي تنشأ بواسطة الديامغناطيسية لـ "مصفوفة الزجاجية للبازلت".

يشكل البازلت زجاج اسود متجلانس عندما يبرد من الحالة المنصهرة. وتسلیط طاقة حرارية أعلى من درجة حرارة التعدين ينبع لنا حبات السيراميك الزجاجية الدقيقة. ولغرض التحكم بجودة سيراميك الزجاج من المهم دراسة سلوك عملية التنوية(تكوين الانوية) وتكوين البلورات للنظام. والذي يتم بعملية "تشتت النيوترون بزاوية صغيرة". وطالما يحتوي الزجاج على اوكسيد الحديد ويحتوي الزجاج السيراميكي على المغنتيت(اوکسید الحديد الاسود) فإن الخواص المغناطيسية لهذا النظام يجب اخذها بالاعتبار.

عند زيادة او نقصان درجة حرارة المعالجة الحرارية او زمن المعالجة فإن الخواص المغناطيسية لآيونات الحديد Fe^{+} تشارك في طور المغنتيت مظهراً سلوك مغناطيسي مختلف يعتمد على حجم الجزيئية طالما أنها تعتمد على برنامج المعاملة الحرارية. وهذا السلوك يعتمد بصورة حرجة على درجة الحرارة عند الاخذ بالقياسات المغناطيسية.

الجسيمات النانو للمغنتيت هي سوبر بارامغناطيسية عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة التحول المغناطيسي للمغنتيت المضخم نتيجة للأرخاء السريع لمغناطيسية الجسيمات. هذه التكوينات او التي تم اعادة تكوينها تحدث باستمراً داخل المادة معتمدة على درجة حرارة وحجم الجسيم، ولكن الزمن اللازم لهذه العملية يعرف بزمن الارخاء ويكون سريع جداً في درجة حرارة غرفة 0°K (والذي يعني وقت ارخاء قليل). وتصبح اقل سرعة(وقت ارخاء اكثـر) عند تبريد المادة لدرجة حرارة الهليوم السائل عند 4 K كلفن فمن الضروري الكشف عن جزيئات المغنتيت التي تظهر خواص سوبر بارامغناطيسية مع وقت ارخاء جداً سريعاً لغرض فهم سلوكها المميز.

وكما قلنا سابقاً هذا يعتمد كذلك على نوع ودرجة حرارة القياسات. كمثال عند درجة حرارة اقل من درجة حرارة ما يسمى بدرجة حرارة الحجب (T_B) فان الجسيمات النانو قد تظهر كمواد قليلة النفاذية المغناطيسية(ارخاء ابطء)، ولكن عند درجة حرارة أعلى من (T_B) بعض الجسيمات تظهر لنا بارامغناطيسية(ارخاء اسرع). ويمكن ملاحظة الظاهرة نفسها في حجم جزيئات النانو(ابعاد

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

جزيئات النانو للمغنتيت او اي طور مغناطيسي) كلما قل حجم الجسم كلما كانت عملية الارباء اسرع ولهذا تكون الجزيئات سوبر بارامغناطيسية والعكس صحيح.

ان الخواص المغناطيسية لزجاج البازلت عرفت بأنها نتيجة (Pyroxene) باروكسين $SiO_3(Fe^{2+}, Mg)$ وجزيئات المغنتيت الموزعة في جزء صغير داخل مصفوفة السيليكا الغير مغناطيسية. في البايروكسين ايونات الحديد لديها عزم مغناطيسي Fe^{2+} يتصرف كأقطاب مغناطيسية حرة، والذي وصف بنظرية لانكفين (Langevin) للبارامغناطيسية. ووفقا للعلم ستونر فان قيمة Fe^{2+} تساوي تقريبا 540 emu/g للحديد. ووفقا لنظرية لانكفين (Langevin) العزم المغناطيسي المحدد M للمادة المعطاة يصاغ كالتالي

$$M = N \mu^2 H / 3K_B T$$

حيث ان T ، K ، H ، N تدل على ارقام ايونات الحديد في هذه الحالة ان قيمة N يمكن قياسها بواسطة تحليلات لورنر خطوط الشدة. ان طيف

موسباور حيث ان المساهمة المغناطيسية لا ايونات Fe^{2+} يمكن ان تقدر لكل قيمة الى H و T . المغنتيت ذو السبييل المعاكس (المكعب) بلوري البنية. ويعتبر مادة ضعيفة النفاذية المغناطيسية وبدرجة حرارة كوري تساوي 851 كلفن في حالة التشبع المغناطيسي و 92 emu/g في درجة حرارة $300K^\circ$ و 98 emu/g في درجة حرارة $0K^\circ$ (مغنتيت مضخم). في حالة تعاملنا مع جسيمات بالغة الصغر من المغنتيت حيث ان لكل واحدة بنية مقاطعة مفرد وطاقة حرارية في درجة حرارة التجربة يمكن ان تكون كافية لمعادلة المغناطيسية لتجمیع الجزيئات في زمن اقل من زمن التجربة (يعنى اخر التجربة لا تستطيع كشف الجسيمات فائقة الدقة النانوية). وهذا السلوك يطلق عليه السوبر بارامغناطيسية.

ان سلوك مجموعة بارامغناطيسية لمغنتيت مفرد المقاطعة صغير الجسيمات (السوبر بارامغناطيسية) تظهر لنا عزم مغناطيسي كبير. ان العزم المغناطيسي الكلي لمجموعة من الجسيمات الغير متفاعلة مغناطيسيا فوق درجة حرارة الحجب T_B موجودة في عينة الحجم V_s يعبر عنها

بالعلاقة التالية:

$$M(H_{ext}, T) = \int_0^{V_s} N(V) M_s(T) VL(\alpha) dV \quad ... \quad (10-2)$$

حيث ان $M_s(T)$ هو التشبع المغناطيسي عند درجة حرارة T

$N(V)$ هو عدد الجسيمات للحجم V في العينة

$$M_s(T) \propto H_{ext}/K_B T = \alpha$$

.(Langevin) دالة لانكفن $L(\alpha)$

من المهم هنا ذكر ان سلوك مقارب معين للمعادلة 4-10 يكون مفيد عندما جزئية مقاطعة مفردة لديها تبادل للتناظر المكعب كما في المغنتيت المضخم، المغنة يمكن ان يعبر عنها بالعلاقة

التالية لأي اتجاه كان للمجال المغناطيسي المسلط $H_{ext} \rightarrow 0$

$$\frac{M_s T^2 H_{ext}}{3K_B T} \int_0^{V_s} N(V) V^2 dV = \frac{NM_s T^2 H_{ext}}{3K_B T} \overrightarrow{V^2} \dots (11-4) = M(H_{ext}, T)$$

$$M(H_{ext}, T) = \int_0^{V_s} N(V) M_s(T) V dV - \frac{K_B T}{H_{ext}} \int_0^{V_s} N(V) dV \\ NM_s(T) \rightarrow -\frac{NK_B T}{H_{ext}} \dots (12-4)$$

حيث ان \overrightarrow{V} معدل الحجم جزئيات المغنتيت.

عندما تكون تكون M تعتمد على درجة الحرارة، فان المعادلة 4-10 تدل على ان المغناطيسية M هي وظيفة $L(T/H_{ext})$ هذا يعني ان المنحى المغناطيسي عند درجات حرارة مختلفة يجب ان يقع على الرسم البياني $L(H_{ext}, T)$ وهذا يعني ان مغناطيسية الجسيمات السوبر بارامغناطيسية تلازم دالة لانكفن الكلاسيكية

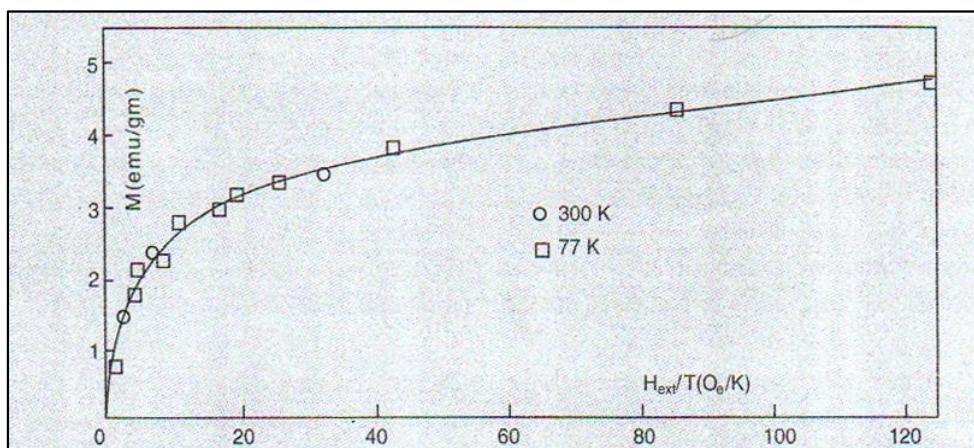
$$M = M_s [\coth(\mu H_{ext}/K_B T) - (7K_B T/\mu H_{ext})] \dots (13-4)$$

ولاظهر اي حلقات هسترة في الرسم البياني $L(B-H)$

وللجزئيات المغناطيسية في التوازن الحراري (حالة السوبر بارامغناطيسية)، الحساسية المغناطيسية تكون حساسة جدا للجسيمات الاكبر كما في المعادلة 4-12. بينما الوصول للاشباع محكوم بالجسيمات الصغيرة. عندما يكون منحنى المغناطيسية عند درجة الحرارة المعطاة تظهر حلقات هسترة، المغناطيسية انتبقية M_R يجب ان تكون قياس لكمية المادة المغناطيسية مع حجم الجسيم ويكون اكبر من قيمته في التوازن الحراري. ووفقا للعلميين جيكوب Bean و Jacob بين في هذه

الحالة، M_R يكون مساوي إلى $M_s 1/2$ ، حيث ان M_s قيمة المغناطيسية في الحالة المشبعة لجسيمات مجمعة ومستقلة والتي يكون ترتيبها بصورة عشوائية. وللنماذجين ال 700 و 900، القياسات المغناطيسية والتي اخذت بين 300°K - 4°K . الرسم البياني الموضح في شكل (9-4) لـ M مع T/H_{ext} هو فقط لعينة ال 700. يظهر لنا في ان منحنيات المغناطيسية تتطابق عند 77°K و 300°K ، ومن الواضح انها تتلزم بوظيفة لا نكفن للمعادلة 12-4.

ان شكل المنهج هو مشابه لذلك المتحقق لجزيئات المغنتيت المضمنة في مصفوفة الكاربون الغني الخام. وهذا يؤكد لنا سلوك السوبر بارامغناطيسية لجسيمات النانو مغنتيت حتى عند درجة حرارة 77°K . وهذا يظهر لنا ايضا ان كمية جسيمات المادة الشبه مغناطيسية هي ذات ابعاد نانوية وذات مشاركة قليلة.



الشكل (9-4): الموضع الفائق منحنيات المغناطيسية كدالة لـ T/H_{ext} لكلا درجة حرارة 300°K و 77°K لعينة 700

على الرغم من حقيقة ان طيف مسياور عند درجة حرارة 77°K يظهر انماط مغناطيسية فائقة الدقة سدايسية الخطوط (مادة شبه مغناطيسية) و طيف الرنين البارامغناطيسي للالكترون عند 77°K يظهر رنين مادة شبه مغناطيسية لهذه العينة 700 لأن سبب هذا السلوك ان وقت الارخاء (τ) هو اقل بكثير من وقت (τ_{obs}) في القياسات المغناطيسية عند درجة حرارة 77°K ، وهذا فان الجزيئات النانو للمغنتيت تظهر سوبر بارامغناطيسية عند درجة الحرارة 77°K .

وما انه لم يلاحظ وجود حلقات هسترة في درجة الحرارة 77°K ، يدل على ان درجة حرارة الحجب لهذه العينة 700 هي اقل من 77°K . الملاحظ ايضا ان قيمة M_s عند درجة حرارة 4°K للعينة 700 والعينة 900 تساوي 6.73 و 5.97emu/g على التوالي. وهذا يظهر لنا ان عدد ايونات الحديد Fe في حالة الشبه المغناطيسية اكثراً بقليل في العينة 700 وهو كذلك مبين في بيانات مسباور عند 4°K .

10-4: تحضير المواد (Materials preparation)

ان الاحجار البازلتية موجودة بوفرة في الطبيعة(قشرة الارض). هذه الاحجار تحتوي على كمية كبيرة من اوكسيد الحديد فهذا يعني بالتأكيد انها تحتوي على نوع من الخواص المغناطيسية. فمثلاً عن احجار البازلت المستخرجة من احد الجبال في الولايات المتحدة والتي تكون مكوناتها الكيميائية من : %6.4, CaO %9.3 , Fe_2O_3 %12.8 , Al_2O_3 %14 , SiO_2 %52 , Ti_2O %1 , K_2O %1.2 , Na_2O %3.2 , MgO

كل هذه المواد الخام تعالج ويصنع منها الزجاج حيث تكسر الاحجار البازلتية وتطحن الى مسحوق دقيق ومن ثم تصهر مرتين للمجانسة في بودقة كبيرة من البلاتينيوم في درجة حرارة C 1500 لمدة 16 ساعة. وبعد صب لوحات كبيرة من الزجاج تبرد بصورة بطئه عند درجة حرارة C 525 ، ومن ثم تعمل تجربة تعددية في قياس نقطة تحول السائل في معدل درجة حرارة C/min 3 ومن الرسم البياني ل $T = \Delta L/L_0$ Vs. C وافتراض درجة الحرارة الانتقالية للزجاج تساوي C 635 وبالتالي يقطع الزجاج الى مربعات صغيرة 1 سم × 1 سم وتم معالجتها حرارياً عند درجة حرارة C 600,650,700,800,900 بالتابع لمدة 8 ساعات(خمسة نماذج) لكي يتم عليها دراسة التركيب البلوري ودراسات اخرى، هناك ستة نماذج رئيسية من ضمنها النموذج المبرد ببطئ والذى يسمى زجاج البلورات (قطعة زجاجية معدة للتشكيل blank).

10-4: جسيمات النانو وبيانات الأشعة - السينية

Nano- Particles and x-ray data

في النماذج الستة اعلاه، سجلت قياسات انحراف الاشعة السينية والتي تعتمد على شدة الاشعة $I(\Theta)$ عند زوايا انحراف مختلفة Θ 2 واعتمادا على قانون انحراف برااغ :

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

حيث ان

λ طول موجة اشعاع ال CuK_a

d المسافة الذرية الداخلية

حيث لوحظ عدم وجود القمة بلوريه في الزجاج المستخدم في نماذج ال 600 و 650، القمم الناتجة من المغنتيت Fe_3O_4 لديها بنية سبيكل عكسي التي تظهر للنموذج 700 اقوى قمة كانت عند مسافة d $\text{Å}2.5$

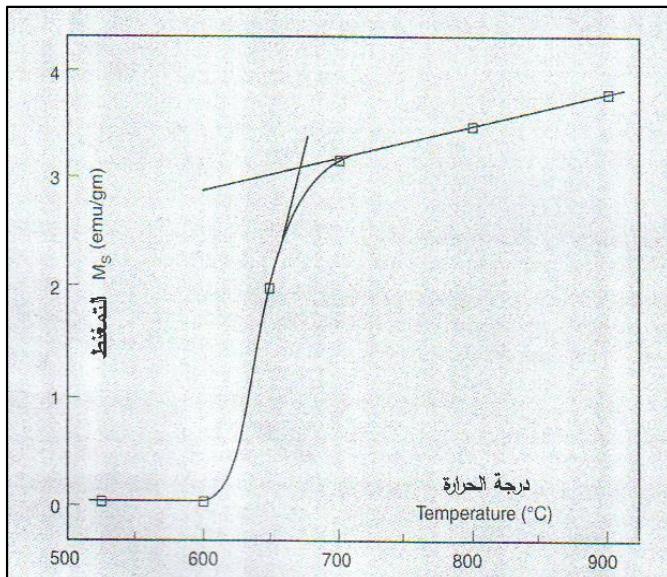
بالنسبة للنماذج 800 و 900 هناك قمم ناتجة للمغنتيت وكذلك نتيجة للبروكسين $(CaMgSi_2O_6)$ (pyroxene) ومعطيا اقوى قمة عند مسافة d 2.97Å ان اضافة بعض الاطوار المجهر الاكتروني الدقيق الانتقالي (TEM). يظهر وجود المغنتيت في النموذج 650 والنموذج 700، بينما النوذجين 800 و 900 يحتويان خليطا من الاطوار ومن بيانات الاشعة السينية لا يوجد تخمين كمي الى كميات مغناطيسية ولا بروكسين (pyroxene) موجود. ومن معادلة شرودنجر المعروفة، فان احجام جسيمات للمغنتيت خمنت من قمم المغنتيت عند $\text{Å}2.5$ للنموذج 650,700,800,900 والتي وجد احجامها بالتابع 4.5nm,5.5nm,6.4nm,7.K0nm . ومن خلال دراسة مفصلة لزاوية انتشار الالكترون الصغيرة للنموذج 700 وجدت انه حجم الجسيم يجب ان تكون مشابهه الى التي وجدت بواسطة بيانات الاشعة السينية ان هذه البيانات يمكن القول بأن توزيع حجم الجسيمات يكون تماماً ضيق مع هذه الدراسة.

11-4: بيانات التمغnet لجسيمات نانوية مغناطيسية

Magnetization data of Nano- particles of magnetite

يجب اجراء القياسات عند درجات حرارة مختلفة وكذلك كدالة للمجال المغناطيسي. بالنسبة للزجاج المعد للتشكيل النماذج 700(5.5nm) و 900(7nm) فان القياسات المغناطيسية (M) اخذت في توازن مغناطيسي قياسي كدالة للمدى الواسع للمجال المغناطيسي H بين 0 و 60 كيلوكاوس (KG) عند درجات حرارة مختلفة بين درجة حرارة الهليوم السائل(4°K) و K800. ولأجل تخمين قيم مغناطيسية التشبع (Ms) فان القياسات اخذت في درجة حرارة واحدة 270 كلفن لكل النماذج الستة. للزجاج المعد للتشكيل (blank) ونماذج Ms 600 تزداد بصورة خطية مع (H) بينما لبقية النماذج (Ms) تزداد بصورة غير خطية مع (H) وتشبع عند $H=50\text{KG}$ ، والتي يكون عندها البرم ولا توجد اي نماذج بين هسترة عند درجة الحرارة 300 كلفن.

في البداية فان قيم (Ms) عند حرارة 270 كلفن رسمت مقابل درجات الحرارة للنماذج الستة المعاملة حراريا كما موضحة في الشكل 4-10. وقت المعاملة حرارية بقي ثابت عند 8 ساعات لكل هذه النماذج والذي يعني ان حجم جسيمات مميز في كل نوذج وبالافتراض انه لا يوجد توزيع جسيمات النانو او على الاقل التوزيع محدود جدا في كل نوذج. وهذا يمثل معاملة الجسيمات النانو للمغنتيت داخل المصوفة الزجاجية ولطالما الخواص المغناطيسية هي حساسة جدا لحجم الجسيم وحتى في النطاقات الضيقة للحجم النانوي.



شكل (10-4): مغناطيسية التشعّب M_s عند 270 كلفن مع درجة المعاملة الحرارية.

ومن الشكل (10-4) يبيّن لنا ان قيم M_s للزجاج المعد للتشكيل (blank glass) والعينات 600 هي قليلة وتقربياً مهملاً بما انها تظهر سلوك بارامغناطيسي مع قيم عزم ليس بالكبيرة. بعدها قيم M_s تزداد تقريباً عند درجة الحرارة 625°C والذي قد يشير الى عملية التنوية لطور المغنتيت وصولاً لدرجة الحرارة 670°C وهذه الزيادة تكون سريعة بين درجتي الحرارة 625-670 كما في الشكل 10-4 وبعدها يحدث تغيير بالمنحنى وتصبح الزيادة بقيمة M_s قليلة والذي يعزى الى عملية نمو الجسيمات النانو المغناطيسية.

بصورة عامة في معظم النظم الفيزيائية عند وجود كمية فيزيائية (مثلاً حالة التمagnetization المنشئ) يظهر تغيير ملحوظ في ميل السلوك مقابل متغير تابع مثل درجة الحرارة، ومن الشائع الاستنتاج ان هناك عمليتان فعاليتان ومن تفسير البيانات المغناطيسية في الشكل 10-4 يمكن القول ان هناك عملية تنوية للجسيمات النانوية للمغنتيت بين درجتي الحرارة 625-670°C وهناك عمليات نمو فعالة بين درجتي الحرارة 670-900°C.

كذلك M_s يظهر لنا علاقة خطية مع زيادة حجم الجسيمات في مدى الحرارة 600-900°C، وان زيادة M_s هي ملحوظة اكبر في درجة الحرارة بين 600-700°C اكبر من درجة

الحرارة بين 700°K - 900°K حيث ان في حجم الجسيمات في الحالة الثانية يزداد، ولكن هناك زيادة بطيئة (Ms) والذي يمكن ان يتوقف بسبب لزيادة طور المغناطيسية الصعبة نتيجة لقلة مشاركة جسيمات بaramغناطيسية الفائقه. وهذا يمكن ان يلاحظ ايضا ببيانات اطیاف مسماور عند درجة الحرارة $\text{K} 300^{\circ}$. وبالاضافة الى ذلك يمكن ان تحدث نتيجة لزيادة تخفيف ايونات Fe السطحية على جسيمات النانو للمغنتيت بواسطة الايونات الموجبة غير مغناطيسية مثل $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$... اخ ونظهر كذلك في طيف مسماور عند درجة الحرارة 4°K حيث ان $50\text{KG} = H_{ext}$ والبرم للجسيمات النانو تظهر متوقفة.

ان الزيادة السريعة لقيمة (Ms) في درجة الحرارة بين 600°K - 700°K تعزى لعملية اعادة توزيع الايونات الموجبة (**cation**) خلال عملية التنوية للجسيمات النانوية للمغنتيت وفقا للعالم نيل(**Neel**), فأن العزم المغناطيسي للجزيئات المغناطيسية من المغنتيت يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$M_{\beta} = (4+2\gamma)\mu_B \dots \quad (13-4)$$

حيث ان

٧ معامل الخواص لبنية السبيبل العكسي

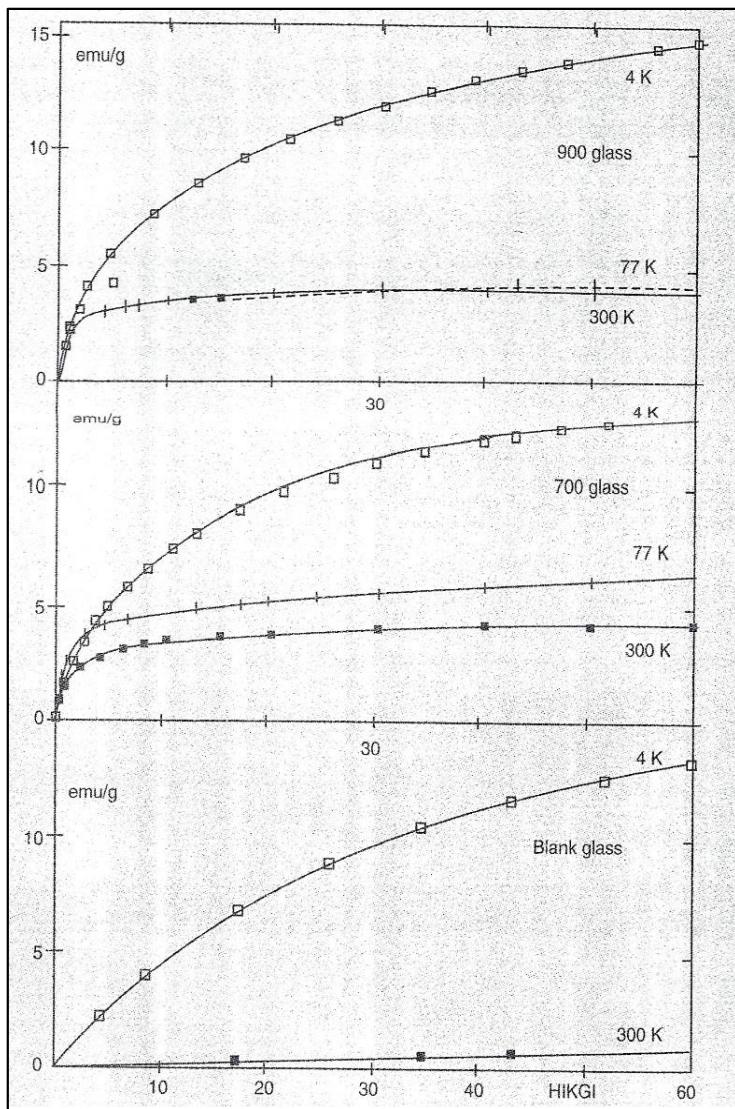
μ_B ثابت مغنتيون بور في عملية توزيع الشحنات الموجبة (**cation**) في الحالة غير الاعتيادية فان $1 < \gamma < 0$ ان زيادة قيمة γ مقترنة مع زيادة عدد وحجم الجسيمات النانوية للمغنتيت يمكن حسابها لزيادة السريعة الحاصلة لقيمة Ms بين درجتي الحرارة 700°K - 600°K

ومن الواضح فان الزيادة تقترب مع زيادة التماثل لایونات الحديد Fe . هذا مفسر بنقصان انقسام الاقطاب الرباعية وزيادة التحول المتشابه الاجزاء (**Isomer**) في مدى درجة حرارة المعاملة الحرارية كما موضح في الشكل 12-4. ان قيمة Ms عند درجة حرارة مقاربة لـ 300°K تزداد بحوالى 70% في حالة المغنتيت المضخم النقي في الحجم الجزيئي بمدى ($20\text{nm}-75\text{nm}$). بينما تزداد بحوالى 50% بين درجتي الحرارة 900°K - 650°K . وبحدود الحجم النانو للجسيمات بين $7\text{nm} - 4.5\text{nm}$ مما تظهر سلوك مميز للجسيمات النانو الدقيقة للمغنتيت المضمن في مصفوفة زجاجية.

11-4 تغير درجة الحرارة وال المجال المغناطيسي

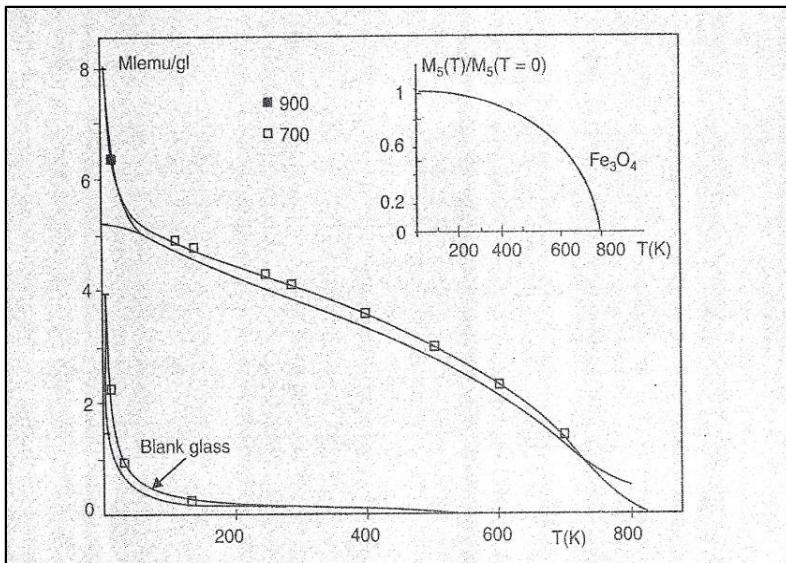
Variation of temperature of magnetic field

البيانات المغناطيسية المقاومة بـ emu/g عند درجات حرارة مختلفة (4,77,300 كلفن) كنتيجة دالة للمجال المغناطيسي المسلط H_{ext} فوق ال 60 kgz للزجاج المعد للعمل، النماذج 700 و 900 مثيرة للاهتمام وكما موضح بالشكل (4-11) وكنتيجة لقابلية المواد المخوية على جسيمات النانو للمغنتيت تحفظ بذاكرتها للمجال المغناطيسي (**remamanance**)، كل نموج سلط عليه مجال متداوب عند درجة 300 كلفن قبل كل تجربة، بعد ذلك تخمين (M) التي درست كنتيجة درجة حرارة أعلى من 800 كلفن مع المجال المغناطيسي المسلط H_{ext} يساوي 9.56 kg هذه البيانات تظهر في الشكل (4-11).



شكل (11-4): التمغناط كدالة للمجال المغناطيسي عند درجات حرارة مختلفة.

في تحليل كل منحنيات التمغناط المختبرية كدالة للمجال المغناطيسي $M(H)$ كما في الشكل (12-4) كدالة لدرجة الحرارة $M(T)$ في الشكل (11-4) جزء البارامغناطيسية للمساهمة بایونات Fe^{2+} والتي قدرت بتحليلات لورنر لبيانات مسباور، والتي كانت اول استنتاج من قيم $= \mu_{Fe^{2+}} \cdot M(T) \cdot M(H)$. ويجب ملاحظة ان هذا التصحيح هو ضروري ويتم عند $3.2 \times 10^{-4} mol/g$ للحديد و $540 emu/g$ للزجاج في هذه الحالة



شكل (12-4): التمثيل كدالة لدرجة الحرارة $H = 9.56 \text{ KG}$

الخواص المغناطيسية للزجاج المعد للتشكيل Magnetic characteristic of blank glasses

في درجة حرارة الغرفة وجد ان طيف مسماور للزجاج المعد للتشكيل هو نموذج للبارامغناطيسي. تم قياس العزم المغناطيسي كدالة للمجال المغناطيسي $M(H)$ كما في الشكل (4-14) منحنى التجربة عند درجة حرارة 300°K يمكن توضيحه بالعلاقة التالية:

$$M = (N' \mu'^2 H) / (3 K_B T) \quad \dots \quad (14-4)$$

حيث ان $\mu = \mu'$ من ايونات الحديد (Fe) في حالة البارامغناطيسي وبدون اي افتراض ان قيمة (N' Remenace) تساوي تقريبا 80% من ايونات Fe في حالة البارامغناطيسي. عند درجة 4 كلفن من قيمة البقايا المغناطيسية (Remenace) (جدول 4-1) فان المساهمة الشبه مغناطيسية تقدر بافتراض قيمة التشبع المغناطيسي تساوي 50emu/g للجزئيات النانو للمغنتيت كما في النموذج 700. في درجة الحرارة المنخفضة هذه فان المساهمة الشبه مغناطيسية تقدر بحوالي 5%.

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

جدول (٤-١) بيانات موسير للجسيمات المغناطيسية النانوية

4°	k	% 4°	k	% 4°	k	% 300°	k	% 300°	k	% 300°	k	% 300°	حرارة	درجة
Ferri	Superpara				Fe ²⁺		Ferri	Superpara		Fe ²⁺			المعامل	
-	-	-	-	-	-	-	-	79.0	21.0	-	-	-	As-	annealed
-	-	-	-	-	-	-	-	78.0	22.0	-	-	-	600	
58.5	16.5	25.0	25.0	16.5	58.5	25.0	25.0	80.5	19.5	80.5	19.5	16.5	650	
79.0	2.0	19.0	19.0	2.0	79.0	19.0	19.0	84.5	15.5	84.5	15.5	2.0	700	
65.0	10.0	25.0	25.0	10.0	65.0	25.0	25.0	37.0	20.5	37.0	20.5	10.0	800	
64.0	18.0	18.0	18.0	18.0	64.0	18.0	18.0	29.0	15.0	29.0	15.0	18.0	900	

ومن تجربة (T) $M=f$ شكل 4-13 فان الخط المنقط يعني ان مشاركة البارامغناطيسية لاليونات Fe^{2+} هي محسومة، قيمة $\chi^{-1} = H/M$ مؤشرة في الشكل 4-14 في هذا التحليل المساعدة الفيرومغناطيسية همت بالنظر لقيمة البقايا المغناطيسية الصغيرة عند درجة الحرارة 4 كلفن. يتبين لنا ان χ^{-1} هي دالة خطية لـ T و مع $K_B T/N \mu^3 = \chi^{-1}$ و $\mu = \mu_0 \mu_s$ يتبين ان القيمة المخمنة السابقة (400 emu/g) ولكن من الحديد. هذه القيمة هي بطريقة ما اقل من القيمة المخمنة السابقة (400 emu/g) ولكن بنفس قيمة المغنتيت. هذا الاختلاف نتيجة لاختلاف مساعدة Fe^{2+} .

٤-١١-٣: الخواص المغناطيسية للعينات 900 ، 700

Magnetic characteristics of 700, 900 samples

في الشكل 4-13 ان سلوك زيادة قيمة H التزايدية وضحت فقط للعينات 700 و 900 عند درجات حرارة مختلفة. عند درجة حرارة 4°K وتم تقدير قيمة التخلف المغناطيسية للعينات 700 و 900 جداً متشابهة لنصف قيمة تلك في M_{60KG} - (Remanace) وفقاً لـ $M_R = \frac{1}{2} M_s M_{Fe^{2+}}$. هذا يدل على أن في درجة الحرارة هذه كل الجسيمات النانوية للمغنتيت في هذين النموذجين هي بالتأكيد تحت درجة حرارة الحجب (blocking) وايضاً تسلك سلوك جسيمات مغناطيسى ضعيفه.

وللنماذج 700 و 900 ومن هذه البيانات عند درجة الحرارة المتخفضة تلك بجالات مغناطيسية مختلفة بعد استنتاج مساهمة ايونات Fe^{2+} تم رسم منحنيات لـ $M = f(\frac{1}{H})$ لاستقرار قيم عزومها المغناطيسية عند $H = \infty$ والتي تساوي

1. للنموذج 700 فان ($M(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ emu/g 4.95 ويساوي $M(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ للزجاج

2. للنموذج 900 فان ($M(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ emu/g 5.85 ويساوي $M(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ للزجاج

من الواضح افتراض انه عند $T = 4^{\circ}K$ و $H = \infty$ فان كل البروم تصطف باستقامة المجال المغناطيسي المسلط. ان نسبة المغنتيت في الحالة الفيرو مغناطيسية عند $4^{\circ}K$ بدون اي مجال

$$2M_R/M$$

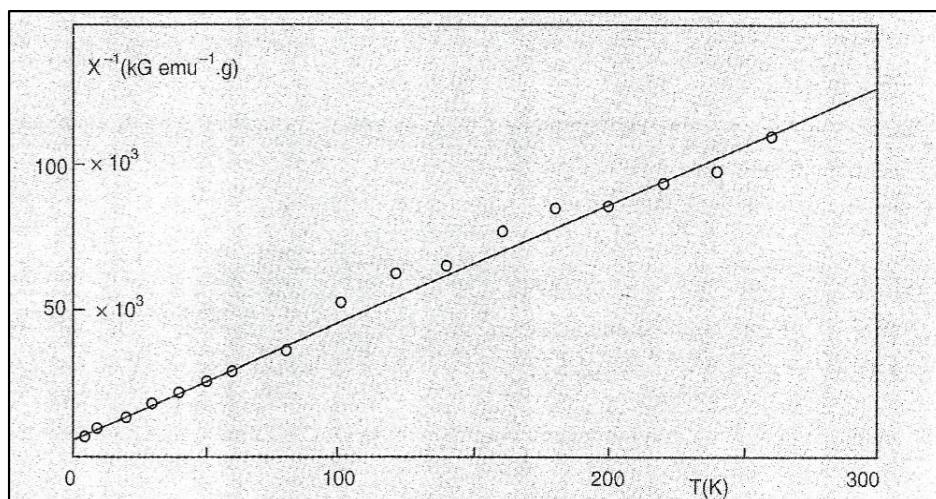
($T = 4^{\circ}K, H = \infty$) هذه البيانات تتوافق مع البيانات المستخرجة من بيانات مسحاور.

من قيم ($M(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ فان قيم التشبع المغناطيسي للجسيمات النانوية في حالة الفيرو مغناطيسية تقدر كما يلي:

1. للنموذج 700 $emu/g 50 = Ms(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ 700 (حجم الجسيم = nm5.5)

2. للنموذج 900 $emu/g 59 = Ms(T=4^{\circ}K, H=\infty)$ 900 (حجم الجسيم = nm7)

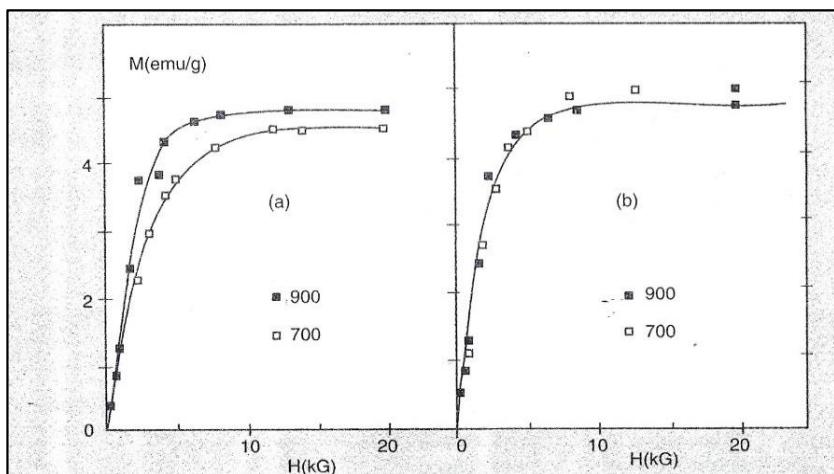
هذه القيم اقل من القيم المغناطيسية للمغنتيت المضخم والتي تساوي $emu/g 98$



شكل (13-4): النافية المغناطيسية العكssية كدالة لدرجة الحرارة الزجاج المعد للتشكيل.

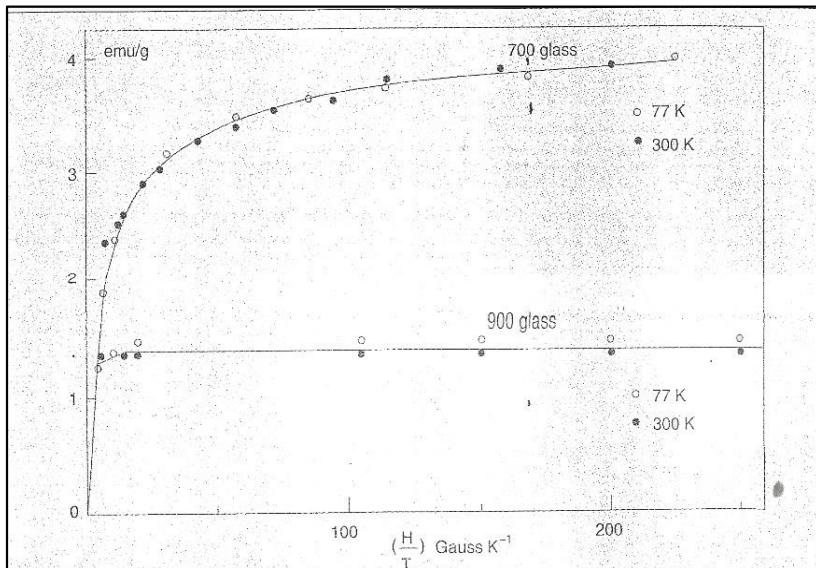
ان الاختلاف بين هذه القيم يمكن ان يفسر نتيجة بالاختلاف بحجم الجسيمات. وكما موضح اعلاه فان حجم الجسيم في النموذج 700 اصغر منها في النموذج 900. ان الحباء البرم عند سطح الجسيم النانوي يكون اكثرا تكرارا في النموذج 700 ولهذا فان المخلصة المغناطيسية تكون اصغر منها عندما تكون كل العزوم مصطفة باتجاه واحد. فاذا اخذنا هذا الاختلاف في Ms بنظر الاعتبار فان منحنيات $M=f(H)$ للنموذج 700 والمودج 900 عند درجة الحرارة $4^{\circ}K$ وبعد استنتاج مساهمة Fe^{2+} تكون متشابهة كما في الشكل (4-4). في هذا التحليل فان المساهمة من 15 الى 20% من المغنتيت والذي لا يكون في حالة الفيرو مغناطيسية لاتؤخذ بنظر الاعتبار. يلاحظ ان 90% من التشيع المغناطيسي يتم احتواه حتى عندما يكون المجال المغناطيسي المسلط صغير.

عند درجة حرارة $77K$ قيم بقایا التخلف المغناطيسية تعطي مقدار جسيمات النانو فيرومغناطيسية بأفتراض التشيع المغناطيسي ثابت من 4 الى $300K$. ان مساهمة الجسيمات النانو السوبر بارامغناطيسية يمكن ان تقدر عند كل قيمة مجال مغناطيسي $M_{super} = f(H)$ والتي تقدر بطرح مساهمات Fe^{2+} و حالة الفيرو مغناطيسية من العزم المغناطيسي التجاري. واخر قيمة تحسب من قيمة بقایا المغناطيسية لـ $M_R = \frac{1}{2} M_s$ وبفرض غلو الفيرو مغناطيسي $= f(H)$ والتي هي مشابهة للقيمة التي وجدت عند $4K$ شكل (4-4).

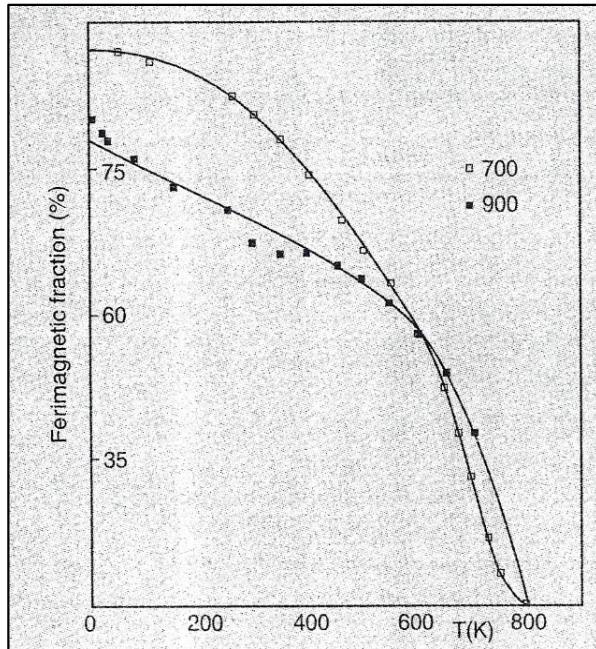


شكل (4-4): المغناطيسية مقابل المجال التمغnet عند درجة حرارة $4K$ (a) بعد حسم مشاركة Fe^{2+} قيمة M مضروبة بالنسبة بين $Ms\ 900 / Ms\ 700$

في الشكل (4-15) قيم M نتيجة المساهمة السوبر بارامغناطيسية مقابل H_{ext}/T رسمت لكل من النموذج 700 و النموذج 900. منحنيات المغناطيسية تترافق عند درجة حرارة 77K و 300K وتناسب مع دالة لنكفين. ومن الجزء الاعلى للمنحنيات فان متوسط قطر الجزيئات وعزم التشعب M_{super} للجسيمات النانو السوبر بارامغناطيسية تقدر بالمعادلة 5.4. الجزيئات النانو في النموذج 700 اصغر من تلك في النموذج 900. الجزء الاسفل من المنحنيات لا يستخدم لكون الدقة في هذا الجزء ضعيفة. ان هذا السلوك البارامغناطيسي يثبت الفرضية الاولى بان $\%20$ من ايونات الحديد هي في حالة البارامغناطيسية، البعض في حالة الفيرماغناطيسية وايونات الحديد المتعادلة هي في حالة السوبر بارامغناطيسية.



شكل (4-15): يمثل منحني المواقع للمواد البارو الفائقة للجسيمات مقابل H_{ext}/T في درجة حرارة 77°k و 300°k



شكل (16-4): مساهمة للجسيمات الفيرو مغناطيسية (نسبة الحجوم المغناطيسية) كدالة لدرجة الحرارة

$$H = 9.56 \text{ kg}$$

منحنيات $M = f(T)$ للنمذاج 700 و 900 يمكن شرحها بافتراض ان كل التخلفية ال 80% من ايونات الحديد هي في حالة فيرمغناطيسية او سوبربارامغناطيسية للمغنتيت وهذا يعني ان:

$$\text{الحجم المغناطيسي الكلي} = \text{ثابت} = N(V)_{ferri} + N(V)_{super}$$

وبزيادة درجة الحرارة بعض الجسيمات النانو فيرمغناطيسية تحول الى سوبر بارامغناطيسية نتيجة لوقت الارخاء السريع \leftarrow البرم في الجسيمات النانو تقلب بصورة سريعة ويمكن صياغتها كالتالي:

$$M = M_{s-Ferri}[N(V)]_{super} + M_{s-super}[N(V)]_{super}[\coth \alpha - 1/\alpha]$$

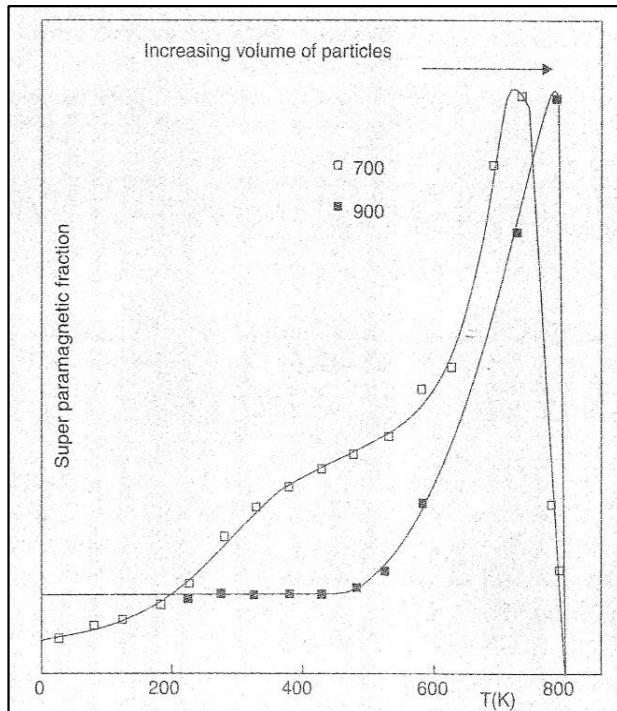
حيث ان

$$\alpha = M_{s-super} V_{super} H_{ext} / K_B T$$

كلا من $M_{s-Ferri}$ و $M_{s-super}$ يفترض ان تكون معتمدة على درجة الحرارة في نفس حالة المضمخ، كما هو موضح في الشكل (15-4). ولكل درجة حرارة من الممكن حساب كسر الفيرمغناطيسية %. هذا موضح في الشكل (16-4) للنمذاج 700 و 900 كوظيفة لدرجة الحرارة $H = 9.56 \text{ KG}$ وبزيادة درجة الحرارة فان نسبة الجزيئات النانو فيرمغناطيسية تقل. ويمكن

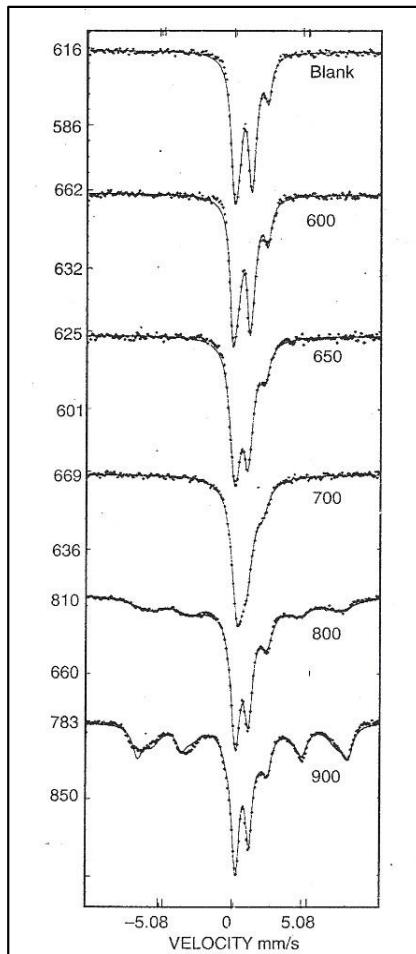
الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

القول ان كل الجزيئات النانو في حالة البارامغناطيسية عند درجة الحرارة $T > 800^{\circ}\text{K}$. ان درجة الحرارة هذه هي اقل من درجة كوري للمغنتيت المضخم 851°K .



شكل(4-17): مساهمة الجزيئات الفيرماغناطيسية (حجم المغنتيت %) كوظيفة للحرارة ($H=9.56\text{KG}$)

ان تفريق المحننات للشكل (4-17) ينتج من قياس حجم الجزيئه المنتشرة في النموذج 700 و 900 كما في الشكل 5.10. درجة الحرارة تناسب مع حجم الجزيئه. في النموذج 700 فان قياس انتشار الجزيئه اكبر من النموذج 900 ولكن متوسط القيمة يكون اصغر. وهكذا فان هناك تغير حاد للسلوك المغناطيسي بين النموذج 700 و 900 ضمن نطاق ضيق من قياسات الجزيئه بين 5.3 و 5.5nm او 2.8nm و 3.6nm كما تم ايجاده بواسطة البيانات المغناطيسية.



شكل (18-4): قياس انتشار حجم الجزيئية كوظيفة للحرارة (T) تتناسب مع حجم الجزيئية

4-11-4: التمدد الشبكي في الفريت مع الجسيمات النانوية

Lattice Expansion in Ferrit with Nano particles

تم تحضير الجسيمات النانوية بواسطة تقنية جديدة للطحن الميكانيكي. اظهرت القياسات المغناطيسية غير الاعتيادية خواص جديدة للجسيمات النانوية مما ادى الى استعمالات جديدة بدلالة تمدد البنية مع النقصان في حجم الجسيم. تحول حاد في المغناطيسية عند درجة الحرارة 18°K مرتبط مع بنية البرم الغير خطى، حيث لا يمكن ملاحظته في الجسيمات النانوية ولكن الحركة الغير خطية للغروول ظاهرة في جزيئات النانو للمغنتيت. تم تفسير النقصان في المغناطيسية في الجسيمات النانوية وفق نموذج (كور - شل)، والذي يعزى الى زيادة تأثير التشوه في الخواص المغناطيسية للجسيمات

النانوية الصلبة (**bulk**) الى اوكسيد السينال. ان فيري المغناطيسية تكون عازلة و تظهر صفات بارا مغناطيسية (**PM**) متسامنة (واقعة على خط مستقيم واحد) (**collinear**) الى فيرو مغناطيسية (**FM**) تنتقل تاى الاسفل عند درجة حرارة $T = 45K$ وان MF المتسامنة الى غير متسامنة وفي كل الاحوال ان زيادة T_c وزيادة التمايل في فرضية بلوش مع نقصان حجم الجسيم يوضح بصورة غير اعتيادية والذي يعزى بتمدد الشبكة لجسيمات النانوية.

بصورة عامة فان النقصان في حجم الجسيم ينبع من نقصان عوامل الشبكة في مواد النانو. هناك عدة توضيحات نتيجة لتوسيع الشبكة في المواد النانوية مكونة بعدد من الطرق منها التغير في عدد تحور الاوكسجين المنسق مع الشحنات الموجبة والتغير في تكافؤ الكايتونات.

ان نمط حيود الاشعة السينية للمواد المحتوية على جزيئات نانوية متطابقة مع النماذج المضخمة فأن انحراف التمايل في موقع قمة حيود الاشعة السينية و عدم وجود خطوط اضافية نسبة لبنيه السبيليقياسية للنموذج المضخم يشير الى انه لايجود اي تحول طوري بلوبي في المواد المحتوية على جسيمات النانو. ان توافق العوامل المغناطيسية (العزم المغناطيسي و T_c) للنموذج المضخم مع القيم المعلن عنها مسبقا يثبت ان ايونات **Mn** هي ثنائية التكافؤ ($3d^5: Mn^{2+}$). ان غلاف الارغون خلال الطحن الميكانيكي ايضا يلعب دور في تكوين كمية كافية من ايونات **Mn** مع حالة ايونية اعلى (+3 او +4).

ويمقارنة تكوين برم الغلاف الخارجي الى Mn^{2+} ($3d^5$, العزم = $5\mu_B$) , Mn^{3+} , ($3d^4$, العزم = $4\mu_B$) , Mn^{4+} ($3d^3$, العزم = $3\mu_B$) , وجد انه عند وجود او Mn^{3+} فان النقصان في معاملات البنية الشبكية يكون متوقعا. ولذلك فان التغير في حالة التكافؤ او تحول الطور البلوري لا يؤخذ بنظر الاعتبار تعدد البنية الشبكية. ويشار هنا الى ان النقصان في العزم المغناطيسي مع النقصان في حجم الجسيم لايعزى للتغير في حالة التكافؤ لا ايونات **Mn**. وعلى اية حال فان النقصان في العزم المغناطيسي في المواد المغناطيسية اعلاه المحتوية على الجسيمات النانوية يبدو انه متطابق مع نموذج المدار الاساسي(**croe-shell**).

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

ان نموذج (المدار الاساسي) للجسيمات النانوية الفرمياغناطيسية يقترح ان مشاركة الغلاف سوف يسيطر على خواص الجسيمات النانوية. ان البنية المايكروية للغلاف والمتأثرة بالتشوه يمكن ان تؤثر على تعدد البنية الشبكية في احد الطرق التالية:

1. زيادة الحجم الرائد الحر للغلاف المتفكك (حدود الحبة، البرم في بنية السطح)

2. تقليل التماطل في عدد مواقع الاوكسجين مع الايونات الموجبة السطح.

ان ضغط الشبكة على البرم الاساسي يقل بواسطة الاقتران المرن بين برم الغلاف والبرم الاساسي.

في الحقيقة هناك عدة عوامل مثل كسر الطول البلوري بعيد المدى للمواد المضخمة و اتجاه برم الغلاف في فضاء الكرة والتي تختلف عن النسيج المضخم.

وما ان التفاعل فائق التبادل في اوكسيد السبينيل يعتمد بقوة على كل من زاوية الاصرة وطول الاصرة لبرم الموقع A و B ، واي تغيير في تكوين الغرزل في الغلاف او الاساس يجب ان ينعكس على التغير في الخواص المغناطيسية للجسيمات النانوية.

ان النقصان التدريجي لبنيه البرم التي ليست باستقامة واحدة بين عزوم Cr^{3+} المواقع B في الجسيمات النانوية يتأثر باختفاء التغير المفاجئ للمغناطيسية عند درجة حرارة $18^{\circ}K$, وكما هو ملاحظ في النموذج المضخم.

وهذا يؤدي لزيادة مسافة Cr-Cr المواقع B في الجسيمات النانوية والذي يؤدي الى نقصان التفاعل الذي يعود للفيرو مغناطيسية (antiferromagnetic) المباشر J_{BB} بين عزوم

وزيادة تفاعلات الفائقة تبادلية للنسيج الداخلي J_{AB}

ان البيانات للمغناطيسية الـ DC تظهر مغناطيسية قوية وتلقائية فوق درجة الحرارة $45^{\circ}K$ لنماذج الجزيئات النانو. وهذا يؤكد لنا التحسين في ترتيب الفيرمغناطيسية في $MnCr_2O_4$ للجزيئات النانو.

12-4: بيانات مسياور للجسيمات النانوية للمغنتيت

Masssbamer Data of Nano particales of Magnetite

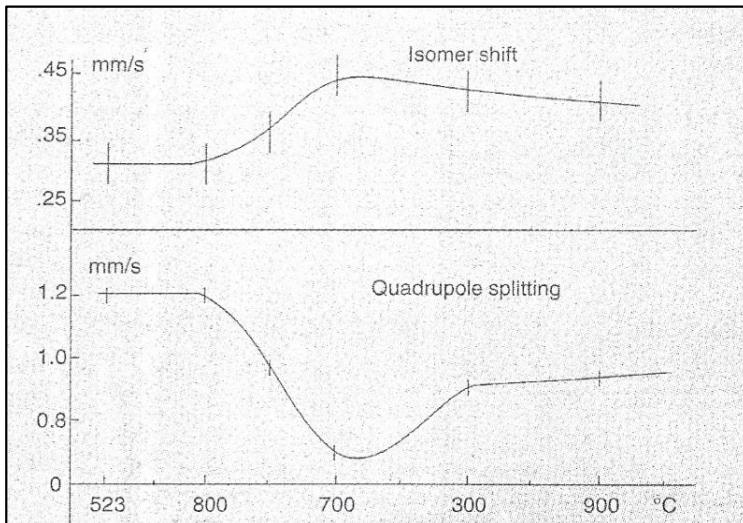
في المدى النانوي للجسيمات المتناهية الصغر للمغنتيت تظهر سلوك باراو فائق تحت درجة حرارة التحول المغناطيسي(كيوري) للجسيم المغناطيسي (bulk) 851°K نتيجة للارخاء السريع للمغناطيسية في الجسيمات النانوية والتي تنشأ من تقلب السريع للبرم. يعتمد وقت الارخاء بقوة على حجم الجسيم ودرجة الحرارة المقاومة تحت درجة حرارة التشبع T_B (من التقلب السريع للبروم). ان هذه الجسيمات النانوية تظهر سلوك فيرومفاغناتيسي.

ان تقنية مسياور يمكن من خلالها التحرى عن موكيبات الحديد. ولغرض دراسة تطور السلوك المغناطيسي كدالة لدرجة الحرارة وحجم الجسيم تم عمل تحليل طيفي مفصل لمسياور على نماذج لرجاج البازلت المعاملة حراريا عند درجات حرارة مختلفة مع او بدون مجال مغناطيسي مسلط والذي جعل منها اول دراسة من نوعها على جسيمات النانوية في المصوفة الزجاجية.

ان طيف مسياور للنماذج الستة سجلت عند درجة حرارة الغرفة ودرجة حرارة الاهليوم السائل 4°K . المجال مغناطيسي الى فوق 50KG عند درجة حرارة 4°K ومصدر من Co^{57} في الكروميمون استخدم للقراءات عند درجة حرارة الغرفة، بينما مصدر من Co^{57} في الروديوم استخدم للقراءات الاخرى. النقطة $14.4 \text{ KeV } \gamma\text{-rayes}$ حيث تم الكشف عنها بواسطة العداد التناصي. ثم نقل المصدر بواسطة محرك تسارع ثابت. ان اشاره السرعة للمحول الالكترو - ميكانيكي كانت بشكل مثلث متماثل، وقد خزنت العدادات في نموذج زمني time mode محلل الفنوات 400.

ان طيف مسياور الذي اخذ عند درجة حرارة الغرفة موضح في الشكل (11-4) لكل النماذج الستة، كل طيف ماعدا للنماذج 900 و 800 يمكن تفسيره كنتيجة لترابكثنائيات وكما يشاهد في تحليل لورنر. وللنماذج 800 و 900 فان الطيف فسر على نفس الثنائيات(كما يشاهد في باقي النماذج) تتراكب مكونة ستة خطوط مغناطيسية منتشرة(بنية جدا دقيقة) HFS، وعرفت لاحقا كنتيجة للمغنتيت. المجال المغناطيسي لهذه الـ HFS تقربيا يساوي 410K و 450K وبالتعاقب لهذين النموذجين الاخرين.

ان الانحراف المتساوي quadrupole(Δ) وقطب رباعي (δ)isomer shift الاقل شدة هي نفسها لكل النماذج($\delta=1.05 \pm 0.02 \text{ mm/sec}$) والتي بالعادة تمثل معدن الحديد،
 $\Delta=2.02 \pm 0.02 \text{ mm/sec}$



شكل (19-4): يعبر الانحراف المتساوي والشق النصف رباعي الى Fe^{+3} مقاس في درجة 300 كدالة لدرجة حرارة المعاملة الحرارية

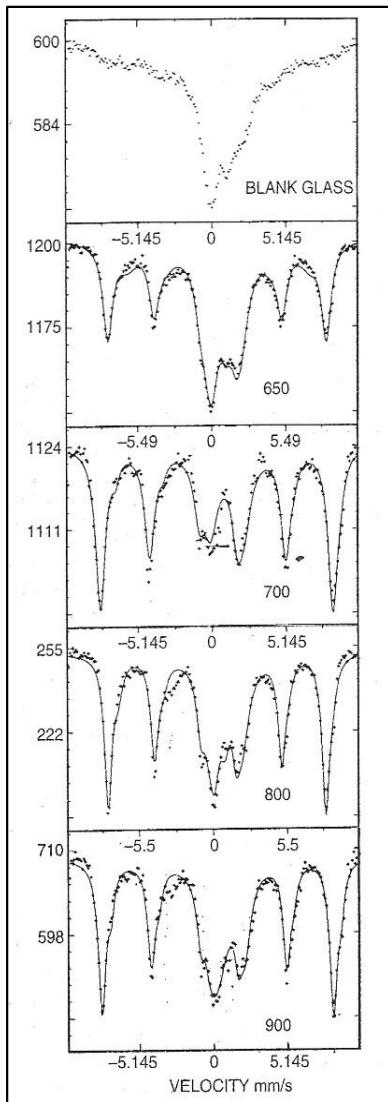
قيم Δ و δ للثانيات الثانية رسمت مقابل درجة حرارة المعاملة (زيادة حجم الجسيمات النانوية) الحرارية كما في شكل 4-19. هذه القيم قريبة للقيم في ايونات ال Fe^{3+} . وعلى اية حال فان مشاركة ايونات Fe^{2+} لا تلغى بصورة كاملة. في الحقيقة فان الثنائيات الثانية للزجاج المعد للتشكيل و المموج 600 تمثل ايونات ال Fe المعزولة، بينما في بقية النماذج الاربعة تمثل ايونات Fe البارومغناطيسية الفائقة والتي تحدد لاحقاً بواسطة درجات الحرارة.

الجدول (4-2): يبين بيانات موسر لجسيمات النانوية المغناطيسية

4°k Ferri %	4°k Superpara %	4°k Fe^{+2} %	300°k Ferri %	300°k Superpara %	300°k Fe^{+2} %	درجة التعامل الحراري
-	-	-	-	79	21	As-annealed
-	-	-	-	78	22	600
58.5	10.5	25	-	80.5	19.5	650
79	2	19	-	84.5	15.5	700
65	10	25	42.5	37	20.5	800
64	18	18	56	29	15	900

لو فرضنا ان قيم Δ و δ العائدة الى المساهم المسيطر وهو ايونات الحديد Fe^{+3} نتيجة Fe^{+2} الذي يبقى ثابت والملحوظ في الثنائيات الاولى. ان مدى درجة حرارة المعاملة الحرارية نم ملاحظتها في الشكل 19-4 ان التماثل في ايونات Fe^{3+} يزداد من النموذج 600 الى النموذج 700 مع التنوية والبلورة لطور المغنتيت. بعد درجة $700^{\circ}C$ والى درجة $900^{\circ}C$ زيادة الـ Δ و والنقصان الطفيف لل δ تحدث نتيجة للاضطراب في بنية المغنتيت نتيجة للكايتونات الاخرى (Ca^{2+}, M^{2+}). اقصى كمية للمغنتيت تتشكل في النموذج 700 والتي نتجة بسبب التماثل الامثل لايونات Fe^{3+} كما تبين لنا عن طريق اصغر Δ و اكبر δ لهذا النموذج.

تم احصاء المناطق تحت القمم لغاية تخمين كمي للمواقع المختلفة في النماذج وكما في الجدول (1-4). يلاحظ ان تركيز ايونات Fe^{2+} بين 15-22% والتي فرضت بأنها حرة في كل النماذج المطابقة للثنائيات الاقل شدة (الثنائيات الاولى). وتركيز بقية ايونات Fe بين 78 - 85% والتي فرضت حرة في الزجاج الفارغ والنموذج 600 والمطابقة للثنائيات الثانية. للنموذج 650 و700 التركيز يمثل بصورة رئيسية تركيب الجزيئات السوبر بaramagnatisية. للنموذج 800 و900 التركيز لايونات Fe في حالة السوبر مغناطيسية هي اقل بكثير عند 37% و 29% بالتعاقب، بسبب وجود عدد معتبر من ايونات الحديد في حالة التضخيم 42.5% و 56% بالتعاقب. وهذا يجعل من كشفها ممكن حتى في درجة حرارة الغرفة وكما هو ملاحظ في HFS والذي يعتبر مادة فيرمغناطيسية مضخمة.



شكل (4-20): طيف مسباور عند 4°K

1-12-4: المجال الدقيق في الجزيئات النانوية

Hyperfine field in Nano particles

ان الشكل 4-20 يمثل طيف مسباور عند 4°K لكل النماذج ماعدا النموذج 600 ويلاحظ في درجات الحرارة الواطئة جدا فان كل النماذج تحصل زيادة في المجال المغناطيسي الدقيق لنوى الحديد Fe^{57} . ويلاحظ عند اجراء تجربة مسباور الطيفية القائمة على تفاصيل ائونية لايونات وذرات Fe وحتى في نطاق ضيق من حجم الجزيئه النانوية، يظهر سلوكان مختلفان لنفس الجسيمات

النانوية وفي نفس المصفوفة الزجاجية عند درجات حرارة مختلفة(بفضل ميكانيكية الاراء للмагناطيسية او تقلب البرم). ان نزول درجة الحرارة بسبب نقصان سرعة الاراء وبالتالي نستطيع التقاط او كشف نفس الجزيئات في شكلين مختلفين(سوبر مغناطيسية و فيرمغناطيسية).

ويلاحظ في الشكل (4-19) ان خطوط **HFS** للطيف المغناطيسي تكون ضئيلة للزجاج المعد للتشكيل. وتكون هذه الخطوط في النموذج 650 لغاية النموذج 900. وتم عمل منحنى بواسطة الكمبيوتر لكل طيف ماعدا زجاج المعد للتشكيل لكون نسبة الخطأ جدا كبيرة وبافتراض التركب للطيف المغناطيسي ثانية مركبة وثنائيات اضافية نتيجة لایونات Fe^{2+} . وتم عمل الطيف المغناطيسي المختبري بافتراض حدوث تداخلين لطيفين **HFS** وبأخذ فقط اربعة خطوط خارجية بنظر الاعتبار. المجال الدقيق لاخر اربعة نماذج وجد يساوي تقريبا **510KG** الى ايونات Fe^{+3} رباعي الواقع للمغناطيس النام.

ان بيانات مسباور في درجة حرارة **4k** تتكون من وجود المغناطيس لجميع النماذج ما عدا الزجاج المعد للتشكيل مع **600** نموذج من تحضير المغناطيس من كل النماذج يعطي طيف انقسام مغناطيسي عند **K⁴⁰**. ينتهي الانقسام المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة ماعدا للنماذج **800** و **900** نتيجة للانقلابات السريعة او الاراء السريع فوق درجة حرارة الحجب والذي يعتبر سلوك اعتيادي لجزئيات المغنتيت النانوية تحت درجة حرارة كوري للمغنتيت المضخم وفوق درجة حرارة الحجب، الطاقة الحرارية او الاهتزاز الحراري لنسيج المغنتيت يمكن ان يسبب عدة انعكاسات باتجاه المغناطيسية لكل جزئية نانوية خلال وقت القياس. وتحت درجة حرارة الحجب اتجاه المغناطيسية يبقى ثابت.

اجريت عدة دراسات على جزيئات صغيرة من المغنتيت في المستوى النانوي اثبتت ان المجال المغناطيسي الدقيق المقسم تحت درجة حرارة الحجب اصغر من الموجود في كرستالات اكبر. وكما تم اثباته بيانات مسباور للنماذج **800** و **900**. حيث ان قيمة المجال الدقيق لهذين النماذجين وجدت تساوي **410KG** و **450KG** بالتعاقب. بينما في المغنتيت المضخم وجدت تساوي **486KG**. وهذه القيم وجدت نتيجة لظاهرة الحجم الحقيق **McNab**

للجزئيات النانو للمغنتيت او بعبارة اخرى نتيجة لميكانيكية الحث المغناطيسي المشتركة والمقيدة بواسطة العلماء مورب وتوبس.

الطاقة الحرارية او الاهتزاز الحراري عند درجة حرارة التجربة تكون كافية لموازنة المغناطيسية ولمدة من الوقت والذي يعتبر اقل من وقت التجربة(حالة السوبر مغناطيسية وانقلاب الغزول او الارخاء السريع صعب حجبها فوق درجة حرارة الحجب). في تركيب مقاطعة واحدة لجزيئة النانو وتحت درجة حرارة كوري فان التردد f والذي عنده العزم المغناطيسي يتقلب، يكون اكبر من تردد الاساسي V_L لانوية مسماه Fe^{57} . وما ان وقت الضبط($1/V_L$) يساوي 10^{-8} ثانية، فاننا نحتاج جزيئات صغيرة بحجم اقل من 10nm لكي يكون تباين الطاقة بالجزيئه $KV \approx K_B$.

$$\text{و بافتراض } H_{ext} = 0$$

$$\dots (4-8) \quad \tau = \tau_0 \exp(KV / K_B T)$$

حيث ان $\tau = 1/f$ هو الوقت اللازم للعزم المغناطيسي للانقلاب 180° و τ_0 عامل تردد الجزيئية والذي يساوي $10^{-9} - 10^{-10}$ ثانية

K ثابت التباين

V حجم الجسيم النانو

K_B الطاقة الحرارية T

في الجسيمات الكبيرة الحجم (المغنتيت المضخم) فان $KV >> 1/V_L$ كبير جدا وبالناتي $\tau << 1/V_L$. وقيمة H_{hf} في الجزيئات النانو الصغيرة في المغنتيت تكون اقل منها في المغنتيت المضخم. ويمكن ملاحظة ان ايونات السطح لديها مجال دقيق اصغر من الايونات في داخل الجزيئه النانوية نتيجة لظاهرة السطح. ان النموذج المقدم من قبل مورب وتوبس فان الحالات التي لديها اقل قيمة H_{hf} تنتج من تقلب اتجاه المغناطيسية حول الطاقة المقابلة للمغناطيسية. ووضع مورف وتوبس نتائجهما المختبرية لطيف مسماه لجزيئات لا الصغيرة من المغنتيت بدون اخذ بالاعتبار ظاهرة السطح بالحساب.

و بافتراض $1 << KV / K_B T$ فان المجال الدقيق للجسيم بحجم V وعند درجة حرارة T يعطى بالمعادلة

$$H_{hf}(V, T) = H_{hf}(\infty, T) [1 - (K_B T / 2KV)] \quad \dots \quad (15-4)$$

ومن اهم تطبيق هذه المعادلة هو عندما تكون $T=0^{\circ}\text{K}$ فان H_{hf} ببساطة لا يعتمد على حجم الجزيئه.

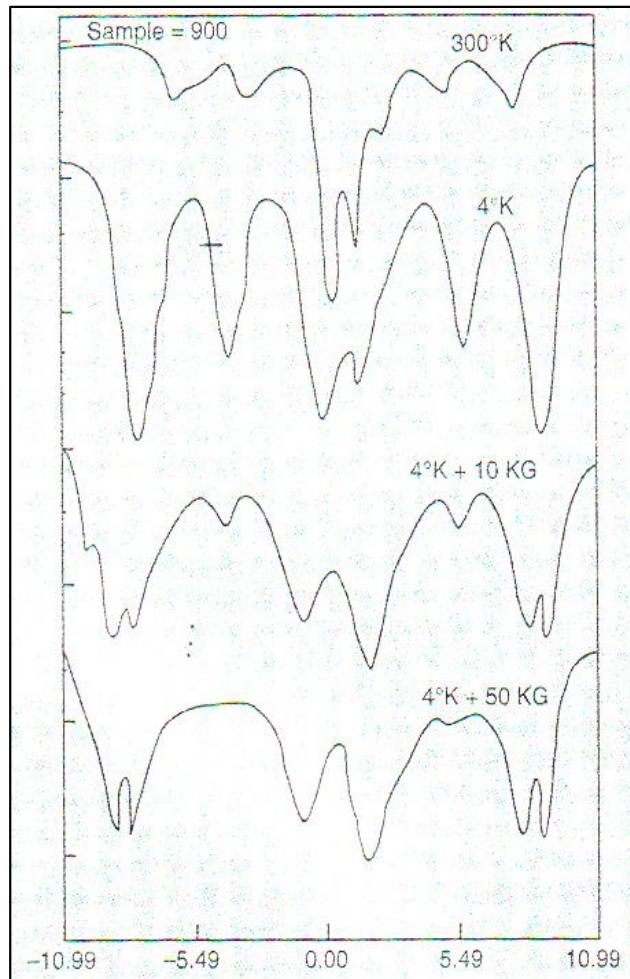
ولغرض تجربة هذا النموذج فان تجربة مسباور يجب تؤخذ عند درجة حرارة قليلة جدا (4°K) مع نماذج مختلفة الحجم. وكما هو ملاحظ في الشكل (13-4) فان قيمة H_{hf} لكل النماذج تساوي 510KG وعلى الرغم من اختلاف حجمها.

ويمكن من خلال المعادلة (9-4) استخراج قيمة K عن طريق معرفة حجم الجزيئه من خلال er/cm^3 و H_{hf} من خلال طيف الـ XRD . حيث وجد ان K هو رقم قريب لـ 10^6 .

12-2: ميل الغزول في الدقائق النانو للمغنتيت

Spin canting in Nano particles of magnetite

هناك بعض النتائج المثيرة للاهتمام في نتائج مسباور عند تسليط مجال مغناطيسي H_{ext} موازي لاتجاه γ -ray. طيف مسباور للنموذج 650 عند $4^{\circ}\text{K}, 300^{\circ}\text{K}$ و 40 و 40 كـ KG كما موضح في الشكل (20-4). وللنماذج 900 عند $4^{\circ}\text{K}, 300^{\circ}\text{K}$ و 40 و 40 كـ KG يلاحظ في الشكل (21-4). ويلاحظ من الشكل الاخير عند $H_{ext} = 10\text{KG}$ و 4°K الخط الطيفي الثاني والخامس يكون مرئي. وعندما $H_{ext} = 50\text{KG}$ الخطوط الثانية والخامسة بقيت مرئية مع بعض الشدة، ولكن عند $H_{ext} = 900\text{KG}$ هذه الخطوط تختفي تقريبا بالتشكيلات الطويلة، عندما يكون اتجاه γ -ray موازي لاتجاه العزم المغناطيسي المسلط لابيونات Fe. ويجب ملاحظة ان عرض الخطوط يبدو بالنقصان للنماذج 900 و 650 والذي يمكن ان يعزى الى التشوه في البنية الشبكية للمغنتيت.



شكل (21-4): طيف مسماور عند 300°K , $4^{\circ}\text{K} + 50\text{KG}$ و $4^{\circ}\text{K} + 10\text{KG}$ لزجاج البازلت المعالج حراريا عند 650°C ولمدة 8 ساعات

وطبقا لنظرية نيل للفيرماغناتيسية، فإن العزوم الغير متوازية لها حجم غير متساوي تعطي زيادة للعزم الكلي. عند تسليط H_{ext} بصورة متوازية لاتجاه γ -ray في تجربة مسماور فان المجال الفعال لكل من البنية الشبكية A و B تعطى بالعلاقة التالية

$$H_{eff}(A,B) = H_{eff}(A,B) \pm H_{ext} \quad \dots \quad (16-4)$$

عندما يكون H_{ext} مسلط بصورة متوازية لانتشار ال γ -ray هذا يعني $\Delta m_1 = 0$, $H_{eff}(A,B) = H_{eff}(A,B) \pm H_{ext}$ ان الخطوط الثانية والخامسة في طيف مسماور للمجال ستختفي و محصلة الطيف تحتوي على تراكب

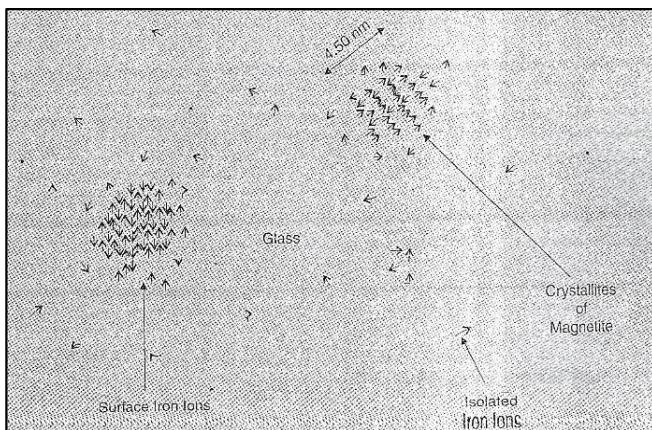
الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

لطيف الرابع خطوط مع معطى بالمعادلة 4.9. بينما نظرية نيل غير كافية للنماذج 650 و 700، فان يافت وكيل وسع نظرية نيل بالسماح لتنظيم الغزول المنحرفة وكما في المعادلة التالية

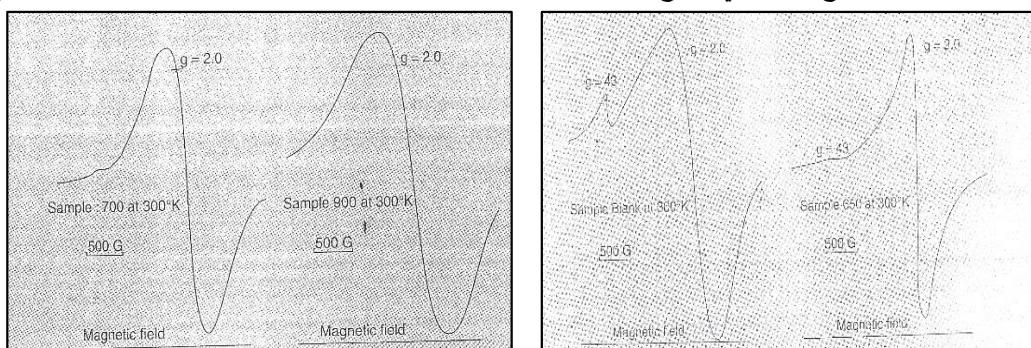
$$H_{eff}(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = H^2_{ext}(\mathbf{A}, \mathbf{B}) - 2H_{ext}H_{hf}(\mathbf{A}, \mathbf{B})(\cos \theta_{A,B})^{1/2} \dots \quad (17-4)$$

حيث ان $\theta_{A,B}$ هي الزاوية بين الغزل والبنية الشبكية (\mathbf{A}, \mathbf{B}) و H_{ext}

ان ظهور خطوط $0 = \Delta m_1$ مع $H_{ext} \neq 0$ تم شرحها بواسطة هانيدا و موريش بفرض تركيبات الغزول الغير واقعة على نفس الخط لآيونات سطح الحديد في الجزيئات الصغيرة لل $\gamma-\text{Fe}_2\text{O}_3$ تتبع المعادلة 4.10 (انحراف الغزول). ولفهم التنظيمات البرم السطح التي تغير نمط التنظيم من نمط الانحراف الى اقل او اكثربنظام وبحجم من 5.5nm الى 7.0nm من حجم الخلية.



شكل (22-4): نموج مغناطيسي لرجاج البازلت في درجة حرارة معاملة 650 او 700°C عندما يظر ميل البرم



شكل (23-4): يمثل طيف ESR في درجة حرارة 300°K للنماذج مختلفة

والشرح اعلاه يمكن ملاحظته في النموذج في الشكل (4-22). وللنماذج 900 فان بعض غزول السطح يمكن ان تتحرف حتى عند $H_{ext} = 50\text{KG}$ ، لكون التشبع الحقيقى لتنظيمات الغزل يمكن ان يحدث عند $H_{ext} < 50\text{KG}$. هذا النموذج يشاهد للنموذج 700 وبحجم جزيئه حوالي 5.5nm ويمكن ان يشاهد للنموذج 650 حيث ان عزول اكثراً متواجد على سطح الجزيئات النانو للمغنتيت، وتكون ايونات السطح هي اقل او اكثراً تنظيم(اقل اخraf) والذي يشاهد في الشكل (4-23) كوظيفة للمجال المغناطيسي. ويلاحظ من الشكل عند $H_{ext} = 50\text{KG}$ الخطوط الثانية والخامسة تختفي تقريراً مشيرة الى انعدام اخraf الغزل.

وللنماذج المعاملة حرارياً عند درجات حرارة منخفضة وحجم جزيئات اقل، فان غزول السطح(كما مشاهد في النموذج) من الصعب تنظيمها حتى عند مجال مغناطيسي عالي. وهنا تبرز اهمية احتواء جزيئات النانو على غزول سطح منظمة. وهذا يبين اهمية التباين الجزيئي لتنظيمات غزول السطح بدلالة الارخاء السريع للجزيءات النانو.

من الجدير بالذكر انه هناك حجم حرج بين النماذج التي تظهر اخraf غزول 5.5nm و 6.9nm النماذج التي لا تظهر اخraf غزول 7nm وسوف نفترض ان هذا الحجم الحرج يساوي 6.9nm والذي يحدد امكانية او عدمها لتحديد كلا من طيف مسحاور للمشاركة في السوبر بارامغناطيسية و الفيرماغناطيسية وكما في النماذج 800 و 900 عند 300°K . وكذلك تحديد مدى اخraf الغزل وبمعنى اخر تحديد التشبع.

ان المجال المغناطيسي ضروري لتنظيم برم السطح المنحرفة في النماذج 650 و 700 والذي يجب ان يكون اعلى من 50KG .

ويمكن القول ان الجزيئات النانو للمغنتيت في زجاج البازلت بحجم جزيئه حوالي 7nm ، فان طيف مسحاور عند 300°K يظهر كلا من المساهمة السوبر بارامغناطيسية و الفيرماغناطيسية بينما تحت الحجم الحرج 6nm فقط السلوك السوبر بارامغناطيسى يمكن ان يلاحظ. وتحت درجة حرارة الحجب فان طيف مسحاور عند 4°K يظهر انقسام مغناطيسى دقيق جداً نتيجة للمغنتيت الفيرماغناطيسى. وهذا السلوك يمكن ان يعزى الى ظاهرة الارخاء جزيئات النانو للمغنتيت مع الاخذ بنظر العاتبار وقت تجربة مسحاور. المجال الدقيق عند 4°K للنماذج يبدو انه لا يعتمد على حجم

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

الجزئية النانو مؤكداً نموذج ماكونوم. ومن الجزء الفيرمغناطيسي في الطيف عند 300°K ، فإن المجال الدقيق وجد أن أقل منه في المغنتيت المضخم وثبت التباين للجزئيات النانو للمغنتيت يبدو أن كبير فوق الحجم الحرج.

في درجة الحرارة المنخفضة وبيانات مسباورة للمجال العالي للجزئيات النانو فإن ظهور خطوط $H_{ext} \neq 0$ و $\Delta m_1 = 0$ يؤكّد انحراف الغزول عند السطح، بينما اختفاء هذه الخطوط مع التطبيق التدريجيّي لـ H_{ext} فوق الحجم الحرج يظهر تنظيم لغزول السطح.

13-4: التحليل الطيفي ESR spectrography ESR

أخذت قياسات ESR عند درجة حرارة 300°K في مطياف براكر والذي يعمل في $X(9.2\text{ GHz})$ كحزمة تردد. إن تردد معامل المجال المغناطيسي يساوي 18 KHz . وجميع قياسات درجة الحرارة المنخفضة أخذت بواسطة مطياف فاريان(varianbssocater) عند تردد حزمة X وتردد الموصل 100 KHz . كل الاحتياطات أخذت لتقليل مستوى الضوضاء مع تكبير يمكن من خلاله تصفيّي الاشارات للحصول ادق الاشارات. وما ان الشدة الكلية لـ ESR تعتمد على عدد ايونات البارامغناطيسية في وحدة الحجم، فإن وزن كل نموذج قيس قبل ادخال انبوب كوارتر في تجويف مايكرويف.

يلاحظ طيف ESR عند 300°K بعض النماذج كما موضح في الشكل (4-25).
شدة القمة - قمة (I) ، عرض الخط (ΔH) ومشتقّة الشدة ($I^* \Delta H^2$) لـ $g=2.0$ رنين يلاحظ في الجدول (4-2) مع الوزن الخاص بكل نموذج. طيف زجاج المعد للتشكيل والنموذج 600 يظهران رنين عند $g=4.3$ و $g=2.0$ بالتتابع والذي يلاحظ بالعادة مع المواد البارامغناطيسية المحتوية ايونات Fe^{3+} .

ان عرض الخط للرنين $g=2.0$ كبير جداً مظهراً وجود تفاعل تبادلي بين ايونات Fe^{3+} في هذه النماذج. عند 4°K فان طيف ESR لزجاج المعد للتشكيل يظهر رنين قوي $g=4.3$ مع رنين ضعيف $g=2.0$ ولكن هناك استيعاب قوي في منطقة المجال الاعلى. ومن تحليل التفاعل الهايدروجيني المقدم بواسطة اون، يمكن القول ان اضعاف الرنين $g=2.0$ عند 4°K بسبب تفاعل الانتي فيرمغناطيسية بين ايونين Fe^{3+} ، والذي يكون مدمج في كتل نانوية صغيرة وكما ماهو

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

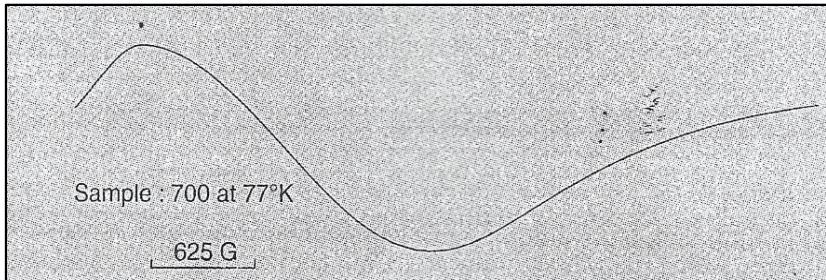
ملاحظ في طيف مسماور عند $K = 4^\circ$. فإذا كان التفاعل بين ايوني Fe^{3+} و Fe^{2+} فان الرنين $g = 2.0$ يجب ان يكون اقوى عند $K = 4^\circ$ مما هو عليه عند $K = 300^\circ$.

وللرنين $g = 4.3$ لزجاج المعد للتشكيل وجد ان عرض الخط يزداد من $G = 108$ الى $G = 220$ بين درجتي حرارة $K = 4^\circ$ و $K = 300^\circ$. والذي يعزى الى تفاعل غزل - غزل بدل عن تفاعل غزل - بنية شبكية، والذي يمكن ان يسبب تناسب عكسي لدرجة الحرارة مع عرض الخط. عند درجة حرارة $K = 300^\circ$ فان الرنين $g = 4.3$ يختفي تدريجيا من زجاج الفراغ الى النماذج الاخرى. وهذا الظهور الضعيف للنموذج 650 يظهر ان ايونات Fe^{3+} بدات بالهجرة الى بنية البلورات النانوية للمغنتيت. بينما الرنين للنموذج 700 يتلاشى تقريبا.

وزن اخر اربعة نماذج كان 25 مرة اقل من النماذجين الاوليين بينما الشدة للرنين $g = 2.0$ بقيت عالية جدا. وهذا يظهر لنا وجود طور بلوري نانوي مع سلوك سوبر بارامغناطيسي في هذه النماذج. الطيف للنموذج 650 يظهر سلوك سوبر بارامغناطيسي. هذا الطيف هو مشابه لنظريه في الجزيئات النانو للمغنتيت المضمنه في مصفوفة كاربونية خاملة معطية رنين $g = 4.3$ ولكن بعرض خط صغير جدا.

هذا السلوك يعزى الى التفاعل التبادلي القوي والتقريب الحركي بسبب نسبة الانقلاب العالى لايونات Fe^{3+} . ان عدم التناسق في الطيف ينتج من عدم تساوى موقع ايونات Fe^{3+} في نسيج البلوري النانو للمغنتيت. ويظهر لنا هنا نوع من التشوه في الجزيئات النانو للمغنتيت للنموذج 650 ويقل هذا التشوه في النموذج 700 لكون الطيف الممتص متماثل اكثرا. وهذا يؤثر على متغيرات مسماور (Δ و δ) مظها تماثل اكثرا عند المعالجة الحرارية عند $C = 700^\circ$.

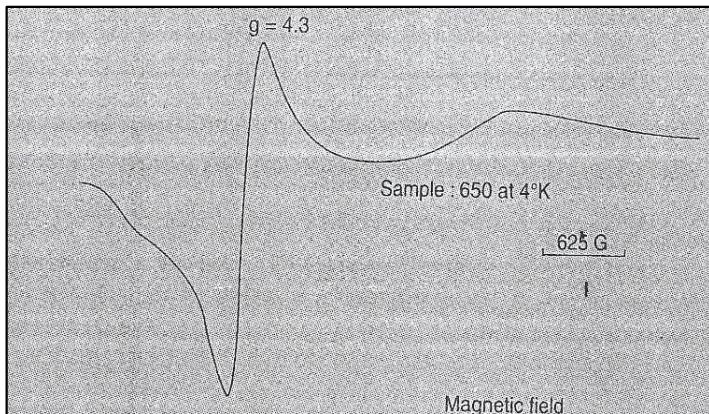
لنموذج 700 , يظهر الطيف خواص سوبر بارامغناطيسية، ويعطى رنين متماثل عند قيمة $-g = 2.0$ ولكن بعرض خط جدا كبير. والتقريب التبادلي والحركي يقل مع زيادة حجم الجزيئات من النموذج 650 الى النموذج 700 . عندما ان الارخاء السريع جعل من الجزيئات الفيرمغناطيسية صعبه الكشف في طيف مسماور عند $K = 300^\circ$ وبالتي لا تشارك في طيف النموذج 700 .



شكل (24-4): يمثل طيف ESR في درجة حرارة 77°K للنموذج 700

للنموذج 700، يظهر الطيف تغيرات مستمرة من 300°K نزولاً إلى 130°K والتي فيها تحدث زيادة سريعة في عرض الخط مع نقصان الشدة. الطيف عند درجة حرارة النتروجين السائل (77°K) يظهر رنين واسع عند قيمة- g - أكبر بكثير من 2.0 كما في الشكل (24-2). ويعتبر هذا رنين فيرماغناطيسي انتيادي. وتظهر القراءات المغناطيسية عند 77°K جزيئات مغنتيت سوبر بارامغناطيسية ولكن طيف مسباور عند 77°K يظهر سلوك فيرماغناطيسي، ووجود الجزيئات الفيرماغناطيسية يعطي رنين أقوى من ويلاحظ الجزء السوبر بارامغناطيسي عند 300°K . ويلاحظ أن الوقت اللازم لقراءات t_{obs} ESR والذي يشبه الوقت اللازم لبيانات مسباور، هو أقل من وقت الارخاء t للجزيئات النانو عند 77°K وجاعلاً من الجزء الفيرماغناطيسي للرنين ظاهراً في الطيف.

سلوك مشابه للرنين $g=2.0$ يلاحظ للنموذج 650 نزول إلى حرارة 135° ، ولكن الرنين $g=4.3$ يبقى ثابت عند 300°K . طيف ESR عند 4°K يظهر رنين $g=4.3$ قوي ومكونات فيرماغناطيسية عند أقل قيمة g كما في الشكل (19-4). ان ظهور رنين $g=4.3$ عند 4°K وبكتافة كافية قد يعزى إلى الزيادة بكتافة بولتزمان بين مستويين من الطاقة. وفي الخلاصة يمكن القول ان بيانات ESR تدعم قراءات مسباور.



شكل (25-4): طيف ESR في درجة حرارة 4°K الى نموذج 650

14-4 Small angle neutron scattering

1-14-4 المقدمة

زجاج البازلت متعدد المكونات هو نظام فريد لدراسة سلوك التنوية والبلورات الجزيئات النانو للمغنتيت. واهم تقنية لهذه الدراسة هي (تشتت النيترون بزاوية ضيقة) SANS والتي تسمح لتحديد البلورات الصغيرة النانوية كدالة للوقت عند درجة الحرارة المعطاة.

ان ظاهرة التشويش داخل الجسيم تظهر اقصى طيف SANS عند درجة حرارة 710° ملحوظة انوية النماذج. قطر هذه الجزيئات قدر بحدود تخميمات كوبينير من منحى العلاقة الخطية بين متوجهات التشتت (\mathbf{Q}_1 و \mathbf{Q}_2). وشدة عدد جسيمات النانو يقل مع زيادة وقت النمو والتشبع. وهذا السلوك بالذات يرجع الى اخلال الجسيمات النانو الصغيرة نتيجة زيادة نمو الجسيمات النانو الاكبر حجما بعدد كثافة ثابت عند النضوج او مرحلة التصلب. وهذه العملية تفيدنا لتكوين الحبات النانوية في المصفوفة الرجاجية وقدرة SANS للكشف عنها في الدراسة الحركية on-line.

ان زجاج البازلت المضاعف التركيب عبارة عن نظام احادي. ولدراسة سلوك النوى والبلور للجسيمات المغناطيسية ذات الحجم النانوي والسيطرة على نوها حق ترسب بحجم بلوري بين (5-4) nm وبأفضل التقنيات الحساسة مثل طريقة تشتن النيترون بزاوية صغيرة (SANS) والتي تسهل تعين بلورات ذات حجم نانوي تكون دالة مع الزمن في درجة حرارة معينة. ان الدراسة المستمرة لسلوك البلورات لنموذج النوى في تصميم درجة مناسبة يسهل عملية النمو. ان التأثيرات المتبادلة للجسيمات الداخلية البيضوية واضح في تشتن طيف الالكترون بزاوية صغيرة في درجة

النمو 710°C لنماذج نوى مختلفة. ان نصف قطر مثل هذه الجسيمات تم تقديره بواسطة تقرير كونر بواسطة الرسم الخطى ($I(Q)$ مقابل Q^2). ان رقم كثافة الجسيمات ذات الحجم النانوى والتي تقل مع زمن النمو والتشبع. ان سلوك الجسيمات المتحللة نتيجة اعادة تحلل الجسيمات النانوية الصغيرة ومثل على ذلك اكبر الوحدات مستمرة في النمو مع كثافة عالية عند الاشباع. ان عمليات اعادة التحلل للجسيمات النانوية خلال النمو في حالة استقرار . ان كثافة عدم الاستقرار للنواة لتوليد حبيبات نانوية مع مصفوفة الزجاج المسحوق SANS تحدث بواسطة الحركة في الدراسة الموقعة.

14-4-2 الاعتبارات النظرية: Theoretical Considerations

حظيت ظواهر التنوى والتبلور في الزجاجيات باهتمام كبير، إذ إنها ترتبط بالمشكلة المهمة المتمثلة بتصنيع السيراميك الزجاجي، والذي يُعد مفيدةً لمجموعة واسعة من تطبيقات التكنولوجيا الفائقة، على سبيل المثال في صناعة الطيران. تكون دقة الهيكل في نطاق 100 نانومتر. وهذا يجعل المجهر الإلكتروني وتشتت أشعة إكس بزاوية صغيرة Small Angle X-ray Scattering (SAXS) مناسباً تماماً للدراسات.

بوجود تجميع ذري، مع طاقة حرارية كافية، عندئذ تنمو عملية التنوى، أي تشكيل بعض النوى، التي تحفظ عملية التبلور عن طريق نمو هذه النوى إلى بلورات، والتي تُشتَّتَ على طول المصفوفة عن طريق التبلور. كما هو موضح في البحث التالي، هذه هي عملية صنع السيراميك الزجاجي، أو بالأحرى تكوير ceramization بنية غير منتظمة مثل الزجاج. والخاصية الفيزيائية الأكثر ملاحظة بسهولة للنواة هي قدرتها على تسهيل نمو طور جديد في ظل ظروف ديناميكية حرارية مناسبة.

لذلك، فإن دراسة عملية النمو، التي تلي عملية التنوى مباشرةً، هي الطريقة الأسهل للوصول على الرغم من أنها طريقة غير مباشرة للتحقيق في ظاهرة التنوى. مع ذلك، غالباً ما يكون من الصعب إتباع المراحل المبكرة للنمو إما لأنها يحدث بسرعة كبيرة، أو لأن حجم (أو الكتلة الكلية ل) الرواسب يقع خارج النطاق التقليدي للكشف عن التقنيات الميكانيكية. كما سيكون واضحاً لاحقاً، فإن تشتيت النيوترون بزاوية صغيرة Small Angle Neutron Scattering

(SANS) هو تقنية قوية جدًا للقيام بال مهمة المطلوبة. مع ذلك، بادئ ذي بدء، يجب علينا أن نفهم ظاهريّة التنويه والتبلور، على النحو المفصل أدناه:

4-14-3 سلوك التنويه والتبلور:

Nucleation and Crystallization Behaviour

من المهم شرح سلوك التنويه والتبلور للمواد الزجاجية لفهم آلية تحولها إلى السيراميك الزجاجي. إنه موضوع متداخل تماماً، وبالتالي فإنّ من غير الممكن إعطاء مراجعة شاملة. مع ذلك، نحاول إعطاء وصف موجز هنا من أجل توضيح بعض النقاط المهمة لنكون قادرین على فهم دراسة سلوك التنويه والتبلور للجسيمات النانوية للمغنتيت (أوكسيد الحديد الأسود) بتقنية حساسة للغاية مثل تشتت النيوترون بزاوية صغيرة (SANS).

حين يتم تبريد مادة من حالة سائلة مستقرة، فقد تبدأ بالتبلور عند درجة حرارة البلورة (T_c) عن طريق تقليل حجمها إلى حالة أكثر استقراراً لتكون قادرة على تشكيل البلورات. من ناحية أخرى، قد تتجاهل المادة درجة حرارة البلورة T_c هذه الآن، ثم تبرد أكثر على طول المسار الأصلي للتبريد وفي درجة حرارة معينة تسمى درجة حرارة انتقال الزجاج (T_g)، وتشكل زجاجاً عن طريق تغيير ميل منحنى التبريد هذا عند لزوجة تصل إلى حوالي 10^{13} بوينز.

وبالتالي، من المعروف أن الزجاج عبارة عن مادة قابلة للتحلل الديناميكي الحراري الجافة بسبب الانسداد الذي يعرقل "حالات إعادة الترتيب الذري"، لذلك فقد لا تُحول إلى حالة مستقرة. ومن خلال هذا المنطق، يجب إعطاء طاقة كافية للزجاج الصلب (الذي من الواضح أنه يتطلب حجماً أكبر من البلورة المقابلة)، أي الطاقة الحرارية لجعل "حالات إعادة الترتيب الذري" ممكنة فوق درجة حرارة انتقال الزجاج (T_g). كي يمكن من التنويه والتبلور لتشكيل بلورات صغيرة، على سبيل المثال في زجاج البازلت.

إذا تم تنفيذ المعالجة الحرارية لبلورة الزجاج بحيث يحدث "ترسيب" البلورات ذات الخصائص الخاصة في جميع أنحاء المادة، فإن تطوير مادة جديدة، تسمى "سيراميك الزجاج"، ممكن.

14-4 التنوية المتجانسة: Homogeneous Nucleation

يجب أن نذكر أن تبلور الطور المتجانس (سائل أو زجاج) لا يحدث في أية مادة في الكتلة بأكملها. أولاً، يبدأ من نقطة وثم يتدنى تدريجياً من المراكز المنفصلة، ويتوسع في الكتلة بأكملها. وهذه هي الطريقة التي تم بها العملية برمتها.

حين يتم تبريد السائل تحت نقطة الانهيار، يحدث التبلور من خلال نمو البلورات بـ"معدل متناهٍ" من "عدد متناهٍ" للنوى. ويمكن أن يعزى تكوين الزجاج إلى انخفاض معدل النمو البلوري (أي معدل صفرى تقريباً)، أو انخفاض معدل تكوين النوى، أو مزيج من كلا العاملين. هنا تأتي مسألة "الاستقرار". إذ يعتمد استقرار جسيم الطور الجديد في التنوية المتجانس على إسهامين:

1. ياتي الأول من اختلاف في الطاقة الحرية بين الطورين، و
2. الآخر من الطاقة الواقعة بين سطحين (الطاقة البينية).

عند نقطة الانهيار، تكون الطاقة الحرية لكمية معينة من مادة ما هي نفسها في البلور (الكريستالين) والأشكال السائلة. وفي درجات الحرارة المنخفضة، سيكون للشكل البلوري دائماً طاقة حرارة أقل وسيتبلور السائل، إذا كانت النوى ذات الأحجام الصحيحة متوفرة بأعداد كافية للنشوء أو الإنبات.

في حالة التنوية، تصبح الجسيمات الصغيرة جداً (التي تسمى بالأجنحة) نقطة الانطلاق لتطوير "منطقة منظمة". وهذه الجسيمات الصغيرة، التي تتشكل بسبب "التقلبات الهيكيلية" التي تنتجهما الإثارة الحرارية، لها أحجام مختلفة - والتي تتقلب أو تتباه باستمرار.

سيتبين فيما بعد أن هذا الحجم يبلغ قيمة "الحجم الحراري" حيث يمكن أن يخدم كـ"نقطة انطلاق"، نواة، لتشكيل طور بلوري جديد. ويُسمى الإنبات أو التنوية عبر المنظومة متجانساً، إن كانت جميع عناصر الطور الأم متطابقة من الناحية الهيكيلية والكيميائية والطاقية مع عناصر الحجم المتنوي. وهذا هو الشرط الضروري للتโนية المتجانس.

من الواضح أن هذا ممكن فقط إذا كان الحجم الكامل للمادة متجانساً كيميائياً وخاليًا من أي نوع من العيوب الهيكيلية. من الناحية العملية، هذا أمر صعب للغاية، لأن السطح نفسه هو

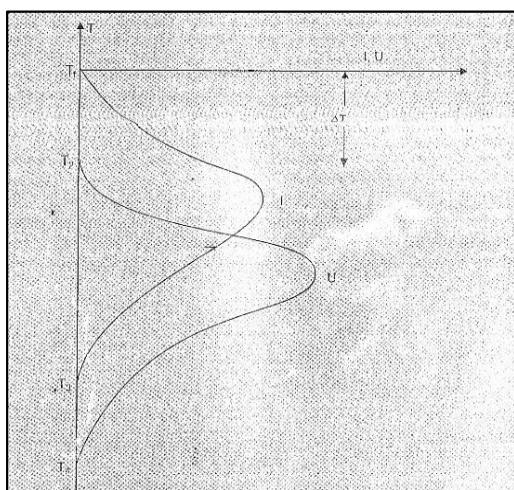
بالفعل مصدر حتمي للعيوب. ويمكن أن تتفاوت أكثر من وجود بعض الشوائب الغريبة. وفي هذه الحالة، يتم تقليل الطاقة اللازمة لتشكيل "نواة" مثل هذه الواقع المليئة بالشوائب، وسيتم إنتاج التتوسي بشكل تفضيلي عند حالات تماشها. وفي هذه الحالة، يُسمى التتوسي بالتنوبي غير المتجانس. من الناحية العملية، من النادر جداً إمكانية تجنب هذا المسار البديل للتنوبي، ونتساءل في بعض الأحيان عما إذا كان التنوبي المتجانس ممكناً أم لا. مع ذلك، فإن هذه الحالة تدل على الوضع المثالي.

ومن ثم يزداد حجم التنوية التي تصبح نواة بالإضافة متتالية للذرات المأخوذة، خارج الطور السائل، مما يؤدي إلى تكوين جزيء بلوري، ينمو بمعدل معين على حساب الطور في بيئته أو الطور الأم، أي إن الطور الأم يزود الذرات اللازمة لسطح الأجنحة الصغيرة "المتشكلة بالفعل" لمساعدتها على النمو أكثر لإكمال عملية التبلور. وهذا ما يُسمى بـ"مرحلة النمو البلوري".

14-4 الشروط العامة لحركة الترسيج:

General Conditions of Kinetics of Vitrification

يعتمد العدد **I** للنواة المنتجة لكل وحدة حجم لكل وحدة زمنية، أي معدل التتوسي، ومعدل نمو البلورة **U** كلاهما على درجة الحرارة، كما هو مبين في الشكل (4-26). وهذا الشكل يحتاج إلى تفسير.



الشكل (26-4) معدل منحنبي التتوسي والتبلور للزجاج

لكي يشكل أو يكون السائل زجاجاً، يجب تبريده بسرعة لتجنب التبلور. فتحت درجة حرارة الانصهار (T_f)، يتآلف السائل من طور مستقر. ومع دخول السائل مرحلة التبريد الفائق تحت (T_f)، يمكن أن يحدث النمو نظرياً بين T_f و T_3 . مع ذلك، فإن تكوين النواة الأولية الالزامية قبل حدوث النمو قد يحدث بين T_2 و T_4 .

وهكذا، تتألف المنطقة الحرجة لدرجة حرارة بين T_2 و T_3 ، وستعتمد إمكانية التبلور على الطريقة التي يفرض فيها منحنى واحد على الآخر (انظر الشكل 4-26) وكذلك على القيم المطلقة للمعدلات المعنية في منطقة التداخل أو التراكب.

إذا كان الفاصل البياني المشترك T_2-T_3 ، إما I أو U (أو، I و U معاً) صغيراً جداً، فإن التبلور لا يمكن كشفه - وير النظام إلى حالة زجاجية. من ناحية أخرى، إذا كان I و U مهمة للغاية، أي تداخل قوي بين المحنين، فلا يمكن تجنب التبلور الكلي.

إذا كان في هذا الفاصل T_2-T_3 ، I ضعيف لكن U قوي، فإن التبلور قد يؤدي إلى إنشاء عدد صغير من البلورات موزعة في طور زجاجي، بينما في الحالة المعاكسة (أي أن I قوي، لكن U ضعيف)، سوف يؤدي إلى مادة متبلورة جزئياً ذات حبيبات أدق.

استناداً إلى الوصف أعلاه، يمكن القول أنه بالنسبة للزجاج الصلب مثل "زجاج البازلت"، يعتمد كل من معدل التتوسي (I) ومعدل النمو البلوري (U) على درجة الحرارة، وبالتالي يمكن استخدام هذه الفكرة لوضع استراتيجية لـ "جدول المعالجة الحرارية". فيظهر الحد الأقصى في I عند درجة حرارة أقل من الحد الأقصى لـ U. من الواضح أن جدول المعالجة الحرارية الأكثر فاعلية أولاً للتتوسي قد تم بلوغه عند درجة الحرارة التي تعطي الحد الأقصى لمعدل التتوسي.

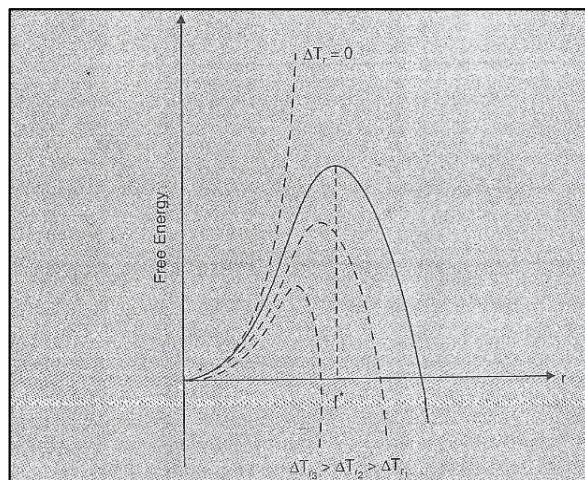
بال التالي، فإن الزجاج الذي تم تبريده بالفعل (بعد التكوين) إلى درجة حرارة الغرفة يُعاد تسخينه عموماً إلى درجة الحرارة هذه، الذي تليه معالجة حرارية عند درجة حرارة أعلى لنمو البلورة. وفي المنحنى النموذجي لـ "درجة الحرارة مقابل الزمن"، تُرفع درجة الحرارة في البدء بسرعة إلى نطاق التتوسي ويتم الحفاظ عليها عند هذا الحد لبعض الوقت، وهذا يكفي لتكوين عدد كافٍ من النوى في الزجاج.

بعد ذلك، تُرفع درجة الحرارة مرة أخرى إلى نطاق النمو البلوري بسرعة والاحتفاظ بها عند درجة الحرارة هذه لوقتٍ كافٍ لأجل أن تكون النوى بلورة مستقرة، ثم تُخفض درجة الحرارة بسرعة إلى درجة حرارة الغرفة. ويعتمد هذا الجدول على العديد من العوامل بما في ذلك تركيب الزجاج. ويسمى هذا جدول المعالجة الحرارية ذو "المحلتين" ، والذي تم استخدامه أيضًا في حالة زجاج البازلت لترسيب الجسيمات النانوية للمغنتيت.

4-14-6 النظرية الكلاسيكية للتنوي المتجانس:

Classical Theory of Homogeneous Nucleation

عند درجة حرارة معينة حيث يوجد تنقل ملحوظ للذرارات، تحدث حالات إعادة الترتيب الذري بشكل مستمر بعد التحرير الحراري. فإذا كان الطور المستقر من الناحية الديناميكية الحرارية، فإن لهذا المجال وجود "خاص" ، حيث يتم تدميره واستبداله بالطور الآخر. وحين يصبح الطور ثابتاً بشكل متوازن، يمكن أن يصبح تقلب معين - وهو المصدر المحتمل لطور أكثر استقراراً.



الشكل (27-4) منحنى الطاقة الحرة مقابل نصف قطر النواة

يمكن أن يكون لهذه التقلبات تباين في الحجم، والشكل، والبنية والتركيب. ففي النموذج الكلاسيكي الأبسط، الذي اقترحه فولمر ووبر Volmer and Weber، وبيكر ودورينج Becker and Doring، من المفترض أن للأنوية بنية وتركيب وخصائص موحدة، مما يتطابق مع "الأطوار المستقبلية"، وكلا هذين الكيانين لا يختلفان في شكلهما وحجمهما.

بالنسبة لمسألة "الشكل"، فإن "الشكل" سيجعل طاقة تكوينهما أقل ما يمكن. وبالتالي، فإنه يرتبط ارتباطاً وثيقاً بطبيعة السطح البيني. فإن أفترض الآن في التقريب الأول أن الطاقة البينية مستقلة عن التوجّه البّياني البلوري وأن الطاقة الناتجة عن التشوه المرن لا تكاد تذكر، فإن الأنوية ستمتلك شكلاً كروياً.

يظهر الشكل (4-27) الطاقة الحرّة المولارية للسائل والأطوار البلورية كدالة لدرجة الحرارة. وتنمو المحنيات عند T_f ، والتي تمثل التوازن بين الأطوار. وعند هذه النقطة، من الواضح، أن الفرق في الطاقة الحرّة ΔG بين الطورين هو صفر. ويُشار إلى جزء المُتحنى الذي يمثل السائل المستقر أو الطور البلوري بخطوط متواصلة، ويتم تمثيل تلك الموجودة في الأطوار التّنّقليّة (أي السائل فائق البرودة أو البلورة الفائقة الحرارة) بخطوط متقطعة.

بالنسبة لدرجة الحرارة $T_f < T$ أو درجة التبريد البارد $T_f - T = \Delta T$ ، يكون السائل الفائق البرودة في حالة توازن ثابت فيما يتعلق بالبلورة. ويرافق تحول السائل إلى بلورة تباين سلبي (ΔG_v) لكل وحدة حجم. وبالنسبة لنواة كروية نصف قطرها r ، يتّبّع هذا مع تحرير كمية من الطاقة مساوية لـ $(4/3)\pi r^3 \Delta G_v$.

لكن هذا التكوين للنواة يصاحبه تعديل للسطح البيني، الذي يحوي على كمية من الطاقة ΔG_s لكل وحدة مساحة سطح، والتي يمكن اعتبارها في التقريب الأول مساوية "للطاقة السطحية" المجهريّة (G). وبالنسبة لنواة نصف قطرها r ، يتطلّب هذا الأمر طاقة مساوية لـ $4\pi r^2 \Delta G_s$. لذلك، ومن خلال تقييم الموقف برمته، أي تأثير الكتلة أو الحجم وتأثير السطح، يُمثّل تغيير الطاقة الحرّة للنّتوء ΔG بـ:

$$\Delta G_r = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \dots \quad 18-4$$

عند القيم الصغيرة لـ r ، سوف يهيمن حد السطح في r^2 وسيكون ΔG_r موجباً. مع ذلك، مع زيادة r ، سوف يهيمن حد الحجم في r^3 وسيصبح ΔG_r سالباً. ويتم رسم الحدين كدالة لـ r في الشكل (4-27)، مع الجمع كخط صلب حيث يُظهر التغيير في الطاقة الحرّة حد أقصى (ΔG^*) للحصول على "نصف قطر حرج" (r^*). فوق نصف القطر الحرج (r^*) هذا، فإن التقلب الذي اجتاز هذه المرحلة سيمتلك إمكانية قوية للتنامي.

يُسمى التكثيل الذري، أي الجسيمات، التي نصف قطرها أقل من r^* ، بـ"الأجنة" وهي غير مستقرة. ويرجع ذلك إلى الزيادة في الطاقة الحرجة، التي تصاحب انخفاض حجمها. وتُسمى الجسيمات التي نصف قطرها أكبر من r^* بـ"نواة" وتكون مستقرة، حيث إن النمو يكون مصحوباً بالانخفاض في الطاقة الحرجة.

وعند الخروج عن نصف القطر الحرّ هذا، فإنه يدل على حجم الجنين، الذي يصبح عرضة لأن يصبح نواةً. ويمكن حساب نصف القطر الحرّ r^* من خلال ووضع مشتق ΔG_r فيما يتعلق r بما يساوي الصفر، وحل r به:

$$d(\Delta G_r)/dr = 4\pi R^2 \Delta G_v + 8\pi r \Delta G_s = 0$$

$$r^* = -2 \Delta G_s / \Delta G_v \dots 19-4 \quad or,$$

يتم الحصول على حاجز الطاقة الحرّ ΔG^* ، المرتبط بتكوين أجنة ذات حجم حرّج، بوضع قيمة r^* على النحو التالي:

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \frac{\Delta G_s^3}{\Delta G_v^2} \dots 20-4$$

الآن، إذا كان v هو حجم ذرة واحدة، فإن حجم النواة التي تحتوي على n من الذرات هو nv . وبالتالي، يمكننا كتابة

$$nv = \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3$$

او

$$n = \left(\frac{4}{3} \right) \frac{\pi r^3}{v} \dots 21-4$$

يمكننا الاست subsitution عن r^* في المعادلة أعلاه، ومن ثم يتم الحصول على عدد الذرات في الجزيء ذي الحجم الحرّج (n^*) كـ:

$$n^* = \left(\frac{32\pi}{3} \right) \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta G_v} \right)^3 \dots \dots 22-4$$

نظرًا لأن تكوين "الجنين" يتضمن تغييرًا إيجابيًّا في الطاقة الحرية، فإن احتمال مثل هذا الحدوث سيكون ضئيلًا جدًّا، أي أنه غير مواتٍ بقوة. مع ذلك، يمكن زيادة إنتروليا نظام الصلب- السائل بوجود عدد من مجاميع الذرات في حالة توازن مع ذرات السائل. تجدر الإشارة هنا إلى أن الوصف أعلاه لـ "حراجة" عدد وحجم النوى أمر مهم للغاية لفهم سلوك التسوي والتبلور لأي نظام زجاج- سيراميك، بما في ذلك سيراميك- زجاج البازلت، الذي درس بشكل دينامي عن طريق الـ SANS.

7-14-4 تشتت النيوترون بزاوية صغيرة:

Small angle Neutron Scattering

تُظهر تقنية "تشتت النيوترون بزاوية صغيرة" (SANS) بعض المزايا في متابعة "عملية نمو" المواد المترسبة في المواد السائبة. ويتم استغلال ثلث مزايا معينة بشكل عام:

1. يشمل المدى في متجه التشتت (Q)، الذي يمكن دراسته، المنطقة المحيطة بـ $5 \times 10^{-4} / \text{nm}^4$ ، والتي تقع عادةً بين نطاق قياسي تشتت الأشعة السينية بزاوية صغيرة **Small Angle X-ray Scattering (SAXS)** والشتت الخفيف **Light Scattering (LS)**.

2. يسمح انخفاض امتصاص النيوترونات حتى في الأطوال الموجية الطويلة (~1nm) بتحقيق سهل في انتقال الزجاج السائب، الذي يتم تسخينه مباشرة في الموقع في حزمة النيوترونات، أي دراسة دينامية على الإنترنت.

3. تباين التشتت بين المواد المترسبة والمصفوفة الزجاجية المضيفة، لاسيما الزجاجيات التي تحوي على أكسيد TM المعادن الانتقالية، مثل زجاج البازلت.

تم الكشف عن التأثيرات المذهلة من خلال دراسة الـ SANS في مختلف السيراميك والزجاج مثل البازلت والكورديريت إلخ خلال المراحل المبكرة من نمو الرواسب، أي تكوين جسيمات "نانوية" فقط. ونتيجةً لعلاقة النزوجة ودرجة الحرارة المستمرة، يمكن وضع معدل التكوين

البلوري في الزجاجيات على نطاق زمني "مناسب" لمتابعة "حركية النمو" ببساطة عن طريق العمل في درجة حرارة مناسبة.

تم استخدام تقنية "تشتت البيوترون بزاوية صغيرة (SANS) لأول مرة من قبل روث وزارزيكى Roth and Zarzycki على عينات تم معالجتها حراريًا في درجات حرارة مختلفة، وبانديوبادايى وزارزيكى Bandyopadhyay and Zarzycki من أجل الدراسة الدينامية لسلوك التنوى والتبلور في منشآت المفاعلات عالية التدفق التي تم إنشاؤها في معهد لاو لأنجيفن Institut Laue Langevin (غرينoble، فرنسا) لكي يمكن مقارنة هذه الدراسات مع تلك الخاصة ببيانات SAXS على أنظمة مختلفة، وكذلك من أجل دراسات التنوى والتبلور المبكرة، حين يكون حجم النوى أو البلورات في مدى نانوي صغير جداً. وينبغي على القراء الذين لديهم معرفة عن تحويل فورييه Fourier تقدير الجزء التالي حول الاعتبارات النظرية للدراسة SANS، حيث نأخذ مثلاً حقيقياً عن مادة ما.

١٤-٤-٨ كيف يصل تحويل فورييه (الأوم الحراري) إلى هذه الصورة؟

How Fourier transform come into this picture?

تناسب شدة الإشعاع المشتت في كلتا الحالتين للأشعة السينية والنيوترونات عند زوايا صغيرة، كدالة لمتجه التشتت K مع مراعاة معامل تحويل فورييه "النقلبات" "كتافة طاقة التشتت" الموضعية، $P(\mathbf{r})$. ومثال حقيقي عن نظام ذي مكونين مثل زجاج الصودا-السيليكا، يتم التعبير عنه بـ:

$$P(\mathbf{r}) = N(\mathbf{r}) \{ C(\mathbf{r}) b_1 + (1 - C(\mathbf{r})) b_2 \} - \langle N(\mathbf{r}) \{ C(\mathbf{r}) b_1 + (1 - C(\mathbf{r})) b_2 \} \rangle \dots\dots\dots(1)$$

حيث b_1 و b_2 هما معاملاً التشتت لوحدات السيليكا والصودا المتكافئة القياس على التوالي. $C(r)$ هو التركيز المولوي الموضعي في السيليكا، و $N(r)$ هي القيمة الموضعية 'العدد الوحدات المتكافئة القياس لكل وحدة حجم. وبما أن وحدات السيليكا والصودا لها الكتلة المolarية نفسها ($M=60$)، يمكن اعتبار $N(r)$ ببساطة متناسبة مع الكثافة الموضعية $p(r)$:

$$\mathbf{N}(\mathbf{r}) = (\mathbf{N}/\mathbf{M}) \mathbf{p}(\mathbf{r}) \dots\dots\dots(2)$$

حيث N_A = عدد أفوغادرو

يتمثل الحد الموجود بين القوسين <> "متوسط" قيمة الحد الأول على حجم العينة. ففي حالة الأشعة السينية، يمكن أن يتبيّن بسهولة أن $b_2 - b_1$ ، لأن كلتا وحدتي السيليكا والصودا "لهم نفس عدد الإلكترونات (أي 30). وبالتالي، يتم تقليل $P(r)$ ويمكن كتابتها بما:

$$P(r) = (N/60) [p(r) - \langle p(r) \rangle] b_2 \dots \quad (23-4)$$

بالتالي، في زجاجيات الصودا-السيليكا، يقيس SAXS فقط "تقلبات الكثافة"، وهو غير حساس لـ"تقلبات التركيز". وفي حالة النيوترونات، تُعطى قيم b_1 و b_2 بما:

$$b_1 = 1.576 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$\text{و } b_2 = 1.280 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

بالتالي، يعتمد SANS على تقلبات الكثافة وتركيز المولاري، التي يتم التعبير عنها بما:

$$P(r) = (N/60) [p(r) - \langle p(r) \rangle] b_2 + (N/60) [p(r)c(r) - \langle p(r)c(r) \rangle] (b_1 - b_2) \dots \quad (24-4)$$

بالتالي، يمكن مقارنة بيانات SANS و SAXS أن تفصل التأثيرين. وتمثل الحالات الصلبة فعلياً "الارتباط الذري المحدد"، وتكون الشدة المحيّدة نتيجة للتدخل الموجي المشتت بشكل تراوبي. إذ يمكن أن يكون تشتت النيوترونات متراوبياً (المرن وغير المرن على حد سواء) وغير متراوبي. وبإهمال الحد غير المتراوبي، يُعطى المقطع المستعرض التفاضلي للتشتت النيوتروني المتراوبي حالة عامة عن طريق تحويل جيب فورييه بما:

$$(d\sigma / d\Omega)_{coh} = N \langle b \rangle^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \langle \rho(r) \rangle] \sin(Kr) / Kr dr \right\} \dots \quad (25-5)$$

يتضمن الحد الموجود في الأقواس الكبيرة عامل التركيب الذي يتضمن حدود التركيز والكثافة لذرات التشتت الفردية. ويتبين من هذه المعادلة أن RDF للكثافة الذرية $[4\pi r^2 p(r)]$ هو تحويل فورييه لشدة الحيود. ومن ثم، من تحويل فورييه العكسي، يمكن تقدير تقلبات الكثافة والتركيز (موضعية) في مادة غير متبلورة مع سطح بياني لفصل الأطوار. وبالتالي، تتبيّن أهمية تحويل فورييه مرة أخرى لمشاكل SANS و SAXS.

9-14-4 تفسير بيانات SANS : Interpretation of the SANS Data

في ما يسمى بالزجاج المتجانس، تكون تقلبات التركيز، التي تؤثر في التكوين التلقائي "للمجاميع أو العناقيد"، غير مترابطة. لذلك، ينبغي أن تؤدي إلى ظهور عشوائي مكاني وزماني ل蹶ات التنجي في جميع أنحاء المصفوفة الرجاجية. مع ذلك، فإن نمو الطور البلوري الجديد يعدل نسبة "التشبع الفائق" للمادة المذابة في جوار الجسيمات النامية عن طريق تكوين "منطقة مستنضبة" تتدبر من أسطح الجسيمات. ويحافظ التركيز الموجود على السطح على توازن دينامي مع نصف قطر الجسيمات، لكن التدرج ومدى "المنطقة المستنضدة" يعتمدان على معدل انتشار المادة المذابة وعمر الجسيم. وقد أُشير إلى أن وجود "المناطق المستنضبة" يمكن أن يشوه كل من "العشوائية المكانية والزمانية" لعملية التنجي عن طريق خفض احتمال حدوث التنجي بالقرب من موقع التنجي القائمة، وبالتالي خلق ترتيب قصير المدى بين الجسيمات وفي نهاية المطاف يحدث تشبع في كثافة عدد الجسيمات.

حين تكون معدلات الانتشار عالية، قد تتدخل وتتراكم "مناطق النضوب" ملء المساحة الكلملة الممتدة. ومن ثم تصبح جميع الجسيمات متاثرة ببروفيلات (جانبيات) التركيز الموحدة التي تنشئها الجسيمات المجاورة. وحين ينخفض التركيز الموضعي إلى أدنى من المستوى الحرج، فإن بعض الجسيمات ستتحلل. والأكثر تأثيراً ستكون الجسيمات الأصغر القريبة من أو المحاطة بجزيئات مجاورة أكبر. وهذا يعني ببساطة، نظراً لأن تركيز المادة المذابة يكون أكبر حول الجسيمات الصغيرة وحول الجسيمات الأكبر حجماً، أن هناك انتشار للمادة المذابة في الجسيمات الكبيرة منها في الجسيمات الأصغر، وهذه سوف تتحول مرة أخرى في النهاية.

دعونا نذكر بإيجاز شديد نظرية تشتت البيترون بزاوية صغيرة (SANS)، وهو أمر مهم لدراسة جسيمات النانو، كما هو موضح في أدناه:
بأخذ تقلبات الكثافة الإلكترونية بنظر الاعتبار، من المعروف أن الكثافة الموضعية $[p(r)]$ لمادة ما لا تكون موحدة في المقياس الجهي، ولكنها تظهر انحرافاً بسيطاً فيما يتعلق بمتوسط الكثافة (p_0) على النحو الآتي:

$$p(r) = p_0 + \Delta p \quad \dots \dots \dots \quad (26-4)$$

من الملائم تحليل التقلبات في مكونات فورييه المكانية الخاصة بها Δp_x على النحو الآتي:

$$\Delta\rho_x = \left(\frac{1}{V} \right) \int_v \Delta\rho(r) \exp(-ix.r) dr \quad \dots\dots\dots (27-4)$$

حيث V هو حجم النظام.

بالنسبة إلى نظام مخفف من جسيمات متطابقة العدد N ذات حجم V ، وذات كثافة إلكترونية موحدة p محتواة في مصفوفة الكثافة ' p' ، فإن شدة الإشعاع المنشتت عند زوايا صغيرة كدالة لمتجه التشتت $\mathbf{Q} = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ، حيث θ = زاوية التشتت و λ = الطول الموجي، تكتب كالتالي:

حيث I_e هو الإشعاع المستت بواسطة إلكترون و $(p' - p) = \Delta p$ هو الفرق في الكثافات الإلكترونية للجسيمات والمصفوفة الراجحة.

يعتمد شكل منحنى النشتت، أي (Q) ، على نصف قطر الدوران الإلكتروني R ، المحدد بالكتافة $p(r)$ على النحو الآتي:

وبالنسبة إلى جسيم متجانس ذي الكثافة $p(r) = p$ ونصف القطر R ، يمكن كتابته على النحو الآتي:

وتمثل الشدة (Q) بتقريب غينييه Guinier:

$$I(Q) = I_e(\Delta p)^2 N V^2 \exp(-l/3 R_G^2 \cdot Q^2) \dots \quad (31-4)$$

مع ذلك، كما هو موضح لاحقاً في هذه الحالة، فإن السمة الرئيسة لطيف SANS هي الذروة المحددة جيداً، والتي هي خاصية آثار "التدخل بين الجسيمات". وفي حالة غياب الترتيب بعيد المدى، لا يتم تعديل منحني $I(Q)$ عند $Q > Q_{\max}$ بشدة بواسطة التدخل بين الجسيمات، بل

هو من خصائص "التشتت" من الجسيمات المعزولة التي لها يمكن تحديد متوسط حجم الجسيمات ضمن حدود تقرير غينيه "Guinier" ، أي $QR_G < 1.2$ ، من منحدر المخطط الخطى لـ $\ln I(Q)$ vs. Q^2

من أقصى "منحنى التشتت" ، الطول الموجي المميز ($\Phi = 2\pi/Q_{max}$) ، والذي يتم تفسيره على أنه "متوسط المسافة" بين الرواسب الصغيرة، وبالتالي يمكن الحصول على "كثافة عددية" نسبية للجسيمات ($N = \Phi^{-3}$) [45، 2، 4]. لذلك، يمكن الحصول على المعلمات الثلاث المذكورة أعلاه (R_G, Φ, N) من التقييم البسيط لمنحنيات التشتت لطيف SANS. وبالتالي، نحن نعرف الآن: ما الذي يمكننا الحصول عليه من دراسة SANS على مواد النانو؟

14-10 الاستعدادات والتحضيرات لدراسة SANS:

Preparation for the SANS Study

وهذه تتناول الخصائص المغناطيسية لزجاج البازلت الذي يحوي ما يقارب 13% من وزن أكسيد الحديد، الذي تمت معالجته حرارياً في درجات حرارة مختلفة، أي، جسيمات مختلفة من المغنتيت مع مجموعة ضيقة من الحبوب بحجم النانو. وعند المعالجة الحرارية، يتتحول زجاج البازلت إلى زجاج سيراميك ناعم الحبيبات. ومن أجل التحكم بجودة ونوعية السيراميك-الزجاج، من المهم دراسة سلوك التنوي والتبلور لهذا النظام. في البدء، تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني إلإلكتروني إلإنافذ (TEM) على عينات تمت معالجتها حرارياً عند 600، 650، 700، 700، 800، 900 درجة مئوية لمدة 2، 4، و 8 ساعات، وأيضاً على ما هو زجاج ملدن (أي الزجاج الفارغ). وكما وُضّح سابقاً، أظهرت تقنية XRD أنه لا توجد قمم بلورية في الزجاج الفارغ، وفي عينات الـ 600 و 650 درجة مئوية. وظهرت القمم بسبب المغنتيت لعينة الـ 700 درجة مئوية؛ وكانت أقوى قمة أو ذروة عند تباعد- $d = 0,250$ نانومتر. أما بالنسبة للعينات 800 و 900 درجة مئوية، فكانت هناك أيضاً قمم بسبب البيروكسين جنباً إلى جنب مع تلك الخاصة بالأطوار الثانوية الأخرى. مع ذلك، أظهرت TEM وجود المغنتيت في عينة الـ 650 درجة مئوية، وكذلك في عينة الـ 700 درجة مئوية، في حين أظهرت آخر عينتين وجود مزيج من الأطوار. وتم تقدير أحجام

الجسيمات النانوية للمغنتيت تتراوح بين 4,5 نانومتر إلى 7,0 نانومتر بين 650 و900 درجة مئوية لمدة 8 ساعات فقط.

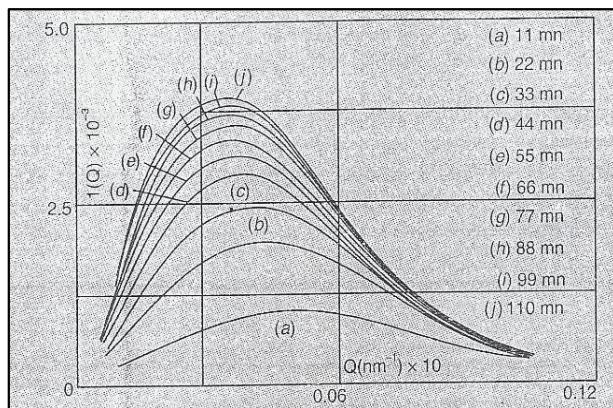
ونظراً لأن الجسيمات صغيرة، فإن السلوك المغناطيسي الفائق للجسيمات مثير جداً للاهتمام كما موضح في أعلاه. وأظهرت قياسات موسباور Mossbauer عند 4°K أن أقصى كمية او مقدار للمغنتيت تشكلت عند 700 درجة مئوية، وأظهر تطور معلمات موسباور Mossbauer أن جسيمات المغنتيت "التماثل الأكثـر تحسناً" عند درجة الحرارة هذه.

إن دراسة عملية النمو التي تلي التنشوي مباشرةً هو الأسلوب الأسهل وصولاً، وإن بشكلٍ غير مباشر، للتحقيق في عملية التنشوي. ومن أجل تحديد حالة التنشوي المثلثي للمغنتيت في سيراميك- زجاج البازلت، تم إجراء قياسات لتشتت النيوترونات بزاوية صغيرة (SANS) بشكل دينامي في 710 درجة مئوية، كدالة للزمن، على سلسلة من عينات (الأبعاد = $10\text{ ملم} \times 10\text{ ملم} \times 7\text{ ملم}$) معالجة حرارياً (أي منواة) بين 550 و665 درجة مئوية مدد زمنية مختلفة. وقامت مناقشة أهمية قياسات SANS مثل هذه الدراسة في مكان آخر. وتم استخدام أوقات أطول تصل إلى 32 ساعة في درجات حرارة أدنى وأوقات أقصر تصل إلى 8 ساعات لدرجات حرارة أعلى من المعالجة الحرارية. وتأسساً على النتائج المذكورة أعلاه، تم تثبيت غو درجة الحرارة عند 710 درجة مئوية. كان هذا أيضاً أعلى من درجة حرارة كوري Curie للمغنتيت السائب (578 درجة مئوية)، بحيث يمكن إهمال تأثير "التشتت المغناطيسي" على أطيف SANS.

أجريت قياسات SANS في مقياس الطيف D-17 في معهد لاو لانجين- Laue (غرينوبول)؛ وترتدى تفاصيل هذا الطيف في مكان آخر. كانت مسافة الكاشف $1.282\text{nm} = 1.282\text{م}\lambda$. تم استنتاج المقاطع المستعرضة ذات الزاوية الصغيرة المطلقة من شدة النيوترون التجريبية، مما يقيس التشتت غير المترابط على عينة فاناديوم سميكه. وتم وضع العينة في فرن صغير بين الشعاع الصادر والكاشف، ورفعت درجة الحرارة إلى 710 درجة مئوية في حوالي 10 إلى 120 دقيقة، باستثناء عينة واحدة (متتبولة عند 577 درجة مئوية لمدة 19 ساعة) والتي تم تجديدها إلى 360 دقيقة.

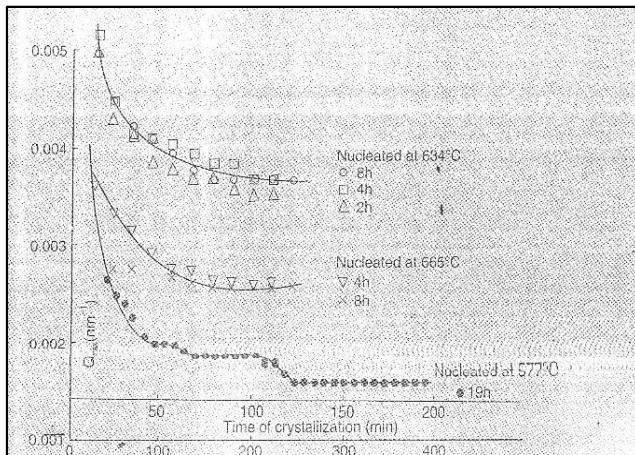
11-14-4 بيانات SANS لجسيمات النانو: SANA Data for Nano Particles

يوضح الشكل (28-4) الشكل العام لمنحنى التشتت، التي تم الحصول عليها على عينة متنوية قبل المعاجلة عند 634 درجة مئوية لمدة ساعتين. كانت شدة SANS تكاد لا تذكر فوراً بعد التنوي وتطابق مع منحنى الزمن الصفرى. وعنده التسخين في الموقع عند 710 درجة مئوية، تزداد شدة SANS مع نمو الجسيمات مما يعطي شدة مشتتة كافية للسماح باتباع منحنى التشتت كل بضع دقائق. كانت هذه الميزة العامة تقريباً جميع العينات الأخرى المتنوية في درجات حرارة مختلفة. والميزة المهمة أن هناك حد أقصى واضح ($Q_{\max} \sim 0.005 \text{ nm}^{-1}$ عند حوالي 11 دقيقة) مع انخفاض الشدة بالتجاه الصفر عند انخفاض Q . وتكون الكثافة العالية للجسيمات المترسبة مسؤولة عن تأثير التداخل، الذي ينتج الحد الأقصى، Q_m ، في طيف SANS. ويكون الحد الأقصى واضحًا دائمًا، حتى في أقصر الأزمنة التي يكون حجم الجسيم فيها صغيرًا جدًا، ويبقى ثابتاً خلال فترة النمو في أزمنة تبلور أعلى.



الشكل (28-4) أطیاف SANS في أزمنة تبلور مختلفة عند 710 درجة مئوية لعينة متنوية في 634 درجة مئوية لمدة ساعتين

يتم رسم قيم Q_m مقابل زمن التبلور للعينات المتنوية عند 634 درجة مئوية لمدة 2، 4 و 8 ساعات في الشكل (29-4). إذ يتبين أنه، بالنسبة لعينة الـ 8 ساعات، Q_m ينخفض بسرعة كبيرة خلال الأزمنة المبكرة للتبلور حتى 60 دقيقة تقريباً، وهو ما يميز عملية إعادة الذوبان مع عدد ثابت تقريباً من البلورات، كما سيتم مناقشته لاحقاً. ويلاحظ وجود ميزة مشابهة للغاية لدى العينتين الآخرين المعاجلتين عند 634 درجة مئوية لمدة ساعتين و 4 ساعات على التوالي.



الشكل (29-4) مخطط لـ Q_m مقابل زمن التبلور لعينات متعددة مختلفة

يظهر نفس المخطط في الشكل (29-4) لعينة متعددة عند 577 درجة مئوية لمدة 19 ساعة. ويلاحظ أن Q_m ينخفض بسرعة أكبر إلى حوالي 250 دقيقة ومن ثم يتبع إلى قيمة ثابتة نحو زمن أعلى. وبالنسبة للعينة المتعددة عند 665 درجة مئوية (4 و 8 ساعات)، لا ينخفض Q_m بسرعة كبيرة ويميل إلى التتابع إلى قيمة ثابتة تقريرًا قبل 60 دقيقة، لأن عملية النمو تبدأ في وقت أبكر. ويرجع ذلك إلى تداخل عمليتي التنشوي والنمو عند درجة حرارة تنشوي 665 درجة مئوية. أظهرت مخططات قيم Q_m المستقرة كدالة حالة التنشوي أن الكثافة العددية للجسيمات (المتناسبة مباشرةً مع Q_m) ترداد مع زمن التنشوي، ولكن في حالة المعالجات عند درجة حرارة 634 درجة مئوية و 665 درجة مئوية، حدث التتابع بعد بضع ساعات. إذ كانت كثافة الجسيمات عند التتابع أعلى عند درجة حرارة أدنى للتنشوي. وقد لوحظ هذا السلوك أيضًا في دراسة سابقة أجريت على سيراميك-زجاج الكورديريت. إنّ القيمة الأعلى لـ Q_m المستقر (في زمن تنشوي أعلى) لدرجات حرارة أدنى للتنشوي، مقتربًا بمحصلة أنّ الزمن المستغرق للوصول إلى التتابع عند درجة حرارة النمو (أي عند 710 درجة مئوية) أطول للعينة المعالجة في درجات حرارة أدنى للتنشوي، مما يشير إلى أن هناك "تنافس" بين عمليتي التنشوي والنمو حتى في درجات حرارة التنشوي، وهذا ملاحظ بشكل خاص عند المعالجة بدرجة حرارة 665 درجة مئوية، كما ذُكر في أعلاه.

14-4 صحة افتراضات جيمس :James

Validity of James' Assumptions

كما قيل آنفًا، من منحنيات التشتت، يمكن حساب ثلاث معلمات مهمة على النحو الآتي:

1. من موقع الحد الأقصى (Q_m)، يتم الحصول على تقدير تقريري لمتوسط المسافة بين الرواسب ($\Phi = 2\pi/Q_{max}$).

2. بالتالي يتم الحصول على الكثافة العددية النسبية للجسيمات (أي العدد الكلي للجسيمات لكل وحدة حجم من العينة) ($N = \Phi^{-3}$).

3. يتم الحصول على حجم الجسيمات من خططات غينيه على الجانب العلوي Q من الحد الأقصى. ضمن حدود صحة $QR_G < 1.2 S_Q$ ، ترتبط دالة التشتت S_Q بنصف قطر الدوران (R_G) وفقاً لـ

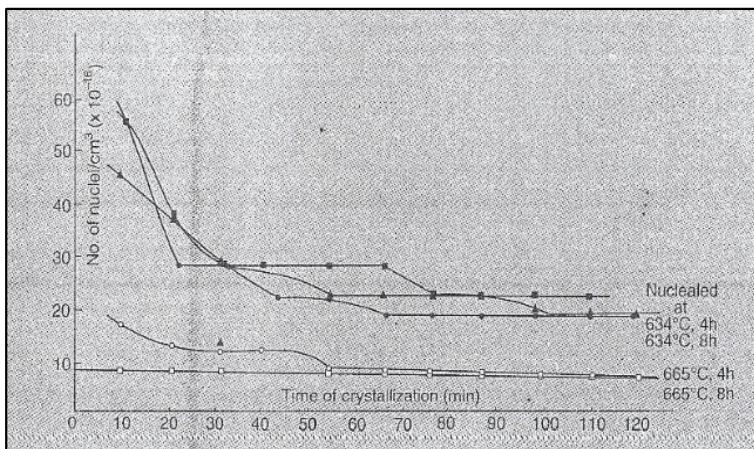
$$S_Q = \exp\left(-\frac{Q^2}{R_G^{2/3}}\right) \text{ and } R_G = \sqrt{\left(\frac{3}{5}\right)} R_s \quad \dots \dots 32-4$$

حيث R_s هو نصف قطر الجسيم "الكريوي". لقد ذُكر من قبل أن الكثافة العالية لجسيمات النانو المترسبة هي المسؤولة عن تأثير التداخل، الذي يُنتج أقصى (Q_m) في طيف $SANS$. ومن قيمة Q_m هذه، تم حساب الطول الموجي المميز Φ لتقلبات الكثافة، الذي تم تفسيره على أنه "متوسط المسافة بين رواسب النانو"، وبالتالي يتم الحصول على كثافة نسبية لرواسب النانو. مع ذلك، كما أشار غينيه، هذا مجرد تقييم تقريري. ولأغراض المقارنة بين العينات المختلفة، لا يزال من الممكن استخدام الكثافة العددية النسبية هذه كمعلمة؛ وهذا يعطي أيضًا فكرة عن "ترتيب مقدار" عدد جسيمات النانو.

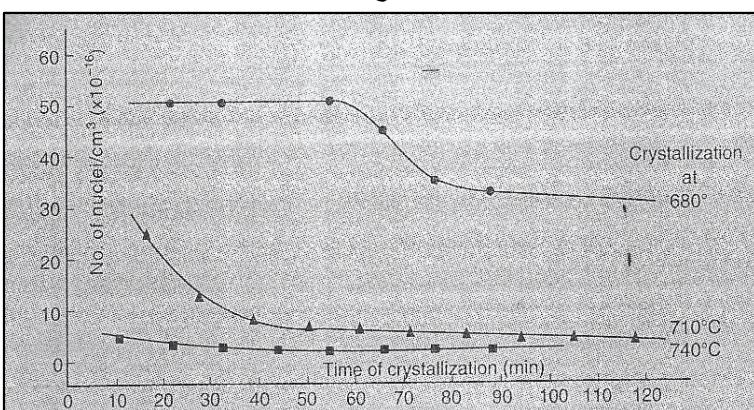
لم يتم رسم المعلمة Φ ، لأنها ستُظهر نفس أنواع سلوك Q_m . وتم رسم المعلمة N مقابل زمن التبلور في الشكل (30-4) للعينات المتنوية عند درجة حرارة 634 درجة مئوية لمدة 2، 4 و 8 ساعات. ويلاحظ من الشكل (30-4) أن النيتروجين ينخفض بسرعة تصل إلى 30 دقيقة، وهو ما يمكن أخذه بنظر الاعتبار بسبب جسيمات نانوية أكبر أو بسبب "التهام" النوى للنوى الأصغر منها قبل بدء عملية النمو، أي عملية إعادة الذوبان لجسيمات النانو الأصغر بينما تستمر

الفصل الرابع: الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

الأكبر منها بالنمو على حسابها. بعد 30 دقيقة، لا يتغير الـ N على نحو كبير إلى حوالي 60 دقيقة، وعندما يقترب من قيمة التشبع حين يكون هناك نحو لـ "نوى مستقرة". وبالنسبة للعينة المتنتوية عند 665 درجة مئوية، يكون هذا التغيير أقل أهمية، حيث يصل التشبع في زمن أقل بسبب عملية النمو المبكرة. ومن الواضح أن هذا يرجع إلى الحاجة إلى زمن أقصر لعملية النمو بسبب ارتفاع درجة حرارة المبكرة. والتالي.



الشكل (30-4) تباين عدد النوى مع زمن التبلور للعينات المتنتوية المختلفة

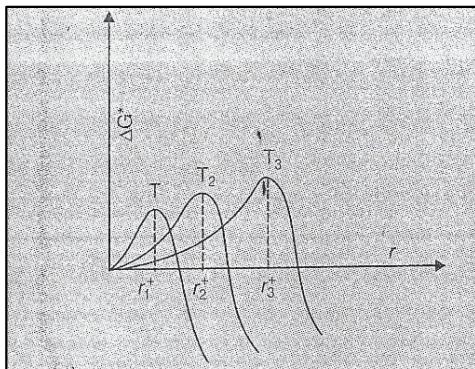


الشكل (31-4) عدد النوى مقابل زمن التبلور للعينة المتنتوية عند 577 درجة مئوية لمدة 19 ساعة عند ثلات درجات حرارة للنمو

يمكن وصف السلوك أعلاه وفقاً للنموذج التالي. إذ أكد على أهمية المعالجة الحرارية ذات المراحلتين لدراسة تنوي الزجاج - السيراميك من جيمس الذي قدم افتراضين هما:

1. بعد التنوي، يحوي الزجاج على مجموعة من النوى، التي نما بعضها إلى بلورات نانو صغيرة، الغالبية العظمى منها لا تنحل عند التسخين إلى المرحلة الثانية من المعالجة الحرارية.
 2. معدل التنوي في درجة حرارة النمو لا يكاد يذكر.
- إذا كان الافتراض (1) صحيحاً، إذاً فإن تغيير درجة حرارة النمو يجب ألا يغير عدد بلورات النانو بشكل جذري، وهذا ما لوحظ بعد المعالجة الحرارية للتلوى مفترض. وكمسالة "اختبار"، قمت معالجة العينة المتنوية حرارياً في درجة حرارة 577 درجة مئوية لزمنٍ طويل جداً يبلغ 19 ساعة عند ثلات درجات حرارة للنمو، أي 680 درجة مئوية و710 درجة مئوية و740 درجة مئوية على التوالي. وتظهر هذه البيانات في الشكل (32-4). في الواقع، يلاحظ أن N مختلف بشكلٍ كبير في درجات حرارة التبلور هذه، مما "يبطل" الافتراض (1). لاختبار الافتراض (2)، لوحظ أن الزجاج الفارغ أظهر مستوىً عالٍ من التلوى عند درجة حرارة النمو، كما يتبيّن لاحقاً. وهذا "يبطل" الافتراض (2). لذلك، يمكن القول أنَّ لدراسة سلوك التلوى والتبلور لـ"جسيمات النانو" للمغنتيت، فإن افتراضات جيمس لا تبدو صالحة للمعالجة الحرارية ذات المراحلتين. ومن أجل توضيح البيانات أعلاه، يُظهر الشكل (32-4) الموقف بشكلٍ تخططي.

وفقاً للنظرية الكلاسيكية، يزداد حجم النواة الحرجية مع رفع درجة الحرارة. وبالتالي، فإن مجموعة "الحجم الحرج" في درجة حرارة تلوى أدنى (على سبيل المثال 550 أو 577 درجة مئوية) لن تتشكل "حجماً حرجاً" عند درجة حرارة النمو وستتحلّ مجدداً بشكلٍ طبيعي، لأنها ليست مواتية بشكلٍ نشط، أو لأنها نوى غير مستقرة دينامياً وحرارياً نوعاً ما. مع ذلك، خلال المعالجة الحرارية للنوى، فإن العديد من النوى التي تصل إلى "الحجم الحرج" سوف تستمر في النمو وستصل إلى حجم أكبر من "الحجم الحرج المناظر" عند درجة حرارة النمو، مما يجعلها "مستقرة" وأيضاً تحكمها من النمو إلى جسيمات أكبر في درجة حرارة النمو هذه في زمنٍ أطول. وبالتالي، فإن عدد جسيمات النانو بعد معالجة نوى أطول لن يكون تقديرًا جيداً لعدد النوى المتكونة في درجة حرارة أدنى للتلوى، بسبب "إعادة الذوبان" للعديد من هذه النوى التي كانت موجودة في العينة "الأصلية" المتنوية.



الشكل (4-32) رسم تخطيطي للطاقة الحرجة مقابل نصف قطر النوى في ثلاث درجات حرارة مختلفة الآن، دعنا نقول أن T_1 هي درجة حرارة التنوى (T_N) و T_3 هي درجة حرارة التبلور (T_C). لذلك، وفقاً للشكل (7)، في T_N يكون العدد الكلى للنوى (N^*) مع $r_1^* > r$ ثابتًا. وإن قمنا بزيادة درجة الحرارة إلى T_C وجعلها تنمو، فإن عدد النوى (N_1^*) مع $r_1^* < r < r_3^*$ غير مستقرتين، ولكن عدد النوى (N_2^*), التي تكون مستقرة عند T_C ، سينمو عند درجة الحرارة هذه مع $r_3^* > r$. هذا يعني أنه في T_C ، أي لنقل في 710 درجة مئوية، $N^* = N_1^* + N_2^*$ ، لما $\rightarrow t \rightarrow \infty$ ، ولكن لما $N^* = N_2^*$ ، طالما أن عدد النوى N_1^* قد انحل بالفعل خلال الزمن الأولي للتبلور عند T_C .

وهنا، تجدر الإشارة إلى أن معدل التنوى للمغنتيت سيعتمد على مستوى التشبع الفائق في درجة حرارة التنوى، الذي يرتبط بكمية الحديد المتبقية الذائبة في المصفوفة الرجاجية. وعند حدوث الترسيب، سينخفض مستوى التشبع الفائق مع الزمن، وبالتالي فإن معدل التنوى سوف ينخفض بنفسه ويقترب من الصفر تدريجياً. وبالتالي، يجب أن يصل عدد النوى (N) إلى قيمة قصوى ثابتة أو قيمة تشبع ثابتة، كما يلاحظ في هذه الحالة من تبلور جسيمات النانو للمغنتيت. بعد ذلك، قد يسيطر تأثير إنضاج أوستفالد Ostwald ببطء. وبالتالي، يجب أن يصل N إلى "الحد الأقصى" ببساطة بسبب ترسب كل المغنتيت المتاح في النهاية بحيث لا يمكن تشكيل نوى جديدة.

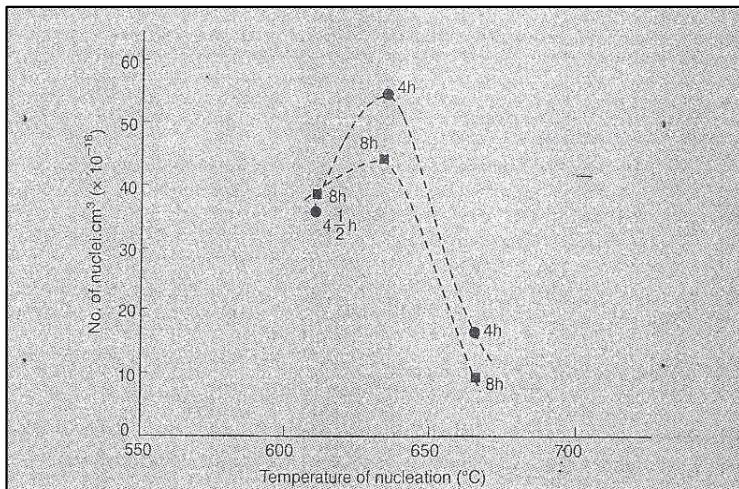
مع ذلك، فإن عدد تشبع النوى الذي تم الوصول إليه عند درجة حرارة معينة سيعتمد على سرعة عملية الترسب الكلية، التي تحكمها معدلات التنوى والنمو، وبالتالي سوف تختلف بشدة مع درجة الحرارة. وبالتالي، فإن استخدام المعالجة الحرارية ذات المراحلتين قد يكون أدى إلى إعادة إذابة جسيمات النانو الصغيرة للمغنتيت في الرجاج مع اختفاء عدد معين من الجسيمات وانحلال جزئي

ل الأخرى. والعملية المقترحة هنا لنمو جسيمات النانو هي على الأقل "محتملة" مثل عملية إعادة إذابة النوى شبه الحرجة عند درجة حرارة النمو. مع ذلك، في الممارسة العملية، قد يكون الموقف أكثر تعقيداً من النموذج المقترح هنا، بأخذ الطبيعة المعقدة لزجاج البازلت بنظر الاعتبار. وتجدر الإشارة إلى أن هناك مشكلة تنشأ في تطبيق المعالجة الحرارية ذات المرحلتين على زجاج البازلت لدراسة البلورات النانوية. إذ تم تطبيق الطريقة ذات المرحلتين بنجاح على أنظمة مشابهة مثل ثنائية سيليكات الليثيوم، حيث تكون الأطوار البلورية والسائلة لها نفس التركيبة، ولم تكن درجة حرارة النمو المستخدمة عالية جداً؛ على الرغم من عدم إمكانية تطبيقها على زجاج البازلت، إلا أن هذه الطريقة لا تزال سارية على العديد من الأنظمة الأخرى. مع ذلك، في زجاج البازلت، أُستخدمت المعالجة الحرارية ذات المرحلتين لتطوير ومن ثم تنمية بلورات "كبيرة بما فيه الكفاية" (لا تزال في نطاق النانو) من أجل إعطاء طيف SANS.

4-13-الحد الأقصى للتنوي ونصف قطر غينييه لجسيمات النانو:

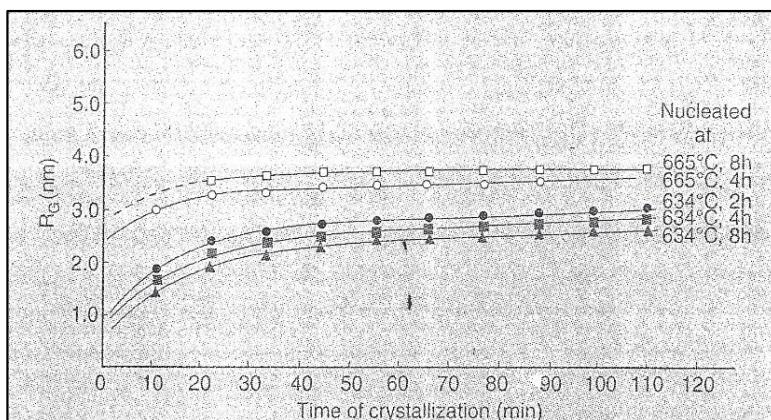
Nucleation Maximum and Guinier Radius of Nano Particles

بعد النظر إلى بيانات التنوي والتبلور على جسيمات النانو حتى الآن، إن افترضنا أن "عدد النوى" يبقى ثابتاً تقريباً بين درجات حرارة التنوي ذات الصلة، على سبيل المثال 610 درجة مئوية، ودرجة حرارة النمو، أي 710 درجة مئوية، حينها يمكنأخذ قيمة N من الجولة الأولى لأطيااف SANS، أي عند 11 دقيقة، على أنها "تعادل عدد النوى في العينة الأصلية المتنوية"، أي بافتراض عدم حصول أي "تدمير لأى نوى خلال عملية التسخين "القصيرة". وتكون قيمة N_1 ، حيث $t=11\text{min}$ متساوية تقريباً $(N^* = N_1^* + N_2^*)_{t=0}$. ويتم رسم قيمة N مقابل درجة حرارة التنوي في الشكل (4-33). ويلاحظ أنّ عدد النوى يمر بحد أقصى عند حوالي 634 درجة مئوية، مما يؤشر إلى أن درجة الحرارة هذه قد تكون درجة الحرارة "المثلثي" لتنوي "جسيمات النانو" للمغنتيت.



الشكل (33-4) مخطط عدد النوى مقابل درجة حرارة التنوبي

يتم رسم نصف قطر غينيي لجسيمات النانو مقابل زمن التبلور في الشكل (34-4) لعينات مختلفة. يلاحظ أن العينة المتنوية عند درجة حرارة 634 درجة مئوية لمدة ساعتين و 4 ساعات و 8 ساعات، R_G تزداد بسرعة كبيرة تصل إلى حوالي 30 دقيقة، ثم تزداد ببطء إلى حوالي 60 دقيقة، مما يدل على إنتهاء عملية إعادة الذوبان لجسيمات "نانو" أصغر. أخيراً، بعد 60 دقيقة، يصل R_G إلى قيمة ثابتة تقريرياً نحو زمن أعلى مما يشير إلى "عملية إنضاج" أو استفالد. بالنسبة للعينة المتنوية عند 665 درجة مئوية لمدة 4 ساعات و 8 ساعات، يكون هذا التغيير أقل أهمية بسبب عملية غو مبكرة أو بالأحرى بسبب "الإنهاء المبكر" لعملية إعادة الذوبان، بسبب ارتفاع درجة حرارة التنوبي، مما يجعل بلوغ النوى المستقرة لعملية النمو في T_C أسهل بكثير.

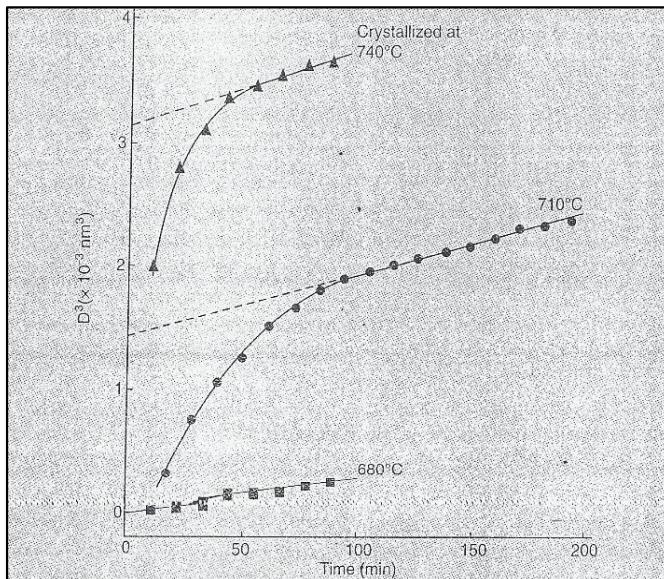


الشكل (34-4) نصف قطر غينيي مقابل زمن التبلور لعينات متنوية مختلفة.

14-4 إنصاج اوستالد لجسيمات النانو والنمو:

Ostwald Ripening for Nano Particles and the Growth

من أجل فحص عملية النمو، تم بلورة عينة متنوية عند 577 درجة مئوية لمدة 19 ساعة عند ثلاث درجات حرارة مختلفة، أي 680 درجة مئوية و 710 درجة مئوية و 740 درجة مئوية على التوالي. ويُظهر الشكل (35-4) مخططات مكعب القطر ($D^3 = 8R_s^3$) لجسيمات النانو مقابل زمن التبلور.



الشكل (35-4) مخطط مكعب قطر بلورات النانو مقابل زمن التبلور في ثلاث درجات حرارة مائية مختلفة

تجدر الإشارة إلى أنه يمكن أيضًا إظهار مخطط مشابه $[= (4\pi/3)R_s^3]$ مقابل t_C للإشارة إلى عملية الإنصالج. ويتبين من الشكل أنه عند 680 درجة مئوية، يكون معدل النمو بطبيعة، وبقى عدد النوى ثابتاً حتى 60 دقيقة. ويبين هذا المحنى أيضًا أن إعادة ذوبان جسيمات النانو الأصغر يكاد لا تذكر أو يمكن إهماله، بسبب انخفاض درجة حرارة النمو. وعند 710 درجة مئوية، يزداد قطر الجسيمات بسرعة تصل إلى 80 دقيقة، ثم يزداد "بطء ولكن بشكل خطى" مع الزمن، مما يشير إلى عملية "إنصالج اوستفالد".

أما عند 740 درجة مئوية، تصل الزيادة السريعة لقطر جسيمات النانو إلى 40 دقيقة فقط، ومن ثم تُظهر سلوكاً خطياً نحو زمن أعلى. كما توضح أيضاً أن عملية إعادة الذوبان تنتهي في وقت مبكر بسبب ارتفاع درجة حرارة النمو. وفي الحنطة الخطية، يُظهر معدل النمو زيادة بين 710 و740 درجة مئوية، مما يشير إلى أن تبلور جسيمات النانو للمغنتيت في زجاج البازلت هو عملية "نشطة حرارياً".

وتتجدر الإشارة إلى أنه في زجاج البازلت، اعتماداً على درجة الحرارة، يوجد "جزء حجم متوازن" من المغنتيت أقل من 10%. في الواقع، يصبح إنضاج أوستالد هو السائد فقط حين يكون جزء الحجم قريباً من هذه القيمة المحددة. مع ذلك، في بعض الأنظمة الزجاجية، على سبيل المثال النظام الأبسط لثنائي سيليكات الليثيوم، سيحدث إنضاج أوستالد عند اقتراب درجة التبلور من 100%， وبالتالي سيكون ضئيلاً يمكن إهماله بالنسبة لجزء الحجم البلوري المختض المطبق في معظم دراسات التنوي التي أجريت على هذا النظام. في الممارسة العملية الفعلية، قد يحدث "اصطدام" البلاورات عند درجات تبلور أدنى بكثير، بدلاً من إنضاج أوستفالد. لذلك، يجب ألا يغيب عن البال أن إنضاج أوستفالد مهم فقط في ظروف معينة. وقد يتم تفسير ذلك بأن هناك لربما آلية إنضاج "خفية" فعالة في درجات حرارة نحو معينة مع عينات متنوعة مختلفة.

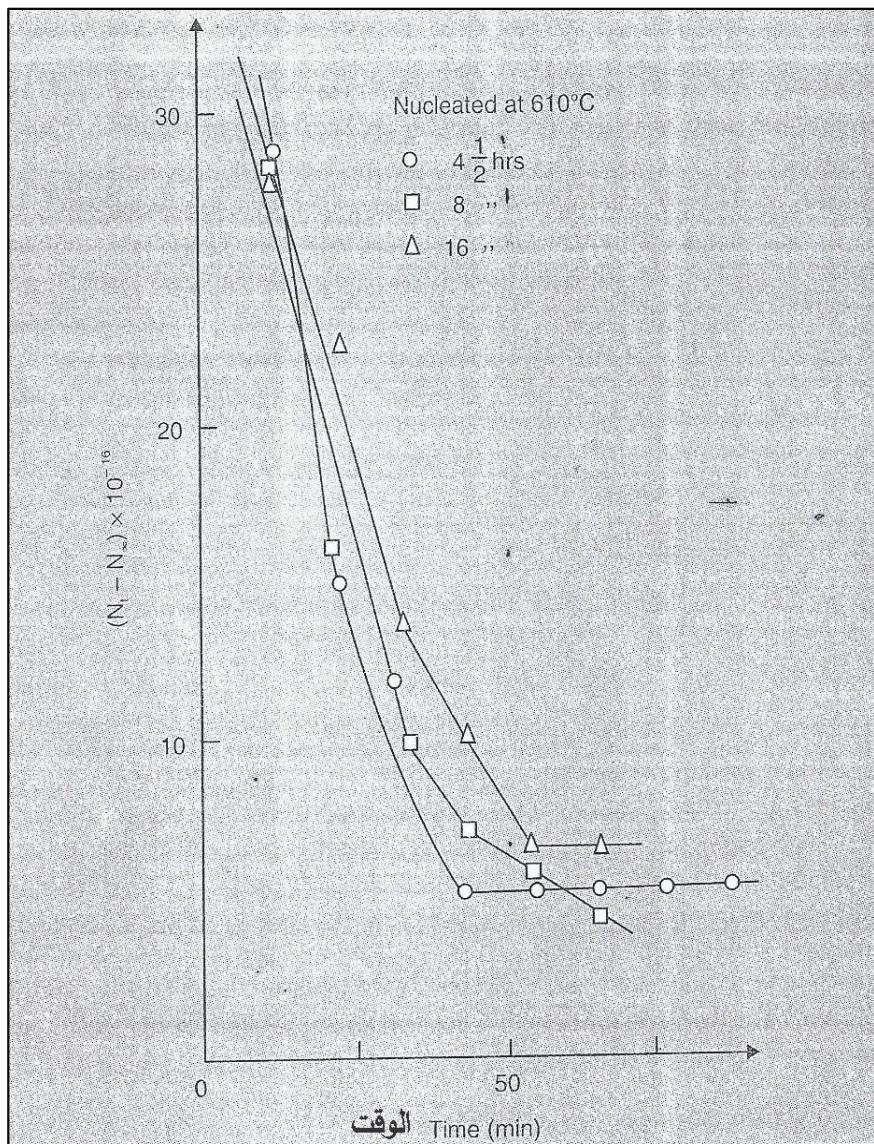
كما ذكرنا، أظهر "الزجاج الفارغ" عند دراسته عند 710 درجة مئوية كثافة متشتتة كافية مع حد أقصى حتى عند 11 دقيقة. وتراوح نصف قطر الجسيمات (R_S) بين 3,77 نانومتر و6,13 نانومتر بين 11 و120 دقيقة. وهذا يدل على أن "الزجاج الفارغ" نفسه قد نُوي بالفعل بكثافة عالية للنوى ($N=19.0\times10^{16}$ في 11 دقيقة)، وهو ما يمكن أن يحدث إما أثناء التبريد أو أثناء التلدين. لا يمكن إجراء أي قياس على هذا الزجاج سواء في درجة حرارة الغرفة أو عند درجة حرارة التلدين، أي 525 درجة مئوية، لتحديد عدد وحجم النوى في العينة الأصلية. ولا يمكن القيام بذلك بسبب مساهمة "التشتت المغناطيسي" جنباً إلى جنب مع تشتيت التنوي (أي بسبب تقلبات الكثافة والتركيب). مع ذلك، أظهرت قياسات موسباور Mossbauer على هذا الزجاج عند 4°C أن هناك "ترتيب مغناطيسي" قصير المدى لذرات الحديد Fe ذات البعد 1,2 نانومتر. قد

يُعتقد بأن هذا قد يكون أثراً على السلوك الإجمالي للتلوّي والتبلور لجسيمات النانو الصغيرة للمغنتيت في مصفوفة زجاج البازلت.

٤-١٤-٥ عملية إعادة الذوبان لجسيمات النانو:

Redissolution Process for Nano Particles

من بيانات SANS المذكورة أعلاه حول تنوّي ونموّ جسيمات النانو، وجد تشتت لأي حالة تنوّي معينة، تقل الكثافة العددية (N_t) لـ"نوّي النانو" مع الزمن عند درجة حرارة النمو، ومن ثم تتشبّع عند زمنٍ أطول مع قيمة مستقرة. وهذه هي "نوّي النانو" (وهي أكبر بقليل)، التي تكون مستقرة فقط في درجة حرارة النمو وستستمر في النمو، لكن بقية "نوّي النانو"، أي الأصغر حجماً، لا تكون مستقرة دينامياً وحرارياً وهكذا سوف تتحلّ مجدداً. وبالتالي، هناك نوع من التنافس بين "معدل نموّ نوّي النانو المستقرة" و"معدل إعادة ذوبان أو اخّلال نوّي النانو غير المستقرة" عند درجة حرارة النمو. في التطور الدينامي الحراري لنوّي النانو، يجبأخذ المعلومات الحركية لهذا "التطور" بنظر الاعتبار أيضاً. على الرغم من أنّ كلمة "إعادة الذوبان أو إعادة الالخلال" قد استخدمت في البحوث السابقة لعدة مرات، إلا أنّ من الأفضل منحها شكلاً ملماوساً نحو المعنى الفعلي لهذه الكلمة من خلال مزيد من التحليل، والذي يرد في أدناه.



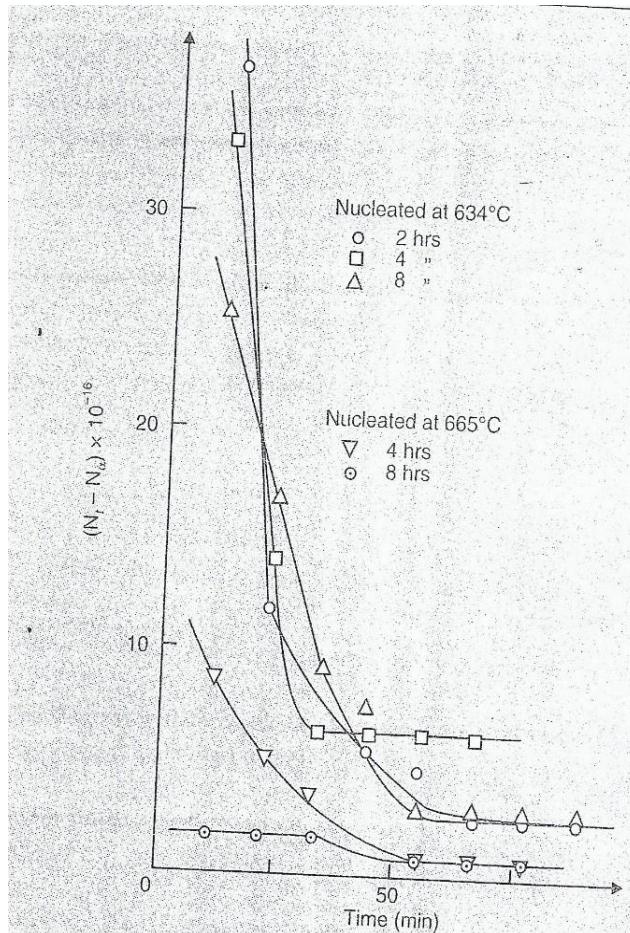
الشكل (4-36) إعادة ذوبان أو اخلال جسيمات النانو مقابل زمن النمو عند 710 درجة مئوية

لـ 7 عينات متنوية في 610 درجة مئوية

في درجة حرارة النمو، إن أخذنا الكثافة العددية في أطول زمن كـ N_{∞} ، حينها في أي زمن نمو، $(N_t - N_{\infty})$ يمثل عدد نوى النانو التي تعيد اخലاتها. ويُظهر الشكلان (4-36) و(4-37) الرسوم التخطيطية $L(N_t - N_{\infty})$ كدالة لزمن النمو لجميع العينات المتنوية. ويتبيّن أن جميع المحنّيات تقريباً تظهر انخفاضاً أكثر أو أقل سرعةً في زمن النمو الأولى. ويتباين هذا الانخفاض إلى حد كبير إلى

زمنٍ معين عند درجات حرارة أدنى للتنوي. وبعد هذه المرحلة، لا يوجد المزيد من إعادة الانحلال مما يشير إلى سلوكٍ مستقر. وهذا "الزمن الأولي" لإعادة الانحلال السريع، أي انخفاض سريع لـ N_t (N_∞)، يمكن أن يصطلح عليه بـ"مدة الحضانة"، التي تتطابق مع ظاهرة حركية تتعلق بعملية الانتشار الذري السائب في زجاج البازلت.

بالنسبة حالات التنوي المختلفة في درجات حرارة منخفضة نسبياً، ولكن في نفس درجة حرارة النمو (أي 710 درجة مئوية)، يلاحظ أنه خلال "مدة الحضانة"، يكون معدل إعادة الذوبان لعينة متنوية عند 550 درجة مئوية ملدة 32 ساعة أقل من ذلك الخاص بـ"الزجاج المعد للتشكيل". ويرجع ذلك إلى ارتفاع درجة حرارة التنوي، الذي يبدو أنه يثبت عدداً معيناً من النوى. ونظراً لأن زمن التنوي لهذه العينة أعلى عند 32 ساعة، فإن معدل إعادة الذوبان يكون أيضاً أقل من ذلك المتنوي حتى عند درجة حرارة أعلى عند 577 درجة مئوية ل الزمن أقصر يصل إلى 19 ساعة. وبالتالي، يبدو أن "تأثير الزمن" يكون أكثر أهمية بالنسبة لـ"استقرار" نوى النانو - مما يعني انخفاض معدل إعادة الذوبان - من "تأثير درجة الحرارة" في منطقة درجة الحرارة الأدنى للتنوي، أي بين 525 و 577 درجة مئوية.



الشكل (37-4) إعادة ذوبان جسيمات النانو مقابل زمن النمو عند 710 درجة مئوية للعينات المتنوية عند 634 درجة مئوية و 665 درجة مئوية على التوالي

بالنسبة لحالات التنوي نفسها، لكن مع درجات حرارة مختلفة للنمو، فإن ملاحظات إعادة ذوبان نوى النانو مثيرة للاهتمام للغاية. تكون "مدة الحضانة" أطول عند درجة حرارة أدنى للنمو بسبب انخفاض معدل الانتشار الذري الأدنى. وخلال "مدة الحضانة"، يكون معدل إعادة الذوبان ثابتاً تقريباً عند 680 درجة مئوية، ثم يرتفع بدرجة كبيرة عند درجة حرارة نمو أعلى تبلغ 710 درجة مئوية، ثم ينخفض مرة أخرى عند درجة حرارة نمو أعلى تصل إلى 740 درجة مئوية.

يمكن توضيح البيانات أعلاه بالطريقة الآتية:

عند درجة حرارة 680 درجة مئوية، يكون تنقل الذرات أقل بكثير من ذلك التنقل في درجات الحرارة المرتفعة حتى زمن معين، أي "مدة الحضانة"، بحيث يكون معدل إعادة الذوبان ضئيلاً

للغاية يمكن إهماله، وتكون العملية طويلة جدًا أيضًا. وعند 710 درجة مئوية، يزداد معدل إعادة الذوبان بدرجة كبيرة بسبب زيادة الانتشار الذري السائب مع درجة الحرارة. مع ذلك، عند 740 درجة مئوية، يبدو أن هذا المعدل قد انخفض كثيراً، لأن العديد من نوى النانو قد اخلت بالفعل خلال زيادة درجة الحرارة، مما يجعل بلوغ "نوى النانو المستقرة" أسهل كثيراً. ومثلت درجة الحرارة الأعلى الجسيمات التي ستختفي طاقة غيبس Gibbs الحرقة لها مع زيادة الحجم، ففضلًا المو الفوري بمجرد رفع درجة الحرارة من أجل إعطاء "طاقة حرارية" كافية للانتشار الذري السائب.

تجدر الإشارة إلى أنه بعد "مدة الحضانة"، انخفض معدل إعادة الذوبان من 680 إلى 740 درجة مئوية، مما يشير إلى أن هذه عملية "نشطة حرارياً". وتحت "مدة الحضانة" هذه، هناك نوع من "الحجب" في إعادة ترتيب الذرات المنتشرة، التي لم تبق معدل إعادة الذوبان ثابتاً فحسب، بل تسببت أيضًا في أن تكون "مدة الحضانة" طويلة جدًا، لنصل عند درجة حرارة 680 درجة مئوية. لذلك، تُظهر الدراسة الدينامية للنمو على عينات متعددة مختلفة "المزايا" في كشف بعض التفاصيل، التي كانت ستفقد في التقنية التقليدية لدراسة النمو في العاجلات الحرارية ذات المراحلتين.

بالنسبة لدرجات الحرارة المرتفعة للتنوي، يُظهر عدد نوى النانو "المعاد الانحلال" مقابل زمن النمو (أنظر الشكل 4-37) سلوكًا مشابكًا للغاية. فهناك انخفاض سريع في الكثافة العددية "المعاد انحلالها" حتى حوالي 50 دقيقة، ثم تصل إلى مستوى التشبع. ويكون مستوى التشبع هذا أقل لدى درجات حرارة أعلى للتنوي. وعند أعلى درجة حرارة للتنوي 665 درجة مئوية لمدة 8 ساعات، يكون معدل إعادة الذوبان ضئيلاً تقريباً يمكن إهماله. من الواضح أن سبب هذا يرجع إلى ارتفاع درجة حرارة التنوي. لذلك، في مدى درجة حرارة التنوي هذا، أي من 610 إلى 665 درجة مئوية، تكون درجة الحرارة عاملاً مهماً.

من خلال تحليل هذه المنحنيات، إذا تم اعتبار الكثافة العددية عند $t=0$ الحد الأقصى لعدد نوى النانو "المعاد انحلالها"، فمن الملحوظ أن هذا العدد $[N_{D(\max)}]$ يتناقض مع زمن التنوي في أي من درجات حرارة التنوي هذه. في حين أن هذا "الانخفاض" قليل للغاية لدى درجة الحرارة 610 درجة مئوية، إلا أنه سريع للغاية عند 634 درجة مئوية و 665 درجة مئوية على التوالي، مما يشير إلى التأثير المفيد للتنوي عند أو حوالي T_g . وتشير جميع البيانات أعلاه حول إعادة الذوبان

تأثيرها بوضوح على سلوك التنوي والتبلور لجسيمات النانو للمغنتيت، التي "تم ابتكارها" داخل مصفوفة زجاج البازلت عن طريق إجراء بسيط للمعالجات الحرارية في درجات حرارة مختلفة لزمن مختلف.

باختصار، تظهر الدراسة الدينامية "المباشرة" لنمو جسيمات النانو للمغنتيت تأثيراً واضحاً للتدخل بين الجسيمات في أطياف SANS. فهناك انخفاض في الكثافة العددية مع زمن النمو، وبعد ذلك، يحدث التسريع بسبب نمو نوى النانو المستقرة. ويكون مستوى التسريع هذا أعلى في درجات الحرارة المنخفضة للنوى. ويفسر ذلك على أنه نتيجة لإعادة ذوبان نوى النانو الأصغر حجماً، حيث تستمر نوى النانو الأكبر والمستقرة بالنمو. ويعود سلوك التبلور إلى إتباع آلية إنضاج أوستفالد في زمن نمو أعلى. بالنسبة لدرجة الحرارة الأدنى للتنوي، فإن زمن التنوي عامل مهم، في حين بالنسبة لدرجة الحرارة الأعلى للتنوي قرب T_g ، تبدو درجة الحرارة معلمة مهمة. ويلاحظ الانخفاض السريع للكثافة عدد نوى النانو المعاد إخراجهما في الزمن الأولى لجميع حالات التنوي. وفي زمن أطول للنمو، تنتهي عملية إعادة الانحلال تدريجياً عند درجات الحرارة الأدنى للتنوي. ولكن بالنسبة لدرجات الحرارة الأعلى للتنوي، هناك تأثير تسريع قبل إنتهاء عملية إعادة الانحلال. وهذه البيانات حول "جسيمات النانو" داخل هذا "المدى الضيق للأحجام" مفيدة وبناءة تماماً وهي بالتأكيد تستحق من الاهتمام مساعينا المستقبلية في البحث عن "مواد نانو أجدد".

الفصل الخامس

الخواص الميكانيكية

Mechanical Properties

1-5: المقدمة (Introduction)

عند الحديث عن الخواص الميكانيكية للمواد الملبدة والتي يكون أساسها المواد النانوية، فمن المهم والضروري جداً توضيح ولو بشكل مختصر عن طبيعة ميكانيك الكسر لأي مادة. لهذا يجب مراجعة نظرية كرفت **Griffith theory**.

من خلال تحديد منطقة الكسر للمواد الهشة والتي بنيت على التقرير الجيبي لمتانة المواد المستخدمة. باستخدام المعادلات المناسبة لحساب المتانة النظرية والتي طورت باستخدام قانون هوك (Hook's law) بالقرب من منطقة الاجهاد الاعظم المسلط مع الاخذ بنظر الاعتبار مقدار التغير في الاستطالة.

وتلك المعادلة أعطت عامل مضاعف والذي استخدم في توقع المتانة النظرية متى ما وجدت العيوب المايكروية في المواد الهشة. المعلومات المستخرجة من حلول المعادلات النظرية تم مناقشتها في حدود المعلومات المتوفرة للسيليكا المنصهرة.

2-5: المفاهيم النظرية (Theoretical aspects)

بذلت جهود هائلة في دراسة ميكانيك الكسر للمواد السيراميكية الهشة والزجاج وتحديداً في مجال المتانة النظرية وتلك الدراسات بنيت على أساس نظرية كرفت **Griffith** والمبنية على تكون تصدعات أهليليجية الشكل داخل المادة وأيضاً وجود محددات لاستخدام المواد، أما بوجود عوامل متعددة أو ثبات تلك العوامل والتي يمكن قياسها حيث تستخدم في التصميم في مجال التطبيقات الهندسية.

ان الدقة في التصميم يجب ان تكون موجودة عند حساب المتانة النظرية المبنية أساساً على التقرير الجيبي من خلال رسم العلاقة بين الاجهاد المسلط والمرونة.

ولاستباط قيمة (b_{th}) نفترض وجود قوة سحب مسلطة على قضيب أسطواني الشكل وبمساحة مقطوع محددة. ان قوة التماسك بين اي مستويين ذرين تتغير مع مسافة الفصل بينهما وعند

الفصل الخامس: الخواص الميكانيكية

أخذ مسافة ذرية ببنية ولتكن (a) كما في الشكل (1-5) فإن جزءاً من المنحني هو يمثل تقريراً علاقه جبيه وكما في المعادله:- (5-1)

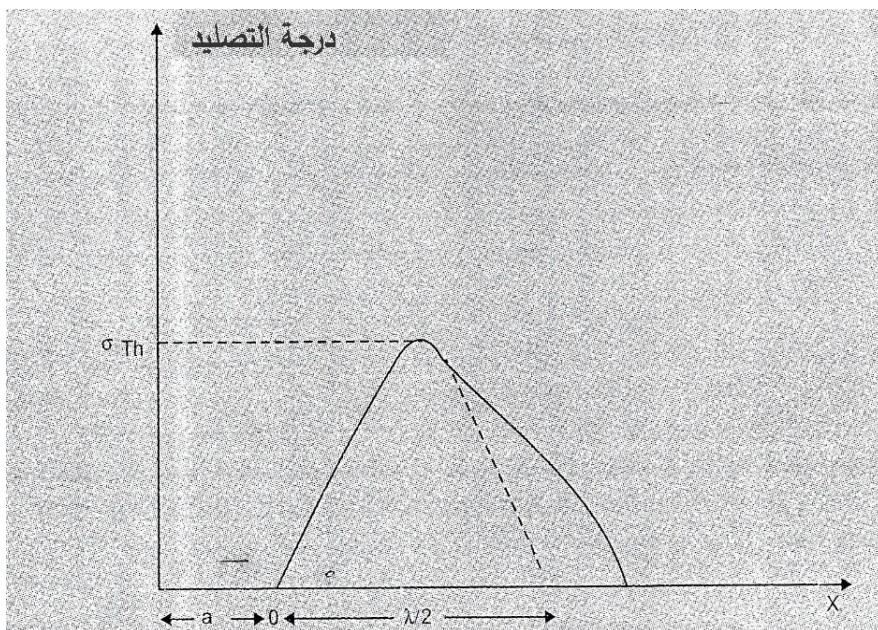
العلاقه ادناه تمثل معادله يمكن ان تعطي قيم الاجهاد المسلط مع الاستطالة (x). الشكل X=0 لكل وحدة مساحة لاجل فصل اي مستويين ذريين يمكن حسابه بواسطه التكامل المحدد بين 0

صفر و $X = \frac{\lambda}{2}$ وكما يلي:-

$$\sigma_{th} = \sigma_{th} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad \dots (5-1)$$

المعادله تمثل ما يسمى الجهد الحاكم (σ) مقابل الاستطالة (الانفعال) (x). الشغل لوحدة المساحة الفاصله لسطحين من الذرات، يحسب بواسطه اشتراق المنحني بين 0 $X = \frac{\lambda}{2}$ كما يلي

$$\int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sigma_{th} \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) dx = \sigma_{th} \left(\frac{x}{\lambda} \right) \quad \dots (5-2)$$



الشكل (1-5) : يمثل منحني الجهد مقابل الاستطالة

ان هذا الشكل او الطاقة تساوي الطاقة السطحية (2γ) لـ أي سطحين جديدين متولدين وبحسب المعادلة الآتية

$$\sigma_{th} = \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \quad \dots (5-3)$$

الجزء الاولى من المنحني قرب الفضاء المتعادل (a) كما في الشكل (1-5). يمكن التعبير عنه بقانون هوک كما يلي

$$\sigma = E \left(\frac{x}{a} \right) \quad \dots (5-4)$$

حيث E = معامل يونك. للجزء الصغير (X) للمنحني ومن المعادلة (5-4). يمكن استنتاج المعادلة التالية كما يلي :

$$\begin{aligned} \left| \frac{d\sigma}{dx} \right|_{x=0} &= \frac{2\pi\sigma_{th}}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi X}{\lambda}\right) = \frac{2\pi\sigma_{th}}{\lambda} \quad \dots (5-5) \\ &= \frac{2H\sigma_{th}}{\lambda} \end{aligned}$$

وعندما تكون $x=0$ نحصل على $\frac{d\sigma}{dx}$ وفق العلاقة

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sigma_{th} = \frac{E}{a}, \quad \dots (5-6)$$

وبطريق المعادلة (5-6) من (5-4) نحصل على

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (5-7)$$

$$E = 3 \times 10^{11} \frac{dynes}{cm^2} \quad \text{عندما يكون}$$

$$\gamma = 10^3 ergs/cm^2 \quad \text{والقيمة المثلثى هي:}$$

$$a = 3 \times 10^{-8} cm$$

$$\sigma_{th} = 10^{11} dynes/cm^2$$

بواسطة المعادلة (5-7) اذا $\lambda = a$ ومن ثم نحصل على المعادلة الآتية:

$$\sigma_{th} = \frac{E}{5} \text{ الى } \frac{E}{10}$$

ومن معادلة (5-6) التي تعود الى زجاج الشبابيك، ان المتانة $10^4 \text{ psi} = (\text{strength})$

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1000} \text{ والى زجاج الالミニوم } 5 \times 10^4 \text{ psi}$$

هناك اختلاف بين القيم النظرية والقيم التجريبية وهذا الاختلاف يجب ان يجد حلّاً وهذا يعني وجود تضمين ثوابت المواد (E ، γ) وايضاً طول التشقق البيضوي (C). ان معيار (نظرية كرفت) لاقصى متانة والتي من خلالها تفشل المادة وفق المعادلة اعلاه وبهذا تكون نظرية كرفت ميزة مهمة جداً المبنية على بيانات التشقق الدقيق، عند تغيير حدود التكامل وتغيير قيمة σ الى قيمة λ نحصل على عكس القيمة الى المتانة النظرية. بعد ان تتضاعف المادة ونحصل على المعادلة الآتية:

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{\frac{E\gamma}{a}}{\frac{\pi\delta}{\pi} + \frac{2\pi^2\sigma^2}{\lambda^2}}} \dots \quad (5-7)$$

ان المعادلة اعلاه تقدر اقصى متانة نظرية وفقا الى معيار كرفت $\left(\frac{E\gamma}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ للمادة الذي معياره (α) الذي يحل محل طول التصدع.

1-2-5: تحليل بيانات المتانة النظرية

Data Analysis of Theoretical strength

لو اخذنا قيمة $\frac{\sigma}{\lambda}$ اقل بكثير من $\frac{1}{4}$ يمكننا توقع المتانة النظرية بشكل اكثر دقة للمواد الهشة(brittle). اذن فالمعادلة (5-7) يمكن استخدامها بدقة لضبط القيمة $\frac{\sigma}{\lambda}$. فمثلاً لو اخذنا ثلاثة قيم مختلفة $\frac{\sigma}{\lambda} = 0.001, 0.01, 0.1$ يمكننا مضاعفة قيمة كرفت (عند اخذ الجذر التربيعي للقيمة) مع $1.4, 5.47, 17.10$ على التوالي. يتبيّن وجود العامل $\sqrt{2}$ لقيمة كرفت. في الحالة الاولى. اعتبرنا باخذ قيمة $\sigma/\lambda = 0.1$ عندئذ تعطى زياده مضاعفة للعامل لتصل $(1.4)(0.1)$ (قريب الى $\sqrt{2}=10414$). التحليل اعلاه يساعدنا على تحليل مواد مختلفة وبقيم مختلفة لنسب $\frac{\sigma}{\lambda}$ لثلاث قيم التجارب العملية مع التوقع النظري. حيث ان قيمة كل من σ/λ لا يمكن قياسها. وفي كل

الفصل الخامس: الخواص الميكانيكية

الاحوال من الافضلأخذ النسبة لتقدير المثانة عند استخدام المعادلة (5-5). لو اخذنا كمثال الزجاج الاعتيادي وقيمة $\sigma_{th} = 14 Gpa$ كيكا باسكال وبتطبيق معادلة (5-7) ولكن القيم العملية بطبيعة الحال تكون دائمًا أقل وحسب نظرية كرفت لو أخذنا المعادلة التالية:

$$\sigma = \frac{1}{(2E\gamma/\pi L)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{حيث } L =$$

بمثل طول التشقق الدقيق (Micro-flaws) في (strength) والذى بسبب ضعف المثانة (micro-cracks) فى كثير من المواد المنشورة الأخرى.

وقد وجد كرفت عندما افترض وجود عائق بحجم مايكروي واحد ($10^{-6} m^3$) فباستطاعته تقليل مثانة الزجاج مئة مرة وبطبيعة الحال فإن النسبة $\frac{\sigma}{\lambda}$ تبقى أقل لهذا فان عامل التضاعف سوف يزداد وفي الحقيقة فإن تلك النسبة تؤكد وجود تشوهات دقيقة . لذا نأخذ على سبيل المثال السليكا المنصهرة وتكون قيم العوامل

$a = 16 \times 10^{-10} m$, $E = 72 Gpa$, $\gamma = 1.75 J/m^2$ باستخدام المعادلة (3-5) وهي $28.1 Gpa$ بينما قيمتها النظرية $24.1 Gpa$.

وما يجدر الاشارة اليه فان الحسابات النظرية لا تأخذ التشوهات الدقيقة بنظر الاعتبار في السليكا المنصهرة

جدول (1-5): المقاومة النظرية لمواد مختلفة

$A=L$ حجم السريان 10^{-10} متر	σ_{th} تقدير Griffith rev equ($E_{\gamma}/\pi L$)	مستوى التصدع	افضل نسبة $\frac{\sigma}{\lambda}$ للحصول على $28.1 Gpa$	تضاعف العامل الذي تحتاجه للحصول على σ_{th}
1.6	15.84	Quantum	705.000×10^{-4}	1.77
16	5.01	nona	95.8000×10^{-4}	5.60
160	1.58	nona	10.0600×10^{-4}	17.74
1600	0.50	>Nona	1.0110×10^{-4}	56.11
16000	0.16	granular	0.1011×10^{-4}	177.44

جدول (1-5) يمثل قيم المثانة النظرية بقيم مختلفة الى حجم الصدع مادة السليكا المنصهرة fused silica

5-3: ممتانة البالورات النانوية لكاربيد السيليكون

(Strength Of Nano Crystalline Sic)

تم دراسة الخواص الميكانيكية مثل مقاومة الانحناء (flexural strength) ومقاومة التكسير (toughness). مادة كاربيد السيليكون المبلدة والتي تم تحضيرها من مواد نانوية نوع - α - Sic وبالتالي تسلط طاقة عالية في عملية الطحن فقد وجد ان معدل مقاومة الانحناء تساوي 390 MPa ومعدل صلابه التكسير تساوي 4.3 MPa.

1-3-5: المفاهيم الأساسية (basic concepts)

ان سلوك وخطوطات عملية تبليد الجسيمات النانوية لكاربيد السيليكون (Sic) اصبح مهم جداً وله تطبيقات واسعة وخصوصاً في المواد السيراميكية التي لا يدخل الاوكسجين في تركيبها وباتت لها اهمية كبيرة في تركيبة المواد بسبب:

- مقاومته في درجات الحرارة العالية مما جعلته ملائمة في تطبيقات المكائن المصنوعة من السيراميك والتوربينات الغازية.
- ان كاربيدات السيليكون تبدو ملائمة عملياً بسبب ممتانتها في درجات الحرارة العالية، ومقاومتها الذاتية للتآكسد ولها اواصر تساهمية قوية وعند تبليدها قليلاً تقود الى مواد فعالة في التطبيق مثل AlN او B_4C لصناعة مواد كثيفة.
- اثبتت التجارب بأمكانية تحلل او نقصان ممتانة المواد المختلفة في ظروف درجات الحرارة بين $1200^{\circ}C$ او $1300^{\circ}C$ بينما سيراميك كاربيد السيليكون لا يعاني أي تناقض في ممتانته حتى عند درجات حرارية تصل $1500^{\circ}C$.

5-3-2: نظرية ويل (Weibull theory)

من المهم جداً التطرق نظرية ويل لما لها من اهمية بالغة في فهم ميكانيك الكسر لمختلف المواد. ان تحديد الوثوقية لمكونات المواد مبنية على أساس نظرية ويل في الرابط الضعيف وهي نظرية سهلة نوعاً ما وتعتمد على اعتبار اجزاء المادة تشبه السلسلة المتكونة من عدة حلقات. وان فشل أي حلقة (وهي وحدة مكونات السلسلة) عندئذ سيصيب الفشل عموم السلسلة. واعتماداً على الفكرة اعلاه بأن اي جزء من مكونات المادة يعتبر ذو اهمية بالغة وعندما يكون هذا الجزء مجهاً

الفصل الخامس: الخواص الميكانيكية

فنتيجة لذلك يحصل التشقق او تصدع المادة وبالتالي فشلها. ان مفتاح فشل أية مادة أو جزءاً منها يجب تحديده لأنه سيقود الى فشل المادة بالكامل.

عندما تكون خواص المواد متغيرة لسبب عشوائية توزيع العوائق في المادة سوف يكون هناك اختلاف في متانة المواد نتيجة اختلاف العناصر المؤلفة لأي جزء من المادة.

وعلى هذا الاساس فان متانة مختلف العناصر يمكن اعتبارها موزعة احصائياً بقيم أقل أو أعلى من متانة المادة الحسوبية.

لو تم تعريض أي عنصر من المادة لبعض الاجهادات فهناك أحتمالية مؤكدة بزيادة متانة المادة.

وكلما تزداد عدد عناصر السلسلة فهذا يعني حصول ربط ضعيف بين تلك الحلقات وبالتالي يؤدي الى الفشل. وبنفس الطريقة يمكننا القول ان أي جزء من المادة يمكن اعتباره دالة حجمية من عموم المادة تحت الدراسة والتي يمكن تعريضها لاجهادات مختلفة.

عند ربط جميع احتمالات الفشل مع بعضها فان احتمالية الفشل الكلي يمكن ان يحدد بشكل دقيق. وهذا يعتبر موجز بسيط لنظرية وييل في تحديد ميكانيك الكسر أو فشل المادة عند الاستخدام لذا تعتبر نظرية وييل من النظريات الشائعة في تمييز متانة المواد الهشة على وجه الخصوص.

لفرض ان هناك N من العوامل التي تؤدي الى فشل المادة. ويمكن التعبير عنها بالمعادلة:

$$P = 1 - \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma} \right)^m \frac{V_1}{V_0} \right) \dots \quad (5-9)$$

حيث P تمثل احتمالية التكسير

V_0 و V_1 عوامل تعديل القيم (ويمكن تعريفها بكونها الاجهاد المميز لعنصر حجم من المادة V_0 والذي سوف يفشل عند تعريضه لاجهاد وان σ_u هي حد عتبة الاجهاد ويمثل أقل أجهاد ممكن ان يؤدي الى الفشل).

m = معامل وييل

ولحجم وشكل محدد للنموذج يمكن كتابة المعادلة (5-9) بالشكل التالي

$$P = 1 - \exp\left\{-\left[\left(\sigma - \sigma_u\right)/\sigma_o\right]^m\right\} \dots \quad (5-10)$$

وكل نتيجة طبيعية معتدلة يمكن أخذ قيمة أجهاد حد العتبة يساوي صفرًا عندئذ يمكن كتابة المعادلة (5-11) كما يلي:

$$P = 1 - \exp\{-(\sigma/\sigma_0)^m\} \quad \dots \quad (5-11)$$

ان اعلى قيمة لمعامل ويل لا ي مادة وجدت تزيد عن 20 ($m > 20$) وهذه القيمة

تعطي توزيعاً ضيقاً لاجهادات الكسر، وعندما تكون قيم معامل ويل أقل من 5 ($m < 5$) عندئذ يعطيها توزيعاً واسعاً لمقاومة الكسر وبالتالي تقل وثوقية المادة حسب ما تم توضيحه في بداية الموضوع.

3-3-5: عامل شدة الاجهاد (stress intensity factor)

من المعطيات المناسبة ذلك الكسر في المواد الهشة كالسيراميك وعلى سبيل المثال كاربيد السليكون أنه يحدث من خلال انتشار العوائق (العيوب) في عموم المادة. وان اغلب حالات الكسر الشائعة هي التصدعات المايكروية. ان شدة الاجهاد عند منطقة التصدع يمكن الاشارة اليه بالرقم k_1 وهذا له علاقة بالاجهاد المسلط وحسب العلاقة التالية:

$$k_1 = \sigma Y \sqrt{a} \quad \dots \quad (5-12)$$

حيث Y =عامل بدون أبعاد ويعتمد على الشكل الهندسي للحمل وعلى توزيع التصدع a =نصف طول التصدع

عندئذ يسمى k_1 عامل شدة الاجهاد وفي الحقيقة يمثل القوة المسببة عند منطقة التصدع وفي لحظة حدوث الكسر يمكن اعتبار الاجهاد العمودي يصل الى قيمة حرجة وهذه القيمة مهمة لمعرفة حدوث ترقق المادة وتكسر اوصافها. وما يجدر الاشارة اليه فأن عامل شدة الاجهاد k_1 سوف يبلغ القيمة الحرجة كبقية ظواهر الفيزياء المعروفة فان القيمة الحرجة لعامل شدة الاجهاد يعتمد على سرعة انتشار التصدع واذا ما رسمنا علاقة بين سرعة التصدع والعامل k_1 فسوف نلاحظ ثلاث مناطق في المنطقة الاولى، تزداد سرعة التصدع بأعتدال ومن ثم تزداد بشكل بطيء أو تبقى ثابتة تقريباً واحيراً عند القيمة الحرجة لـ k_1 فان سرعة التصدع تزداد بأطراد سريع ومن ثم يقود الى الكسر او الفشل للمواد الهشة.

عامل شدة الاجهاد الحرج k_{1c} ويعن ان يسمى ايضاً مساواة الكسر ويمثل قياس الاجهاد المطلوب لبداية انتشار التصدع السريع وبالتالي يمكن القول ان القيمة k_{1c} هي قياس مقاومة انتشار التصدع في المواد الهشة.

وهذا يقودنا للقول بأن العامل k_{1c} يمثل عامل المادة والتي تعطينا حقيقة الظروف المحيطة بالمادة. يمكن التعبير عن مساواة الكسر لأي مادة بطاقة السطح ومعامل يونك والتي تعتبر عوامل المادة المعرف قياسها من خلال استخدام معادلة آرون (Irwin)

$$k_{1c} = \sigma \sqrt{\pi a} f(a/w) \quad \dots \quad 5-13$$

w = عرض النصف للنموذج

a = طول التصدع

σ = الاجهاد

الدالة $f(a/w)$ يمكن معرفتها قبل تحديد القيمة k_1 ومن الملاحظ ان الدالة $f(a/w)$ تذهب الى الواحد الصحيح لقيم صغيرة من (a/w) اما عندما تكون قي (a/w) كبيرة عندئذ يمكن كتابة المعادلة كما يلي:

$$K_1 = Y\sigma \quad \dots \quad 5-14$$

حيث γ متعدد الحدود في (a/w)

اما العامل $\sqrt{\pi a}$ تعتبر مندجحة مع Y

والمعادلة العامة تم اشتقاها على اساس التصدع يكون في داخل المواد.

4-5: تحضيرات قياس المتانة preparation for strength measurement

1-4-5: تحضير المسحوق النانوي ومزاياه

(Nano powder preparation and characteristic)

إن شرح طريقة تهيئة المسحوق النانوي اشتوت(Acheson) نوع α و β كاربيد السليكون مع كل من كاربيد البورون ونترید الالミニوم كمشوب بنسبة 1 wt% من الكاربون. ان طريقة تحضير الجسيمات النانوية (Nano) الى SiC هي كما يلي:

- التنقية
- الخلط مع ماده رابطه (green binders)
- كبس المسحوق باستخدام مكبس بقوة 250 Mpa
- تلبيده في درجة 2050-2100°C لمدة 15 دقيقة تحت ضغط فراغ (3 ملي بار)

ومن ثم دراسة الخواص الميكانيكية لغرض معرفة تأثير جسيمات كاربيد السليكون النانوية (SiC) في خواص المادة الملبدة، عندئذ تكون قياسات المتانة ضرورية في تفاصيلها وتحليلها فيما يخص دراسة الخواص الميكانيكية للمواد:

2-4-5: قياس المتانة strength measurement

2-4-5-1: متانة (الانحناء) Flexural strength

ان قياسات مقاومة الانحناء تتطلب الخطوات الآتية:-

- تهيئة النماذج
- تهيئة أربعة نقاط في النموذج لأجل الثني
- قياس حمل التكسير

يتم قياس مقاومة الثني للمواد في درجة حرارة الغرفة ودرجات حرارة بواسطة طريقة نقاط الفحص الاربعة وكما يلي:

- وضع الاطار العام للتجربة Frame
- التسخين بالفرن الكهربائي حتى درجة حرارة 1455 درجة مئوية
- جهاز التحميل
- منظومة القياس

- مسجل ومسيطر control، واجهة قياس دقيقة قياس ($45 \times 45 \times 3.5$ ملم³)
- تحضير نموذج بحجم (3.5×45×45) سم³ وبعد تشغيله بشكل مناسب
- يتم استخدام ورق التمعيم لصقل سطح النموذج.

5-5: الخواص الميكانيكية

نظيرية ويبل (Weibull) التي تفسر بيانات مساواة الكسر (Fracture toughness) عدة تفاصيل ميكانيكية الكسر ومتانة المواد قد عرفت من خلال نظرية ويبل مثل معامل ومساواة الكسر وعامل شدة الاجهاد الحرج واخذت مادة كاربيد السليكون بنوعيه β و α كنماذج للفحص والدراسة.

5-5-1: مقارنة بين الخواص الميكانيكية لكاريديد السليكون β و α

(comparison of mechanical data)

تم دراسة متانة الانحناء لكلا نوعي كاريديد السليكون β و α المشوبة بكاريديد الاليورون وآخر المشوبة بالكاربون ونتريد الالمنيوم. ان متانة الانحناء لكاريديد السليكون بنوعيه المشوب بالبورون كانت 390 ميكا باسكال و 330 ميكا باسكال على التوالي. يلاحظ ان متانة كاريديد السليكون المشوب بالبورون نوع α اكبر من قيمة المتانة لنوع β . يمكن تفسير اختلاف قيم متانة الكسر آنفة الذكر من خلال كثافة التلبييد وتكوين النوع المتعدد ان حبيبات كاريديد السليكون نوع α والمشوبة بالبورون تأخذ بالاستطالة وبذلك يتغير شكلها. ان قيمة كثافة التلبييد لكاريديد السليكون نوع α والمشوب بالبورون هي $3,18 \text{ غ}/\text{سم}^3$ و هذه القيمة تتوافق مع القيمة النظرية بنسبة 99%， بينما كثافة كاريديد السليكون نوع β تأخذ القيمة $3,10 \text{ غ}/\text{سم}^3$ تتوافق بنسبة 96,5% مع القيمة النظرية. لهذا فان قيمة كثافة كاريديد السليكون نوع α هي المسؤولة عن زيادة متانة الانحناء للمواد الخضراء ولكن وجد ان هناك اسباب اخرى لها علاقة لخواص المواد.

يحتوي كاريديد السليكون نوع β على 3C-pdy type (اي ثلاثة تشكيلات من متعدد النوع وهذا يجعله غير مستقر ثرموديناميكياً وبذلك يكون غلو البلورات في اتجاه خاص يكون سريعاً نوعاً ما مقارنة مع نظريتها نوع α وطبقاً لمراعاة عامل الطاقة).

ان تسارع النمو للبلورات المستطالة عند بدء تلبييد نوع β نتيجة وجود مسامية داخل حدود البلورة وهذا يجعلها ان تلعب دوراً معرقاً لأنتمام عملية التكتيف. هناك نوعين رئيسيين من المسامات

وهي :

الفصل الخامس: الخواص الميكانيكية

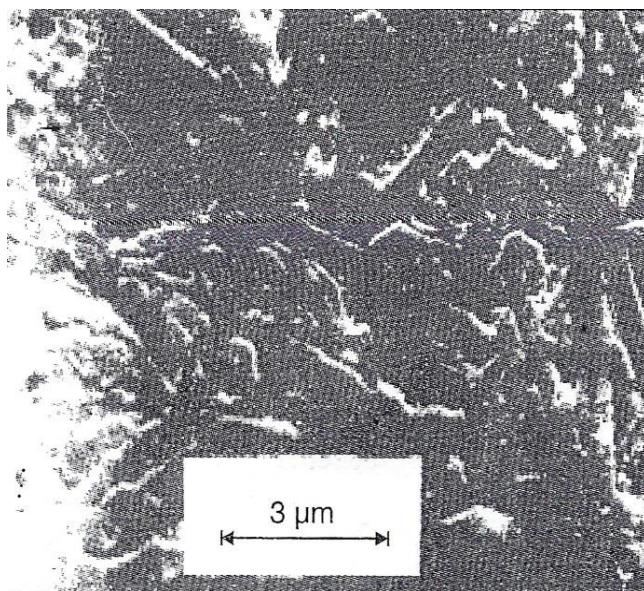
- أ. بعضها يكون ضمناً مع الحبيبات أثناء التكوين
- ب. أخرى تقع عند حدود الحبيبات

2-5-5: مقاومة متانة الليالي حبيبات (α -sic)

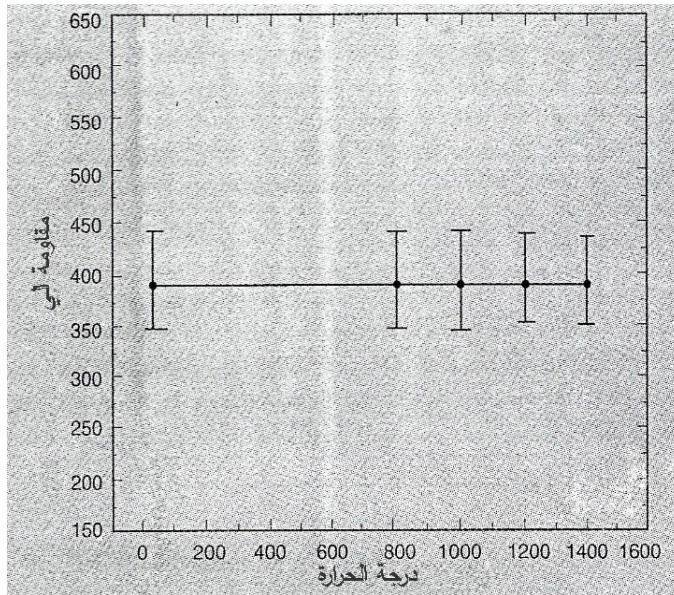
هناك عدة عوامل تؤثر في متانة المواد السيراميكية مثل المسامية حجم وشكل الحبيبات والظروف المحيطة بسطح النموذج.

الشكل (2) يمثل صورة مجهرية سطحية لكاربид السليكون نوع α ويلاحظ ان الحبيبات البلورية تأخذ شكلاً أنبوبياً. ان معدل الحجم الحبيبي يبلغ 5700 نانومتر. الشكل (2) يبين قيم متانة الثنائي كدالة لدرجة الحرارة. حيث وجد عدم تباين بين المتانة ودرجة الحرارة لحدود 1400 درجة مئوية . ان معدل قيم متانة الثنائي كانت 390 ميكا باسكال. الاشكال(5-3) و (5-4) توضح العلاقة بين معامل ويبيل ومتانة الثنائي عند درجة حرارة الغرفة.

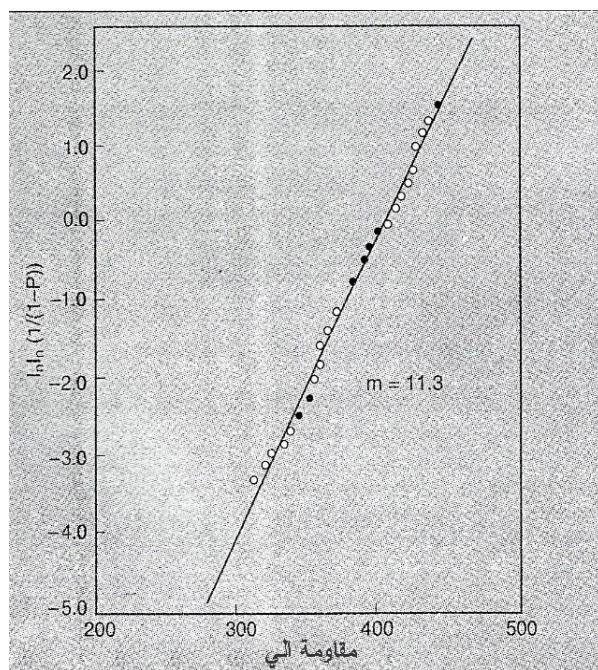
لقد وجد ان معامل ويبيل يزداد عند درجات الحرارة العالية وهذا يعود الى تصدعات سطح المادة وهذه التصدعات تنتج عن عمليات قطع النماذج باستخدام شفرات ماس عالية السرعة. كما موضح في شكل (5-6) وشكل (5-5)



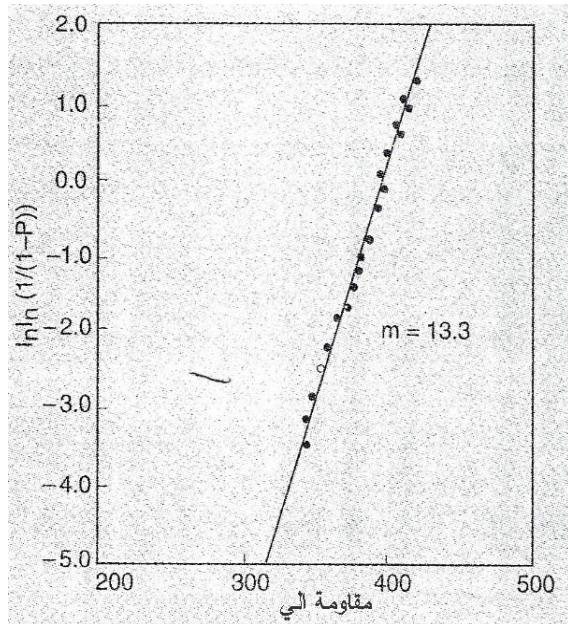
شكل (5-2): يمثل رسم SEM مجهرى دقيق لسطح مصقول لكاربيد السليكون α الكثيف



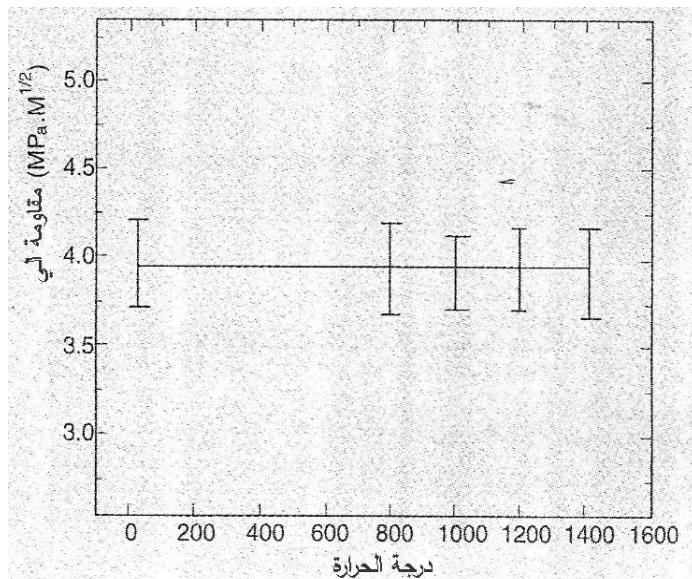
شكل (3-5): متانة اللي كدالة لدرجة الحرارة الى كارييد السليكون α تشويب 0.5% وزن لکارييد الكاربون + 1% وزن کاربون



شكل (5-4): يمثل معامل وبر مقاومة اللي في درجة حرارة الغرفة الى کارييد السليكون المشوب α تشويب 0.5% وزن لکارييد الكاربون + 1% وزن کاربون



شكل (5-5): يمثل معامل وير مقاومة اللي في درجة حرارة 1400°C الى كاربيد السليكون المشوب α تشويب 0.5% وزن لكاربيد الكاربون + 1% وزن كاربون



شكل (5-6): يوضح ان مقاومة اللي لكاربيد السليكون α كدالة لدرجة الحرارة وان معدل مقاومة اللي وجدت تساوي $3.55 \text{ Mpa}m^{\frac{1}{2}}$ وقيمة كاربيد السليكون α تساوي $395 \text{ Mpa}m^{\frac{1}{2}}$

3-5-5: البنية الدقيقة (Microstructure)

ان وجود مسامات عدديه في الصورة المجهرية لكاربид السليكون كما في الشكل (7-5) مما يدل على ان الكسر يبدأ وينشأ من التصدع المتولد عن المسامات. هذا النوع من الكسر يتولد من المسامات الموجودة في عمق المادة. الشكل (8-5) يمثل صورة مجهرية لسطح الكسر لمادة كاربيد السليكون نوع α , ويظهر انتشار التصدع وبالتالي حدوث كسر تكون بدايته من المسامات الموجودة في عمق المادة.

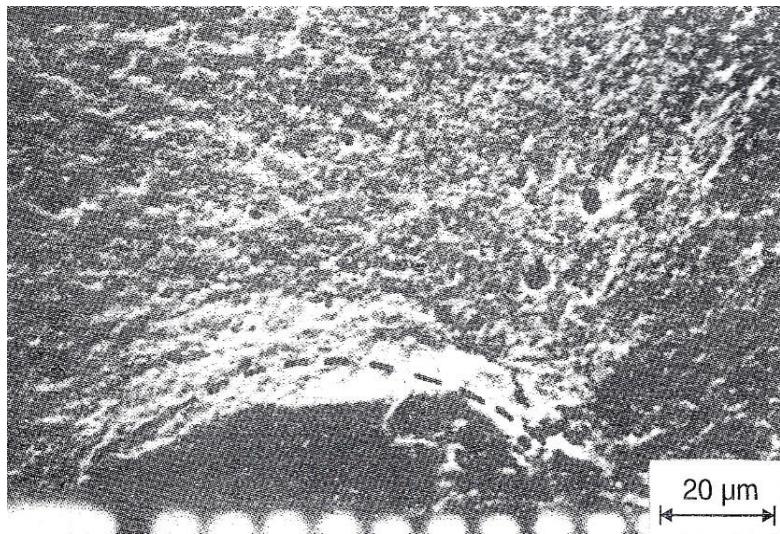
ان انتشار التصدع في المادة يتطلب حصول تشقق في الاوامر الداخلية للمادة عند حدود مناطق التصدع لهذا فأن كثافة الاجهاد (σ_{max}) عند طرق التصدع يتطلب تساوي القيمة النظرية المحسوبة للاجهاد المتكون لغرض سحب الاوامر الذرية جانباً. وعند تسلیط الاجهاد (σ) عندئذ يجب الاجهاد الاعظم (σ_{max}) وفق المعادلة التالية:

$$\sigma_{max} = 2\sigma(c/p)^{\frac{1}{2}} \dots 5-14$$

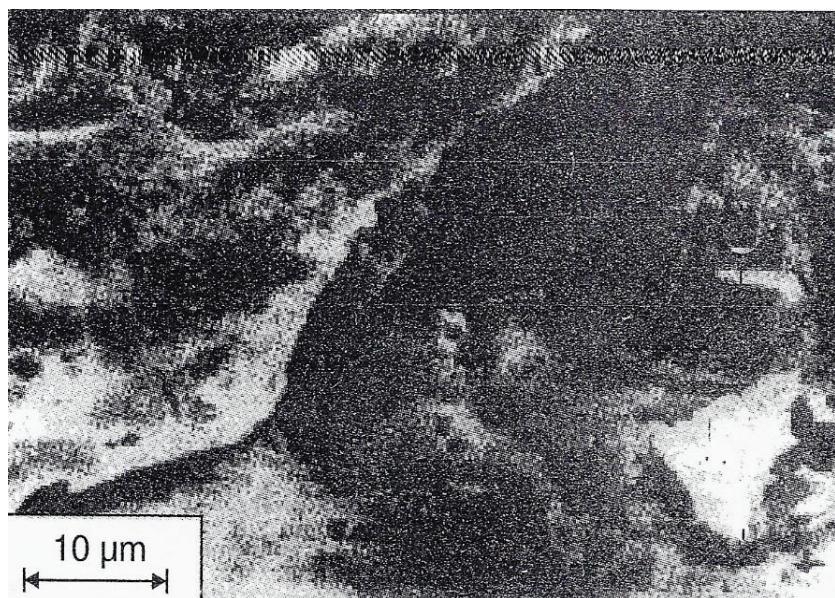
حيث p = نصف قطر منحني التصدع

c = نصف طول التصدع.

في هذه الحالة فان نصف قطر منحني التصدع الذي ينتج من الفجوات يكون ضئيل جداً ويكون اعظم اجهاد σ_{max} مساوي الى القيمة النظرية للاجهاد σ_{th} وتقريراً يساوي 390 ميكا باسكال وعليه فان معدل قيمة متانة الانحناء ايضاً تساوي 390 ميكا باسكال.



شكل (7-5): صورة فوتوغرافية SEM تبين وجود فراغ كبير (منشأ التشقق).



شكل (8-5): يوضح صورة فوتوغرافية SEM لتكسر فينتشر خلال نمذج صلبة.

الفصل السادس

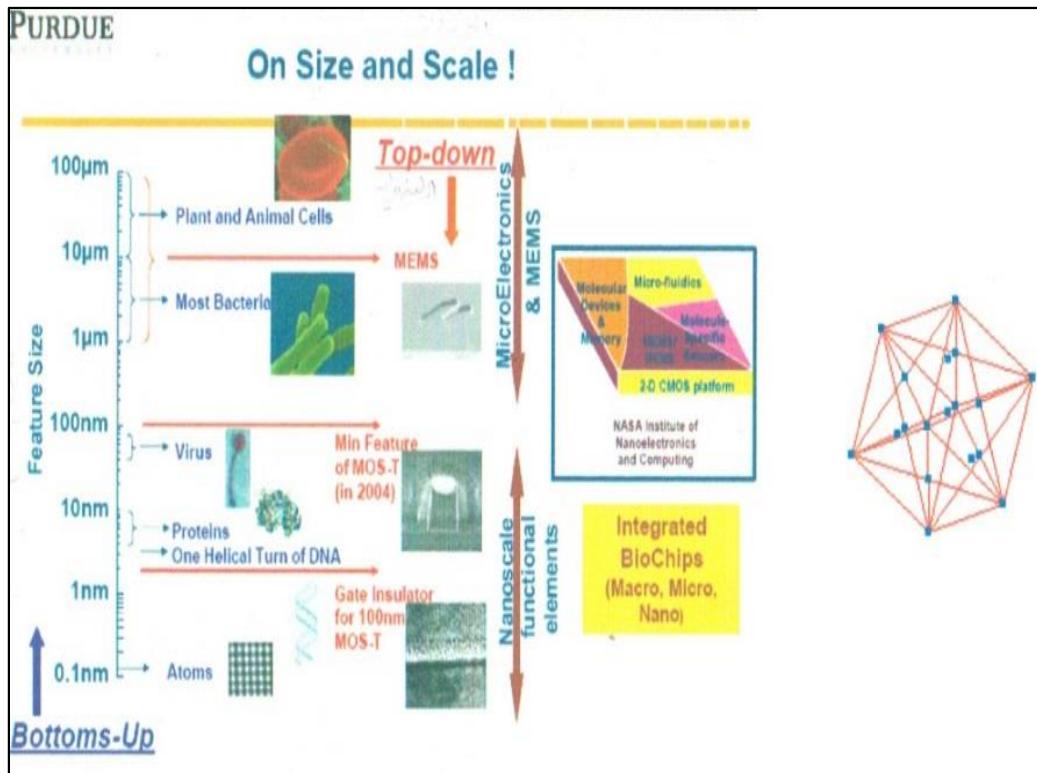
المواد النانوية وتطبيقاتها

Nano materials and their applications

1-6 المقدمة (Introduction)

المواد النانوية حديثة العهد ذات، خصائص ساحرة، وتقنيات هائلة واعدة، وتشمل الفلزات المعدنية والسيراميك، والبوليمر، والمركبات، ولكنها لا تشبه خواص كل واحدة منها منفردة وتشبهها في التركيب وتختلف عنها في الحجم والابعاد وتعامل بتقنية النانو مع الاطوال الصغيرة والتي مقدارها جزء من المليون. فالنانو اصغر بـ (80000) من قطر الشعرة وبحكمها علم الميكانيك الكمي وذات خواص كهربائية وميكانيكية ومغناطيسية وضوئية فائقة تختلف عما عليه في الاحجام الكبيرة. يجب الالتفات بنظر الاعتبار ما يلي:-

1. القابلية على التعامل مع الذرات المنفردة.
2. استخدام الات نانوية مجهرية مثل المجموعات (Assemblers) لها القدرة على دراسة الذرات والجزيئات.
3. إنشاء مجموعات قادرة على بناء المواد النانوية مثل المستنسخات المتماثلة (Replicators).
4. استخدام طرق التصنيع الصعودية من الاسفل الى الاعلى (Bottom- Up) والنزولية من الاعلى الى الاسفل (Top - Down) كما في شكل رقم (1-6)



شكل (1-6): يمثل طرق الصناعي الصعودية والنزولية

6-2: انواع المواد النانوية :- Type of nano materials

تصنع المواد النانوية باشكال مختلفة وفقا للاستخدام وكما يلي :-

1-2-6 النقط الکمية (Quantum dots)

عبارة عن جسيمات نانوية شبه موصلة ثلاثة الابعاد، تتراوح ابعادها بين (1-2) نانو متر وتحتوي على الكترونات التوصيل او الاكسيدونات (عبارة عن زوج متربط بين الكترونات التوصيل وثقوب التكافؤ وعند تسلیط عليها اشعة فوق البنفسجية ultraviolet) تكتسب بعض الكتروناتها طاقة كافية تمكنها من فك ارتباطها بالذرات وتجعلها تتحرك حول النواة مولدة كهرباء، وعند رجوعها الى المدارات الخارجية (حزم التوصيل) تبعث ضوء وتعتبر الاكتيونات ذات خواص الكترونية ضوئية خاصة ويشار لها في بعض الاحيان بالذرات الصناعية تستخدمن في صناعة الترانزسترات والخلايا الشمسية والتصوير الطبي. النقط الکمية (Quantum dot) وهي جسيمات نانوية ذات الثلاث ابعاد. ان التغير في الابعاد النانوية للجسيمات النانوية يسبب في تغير الخصائص الالكترونية والضوئية وتعتمد هذه الخصائص على المساحة السطحية الى الوزن أو الحجم. وتكون لها القابلية على التعلق

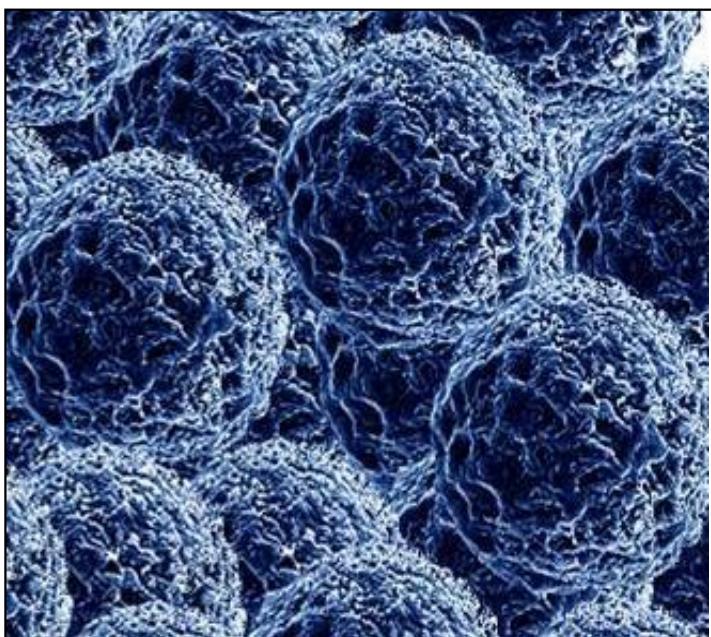
بالماء او المخلول دون ان تطفو او تنغمر وذلك لان التفاعل (الالتصاق) بين سطح الجسيمات والسائل يكون قويا بحيث يعتمد على فرق الكثافة بينهما.

2-2-6 الفولورين (Fullerene)

عبارة عن جزيئات مكونة من 60 ذرة من ذرات الكربون ويرمز لها C_{60} كروية الشكل يحتوي على 12 شكلا خماسيا و20 شكلا سداسيا ويمكن تحضيره من عدد مختلف من الذرات مثل $RbCs_2C_{60}$ ، (C_{70}) ، (C_{36}) ، (C_{48}) ، والهم هو جزيء C_{60} وله مركبات مختلفة مثل $C_{60} - CHB r_3$ ذات التوصيلية الفائقة وله القابلية على التمagnet غير قابل للانكسار.

3-2-6 الكرات النانوية (Nano Balls) :-

وهي مواد نانوية تعود الى الفلورينات ومنها كرات الكربون النانوية وتتكون من C_{60} وانها خاوية المركز وشكلها يشبه البصل (Bucky) وقدر قطرها 5 نانو متر كما في شكل (2-6)



الشكل (6-2): يمثل الكرات النانوية

4-2-6 الجسيمات النانوية (Nano particles) :-

عبارة عن مجموعة كروية من الذرات او الجزيئات (او تجمع ذري او جزيئي مايكرو سكوي) يتراوح عددها من بضع ذرات او جزيئات الى مليون مرتب بعضها مع البعض بشكل كروي نصف قطرها بين (1-100) نانو متر. ان متوسط المسار الحر الذي تقطعه الالكترونات بين تصادمين مع

الذرارات المهرزة طوبل نسبياً وهذا يحدد التوصيلية الكهربائية. تقسم الاجسام النانوية وفقا الى المقاييس النانوي الى ثلاثة انواع وهي:-

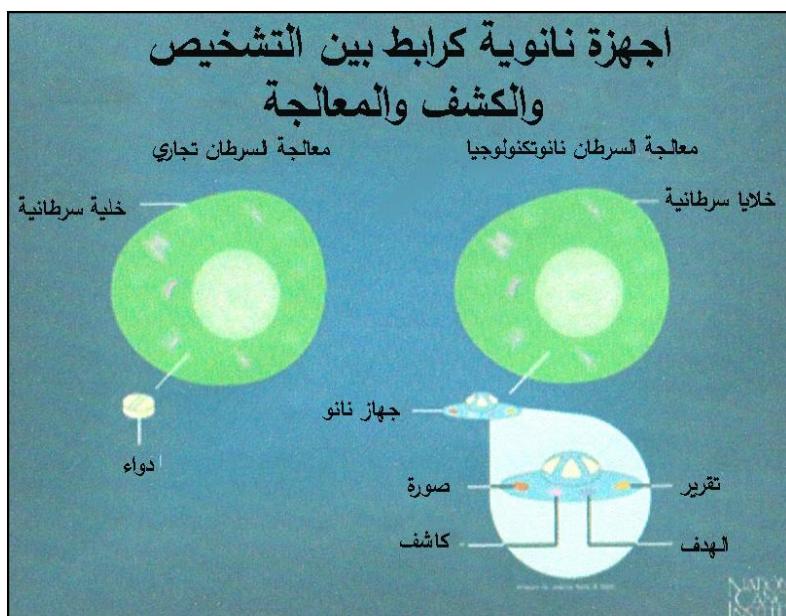
1. البئر الكمي (Quantum Well) عندما تكون هذه الجسيمات ببعد واحد.

2. السلك الكمي (Quantum wire) وهي الجسيمات النانوية عندما تكون ببعدين.

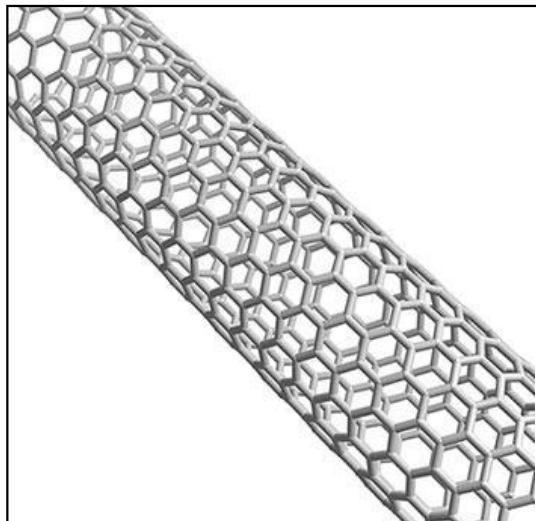
3. النقاط الكمية (Quantum dots) وهي نقاط كروية بثلاث ابعاد.

5-2-6 جهاز دندرimerz (Dendrimers):- عبارة عن جزيئات البوليمر كروية الشكل لها تركيب تفرعي يشبه الشجرة او وهو تركيب بوليمر له تفرعات تشبه الشجرة وهو جهاز مستقبل لايصال الدواء الى الخلايا المصابة وتزويدها بالدواء دون حدوث اي نتائج سلبية. كما في شكل (6-3):-

- في الطلاء والاحجار.
- حمل الادوية والفيتامينات والارتباط بالخلايا داخل الجسم.
- معالجة الامراض السرطانية بالдинاميكية الضوئية من خلال وضعها داخل الجسم وتسلیط ضوء على الجسم من الخارج ومن خلال امتصاص الجسم للضوء وتسخین الجزيئات
- مولدة جزيئات الاوكسجين وتدمير الخلايا المريضة.

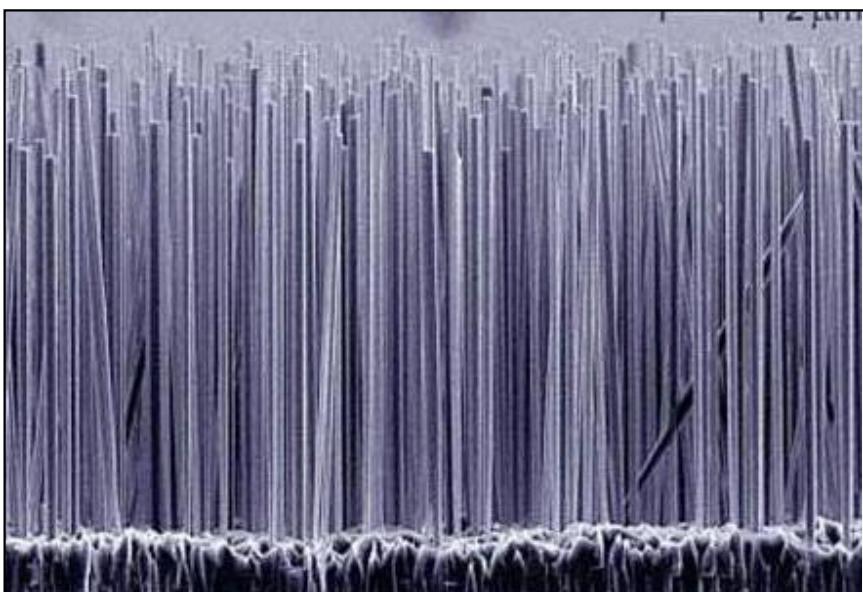


شكل (6-3): يوضح جهاز الدندرimer



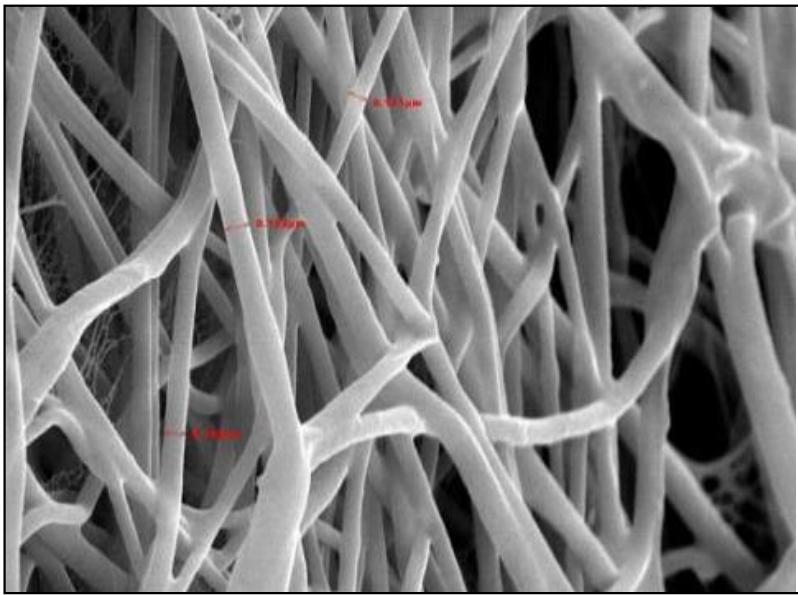
الشكل (6-4): يمثل الانابيب النانوية

6-2-6 الاسلاك النانوية (Nano wires) اسلاك ذات بعد واحد واطوال مختلفة قطرها يقل عن 1 نانو متر وتكون نسبة طولها الى عرضها اكبر من الف مرة وهي ذات توصيل كهربائي عالي نتيجة لحصر الالكترونات كميا في اتجاه واحد كما في شكل (6-5).



الشكل (6-5): يمثل الاسلاك النانوية.

6-2-7 الالياف النانوية (Nano fibers):- وهي الياف مصنوعة من البوليمرات. يتكون سطحها من عدد كبير من الذرات خواصها الميكانيكية مثل الشد والصلابة ملائمة للاستخدام في حقول كثيرة منها تنقية السوائل والغازات كما في شكل (6-6).



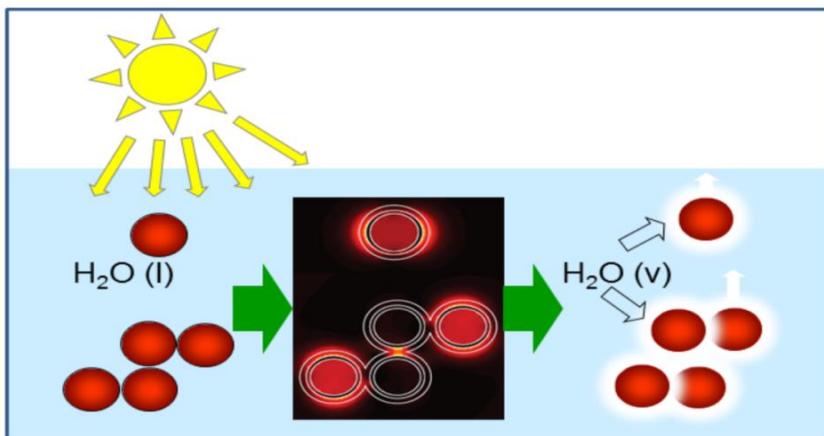
الشكل (6-6): يمثل الالياف النانوية

6-2-8 المتراكبات النانوية (Nano composites) وهي مواد ناتجة من عدة عناصر نانوية متعددة مع بعضها لتكون مركب نانوي ذات خواص افضل من خواص العناصر النانوية المنفردة التي تكونت منها.

6-2-9 المخول الحفز للعجلات (Catagytce converters for auto mobiles):-

هو مادة مساعدة تعمل على تعجيل معدل التفاعل الكيمياوي دون المشاركة في ذلك التفاعل ويوجد بشكل صلب الجزيئات المتفاعلة في الغاز او في طور السائل هي مكتفة في سطح الحفاز وفي بعض نقاطه تحدث بعض التفاعلات الداخلية مما تسبب في زيادة معدل التفاعلات الكيمياوية. موقع التكثيف على الحفاز هو سطح معابر ينتمي اوجه الذرات الداخلية او الجزيئات وحزمهما كما في شكل (6-7) المتكونة بين الموضع المعيبة والاجزاء المكتفة. هنالك عدة انواع من السطوح المعاية ولها عدة فوائد منها تقليل انبعاث الملوثات الخارجة من العوادم مثل NO_x , CO_x (حيث ان x متغير)، والهيدروكربون غير المحترق. يدخل الهواء المنبعث من ماكينة العجلة الى العوادم وهو خليط من الغازات

وتمر فوق المحفز مما يؤدي الى تحليلها حيث يتحلل NO_x الى جزيئات O_2 وذرات النيتروجين وذرات النيتروجين كذلك يتحلل الى الكاربون والاوكسجين وهي مواد غير ملوثة.

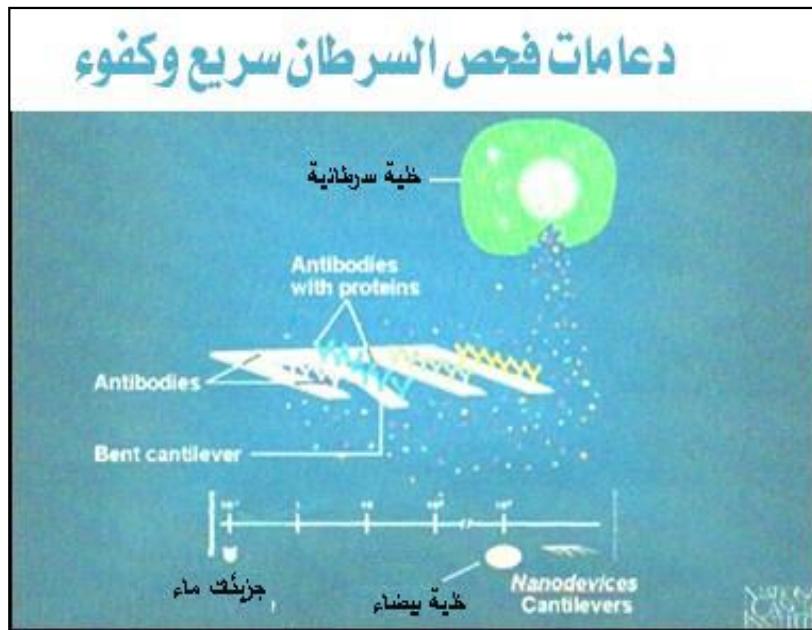


الشكل (6-7): يمثل محولة محفزة.

الشكل (6-7) يوضح استخدام تقانة النانو في ترشيح وتنقية العوادم الناتجة من محركات الاحتراق الداخلي.

10-2-6 الانابيب الكارbone النانوية (Carbon Nano tubes)

عبارة عن صفيحة احادية من الكرافيت ملفوفة على شكل انبوب اسطواني جوانبه مغطاة بالكاربون نوع 60 على شكل نصف دائرة قطرها بين 2-19 نانو متر. الشكل (6-4) يوضح انبوب نانوي من الكاربون ويعادل 100 نانو متر او اقل. كل انبوب نانوي هو عبارة عن صف من الذرات الاحادية تتكون من ملايين الذرات طوله اكبر من قطره وجداره الكارbone تتكون من اسطوانات متعركة ومن خواصه الصلاحة وشدة المقاومة وقوه شده تمت بين 50 - 200 كيما باسكال وهذا اقوى معدن معروف وتمدده الطولي يعادل 1000 كيما باسكال والاجهاد بين 5-20 وله مقاومة عاليه وخواص كهربائية جيدة وتصنع هذه الانابيب من مواد غير عضوية مثل اكاسيد الفلزات (اوكسيد الكانديوم، اوكسيد المنغنيز، المولوبيديوم) وهي تشبه انابيب الكاربون النانوية ولكن اثقل منها واصغر وهي عبارة عن شرائح من الكرافيت يتم طيها حول محورها لتكون على شكل اسطواني مجوفة او نصف كروي قطرها (1 - 100) نانو متر مفتوح من احد الجوانب ومغلق الجانب الثاني وهي مواد موصلة وشبه موصلة كما في الشكل (6-8).



الشكل (6-8): يمثل الدعامات النانوية

(Application of Nano Technology) (3-6) (Medical Application) (1-3-6)

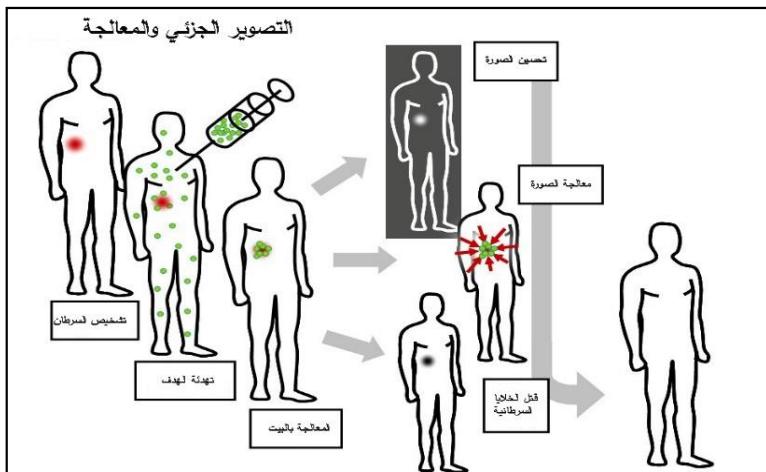
يمكن تقسيم تطبيقات النانو الطبية إلى:-

1. تطبيقات المدى القريب مثل مستحضرات التجميل ودهانات الوقاية من الشمس ومركيبات النانو في تنقيات المياه ومكافحة التلوث.
2. تطبيقات المدى المتوسط: - مثل التطبيقات الطبية المتقدمة واجهزة الفحص المتقدمة.
3. تطبيقات المدى البعيد: - تصنيع اجهزة النانو والتي تكون بحجم الجزيئات.
4. الاجهزه الطبية النانوية: - وتشمل اجهزة التشخيص الدقيق واجهزه التصوير الطبي التشخيصي مثل استخدام صبغات الاشعة الطبية بحيث تصل الى الاماكن المطلوب تشخيصها.
5. اجهزة لاصق جزيئات النانو باجسام مضادة وارسالها لتلتحم بالمايكروبات داخل الجسم ومن ثم استلام اشارات من جزيئات النانو لتشخيص الاصابة بهذه المايكروبات.

6. علاج الاضرار الخلوية ويتم في علاج السرطان حيث يتم ارسال غواصات نانوية او اصداف نانوية محملة بجزيئات النانو الى الخلايا السرطانية وتتمركز فيها ومن ثم يتم تسخينها عن طريق موجات تردديه معينة مما يؤدي الى قتل خلايا السرطان دون الاضرار بخلايا الجسم كما في شكل (6-8).
7. استخدام النانو في صناعة نوائق متناهية الصغر تحمل الجرعات الدوائية وهي مصممة بطريقة لا تعرف عليها خلايا المناعة في الجسم وتقوم بعمليتين عند وصولها منطقة الورم.
8. غلق الشعيرات الدموية التي تغذى الورم السرطاني.
9. اطلاق المكونات الكيميائية او الاشعاعية لقتل الخلايا السرطانية.
10. استخدام بعض انواع جسيمات النانو لبناء الانسجة الجلدية واعدادها الى حالتها الطبيعية ومساعدة الليزر.
11. عمل حام الاوعية الدموية بعد قطعها دون الحاجة لخياط الجراحة.
12. تحضير او اصلاح بعض الانسجة المريضة بدلا عن زراعة انسجة لها.
13. روبوتات متناهية الصغر لكشف اماكن الاعطال واصلاحها او مهاجمة المكروبات والطفيليات والقضاء عليها.

2-3-6 الطب النانوي nano Medical

من أهم خصائص تقنيات النانو أنها تساهم بشكل كبير في علاجات أمراض السرطان عن طريق إستخدام الجسيمات النانوية في التصوير بالرنين المغناطيسي لتحديد موقع الأورام السرطانية بدقة عالية ، كما أنها تدخل في تصنيع الأدوية عن طريق مسحوق النانو وهو عبارة عن مركب نانومترى قطره أقل من 100 نانومتر، هذا بالإضافة إلى تقنية توصيل الأدوية والعقاقير عن طريق الأنابيب النانومترية كما في الشكل (9-6).



الشكل (6-9): يوضح كيفية توصيل التصوير والمعالجة عن طريق الأنابيب النانومترية.

6-3-3 الدراسات والتطبيقات الطبية المستقبلية للنانو تكنولوجيا

(Future studies and applications for nano technology medicine)

تستخدم تقنية النانو تكنولوجيا في عدة مجالات علاجية تذكر منها:-

1. علاج التسوس البكتيري
2. علاج الفشل التنفسى
3. علاج الاصابات الجسمانية
4. علاج الامراض الوراثية من خلال احلال واستبدال الكروموسومات المعينة.

6-3-4 المنتجات الطبية النانوية (Medical nano products)

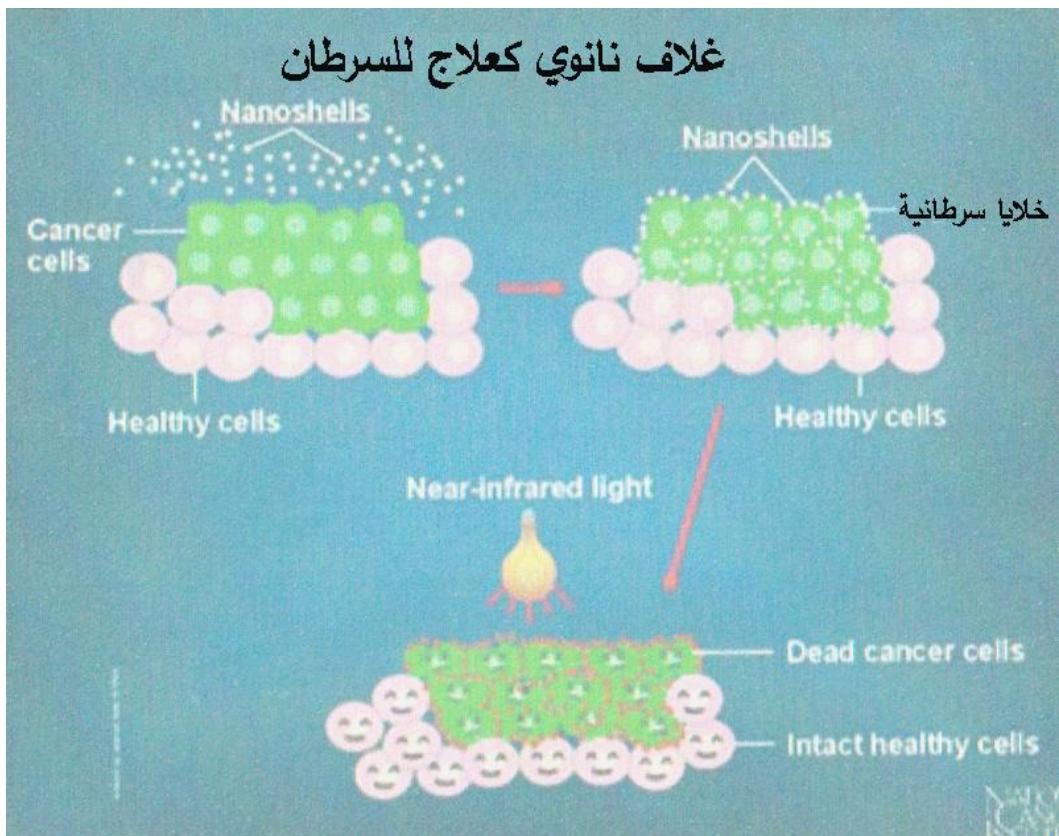
اما في مجال استخدام المواد النانوية في انتاج المركبات والمعدات الطبية فنذكر منها:-

1. مشارط جراحية حساسة نانوية
2. استخدام اوكسيد النانوي في اجهزة التصوير الطيفي
3. كبسولة نانوية لتوصيل الادوية الى اماكن محددة في الجسم

6-3-5 المعدات والاجهزة الطبية النانوية الدقيقة (Nano medical tools and apparatus)

- جهاز الدعامة البارزة النانوية (cantilever) وابعاده تساوي ابعاد كريات الدم البيضاء

. ويستخدم لرصد واكتشاف الخلايا المصابة بالسرطان كما في شكل (6-10).



شكل (6-10): يوضح المبدأ الاساسي لعمل اصداف النانو في علاج الخلايا السرطانية

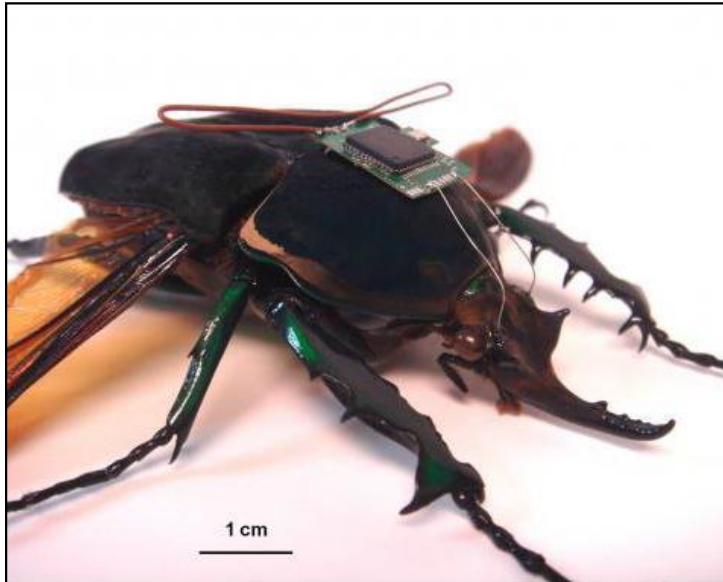
6-3-6 التطبيقات العسكرية (Nano Military):-

العسكرية والامنية تتضمن ما يلي:-

1. تصنيع طائرة الشبح التي تم استخدام المواد النانوية في انتاجها.
2. انتاج غواصات نانوية صغيرة الحجم ذات مقاومة عالية للاصدمات الحرارية والميكانيكية المختلفة.
3. تصنيع طائرات صغيرة الحجم من مواد نانوية تستطيع اختراق الرادارات.
4. المباني وامعسکرات ومعدات التمويه.
5. ملابس الميدان المصنوعة من الياف دقيقة متناهية الصغر متعددة الالوان للتمويل العسكري والقتالي المصنوعة من المواد النانوية.
6. تصنيع الريبوتات النانوية (Nano robots) ذات الاحجام الصغيرة المستخدمة لتفتيش مواقع القتال

7. صنع طائرات صغيرة تجسسية.

8. صنع حشرات صغيرة بحجم 200 ميكرون لتعقب الاشخاص وحقن اجسامهم بالسموم القاتلة لتصنيع اقراص تعيد عمليات الاستقطاب من خلايا جسم الانسان للبقاء عدة ايام بدون نوم او طعام كما في شكل (11-6).



الشكل (11-6): يمثل حشرات نانوية صغيرة.

9. استخدام نحل يكشف المتفجرات.

10. صنع اجهزة رصد اذهان الناس المشكوك بهم عن بعد لمراقبتهم والتجسس على افكارهم (قراءة الافكار)

11. ايجاد بدائل الكتروني لجزء من دماغ الانسان (قرن امون) لتحميل الذاكرة بمعلومات كثيرة وتخزين المعلومات المعقدة لتحقيق التواصل بين ادمغة الناس.

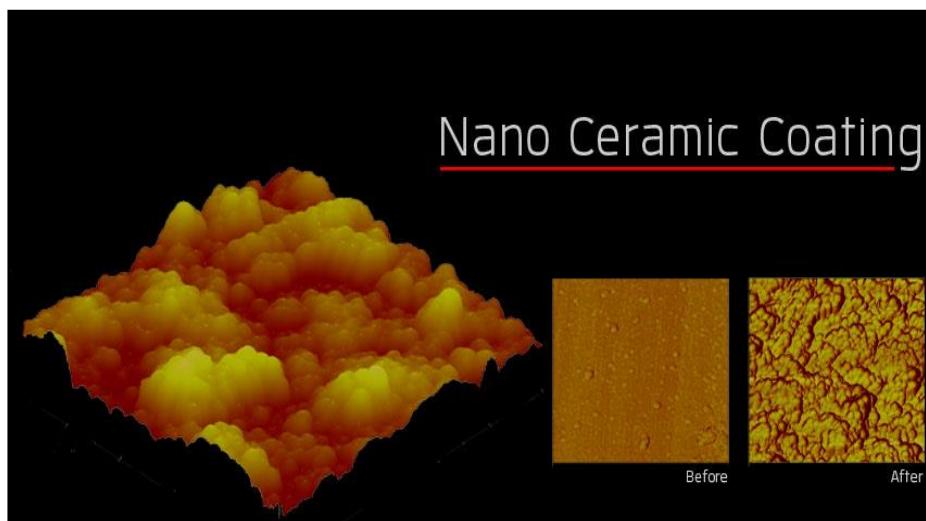
7-3-6 الادوات المنزلية :-

- التنظيف الذاتي للاواني والسطح للاجهزة المصنوعة من المواد السيراميكية النانوية والزجاج كما في شكل (12-6).



الشكل (6-12): يمثل اواني سيراميكية نانوية

- أصبحت هناك أنواعاً من السيراميك والزجاج تحتوي على جزيئات سيراميك نانوية تزيد من نعومتها وتجعلها أكثر مقاومة للحرارة وأسهل في التنظيف مثل المكواة ، كما في الشكل(6-13).



الشكل(6-13): يوضح إستخدام تقانة النانو في صناعة الأدوات المنزلية.

8-3-6 البصريات - optics

- تصنيع نظارة شمسية مطلية بمادة البوليمر الرقيقة جدا والمضادة للانعكاس.
- طلاء سطحي مقاوم للخدوش.

بصريات النانو: تم إطلاق نظارات شمسية مصممة بطلاءات سطحية مقاومة للخدش عن طريق مكونات نانوية، بالإضافة إلى أن بصريات النانو تعمل على الزيادة في دقة تصحيح بؤرة العين وتستخدم في صناعة قرنية العين كما في الشكل (14-6).



الشكل(14-6): يوضح استخدام تقنية النانو في البصريات.

9-3-6 الاتصالات:- communication

- تصنيع الشرائح الصغيرة (Micro chips) المستخدمة في الاتصالات والحواسوب والادوات الطبية.

10-3-6 الاغذية النانوية:- Nano Foods

تمكنت شركة كرافت (Kraft) صنع مشروبات مبرمجة الالوان ولا طعم لها متضمنة جزيئات النانو لللون والطعم عند وضعه في المايكرووف على تردد معين ينتج عصير ليمون وعلى تردد اخر يصبح شراب تفاح وهكذا.

- انتاج زيوت الكانولا، وشاي نانوي، وشكولاتة الحمية.
- تحسين المذاق والفوائد الصحية للكوكا دون اضافة المزيد من السكر.
- حفظ الاغذية خلال التعبئة او النقل.
- معالجة النفايات وحفظ الامن الغذائي.

الأغذية النانوية: أصبحت عملية إنتاج الأغذية تعتمد على تقانة النانو من خلال مشروع تقانة النانو الناشئة التي تتضمن ثلاثة أنواع من الأطعمة مثلاً زيت الكانولا الذي يحتوي على نقاط نانوية تحمل

فيتامينات ومعادن ومواد كيميائية نباتية تمر عبر الجهاز الهضمي والبورياء ، والشاي النانوي بالإضافة إلى شوكولاتة الحمية التي تسمى نانوسيوتيكال شوكوليت التي تحتوي على كتل نانوية تعمل على تحسين المذاق دون الحاجة إلى إضافة السكر كما في الشكل(6-15).



الشكل(6-15): يوضح استخدام تقانة النانو في صناعة الأغذية.

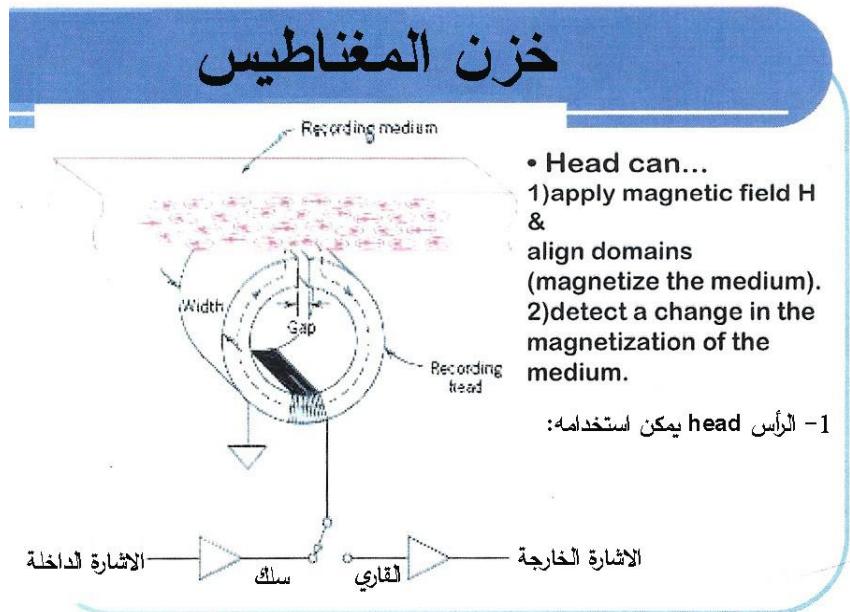
المصباح النانوي: تستخدم تقنية النانو في مجالات عدة للطاقة التي تمثل في التخزين والتحول وتحسين التصنيع، فهناك المصباح النانوي الباعث للضوء الذي يؤدي إلى ترشيد استهلاك الطاقة الكهربائية في الإضاءة، كما أنها تساعد في زيادة فعالية تحول الضوء الحراري من خلال استخدام المياكل النانوية من الخزم ذات الفجوات، وتعمل تقنية النانو على تحسين كفاءة محرك الاحتراق الداخلي عن طريق تطوير مواد جزيئية نانوية يتم رشها على السطح فتحوله إلى مصدر للطاقة الشمسية وبالإضافة إلى هذا فتعتبر الطاقة النانوية صديقة للبيئة حيث أنها فعالة في تقليل الملوثات الصادرة من محرك الاحتراق من خلال مرشحات مسامية نانوية تعمل على تنقية وتنظيف العوادم من خلال محولات محفزة وجزيئات معادن نبيلة نانوية.

6-4 تطبيقات المواد المغناطيسية Application of nano magnetite materials

تستخدم المواد المغناطيسية في جميع الاجهزه والمعدات الكهربائية مثل الحركات الكهربائية و المحولات والمولدات والمعدات الكهربائية المختلفة و مواد خزن المعلومات، انتاج المغناط القوية الدائمة في القدرة الكهربائية.

الخزن المغناطيسي: تخزن المعلومات وتسترجع بواسطة الاقراص المغناطيسية و باستعمال الرؤوس الكهرومغناطيسية وكما في شكل (16-6)

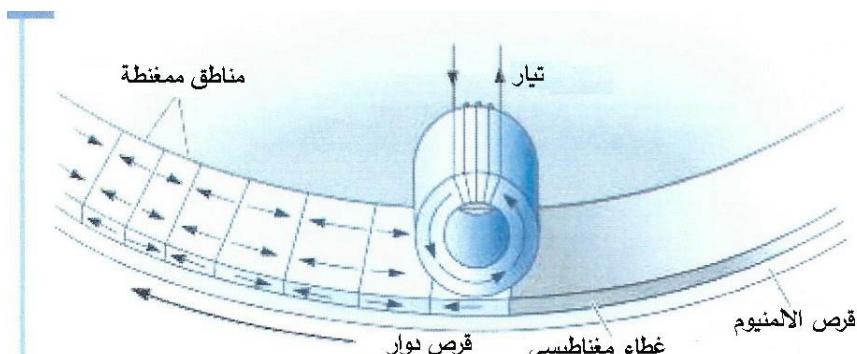
جزء الرأس يحتوي على مجال مغناطيسي وحقول مصففة على استقامة واحدة تمثل وسط التخزين المغناطيسي الذي يطرأ في مغناطيسية الوسط.



الشكل (16-6): يمثل محولة محفزة.

القرص الدوار عبارة عن مقاطعات رأسية مغناطيسية على شكل قرص دوار تقوم هذه الرؤوس المغناطيسية بعملية التخزين من خلال مرور تيار كهربائي يمر خلال القرص كما في شكل (6 - 17 أ -

(ب)



شكل (17-6) أ

خزن المعلومات بواسطة المواد المغناطيسية

recording medium

سطح التسجيل



Simulation of hard drive
courtesy Martin Chen.

- نوعين من المواد

1) Particulate: needle-shaped $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. +/- mag. moment along axis. (tape, floppy)

Adapted from Fig.
20.19, Callister
6e.



$\sim 2.5\mu\text{m}$

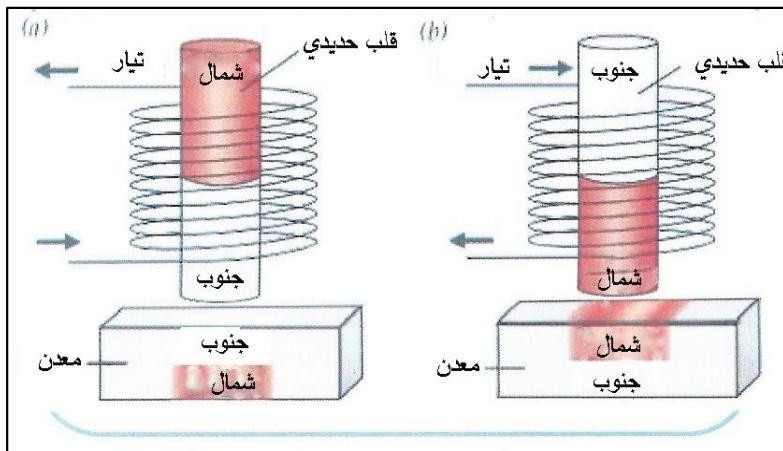
2) Thin film: CoPtCr or CoCrTa alloy. Domains are $\sim 10\text{-}30\text{nm}!$ (hard drive)

Adapted from Fig.
20.20(a), Callister 6e.

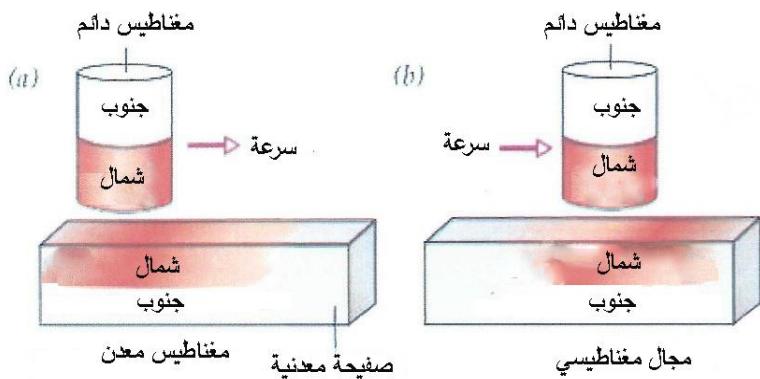


شكل (17-6) ب

استخدام المجالات الكهربائية في المصاعد الكهربائية وكما في الشكل (18-6 أ - ب)



شكل (18-6) أ



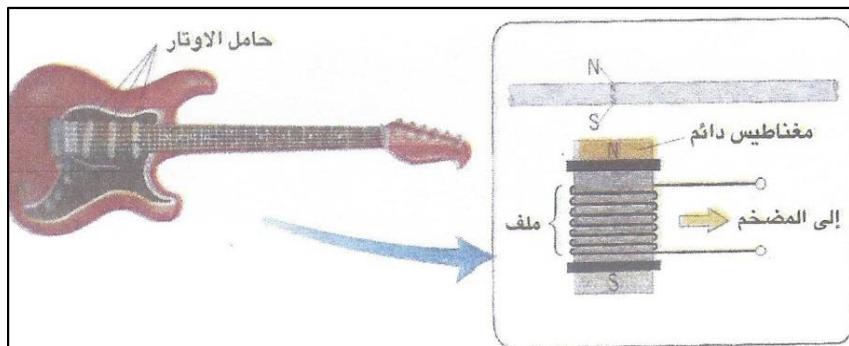
شكل (18-6) ب

استخدام ظاهرة الحث الكهرومغناطيسي في خزن المعلومات في بطاقة الائتمان كما في شكل 19-4 أ- ب) عند تحريك بطاقة الائتمان (بطاقة خزن المعلومات الممغنطة امام ملف سلكي يستحدث تيار كهربائي ويضخم ويجعل الى نبضات فولطية فيها المعلومات المطلوبة.



شكل (19-6) أ : بطاقة الائتمان

تصنع اوتار القيثار من مواد فيرو مغناطيسية تتمغنط خلال اهتزازها بواسطه ملفات سلكية يحتوي كلأ منها على ساق مغناطيسية وتوضع هذه الملفات تحت اوتار القيثار وعند اهتزازها يستحدث فيها تيار كهربائي متناوب تردد يساوي تردد الاوتار كما في شكل (19-6 ب)

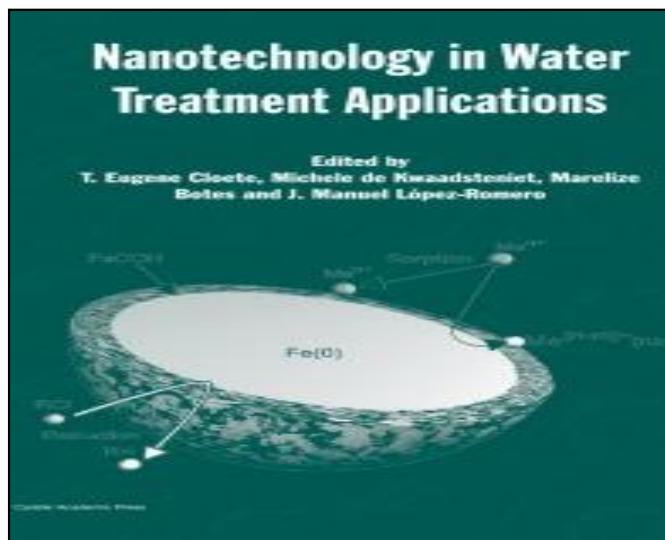


شكل (6-19) ب: القيثار الكهربائي

6-5 تطبيقات النانو في معالجة المياه:

تستخدم تقنية النانو في تصنيع مواد نانوية (مرشحات) تعمل على معالجة المياه السطحية ومياه الصرف الصحي والمياه الجوفية، حيث أن لديها القدرة الفائقة على التخلص من الملوثات كما في الشكل (1-1).

.(20)



الشكل (6-20): يوضح استخدام تقنية النانو في معالجة ملوثات المياه.

6- الزراعة النانوية: Nano-agriculture

تعمل تطبيقات النانو على تحسين إنتاج الغذاء بالكامل بدءاً من بدء عملية الإنتاج وإنتهاً بالتعبئة ومعالجة النفايات، كما أن لها أثراً كبيراً في زيادة الكفاءة الإنتاجية للمساحة المزروعة وتقليل نسبة هدر المياه كما في الشكل (6-21).



الشكل(6-21): يوضح استخدام تقنية النانو في مجال الزراعة.

7- تقانة النانو في مستحضرات التجميل:

Nano technology in cosmetic materials

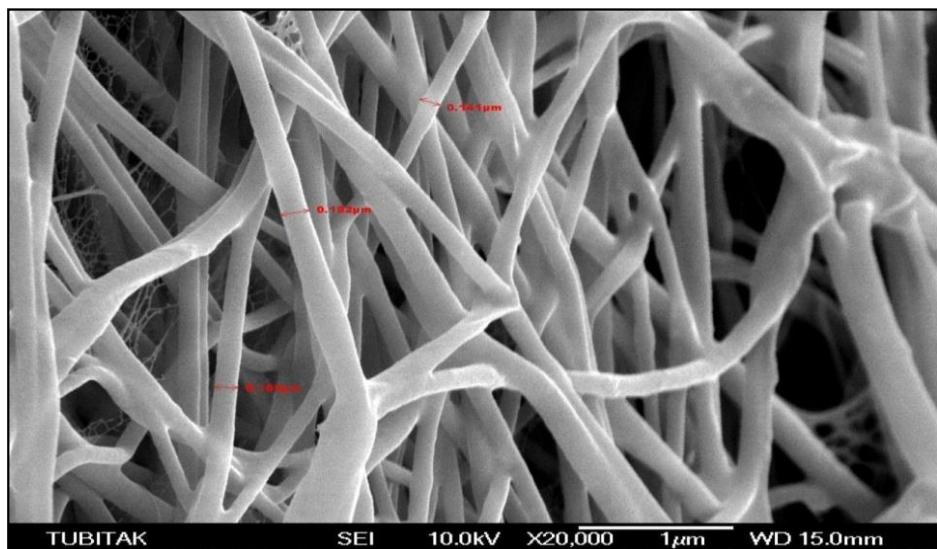
من أهم مجالات تقانة النانو في مستحضرات التجميل هي صناعة واقي لأشعة الشمس المكونة من جزيئات نانو معدنية مثل ثلائي أوكسيد النيتريوم النانوي أو أكسيد الزنك النانوي الذي يحمي الجسم من أشعة الشمس فوق البنفسجية كما في الشكل (6-22).



الشكل(6-22): يوضح استخدام تقانة النانو في مستحضرات التجميل.

6-8 الألياف النانوية في صناعة النسيج:

تستخدم الألياف النانوية في صناعة أقمشة مقاومة للمياه والبقع كما أنها مقاومة للأنكماش، كما أنها تساعد على التقليل من غسيل الأقمشة المصنوعة من الألياف النانوية وبدرجات حرارة أقل كما في الشكل(6-23).



الشكل(6-23): يوضح كيفية استخدام الألياف النانوية في صناعة الأقمشة.

6-9 تطبيقات النانو في البناء: Nano technology in building

تساهم تقنيات النانو بزيادة معدل بناء المنشآت ونماط حات السحاب بصورة أسرع وبتكلفة أقل بكثير من المنشآت العادية كما في الشكل(6-24).



الشكل(6-24): يوضح استخدام تقنيات النانو في البناء والأنشاءات.

1-9-6 جدران وشوارع لتنقية الهواء walls and streets for air refinement

في العام 2005، قامت شركة الأنشاءات السويدية العملاقة (Skanska) ببناء جدران خرسانية تفكك إنبعاثات عوادم السيارات في الأنفاق. كما أعلنت إمكانية صنع حجارة رصف للطرق تنظف الهواء في المدن. وذلك ضمن مشروع سويدي فنلندي مشترك لتطوير منتجات أسمنتية يتم طليها بشائي أوكسيد النيتانيوم، الذي يستعمل غالباً في الطلاء الأبيض ومعجون الأسنان ويصبح تفاعلياً بشكل كبير عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية.

لقد أصبحت الأبحاث في هذا المجال ممكنة من خلال النانوتكنولوجيا، حيث يتم تصميم مواد البناء على المستوى الجزيئي الدقيق. وتصبح الخصائص المحفزة لبائي أوكسيد النيتانيوم فعالة عندما يستعمل في طبقة رقيقة جداً، أو في جسيمات مجهرية على نطاق النانو. وتتوافر في السوق مجموعة من المنتجات الذاتية التنظيف المطلية بـ «Crestal active»، بما في ذلك زجاج النوافذ وبالاط السيراميك. وثمة أمثلة على هذه الإستعمالات. ففي روما، صنعت الجدران المقوسة لكنيسة ميزوريكورديا العصرية التصميم من خرسانة ذاتية التنظيف تساعد في بقاء سطوحها بيضاء لامعة. وفي اليابان، تمت

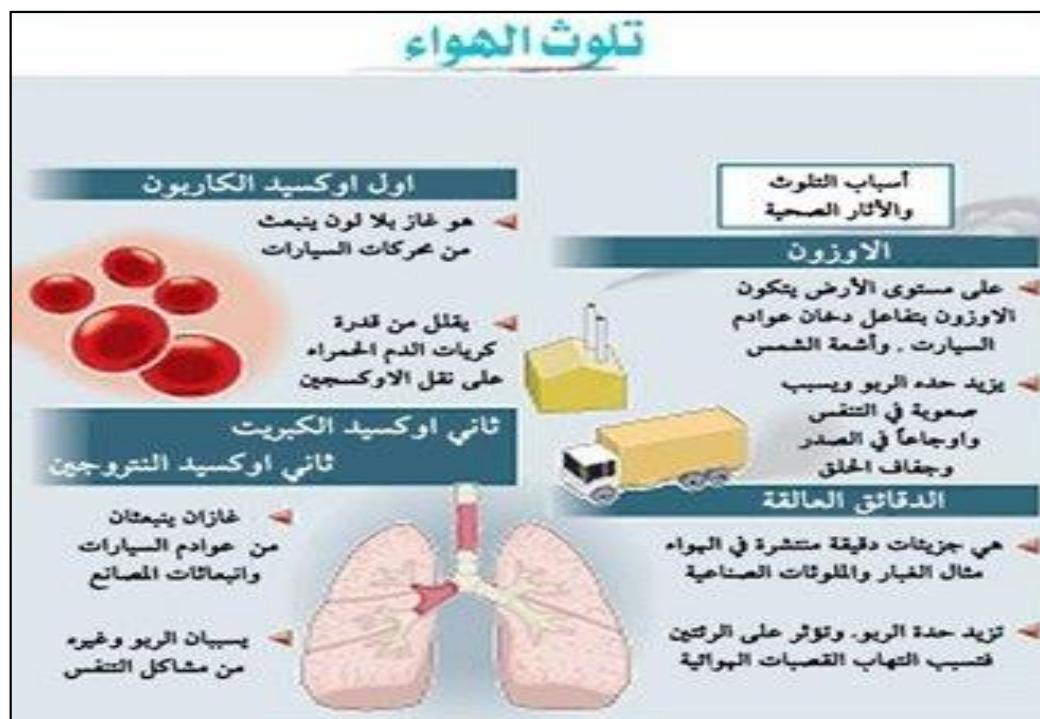
تغطية عدة أبنية حديثة، من بينها مبنى مارونوشي في وسط العاصمة طوكيو ببلاط محفز ضوئياً للحد من زوال الألوان نتيجة التلوث.

و يعمل «**Crestal active**» حيث يقوم بتفكيك غازات أوكسيد النيتروجين، فتحول إلى حمض النيتريك الذي يتفاعل سريعاً مع كربونات الكالسيوم الموجودة في الطلاء ، فيُفتح التفاعل نيترات الكالسيوم وكميّات قليلة من الماء وثنائي أوكسيد الكربون. لاحقاً، تذوب نيترات الكالسيوم في الماء وتزال بسهولة عن غشاء الطلاء ليكرر عمليته التنظيفية (**Free Radicals**) على الغشاء الرقيق للطلاء، وتحفز طاقة الضوء ثباني أوكسيد التيتانيوم ، فيتحول بخار الماء إلى جذوره الحرّة. كذلك، يحتجز ثباني أوكسيد التيتانيوم غازات صناعية مثل أكسيد الكبريت، فتحول إلى نيترات الكبريت الأقل ضرراً. وهو يمنع البكتيريا والufen والأوساخ من الالتصاق بالسطح المطلية به. وثمة 17 ألف لوح من الزجاج الذي تكون ظلة محطة (سانت بانكراس) للقطارات في لندن، تم طلاؤها بطبقة تحتوي على ثباني أوكسيد التيتانيوم. وتحدث داخل هذه الطبقة تفاعلات على نطاق نانوي تؤدي إلى إزالة الأوساخ والبكتيريا. وهذا الطلاء المتفوق الجاذب للماء يتيح للزجاج أن يغطيه الماء، رافعاً عنه الأوساخ ومسهلاً إنجرافها.

10-6 تطبيقات النانو في البيئة

10-6-1 وقائي: protection

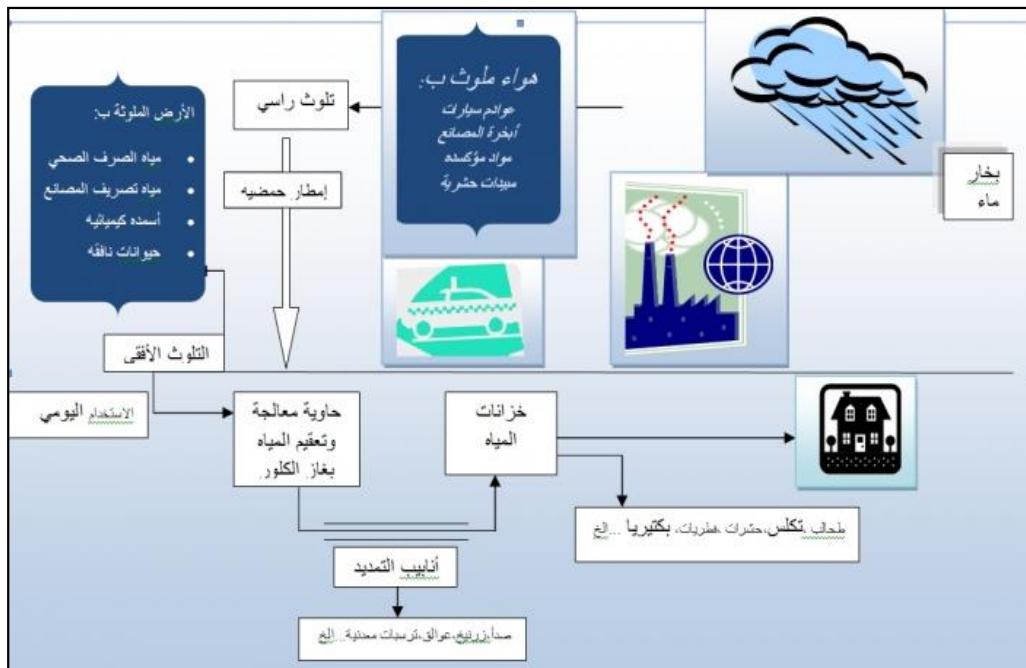
إنَّ وجود جسيمات عضوية وغير عضوية في الهواء غير التركيبة الطبيعية له هي التي تشكل تلوث الهواء. ومسبيات تلوث الهواء كثيرة، وهي الأكثر إنتشاراً، ولعلَّ أبرزها (عوادم المصانع والسيارات ، الإشعاعات الذرية الطبيعية والصناعية، والأشعاعات وال WAVES الناتجة عن الأجهزة الألكترونية). وتلوث الهواء يعني الضرر بالمرتبة الأولى للنبات وصحة الإنسان، وإنَّ ارتفاع درجة الحرارة وظاهرة الإحتباس الحراري هي دليل على هذا التلوث، والأمطار الحمضية هي دليل على مكافحة البيئة بقدر ما تستطيع لدفع الملوثات عنها كما في الشكل (6-25).



الشكل (6-25): يوضح أسباب تلوث الهواء.

6-10-2 تلوث الماء (التلوث المائي): water contamination:

لا يخفى على أحد أهمية الماء للإنسان ولكل الكون ، ولا يغفل أحد عن الحيز الكبير الذي يشغل الماء من الكره الأرضية ، حيث يشكل نسبة 71% من الأرض، و70% من جسم الإنسان ، وقد أثبتت دراسات أن الخلية الصغيرة تعتمد في بناءها على الماء، فإذا تلوث الماء هذا يعني أنه أخطر أنواع التلوث على كافة المستويات. وتمثل أسباب تلوث الماء في تلوث مياه البحار والآبار من وصول النفايات والمواد الضارة إليها ، وتلوث مياه الأمطار؛ فالمطر قبل نزوله للأرض يسير بالسحب في الهواء وإذا كان الهواء ملوث فهذا يعني تلوث الماء الذي في الهواء قبل أن ينزل على شكل أمطار، وللمفاعلات النووية أضرار على صعيد الماء، وكذلك مياه المجاري التي تصعد للآبار، وعوادم المصانع والمبيدات الحشرية. وب殃ل التلوث بجسم الإنسان عن طريق تناوله للنباتات واللحوم التي وصل إليها التلوث من الحشرات، وهو كسم بطيء للإنسان، هذا إذا لم تصل المياه الملوثة إلى المزارع والنباتات فسيكون كل ما يؤكل سام كما في الشكل(6-26).



الشكل(6-26): يوضح أسباب تلوث الماء.

Earth contamination (التلوث الأرضي):

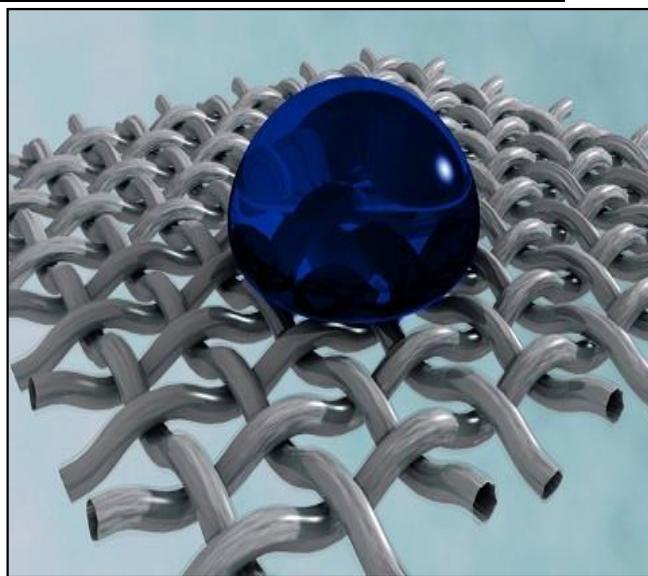
وهو وصول الملوثات للترة، وتأثرها بالأسدمة الكيميائية العضوية والغير عضوية ، وإن للزحف العمري للمناطق الزراعية هدر للترة الخصبة الصالحة، مما أدى إلى ظهور ظاهرة التصحر كدليل للتلوث كما في الشكل (27-6).



الشكل (6-27): يوضح أسباب تلوث التررة.

11-6 تكنولوجيا النانو في تنقية المياه والهواء

Nano technology air and water refinement



الشكل (6-28): يوضح استخدام تكنولوجيا النانو في تنقية المياه والهواء.

تشير الإحصائيات إلى أن نحو عشر سكان العالم (780 مليون شخص)، لا يحصلون على مياه شرب نظيفة. ويحصد الماء الملوث بالبكتيريا و الفيروسات و الرصاص و الزرنيخ الملايين من الأرواح كل عام ومن أجل ذلك طور الباحثون في (معهد التكنولوجيا الهندية بمدراس) نوعاً جديداً من الأنظمة الخémولـة لتنقية المياه المعتمدة على نظم الترشيح النانوية للجسيمات متناهية الصغر.

وقام العلماء بهذا العمل كمساعدة للوصول إلى الأهداف الإلـامـائية للألفية التي أعلنت عنها الأمم المتحدة عن طريق مضاعفة عدد الأشخاص الذين يمكنهم الحصول على مياه الشرب المأمونة بـاستمرار بحلول عام 2015م. وإبتكرت الجمـوعـة الـبحـثـيـة من العـلـمـاءـ الهـنـدـوـنـ نظامـاً مـحـمـولاً لـتنـقـيةـ المـيـاهـ يـرـشـحـ (10 لـترـاتـ) من المـيـاهـ النـظـيفـةـ فـيـ السـاعـةـ. وـيـزـيلـ المـرـشـحـ (الـفـلـتـرـ) النـانـوـيـ المـوـجـودـ فـيـ الجـهاـزـ الجـزـيـئـاتـ مـتـنـاهـيـةـ الصـغـرـ كـمـاـ يـزـيلـ جـمـيعـ الـمـلـوـثـاتـ وـالـمـخـاطـرـ الـبـيـوـلـوـجـيـةـ النـاجـمـةـ عـنـ الطـحالـبـ وـالـفـطـريـاتـ وـالـبـكـتـيرـياـ وـالـفـيـرـوـسـاتـ وـغـيـرـهـاـ.

إن من أهم أهداف هذا العمل هو تطوير نظام يستخدم التقنية النانوية لتنقية المياه و توفير مياه صالحة للشرب حتى لأفقر المجتمعات المحلية في الهند وغيرها من البلدان الأخرى التي تشاركها محنة تلوث المياه.

وهذا الجهاز (المرشح النانوي) رخيص الثمن ويمكنه أن يزيل الميكروبات الخطرة و المواد الكيميائية من مياه الشرب بشكل فعال لحل هذه المشكلة ، كما يمكن أن يمد هذا الجهاز عائلة مكونة من خمسة أفراد بماء النظيف لمدة عام كامل. والسعر المتوقع لهذا الجهاز هو (16 دولاراً). وعلى الرغم من توافر أنظمة ترشيح رخيصة من قبل ، إلا أن هذا النظام هو أول جهاز يمكنه الجمع بين القدرة على قتل الميكروبات والقدرة على إزالة الملوثات الكيميائية مثل الرصاص و الزرنيخ في آنٍ واحد.

ويستخدم هذا النظام مرشحان بمكونات منفصلة لتنقية المياه من الميكروبات والمواد الكيميائية، فيمكن تخصيص نظام لتخلص المياه من الملوثات الميكروبية أو الملوثات الكيميائية أو كليهماً اعتماداً على إحتياجات المستخدم.

وفي هذا النظام يتبين أن مرشح الميكروبات يعتمد على الفضة النانوية المضمن في "قفص" مصنوع من الألومنيوم و الكيتوzan ، وهو نوع من الكربوهيدرات المشتقة من كيتين القشريات. وتستخدم في هذا المرشح (الفلتر) الجزيئات النانوية التي تطلق آيونات الحديد و الزرنيخ المحسورة لصنع المرشح الكيميائي. ويمكن أن تُستخدم تقنية "القفص" مع الجسيمات النانوية الأخرى لتنقية الملوثات المستهدفة مثل الرئق.

ويقتل الغشاء المرشح في الجزء العلوي البكتيريا و الفيروسات، والكتلة الحوربة في الجزء السفلي يمكن أن تكون مخصصة للتزوّد بالمرشح الثاني للرصاص أو الزرنيخ، ولا يتطلب ترشيح المياه أي كهرباء لأنها مصنوعة من المرشحات الشبيهة بالطمي في درجة حرارة الغرفة، وتتحدد ألياف الكيتوzan مع جزيئات هيدروكسيد الألومنيوم النانوية (AlOOHNp) لتشكيل "قفص" من مادة شبيهة بالطمي لحماية الفضة النانوية من الترسب حتى لا تقلّل من قوة قتل الميكروبات.

وأوضح فريق العلماء مؤخراً، كيف يُؤدي جهازهم الجديد وظيفته، وكيف يعمل على إزالة الملوثات النانوية والمخاطر البيولوجية، والمعادن الثقيلة السامة أيضاً. ويكون هذا النظام الجديد من عملية ترشيح على مراحلتين، ويوفر (10 لترات) من المياه النظيفة في غضون ساعة واحدة.

ويقول الفريق: "إن التحدي الأكبر الذي واجهنا كان معرفة كيفية نقل آيونات الفضة إلى المياه لتنتم معالجتها من دون استخدام أي كهرباء". وكان على العلماء الالتزام أيضاً بإستخدام كمية ضئيلة من آيونات الفضة لتلبية معايير السلامة الدولية.

ولقد تغلب العلماء على هذه المشكلة عن طريق استخدام المواد الجديدة التي توظف الفضة النانوية عن طريق حصارها داخل بنية صغيرة تشبه القفص مصنوعة من مواد صلصالية. واستخدم العلماء جسيمات نانوية أخرى لإنشاء مرشحات تقتل البكتيريا وتقتصر المعادن الثقيلة من الماء، مما يجعلها صالحة للشرب وإستخدامها في أغراض الطهي.

وتقوم المرحلة الأولى بالخلص من الفيروسات والبكتيريا وغيرها من الكائنات الحية الدقيقة الخطيرة الأخرى، وتقوم المرحلة الثانية بإمتصاص المعادن الثقيلة مثل الرصاص والزرنيخ. والنتيجة النهائية هي جهاز محمول رخيص الكلفة لتنقية المياه مقارنةً بأنظمة الترشيح المحمولة المشابهة الأخرى، ولكن المعالجة في حد ذاتها أرخص من أي نظام بديل، وتصل كلفتها إلى أقل من (ثلاثة دولارات) سنويًا فقط دون إستخدام أي مصدر للطاقة.

وهذه المرشحات تعمل جيداً لسنة واحدة أي تجهيز(3600 لتر تقريباً)، ثم يتم إستبدالها بعد ذلك، ويمكن تشغيل الترشيح أكثر من مرة في اليوم إذا لزم الأمر.

ويمكن أن يساعد الجهاز في إنقاذ حوالي (2 مليون) شخص سنويًا. فقد لاحظ الباحثون أن الحصول على مياه الشرب النظيفة لا يزال يشكل مشكلة كبيرة في جميع أنحاء العالم، وأن وجود إبتكارهم في متناول أيادي الجميع من شأنه أن ينقذ ما يقارب من (2 مليون) شخص سنويًا أي حوالي(6-42) في المئة من الوفيات بسبب الإسهال وحده ، ومعظم ضحاياه من الأطفال.

ويعتقد الباحثون أن هذا الجهاز قادر على توفير مياه الشرب لأسرة مكونة من خمسة أفراد. ولكنهم لم يعلنوا عن الجهة التي ستصنع الجهاز الجديد أو متى يمكن إتاحته للبيع كما في النموذج الأولي للمرشح الموضح في الشكل(29-6).



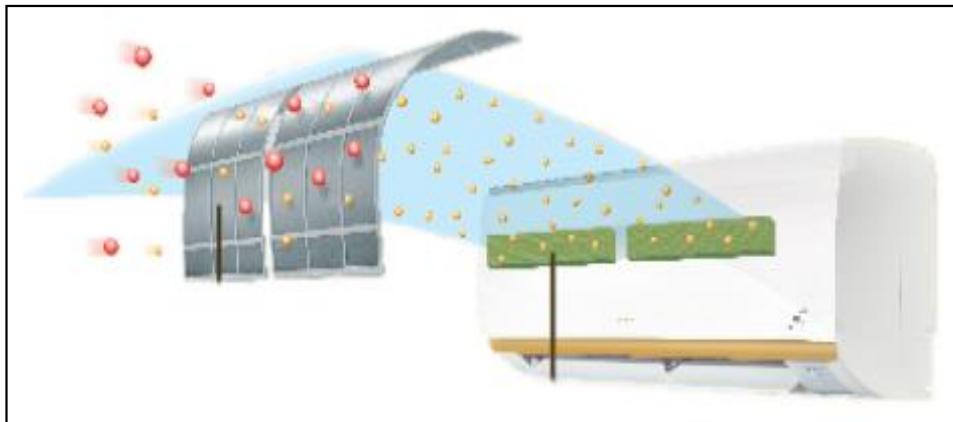
الشكل (6-29): يوضح صورة للنموذج الأولي للمرشح النانوي.

12-6 تكنولوجيا النانو لتنقية الهواء

كثيراً ما نسمع ونشاهد اليوم، تقارير عن توافر أجهزة تكييف مزودة بفلاتر هوائية خاصة قادرة على التخلص من البكتيريا العالقة بجو الغرف المغلقة وتنقيتها من العوالق الدقيقة التي تضر جسم الإنسان عند إستنشاقها. ونشاهد كذلك في الأسواق كثيراً من الأجهزة التي توظف الحفرات الضوئية النانوية لتنقية الوسط الهوائي الداخلي للمنازل وتخلصه من الروائح الكريهة.

- فلتر تنقية الهواء بـأستخدام تقنية النانوتيتانيوم

تعتبر تنقية الهواء بـأستخدام النانو تيتانيوم من التقنيات الحديثة الرائدة ، وبها يتم الاستعانة بمحفز النانوتيتانيوم المعدل والذي يعمل على مكافحة البكتيريا والجراثيم ومقاومة الفطريات ومسببات الحساسية والروائح الكريهة كما في الشكل (6-30).



الشكل(6-30): يوضح صورة لتقنية النانوتيتانيوم لتنقية الهواء.

وأهم قدرات فلتر النانوتيتانيوم في تنقية الهواء

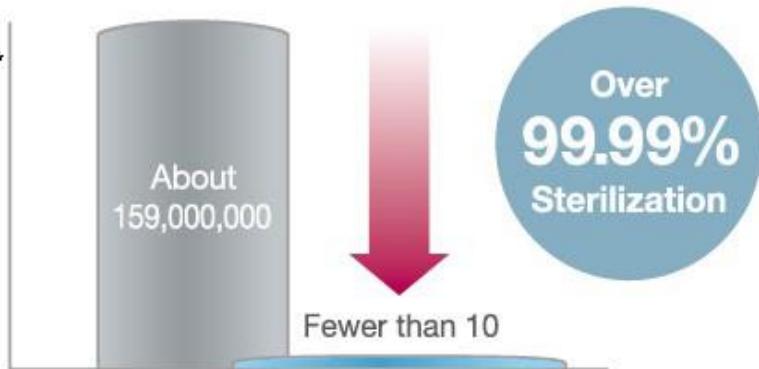
1- مضاد للبكتيريا:

لقد أثبتت قدرة فلتر تنقية الهواء النانوتيتانيوم الجديد على تثبيط نشاط أكثر من (99.99%) من البكتيريا بفعالية كما في الشكل (6-31) أ، ب.



الشكل(6-31 أ): يمثل مروض لتنقية الهواء.

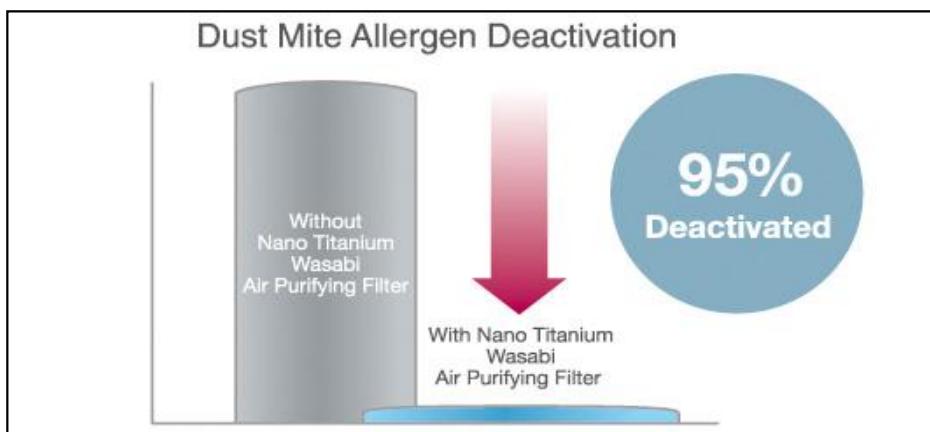
عدد البكتيريا الممرضة



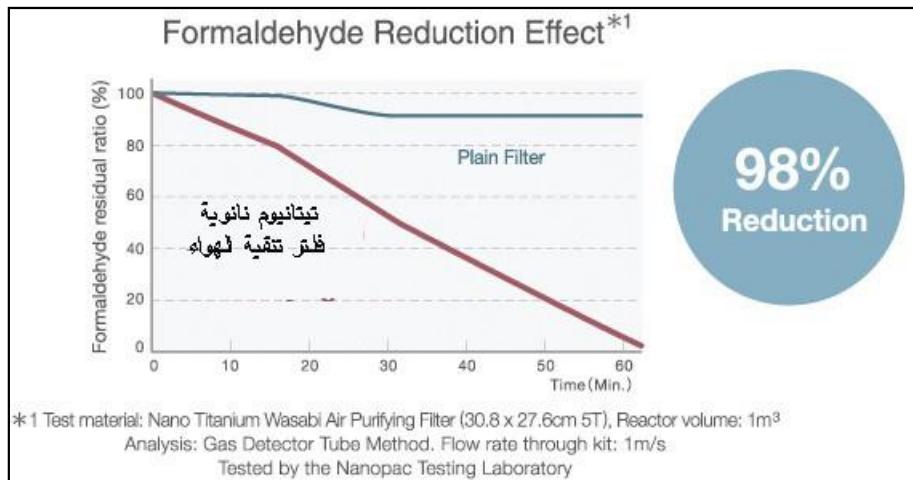
الشكل (6-31 ب): يوضح فاعلية فلتر النانوتitanium ضد البكتيريا

2- مضاد لمسبيات الحساسية:

يعالج فلتر تنقية هواء النانوتitanium نشاط مسببات الحساسية الضارة مثل عثة الغبار وغاز الفورماليد بفعالية والتي قد تسبب أمراض الحساسية مثل مرض الربو كما في الشكل (6-32).



الشكل (6-32 أ): يوضح فاعلية فلتر النانوتitanium ضد البكتيريا

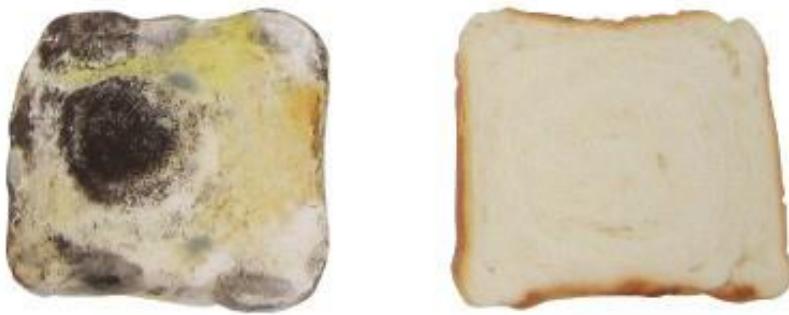


الشكل (6-32 ب): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم ضد مسببات الحساسية

٣- القضاء على العفن والفطريات:

يُوقف فلتر تنقية الهواء النانوتيتانيوم بشكل كبير نو الفطريات ليحافظ على الهواء منعشًا وخلالياً من العفن في جميع الأوقات كما في الشكل (33-6).

Fungus-Proof Test



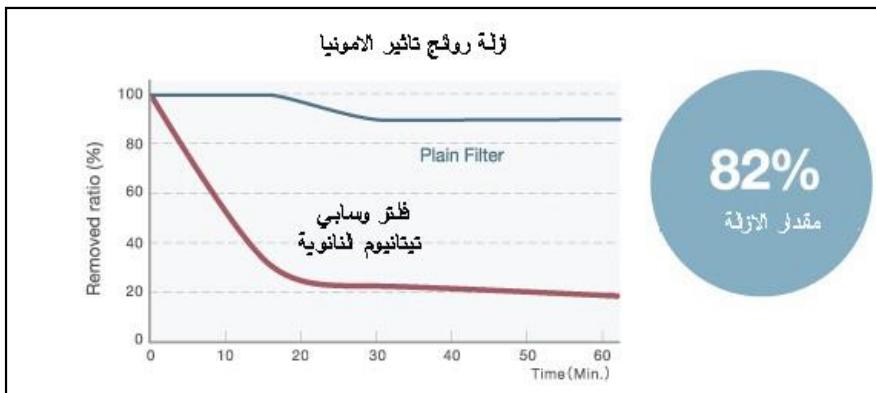
بدون مرشحة

مع ظهر تيتانيوم

الشكل (33-6): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم ضد العفن والفطريات.

- إزالة الروائح الكريهة:

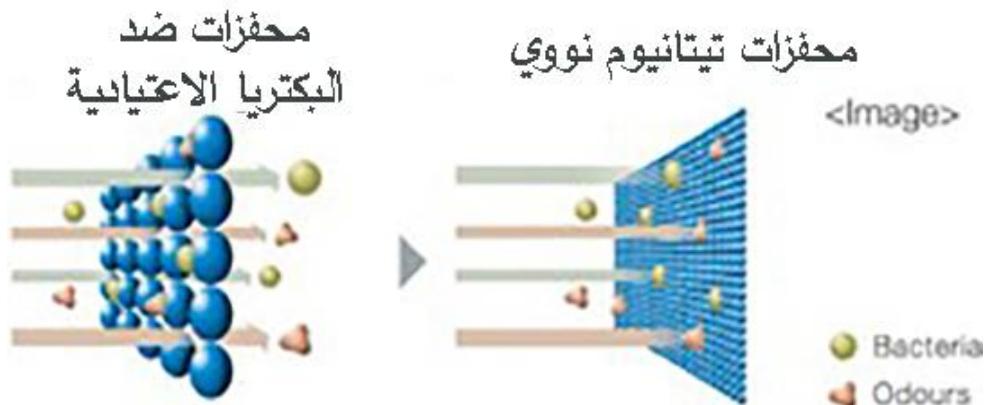
يقوم فلتر تنقية الهواء النانوتيتانيوم بإزالة الروائح الكريهة من الهواء تماماً بنسبة 82% في ساعة واحدة فقط كما في الشكل (41-6).



الشكل (6-34): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم بأزالة الروائح الكريهة.

- كيفية عمل تقنية النانو تيتانيوم

تكون جسيمات النانوتيتانيوم بالغة الصغر (حوالي 5 نانومتر)..



الشكل (6-35): يوضح كيفية عمل تقنية النانو.

يعاً المرشح بهذه الجسيمات الدقيقة لألقاط البكتيريا التي تكون أكبر من تلك الجسيمات 1000 مرة تقريباً، وكذلك إلنقاط فطريات العفن والروائح الكريهة ثم تقوم بالقضاء عليها. تمنع جسيمات النانوتيتانيوم عالية الكثافة الميكروبات من المرور وتشط نشاطها بشكل فعال.

- مبدأ عمل التيتانيوم

تمتاز محفزات ثاني أوكسيد التيتانيوم بقدرها على القضاء على نشاط البكتيريا وإزالة الروائح الكريهة كما في الشكل.

13-6 ظاهرة الحفز الضوئي optical stimulant phenomena

إن ميكانيكية إمتصاص الضوء في المواد من أشباه الموصلات النقية، مثل السيليكون والجرمانيوم، عند تعرض الكتروناتها الواقعة في نطاق التكافؤ الخارجي للذرات تلك المواد إلى مصدر ضوئي (طاقة ضوئية) وتسمى طاقة الفوتونات التي تسبب إثارتها على البقاء والإستمرار في هذا النطاق من الذرة وذلك كنتيجة لكتساحها تلك الطاقة. وتتبع ذرات الحفزات الضوئية النانوية مثل ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) الميكانيكية نفسها، فقد أكسبتها مقاييس أبعادها النانوية الصغيرة جداً خواص المواد من أشباه الموصلات على الرغم من كونها أكسيد فلزية. وعند إكتساب هذه الألكترونات طاقة عالية تفوق في قيمتها مقدار قيمة الطاقة التي تربطها بنواة الذرة، فأنما تتحرر متسامية على مدارها لترتقي على نطاق آخر يعرف باسم نطاق التوصيل، الذي يفصله عن النطاق الأول فجوة تعرف باسم فجوة النطاق.

وخلالمة القول إن الألكترونات المهاجرة من مدارتها الخارجية الواقعة على نطاق التكافؤ، تكتسب طاقة عالية تكون كالجسر الرابط بين نطاقي التكافؤ والتوصيل، والتي بما تتمكن الألكترونات الخارجية من عبور الفجوة. وحيث إن الألكترونات بالذرة تحمل شحنات سالبة فأنما حينما تغادر مواقعها بنطاق التكافؤ، تحمل معها تلك الشحنات، تاركةً من ورائها فجوات موجبة الشحنات. ولكن سرعان ما تنجذب تلك الألكترونات سالبة الشحنة نحو موقعها الأصلية فتعود إليها وتحتلها وعدم تأثيرها ثانية بفوتوتونات ضوء الشمس (طاقة ضوئية) حتى تترك موقعها مرةً أخرى، لتنطلق إلى نطاق التوصيل. وهكذا تكون الألكترونات في حركة دائمة داخل بلورة المواد من أشباه الموصلات، ليتولد بذلك جهد كهربائي بينها وبين الفجوات موجبة الشحنات، وعلى أساس ذلك الجهد يسير التيار الكهربائي، بين القطبين (السالب والوجب).

الفصل السابع

فوائد وعيوب ومستقبل تقنيات النانو في تطور المجتمع

Nano technology advantage, dis advantage and future

(Introduction) ١-٧

يمتد تأثير تكنولوجيا النانو على المجتمع في عدة جوانب : إقتصادية وثقافية وأخلاقية وقانونية. كما يمتد تأثيرها ليشمل العلوم المصرفية وعلوم الهندسة وعلوم الكمبيوتر وأسلوب الحياة والأمن القومي. وتكون مركبات وأجهزة النانو التي تم تصنيعها بتقنية أعلى (Bottom-top) فسوف تتأثر متطلبات التعليم والقوى العاملة بذلك. فالتعليم ضروري لتجنب المشاكل الاقتصادية المحتملة والناجمة عن استخدام تكنولوجيا النانو في مجالات التجارة والصناعة والرعاية الصحية وتنمية البيئة ومثلاً قننت الصناعات الأخرى (مثل صناعة السيارات أو مجال الطاقة) بما يحقق فائدة كبرى بالنسبة للمجتمع لابد أن يهتموا بوضع السياسات الخاصة بتكنولوجيا النانو بالنظر إلى التقدم التكنولوجي والعلمي آخذين نظر الإعتبار ما يتحقق من فوائد بأقل كلفة وبشكل آمن. كما يجب أن يُراعوا النواحي الأخلاقية عند اختيار الأولويات البحثية والتطبيقية التي تهواها الهيئات المعنية.

٢-٧: أهم فوائد النانوتكنولوججي (Nano Technology Benefits)

يعتبر علم النانو أقرب العلوم بدون منازع إلى مصطلح العلوم المتعددة التخصصات حيث أن تقنية النانو تستخدم في مجالات متنوعة كاستخدامات الطاقة وتقنياتها، وفي مجال الاتصالات والمعلومات وفي تعليب الأغذية وتصنيعها وحتى في صناعة بعض الأدوات المنزلية. ولعل الأستخدام المكثف لتقنية النانو كان في المجال الطبي والعلمي على سبيل المثال المجهر الإلكتروني الماسح الذي يستخدم لتكبير الأشياء الصغيرة ملايين المرات بحيث يمكن للباحث دراستها بتفاصيلها الدقيقة عن طريق الحصول على صورة رقمية مفصلة لها وكذلك تم تطوير جهاز بتقنية النانو يزرع في الجسم بحيث يغنى الأشخاص المصابين بمرض السكري عن استخدام حقن الأنسولين وهذا مجرد مثال على أحد الأستخدامات الأساسية لتقنية النانو في مجال الطب، ومثال آخر على إستخدام هذه التقنية في المجالات الطبية العلاجية والوقائية ألا وهو إستخدام أجهزة مثل النانو روبوت الذي يمكن الجراحين من السيطرة على الأجهزة الدقيقة أثناء إجراء العمليات الجراحية الدقيقة والخارجية، حيث يستخدم الجراح عصاة

التحكم التي تمكنه من التحكم بذراع الروبوت الذي يحمل الأجهزة الدقيقة وكاميرا صغيرة وذلك ليحول المركبات الكبيرة إلى مركبات صغيرة وهذا يتبع مزيداً من الدقة الجراحية. أيضاً هنالك مركبات تم هندستها بتقنية النانو لتنسق مع مستوى الجزيئات والذرات، لذا فإن استخدام هذه التقنية يساعد كلاً من التشخيص والعلاج للأمراض من بشتى الحالات منها أمراض القلب والمخ والأعصاب، والحرائق، والإصابات، والإنجاب، ومستحضرات التجميل. فمن الناحية العلاجية يمكن بواسطة هذه التقنية إستئصال و القضاء على المرض وذلك بالبحث عن الخلايا المسببة للأمراض وтدميرها وكذلك علاج أو إصلاح الخلايا التالفة وأيضاً استخدام مضخات أو وسائل على مستوى التكنولوجيا الجزيئية كوسيلة لإيصال الأدوية.

ومن الأدوات المستخدمة في تقنية النانو في المجال الطبي:

1. الأجهزة المجهرية الدقيقة والمتطورة مثل المجهر الإلكتروني الماسح.
2. المعدات المستخدمة في تصوير الخلايا والبكتيريا والفيروسات والوحدات الجزيئية.
3. جزيئات الكربون حيث يتم تشكيلها لإنتاج مواد أقوى بـ(100) مرة من الفولاذ على الرغم من أن وزنها سدس وزن الفولاذ وأكثر من النحاس من ناحية التوصيل، ويمكن أن يستخدم بأمان في بعض التطبيقات الطبية مثل أنظمة إيصال الأدوية، وتعتبر من أشهر الأمثلة في استخدام تقنية النانو في الطب مثل (Fullerenes، Nanotubes).
4. الأجهزة الدقيقة التي تضم النظم الكهربائية الصغيرة والتي تحتوي على أجزاء متحركة صغيرة للعمليات الجراحية والأجهزة المنظمة لضربات القلب.
5. المائع المايكروية (Microfluidics) لإجراء اختبارات الحمض النووي.
6. الترتيب المايكروي (Microarrays) والتي تُستخدم للكشف عن الكميات القليلة للبكتيريا المرضية .

7-3: عيوب النانوتكنولوجيا (Nano Technology Defects)

ينتتج عن استخدام تقنية النانو تكنولوجي اثار سلبية بالنسبة لاستخدام هذه التقنية في مجال الطب والجراحة، ظهر ما يدعو للقلق وهو قدرة "الروبوتات" متناهية الصغر على إخراق الجهاز المناعي للجسم البشري، أو الدخول إلى غشاء خلايا الجلد والرئة، وبإمكانها أيضاً أن تتسلل إلى حاجز دم

الدماغ، وأظهرت بعض الدراسات إن أنابيب الكربون أكثر ضرراً من غبار "الكوارتز" الذي يسبب أمراضًا مزمنة وبعضاها مميت ناتجة من التعامل مع المواد النانوية مميتة في أماكن العمل.

تردد تلك الخطورة عندما تستخدم هذه التقنية لأغراض لا إنسانية ، وأشار المختصون إلى أن هذه التقنية قد تؤدي لظهور "دليل حيوي" وهو عبارة عن آلية متقدمة تكنولوجياً ، دقة الحجم ، تستطيع أن تستنسخ نفسها بنفسها ، أي تتكاثر ذاتياً وبلا حدود لتتحول إلى جحافل من التجمعات الآلية الصغيرة تقلع أي شيء في طريقها بحيث تُبيِّدُ كل شيء على وجه الأرض.

4-7: المخاوف المستقبلية في المجال:

Future Fear In Field Of

A- العسكري

وتتجه الدول حالياً إلى تصنيع أسلحة "نانومترية" غير تقليدية وذكية تستطيع التعرف على ضحاياها من خلال المادة الوراثية، ونشرت بعض الصحف مؤخراً تقريراً كاملاً حول حرب "نانوتكنولوجية" محتملة قريباً بدأت تضع معالمها بعض المؤسسات الحربية العسكرية الأمنية حيث باشرت عملياً بتوظيف أحدث ما وصلت إليه هذه التكنولوجيا "النانوية" ، وكشفت الصحف عن روبوت شخصي يتبع الجنود ويجر وراءهم الذخيرة والتموين.

وكذلك عن غلاف دفاعي يشمل موقع كاملة ويزودها بالرد المناسب الأوتوماتيكي في مواجهة أي تهديد، إضافة إلى وجود عاكس يبين للجنود ما يجري خلف الجدران من الجانب الآخر.

ومعنى هذا أن جيوش المستقبل لن تكون جيوشاً تقليدية بأية حال، بل ستكون مكونة من محاربين "نانوبيين" يمكن إرسالهم إلى أية بقعة معدة ومجهزة للقضاء على كل من فيها من بشر خلال ساعات قليلة، وذلك بعد أن تنتهي أجهزة الكمبيوتر من تهيئة الجو لهذه الجيوش، عن طريق تدمير شبكات الإتصال والطاقة الكهربائية، بحيث تكون المطقة المستهدفة مهيئة تماماً كي تقوم جحافل النانو بعملها.

ولخطورة هذه التقنية الجديدة فقد خصصت الدول المتقدمة ميزانيات هائلة لتطوير أبحاثها في هذا المضمار.

7-5: التفائل المستقبلي في المجال Future Hope

أ- الطبي (Medical aspect)

هناك تطبيقات مازالت تحت التطوير في المجال الطبي ومنها:

- (Q dots) البؤر او النقاط الكمية وتستخدم للكشف التحديدي لمكان الخلايا المسرطنة في الجسم.
- الدقائق النانوية (Nano particles) وتستخدم لتوصيل العلاج الكيميائي للخلايا المسرطنة مباشرة لتجنب تدمير الخلايا السليمة وهي تستطيع الالتصاق الخلايا المصابة بالأمراض المختلفة و بذلك تتمكن الطبيب من التعرف عليها في عينات الدم على سبيل المثال.
- (Nano tubes) وتستخدم في حالات العظام المكسورة لتزويد هيكل جديد يساعد العظام على الالتحام والنمو.

وسيُمكّن صناعة غرفة عمليات كاملة في كبسولة صغيرة، يتم وضعها داخل جسم المريض ل تقوم بتنفيذ برنامج العملية الذي برمجه الطبيب فيها حسب حالة المريض.

ب- الأقمار الصناعية (Space Field)

من التطبيقات العظيمة التي ستحقق إنفراج علمي عظيم في المستقبل هي تطبيقات الإستشعار عن بعد، وتطبيقات تصوير الأرض من الفضاء الخارجي بإستخدام الأقمار الصناعية. إذ إن الطريقة الكلاسيكية لعمل مسح لطبقات الأرض ككل تستدعي 100 سنة بتكلفة 100 مليار دولار، ولكن عندما إستخدمت تقنية النانو في صناعة الأقمار الصناعية الماسحة للأرض ساعدت هذه التقنية على تقليل الفترة الزمنية لمدة أسبوعين والتكلفة إلى مليار دولار. إذ إن تقنية النانو تساعد على زيادة سرعة الحواسيب عن طريق زيادة التردد الموجي، والمبني أساساً على ما يمكن تسميته بالمجوّات النانوية (Nano Wave) وهذه الموجات الصغيرة يمكنها أن تختنق أصغر الأشياء وأن تصل إلى أعماق بعيدة.

7- المخاوف المستقبلية من تقنيات النانو

(Nano- technology Future fear)

يعتقد علماء تقنية النانو أنها تقنية نظيفة وأنها مفتاح نهاية التلوث والأمراض، وأنها ستتيح تشغيل مصانع ذات كفاءة عالية، ولكنها بأحجام متناهية الصغر. إذ إنه سيكون هناك رجال آليون (روبوتات) غير مرئية تقوم ببناء أي شيء يمكن تخيله. في الوقت ذاته تُوصف تقنية النانو بأنها عقابٌ محتمل. وهناك مخاوف من قبل جمعيات حماية البيئة ضد تطبيقات تقنيات النانو، ومثلت هذه التحفظات في إمكانية تلوث البيئة، أو إحداث تسمم للبشر عند إستنشاق المادة النانوية (كريات الكربون)، ومن الممكن تصميم بكتيريا جديدة، كذلك إمكانية تصميم وإنتاج ماكينات يمكن برمجتها وإدخال المعلومات الوراثية إليها بواسطة حبيبات متناهية في الصغر بأشكال مختلفة.

1. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley& Sons, Inc., New York, 1996.
2. K. Boer, ed., Semiconductor Physics, Vols.1 and 2, Wiley, New York, 2001.
3. M. Sherif El-Eskandarany, Satoru Ishihara, Wei Zhang and A. Inoue, Met. Trans. 36 A (2005) pp. 141-147.
4. R. L. Jones. Soft Machines: Nanotechnology and Life. Oxford, UK: Oxford University Press, 2004.
5. Ronald N. Kostoff, Raymond G. Koytcheff and Clifford G. Y. Lau. Current Science, Vol. 92(2008) 1492-1499.
6. Z.D. Bolashicove and A.K Melikove, Building and Env