



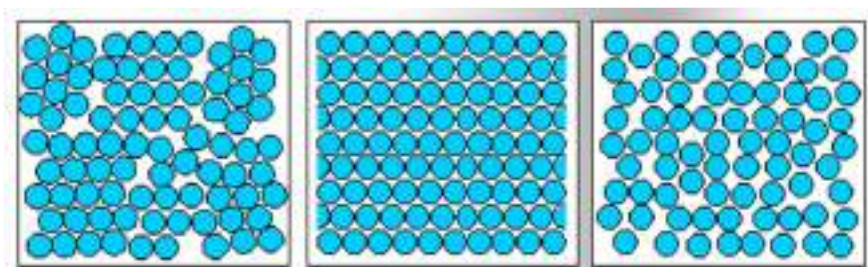
جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
كلية الكوت الجامعة
مركز البحوث والدراسات والنشر
بالتعاون مع جمعية الليزر العراقية



المواد النانوية وتطبيقاتها الصناعية

*Nano Materials and
their industrial applications*

ISBN: 978-9922-612-25-6



مواد متعددة البلورات

مواد أحادية البلورة

مواد لا بلورية

إعداد

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

الطبعة الاولى لسنة ٢٠٢١ م

منشورات

مركز البحوث والدراسات والنشر
كلية الكوت الجامعة



٦٢١ / ٣٨١٠٧

و ٢٤٩ وادي , قاسم مهدي .

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

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)

تتحد الذرات (المتشابهة أو المختلفة) 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 تلبي احتياجاته التصنيعية. في عام 1950 ألقى العالم ريتشارد فين مان (Richard Fen man) محاضرة بحضور مجموعة من العلماء ذكر فيها جملته 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 لتحريك الذرة في المادة ونقلها من مكان إلى آخر وإعادة ترتيبها والحصول على خواص أفضل واستخدامات أكفأ. في القرن الحادي والعشرين ظهرت تقنية حديثة سميت بتقنية النانو (nanotechnology). إن مصطلح نانو مشتق من الكلمة اليونانية نانوس (القزم الصغير) وتعبّر عن الجسيمات المتناهية في الصغر ومقياسها واحد من المليار من المتر. إن تقنية النانو هي العلم الذي يتعامل مع دراسة المادة بالمقياس 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 المحذب الشهير (دون ان يكون لهم معرفة مسبقة بذلك) كما في الشكل الاتي 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 متطورة من خلال التحكم بالمادة بالمقياس النانوي واستثمار الخواص الجديدة لهذه المواد. إن تقنية النانو

تتعامل 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 جيسن 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 مفيد 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 بالمواد النانوية واستخداماتها في الصناعة.

الفصل الاول

أساسيات ومبادئ المواد النانوية

Basics– Principles of Nano materials

الفهرست

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

- 4-8-1: مفهوم الحالات الاحادية و الثنائية و الثلاثية (Concept of singlet and triplet state)
- 5-8-1: الدايا مغناطيسية و البارامغناطيسية (Dia and magnetization (Magnetization para)
- 9-1: الاقتران بين المدار - اليرم (spin - orbit coupling)
- 1-9-1: دالة بلوخ (The Bloch Function)
- 2-9-1: نظرية بلوخ (Bloch theorem)
- 3-9-1: هيكل الحزمة ثلاثية الابعاد (Band structure in three-dimension)
- 4-9-1: الجهد المتناوب (The periodic voltage)
- 10-1: مطياف موسباور ومطياف (MB) (ESR (Möss bauer)
- 1-10-1: مطياف موسباور (Möss bauer Spectroscopy)
- 2-10-1: مطياف رنين اليرم الرنيني (Electionic Spin Resonane)
- 11-1: الظواهر البصرية (Optical Phenomena)
- 1-11-1: المقدمة (Introduction)
- 2-11-1: التأثير الميكانيكي للمجال الكهرومغناطيسي والضوء (Electro Dynamic and Light)
- 3-11-1: الانبعاث المحفز (The stimulated Emission)
- 4-11-1: الانبعاث الذاتي (The spontaneous Emission)
- 5-11-1: الانتقال البصري (The optical transition)
- 12-1: الاواصر في المواد الصلبة (Bonding in Solids)
- 1-12-1: الاصره الايونييه (Ionic Band)
- 2-12-1: الاصرة التساهمية (Covalent bond)
- 3-12-1: الاصرة الفلزيه (Metalic Bond)
- 4-12-1: اواصر فان دير ولز (Van Der Waals Bond)
- 5-12-1: الاواصر المزوجة (Mixed Bond)
- 6-12-1: تساهميه الميكانيك الكمي (Quantum Mechanical Covalency)

الفصل الثاني
الخواص الكهربائية
Electrical properties

الفهرست

1-2: زجاج الاقفال 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)

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

Electrical data of nano particles of Bismuth and Selenium

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

2-3-1-2: التوصيل الكهربائي لزجاج السليينيوم (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 الموصلية

Preparation of nano particles and conductivity measurement

1-2-2: التبادل الايوني (Lon- exchange)

2-2-2: التوصيل الالكتروني في الجسيمات النانوية

(Electronic conduction with Nano particles)

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

D.C conductivits for nano particles

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

(Correlation between electronic conduction and magntic data)

5-2-2: بيانات موصلية 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)

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

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

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

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

5-2-3: الانعكاس (The Reflection)

3-3: صفات خاصة (Special properties)

1-3-3: السقوط المتباين - Accident Anisotropy - انكسار مزدوج - Birefringence - التأثير -

البصري المرني (Elasto Optic Effect)

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

(Electro - optic and Acousto - optic effect)

1-2-3-3: التأثير الضوئي الكهربائي (The electric - optic effect)

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

4-3: الزجاج الملون (The coloured glasses)

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

2-4-3: مراكز الالوان الكهروضوئي (The colors centers)، الكروم الضوئي (photochromic)

3-4-3: اللون الناتج من تشتت الجسيمات (The colour due to the dispersed particles)

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

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

4-4-3: الزجاج الناقل للاشعاع الضوئي (الضبابية) The Luminescent Glasses

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

2-4-4-3: بعض النماذج للجسيمات النانوية (Some examples of- Nano) Particles

الفصل الرابع

الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

Magnetic Properties for Nano-Materials

الفهرست

- 1-4: المقدمة (Introduction)
- 2-4: متجهات المجال المغناطيسي (Magnetic Field vectors)
- 3-4: المواد المغناطيسية (Magnetic Materials)
- 4-4: تصنيف المواد المغناطيسية (Classification of Magnetic Materials)
- 1-4-4: المواد الخطية (linear) :
- 2-4-4: المواد الغير الخطية (Non linear)
- 5-4: سبينل (Spinel)
- 6-4: الخسائر نتيجة التيارات الدوامة في المواد المغناطيسية
- Losses due eddy current in magnetic Martials
- 7-4: التركيب الطبيعي للفريت (Structure ordinary ferrites)
- 8-4: ميكانيكية المغنطة التلقائية للفريت
- (The mechanism of spontaneous magnetization ferrite)
- 9-4: المغنطة والهسترة للفريت
- (Magnetization of ferrites and hysteresis)
- 10-4: البارامغناطيسية الفائقة (Super – para magnetism)
- 11-4: تحضير المواد (Materials preparation)
- 1-11-4: جسيمات النانو وبيانات الاشعة – السينية Nano– Particles and x-ray data
- 12-4: بيانات التمكنط لجسيمات نانوية مغناطيسية
- Magnetization data of Nano– particles of magnetite
- 1-12-4: تغيير درجة الحرارة والمجال المغناطيسي
- Variation of temperature of magnetic field
- 2-12-4: الخواص المغناطيسية للزجاج المعدل للتشكيل
- Magnatic characteristic of blank glasses
- 3-12-4: الخواص المغناطيسية للعينات 700 و 900
- Magnetic charateristics of 700, 900 sample
- 4-12-4: التمدد الشبكي في الفريت مع الجسيمات النانوية
- Lattice Expasion in Ferrit with Nano particles

13-4: بيانات مسبار للجسيمات النانوية للمغنيتيت

Masssbarer Data of Nano particales of Magnetite

1-13-4: المجال الدقيق في الجزيئات النانوية *Hyperfine field in Nano particles*

2-13-4: ميل الغزل في دقائق النانو للمغنيتيت

Spin canting in Nano particles of magnetite

14-4: التحليل الطيفي ESR ESR spectrography

15-4: تشتت النيوترون بزوايا ضيقة *Small angle neutron scattering*

1-15-4 المقدمة *Introduction*

2-15-4: الاعتبارات النظرية: *Theoretical Considerations*

3-15-4: سلوك التئوي والتبلور: *Nucleation and Crystallization Behaviour*

4-15-4: التئوي المتجانس: *Homogeneous Nucleation*

5-15-4: الشروط العامة لحركية التزجيج:

Genral Conditions of Kinetics of Vitrtfication

6-15-4: النظرية الكلاسيكية للتئوي المتجانس:

Classical Theory of Homogeneous Nucleation

7-15-4: تشتت النيوترون بزوايا صغيرة: *Small angle Neutron Scattering*

8-15-4: كيف يصل تحويل فورييه (الأوم الحراري) إلى هذه الصورة؟

How Fourier transform come into this picture?

9-15-4: تفسير بيانات SANS: *Interpretation of the SANA Data*

10-15-4: الاستعدادات والتحضيرات لدراسة SANS: *Preparation for the SANS Study*

11-15-4: بيانات SANS لجسيمات النانو: *SANA Data for Nano Particles*

12-15-4: صحة افتراضات جيمس James: *Validity of James' Assumptions*

13-15-4: الحد الأقصى للتئوي ونصف قطر غنييه لجسيمات النانو:

Nucleation Maximum and Guinier Radius of Nano Particles

14-15-4: إنضاج أو استقالد لجسيمات النانو والنمو:

Ostwald Ripening for Nano Particles and the Growth

15-15-4: 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)

1-2-5: تحليل بيانات المتانة النظرية Data Analysis of theoretical strength

3-5: البلورات النانوية لكارييد السيليكون (Strength Of Nano Crystalline Sic)

1-3-5: المفاهيم الاساسيه (Basic concepts)

2-3-5: نظرية ويبل (Weibull theory):

3-3-5: معامل شدة الاجهاد (Stress intensity Factor)

4-5: تهيئة قياسات المتانة preparation for strength measurement

1-4-5: تحضير المسحوق النانوي وخواصه

(Nano powder preparation and characteristic)

2-4-5: قياس المتانة strength measurement

1-2-4-5: متانة الثني (الانحناء) Flexurap strength

2-2-4-5: متانة صلابة التكسر (Fracture toughness)

5-5: الخواص الميكانيكية

1-5-5: مقارنة البيانات الميكانيكية لكل من α و β لكارييد السيليكون (sic)

(comparison of mechanical data)

2-5-5: مقاومة متانة اللي الى حبيبات α - sic (flexural strength of α - sic)

3-5-5: البنية الدقيقة (Microstructure)

الفصل السادس

المواد النانوية وتطبيقاتها

Nano materials and their applications

الفهرست

1-6: المقدمة (Introduction)

2-6: انواع المواد النانوية Type of nano materials

1-2-6 النقاط الكمية (Quantum dots)

2-2-6 الفولورين (Fullerene)

3-2-6 الكرات النانوية (Nano Balls)

4-2-6 الجسيمات النانوية (Nano particles)

5-2-6 جهاز دندريمز (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 المتراكبات النانوية (Nano composites)

10-2-6 المحول المحفز للعجلات (Catagytce converters for auto mobiles)

11-2-6 الانابيب الكربونية النانوية (Carbon Nano tubes)

3-6: تطبيقات المواد النانوية (Application of Nano Technology)

1-3-6 التطبيقات الطبية (Medical Application)

2-3-6 الطب النانوي nano Medical

3-3-6 الدراسات والتطبيقات الطبية المستقبلية للنانو تكنولوجيا

Studies and application of Medical in future nanotechnology

4-3-6 المنتجات الطبية النانوية (Medical nano products)

5-3-6 المعدات والاجهزة 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

4-6 المواد المغناطيسية النانوية وتطبيقاتها Application of nano magnetite materials

- 5-6 Nano application in water treatment معالجة المياه في تطبيقات النانو
- 6-6 Nano- agriculture الزراعة النانوية
- 7-6 Nano technology in cosmetic materials تقانة النانو في مستحضرات التجميل
- 8-6 Nano-Fiber in texture industry الألياف النانوية في صناعة النسيج
- 9-6 Nano technology in building تطبيقات النانو في البناء
- 1-9-6 wails and streets for air refinement جدران وشوارع لتنقية الهواء
- 10-6 Nano application in environment تطبيقات النانو في البيئة
- 1-10-6 protection وقائي
- 2-10-6 water contamination تلوث الماء (التلوث المائي)
- 3-10-6 Earth contamination تلوث التربة (التلوث الأرضي)
- 11-6 Nano technology air and water refinement تكنولوجيا النانو في تنقية المياه والهواء
- 12-6 Nano technology in air refinement تكنولوجيا النانو لتنقية الهواء
- 13-6 optical stimulant phenomena ظاهرة الحفز الضوئي

الفصل السابع

فوائد وعيوب ومستقبل تقنيات النانو في تطور المجتمع

Nano technology advantage, dis advantage and future

الفهرست

1-7: مقدمة (Introduction)

2-7: فوائد النانوتكنولوجي (Nano Technology Benefits)

3-7: عيوب النانوتكنولوجي (Nano Technology Defects)

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

أ- العسكري Future Fear in Military Field

ب- مجال الاقمار الصناعية (Space Field)

5-7: التفاعل 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

1-1 علم المواد (Materials Science)

هو العلم الذي يعنى بدراسة العلاقة بين تركيب وخواص المواد لتطوير او ايجاد مواد جديدة من المواد الاساسية مثل المواد البلورية (كالمعادن والسيراميك) والمواد غير البلورية (كالزجاج والبلميرات). 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.

1-2 هندسة المواد (Materials Engineering)

هندسة المواد تعنى بانتاج مواد جديدة أو منظومات جديدة باستخدام المواد الاساسية أو تطوير تقنية حديثة لإنتاجها. ان تركيب المواد يعنى 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 يدعو الى تحسين الخواص الميكانيكية والكهربائية والمغناطيسية والضوئية للمواد. إن الهدف من دراسة المواد هو لمعرفة خواصها بغية استخدامها خلال عمليات التصميم والتنفيذ وفقا لملائمتها للأهداف المحددة للاستخدام. وهناك عوامل اخرى تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار المواد اثناء الاستخدام هي:-

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

ب- فترة استخدام الأحمال.

ج- الظروف التشغيلية خلال فترة الاستعمال. إي اختيار المواد التي لا تؤثر الظروف البيئية على خواصها التصميمية طيلة فترة الاستخدام.

3-1- تصنيف المواد: - Material classification

تقسم المواد وفق الأسس الكيميائية والتركيب الذري إلى:-

1-3-1 - التصنيف القديم

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

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

ب - المواد الخزفية (Ceramics) :-

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

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

(Susceceptibility)، عالية الصلابة، غير قابلة للطرق والسحب والتشكيل، تتحمل

درجات الحرارة العالية ومقاومة للتآكل والبري.

- الكهربائية:- رديئة التوصيل الكهربائي والحراري.

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

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

الشاي وبلاط البناء والارضيات، والمزهريات.

ج- البوليمرات (Polymers) عبارة عن مواد عضوية متضمنة المواد البلاستيكية والمواد

المطاطية تتكون من الكربون والهيدروجين والعناصر غير المعدنية الأخرى (الاوكسجين، النيتروجين،

والسليكون) ذات تركيب جزيئي كبير وتشمل على البولي اثيلين (polyethylene-PE) نايلون،

بولي مثنيل كلوريد (polyvinylchloride -pvc)، بولي كاربون (poly carbon) -

pc وتتصف بالخواص الاتية:-

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

ويستخدم في المجالات الاتية:- صناعة الاقمشة، لعب الاطفال، انابيب نقل السوائل مثل الماء والسوائل الكيميائية، صناعة الثلجات. حافظات الطعام والسوائل، صناعة هياكل المركبات، اجهزة الهواتف، العدسات اللاصقة، أغطية السلامة.

د- المواد المتراكبة (composite materials):-

وتتكون من اثنين او أكثر من المواد المنفردة مثل المعادن، السيراميك، البوليمر ومن انواعها مركبات الالياف الزجاجية (Fiber glass) والمتكون من الزجاج مضاف اليه البوليمر ويتضمن الايبوكسي (Epoxy) والبولستر (Pollster). ان الهدف من التصميم العام للمركبات هو الوصول الى خواص متميزة للمادة الناتجة من اضافة نسب وزنية او حجمية معينة من مادة او أكثر من خلال اضافة المادة الداعمة (Materials Reinforcement) الى مادة الاساس (Matrix) وتخلط جيداً للحصول على مركب متجانس تتوزع داخله المواد الداعمة بصورة جيدة على ان لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها البعض او مع مادة الاساس بحيث تحافظ على صورتها هويتها وخواصها داخل القالب 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 لتجعل من مادة الاطار ذات قابلية لمقاومة الاجهادات.
- يكون الاسمنت المادة الاساسية لخرسانة البناء ويضاف اليه الرمل والحصى وهي المواد الداعمة لإنتاج مادة لها القابلية على تحمل اجهادات الحمل.

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

تصنيف المواد المستخدمة وفقاً 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 المتناغمة 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 الأبعاد الدقيقة والمقاسة بمقياس الذري والجزيئي وتكون حجوم دقائقها بين (0 - 100) نانو متر وتتميز مساحتها السطحية العالية.

1-4: المواد النانوية (Nano materials)

وهي مواد حديثة التصنيف ذات الأبعاد الدقيقة و خصائص ساحرة وتقنيات هائلة واعدة وهي تنتمي لأحدى المواد الأربعة الخرف والمعادن والبوليمر والمركبات وهي تشبه المواد الاعتيادية ولا تختلف عنها في التركيب ولكن تختلف في الحجم والأبعاد فالنانو جزء من المليار من المتر (النانو جزء من الف مليون من المتر 10^{-9}) فالنانو اصغر ب(100.000) مرة من قطر شعرة الانسان. ان المواد الاعتيادية يحكمها الميكانيك الكلاسيكي (ميكانيك نيوتن) اما المواد النانوية فيحكمها الميكانيك الكمي الذي يتعامل مع حالة الاجسام الساكنة والمتحركة بتأثير القوة المسلطة عليه. ولتطبيق تقنيات النانو يجب الالتزام بما يلي:-

- القابلية على التعامل مع الذرات المنفردة.
- استخدام الات دقيقة والات مجهرية مثل المجمعات (Assembler) لها القدرة على دراسة الذرات والجزيئات مثل STEM.
- خلق مجمعات قادرة على بناء المواد النانوية مثل المستنسخات (Replicators)
- استخدام طرق التصنيع الصعودية (Bottom - up) والنزولية (Top-down).

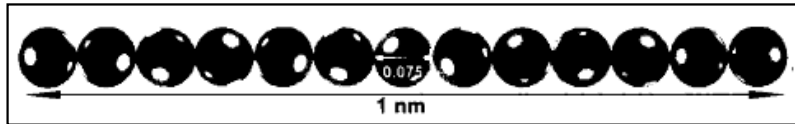
و تقسم المواد النانوية الى:-

- المواد النانوية احادية الأبعاد:- 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 انابيب الكربون 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 متطورة وتتعامل مع تكوين الجسيمات المتناهية الصغر وتطبيقاتها وبصورة اعتيادية عندما يكون مدى حجم الجسيم بقياس (1-100) نانو متر وبهذا يسمى جسيم او دقيقة متناهية الصغر او هي العلم الذي يهتم بدراسة ومعالجة المواد على المقياس الذري و الجزيئي. ولتوضيح فكرة هذا المدى الحجمي حيث ان 1 نانو متر = 10 انكستروم ويساوي (10^{-9}) متر، وفي اكاسيد 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 وبحبيبات دقيقة ذات خواص جيدة واستخدامات مختلفة. ان انابيب الكربون النانوية المعروفة بانها اقوى المواد من حيث متانة الشد والمرونة كونها محاطة باسلاك نانوية مصنوعة من مركب السمنتيت النانوي (Fe_3C). وتتمثل تقنية النانو في توظيف المواد النانوية بتصنيع اجهزة وادوات ذات ابعاد نانوية وتتم 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 الحاسبات 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 واوسع في مجال تصنيع المعدات.

1-6: الميكانيك الكمي (Quantum Mechanics)

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

- ان الثرموداينمك يتعامل مع السعة الحرارية للمائع اما الميكانيك الكمي فيتعامل مع التغيرات الخاصة لحالات الطاقة للجزيئات ذات الحركة الدورانية.
- الكيمياء تتعامل 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 يبنى 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 المجهرى وان اعمال بلانك وانشتاين و هيزن بارك و شرودنكر تمثل اللبنة الاساسية في بناء وتفسير الميكانيك الكمي.

1-6-1: اساس 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 الجمع 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 والمتمثلة بميكانيك بولي، ديراك، شرودنكر.

- الميكانيك الكمي المتمثل بميكانيك بلانك بور، شرود نكر، ودي بروي.
- الميكانيك النسبي لأينشتاين.
- الميكانيك الكلاسيكي هو الاساس في ظهور فروع الميكانيك المختلفة.

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

هو أحد العلوم الفيزيائية الذي يتعامل مع حالة الاجسام الساكنة والمتحركة بتأثير القوة المسلطة عليه بالمقياس الارضي او دراسة حركة اي مجموعة ميكانيكية لتحديد احداثيات موقعها كدوال للزمن. ويعتبر اقدم العلوم الفيزيائية. درس ارخميدس العتلات والاجسام العائمة. واستنبط 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 ولابلاس وينقسم علم الميكانيك الكلاسيكي الى علم السكون وعلم الحركة.

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

وضح مبدا النسبية لجاليليو أن التأثيرات المتبادلة بين الاجسام يمكن ان تحدث بصورة فورية بفرض ان سرعة التأثيرات لانتهائية. 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 النسبي.

- نظريات المجال الكمي.
- الميكانيك الكمي.

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

عام 1872 شاهد هآرتس 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 بزوغ مفهوم الكم. وفي عام 1900 انغمس بلانك في التفكير الخالص على ما تناوله هآرتس. فافترض ان الطاقة لا بد وان تنطلق على شكل حزم واطلق على هذه الحزم اسم الكم واضعا معادلته للإشعاع المشهورة وكما يلي:-

كم الطاقة (E) = ثابت بلانك (h) × التردد (f) ... (1-1)

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

عام 1913 اعلن البرت أنشتاين 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 الالكتران طاقة تسبب انبعائه (وتعرف حاليا بالظاهرة الكهروضوئية) 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 الاشعاع، h ثابت بلانك.

وبالرجوع الى فترة تاريخية قبل عام 1900 وباعتماد تصورات احصائية اعتقد 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 Wines و Rayleigh Jeans. التي بلورت وفسرت قوانين الاشعاع مما ادت الى ظهور نظريات الميكانيك الكمي الذي انسلخ عن الميكانيك الكلاسيكي والمغناطيسية والكهربائية والثرمو دينمك والبصريات وبزوغ علم جديد او فرع من فروع الميكانيك والذي يشرح تجريبيا مشاهدات للطاقة (E) بموجة لها طول موجي وتردد 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 المجهرى واعمال بلانك وانشتاين وبور وبرولي وهزبرك تمثل الاساس القوي في الفيزياء قد خلق عهداً سهلاً وطور مفهوم الميكانيك الكمي.

1-6-3: المعادلات التفاضلية للميكانيك الموجي

(Differential equations of wave mechanics)

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

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

حيث ان $f(x)$ دالة للمتغير المستقل (x) ومن خلال هذه المعادلة يمكن رسم علاقة بين y و x حيث ان قيم y و $d^2y \setminus dx^2$ لقيم غير محددة (x) . ويمكن وضع صيغة مكافئة اخرى بوجود حلين مستقلين على y_1, y_2 وهو:- $A y_1 + B y_2 = 0$ وهو حل عام يمكن عرضه برسم بياني. ان ابسط حل للمعادلة (1-1) عندما تكون دالة $f(x)$ ثابتة وتأخذ الصيغ الاتية:-

$$1- \text{ اذا كانت } f(x) \text{ ثابت وموجب القيمة، } f(x) = k^2 \text{ تكتب المعادلة بالصيغة الاتية :-}$$

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

$$Y = a \cos (kx + \varepsilon) \text{ حيث ان } A, B, a, \varepsilon \text{ هي ثوابت غير محددة وان الحل يوضح في الشكل}$$

$$a(1-1)$$

$$2- \text{ اذا كان } f(x) \text{ ثابت وسالب القيمة حيث يمكن وضعه بالصيغة } f(x) = -\gamma^2 \text{ و نحصل على}$$

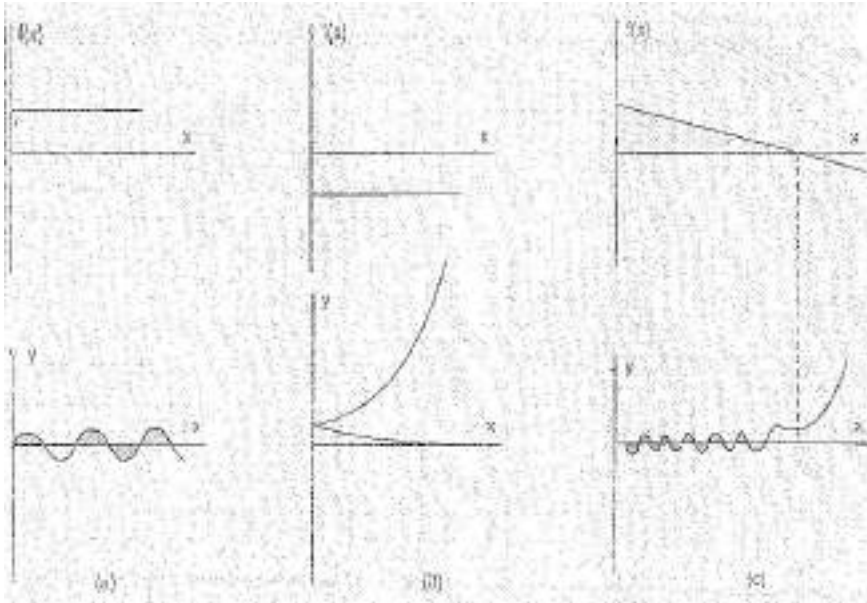
$$\text{الحل } e^{\gamma x}, e^{-\gamma x} \text{ من الحل العام المعادلة:-}$$

$$Y = A e^{-\gamma x} + B e^{\gamma x} \quad \dots \quad (1-4)$$

ويوضح هذا الحل في الشكل (1-2) أ، ب، ج. وفي الحالة العامة عندما يكون:- $f(x)$ غير ثابت فمن البساطة يمكن بيان ان y تكون دالة أسية وعندما تكون $f(x)$ موجب وان $y = d^2y/dx^2$ كما موضحة في الشكل (1-2) .a

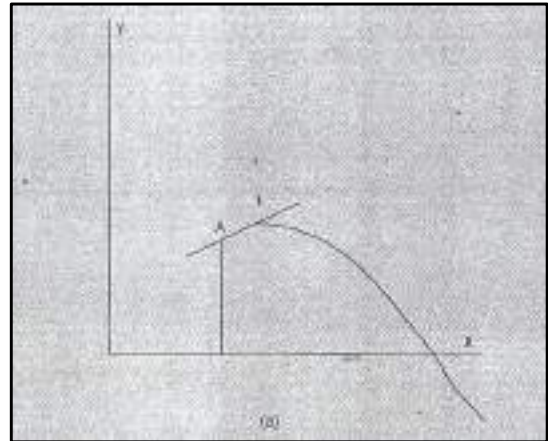
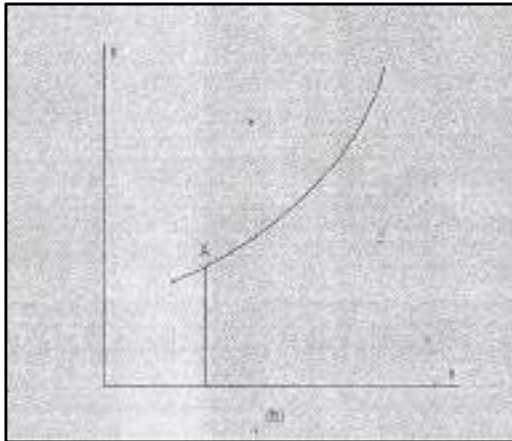
- عندما تكون $f(x)$ سالبة تكون كل من $y, d^2y/dx^2$ نفس الاشارة ويزداد الميل في كل نقطة زيادة أسية كما موضح في الشكل (1-3) ب. ان الحل العام الى y وفقا الى الدالة $f(x)$ عندما تتغير الاشارة موضح في الشكل (1-2) أ، ب. ان افضل طريقة لحل المعادلة (1-1) هي طريقة

wentzel- kramers- Brillouin (WKB)



شكل (2-1) حل المعادلات التفاضلية $0 = f(x) + y''$.

لاي شكل اعتباطي الى $f(x)$ بتغير الاشارة $f(x) = k^2 L^1 - a$, $f(x) = -Y^2 L^1 b$



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

$Y = ae^{iB}$ حيث ان a, b كلاهما دالة الى x , وان Y تمثل سعة التذبذب، B تمثل الطور حيث ان

حل المعادلة (2-1) يكون كالآتي:-

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

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

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

بالرجوع الى فترة تاريخية بسيطة قبل عام 1900 م وبالاتماد على تصورات احصائية يظهر لنا اعتقاد علماء الفيزياء بان القوانين الطبيعية الحاكمة للعالم الكبير هي نفسها تنطبق 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 ادت الى ظهور نظريات الميكانيك الكمي الذي انسلخ عن الميكانيك القديم والمغناطيسية والكهربائية والثرموداينمك والبصريات وبرز كعلم جديد او فرع من فروع الميكانيك والذي يفسر تجربيا ما تعنيه الطاقة (E) وطول الموجة وان اشعاع الجسم الاسود يمثل بموجة لها طول موجي وتردد مستمر وان الاشعاع ينبعث من الاجسام السوداء عندما تسخن الى درجات حرارية محددة. ان نظرية اشعاع الجسم الاسود التي طورها ماكس بلانك (Maxplanck) عام 1947م مفترضا ان الانبعاث والامتصاص للإشعاع ينتج من بعض انواع المتذبذبات (oscillators)، ان فرضية بلانك حددت حينها من ان الاشعاع الكهرومغناطيسي فقط يعمل على تحضير المتذبذبات. وخلال عام 1878 شاهد هيرتز توهج الجسم عند تسخينه نتيجة امتصاص الطاقة وانبعاثها على شكل حزم او هيئة اشعة فوق البنفسجية وان انطلاق الشرارة اسرع بقليل من المتوقع.

تعتبر ملاحظة هيرتز هي بداية بزوغ الكم وفي عام 1900 انغمس بلانك في التفكير بظاهرة هيرتز على ان الطاقة لا بد وان تنطلق على شكل حزم واطلق على هذه الحزم اسم كم واضعا 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 ونيوترونات متعادلة وتدور حولها الالكترونات سالبة الشحنة بمدارات مختلفة وفقا الى مستوى طاقة الالكترون.

وفي 1913 اعلن البرت انتشتاين نظرية جديدة بالديناميكية الكهربائية للأجسام المتحركة تسمى حاليا بالنظرية النسبية الخاصة. افترض أينشتاين 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 الشرارات 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 ومضية والتي كل منها تحتوي على طاقة $h f = (E)$ 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 الاتية:-

- الالكترونات في ذرة الهيدروجين تتحرك حول النواة (بروتونات + نيوترونات) في مدارات دائرية (حالات مستقرة) دون اطلاق طاقة.
- ان الحالات المستقرة المسموح بها تمثل بالاتي:-
- $L = m v r$ حيث L يمثل العزم الزاوي للإلكترون، r = قطر مدار الإلكترون m كتلة الإلكترون، v سرعة الإلكترون.
- 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 الاتية:-

$$F = E_2 - E_1 / h$$

علما ان نظرية بور تطبق على الذرات الاخرى.

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

عام 1925م طور العالم هيزنبرك (Heisenberg) نظام علم الميكانيك الكمي، 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. وبنفس الفترة الزمنية التي تم وضع المصفوفة الميكانيكية ادخل شرودنكر (Schrodinger) عام 1926م معادلة الحركة بناء

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

بالنسبة الى معادلة موجة الجسيم افترض شرودنكر (Schrodinger) ان الموجة تنتقل على شكل حزم (wave packed) واستخدام قاعدة هاميلتون (Hamiltonian) وكما يلي:-

- افترض هاميلتون وجود علاقة تربط بين ميكانيك الجسيم وتوزيع الحزم البصرية بما يسمى ميكانيك هاميلتون.

- معادلة الموجة البصرية تتحول الى هيئة (Geomertrical) بصرية اذا كان طول الموجة يساوي صفر.

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

- لإيجاد تمثيل مناسب لموجة الجسيم الاحادي.
- وجود حركات خاصة (Kinematic) مكافئة الى حزمة ومسار الجسيم.
- حزمة الموجة (wave packed) والتي تحقق الشروط اعلاه
- لغرض اكمال وصف حركة الجسيم بواسطة حركة الموجة يجب القيام بما يلي:-
- ايجاد تمثيل مناسب لموجة الجسيم المنفرد.
- تهيئة مكافئ حركي لوصف المسار المنحني للجسيم.

الموجة الموضعية والتي سعتها تساوي صفر في كل مكان تسمى حزمة موجية (packed Wave) والتي تحقق الشروط اعلاه.

مبرهنة مكافئ الحركي او خاص بالحركة المجردة

To prove the kinematic equivalent

الموجات السطحية احادية الطول الموجي في بعد واحد يمكن تمثيلها بواسطة

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

حيث ان k تمثل مركبة x الى متجه الانتشار ويرمز لها k او $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$ وان $w = w(k) = 2\pi f$. يجب ملاحظة مجاميع الموجات السطحية متساوية طول الموجة والتردد فانه التداخل أتلافي في كل مكان ماعدا في منطقة ضيقة وتعطي زيادة الى حزمة الموجة (wave packet) في حالة بعد واحد، ان هذه الموجه الجزئية يمكن تمثيلها بواسطة تحليل فوريير (Fourier Analysis) وبأخذ الموجه الجزئية (wave) متمركزة في k وممتدة الى $\Delta k \pm$

وعليه يكون اشتقاق فوريير بين $k - \frac{\Delta k}{2}$ الى $k + \frac{\Delta k}{2}$

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

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

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

ولاحقاً عندما يكون الزمن Δt وابعد مسافة Δx يكون شكل ψ

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

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

ولاجل الحصول على اعلى قيمة نحتاج الى $i(k - k_0)\Delta x - (w - w_0)\Delta t = 0$

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

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

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

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

باهمال المشتقة الثانية الى w واعلى قيمة في المعادلة اعلاه نحصل على

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

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

ولايجاد المكافئ الحركي الى شعاع وموجة جزيئة والمسقط الجزيئي ان شرط (B) نحتاج الى

سرعة المجموعة العائدة الى الموجة الجزيئة المساوية الى سرعة الجسم والتي تعني $v_g = v_p$ ان

$$v_p = \frac{dE}{dp} = \frac{d\left(\frac{E}{h}\right)}{d\left(\frac{p}{h}\right)} \text{ سرعة الجسم نقطي}$$

حيث ان الطاقة تكتب كما يلي

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

والزخم يساوي

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

وان سرعة المجموعة نكتب كمايلي:

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

حيث نحتاج الى $v_g = v_p$

ومن هذا نحصل على علاقة الاتية

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

$$E = hv = h\nu = \text{Planck constant} \times \nu$$

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

الفرضية 4

حالة الدالة ψ معطاة كحل الى $H\psi = E\psi$ حيث ان H عامل للطاقة الكلية عامل

هاملتون. هذه الفرضية تقدم نقطة انقلاب لوضع المسألة في مصطلح الميكانيك الكمي، لاننا نسعى

لأيجاد دالة الموجه لوصف النظام المراد دراسته. ان دالة هاميلتون في الفيزياء القديمة هو مجموعة

الطاقة $k+v$ حيث k الطاقة الحركية الانتقالية V الطاقة الكامنة وبشكل العامل

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

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

$$H\psi(q_0 t) = \left(-\frac{h}{t}\right) \partial \psi(q_i t) / dt \quad \dots (1-13)$$

والطاقة الحركية يمكن كتابتها بشكل عزم

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

وعند كتابتها بثلاث ابعاد

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

عند استعمال عامل العزم

$$k = \left(\frac{1}{2H}\right) \left(\frac{h\partial}{id x}\right)^2 + \frac{1}{2m} \left(\frac{h\partial}{id y}\right)^2 + \frac{1}{2\pi} \left(\frac{h\partial}{id z}\right)^2 \quad \dots (1-16)$$

وعليه يمكن كتابة مشغل العزم

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

ويمكن الحصول

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

حيث Δ^2 عامل الابلاس

فعليه يكون الشكل العام للطاقة الكامنة $V = v(q_0 t)$ وعليه معادلة العامل operala

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

هذه معادلة شرونكر التي تعتمد على الزمن ولتبسيط المسائل حذف الاعتماد على الزمن.

1-6-7: طريقة الميكانيك الكمي ومعادلات الموجة

(Quantum mechanical way and wave equations)

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

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

$x^2 - b^2 =$ قيمة وحساب الاحتمالية نعلم دائماً ضرب الدالة مع مرافقها المركب، ان الكمية $\Psi \Psi^x dv$ تتناسب مع احتمالية وجود الجسم في المنظومة في حجم العنصر $dV = dx dy dz$ حيث تحتاج الى الاحتمالية الكلية للموجة والحدودية ويكون الجسم في مكان ويمكن شرحه بالصيغة التالية

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

وعند بلوغ الشرط ان Ψ تكون اعتيادية وبإضافة 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 الوحودية (unity) تشير الى ضمان الشيء (surthing) وان الاحتمالية الصفرية تعني عدم تواجد الجسم، ان الاحتمالية تتغير من صفر الى واحد اذا Ψ كانت غير محددة. وان الاحتمالية تكون اكبر من واحد.

2- القيمة (المنفردة) الاحادية (single valued)

في المساحة المعطاة في الفراغ توجد احتمالية واحدة لوجود الجسم 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 والمستوي 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 لهما الخواص الاتية:

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

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

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

وهنا تكون دائماً التعامدية في فترة محدده. ولهذا يكون حدود التكامل واضح في الحالات اعلاه ويكون التكامل فوق المدى الممكن للاحداثيات المستعملة في dv اذا كانت الاحداثيات x, y, z تكون الحدود لكل متغير واذا كانت المحاور x, y, z تكون حدود التكامل من $-\infty$ الى 0 ، 0 الى π ، 0 الى 2π بالتباين

4- قيم ايجن (Eigen values)

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

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

دالة الموجة ثابت قيمة (ايجن) دالة الموجة عامل

اذا انجزت (pertor ming) وجدنا عملية واقعية في دالة الموجة والتي تعود الى اصل الدالة مضروبة بثابت. حيث ϕ تكون دالة ايجن للعامل α والذي يمكن وصفه بالقيمة $\phi = e^{zx}$ وناخذ العامل $\frac{d}{dx}$ نحصل على العامل الاتي

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

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 لا تكون ثابتة فأن كانت ثابتة لدالة الاصل حيث e^{zx} ليست دالة ايجن للعامل a يستعمل العامل الى مركه x للعزم الزاوي

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

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

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

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

7-1: النواذب 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 بمختلف الطرق المجهرية (spectroscopy) فمثلا تعليق جسم كتلته (1 كغم) بنابض وتسلط قوة عليه مقدارها (F) نيوتن وتحريكه ازاحة (X) سم من موقع الاستقرار وتركه نلاحظ اهتزازة حول موقع استقراره بقوة معيدة وتقدر حسب قانون هوك $F = -KX$

حيث ان K = ثابت قوة النابض

$$F = \text{القوة المعيدة على النابض (نيوتن / م}^2 \text{ اوداين / سم}^2 \text{)}$$

والاشارة السالبة تعني ان القوة المعيدة (restoring Force) او قوة شد النابض باتجاه معاكس للازاحة

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

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

عند ازاحة الكتلة (m) مسافة (X)، وترك الجسم يتذبذب، فانه يهتز في حركة توافقية بسيطة، وان

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{M}} \text{ يحدد الزاوي } (\omega) \text{ بحسب بالعلاقة الاتية.}$$

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} \text{ يحدد التردد الاهتزازي (f) بحسب بالعلاقة الاتية}$$

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: $F = ma$ (N) حيث ان السرعة تساوي

المشتقة الاولى للمسافة $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ و التعجيل يساوي مشتقة السرعة او المشتقة الثانية للازاحة

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) \text{ وعليه يمكن كتابة القوة (F=ma) كالاتي: } -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \text{ . ان حل هذه المعادلة مع}$$

وجود العامل الثابت يعطى قيمة جديدة الى ميكانيك الكم.

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

2-7-1: المتذبذب التوافقي وميكانيك الكم

(Quantum Mechanical Harmonic Oscillator)

لدراسة الترتيب والتذبذب الجزيئي فإن المتذبذب التوافقي نموذج مهم في الميكانيك الكمي.

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

$$V = \frac{1}{2} kx^2$$

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \quad \dots (1-27)$$

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

(schrodinger) التالية: $H\Psi = E\Psi$ وقبل البدء بكتابة معادلة شرودنجر و حلها يجب ايجاد

شكل عامل هاميلتون (Hamiltonian Operator) ومعرفته الطاقة الحركية (K) والتي

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

يمكن التعبير عن الطاقة الكاملة $(2\pi^2 v^2 m x^2)$ ، لذا يمكن كتابة عامل هاميلتون

كالاتي

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

وبهذا ان معادله شرودنجر (schrodinger)، $H\Psi = E\Psi$ تصبح كما يلي :-

$$\left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 v^2 m x^2 \right] \Psi = E\Psi \quad \dots (1-28)$$

وتبسط المعادلة بضربها بواسطة $2m$ - وقسمتها بواسطة $\hbar^2$ - تصبح المعادلة

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

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

وكذلك :

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

ان هذا الشكل العام لمعادله شرودنجر في هذه المعادلة يفسر الطاقة الكامنه مع x^2 وبما انها دالة غير خطيه فبذلك تكون اكثر تعقيدا من معادلة المتذبذب التوافقي القديم او الجسم في الصندوق الاحادي الابعاد. ان المشتقه الثانية تحتوي على الداله الاصلية والعامل x^2 للقيمة القصوى الى قيمة كبيرة للمتغير x . ويمكن ان نفرض الداله المماثلة الى $\exp(-Bx^2)$ تحقق المعادلة

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

حيث ان $b=(Bt_2)$ و C ثابت، والعلاقة الاخرى $\Psi = C[\exp(+Bx^2)]$ ولكون حل المعادلة لا نهائي عندما $x \rightarrow \pm\infty$ والتي هي شرط اساسي ولاجل التحقق من الحل الاول نأخذ الاشتقاق

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi}{dx} &= -2bxc [(-bx^2)] \\ \frac{d^2\Psi}{dx^2} &= -2bc \left(\exp(-bx^2) \right) + 4b^2cx^2 \left(\exp(-bx^2) \right) \quad \dots (1-33) \end{aligned}$$

نتعامل مع الجانب الايمن من المعادلة

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

وبحذف العوامل المتشابهه

$$\begin{aligned} 4b^2 &= \left(\frac{m^2w^2}{\hbar^2} \right) \\ b &= \frac{mw}{2\hbar} \quad \dots (1-35) \end{aligned}$$

نعمل على الطرف الذي لا يوجد فيه x

$$\begin{aligned} E &= b \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) \\ E &= \frac{1}{2} w \hbar \quad \dots (1-36) \end{aligned}$$

حيث ان $b = \frac{mw}{2\hbar}$ و $E = \frac{1}{2} w \hbar$

الدالة $\Psi = c(\exp(-bx^2))$

تحقق معادله شرودنجر باستعمال قيمة b وتكتب المعادلة كما يلي

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

ان هذا عامل هاملتون بحالة طاقه واطى. ان حل مسألة معادلة المتذبذب التوافقي بدون البدء

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

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

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

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

$-\infty$ 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

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

المتغير (z)، ويشكل (Hermit Poly nominal) الاتيه:

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

تم شرح دالة موجة المتذبذب التوافقي (Ψ) وفق ثابت التوافقي (Ni) مضروبة ($Hi_{(2)}$) وبهذا

تكون معادلة الدالة :-

$$H_2(Z) = -4Z^2 - 2, \quad H_1(Z) = -2Z_1, \quad H_0(Z) = 1$$

$$H_4(Z) = -1bZ^4 - 48Z^2 + 12, \quad H_3(z) = 8Z^3 - 12Z$$

تم شرح داله الموجه للمتذبذب التوافقي (Ψ) بوجود ثابت غير توافقي (Ni) ، الرمز $H(z)$

وبهذا تعطي داله المتبادلة

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

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

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

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

وهذه المعادلات اعلاه هي حل لمعادلة المتذبذب التوافقي وهو نموذج يستخدم في الميكانيك الكمي.

ان الفائدة المتوخاة من المطياف المتذبذب هو:-

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

8-1: الظواهر المغناطيسية (Magnetic Phenomena)

1-8-1: المقدمة (Introduction)

ان توزيع الشحنات هو توزيع نمطي وله علاقة مع الزخم الزاوي الذي يمثل البرم الالكتروني. يتولد العزم المغناطيسي من حالة البرم الالكتروني مولداً عزمًا زاوياً كالتى موجودة في الميكانيك الكمي معطياً ثلاث اعداد كمية، M_i, N, L ، 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 وجهة 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) ولتوضيح حالة البرم الالكتروني، قام العلماء ستيرن $stern$

وجيرلاش Gerlach 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 للمستوي $5s$ 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.

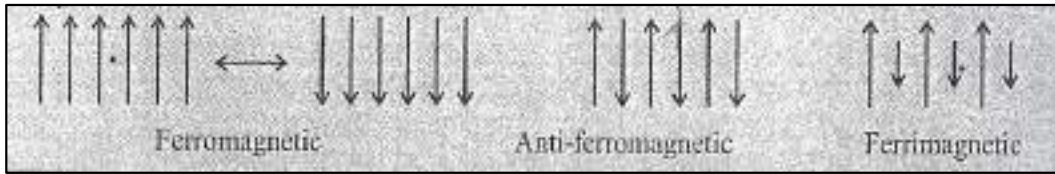
1-8-2: اساسيات المغناطيسية (Fundamental of Magnetism)

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 البزموت.

- الذرات البارامغناطيسية (ايونات) وتحتوي ذراتها على برم الالكتروني غير مقترن او غير مزدوج في المدارات مؤدياً الى ظهور عزم مغناطيسي خالص او تسلك ذرتها الواحدة وكأنها مغناطيس صغير يسمى دايبول (dipole). فالعزم المغناطيسي الاحادي (un coupled) غير المزدوج يعطي مغناط بور (Bohr Megenton) μ_B . حيث ان كل مغناطيس بور يمثل عزم مغناطيسي لالكترون احادي فمثلاً العزم المغناطيسي الخالص الى ذرة $Fe^{\pm 3}$ ذره هو $5\mu_B$ اي يملك 5 الكترونات غير مقترنة (احادي) وهناك انواع مختلفة من المغناط كما موضحة في الشكل ادناه



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

ان ذرات البارامغناطيسية تحتوي على عزوم خالصة. حيث ان جميع العزوم المغناطيسية للبيورات الصلبة ربما تكون صغيرة نتيجة للتأثير المتبادل للذرات في الشبكية 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 بارامغناطيسية. واتجاهها باستقامة واتجاه واحد يمكن تحويله الى الاعلى او الى الاسفل شكل (1-4a)

- انتي فيرو مغناطيسية (**Anti Ferro Magnetic**): - وهي التي يكون مجموع عزومها المغناطيسية تساوي صفر حيث ان العزم المغناطيسي للذرات على استقامة واحدة واتجاه احد ومعاذل بواسطة ذرة اخرى حيث يكون عزمها على استقامة باتجاه مخالف (1-4b)
- فيري مغناطيسية (**Ferri Magnetic**): - وهي البلورات التي تكون عزومها المغناطيسية في اتجاه واحد اكبر من الاتجاهات الاخرى والحصلة تساوي صفر لكل العزوم المغناطيسية شكل (1-4c)

يتولد العزم في المواد الفيري مغناطيسية (**Ferri magnetic**) الى الاعلى و الاسفل و بمقادير مختلفة اما في المواد (**Ferro magnetic**) فيتولد العزم في منطقتين يفصل كل منهما جدار وتسمى كل منطقة حيزاً (**Domain**) وباتجاه واحد وبنفس المقدار.

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

ان دالة الموجه الكلية لالكترين في الصلب تتكون من داله 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 الموجه 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 مصفوفه عناصر دمج صفريه. تتضمن دوال هاميلتونين على فقرات متماثلة. ان محطة دمج دوال متماثلة واخرى غير متماثلة تعطي دائماً دالة غير متماثلة ولاجل حساب قيمة عناصر المصفوفة يتم اشتقاق كلي في جميع فضاء $\vec{r}_e$

في منطقة التماثل و عندما يكون الناتج غير متماثل ولهذا يكون الاشتقاق متلاشياً. وان كل من الدالة الكلية المتماثلة وغير المتماثلة لا تعتمدان أياً منهما على الاخرى كذلك لا يمكن دمجها ولكن تتأثر احدهما بالآخرى ولهذا توجد حاله 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**). ولناخذ مثال ذرة الهيليوم (**He**) والتي يكون انحلالها 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 الشئائي المغناطيسي للالكترونين وعندما تكون حاله $s=0$ تكون المادة دايا مغناطيسية (ضعيف النفاذية المغناطيسية)

عندما تكون الطاقة واطئة فأن اكثر الحالات فيها $s=1$ وتعزى الى الحالات التي لها نفس المستويات اما في الحالات غير المتماثلة فيكون العكس هو صحيح وما يذكر ان الحالات الثلاثية دائماً في حالة طاقة واطئة واطاً 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 للدوال الموجبة لبعض الاجسام والتي يمكن تحديدها تجريبياً، وعليه يجب ان يتبادل التناظر للدالات الموجبة لبعض الاجسام والتي يمكن تحديدها بالتجربة.

ان خاصية عدم التماثل في نظريات ميكانيك الكم يخضع الى فرضيات (The Assumption): - ان الدالات الموجبة تمثل في الحالة الطبيعية لنظام يحتوي اثنان او اكثر من الكترونات يجب ان تكون كلياً غير متماثلة وفي محاور الالكترونية $\leftarrow i_e$ ويتغير المحاور لاي الكترونين فان اشارة الدالة الموجبة الانفرادي يجب ان تتغير، وفي الحقيقة ان هذه الفرضية هي صيغه الميكانيك الكمي الى فرضيه الاستبعاد لبولي (pauli exclusion principle). ومن الممكن معرفتها بواسطة خواص المصفوفات وكما يلي:-

• الخاصية الاولى الى المحدد (determinant).

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

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

والتي تكون غير متماثلة في N من الالكترونات، وذلك اي تغيير داخلي في اي صفين تغيير في اشارة المصفوفة والتي هي الصفة الاولى الى المصفوف. ان الرقم في كل صف هو علامة الالكترون والتي تشمل المدار (Orbite) الاول = وحالات برم $B\alpha$ ، تكون 2×2 مصفوفة ولايجاد دالة الموجة غير المتماثلة كلية.

$$\begin{vmatrix} L_S(1) \propto (1) & L_S(1)B(1) \\ L_S(2) \propto (2) & L_S(2)B(2) \end{vmatrix} \\ = L_S(1) \propto (1)L_S(2)B(2) - L_S(2) \propto (2)L_S(1)B(1) \quad \dots \quad (1-40) \\ = L_S(1)L_S(2)[\propto (1)B(2) - B(1) \propto (2)]$$

ان المعادلة (1-40) تمثل دالة غير متماثلة، الجزء الخاص متماثل وجزء البرم غير متماثل حيث ان جزء البرم يعود الى $ms=0, S=1 \leftarrow ic$

• الخاصية الثانية للمصفوفة

الخاصية الثانية للمصفوفة اذا كان كل عمودين متساوين في مصفوفة فإن كل واحد منهما ينهي مفعول الاخر وهذه مبنيه على فرضية بول الرياضية. اذا كان الالكترون واحد في مدار فتكون هناك احتمال وجود دالتين خاصه X ودالة برم ويحصل هذا بضرب دالة البرم الخاصة بواسطة دالتين برم $B\alpha$ ، حيث لا يوجد اكثر من الالكترونين يتمركزان في نفس المدار في الذرة او الجزيئة ويكون برم كل منهما عكس الاخر $\leftarrow$ ولا يوجد اكثر من الالكترونين لهما نفس اعداد الكم

الاربعة m_2, m, l, n

مثال آخر:- الخلفية لحاله ذرة الهيليوم، اذا فرض كل من الالكترونات هي في المدار L_S ولكل منهما برم $\propto$ فيمكن كتابة

$$\Psi = \begin{vmatrix} I_S(1) & L_S(1) \\ I_S(2) & I_S(2) \end{vmatrix} \quad \dots \quad (1-41) \\ = I_S(1) \propto (1). I_S(2) \propto (2) - I_S(2) \propto (2). I_S(1) \propto (1) = 0$$

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

(Concept of singlet and triplet state)

ان الحالة المعطاة يمكن الحصول عليها من خلال ضرب الدالة الخاصة بالمتماثلة بدالة برم احادية غير متماثلة . ولهذا توجد حالة واحدة عندما يكون $s=0$ ، $ms=0$ 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 $s=0$ ، $ms=0, 1, -1$ عندما تكون كل دالة خاصة غير متماثلة فسوف تتفرع الى ثلاث، دالات برم خاصة x وهذه الحالات تسمى الحالات الثلاث. ان هذه الحالات الثلاث تختلف بقيمة ms والتي تتلائم كل منهما مع الاخر فمثلاً ان مدار البرم المزدوج يمكن ان ينشق من انحلال الحالات الثلاث مما يعطي زيادة مضاعفة الى الطيف المرئي. ان الرموز $1s$ ، $3s$ ، $4p$ تسمى رموز المدارات وتتميز بطاقتها المحدودة حيث ان $1s$ يعني الحالة الثالثة مشتق من "s" بينما $1p$ تعني 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 تهيج ذرة الهيليوم (He) الى الحالات الثالثة محتوية على $1s2s$ ، والمدارات ذات طاقة اقل من الحالة $2s, 1s$ للحالة الاحادية، ان الدالة الموجبة الخاصة تحتوي على نفس المدارات. ان الاختلاف في الطاقة يظهر من التبادل المتماثل لدالة الموجة الخاصة، ان الحالات الثلاث تملك دالة خاصة غير متماثلة، بينما الحالات الاحادية تملك دالة خاصة متماثلة، ان الدالات الخاصة غير المتماثلة تملك عقدة (node)، تتلاشى اذا يقع الكترونين في نفس الموقع، بينما الدالة الخاصة المتماثلة لا يمكن الغائعا فمثلاً يمكن كتابة الدالة الخاصة غير المتماثلة بالعلاقة الاتية:

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

حيث ان علاقة الالكتران $1, 2$ يمثلان الكترونين اللذان يقعان في نفس الموقع "q" ان دالة الوجه الخاصة بالمتماثلة تكتب كما يلي:

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

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 لكافة النقاط q وبالعكس اذا وقعت الكترونات في q ان الدالة الخاصة المتماثلة تكتب كالاتي

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

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 المتضاد للالكترونات الثلاثية والتي تجعل كل منهما بعيد عن معدل الكترون الاحادي. ان طاقة الحالة الثلاثية تصل بمقدار تقليل كمية تجاذب الكترون-الالكترون. ان تنافر الكترون - الكترون والذي هو نوع من التأثير المتبادل والذي يؤدي بزيادة طاقة الحاله 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

1-8-5: الدايا مغناطيسية و البارامغناطيسية

(Dia Magnetization and magnetization)

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

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

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

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

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

حيث ان التمكنط (M) يساوي كثافة ثنائي العزم المغناطيسي (m) وكما يلي:-

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

وبصورة عامة يمكن استبدال المجال الخارجي H بالحث الخارجي ويساوي $B_0 = \mu_0 H$

وتسمى (B) قوة المجال المغناطيسي وهناك علاقة خطية بين المجال B_0 والتمكنط M

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

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

$$m = - \left(\frac{e}{2m} \right) \sum_i F_i \times P_1 = -\mu_B L \quad \dots (1-48)$$

$$HL = \sum_i r_i \times p_1 \quad \text{حيث ان،}$$

$$\mu_B = \frac{eh}{2m} \quad \text{ومغناطيس بور}$$

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

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

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

$$m = \mu_B G_0 \sum_i S_i = \mu_B G_0 S \quad \dots (1-49)$$

حيث ان g_0 العامل الالكتروني او عامل لاندا (g) (**land factor**) = 2 للالكترون الحر بينما يمثل S_1 - 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 $S-L$.

9-1: الاقتران بين المدار - البرم (spin - orbit coupling)

ان اهمية معامل اقتران المدار - البرم (spin - orbit coupling) هي لتفسير ارتفاع (lifts) الانحلال (degeneracy) للحالات الالكترونية. عند تعامل شروونكر مع الهيدروجين كذرات. ومن خلال البرم الالكتروني فيها ظهور مصطلح هامليتون والذي لاتتضمنه عملية البرم الالكتروني. ان الحالات الست لالكترون المدار "p" الاحادي للصوديوم فمثلاً الانحلال (degeneracy) مهم لفهم ظاهرة الفلوره (Flourescence) لخطوط (Na-D) ان الدوران الزاوي الذاتي للالكترون يسبب زيادة ثنائي القطب (dipole) المغناطيسي المتحرك في المجال الكهربائي للذرة او الجزئي. ان التأثير الداخلي لحركة القطب الثنائي مع المجال الكهربائي المتولد نتيجة التغير في الطاقة الالكترونية مبيناً كيفية ازدياد الانحلال من خلال الربط المدار - بالبرم او "L-s" لذرة الهيدروجين ان مزدوج برم - مدار في معادلة هاملتون يعطي بالمعادلة التالية:-

$$Hm = \frac{Ze^2}{8He_0m^2c} \left(\frac{1}{r^2} \right) (rxp).s$$

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

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

حيث (p x r) 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 الهاملتونية وفق المعادلة التالية:-

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

ولذرة الهيدروجين ان مقدار المعامل (L.S) يمكن التعبير عنه $\sigma(r) = z^4$ ان z^2 يؤدي الى زيادة تأثير الذرة الثقيلة وبهذا يكون مزدوج المدار - بالبرم يزداد بسرعة كبيرة مع زيادة العدد الذري (Z) للذرات او الجزئيات، بما ان دالة الموجه للذرة او الجزئي تكون ممتدة على نحو خاص فأن هناك احتمالية وجود الكترونات جزيئة 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 المتوقعه ولكن فقط للذرات اما الذرات ذات الاغلفة المغلقة يكون مجموع الزخوم المدارية وعزم البرم تساوي صفر. اما في المواد الصلبة وخصوصا في ذات الاغلفة 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 جانباً وكذلك صفة الدايا مغناطيسية التي تعزى الى التيارات الدوامة المتولدة من المجالات المغناطيسية الخارجية. ووفقاً لقاعدة لنز فإن العزم المغناطيسي للتيارات المحتثة يكون باتجاه معاكس للمجال المسلط عندئذ تكون التأثيرية المغناطيسية ذات مساهمة سلبية في صفة الدايامغناطيسية وتعطى بالمعادلة:-

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

حيث ان n عدد الذرات لوحدة الحجم، ومجموع عناصر المصفوفات الالكترونيات 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 ويمكن شمول انصاف أقطار الذرات أو الانوية r_a بدلاً من r_i^2 نحصل

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

ان القيم المقاسه لتأثيرية الدايا مغناطيسية للذرات والايونات ذات المدارات المغلقة فقد وجدت انها تتوافق مع القيمة $Z_a r_a^2$. وينطبق هذا ايضاً على البارامغناطيسية. تكون القيم المثالية لكثافة الحالة الصلبة 0.2 مول / سم³ 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 الكترونات الذرة او الجزئية المقيدة في الصلب (المدارات الداخلية) فتكون متموضعة كلياً في مواقع استقرارها كذلك تكون مشكلة القيمة الذاتية للطاقة (قيمة آيكن) لالالكترون حزمة التكافؤ الذي يأخذ بالنقصان

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

واذ تناولنا عدداً من الالكترونات في المادة الصلبة فيكون تفاعلاتها 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 - اوينهايمر). 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 لكترون واحد ويوجد ضمن اطار هذا العمل طريقتين مختلفتين وهما.

- هيلتر (Heiliter)، لندن (London) او مخطط حزمة التكافؤ (valence Band scheme)، عندما تكون الذرة بعيدة عن كل الذرات الاخرى فيكون الالكترون في حالة متمركزة (localized state)

- تقريب بلوخ (approache Bloch) وفيه يمكن اعتبار الالكترون ينتمي الى الابعاد البلورية الثلاثية اي لعموم البلورة غير ما يكون لذرة واحدة على وجه التخصص. والمشكلة هنا تتضمن الكترون يقع تحت تأثير جهد البلورة الدوري وهذا بدوره يقود الى فوارق طبيعية بين المعادن والعوازل واشباه الموصلات 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 يتناسب التردد عكسياً مع الطول الموجي وضمن علاقة خطية بين تردد الموجة وعددها الموجي او متجه 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 الشبكة 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 فإن طاقة الالكترون تكون دالة متجه الموجة (k) ويعطي بالعلاقة التالية:

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

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 تصور 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 مسموحة 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 التماثل طبعي.

1-9-2: 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)

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

وبالتعويض نحصل على الطاقة الحركية

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

حيث ان k تمثل زخم الالكترون مقسوم على h ولجل 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)

(1) لانتشار الموجة على امتداد محور x

الجهد الدوري (The Periodic Potential)

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

$$V(x) = (v + \alpha) \text{ يجب ان تحقق المعادلة الآتية :-}$$

حيث ان α - تمثل دورية الشبكية وتكون معادلة شرودنجر كما يلي :-

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

ولحل معادلة شرودنكر فهناك نظرية مهمة وتنص على ان هناك حلول نأخذ الاشكال التالية:-

$$\Psi_{(x)} = e^{+ikx} U_K(x) \text{ هي Bloch -}$$

$$U_K(x) = U_K(x+\alpha) \text{ مع}$$

وبمعنى اخر ان الحلول هي لموجات مستوية وقد عدلت بواسطة الدالة $U_K(x)$ والتي لها نفس

الشبيكة الدورية وتسمى نظرية بلوخ

ان دالة بلوخ تكون لها الخواص الاتية:-

$$U_K(x + a) = U_K(x) \text{ تكون دالة بلوخ لها الخواص الاتية:-}$$

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

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

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

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

يمكن مناقشة حركة الالكترون في شبيكة ثلاثية الابعاد . ان الصفة الاساسية لبلورة غير

محددة الابعاد مع متجهات اولية انتقالية a, b, c هو عند عمل نقله لمتجه آخر مثل "d" كالآتي:-

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

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 متجه مثل d، فمثلاً ان الطاقة الكامنة لاي الكترون ($V(r)$) نحصل على

$$V(r) = V(r+d) . \text{ ان المتجهات التي تشبه المتجه (d) تسمى متجهات مباشرة أو متجهات}$$

شبيكة حقيقية لتمييزها عن متجهات شبيكة مقلوبة.

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

يستخدم مطياف موسباور (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 تخص المغناطيسية في طبيعتها.

1-10-1: مطياف موسباور (Mössbauer Spectroscopy)

ان تأثير مطياف موسباور في الاساس هو مطياف نووي لدراسة نواة ذرة موسباور. ان تأثير هذا المطياف هو للامتصاص أو الانبعاث الرنيني للاشعة السينية للذرات في المواد الصلبة, تم استخدام مطياف موسباور من قبل العالم بوللاك (Pollack) لملاحظة نظير الحديد وتركيبه ومن هنا بدأ استخدام مطياف موسباور لدراسة الهيكل البلوري للمواد الصلبة عشوائية التركيب كونه يعتبر من الاجهزة المهمة والدقيقة في الفحص.

ويمكن الحصول على المعلومات التالية:-

1. حالة التآين

2. الأواصر الكيميائية للمواد

3. متانة الترابط الداخلي بين الذرات

4. تباين الخواص بين المواد

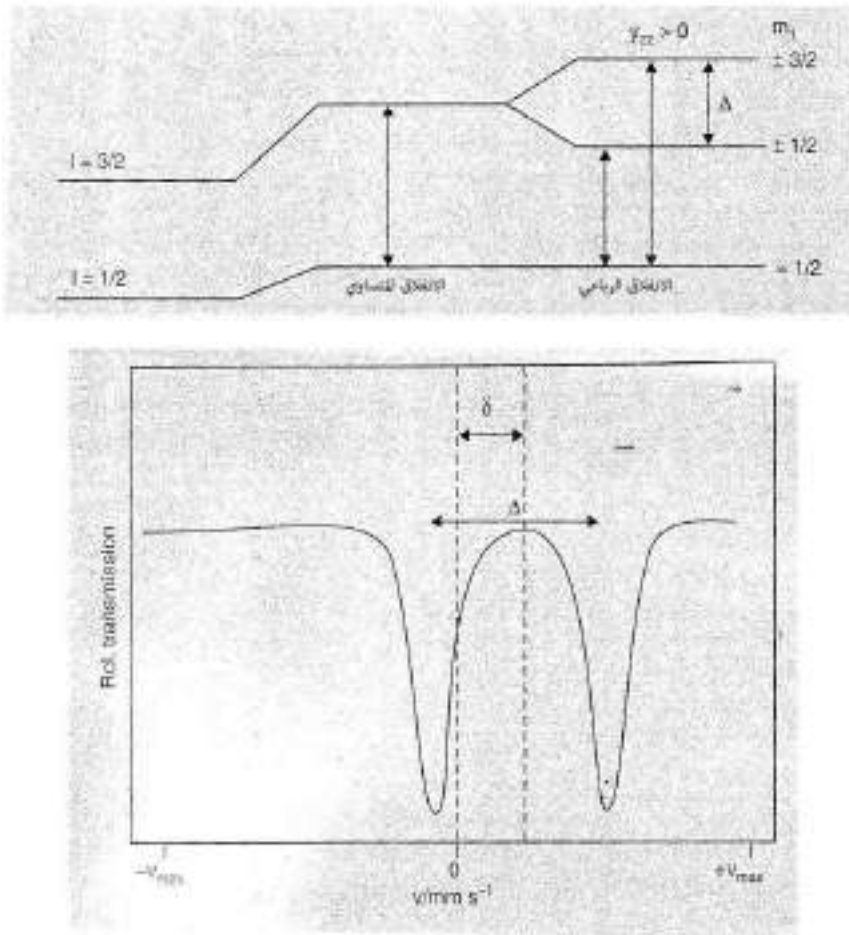
وهناك فوائد اخرى عن استعماله هي:-

- سهولة نصب المنظومة.

- قلة الكلفة.

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

للحديد Fe57

وهناك عاملان مهمان مشتقان من قياسات موسباور: هما

- الانحراف في الخواص لتكوين متشابهة كيميائياً (Isomer shift)
- الانفلاق الرباعي (The Quadruple splitting)

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

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

ان مطياف رنين البرم الالكتروني يتضمن الالكترون وبرمه ويمثل تقنية عالية وحساسة لكشف مواقع 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 دراسته الجسيمات البلورية النانوية التي تحتوي على الحديد فان مطياف البرم الرنيني ESR مهم في هذا المجال.

11-1: الظواهر البصرية (Optical Phenomena)

11-1-1: المقدمة (Introduction)

هناك ثلاث ظواهر بصرية مهمة كالآتي:-

(a) الامتصاص (absorption) للخواص البصرية للمواد مثل الزجاج وبعض البلورات.
(b) الانبعاث المستثار (stimulation) للمواد الليزرية فمثلاً زجاج ليزر Nd، وليزر 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 اشتقاقاً لمعادلات ماكسويل وكالآتي:-

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

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

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

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

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

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

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

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

وعند اخذ (*curl of curl*) نحصل على :-

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

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

وعند اخذ *curl of curl* للمعادلة الثانية $\nabla^2 \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \left(\frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}\right)$ وفي حالة عدم وجود شحنة او تيار، فتكون مركبات $\vec{B}, \vec{E}$ تحقق المعادلة الاتية

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

وهذه معادلة متجه الموجة الكهرومغناطيسية وتساعد في تقديم حركة الموجة بسرعة (v) ضمن معادلات ماكسويل، ونلاحظ دعم الفراغ لانتشار الموجة الكهرومغناطيسية بسرعه وتكتب كما يلي:-

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

وهذه هي سرعة الضوء (c). μ_0 سماحيه المغناطيس ، ϵ_0 نفاذية الفراغ

3-11-1: 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 مشابحه تماماً الى الانبعاث التحفيزي (*Stimulated Emission*) 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 لاشعاع النظائر.

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

ان ضخ الطاقة يكون كهربائياً او كيميائياً لغرض حصول الجزيئات او الذرات على طاقة اضافية لتحقيق قانون التريبع العكسي وحصول الانبعاث المحفز والذي غالبا ماينتج عنه شعاع الليزر.

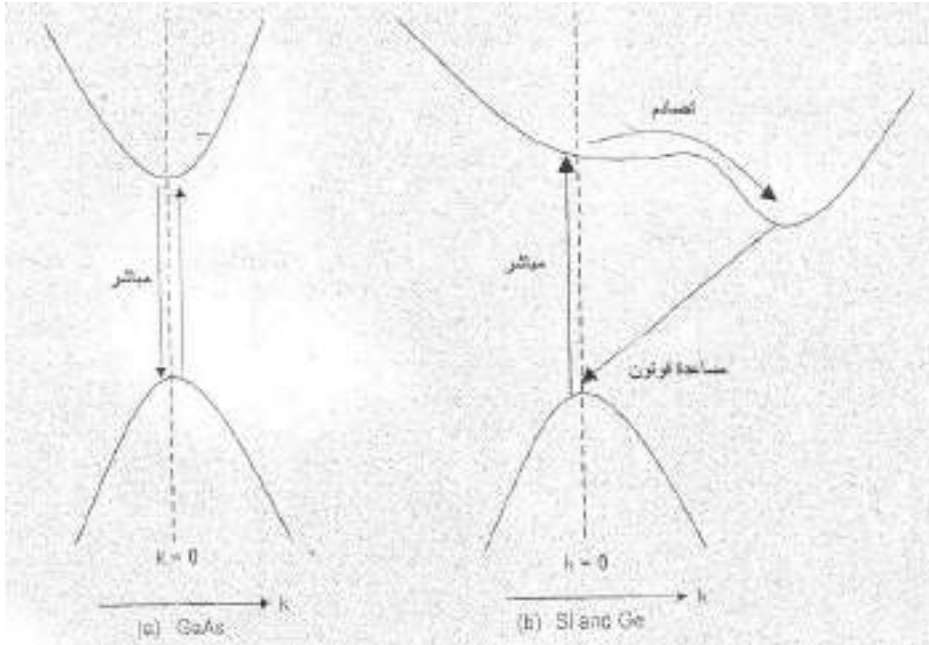
4-11-1: الانبعاث الذاتي (The spontaneous Emission)

يعرف الانبعاث الذاتي بانه انبعاث الاشعة من ذرة أو جزيئة تكون في حالة متهيجة وبدون وجود مجال أشعاعي والذي بدوره يسبب الانبعاث المحفز. لهذا فأن الحالات المتهيجة للذرات او الجزيئات يكون تفسيرها وفق ميكانيك الكم حصراً. ان الانتقال بين مستويات الطاقة لذرة او جزيئة متهيجة وانبعاث أشعاع يعرف بالفلورة او التألق. إذا كان الانتقال ضمن المستويات الثانوية عندئذ تسمى الظاهرة بالفسفرة ان الفلورة والفسفرة ناتجة عن الانبعاث الذاتي للاشعة عندما تكون الحالة متهيجة.

5-11-1: 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 متجه 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 (1-6) يمثل عمليات الانبعاث والامتصاص

(a) انتقال مباشر

(b) انتقال غير مباشر

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

لنهم سلوك المواد النانوية او الجسيمات ذات الحجم النوي من الضروي معرفه ما هي الروابط بينهما. حيث هناك انواع مختلفة ومحدده من الاواصر الرابطه ومن انواعها :-

1-12-1: الاصره الايونيه (Ionic Band)

تتولد الاصره الايونيه من التجاذب بين الايونات الموجبه والسالبه فمثلاً جزيئة الصوديوم (Nacl) تكون من ايون الصوديوم Na^+ الموجب وايون الكلور Cl^- السالب وتربطهما قوة جذب بينهما وحسب قانون كولوم.

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

وهي ناتجه من مشاركه الكترونات في المدارات الخارجيه للذرات المتجاوره والمكونه للاصره والتي تملأ مداراتها الخارجيه مولد قوة جذب بين الذرات .

3-12-1: الاصرة الفلزية (Metallic Bond)

هي الاصرة الناتجة من مجموعه ذرات متأينه موجود بينهما سيل من الالكترونات الطليقه وتنتج من خلال الترابط بين الايونات الموجبه والايونات السالبه الموجوده في ذرات الماده .

4-12-1: اواصر فاندروالتر (Van Der Waals Bond)

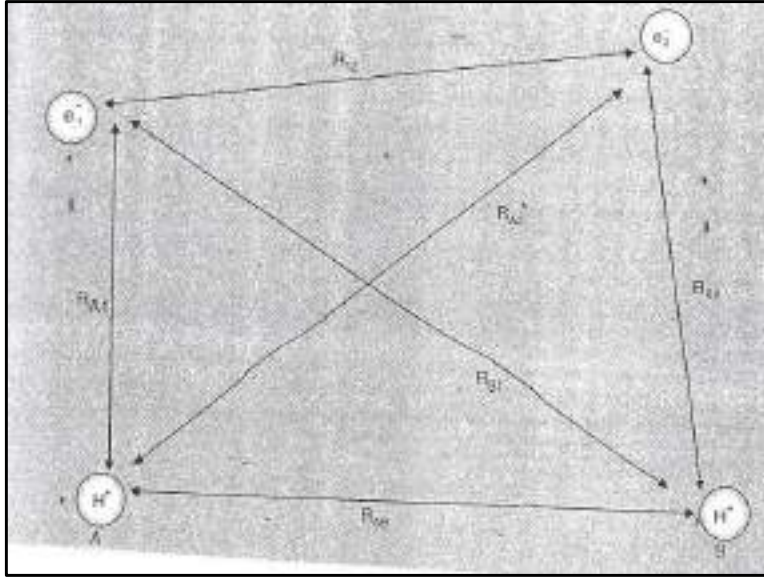
هي الاصرة الناتجة عن التجاذب بين ثنائيات الاقطاب (dipoles) المتولده في المواد القطبية وتعتبر من الاواصر الفيزيائية ذات قوى ضعيفة مقارنة بالاواصر الكيميائية.

5-12-1: الاواصر المزدوجة (Mixed Bond)

هي الاواصر الناتجة من خليط من الاواصر التي تربط ذرات بعض المواد مثل الاصره التي تربط ذرتي الهيدروجين في جزيئة الهيدروجين وتصنف ايضا ضمن الاواصر الفيزيائية.

6-12-1: تساهمية الميكانيك الكمي (Quantum Mechanical Covalency)

تساهمية الميكانيك الكمي:- تعتبر جزيئة 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 نواتي جزيئة الهيدروجين وبين الكتروني الذرتين وكما في الشكل (1-10) لتكن a و b نواتي ذرتي جزيئة الهيدروجين والمسافة بينهما $R_{a,b}$ ولنسمي الكترونها 1 و 2 والمسافة بينهما R_{12} . المسافة بين الالكترون 1 والنواة ذرة الهيدروجين a لتكن R_{a1} وكذلك المسافة بين الالكترون 2 ونواة ذرة الهيدروجين a هي R_{a2} الخ. ومن خلال تقريب (بورن - اومنها يمر) واطافة دوال الموجة النووية الى الموضوع للاخذ بنظر الاعتبار التفاعلات النووية فيمكن ان تكتب دالة الموجة الالكترونية كما في المعادلة (1-75).



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

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

حيث ان m = كتلة الالكترون (e) ، تمثل شحنة الالكترون (R) تمثل المسافة بين ايونات الهيدروجين.

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

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

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

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

ويمكن كتابته 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 الربط الجزئي وحل المصفوفة لقيمتي ايجن ودالة ايجن، والتماثل (s) (systemically) وغير التماثل Δ كما يلي :

$$\begin{aligned} E_s &= (H_{11} + H_{12}) / (1 + \Delta^2) \\ E_k &= (H_{11} + H_{12}) / (1 - \Delta^2) \\ [\psi_s = 1(\sqrt{2} + 2\Delta^2)] [\psi_{1sa}(1) + \psi - 12sb(1)(\psi - 1sa(H)) \dots (1-67) \\ [\psi_k = 1(\sqrt{2} - 2\Delta^2)] [\psi_{1sa}(H) + \psi - 12sb(H)(\psi - 1sa(11)) \end{aligned}$$

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

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

حيث J تكامل كولوم ويتكون من 2 الداله الاساسيه و كولوم. ان قطر $a_o = R_{ah} / a_o$ ويمكن كتابته الجزء الثاني لهاميلتون

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

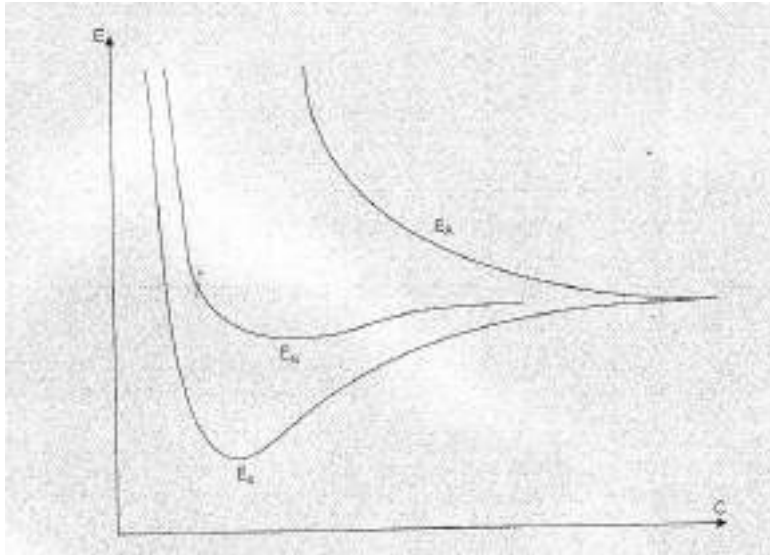
حيث E_{ex} تعتبر عامل مهم في رسم المدار الجزئي للجزيئات الرابطة التساهمية الصلبه، وتقدم السبب لماذا تسمى تساهمية الميكانيك الكمي E_{ex1} ويمثل اعلى حد يمكن يقدر بالتحليل ويمكن كتابة الطاقة التي تشمل ربط التماثل وغير التماثل H_2 للجزئي كما يلي:

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

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

ان الصيغ المختلفة للطاقة $H_{11}=E_N/E_A/E_{S1}$

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



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

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

الفصل الثاني

الخواص الكهربائية

Electrical Properties

1-2: 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 بواسطة آلية التنويه 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 والفولتية لذا أصبح للزجاج أهمية واسعة في دراسة خواص مفاتيح الدوائر الكهربائية. تحتوي الطبقات السطحية المكونة من زجاج السليكون على أكسيد الزموت Bi_2O_3 الذب تمت الإشارة إليه في مفتاح الذاكرة (switching memory) بعد أن تم عرض - مفاتيح التبادل الأيوني صوديوم-فضة والذي يعتمد أساساً على اختزال الهيدروجين. تحتوي المواد الزجاجية في تركيبها على دقائق معدنية من الزموت بأقطار تتراوح بين 5 إلى 25 نانومتر منتشرة في مصفوفة عشوائية التركيب التي تقوم بعملية الاختزال والتبادل الأيوني. بعد التبادل الأيوني 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 أيوني أو معاملة اختزالية وهذا بدوره يمثل مفتاح ديناميكي وهي صفة مميزة لخصائص الزجاج. وهنا تعمل دقائق الفضة النانوية فقط لاجل خفض فولتية المفتاح الكهربائي. أن تغير مقاومة الأغشية الزجاجية قد وضحت تجريبياً من خلال تنطط الكترولني بين الجزر المعدنية لدقائق الزموت النانوية. أجريت التجارب لمعرفة الخصائص الكهربائية لزجاج اليوروسليكات المحتوي على دقائق بلورية من السيلينيوم (Selenium).

2-1-2: تحضير زجاج بالجسيمات نانوية

(Preparation of Glasses with nano Particles)

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

وفق النسب المؤشرة أرائها :-



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

الكيميائية لمادة الاساس الزجاجي (glass-matrix) ولغرض بيان تأثير جسيمات البزموت

النانوية بشكل اكثر 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 جزئيات السليسيوم

النانوية (Selenium) على نتائج مادة الاساس (matrix) موضحة في الجدول (2-2).

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

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

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

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

يحضر الزجاج بأذابت المركبات الكيميائية في بودقه مصنوعة من الألومينا في فرن كهربائي، بدرجة حرارة تتراوح بين درجة (1200-1400) درجة مئوية تحت الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة وتكون نقاوة مسحوق السيلينيوم 99.9%. يبرد المخلوط الزجاجي من خلال سكب المنصهر في بودقه مصنوعة من الألومينا ويتم تلدينه بدرجة 500 درجة مئوية لمدة ساعة، ثم يبرد ببطء إلى درجة حرارة الغرفة بعد أن يتم إطفاء الفرن. وخلال التبريد تفقد كمية من مادة السيلينيوم (Selenium) بسبب انخفاض درجة انصهاره، والذي يحتوي على زجاج وهنا يمكننا تحديد مكونات نماذج الدراسة بعد حساب كمية السيلينيوم (Selenium) الموجود بالطريقة الكيميائية القياسية. لتحضير الزجاج نموذج رقم (8) الذي يحتوي على كمية كبيرة من السيلينيوم (Selenium)، يحضر أكسيد الزجاج بمولية مختلفة من مسحوق السيلينيوم لغرض الحصول على الكمية المطلوبة. يصنع أكسيد الزجاج أولاً 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 كوارتز وتفرغ من الهواء وتغلق بأحكام ويصهر خليط البودقة بالحرارة إلى درجة 1000 درجة مئوية لمدة 24 ساعة مع حجر مثالي متجانس (gentle) بكمية معتدلة للحصول على التجانس المطلوب. ومن ثم يتم إخراج بودقة الكوارتز ويبرد إلى درجة حرارة الغرفة. إن طيف الامتصاص البصري لنماذج الزجاج و 8.5 تؤكد وجود السيلينيوم في مكوناته على شكل أكسيد. ومن خلال دراسة التركيب المجهرى للزجاج بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (TEM). حيث يمكن تمييز مواقع داكنة والتي تشير إلى وجود حبيبات البزموت المعدنية والتي هي حبيبات نانوية.

نماذج الزجاج رقم 8,5 يلائم وجود السيلينيوم في الزجاج ويتواجد بشكل (أكسيد). يدرس التركيب المايكروى للزجاج بواسطة تقنيات عديدة مثل جهاز الجهد (Philips-Model) وكذلك الانتشار الإلكتروني المايكروسكوبي (TEM). يبين الفحص المجهرى وجود جسيمات البزموت النانوية على شكل نقاط سوداء بوضوح الشكل و بأبعاد نانوية. وكذلك يبين الفحص المجهرى وجود مناطق سوداء من السيلينيوم الناتجة عن وجود حبيبات معدن السيلينيوم النانوية مختلفة الأحجام من (50-200) نانو. أوضحت هذه الدراسة أن حبيبات معدن السيلينيوم النانوية هي بلورية الشكل. يمكن حساب المقاومة النوعية للتيار المقاس من خلال رسم الخواص الفولتية - التيار.

تم الحصول على المنحني الخطي (I-V) لجميع النماذج بحدود درجات الحرارة من (-160، +220) درجة مئوية ويتم قياس المقاومة النوعية للتيار المتناوب A.C المرسبة على وجهي لنموذجين متلامسان وبتردد 1000Hz عندئذ تحدث ظاهرة القفل للزجاج المحتوي على السيليونيوم عند تعرضه الى تبادل ايوني Na^+ Ag^+ والتعامل بالهيدروجين.

3-1-2: 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)

ان رسم لوغارتم الموصلية 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 خطي بسيط فوق مدخل مدى درجة الحرارة والنتيجة توضح توصيلين وتردد ميكانيكي للنماذج (1، 2) بمدين مختلفين يعملان بمديات من درجات الحرارة. وبافتراض نوعي متمائل (Arrhenius) بمقاومة نوعية متغيرة كدالة للدرجة الحرارة وفق العلاقة التالية :-

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

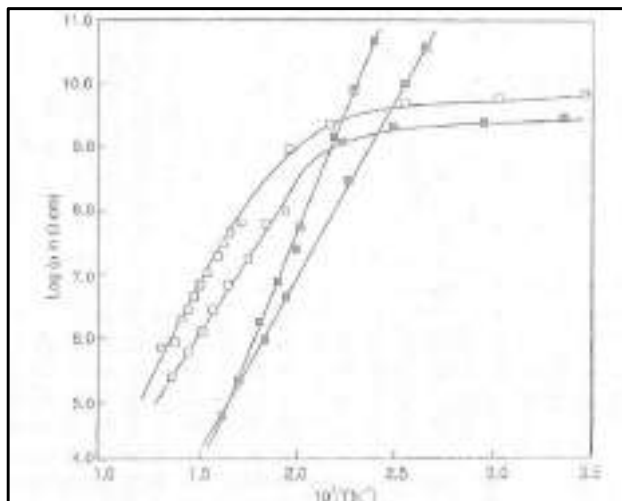
حيث ان ρ المقاومة النوعية الجديدة

و ρ_0 المقاومة النوعية الاولى

E = طاقة التهيج

k = ثابت بلتزمان

T = درجة الحرارة



شكل (1-2): يمثل لوغارتم ρ مقابل $1/T$ الى زجاج $f = 1-4 \text{ at KHZ}$

ان طاقات التهييج للزجاج تقدر بمدى درجات حرارة مختلفة بين (20-200) 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 Na خلال الشبكة الزجاجية والتي تحتاج درجة طاقة تهيج عالية نتيجة قطر انتشار ايون الصوديوم Na في المشبك الزجاجي (glass -matrix)

جدول (2-3): يمثل طاقة التهييج للتوصيل في زجاج نموذج (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 نسبته 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^+ القافزة والتي تملك طاقات تهيج قليلة. ان انخفاض طاقه التهييج للزجاج 1 و3 مقارنة الى زجاج 2 و4 يعزى الى حقيقة تلاصق شبكة السليكون بوجود نسبة Bi_2O_3 في الزجاج والتي تؤدي الى تعديل شبكي. هنالك حالات مختلفة للموصلية الكهربائية نتيجة الى ايون Na^+ بمدى درجات الحرارة العاليه والتي يمكن مناقشتها كما يلي:-

1- بين زجاج نموذج (1-2)

عند ثبوت كل من السليكا والصودا وزياده البوراكس (borax) من (18-26) مول % والتي صلبة التكوين بالنسبة لتركيب شبكة العمل (network) ($46+18=82\%$) للزجاج 1 و90% في زجاج 2 بحيث نجعل ايونات Na^+ تستقر بصعوبه وبهذا تزداد طاقه التهييج من (1.15-1.42) الكترون فولت كما موضح في جدول (1-2)

2 - بين زجاج نموذج (3-1)

ينخفض مجموع شكل شبكه العمل من 82% الى 55% ، حيث ان طاقه التهييج تقل من (1.1 - 0.9) الكترون فولت نتيجة التصاق التركيب ولهذا يكون وجود البزموت في نموذج 3 اكثر من نموذج 1 والذي يشرح تأثير البزموت بفقدان التركيب من وجهه نظر الطاقه.

3- بين زجاج نموذج (4-1)

انهما يملكان نفس طاقه التهييج حتى اذا كانت النسبه بين شكل شبكه العمل المطورة رابعي الشكل. حيث وجود البزموت يضعف التركيب اكثر وان تأثير البزموت اكثر وضوحا في هذه الحاله.

4- زجاج (2-3)

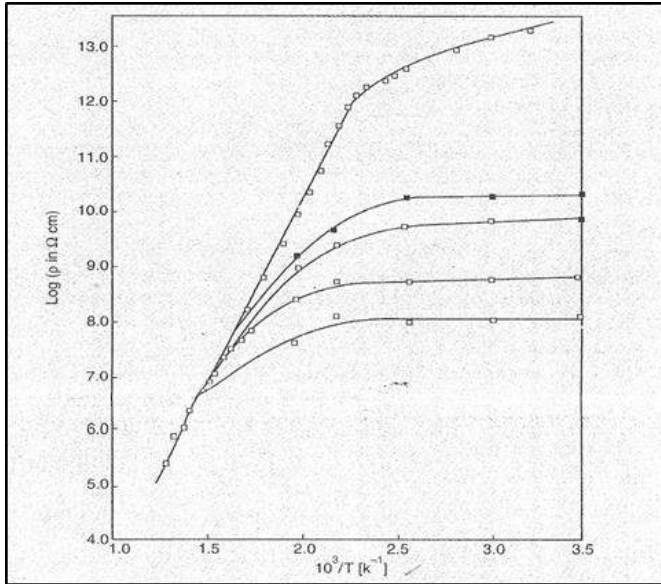
ان الاختلاف في طاقه التهييج في هذه الحاله اكثر من (1.42-0.9) الكترون فولت حيث ان شكل شبكه العمل تقل في الاساس وحتى بوجود البزموت في النموذج 3,2 حيث يجعل صنف شكل العمل الي اقصى ما يمكن وبهذا تكون طاقه التهييج اقل ما يمكن.

5- بين نموذج (2-4)

ان الانخفاض في طاقه التهييج من (1.10 - 1.42) نتيجة الانخفاض في شكل شبكه العمل من (4-2) ولكن عدم وجود البزموت في نموذج 4.2 نتيجة للانخفاض غير المسموح به في طاقه التهييج ويكون الفقدان واضح.

ومن الملاحظ في نماذج 4,1 وجود البزموت مهم للتحليل المفصل لطاقه التهييج في اماكن درجه الحرارة المنخفضة التوصيل في النماذج 3,1 نتيجة قفز الالكترن (electron hopping) بين منطقه العزل لجسيمات البزموت النانويه وهنا تكون طاقه التهييج اقل من 0.03 الكترون فولت.

كل من بيانات المقاومه (DC,AC) للتيار المستمر والتيار المتناوب تم الحصول عليها في ترددات مختلفه 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. الأعلى DC والبيانات الأخرى AC

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

(Electrical conduction in Selenium glasses)

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

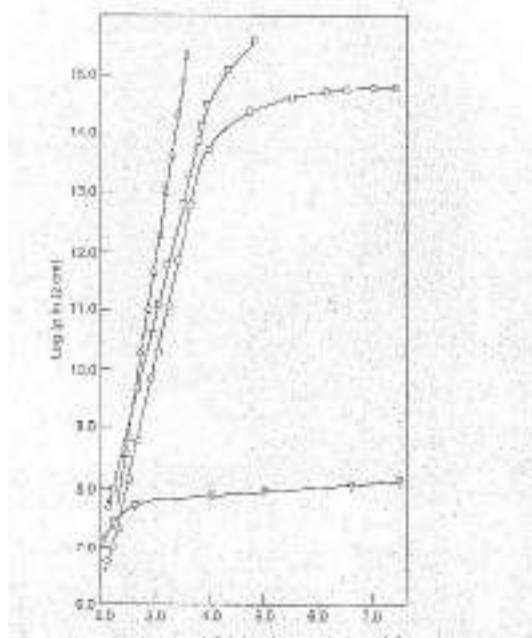
ان نقصان طاقه التهييج للنماذج 6، 7، 8 مقارنة مع زجاج نموذج 5 نتيجة ارتفاع تركيز ايونات الصوديوم والتي تعمل زيادة عامل التلاصق نتيجة زياده كميته السيلينيوم في المصفوفة الزجاجية (glasses- Matrix) اما في هذا النموذج يكون الاختلاف اقل من الزجاج المحتوي على البزموت. ان تحديث مصفوفة العمل (صودا) يتقدم بزيادة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

ان سبب التغير ناتج عن تغير طاقة التهيج من (0.5-1.3) الكترون فولت من نماذج 5 الى 8 ولكن كميته السلينيوم تتغير من 0% (0-4)% في النموذج 5 الى 8 حيث ان تأثير السلينيوم ضعيف في التركيب وهذا يكون نقصان طاقة التهيج واضح في حالة زجاج السلينيوم. ان طاقة التهيج في منطقه درجه حراره العاليه تكون نتيجة الى ميكانيكية قفز الالكترن بين المنطقه المعزوله 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 داله لتردد زجاج البزموت كما في النموذجين 1،3 كما يبين في الشكل (2-4) والى زجاج السلينيوم نموذج 8 كما مبين في شكل (2-5) حيث ان موصلية التيار المتناوب في كلا الحالتين يحسب بواسطه العلاقه $\sigma(f)=0$ حيث ان n حوالي 0.90 في منطقه 10^6 Hz والتي تخضع الى ميكانيك ماكسويل في الموصلات غير المتجانسة.

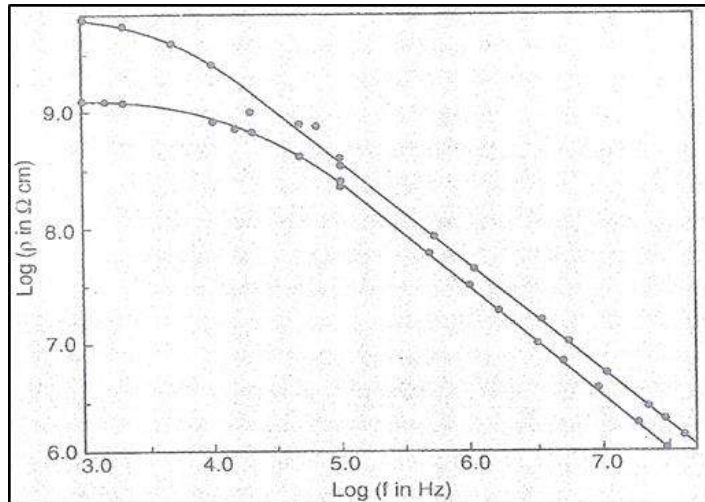
جدول رقم (2-4) يمثل طاقة التهيج لبزموت الزجاج 5-8

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

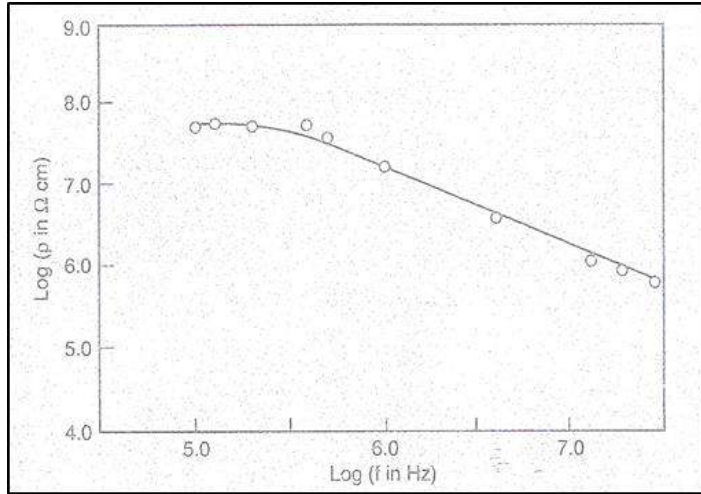
جدول (2-4) يمثل $\log \rho$ مقابل $\log f$ الى زجاج 3.2 في درجة حرارة 200c الدوائر المملؤة- لزجاج $n=0.92$ 3 glass circle= 1N=0.90



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



شكل (2-4): يمثل $\log \rho$ مقابل $\log f$ الى زجاج 1,3 200°C , في الدوائر الفارغة تساوي زجاج 1 $n=90$ ، والدوائر الصلدة بزجاج رقم 3 $n=92$



شكل (2-5): يمثل $\log \rho$ مقابل $1/\log f$ الى زجاج 8 درجة حرارة 25°C ، $n=0.96$

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

(Tunneling conduction in nano particles)

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

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

حيث ان ρ_0 ثابت والقيم للثوابت الاخرى تعطى من خلال $C = X S E^0$

$$X = \left(\frac{2m\phi}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{حيث ان عامل } X \text{ يعبر عنه بالعلاقة الآتية}$$

m = كتله الالكترون، ϕ = اعلى تأثير للحاجز

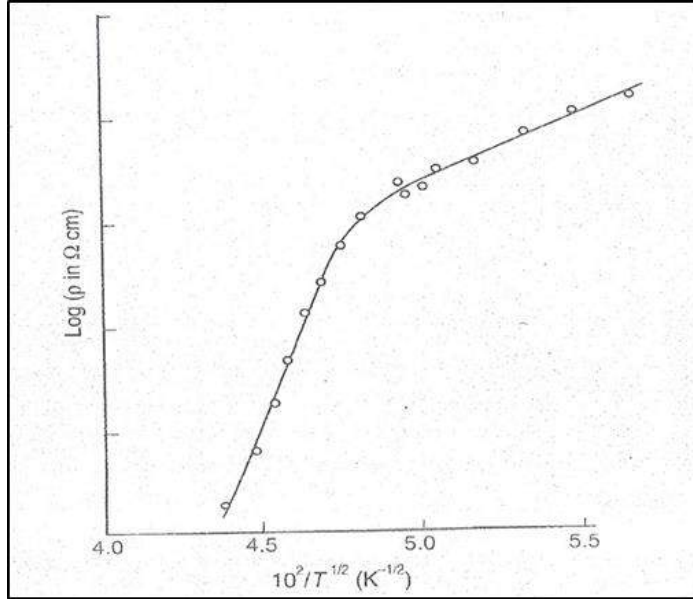
h = ثابت بلانك

S = الفاصل بين حبيبات الزجاج

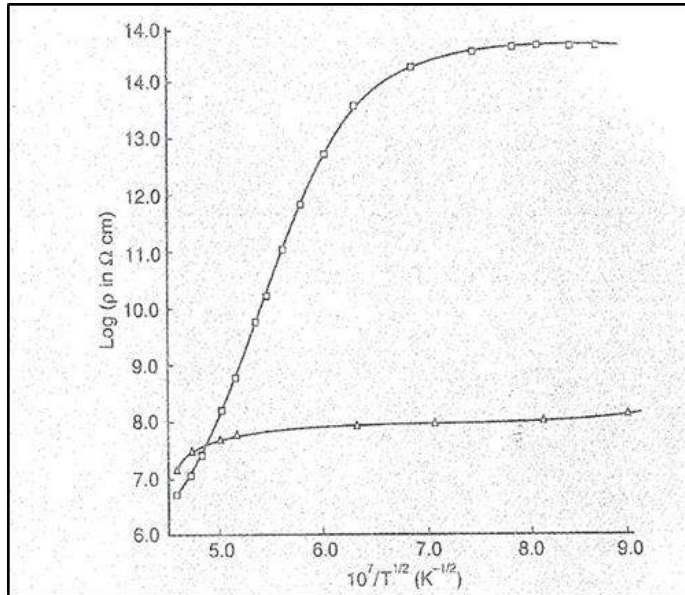
E_c^0 = الطاقة الازمه لتوليد زوج منفصل من الحبيبات المشحونة موجبه وسالبه وحبيبات مشحونة

$$E_c^0 = \frac{2e^2}{kd} \quad \text{سالبة حيث ان الطاقة تحسب من خلال العلاقة الآتية:}$$

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



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



شكل (7-2): يمثل رسم بيانات زجاج السليكون $\log \rho$ مقابل $\frac{1}{T_2}$

ان المنحني الخطي لدرجات الحرارة اقل من 120 م يعطينا معلومات حول الية انتقال التيار النفقي بين العوازل وحسب جدول (5-2)
ان قيمة الطاقة المستخرجة من ميل المنحني لزجاج مختلف والتي تم حسابها من خلال ميل المنحنيات عند $X=10/\text{nm}$ و $S=5\text{nm}$ حيث ان قيمة E_c^0 قدرت من المعادلة $C = xs E_c^0$ لتراكيب مختلفة.

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

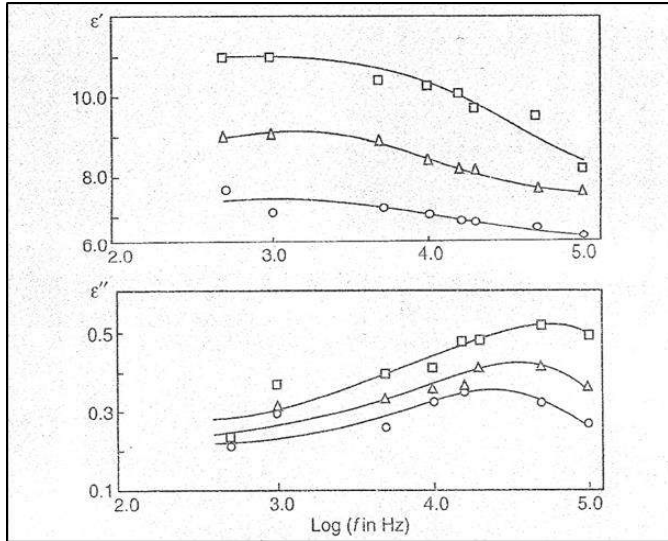
$$K = e \left(1 + \frac{d}{2s}\right) \dots\dots 3-2$$

باعتداد $e=4$. حيث ان ثابت العازل (dielectric) تمثل لزجاج الاساس واخذ قيمة مناسبة ل d وهذه القيم اعطيت في جدول (5-2) ان حساب قيم الطاقة تكون متوافقة من التي تم حسابها من رسم $\log p$ مقابل $\frac{1}{T_2}$ ماعدا زجاج نموذج 8 ان هذه الاختلافات نتيجة الشك في قيمة S والتي اخذت تقريبا 5nm ان الاختلاف الحاصل ربما نتيجة اللادقة في قيمة S والتي اخذت تقريبا 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)	$E_c^0(er)$	dnm	$E_c^0(er)$
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	$2.4*10^{-1}$

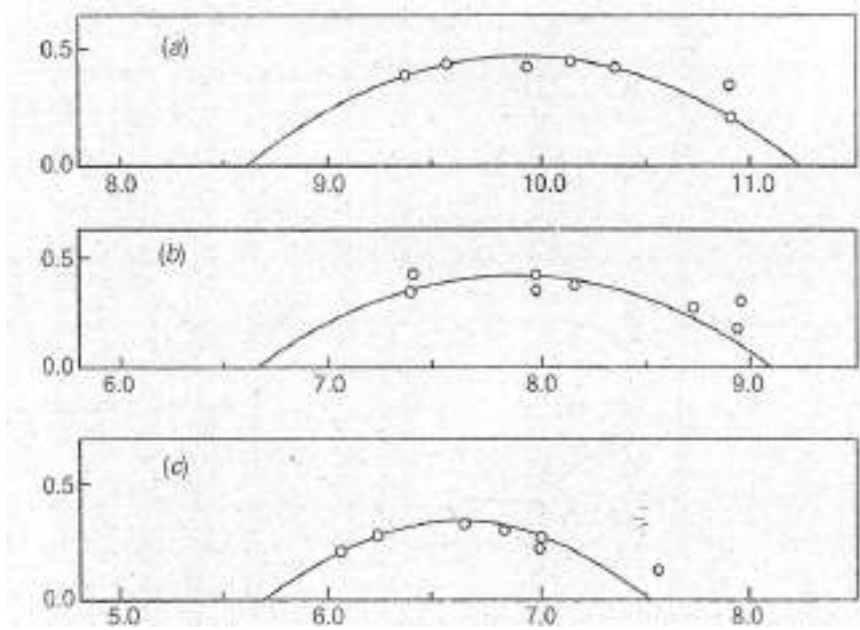
جدول (5-2) يبين E_0 ، C للنماذج 1، 7، 8

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

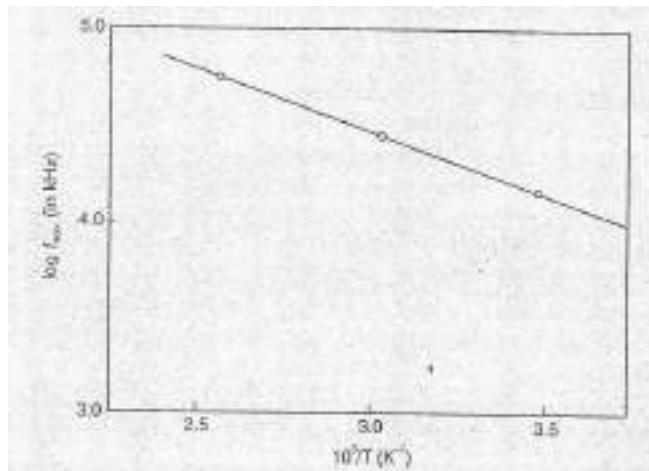


شكل (8-2): يمثل الاجزاء الحقيقية والخيالية الى النفاذية العازلة للزجاج في درجات حرارة مختلفة مقابل التردد

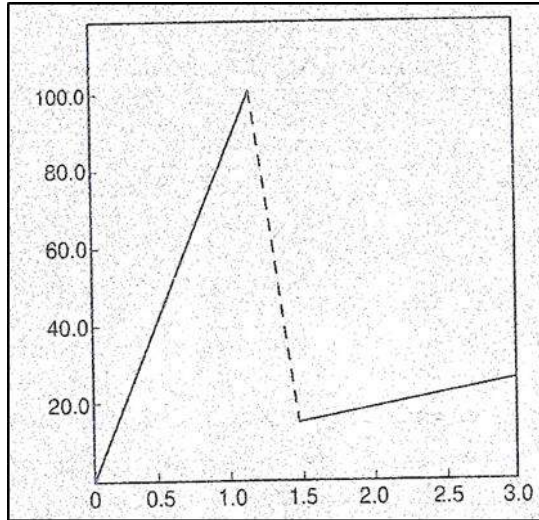
من هذه الاشكال نلاحظ الية توزيع الارتخاء في زجاج بنموذج (1) والذي يحتوي على البزموت. ان طاقة تنشيط الارتخاء العازل والتي تم الحصول عليها من خلال رسم لوغارتم التردد عند حدوث اقصى خسارة كدالة الى $\frac{1}{T}$ تم ملاحظة النتيجة في شكل (8-2) بواسطة الخط المستقيم باعتبار ان طاقة التنشيط مقدارها 0.14 eV وهذا يتفق مع قيمة E_c^0 المبينة في الجدول (2-2-5) حيث ان الارتخاء النفقي اعتباطي الى حاملات الشحن بين العازل للجسيمات النانوية للبزموت مع المشبك الزجاجي. ان رسم التيار-الفولتية بواسطة مرسمة الذبذبات نيكترونيك (Tektronix oscilloscope). يكون التبادل الايوني لزجاج نموذج (8) المبين في شكل (9-2). يلاحظ ان سعة الالكتروليت في سطح النموذج والفواصل كما موضح في الشكل (9-2) ان نطاق الالكتروليت في السطح الفاصل مبين في الشكل (9-2) تم ملاحظتها حول الفولتية 1.1 V من حالة المقاومة الواطئة ($5\Omega - 12\Omega$) 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 الزجاجي بعد التبادل الايوني ومعاملة التقليل كما ان المفتاح يعمل لآقل حالة توصيل باستخدام الفولتية المرتفعة نتيجة تكوين مقاومة عالية للطبقات غير البلورية العمودية على مسار التيار بين الاقطاب نتيجة موقع الاذابة لبلورات السلينيوم.



شكل (2-9): يمثل رسم بيانات النفاذية للعازل (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 $\frac{1}{T}$ مقابل للزجاج نموذج 1 معلوم طاقة التهيج



شكل (2-11): يمثل الخواص $V-I$ لطبقات السطح الى التبادل الايوني لنموذج زجاج 8 عرض الالكترود 3 ملم والفصل 1ملم

ان هذا النوع من السلوك يسمى المفتاح العاكس ان مجال المفتاح الواطئ يساوي 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) للمفاتيح الزجاجية هما:

2-2-1- التبادل الايوني (Ion-exchange)

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

زجاج البازالت الذي يحتوي وزن %13 اوكسيد الايون في حالات مختلفة (redox) منتشر في مصفوف الزجاج (glass- Matrix) وانتقال الطاقة يحدث بين مواقع ايونات Fe^{2+} ، Fe^{3+} من خلال تنشط (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 جداً) غير نظامية وبلورة نانوية حتى في البلورات النانوية صغيرة الحجم وتوزيع ضيق.

2-2-2: التوصيل الالكتروني في الجسيمات النانوية

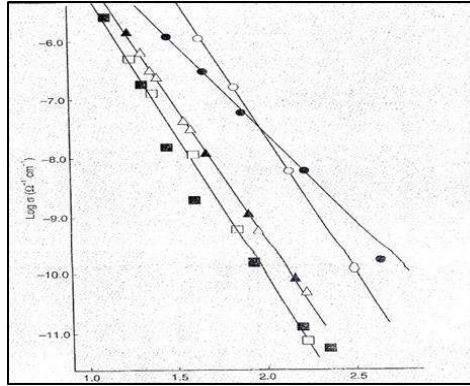
(Electronic conduction with Nano particles)

ان قياس الموصلية للتيار الكهربائي المستمر (DC) يتم في مجالات حرارية واسعة لزجاج البازالت (basalt glass) ويعامل حرارياً بدرجات حرارة مختلفة لغرض الحصول على جسيمات نانوية مغناطيسية. ان تقنية القفز لبولارون يمكن استخدامها لتلدين الزجاج (المسمى الزجاج الاسود)، بين مواقع ايونات Fe^{+2} Fe^{+3} في حالة عزل المواقع سواء تشابه او تختلف في التماثل والتي تنعكس في طاقة التنشيط من خلال تعزيز التوصيلية وان مقاومة التيار المستمر DC في درجة 473°k وطاقة التنشيط تبينان تغير مهم حول درجة الحرارة 700°c للمعاملة الحرارية وعندما تكون الجسيمات النانوية المغناطيسية لزجاج البازالت والذي له علاقة مع بيانات المغناطيسية لهذه النماذج فان الموصلية الالكترونية لزجاج اكاسيد اشباه الموصلات المتضمنة ايونات معادن متحولة (transition metal) انها مهمة هذه الانواع من الزجاج تبين آليات التوصيل القفزي للبولارون (polaron hopping) بين حالتين مختلفتين للتكافؤ لايونات (TM) في زجاج البازالت المحتوي على وزن %13 اوكسيد ايون في حالات مختلفة (redox) تنتشر في مصفوفة الزجاج (glass matrix) وانتقال الشحنة يحدث بين مواقع Fe^{+2} ، Fe^{+3} وحالة بولارون بوجود المعاملة الحرارية مع تكوين جسيمات مغناطيسية غير بلورية. أن انتقال الشحنة يحدث بين هذه الحالتين المختلفتين في البلورات النانوية المغناطيسية في هذه الحالة. ان طاقة التهيج تبين بعض التغيرات من خلال تكوين مغناطيسي غير بلوري. حيث ان حالة طاقة الجهد والتي تم تحقيقها مختلفة في الزجاج.

2-3: بيانات التوصيل للتيار المستمر للجسيمات النانوية

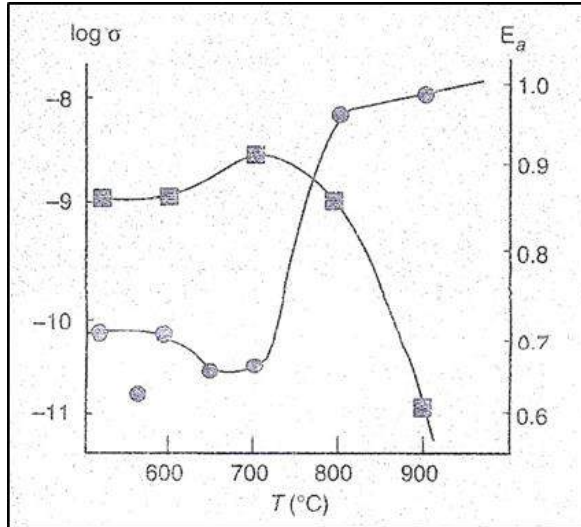
D.C conductivities for nano particles

الشكل (2-12) يمثل رسم لوغاريتم σ مقابل $\frac{1}{T}$ يوضح موصلية القفز لبولارون صغير (polaron) وعمل لمجاميع أخرى في مدى درجات الحرارة بين (373-1000) K



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

حيث يلاحظ زيادة الموصلية مع زيادة درجة المعاملة الحرارية الى 900 للنموذج. حيث لوحظ هناك بعض التباين في النتائج التجريبية ولكنها تعطي خطوط مستقيمة ولا تأثير للوقت على قياسات التوصيلية. وان الموصلية بصورة خاصة الكترونية، تم قياس طاقة التنشيط (E_a) من ميل الخطوط المستقيمة والمتغيرة بين (0.6eV-0.85eV) لزجاج بازالت المعامل الحراري $^{\circ}C$ 900 وبجسيمات حجمها 0.7nm الى زجاج ثالث اوكسيد الباريوم ($2BaO(3B_2O_3)$) الذي يحتوي حوالي 10% من Fe_2O_3 , ان مقدار طاقة التنشيط 0.93eV لهذه البيانات والتي تعتمد على آلية القفز بالبولارون الصغير (polaron) بين ايون Fe^{+2} الى Fe^{+3} المعزولة في زجاج بازالت الزجاج. يحدث تغير شديد الانحدار في كلا الموصلية وطاقة التنشيط التي تم ملاحظتها كدالة للمعاملة الحرارية في درجات الحرارة العالية ان الشكل (2-13) يمثل رسم لوغاريتم $\log \sigma$ في درجة الحرارة 300k (200) وان E رسمت مقابل درجة المعاملة الحرارية، ونلاحظ ان التغير حدث في $^{\circ}C$ 700 ويكون جسيم نانوي مغناطيسي في هذه الدرجة الحرارية.



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

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

(Correlation between electronic conduction and magntic data)

ان قيمة التمعنط 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 لأيونات 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) درجة مئوية وتكون متناظرة مع زيادة تماثل 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 الموصلية للتيار المستمر في درجة حرارة 473 K (الدوائر الصلدة) وطاقة التنشيط (المربعات الصلدة) عند درجة حرارة المعاملة وهذا التأثير غير واضح بين (700-900) كما موضح بواسطة طريقة انحلال الايونات الموجبة الشحنة حيث تم توضيح هذا التصرف من قبل العالم نيل Neel ان الجسيمات المغناطيسية النانوية تنمو بحجم 5.5-7nm

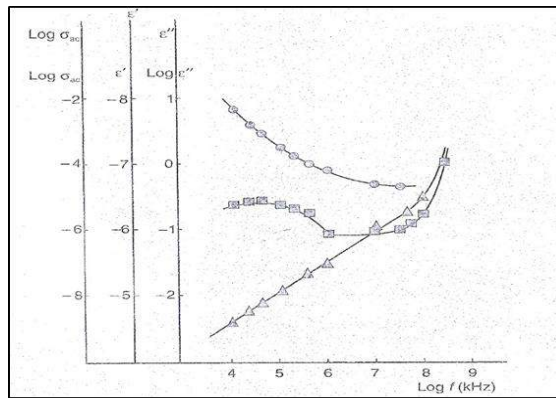
وعلاوة على ذلك النزول الحاد لطاقة التنشيط بعد 700°C نحو ارتفاع درجة المعاملة الحرارية ربما تدل على سهولة تنطط البولارون الصغير (polar on hooping) لآخذ مكان بين موقعين في البلورات النانوية عنها في النظام العشوائي مثل الزجاج ويمكن تحديد تعريف هيكل عام فيما يخص الى بيانات الموصلية المستمرة بالتراط مع بيانات المغناطيسية وكما يلي تحت درجة حرارة 700°C ايونات Fe^{+2} , Fe^{+3} انما في مواقعها الثمانية (Octahedral) معزولة تماماً في المصفوفة الزجاجية (glass-matric) وان التوصيل تكون عن طريق الالكترين او بواسطة تنطط بولارون صغير (small polar an hopping) بين مواقع هذه الايونات.

ان التنوية الاساسية للمغناطيسية (nucleation) عند درجات الحرارة المحصورة بين 600°C و 700°C تزيل بعض ايونات Fe^{+2} من الطور الزجاجي وتحل بدلا من الجسيمات البلورية النانوية للمغناطيس وحيث هي رباعية المحاور tetrahedral . ان بعض ايونات Fe^{+2} ذات محاور هيكلية مختلفة واعداد قليلة مكافئه لمواقع Fe^{+2} , Fe^{+3} تكون متاحة لآلية التوصيل بواسطة البولارون الصغير (polar on hopping) على كل حاله ان طريقه التبلور بزياده درجة حراره التعامل الحراري اكثر فاكثر في موقع Fe^{+2} , Fe^{+3} سوف يولد جسيمات نانويه مغناطيسييه. وعندما تكون نسبه ايونات Fe^{+2} الي Fe^{+3} مكافئة لتلك في ثمانية المحاور (octahedral). وتكون ذات قيم مثالية عندئذ تزداد الموصلية بازدياد المعاملة الحرارية و ايونات الحديد. الدليل على ذلك سهولة التوصيلية عن طريق الجسيمات النانويه مثل المغنتيت (أوكسيد الحديد الاسود). ان اقصى كميته مغناطيسية متوفره مشاركته في زجاج البازالت حوالي 2% مول. ان افضل مغناطيس نوع n- شبه موصل ذو طاقه التنشيط قليله (-0.0015ev) وذات حجم جزء من الجسيمات النانوية المغناطيسية كافيه تسبب تغير اساسي في الموصلية. ان الزيادة في الموصلية ليس سهل بسبب نقصان في طاقه التهيج ان تقاطع الخط المستقيم في شكل (2-13) حيث تتغير المعاملة الحرارية للنماذج في 900°C درجة مئوية حيث عززت التغير الحاصل في التوصيلية.

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

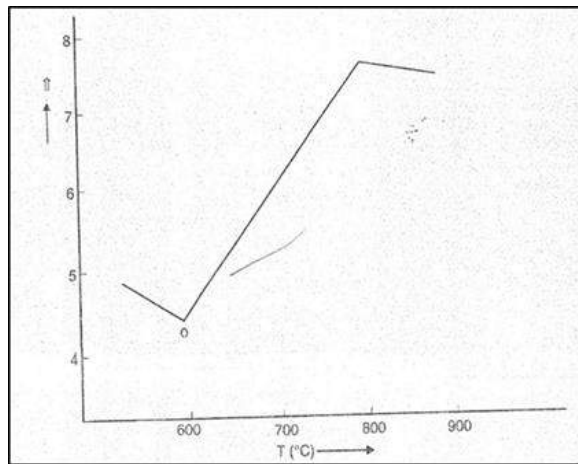
A.C conduction data of nano particles

ان نتائج قياسات العازلية المثلى (dielectric) للنماذج موضحة في شكل (2-14) وشكل (2-15) رسمت العلاقة بين توصيلية التيار المتناوب (AC) $\log \sigma_{a.c}$ وثابت العزل ϵ' وفقدان العزل $\log \epsilon''$ كدالة لمدى واسع من التردد عند درجة حرارة الغرفة لزجاج البازالت المعامل حراريا في درجة 800°C لمدة 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 (2-14): يمثل المقاومة الكهربائية (المثلثات الصلدة) وثابت العزل (الدوائر الصلدة) وفقدان العزل (المربعات

الصلدة) مقابل لوغاريتم التردد للنموذج 800



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

شكل (2-14) يمثل الموصلية للتيار المستمر (المثلث الصلب) وثابت العزل (دوائر صلبة) وخسارة العازل (مربعات صلبة) مقابل ($\log f$) لوغاريتم التردد لـ 800 نموذج ومن الواضح ان هناك علاقة واضحة لمدى واسع من الرسم بأن اعظم قيمة استرخاء تكون عند $\log \epsilon'$ ويؤشر على ان التوصيلية ناتجة عن التنشط بين مواقع آيونين مكوناً بولارون صغير تنشط. ان قمة الاسترخاء عند التردد الذي قيمته 50KHZ يفترض وجود معلومات متكاملة وخصوصاً درجة الحرارة كدالة ضرورية لفهم تفصيل لمختلف مواقع البولارونات الصغيرة المشاركة في عملية التوصيل والتي تدل على ان درجة الحرارة لها تأثير كبير على طاقة التنشيط.

ما لم يكون هناك توافق بين عمليات التنشيط وتوصيلة التيار المستمر فمن الصعب استنتاج اي تعريف محدود لعملية التوصيل الكهربائي من العمليات المستنبطة من توصيلية التيار المتناوب عند رسم ثابت العزل ϵ' المقاس عند درجة حرارة الغرفة وعند ثبوت التردد عند 1000KHZ كما في الشكل (2-15). يلاحظ ان الزجاج الملون عند درجة حرارة 600 درجة مئوية فإنه لا يوجد اي تغير في ثابت العزل ولا وجود يذكر لتئوية نانوية لدقائق صغيرة للمغنيتيت (او كسيد الحديد) قد اخذت مكانها في المحلول. بعد تلك الدرجة الحرارية يحدث تغير مهم بعد درجة حرارة 800 درجة مئوية وهذا يدعونا لأقتراح وجود جزء حجمي من البلورات النانوية المغنيتيت والذي يعتبر كدالة خطية للمعاملة الحرارية عندما تكون درجة الحرارة للمدى (800-600) 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)

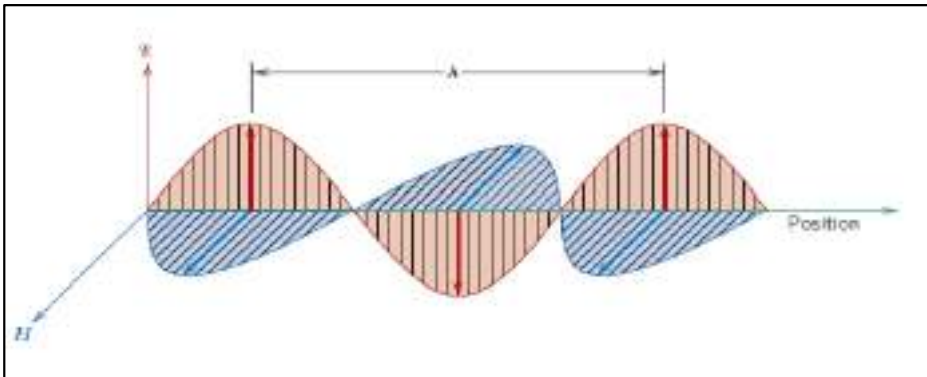
تتألف موجة الاشعاع الكهرومغناطيسي من مركبتي المجالين الكهربائي والمغناطيسي المتعامدين على بعضهما البعض ومتعامدين على محور انتشارهما كما في الشكل (3-1) وينتشر في الفراغ بسرعة 300000 كلم/ ثانية، يضم الاشعاع الكهرومغناطيسي الشمسي عدة أطوال موجية تبدأ من أشعة كاما و تنتهي بالاشعة المايكروية و يقع بضمنها الضوء بألوانه السبعة و يبدأ من 350 نانو متر (اللون البنفسجي) وينتهي 750 نانومتر (اللون الاحمر) وكما يلاحظ ذلك في الشكل (3-2). يعود تاريخ التأثير المتبادل بين الاشعة الكهرومغناطيسية و المادة الى عهد ماكسويل نهاية القرن التاسع عشر ، و اعتمادا 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 Isotropy

2- متجانسة Homogeneous

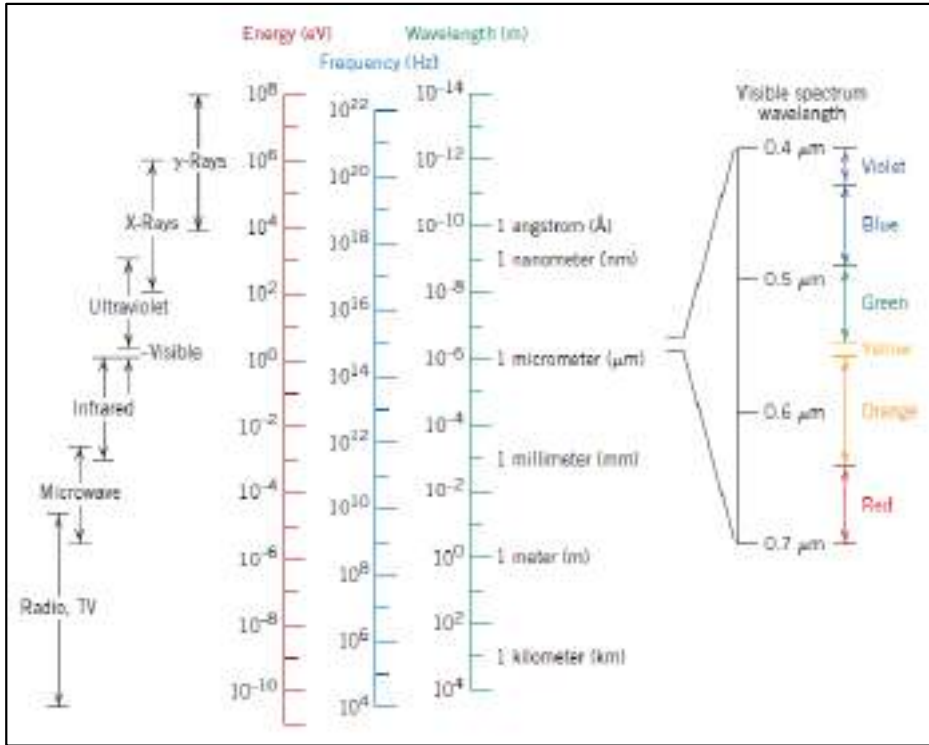
3- تنغير خواصها بشكل مستمر و كبير مع اختلاف التركيب

4- الحصول على نماذج بدون أية محددات في أبعادها



شكل (3-1): يبين الموجات الكهرومغناطيسية المتكونة من مركبات المجال الكهربائي E والمجال المغناطيسي

H وطول الموجة λ



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

يستخدم الزجاج البصري في صناعة المواشير و المرشحات و المرايا و زجاج الليزر و الالياف البصرية للاتصالات واستعمالات عامة وخاصة اخرى. ان دراسة الخواص البصرية للمواد ضروري لمعرفة التأثيرات المتبادلة بين المواد والموجات 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 بصريات الالياف الزجاجية (Fibers) نلاحظ زيادة كفاءتها من خلال اضافة مادة تؤدي الى التغير التدريجي لدليل التدرج (Gradient index) لسطح المادة بتشويها (doped) عند حدود السيطرة على التركيز.

2-3: الخواص البصرية (Optical properties)

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

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

$$n^x = n \quad ik \quad \text{حيث} \quad n^{x^2} = \epsilon' - \epsilon'' \quad \epsilon' = \epsilon'' + i \epsilon' \quad 1-3$$

n وترمز الى معامل الانكسار ، k تمثل معامل الامتصاص وتحصل على

$$n k = \epsilon'' , \quad n^2 - k^2 = \epsilon' \quad 2-3$$

ان كمية $x = 1 - \epsilon'$ حيث ان (x) تمثل التأثيرية المغناطيسية

(Susceptibility)

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

يعرف معامل الانكسار بانه النسبة بين سرعة الضوء الساقط في الفراغ (V_o) وسرعته في

المادة (V_m). حيث ان

$$n = \frac{V_o}{V_m} \quad \text{ويعتمد على:} \quad 3-3...$$

• طول الموجة

• زاوية السقوط (Normally)

ويقل عند زيادة طول الموجة (λ). اما التشتت (Dispersion) فيعرف بانه التغير

الحاصل في معامل الانكسار ويساوي $D = \frac{dn}{d\lambda}$ ان التغير في معامل الانكسار و معامل الامتصاص

n و k يعود الى كل منهما

ان معامل الانكسار الحقيقي يتغير بشكل معاكس مقارنة الى التشتت في منطقة الامتصاص

الشديد ويسمى التشتت غير المنتظم (Dispersive Anomaly)

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

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

$$n = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle \quad 3-4...$$

حيث ان n_0 تمثل معامل الانكسار الخطي، n_2 يمثل معامل الانكسار غير الخطي. ان اهمية الانكسار الغير الخطي في تقنية صنع ليزرات القدرة العاليه والزجاج الذي يملك قيمة صغيرة الى n_2 مما يجعل الزجاج بمعامل انكسار صغير وسلوك تشتت صغير مثل بلورة 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 بانه معامل الامتصاص $\alpha = 4\pi K/\lambda$. ويكون للمواد المتجانسة ان جزءا من شدة الضوء الممتص يعتمد على α وسمك

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad 3-5...$$

ان توهين الضوء المار خلال المادة ذات السمك (x) يحسب بالعلاقة الاتية

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad 3-6...$$

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

$$O.D = \log_{10} (I_0 / I) \quad 3-7...$$

فمثلا 1% انتقال يعود الى $D=2$. ان وحدة قياس الشدة ديسبل (Decibels) حيث ان واحد $dB = \frac{1}{10} (D.O)$ ان الفقدان في الالياف الزجاجية يقدر ، $\frac{dB}{k.m}$. وعند استعمال وحدة dB يكون سمك مسافة المرور.

3 - 8 ... $\alpha = L_n (I_0 / I) / x = 2.203 (O.D) / x = 23.03 dB/s$
عندما يكون الامتصاص نتيجة ايونات الجسيمات، (Chromophore) فأن معامل الامتصاص، يتناسب مع تركيز الايونات ويمكن كتابة وفق المعادلة الاتية $\alpha = \epsilon . c$

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

$$I = I_0 \exp (-\epsilon c x) \quad 3-9...$$

وهذا يسمى قانون بير لامبرت (Beer lambert)

3-2-5: الانعكاس (The Reflection)

ان جزءا من الموجات المنعكسة R بالظروف الاعتيادية يحسب بواسطة علاقة فرسنييل

(Fresnel) الاتية

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

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

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

بعض الوحدات المفيدة.

ان معامل الامتصاص (Indices) والامتصاص البصري هما دالة الى طول الموجة او

طاقة الفوتون الساقط (Incident). ويعبر عن طول الموجة بالميكرون (μ) او ميلي مايكرون

($m \mu$) 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

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

3-3: خواص خاصة (Special properties)

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

Birefringence - والتأثير البصري - المرئي (Elasto Optic Effect)

في شروط خاصة محددة يكون الزجاج متباين الخواص (Anisotropic). ان معظم

أسباب حدوث هذه الظواهر ناتجة عن الاجهاد الميكانيك والذي ينتج عن انكسار مزدوج

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

$$(Ray = oR) \text{ او موازي } \epsilon_z, (Ray = eR)$$

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

$$\Delta n = n_e - n_o \text{ والتي تكون اما موجبة او سالبة حيث ان } \epsilon \text{ Lag الى السمك (e) للزجاج يكون كما يلي}$$

$$\epsilon = e (n_e - n_o) \text{ ويقدر بواسطة}$$

$$\text{النسبة } \frac{d}{e} \text{ nm/cm ان } \text{Log a} \text{ النسبي يحسب بموجب:}$$

$$r = (n_e - n_o) / n \quad 3-13...$$

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

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

والذي يعرف بالثابت البصري المرن R (Elasto – optical constant)

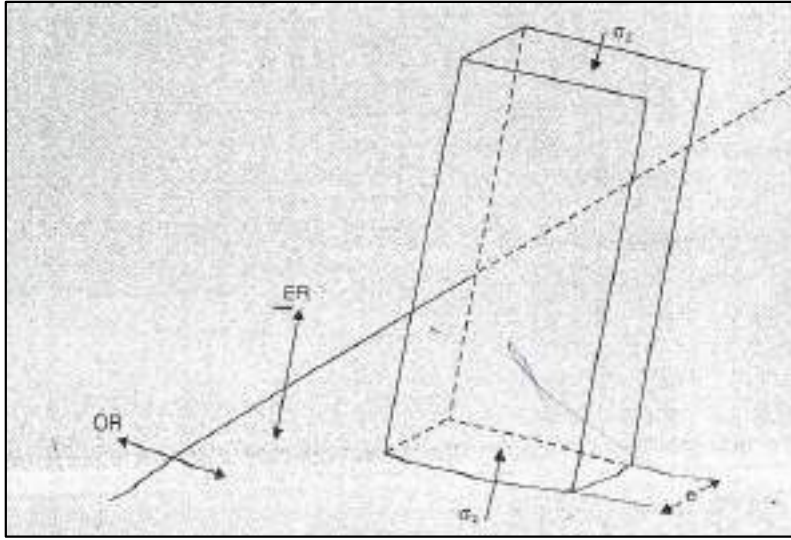
$$\text{وان } \frac{\Delta n}{n} \text{ كمية ليس لها ابعاد وتقدر } \epsilon \text{ dynes/cm}^2$$

$$B \text{ تقاس Brewster وفي هذه الحالة } \epsilon^0 = \frac{\Delta n}{n} = 10^{-6} b \epsilon^0. \text{ للزجاج بصورة عامة}$$

$$B = 2.6 \text{ Brewster}$$

ان سبب حدوث الانكسار المزدوج يعود الى

- عندما يحدث بصورة مشابه الى التشوه المرن.
- التركيب الدقيق الخاص داخل الزجاج مثل طور الانفصال
- وجود اتجاه الجسيمات داخل الزجاج



شكل (3-3): يمثل التأثير البصري المرن

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

(Electro – optic and Acosta – optic effects)

هناك أنظمة مبنية على تقنية الليزر والتي تحتاج الى تقنيات أكثر تطوراً لاستخدامها في المنظومات الليزرية ودليل الموجات. ويمكن ان نذكر نماذج من هذه اجهزة كأمثلة على ذلك: اجهزة التهذيب و الحيوود و مفاتيح الغلق و الاشارات البصرية، في حالات السيطرة والتنبؤ، وايضا في الاجهزة المتطورة في الاتصالات البصرية والتي تمتاز بكفاءتها العالية في نقل المعلومات. وهذه انواع الخواص الضوئية للمواد و تتغير بواسطة تفاعل عدة مجالات مختلفة مع الاشارة البصرية بواسطة تأثير المجال الكهربائي (يسمى البصري - الكهربائي) او بواسطة المجال المغناطيسي (البصري - المغناطيسي) او من خلال تسليط جهد خارجي أي ما يسمى التأثير الضوئي -الميكانيكي.

3-2-3-1: التأثير الضوئي الكهربائي (The electric – optic effect)

عندما يكون المجال الكهربائي مستقراً مثل منظومة الموجات الدقيقة او حتى منظومات الكهرومغناطيسية فعند تفاعلها مع الاشارة الضوئية ينتج عنها تغيير 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 ينتج عن الاختلاف في الانماط الخطية او السلوك المتعدد مع المجال الكهربائي ، و كحالة مثالية لمعامل الانكسار في حدود تذبذب الالكترتون فأن فعل انخفاض تردد المجال الكهربائي يعمل على انحراف التردد من n_1 الى n_2 ويمكن التعبير عنه بالاتي :

$$n_2 - n_1 = [6 \text{ ev} (e + 2) E] / 3mv^2 o \quad 3-15...$$

حيث ان e شحنة الالكترتون ، m كتلة الالكترتون

V ثابت القوة غير الترددية ، 6 ثابت تردد العازل

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

والمعادلة اعلاه هي التعبير الخطي لمعامل الانكسار مع المجال الكهربائي .

ان المواد ثنائية العزم والتي يكون ضمنا ذات عزم ثنائي قوي و تمثل كدالة خطية (μ)

للمجال الكهربائي الخارجي المسلط و يعبر عنه $\mu = 6 E$ ، N عدد ثنائيات العزم و يعطى بـ

$$P = N \mu = N \alpha E \quad 3-16...$$

البلورات الفيرو كهربائية (Ferro electric) مثل ليشيوم نوبيت (Lithium

neonate) و ليشيوم تانتالات (Lithium tantalat).

فالمجال الكهربائي لها يمكن ان يعبر عنه بتغير غير خطي (nonlinear) من خلال تضمنه

استقطاب النظام الذري (Polari ability). وفي حالة كون الاستقطاب دالة غير خطية للمجال

الكهربائي المطبق تكون التغير بالدرجة الثالثة

$$P = \alpha_1 < E > + \alpha_2 < E^2 > + \alpha_3 < E^3 > \quad 3-17...$$

حيث ان $\alpha = Na$ و a_3 و a_2 هي معامل لحدود خطية والذي يكون قيمتها ثابتة في المواد.

احدى طرق التعبير عن مبدأ التأثير الكهرو-الضوئي (Electro - optic) هو المحافظة

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

حيث $L =$ طول المسار البصري، ان خصوصية مسافة المجال ينتج منها فولتية مناسبة لكي

تنتج تأثير ارتداد نصف الموجة لمادة بخصائص معينة أي عندما $L/d = 1$ عندما تكون d سمك

البلورة التي تمر خلالها الإشارة. ان الطور البصري الارتدادي Φ يعبر عنها بالدرجات نصف قطرية كما يلي:

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

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

- التماثل البلوري
 - اتجاه المجال الكهربائي المسلط
 - اتجاه الانتشار والاستقطاب للحزمة البصرية
- هناك مواد كهرو- بصرية مختلفة ومهمة مثل **Lithium niobate**، **tantalat** **Potassium neonate** و غيرها.

في معظم ايونات **Nb** او **Ta** محاور احادية مع ست ايونات اوكسجين التي تكون وحدة بنائية اولية. ان الصفة الرئيسة لتغيير معمل 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 لايجاد مواد نانوية جديدة .

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

ان المواد الكهروبصرية التي ذكرت يتغير معامل الانكسار عند تسليط المجال الكهربائي. فعند غياب المجال الكهربائي و عند انفعال البلورة سيؤدي الى تغيير معامل الانكسار لتلك المواد . هذا التغير في معامل الانكسار بواسطة الانفعال يعرف بالتأثير السمعي – البصري عندئذ يكون للشبيكة البلورية جهدا والذي بدوره يتغير بواسطة قيمة الانفعال والذي سيغير كلا من شكل و حجم الاوربتالات الجزيئية للاكترونات المدارية الضعيفة. و هذا بالنتيجة سوف يغير استقطابية المواد و معامل انكسارها. في البلورة المستقطبة يكون للانفعالات قيما مختلفة و عند مختلف الاتجاهات والتي يمكن التعبير عنها بمتجهات تنسر (Tensor) عندئذ يكون تأثير على معامل انكسار الشبيكة البلورية يعتمد على اتجاه محاور الانفعال وايضا يعتمد على اتجاه الاستقطاب الضوئي. ان هذا التأثير المتبادل سيؤدي 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 بامتداد مساو لطول الموجة السمعية. و نتيجة لتأثير الانفعال فإن الاختلاف البصري – السمعي لمعامل الانكسار سوف يحدث في الشبيكة البلورية والذي يكون مكافئا لمخز الحيوذ الحجمي والذي يكون اساسه الانحراف في الضوء الساقط على المخز الضوئي – السمعي بزاوية معينة مناسبة و على هذا الاساس تصنع النبائط الضوئية – السمعية. في هذه النبائط يتم استخدام البلورة اعتمادا على عدة عوامل منها:

- توهين الموجات فوق الصوتية
- معاملات الضوئي-السمعي

ان اهم بلورات البصري-السمعي المهمة هي (Lithium tantalite) (Lithium niobate) والبعض الاخر اساسه مركبات الرصاص. ان معامل الانكسار لهذه المواد حوالي 2.2 وتكون شفافة في الطيف المرئي وطول الموجة (400-700)nm ويكون مجال احادي او مزدوج للمواد.

3-4: الزجاج الملون (The colored glasses)

عند اختيار زجاجا ممتصا او مشتتا للضوء ضمن الطيف المرئي (VIBEYOR) فتكون النتيجة نفاذية غير منتظمة للضوء. مما يسبب ظهور الزجاج بشكل ملون بالنسبة للعين البشرية والتي

تتحسس في مدى طول الموجة بين $(400 - 700)\text{nm}$. ان ظهور اللون في الواقع هو تأثير احساسي يعتمد على حساسية العين البشرية للطفيف في جانب ومن الجانب الاخر يعتمد على طبيعة الضوء الساقط.

3-4-1: 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 ملئ المستوي $3d$ وبشكل خاص مثل $V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ الخ. وتحدث بدرجة اقل نوعا ما بسبب وجود ايونات فلزات الاتربة القلوية (RE) بسبب عدم اكتمال ملئ 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 المحلل في المستويات الالكترونية والتي سوف ترتفع الى مستويات اعلى نتيجة المجال الكهربائي للايونات السالبة (اي اوكسجين ليجاند في اوكسيد الزجاج) و تكون محاطة بالايونات الموجبة للفلزات الانتقالية. ان انتاج الالوان يعتمد على حالة التأكسد او مؤشر التأكسد و الاختزال او يعتمد على العدد المحوري للايونات ذات العلاقة، فمثلا 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 لونا ورديا. ان ايونات عناصر الاتربة القلوية مثل Y, La, Gd, Yb, Lu فانها تعطي زيادة في اللون نتيجة الفصل بين مستويات ال $4f$. و هذه الايونات ليس لها اي حزمة في المنطقة المرئية من الضوء. ومن خلال التباين فان عنصر Nd يعطي لونا ممزوجا 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 تأثيرا مهما في تحديد مزايا الامتصاص و بالتالي انتاج اللون.

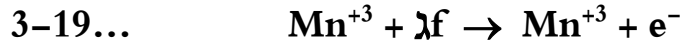
احيانا نحصل على اللون في المركبات العضوية من خلال تراطبات الايونات الممتصة او حاملات اللون chromophore . وفي حالة المواد الزجاجية فأن حاملات اللون يمكن الحصول عليها من تشكيل زوج $S-Cd$ والذي بدوره يعطي اللون الاصفر . علما ان ايونات Cd^{+2} و ايونات S^{-2} تتميز بانها عديمة اللون و تلك الايونات ليس لها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

يعطي اللون الاصفر. ان حاملات اللون تكون مسؤولة عن الالوان الجميلة للمواد النانوية ويكون لها تأثير مهم جدا و فعال.

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 تلون نتيجة تغير تكافؤ بعض الايونات او اتحاد بعض الايونات، وتسمى هذه ظاهرة الشمس (Solarization) (تعرض الزجاج الى الشمس) وهي عبارة عن تغير تكافؤ بعض الأيونات او انها نتيجة تعرضها الى اشعة فوق البنفسجية (UV) نتيجة اختواء الزجاج على Fe, Mn اذا احتوى الزجاج على Mn و Fe كشوائب ويمكن كتابته كما يلي:

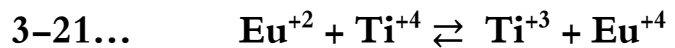


حيث ان λf طاقة فوتون تتحول الى اشعة (UV)، والالكترون المقذوف الذي يستقر في

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 بالون الاصفر (Violet-color) نتيجة وجود ايونات Mn^{+3} وهذا تم ملاحظته قديما في الزجاج نتيجة تعرض الزجاج للضوء (Prolonged exposure). ان سليكات الزجاج المختوية على ايونات Eu^{+2} , Ti^{+4} تعاني انخفاضاً خاداً 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 الاخر للصبغ الضوئي (Photochromic) يعود الى وجود جسيمات بلورية نانوية. مكونة طور تشتت (disperse) في الزجاج المسؤول عن اللون.

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

3-4-3: اللون الناتج من تشتت 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 الكيماوي للزجاج .

1-3-4-3: 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



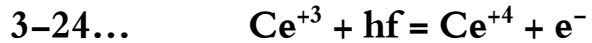
وعند معاملتها حراريا يتم من خلال:

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

- يعتبر الزجاج بشكل عام شفاف و يأخذ شكل الياقوت عند معاملتها حراريا و يطلق على هذه العملية المعالجة الهشة.
- 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 معادلات ماكسويل. وقد لوحظ ان اساس هذا التأثير هو رنين البلازما حيث تهتز مجاميع الالكترونات بتردد مميز في دقائق المادة التي ابعادها 20 نانومتر.

3-4-3-2: 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 تتواجد 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 اختزال 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 للالكترونات كما في المعادلة التالية:



ويستخدم في خفض ايونات Cu^{+} الى $\text{Cu}^0 + e^{-}$

ان ذرات النحاس تستخدم كمراكز تنوية وان المعاملة الحرارية تسمح بتطور اللون عند تشيعها. 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 للاشعة 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 $15nm - 8nm$ والتي ترسب بواسطة المعاملة الحرارية تحت c 400، 800. المسافة بين الجسيمات بقدر $100nm$. ان الحساسية الحركية للعمليات المعتمدة لمثل هذا الزجاج ورجوعه الى الحالة الاعتيادية يتأثر بما يلي:

- التركيب الكيميائي للزجاج
- طبيعة الايونات الهالوجينية
- 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 بصفيحة فوتوغرافية عكوسة ، ان امتصاص الفوتون يحفز على انفصال مركبات الفضة الى ذرات فضة و هالوجين. ان معدن الفضة يمتص الضوء و اللون الرصاصي للزجاج . وعلى عكس طبقة التحسس الضوئي في اللوح الفوتوغرافي فان المزدوج يعيد ارتباطه من جديد كما لو كان الضوء يعاني اختفاء منتجا لونا ابيض او مرشحا لونا.

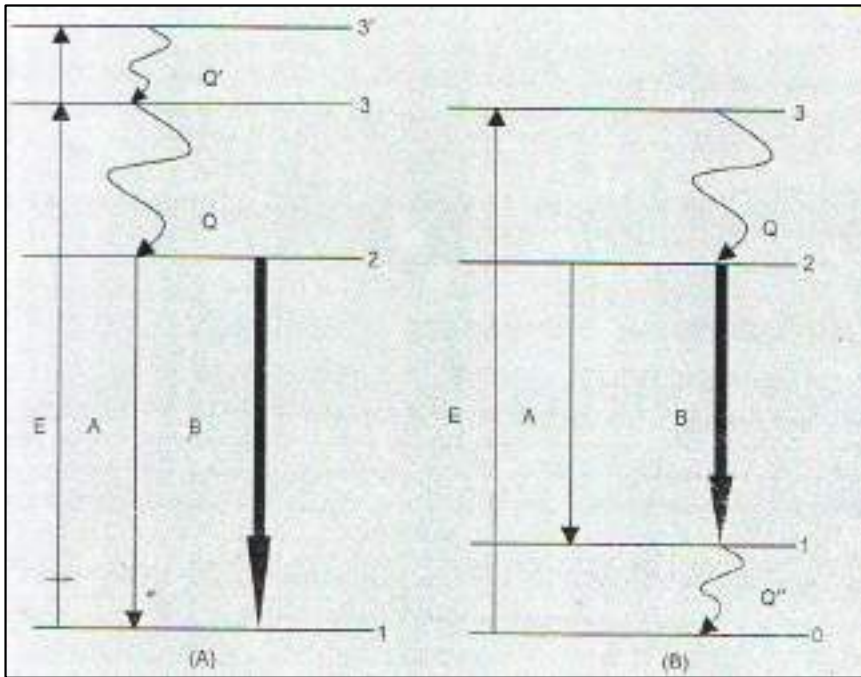
3-4-4: الزجاج الناقل للاشعاع الضوئي (الضيائية) The Luminescent Glasses

ان دراسة الوان 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.تتهيج الذرة عند امتصاصها لفوتون ما و تعود الى حالتها الطبيعية بعد ان تبعث ضوءا من خلال العمليات المعروفة.

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

ان مواد ليزر الحالة الصلبة هي مواد تألقية 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 محفز فمن الضروري حصول توزيع عكسي للذرات او الجزيئات (inversion)

(population). أي لابد من الحصول على وضع محفز أكثر عددا من الوضع الأول (حالة طاقة اوطأ) لتحقيق مبدأ التوزيع العكسي. يمكن الحصول على التوزيع العكسي من خلال عدة طرق منها الضخ الضوئي (optical pumping) حيث يتم التحفيز لمستويات طاقة اعلى كما في الشكل (3-4). من الملاحظ انه من الضروري وجود ايونات متهيجة مرتبة على ثلاث مستويات طاقة على الاقل لغرض تهيج النظام . يأتي التهيج من الضخ الضوئي من خلال صعود الذرات او الجزيئات الى المستوي الثالث او الرابع بحيث يمكنها الرجوع الى مستواها الاساسي مع انبعاث فوتون او يمكن ان تنتقل الذرات الى مستوي طاقة بيني ليكون المستوى الثاني يمثل حالة تألق (فلورة) وهو ركن اساسي لفهم الية انتاج الليزر.



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

عند رجوع الذرات من المستوي الثاني الى المستوي الاول فسوف يبعث فوتونا ضوئيا بنفس طول موجة الذرة والتي سبق ان حفزت لغرض حصول هذا الانتقال عندئذ يمكن تحفيز نفس الذرة مرة اخرى لحصول انتقالات متعددة اخرى و هلم جرا، عندئذ تستمر العملية تكرارا. عند غياب المستوي الثاني نستطيع الحصول على حالة التساوي في كثافة التوزيع بين المستوي الاول والمستوي الثالث.

وهناك انظمة لها اربعة مستويات و هنا يكون تأثير الليزر المنتج بين المستوى الثاني والمستوي الاول والذي يمثل موقعا فوق المستوى الصفري. يحصل التهيج في هذه الحالة بواسطة مصباح خارجي والذي يبعث فوتونات ضوئية تمتص من قبل الايونات المتهيجة. في الحالة الطبيعية ، توضع المادة الفعالة بين مرآيا ذو فعالية انعكاسية عالية لتكن: $R_1=100\%$, $R_2<100\%$

$$R_1 R_2 = \exp(\beta_N - \alpha) / 2L > 1 \quad \dots 3-25$$

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 $\Delta\lambda$ لاشعة التفلور.

3. معامل انشتاين A

الضوء المنبعث عن تلك المرآيا يعمل على تعزيز الانبعاث المحفز بواسطة تأثير الاختيار . لدينا N_1, N_2 من الذرات موزعة على حالات عالية الطاقة واخرى واطئة الطاقة على التوالي بالنسبة لوحدة الحجم ولتحقيق حالة التوزيع العكسي نأخذ $N_2 - N_1 = N > 0$ بحيث يكون معامل الريح لكل ايون B نستطيع ان نلاحظ تضخيما ضوئيا كما في المعادلة التالية

ان اعتماد معامل انشتاين A يعبر عنه بالعلاقة الاتية

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

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

Particles (Some examples of- Nano)

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

ان شدة الانبعاث لقمة المنحني 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 أكسيد القصدير و قد وجدت بانها فعالة و حساسة بالنسبة للبيئة النانوية لكل من المواد المشوبة و النماذج المطلوبة. ان كفاءة الضيائية لبلورات أكسيد القصدير (SnO_2) النانوية المشوبة بواسطة Eu_2O قورنت مع نظيرتها بلورات SnO_2 المطلوبة بواسطة Eu_2O فقد وجدت ان شدتها اعلى بشكل ملحوظ عن تلك البلورات المطلوبة . لقد وجد ايضا من خلال شدة الضيائية ان ايونات Eu^{+3} تشغل مناطق ذات تناظر قليل نسبيا في بلورات SnO_2 النانوية المطلوبة بواسطة Eu_2O ، مع معدل مرونة اشعاعية اعلى بكثير في حالة البلورة المطلوبة عن تلك النماذج المشوبة 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 أكسيد النحاس (oxide Nano-particles of cuprous)

ان دقائق أكسيد النحاس (Cu_2O) المطلوبة 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 الاكزيتون 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 المحضرة وتقع ضمن المدى (1.77 – 2.6) eV وفق ابعاد الدقائق المحضرة.

3. دقائق كبريتيد الكاديوم النانوية (Nano-particles of CdS)

الخصائص الضوئية والتركيبية للمترابكات النانوية المحضرة كأغشية رقيقة على قواعد من كبريتيد الكاديوم وأكسيد الزنك (CdS-ZnO) وكبريتيد الكاديوم 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 (Sol-gel technique). ان نسبة المولارية لكبريتيد الكاديوم CdS مع

اوكسيد الزنك ZnO والالومينا Al_2O_3 تتغير بمدى (20/80 – 50/50). تم الحصول على دقائق نانوية من كبريتيد الكاديوم CdS ضمن مدى حجمي (1.8 – 4.7) nm وكانت اشكالها كروية بالاغلب وهذا ما اكدته طرق الفحص المجهرى من خلال حافة الامتصاص وتم الحصول عليها باستخدام مصفوفة من اوكسيد الزنك (ZnO) بينما مصفوفة الالومينا فقد اعطت احجاما تتراوح بين (2.8 – 7) nm. وقد بينت الفحوصات التركيبية للدقائق المحضرة بانها مواد نانوية مختلفة الاحجام و الاشكال . ان فجوة الطاقة للمترابك النانوي $Al_2O_3 - CdS$ كانت تتراوح بين (2.61 eV–3.69eV) بينما فجوة الطاقة للمترابك النانوي $CdS-ZnO$ فيتراوح بين (3.16 – 2.52) eV. وهذا يعني ان فجوة الطاقة تتغير بل ترددات كلما كانت الدقائق النانوية اصغر.

الفصل الرابع

الخواص المغناطيسية للمواد النانوية

Magnetic Properties for Nano-Materials

1-4: المقدمة (Introduction)

عندما نتحدث عن المغناط، يتبادر في اذهاننا المغناط (المعدنية). بينما توجد أيضاً 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 وبالأخص مهندسي الكهرباء والالكترونيك بتعاملهم مع مختلف الاجهزة. في هذا الفصل سوف نعطي شرح موجز عن مبادئ المغنطة وأيضاً نتناول شرح عدة انواع من المواد مثل المواد ذات التركيب البلوري. هذا الشرح الموجز لغرض تسليط الضوء على "الفريت" (ferrite) (المغنيتيت في هذه الحالة) بصورة مواد ذات حجم-النانو وخواصه الفريدة في مدى النانو من خلال مصفوفة دايامغناطيسية زجاجية.

ان المجال المغناطيسي (H) ينشأ من خلال التغيير الحاصل في المجال الكهربائي (E). هذا التغيير في المجال الكهربائي قد ينشأ نتيجة (1) للحركة الخطية للشحنة الالكترونية e (التيار) (2) الحركة المغزلية (spin) للالكترون (e) أو نتيجة لدوران الالكترون e، (3) تغير شدة المجال الكهربائي (E)، في الموجة الكهرومغناطيسية. ان كمية الفيض المغناطيسي او الحث المغناطيسي (B) ينشأ بوجود:

1. شدة المجال المغناطيسي H (امبير\متر)

2. 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

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ (volt/(coulomb. meter))} = \text{النفاذية المغناطيسية بالفراغ}$$

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

شدة المجال المغناطيسي $(A/m)H =$

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

عند تسليط مجال مغناطيسي خارجي (H) على اي مادة تصطف المغناطيسات 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 بالمغنة (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

$$\text{الالكترون ذو شحنة } e = 1.6 \cdot 10^{-19} C \text{ والكتلة } m = 6.63 \cdot 10^{-31} kg$$

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

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

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

ان ثنائي المغناطيسية الدائم يظهر عند وجود الكترونات غير مقترنة في الذرة وكما في الأيونات.

التأثيرية (χ) المغناطيسية. تعرف بانها كمية عديمة الابعاد وهي النسبة بين المغنة (M) الي شدة المجال

المغناطيسي (H)

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

بعض المواد تتواجد بصورة تمغنت ذاتي (M spontaneous)

(magnetization)، هذا يعني $m > 0$ حتى عند عدم وجود مجال مغناطيسيس خارجي.

وتعتمد على نوع ترتيب البرم (spin) وقيم التأثرية المغناطيسية (susceptibility) هذه المواد تصنف كالآتي:

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

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

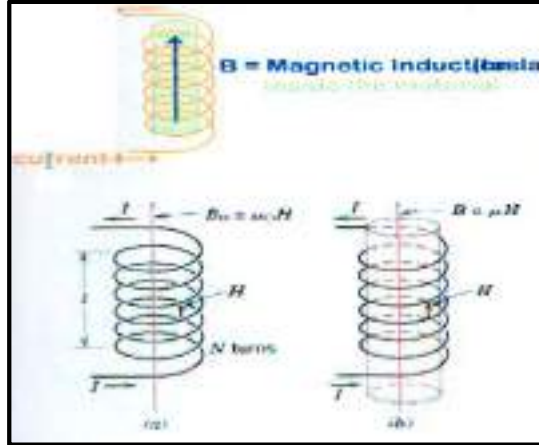
وبشكل عام، وبلاعتما على التأثرية للمادة استجابة المادة للمجال المغناطيسي الخارجي المسلط عليها، كل المواد يمكن ان تصنف كما في التصنيف اعلاه.

ويمكن القول المغناطيسية ظاهرة تبديها المواد بقوة تجاذب او تنافر او التأين مع مواد أخرى. عرفت منذ آلاف السنين. ان معرفة المبادئ الأساسية والتقنيات ضرورة لشرح الظاهرة المغناطيسية. ان معظم الأجهزة التي يستخدمها الإنسان تعتمد على المواد المغناطيسية حيث تكون جزء أساسي من تركيبها مثل المحولات الكهربائية - المحركات الكهربائية - الاتصالات - الحاسبات.

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) ويمر داخله تيار كهربائي مقدارة (I) كما في شكل (4-1 أ، ب) ويحسب بالعلاقة الآتية:



الشكل (4-1 أ ، ب): المجال المغناطيسي (H) المتولد بواسطة ملف حلزوني والذي يعتمد على التيار (I) وعدد لفات الملف (N) وطوله (L)

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

حيث ان:

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

N : عدد اللفات

I : التيار (امبير)

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

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

شكل (4-1 ب) يمثل كثافة الفيض المغناطيسي (B) داخل المادة الصلبة ويساوي μH

$B = \mu H$ حيث ان μ نفاذية المادة الصلبة

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

Magnetic induction (magnetic flux density)

الحث المغناطيسي او كثافة الفيض المغناطيسي والذي يرمز له (B) هو مقدار شدة المجال المغناطيسي الداخلي المتولد في المادة من خلال تسليط مجال مغناطيسي خارجي. كما في شكل (4-1ب). ان

وحدة (B) هي (تسلا) او (ويبر \م^2) كل من (B) و (H) هما متجهان لهما مقدار واتجاه وترابطهما العلاقة التالية:

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

3. التمغنط (Magnetization (M))

هو مجموع العزوم المغناطيسية 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

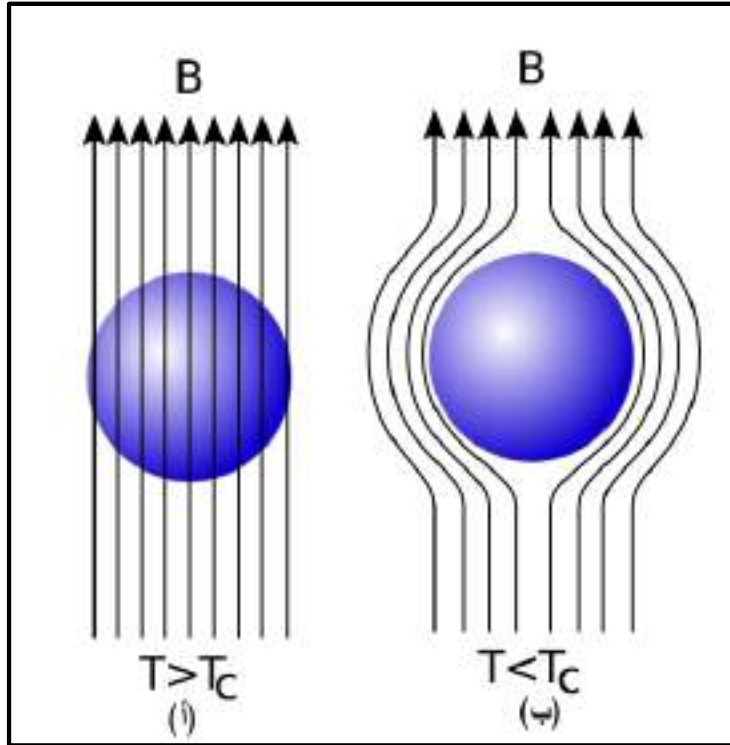
4. النفاذية (السماحية) (Permeability (magnetic μ))

هي النسبة بين الحث المغناطيسي (B) وشدة المجال المغناطيسي (H) وتساوي $\mu = \frac{B}{H}$ او هي

ثابت التناسب بين (B) والمجال (H) وقيمة النفاذية في الفراغ (μ_0) تساوي 1.257×10^{-6}

$H \setminus m$ او هي صفة خاصة للوسط والتي من خلالها ان المجال (H) يمر و (B) تقاس كما في

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



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

5. السماحية النسبية (relative permeability)

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

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

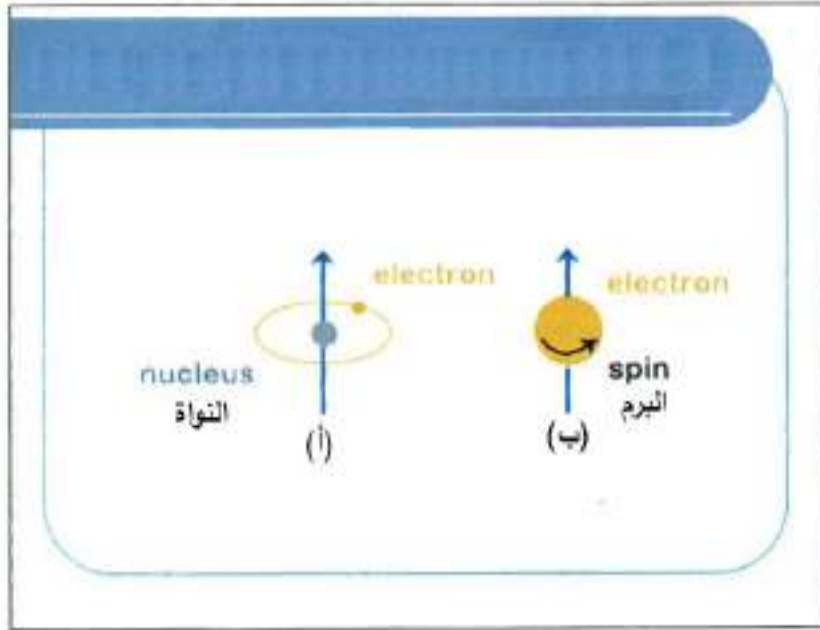
حيث ان μ_r السماحية النسبية و μ سماحية المادة و μ_0 سماحية الفراغ

6. التأثرية المغناطيسي (Magnetic Susceptibility)

يرمز لها (X_m) (بدون وحدات) وهي عبارة عن ثابت التناسب بين التمغنط (M) وشدة المجال المغناطيسي (H) او هي النسبة بين التمغنط والمجال المستخدم كما في العلاقة الآتية: $x=M/H$ وتربط التأثرية المغناطيسية (X_m) والنفاذية النسبية (μ_r) العلاقة الآتية :

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

اوتعرف بأنها مقياس استجابة الكثرونات المادة الى المجال المغناطيسي الخارجي المستخدم. حيث ان الالكثرونات تولد العزوم المغناطيسية. والعزم الخالص يساوي مجموع عزوم جميع الالكثرونات كما في شكل (4-4 أ، ب)



شكل (4-4): يمثل التأثيرية المغناطيسية المتولدة بواسطة عزوم الالكثرونات حيث (4 أ) يمثل عزم دوران الالكترن حول النواة و(4-ب) يمثل عزم برم الالكترن حول نفسه

1. اصل العزوم المغناطيسية Origin of Magnetic Moments

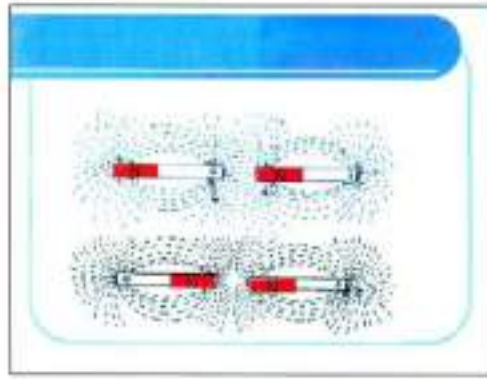
ان الخواص الجهرية للمواد نتيجة العزوم الملائمة للالكثرونات المقرونة ببعضها وتتضمن مبادئ ميكانيك الكم. كل الكترن في الذرة له عزم مغناطيسي اصله من مصدرين احدهما يعود الى حركة الشحنات الالكترونية بمدارات مختلفة حول النواة مولدة حلقة تيار صغير ومولد مجال كهربائي ضعيف وله عزم مغناطيسي حول مداره كما في الشكل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

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

في الذرة الأحادية العزم المدارية لبعض الأزواج الالكترونية تلاشي كل منهما الأخرى وكذلك في العزوم البرم فمثلا ان عزم الدوران للالكترون مع البرم الى الأعلى يلاشي عزم دوران الالكترون مع عزم بور الى الأسفل . ان العزم الخالص للذرة يكون مجموع العزوم المغناطيسية لكل الالكترونات المساهمة في المداري والبرم مع الآخذ بنظر الاعتبار تلاشي العزوم . وللذرة التي تكون مملوءة المدارات او المدارات الثانوية وعند تصور كل عزوم المدارات والبرم تلاشي كل منها الاخر. عندما تكون المادة متكونة من ذرات مملوءة المدارات بالالكترونات فمن غير الممكن ان تكون دائمية التمغنت. المغناطيس الدائم مثل الغازات النادرة (AL,Ne,He) وبعض المواد الايونية.

2. الثنائيات المغناطيسية (Magnehic dipoles)

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



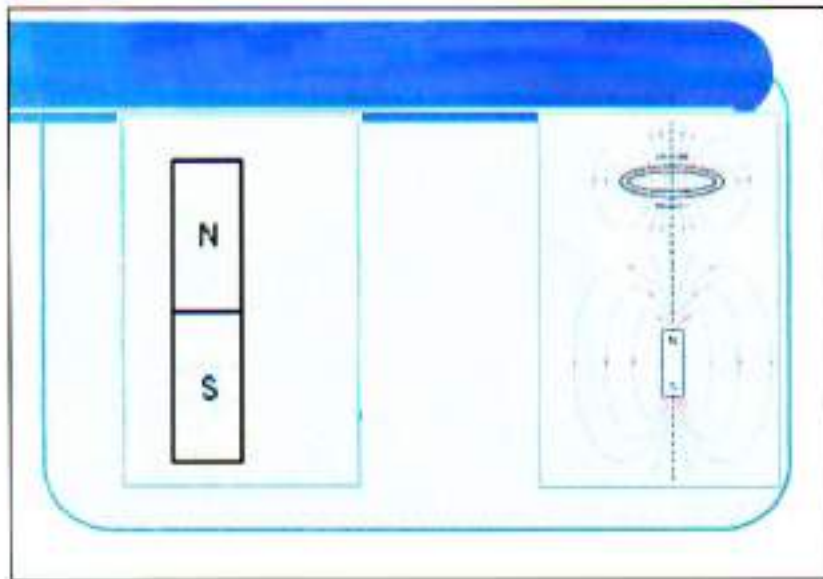
(أ)

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



(ب)

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



(ج)

(د)

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

تتولد الثنائيات المغناطيسية بواسطة المجالات المغناطيسية وتكون مشابهة الى 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 الابرّة 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 وعزوم البرم المغناطيسي يمكن ان تكون في الاتجاه الأعلى او في الاتجاه الأسفل. وكل الالكترون في الذرة يمكن اعتباره مغناطيس صغير له عزم مداري وعزم برم مغناطيسي.

المقاطععات (Domain)

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



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

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 مغناطيس 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 (الالكترونات) لكن جميع المواد تحتوي على الالكترونات ساجدة تتحرك في مدارات حول النواة مولدة مجالات مغناطيسية. المواد المغناطيسية تشبه المواد العازلة من حيث ان الشحنات الانفرادية او مجموعة من الشحنات يمكن ان تمتلك عزوم مغناطيسية. هذه العزوم عندما يتم ترتيبها بصورة منتظمة تولد محصلة عزوم مغناطيسية في الاجسام الصلبة وعندها يقال ان هذه الاجسام ممغنطة.

فالتمغنط ظاهرة تجاذب او تنافر تسليطها مواد مغناطيسية على مواد أخرى. في معظم المواد الذرات او الايونات تلغي عزومها المغناطيسية بسبب الحركة المدارية او الدورانية (البرم) للالكترونات واذا لم يتم هذا الإلغاء يقال ان المادة متسامية المغناطيسية (قابلة للتمغنط) (بارا مغناطيس) وعند وضع مثل هذه المادة في مجال مغناطيسي خارجي فان ذراتها 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 للمغانط الدائمة. 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 للغزول) عندما تكون الغزول مترافقة باتجاه واحد وتنتج ايضا من المحاذات المتوازية للغزول.

اما بالنسبة للنفور المغناطيسي يعرف بـ(التفاعلات السالبة للغزول) والذي تكون الغزول متراصفة باتجاه متعاكس وبالتالي الغاء كامل للمحصلة المغناطيسية. اما الجذب المغناطيسي الضعيف هو بالحقيقة نفور مغناطيسي ولكن لا يوجد الغاء كامل للمحصلة المغناطيسية نتيجة لكيفية اصطفاف الغزول، في المواد المغناطيسية يوجد عدة اشكال لاصطفاف الغزول، والتي تعتمد على عدة عوامل وهذه الاصطفافات تتكون عند:

1. ايونات اثنين لها عزوم مغناطيسية مختلفة $M1$ و $M2$ متافرة ولكن لا يوجد الغاء كامل للمحصلة المغناطيسية نتيجة اختلاف العزوم هذا يعني $M1$ لا يساوي $M2$
 2. في البلورات المغناطيسية، يحدث تداخل بين الشبكتين الداخلتين والتي تحتوي على ايونات متشابهة، عندها $M1$ يساوي $M2$ ، ولكن لا يوجد الغاء كامل للعزوم المغناطيسية نتيجة للاختلاف 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 ب(درجة حرارة كوري)، المواد المغناطيسية تصبح مواد بارامغناطيسية.
- ان الحساسية المغناطيسية في درجة حرارة اكبر من الدرجة الحرجة يعبر عنها بقانون (كوري-ويس) كما يلي:

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

اغلب المغناط السيراميكية(الفريت) هي مواد شبة مغناطيسية تحتوي على بنية بلورية مبنية على سبينل المتعاكسة او الشبة متعاكسة. بصورة عامة يمكن اعتماد التأثيرية المغناطيسية (X_m) او النفاذية النسبية (μ_r) لتصنيف المواد المغناطيسية.

4-4: تصنيف المواد المغناطيسية (Classification of Magnetic Materials)

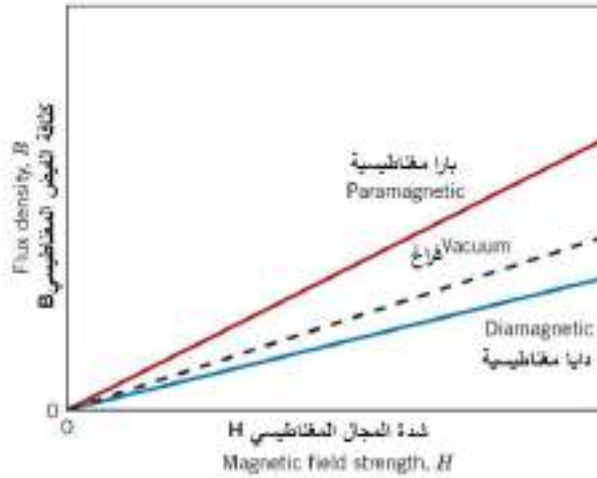
3. المواد المغناطيسية تصنف الى:

4-4-1- المواد الخطية (linear):

1. الدايا مغناطيسية (Dia magnetic)

وتتنافر مع المجال المغناطيسي القوي تنافراً ضعيفاً وتتميز بأن ذراتها تتألف من أزواج الكترونية فأذا 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 يلغي 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 ($X_m = -1$)، ($\mu_r = 0$)، ($B = 0$) ولا تحتوي على مجال مغناطيسي. ان ظاهرة الدايا مغناطيسية تنشأ من التقيد الحاصل نتيجة حركة الألكترونات بالمجال المغناطيسي الخارجي، وهو محصلة القوة المغناطيسية المضادة للمجال المسلط عليها. والمعروف بقانون (Lenze) وهي ذات تأثير سالب ويمكن الكشف عنها عند عدم وجود اقطاب مغناطيسية دائمة في المادة وهذا يعني ان المادة لا تحتوي على أي أزواج من الألكترونات.

أن الظاهرة الديامغناطيسية ضئيلة جدا وذات تأثير سالب ويمكن الكشف عنها دائما عند عدم وجود اقطاب مغناطيسية دائمة في المادة وهذا يعني ان المادة لا تحتوي على اي الكترونات غير مقترنة كما في شكل (4-7) الذي يمثل منحنى بين كثافة الفيض المغناطيسي (B) وشدة المجال المغناطيسي (والدايا مغناطيسية).



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

2. المواد البارامغناطيسية (Para magnetic Materials):

وهي المواد القابلة للتمغنط وتنجذب نحو المجال المغناطيسي الخارجي، وتحتوي ذراتها إلكترونات منفردة في بعض أغلفتها المدارية ويكون لذراتها عزم مغناطيسي صغير يسمى دايپول (Dipole) فأذا وضعت في مجال مغناطيسي خارجي قوي، تنضمت وترتبت ذراتها باتجاه واحد، أو يمكن القول بأنها ناتجة من أحد الأقطاب الدائمية المنتظمة من الأزواج الألكترونية وهي ضعيفة وموجبة والتأثيرية فيها تكون بين $(10^{-5} \text{--} 10^{-2})$ والنفاذية النسبية $(\mu_r > 1)$ ، $(X_m < 0)$ تسمى بالمواد المتسامية المغناطيسية، فإن ذراتها تتعرض إلى عزوم تجعلها تميل إلى تنظيم نفسها مع المجال المغناطيسي الخارجي. لكن الاضطراب الحراري يعمل على تدمير هذا التنظيم. هذا التنظيم مشابه إلى تنظيم الجزيئات القطبية في العوازل. مثال على ذلك البوتاسيوم والنحاس.

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

–المواد الفيرو مغناطيسية (Ferro Magnetic)

هي المواد التي يجذبها المغناطيس الاعتيادي بقوة فأذا علق سلك مستقيم في المجال المغناطيسي القوي، يتخذ السلك وضعاً موازياً للمجال واسرع من المواد البارامغناطيسية ومن هذه المواد الحديد (Fe)، الكوبلن (Co)، النيكل (Ni)، الكادميوم (Cd)، في المغناطيسية الحديدية توجد

مغناط صغيرة تكون ثنائية العزوم وفي اتجاه واحد وتسمى (مقاطعات Domain) دائمية. وتكون لمغناطها عزوم مغناطيسية باتجاه متعادلة المحاور الثلاثية للبلورة، ولا توجد فيها محصلة عزوم مغناطيسي. اذا تكون محصلة المجال المغناطيسي صفر وضعف مغناطيسيتها بارتفاع درجات الحرارة. لأضطراب حركة المغناط الصغيرة بحيث يتعذر اصطفاها 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 الوقتية والدائمة وصناعة الحافظات المغناطيسية لحماية الأجهزة الكهربائية من التأثيرات المغناطيسية العالية وتصنع نواة للملفات الكهربائية ومن صفاتها ان التأثيرية لها ($X_m > 0$) والنفاذية المغناطيسية ($\mu_r > 1$) ومن خواصها:

1. تتمغنط بقوة في المجالات المغناطيسية المسلط عليها.
 2. تحتفظ وتفقد مغناطيسيتها عند ابعادها عن المجالات 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 فأن السلك يأخذ موضع متوازي مع اتجاه المجال الخارجي.

—المواد الفيرو، الفييري، انتي فيرو

(Ferro Magnetic ,Ferri Magnetic and Anti Ferro Magnetic)

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

ينشأ الفيرو مغناطيسية نتيجة الأزواج الآني للعزوم المغناطيسية الدائم للأيونات المنفردة. نتيجة اصطفاف مجموعة بروم مغناطيسية عند غياب مجال مغناطيسي خارجي في مناطق صغيرة من المواد تسمى المقاطعات (Domains) والتي يكون حجمها $1-10 \mu m$ وسعة هذه المقطعات تلعب دور حيوي في الخواص الفيرو مغناطيسية هو تأثير برم موجب عندما يكون البرم على استقامة أحادية باتجاه الأيون الأنفرادي وتكون على استقامة موازية للبرم.

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

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

1. اذا كان ايونان يمتلكان عزم مختلف $M1$, $M2$ هما سالبان ولكن تلاشيها غير ازدواجي

نتيجة الاختلاف في العزوم $M1 \neq M2$

2. في بلورتين مغناطيسيتين متلاصقتان في شبكة يحتويان ايونان متشابهان حيث ان

$M1 = M2$ ولكن العزوم المغناطيسية غير متكاملة نتيجة الاختلاف في عدد الأيونات في

تلك الشبكة.

وبهذا يكون عدد الأيونات مهم. ان اصطفاف البرم الآتي في الفيريات يكون مضاد الى

اهتزاز حراري. في درجة الحرارة الحرجة (T_C) والتي تسمى درجة حرارة كوري عندئذ تصبح المواد

الفرو مغناطيسية بارا مغناطيسية . ان التأثيرية المغناطيسية في درجة الحرارة $T > T_C$ تعرف بقانون

(كيورك ويز)(Curic-Weiss)

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

5. الفيريات (Ferrits Materials)

هي مواد حديدية التمكنظ ليست معدنية مصنوعة من مادة لها مقاومة نوعية عالية مثل

أوكسيد الحديد مخلوط مع فلزات أخرى توصيلها الكهربائي ضعيف و ثابت عزلها بين (5 - 20)

توصيل الخطوط المغناطيسية في حال عدم التشبع المغناطيسي بجودة عالية وتتميز بسماحية

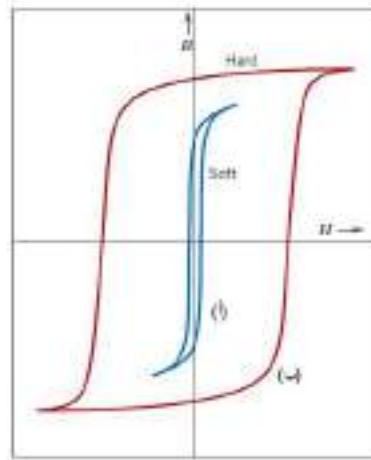
مغناطيسية عالية ومقاومة مغناطيسية صغيرة وتدخل في صناعة المحولات في حقل الكهرباء والاجهزة

الالكترونية وصناعة الاجراس الكهربائية وصناعة المغناط الدائمة وخواصها المغناطيسية تعود الى

البرم الألكتروني مميزة بنفوذيتها المغناطيسية العالية.

- الفيريتات المرنة مغناطيسياً: تستخدم الفيريتات 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 الفيريتات المغناطيسية هي مواد خزفية سيراميكية فتكون هشة وقابلة للتكسر.

6. الفيريتات الصلبة مغناطيسياً: ان الفيريتات (hard) الصلبة لها قوة مغناطيسية عالية. مثل أكسيد الحديد واوكسيد الباريوم او كاربونيت سترونيوم وتستخدم في صناعة المغناط الصلبة. ولها الخواص الأساسية للمغناطيس الدائم ولها فيض مغناطيسي جيد ذات سماحية عالية تسمى المغناطيس الخزفي وتخزن مجال مغناطيسي عالي من الحديد. تتميز بكونها رخيصة وتستعمل بصورة واسعة في الثلاجات, ان اقصى مجال مغناطيسي لها حوالي (0.35 Tesla) ومقاومة المجال المغناطيسي (H) حوالي (100-30) كيلو امبير دورة\ متر (400-2000) وكثافته (59M\c2) وتستخدم في صناعة المغناط الدائمة.

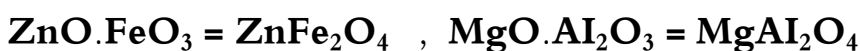


شكل (4-8) : يمثل المواد الفيريتات أ- يمثل الفيريتات المرنة مغناطيسياً ب- الفيريتات الصلبة مغناطيسياً

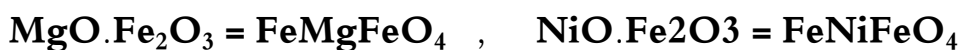
4-4 سبينل (Spinel)

الصيغة الجزيئية للسبينل او (الحام المعدني البلوري) (spinel) هي (AB_2O_4) وله ثمان (8) جزيئات في وحدة الخلية $A_8Bi_{16}O_{32}$

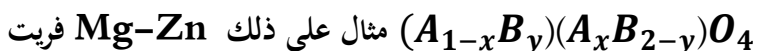
(A) هو عبارة عن ايون ثنائي التكافؤ (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) و B هو ايون واهب ثلاثي التكافؤ (Al^{3+} , Fe^{3+}) في الحالة الطبيعية بنية السبينل (spinel) هي وحدة خلية تحتوي على 32 ايون اوكسجين و 32 موقع B ثنائي الرأس (8) والذي يكون ممتلى بنصف بالايون B و 64 ايون A رباعي السطوح والذي يكون مملوء بنسبة 1/8 ايونات A ادناه بعض الامثلة للصيغ الجزيئية للسبينل (spinel)



ان الصيغة العامة للسبينل المعاكس هي $B(AB)O_4$. والى ايونات A الكلية ونصف ايونات B موجودة بالمواقع ثنائي (8) الرؤوس والنصف الاخر من الايونات B تتواجد بالمواقع الرباعية السطوح. اغلب الفريت (ferrite) لها بنية سبينل المعاكسة 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 ثلاثية 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 اجاث كثيرة حول هذا المجال نظرا لتطبيقاتها الرائعة في علم النانو والتكنولوجيا. كما هو معروف تعتمد الخصائص الفيزيائية على توزيع الشحنات الموجبة (cation) خلال الرباعية الرؤوس (A) والثمانية السطوح (B) والشدة النسبية للانواع مختلفة التأثيرات وهي فائقة التبادل بالاكسجين ومعظم الباحثون تختصر دراساتهم على سبينل الفريت MFe_2O_4 ($M=Zn, Co, Mn, \dots$) في هذه السبينل مواقع

B مشغولة بواسطة Fe^{3+} مع ملاحظة عدد منه لاصناف مختلفة لا تحتوي الموقع Fe^{3+} (**B**). ولكن يمكن ان تدخل في الدراسات الفيزائية والتطبيقات التكنولوجية مثال على ذلك الكرومايت والذي 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 السبينل هي في بنية البرم في الموقع **A** والموقع **B** والتي تكون السبينل داخل كل من المواقع اعلاه ولكن هناك اثنين من السبينل الداخلي تكون متوازية بصورة عكسية، للمثال الالكترونات ذات الدوران للاعلى تكون موصلة والالكترونات ذات الدوران للاسفل تكون عازلة، و تقدم سلسلة $Mn[Cr_{2-x}Vx]S_4$ على انها مرشح قوي للمادة الشبة معدنية. وتشير الابحاث الى ان السبينل المضخم $Mn[Cr_{2-x}Vx]S_4$. قد يكون غير مستقر في البنية المكعبة للسبينل عندما تكون $x > 0.6$. باعتبار موقع تحول الكايتونات في جزيئات النانو سبينل 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 (السولفايد والاكسيد) السبينلات تكون متطابقة مع البنية الهيكلية المربعة، وكلاهما مادة مغناطيسية في درجة الحرارة T_c بالمدى ($80K-60K$) وتكون بصورة مواد مغناطيسية غير خطية تحت درجة 20 كلفن.

في بنية السبينل الاواصر المتبادلة القوية تكون ذات اهمية للتكوينات الخطية **A-O-B** بزاوية 125° و **B-O-B** بزاوية 90° . اما للتكوينات الاخرى المسافة بين ايون الاوكسجين وايون الكايتون تكون كبيرة جدا لتكوين اواصر **A-O-B** قوية. ويمكن القول ان الاواصر 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 السبينل الغير خطية بين عزوم الموقع $B(Cr^{3+})$ قد تم التاكيد منها بواسطة تجربة الانحراف النيوتروني في $MnCr_2O_4$.

4-5: الخسائر نتيجة التيارات الدوامية في المواد المغناطيسية

Losses due eddy current in magnetic Martials

يجب ان يؤخذ بنظر الاعتبار عند تصميم مختلف الاجهزة الكهربائية والالكترونية التأثيرات الناتجة من التيارات الدوامية. يعتبر "الفريت" (Ferrite) سواء حديدي التمغنت او غير معدنية اي مواد خزفية او مواد فيرومغناطيسية عازلة للتيار الكهربائي او موصله له ضعيفة التوصيل لها مقاومة نوعية عالية تفوق المقاومة المعدنية بمليون مرة، ذات نفوذية مغناطيسية عالية وثابت عزل كهربائي عالي ومنحني التخلف صغير، تعتبر الفريت مغناط جيدة 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 الدوامية. في بعض الحالات النادرة التيارات الدوامية قد تكون مفيدة مثال على ذلك في الحرارة المتولدة من الحث في الافران ذات الحث عالي التردد والتي تستخدم لأذابة مختلف المعادن من ضمنها السبائك المستخدمة في تكنولوجيا وصناعة الفضاء المتطورة. ولكن في اغلب الحالات التيارات الدوامية تسبب بخسائر في الطاقة وحرارة غير مرغوب بيها.

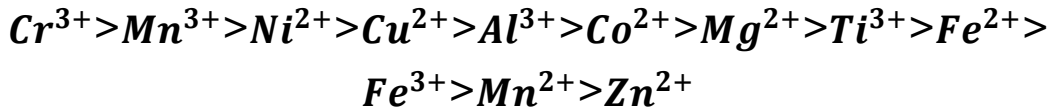
القدرة المفقودة في المعادن المغناطيسية بصورة حرارة $V^2 / R = V \cdot I$

حيث ان R هي مقاومة المعادن، I هي تيارات دوامة، و V الفولتية المحتثة dB/dt . عند مقارنة قيم المقاومة النوعية للفريت والمغناط المعدنية: ان مقدار المقاومة النوعية الى الفريت الكوبلت $CoO \cdot Fe_2O_3 = 10^7$ اوم-سم، بينما لمعدن الحديد $Fe = 10^{-5}$ اوم سم. هذه القيم لنفس الكمية من الفولتية المحتثة، الضياعات في المغناط السيراميكية (الفريت) تكون اصغر بـ 12 مرة بالمقارنة بالضياعات في المغناط المعدنية.

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

1. رؤس المسجلات الصوتية والمرئية.
 2. اساس (قلوب) ملفات ومحولات والحركات الكهربائية.
 3. محولات ودوائر (اساس) القلب المغناطيسي
 4. هوائيات الارسال والاستقبال
 5. مسجلات المعلومات ووحدات الحزن (الاشريطية المغناطيسية والاقراص)
 6. في تقنيات الترددات العالية HF واجزاء الهوائيات.
 7. في تغيير مواصفات الموصلات الكهربائية (خانات التيار المتردد)
- 4-6 التركيب الاعتيادي للفريت (Structure ordinary ferrites)

ان تفضيل بعض الايونات المعدنية موجبة الشحنة (cations) ذات الثماني محاور (B) او رباعي المحاور في شبكة الاوكسجين مكعبة مركزية السطح (A) (FCC Face Cubic Centered) تخضع الى نظرية التبلور. ان التفضيل الايوني التطبيقي الثماني او الرباعي الابعاد (المحاور) يقل وفق الترتيب التالي:



من الترتيب اعلاه عدة استنتاجات يمكن ان تصاغ كما يلي:

1. معظم السبينل (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 بمواقعها بين الموقع A والموقع B
3. النيكل و الكوبلت و النحاس و المغنيسيوم والفرايت المغناطيسي تكون موجودة غالباً معكوسة وهذا يعني الايونات المترابطة تفضل المحاور الثمانية ولكن في بعض الحالات هذه الايونات تتخذ مواقع اعتيادية كما في السبينل المختلطة.
4. سبينل الزنك هو سبينل اعتيادي

5. بعض انواع التشوهات البنيوية وجدت في السبيل كمثل: تحول الاوكسجين والايونات موجبة الشحنة (المعدنية كايونات Cation) في الموقع B يولد اقطاب مختلفة دائمة في الفريت والتي تتأثر تلقائيا في الاتجاه ضد المتوازنة.

4-7: ميكانيكية المغنطة التلقائية للفريت

(The mechanism of spontaneous magnetization ferrite)

بالرغم من الفاصل الحاصل من الايونات الموجبة الشحنة المعدنية المختلفة بواسطة ايونات الاوكسجين، يوجد مغناطيسي تلقائي وعزم مغناطيسي غير صفري يظهر في المغناطيسية كمثل الفريت او لسبب اخر. والذي يمكن اعتبار ان الترتيب الالكتروني للأغلفة الخارجية للعناصر الأكثر أهمية في بنية الفريت.

كل انتاجات البرم الكتروني غير المقترن يقاس ما يعادل 1 بور مغنيتون ($1\mu_B$) في المواد الفيرومغناطيسية النقية مثل الحديد والنيكل والكوبلت، ان الترتيب التلقائي للبرم يأخذ مكان الايونات المتجاورة، والذي يحدث بينهما تفاعل تعاوني بين الالكترونات نتيجة للتأثير الفيرومغناطيسية.

وبما ان الايونات المعدنية مفصولة بالاوكسجين فيكون هناك نقص بالتفاعلات المتغيرة المباشرة أي تداخل في دالات الموجات لمدارات الذرة المفقودة. ومع ذلك يحدث تفاعل برم في اكاسيد المعادن الغيرمغناطيسية.

وبالرغم من الحقائق اعلاه وجد ان ايونات الشحنات الموجبة (cation) في السبيل تتجاذب باتجاه دوران الاستقامة غير المتوازنة للالكترونات غير مقترنة البرم الالكتروني بالرغم من الشحنات السالبة لذرات الاوكسجين الفاصلة والذي يعرف بنموذج التجاذب التبادلي الشديد.

النموذج الجزئي يفرض انه يتواجد بين المدار الثالث (3d) لايونات المعدن مع الالكترونات الغير (unpair) مقترنة الدوارة و المدار الثاني لايونات الاوكسجين (2p). لتوزيع الايونات مثل ايونات الحديد (Fe) والنيكل (Ni) والكروم والكوبلت (Co) والمغنيسيوم (Mn) والنحاس مع الالكترونات الغير مقترنة الخارجية بين المواقع A الثمانية والمواقع B الرباعية لشبكة الاوكسجين النانوية وفق الشروط الحرجة لمثل هذه التفاعلات فائقة التغيير. ان مخطط الطاقة الكامنة لمثل هذه

الايونات المعطاة في المحيط الذري المتضمن التفاعل ذو اهمية لمعادلة الحركة والتي تعتمد على نوع الموقع الذي تتواجد 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° :

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

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

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

في السبيل الاعتيادي التي تحتوي على حديد مثل ($FeAl_2O_4$) من ضمنها ايونات Fe^{2+} التي تشغل الموقع الرباعي A و ($ZnFe_2O_4$) من ضمنها كل ايونات الحديد Fe^{3+} التي تشغل الموقع الثماني 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 بمحاذاة الاستقامة في عدد غير معلوم من العزوم المغناطيسية في السبيل الاعتيادي التي تحتوي على ايونات ليست بارامغناطيسية مصحوبة بالحديد.

ولكن في السبيل العكسية التي تحتوي حديد، هناك عدد مساوي الى ايونات Fe^{2+} والتي تشغل المواقع الرباعية من A والمواقع الثمانية 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 للسبيل المتعكسه ان تشوب بـ MO (حيث ان M ترمز لايونات المعدن ثنائية التكافؤ). ان ايونات M^{2+} تفضل بعضها المواقع A والاخرى المواقع B . ان التفاعل القوي $A-O-B$ لايونات M^{2+} في الموقع B مع ايونات Fe^{3+} في الموقع A ، تنتج عزم مغناطيسي غير متكافئ. هذا العزم يتناسب مع عدد الالكترونات الغير مقترنة في M^{2+} ، والذي يعني بقاء اصطفاف ايونات Fe^{3+} بصورة غير متوازية.

كل بوليمرات اوكسيد الحديد تكون على شكل مكعب مغلق متمركز الوجوه (FCC) الاوكسجين، ومع الشحنات الموجبة تمتلئ المواقع B مع/أو ثقب A . من بين البوليمرات: مغنيت

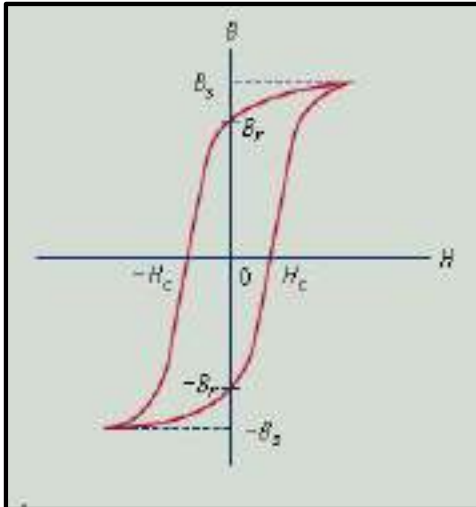
او كسيد الحديد $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_{24}\text{O}_{32}$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_{21.33}\text{O}_{32}$ او كسيد الحديد $\text{FeO} = \text{Fe}_{32}\text{O}_{32}$ حيث يعتبر او كسيد المغنتيت من المواد المغناطيسية المهمة جدا.

وفي السبيل العكسي يملك 32 اوكسجين و 23 ايونات موجبة الشحنة (cation): 8 ايونات Fe^{2+} متكافئ في المواقع B و المواقع A و 16 ايونات حديد ثلاثية التكافؤ موزعة بصورة متساوية بين الموقع A و B. وهكذا فان العزم المغناطيسي للمغنتيت ينتج من البرم الدوراني غير المنتظم الى Fe^{2+} . ولتختلف التطبيقات للفريت من المهم الاخذ بنظر الاعتبار المغنطة وتصرف المهسترة المغناطيسية (منحنى B-H).

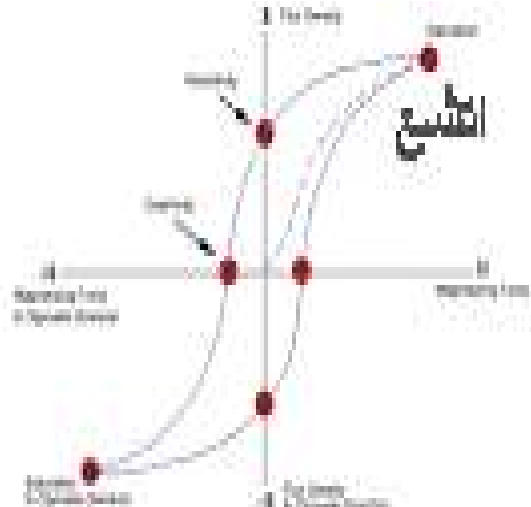
8-4: المغنطة والمهسترة للفريت (Magnetization of ferrites and hysteresis)

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

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



(ب)



(أ)

شكل رقم (8-4 أ و ب): يمثل منحنى المهسترة المغناطيسية لمغناطيس اعتيادي

ان المصطلحات التالية ضرورية لفهم حلقات الهسترة المغناطيسية:

1. النفاذية الابتدائية (Initial permeability):

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

ينتج هذا من الازاحة العكسية لحدود المقاطعات (Domain) وبدون دوران المقاطعات. اذا اختفى H (شدة المجال)، يختفي ايضا الفيض المغناطيسي B ، وتختفي 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):

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

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

3. التشبع الحثي المغناطيسي (B) 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 2-5 في الفريت عن المغناط المعدنية. عموما فان التشبع الحثي للفريت يساوي 4000 الى 5000 كاوس، بينما النفاذية من 2000 الى 18000. اما بالنسبة للمغناط المعدنية القوية (كوبلت-حديد، سيليكون-حديد..) تساوي 20000 كاوس، و النفاذية تساوي 1000 الى 2000. اما مغناط النيكل - العالي (حديد-80% نيكل) لديها تشبع حثي قليل وتعادل 7500 كاوس ولكن نفاذية عالية تصل الى 100000.

4. البقايا الحثية (B_r) (Permenant induction)

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

5. مساحة حلقات الهسترة ((The area hystercis loop))

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

بالإضافة الى ان $\Delta B = (B_s - B_r)$ تحدد قيمة القدرة الضائعة في فريت التردد العالي. المجال القسري الضئيل للفريت $HL80 A/m$ ، يحدد تطبيقاتها بالمجالات الحركية. هذه الفريت يمكن ان تستخدم في مؤشرات التردد العالي والمحولات وملفات التحويل لتطبيقات الذاكرة او العناصر المغناطيسية في تطبيقات المايكروويف.

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

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

4-9: البارامغناطيسية الفائقة (Super - par magnetism)

ان حجوم حبات الفيرتات مختلفة و تكون بمدى نانوي أي 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 مغنطته) يمكن ان يعطينا اشارة مهمة لعدة تطبيقات. ولعدة تطبيقات مهمة مثل (التحسسات) والتصوير الطبي الذي يلزم استخدام جسيمات مغناطيسية صغيرة.

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

سلوك حبات المغنتيت البلورية في المدى النانوي والتي تنشأ بواسطة الدينامغناطيسية لـ"مصفوفة الزجاجية للبالزت".

يشكل البالزت زجاج اسود متجانس عندما يبرد من الحالة المنصهرة. وتسلط طاقة حرارية اعلى من درجة حرارة التعدين ينتج 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 بزواوية صغيرة". ولطالما يحتوي الزجاج على اوكسيد الحديد ويحتوي الزجاج السيراميكي على المغنتيت (اوكسيد الحديد الاسود) فأن الخواص المغناطيسية لهذا النظام يجب اخذها بالاعتبار.

عند زيادة او نقصان درجة حرارة المعالجة الحرارية او زمن المعالجة فأن الخواص المغناطيسية لايونات الحديد Fe تشارك في طور المغنتيت مظهرة سلوك مغناطيسي مختلف يعتمد على حجم الجزيئة طالما انها تعتمد على برنامج المعاملة الحرارية. وهذا السلوك يعتمد بصورة حرجة على درجة الحرارة عند الاخذ بالقياسات المغناطيسية.

الجسيمات النانو للمغنتيت هي سوپر 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 باستمرار داخل المادة معتمدة على درجة حرارة وحجم الجسيم، ولكن الزمن اللازم لهذه العملية يعرف بزمن الارخاء ويكون سريع جدا في درجة حرارة غرفة °K 300 (والذي يعني وقت ارخاء قليل). وتصبح اقل سرعة (وقت ارخاء اكثر) عند تبريد المادة لدرجة حرارة الهليوم السائل عند 4 كلفن فمن الضروري الكشف عن جزيئات المغنتيت التي تظهر خواص سوپر بارامغناطيسية مع وقت ارخاء جدا سريع لغرض فهم سلوكها المميز.

وكما قلنا سابقا 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 اعلى من (T_B) بعض الجسيمات تظهر لنا بارامغناطيسية (ارخاء اسرع). ويمكن ملاحظة الظاهرة نفسها في حجم جزيئات النانو (ابعاد

جزيئات النانو للمغنتيت او اي طور مغناطيسي) كلما قل حجم الجسيم كلما كانت عملية الارخاء اسرع ولهذا تكون الجزيئات سوپر بارامغناطيسية والعكس صحيح.

ان الخواص المغناطيسية لزجاج البازلت عرفت بأنها نتيجة (Pyroxene) باروكسين $\text{SiO}_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$ وجزيئات المغنتيت الموزعة في جزء صغير داخل مصفوفة السيليكات الغير مغناطيسية. في البايروكسين ايونات الحديد لديها عزم مغناطيسي $\mu_{\text{Fe}^{2+}}$ يتصرف كأقطاب مغناطيسية حرة، والذي وصف بنظرية لانكفين (Langevin) للبارامغناطيسية. ووفقا للعالم ستونر فان قيمة $\mu_{\text{Fe}^{2+}}$ تساوي تقريبا 540 emu/g للحديد. ووفقا لنظرية لانكفين (Langevin) العزم المغناطيسي المحدد M للمادة المعطاة يصاغ كالآتي

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

حيث ان N ، H ، K ، T تدل على ارقام ايونات الحديد في هذه الحالة ان قيمة N يمكن قياسها بواسطة تحليلات لورنر لخطوط الشدة. ان طيف موسباور حيث ان المساهمة المغناطيسية لايونات Fe^{2+} يمكن ان تقدر لكل قيمة الى T و H . المغنتيت ذو السبيل المعكوس (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 300 K° و 98 emu/g في درجة حرارة 0 K° (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 لتجميع الجزيئات في زمن اقل من زمن التجربة (بمعنى 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:

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

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

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

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

$L(\alpha)$ هو دالة لانكفن (Langevin).

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

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

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

$$M(H_{ext}, T) = \int_0^{V_s} N(V) M_s(T) V dV - \frac{K_B T}{H_{ext}} \int_0^{V_s} N(V) dV$$

$$N M_s(T) \rightarrow - \frac{N K_B T}{H_{ext}} \dots (12-4)$$

حيث ان $\rightarrow$ معدل الحجم لجزيئات المغنتيت.

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

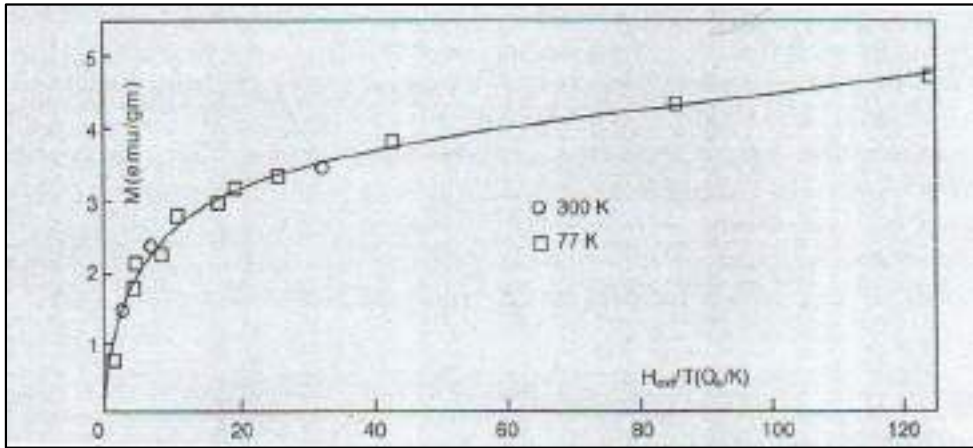
$$M = M_s [\coth(\mu H_{ext} / K_B T) - (7 K_B T / \mu H_{ext})] \dots (13-4)$$

ولا تظهر اي حلقات هسترة في الرسم البياني ل $B-H$

وللجزيئات 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 منحى المغناطيسية عند درجة الحرارة المعطاة تظهر حلقات هسترة، المغناطيسية المتبقية M_R يجب ان تكون قياس لكمية المادة المغناطيسية مع حجم الجسيم ويكون اكبر من قيمته في التوازن الحراري. ووفقا للعالمين جيكونب Jacob و Bean بين في هذه

الحالة، M_R يكون مساوي الى $M_s 1/2$ ، حيث ان M_s قيمة المغناطيسية في الحالة المشبعة لجسيمات مجمعة ومستقلة والتي يكون ترتيبها بصورة عشوائية. وللمنموذجين ال 700 و 900، القياسات المغناطيسية والتي اخذت بين 300°K - 4. 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 تلتزم بوظيفة لانكفن للمعادلة 4-12.

ان شكل المنحنى هو مشابه لذلك المتحقق لجزيئات المغنتيت المضمنة في مصفوفة الكاربون الغني الخامل. 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): المواقع الفائقة منحنيات المغناطيسية كدالة لـ T/H_{ext} لكلا درجة حرارة 77°K و 300°K للعينة 700

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

وبما 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 اكثر بقليل في العينة 700 وهو كذلك مبين في بيانات مسبار 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 بالتاكيد انها تحتوي على نوع من الخواص المغناطيسية. فمثلاً عن احجار البازلت المستخرجة من احد الجبال في الولايات المتحدة والتي تكون مكوناتها الكيميائية من : SiO_2 %52 , Al_2O_3 %14 , Fe_2O_3 %12.8 , CaO %9.3 , TiO_2 %6.4 , K_2O %1.2 , Na_2O %3.2 , MgO %1

كل هذه المواد الخام تعالج ويصنع منها الزجاج حيث تكسر الاحجار البازلية وتطحن الى مسحوق دقيق ومن ثم تصهر مرتين للمجانسة في بودقة كبيرة من البلاتينيوم في درجة حرارة 1500°C لمدة 16 ساعة. وبعد صب لوحات كبيرة من الزجاج تبرد بصورة بطيئة عند درجة حرارة 525°C , ومن ثم تعمل تجربة تعددية في قياس نقطة تحول السائل في معدل درجة حرارة 3°C/min ومن الرسم البياني ل $\Delta L/L_0$ Vs. T وافترض درجة الحرارة الانتقالية للزجاج تساوي 635°C وبالتالي يقطع الزجاج الى مربعات صغيرة $1\text{سم} \times 1\text{سم}$ وتم معالجتها حراريا عند درجة حرارة 635°C بالتتابع لمدة 8 ساعات (خمسة نماذج) لكي يتم عليها دراسة التركيب البلوري ودراسات اخرى, هناك ستة نماذج رئيسية من ضمنها النموذج المبرد ببطى والذي يسمى زجاج البلورات (قطعة زجاجية معدة للتشكيل (blank)).

10-4-1: جسيمات النانو وبيانات الاشعة - 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 واعتمادا على قانون انحراف براغ :

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

حيث ان

λ طول موجة اشعاع ال CuK_a

d المسافة الذرية الداخلية

حيث لوحظ عدم وجود القمة بلورية في الزجاج الاستخدام في نماذج ال 600 و 650, القمم الناتجة من المغنتيت Fe_3O_4 لديها بنية سبيل عكسي التي تظهر للنموذج 700 اقوى قمة كانت عند مسافة $2.5 \text{ \AA}$

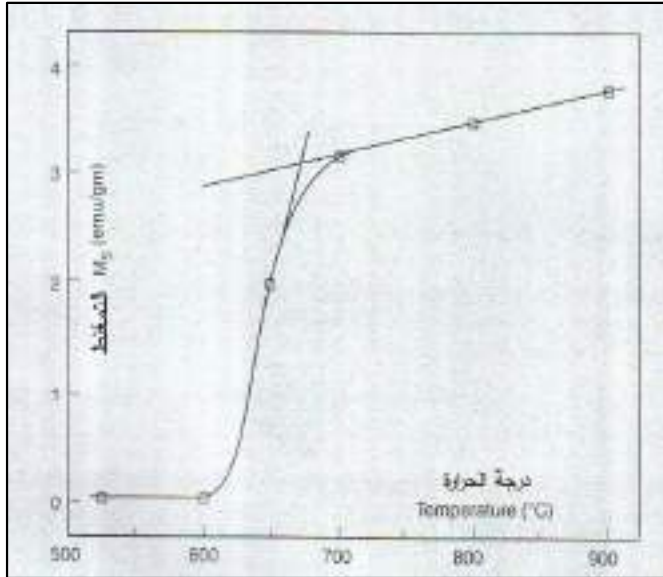
بالنسبة للنماذج 800 و 900 هناك قمم نتيجة للمغنتيت وكذلك نتيجة للبروكسين (pyroxene) $(CaMgSi_2O_6)$ ومعطيا اقوى قمة عند مسافة $2.97 \text{ \AA}$ ان اضافة بعض الاطوار المجهر الالكتروني الدقيق الانتقالي (TEM). يظهر وجود المغنتيت في النموذج 650 والنموذج 700, بينما النودجين 800 و 900 يحتويان خليطا من الاطوار ومن بيانات الاشعة السينية لا يوجد تخمين كمي الى كميات مغناطيسية ولايبروكسين (pyroxene) موجود. ومن معادلة شروذنجر المعروفة, فان احجام جسيمات للمغنتيت خمنت من قمم المغنتيت عند $2.5 \text{ \AA}$ للنماذج 650, 700, 800, 900 والتي وجد احجامها بالتتابع $4.5 \text{ nm}, 5.5 \text{ nm}, 6.4 \text{ nm}, 7.0 \text{ nm}$. ومن خلال دراسة مفصلة لزاوية انتشار الالكترن الصغيرة للنموذج 700 وجدت انه حجم الجسيم يجب ان تكون مشابهة 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 التمهيط لجسيمات نانوية مغناطيسية

Magnetization data of Nano- particles of magnetite

يجب اجراء القياسات عند درجات حرارة مختلفة وكذلك كدالة للمجال المغناطيسي. بالنسبة للزجاج المعدل 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 800K. ولاجل تخمين قيم مغناطيسية التشبع (Ms) فان القياسات اخذت في درجة حرارة واحدة 270 كلفن لكل النماذج الستة. للزجاج المعدل للتشكيل (blank) ونماذج Ms 600 تزداد بصورة خطية مع (H) بينما لبقية النماذج (Ms) تزداد بصورة غير خطية مع (H) وتشبع عند H=50KG، 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 لحرارية بقي ثابت عند 8 ساعات لكل هذه النماذج والذي يعني ان حجم جسيمات مميز في كل نموذج وبالفترض انه لا يوجد توزيع لجسيمات النانو او على الاقل التوزيع محدود جدا في كل نموذج. وهذا يمثل معاملة الجسيمات النانو للمغنتيت داخل المصفوفة الزجاجية ولطالما الخواص المغناطيسية هي حساسة جدا لحجم الجسيم وحتى في النطاقات الضيقة للحجم النانوي.



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

ومن الشكل (10-4) يبين لنا ان قيم M_s للزجاج المعدل للتشكيل (blank glass) والعينات 600 هي قليلة وتقريبا مهملة بما انها تظهر سلوك بارامغناطيسي مع قيم عزم ليست بالكبيرة. بعدها قيم M_s تزداد تقريبا عند درجة الحرارة 625°C والذي قد يشر الى عملية التنوية لطور المغنتيت وصولا لدرجة الحرارة 670°C وهذه الزيادة تكون سريعة بين درجتي الحرارة $625-670^\circ\text{C}$ 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 (مثلا حالة التمهيط المشبع) فان سلوك المتغير المستقل يظهر تغيير ملحوظ في ميل السلوك مقابل متغير تابع مثل درجة الحرارة، ومن الشائع الاستنتاج ان هناك عمليتان فعالتان ومن تفسير البيانات المغناطيسية في الشكل 10-4 يمكن القول ان هناك عملية تنوية للجسيمات النانوية للمغنتيت بين درجة الحرارة $625-670^\circ\text{C}$ وهناك عمليات نمو فعالة بين درجتي الحرارة $670-900^\circ\text{C}$.

كذلك M_s يظهر لنا علاقة خطية مع زيادة حجم الجسيمات في مدى الحرارة $600-900^\circ\text{C}$ ، وان زيادة M_s هي ملحوظة اكثر في درجة الحرارة بين $600-700^\circ\text{C}$ اكثر من درجة

الحرارة بين 700°-900 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 بارامغناطيسية الفائقة. وهذا يمكن ان يلاحظ ايضا ببيانات اطياف مسبار عند درجة الحرارة 300 K°. وبالإضافة الى ذلك يمكن ان تحدث نتيجة لزيادة تخفيف ايونات Fe السطحية على جسيمات النانو للمغنتيت بواسطة الايونات الموجبة غير مغناطيسية مثل Ca^{2+}, Mg^{2+} ... الخ وتظهر كذلك في طيف مسبار عند درجة الحرارة 4°K حيث ان $50KG=H_{ext}$ والبرم للجسيمات النانو تظهر متوقفة.

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

$$M_B = (4+2\gamma)\mu_B \dots (13-4)$$

حيث ان

γ معامل الخواص لبنية السبيل العكسي

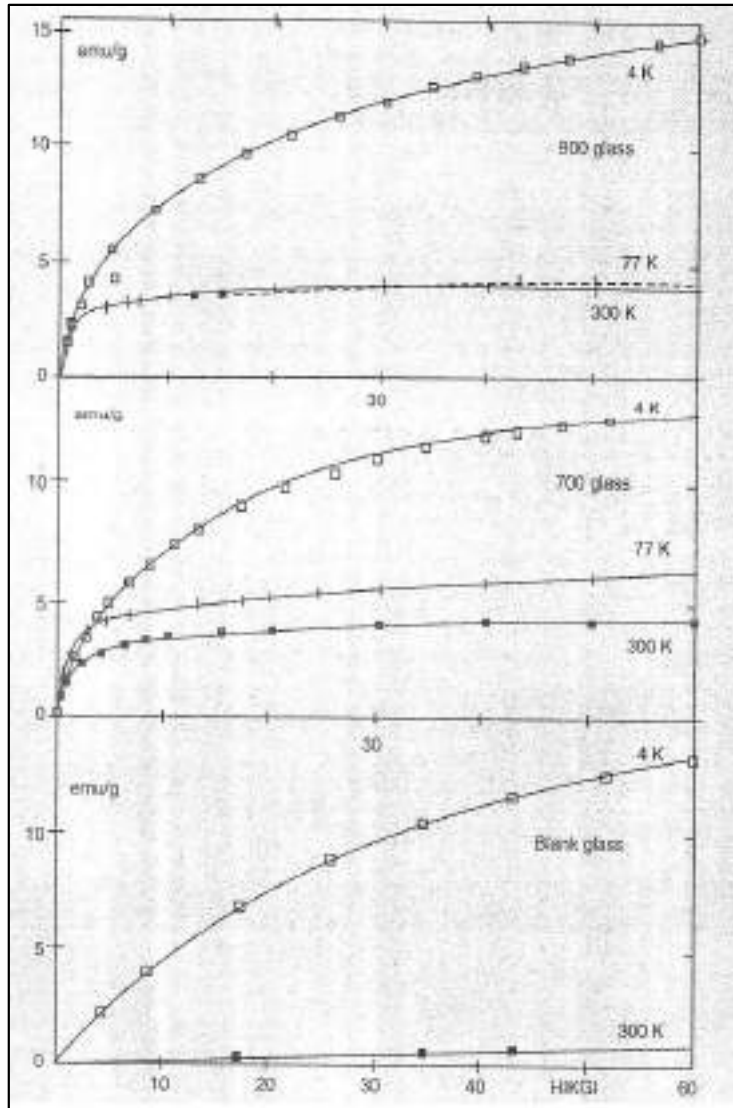
μ_B ثابت مغنتون بور في عملية توزيع الشحنات الموجبة (cation) في الحالة غير الاعتيادية فان $0 < \gamma < 1$ ان زيادة قيمة γ مقترنة مع زيادة عدد وحجم الجسيمات النانوية للمغنتيت يمكن حسابها للزيادة السريعة الحاصلة لقيمة Ms بين درجتي الحرارة 600--700

ومن الواضح فان الزيادة تقترن مع زيادة التماثل لايونات الحديد Fe. هذا مفسر بنقصان انقسام الاقطاب الرباعية وزيادة التحول المتشابه الاجزاء (Isomer) في مدى درجة حرارة المعاملة الحرارية كما موضح في الشكل 4-12. ان قيمة Ms عند درجة حرارة مقاربة ل300 كلفن تزداد بحوالي 70% في حالة المغنتيت المضخم النقي في الحجم الجزيئي بمدى (20nm-75nm). بينما تزداد بحوالي 50% بين درجتي الحرارة 650--900 C. وبحدود الحجم النانو للجسيمات بين 4.5nm - 7nm مما تظهر سلوك مميز للجسيمات النانو الدقيقة للمغنتيت المضمن في مصفوفة زجاجية.

11-4-1 تغيير درجة الحرارة والمجال المغناطيسي

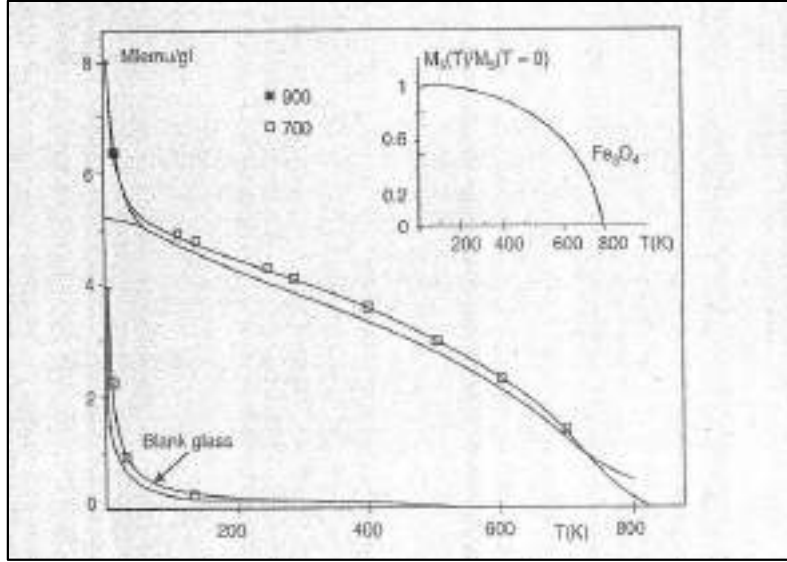
Variation of temperature of magnetic field

البيانات المغناطيسية المقاسة 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 و900 مثيرة للاهتمام وكما موضح بالشكل (4-11) وكنتيجة لقابلية المواد المحتوية على جسيمات النانو للمغنتيت تحتفظ بذاكرتها للمجال المغناطيسي (remamance)، كل نموذج سلط عليه مجال متناوب عند درجة 300 كلفن قبل كل تجربة، بعد ذلك تخمين (M) التي درست كنتيجة لدرجة حرارة اعلى من 800 كلفن مع المجال المغناطيسي المسلط H_{ext} يساوي 9.56 kg هذه البيانات تظهر في الشكل (4-11).



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

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



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

4-11-2: الخواص المغناطيسية للزجاج المعدل للتشكيل

Magnetic characteristic of blank glasses

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

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

حيث ان $\mu = 440 \text{ emu/g}$ من ايونات الحديد (Fe) في حالة البارامغناطيسية وبدون اي افتراض ان قيمة (Remenance) N' تساوي تقريبا 80% من ايونات Fe في حالة البارامغناطيسية. عند درجة 4 كلفن من قيمة البقايا المغناطيسية (Remenance) (جدول 4-1) فان المساهمة الشبه مغناطيسية تقدر بافتراض قيمة التشبع المغناطيسي تساوي 50 emu/g للجزيئات النانو للمغنتيت كما في النموذج 700. في درجة الحرارة المنخفضة هذه فان المساهمة الشبه مغناطيسية تقدر بحوالي 5%.

جدول (1-4) بيانات موسبر للجسيمات المغناطيسية النانوية

درجة المعامل	حرارة % 300° k	Fe ²⁺	Superpara	Ferri	% 300° k	Fe ²⁺	Superpara	Ferri	% 4° k	4° k
As- annealed	21.0	79.0	-	-	-	-	-	-	-	-
600	22.0	78.0	-	-	-	-	-	-	-	-
650	19.5	80.5	-	-	25.0	16.5	58.5	-	-	-
700	15.5	84.5	-	-	19.0	2.0	79.0	-	-	-
800	20.5	37.0	42.5	25.0	10.0	65.0	-	-	-	-
900	15.0	29.0	56.0	18.0	18.0	64.0	-	-	-	-

ومن تجربة $M=f(T)$ شكل 4-13 فان الخط المنقط يعني ان مشاركة البارمغناطيسية لايونات Fe^{2+} هي محسومة، قيمة $H/M = \chi^{-1}$ مؤشرة في الشكل 4-14 في هذا التحليل المساهمة الفيرومغناطيسية هملت بالنظر لقيمة البقايا المغناطيسية الصغيرة عند درجة الحرارة 4 كلفن. يتبين لنا ان χ^{-1} هي دالة خطية ل T ومع $\chi^{-1} = \mu' T / N K_B$ و $\mu' = 390 \text{ emu/g}$ من الحديد. هذه القيمة هي بطريقة ما اقل من القيمة المخمنة السابقة (400 emu/g) ولكن بنفس قيمة المغنتيت. هذا الاختلاف نتيجة لاختلاف مساهمة Fe^{2+} .

3-11-4: الخواص المغناطيسية للعينات 700 , 900

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 $4^\circ K$ وتم تقدير قيمة التخلف المغناطيسية (Remanace) للعينات 700 و 900 جدا متشابهة لنصف قيمة تلك في M_{60KG} و $M_{Fe^{2+}}$ وفقا ل $M_R = 1/2 M_S$. هذا يدل على ان في درجة الحرارة هذه كل الجسيمات النانوية للمغنتيت في هذين النموذجين هي بالتاكيد تحت درجة حرارة الحجب (blocking temperature) وايضا تسلك سلوك جسيمات مغناطيسي ضعيفة.

وللنماذج 700 و 900 ومن هذه البيانات عند درجة الحرارة المنخفضة تلك لمجالات مغناطيسية مختلفة بعد استنتاج مساهمة ايونات Fe^{2+} تم رسم منحنيات $M=f(\frac{1}{H})$ لاستقرار قيم عزومها المغناطيسية عند $H=\infty$ والتي تساوي

1. للنموذج 700 فان $M(T=4^\circ K, H=\infty)$ ويساوي 4.95 emu/g للزجاج

2. للنموذج 900 فان $M(T=4^\circ K, H=\infty)$ ويساوي 5.85 emu/g 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 مغناطيسي مسلط تعطى بواسطة نسبة تساوي $2M_R/M$

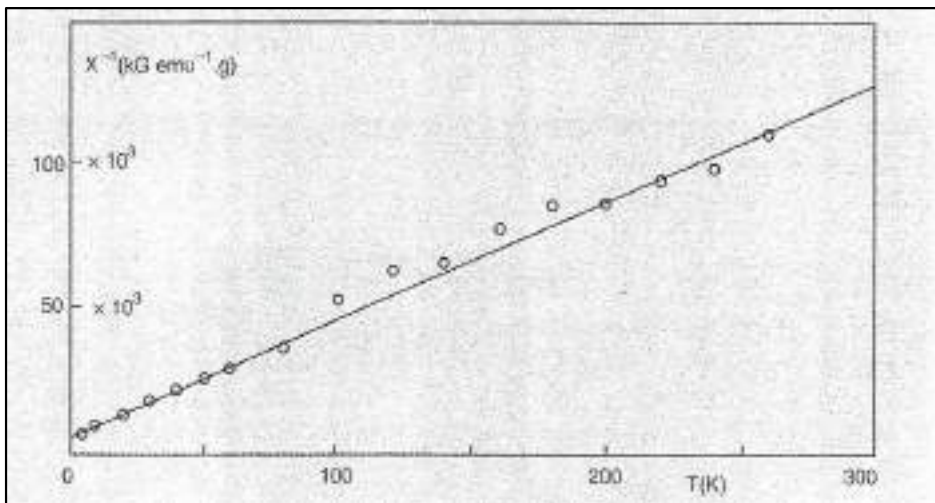
($T=4^\circ K, H=\infty$) هذه البيانات تتوافق مع البيانات المستخرجة من بيانات مساور.

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 $M_s(T=4^\circ K, H=\infty) = 50$ emu/g للمغنتيت (حجم الجسيم = 5.5 nm)

2. للنموذج 900 $M_s(T=4^\circ K, H=\infty) = 59$ emu/g للمغنتيت (حجم الجسيم = 7 nm)

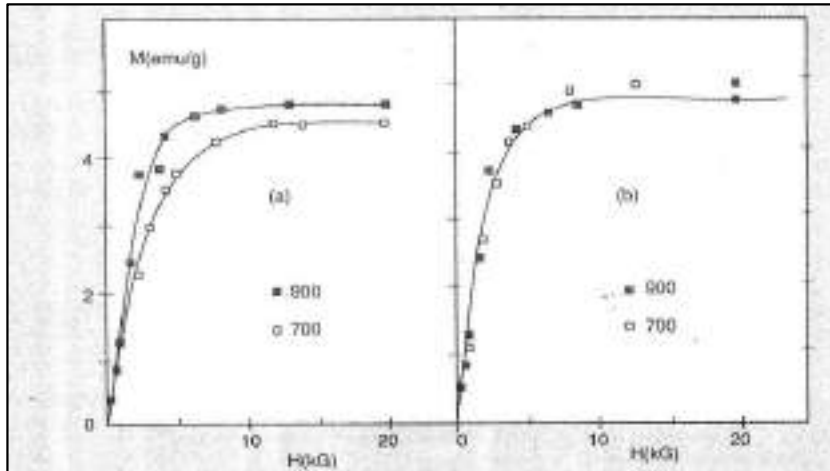
هذه القيم اقل من القيم المغناطيسية للمغنتيت المضخم والتي تساوي 98 emu/g



شكل (4-13): النفاذية المغناطيسية العكسية كدالة لدرجة الحرارة الزجاج المعدل 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 انحناء اليرم عند سطح الجسيم النانوي يكون اكثر تكرار في النموذج 700 ولهذا فان المحصلة المغناطيسية تكون اصغر منها عندما تكون كل العزوم مصطفة باتجاه واحد. فاذا اخذنا هذا الاختلاف في M_s بنظر الاعتبار فان منحنيات $M=f(H)$ للنموذج 700 والنموذج 900 عند درجة الحرارة $4^\circ K$ وبعد استنتاج مساهمة Fe^{2+} تكون متشابهة كما في الشكل (4-14). 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 التشبع المغناطيسي يتم احتواءه حتى عندما يكون المجال المغناطيسي المسلط صغير.

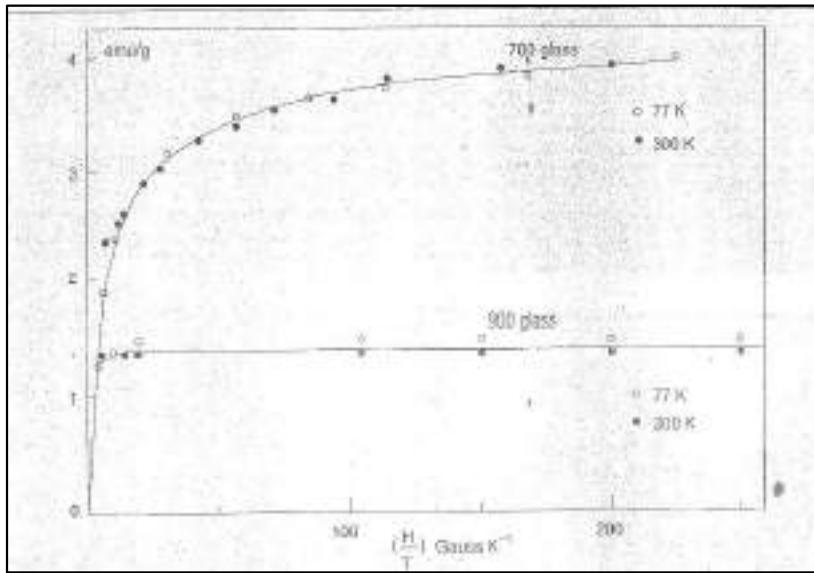
عند درجة حرارة $77^\circ K$ قيم بقايا التخلف المغناطيسية تعطي مقدار جسيمات النانو فيرومغناطيسية بأفترض التشبع المغناطيسي ثابت من 4 الى $300^\circ K$. ان مساهمة الجسيمات النانو السوبر بارامغناطيسية يمكن ان تقدر عند كل قيمة مجال مغناطيسي $M_{super} = f(H)$ والتي تقدر بطرح مساهمات Fe^{2+} و حالة الفيرومغناطيسية من العزم المغناطيسي التجريبي. واخر قيمة تحسب من قيمة البقايا المغناطيسية ل $M_R = 1/2 M_s$ وبفرض نمو الفيرومغناطيسي $f(H) = M_{firri}$ والتي هي مشابهة للقيمة التي وجدت عند $4^\circ K$ شكل (4-14).



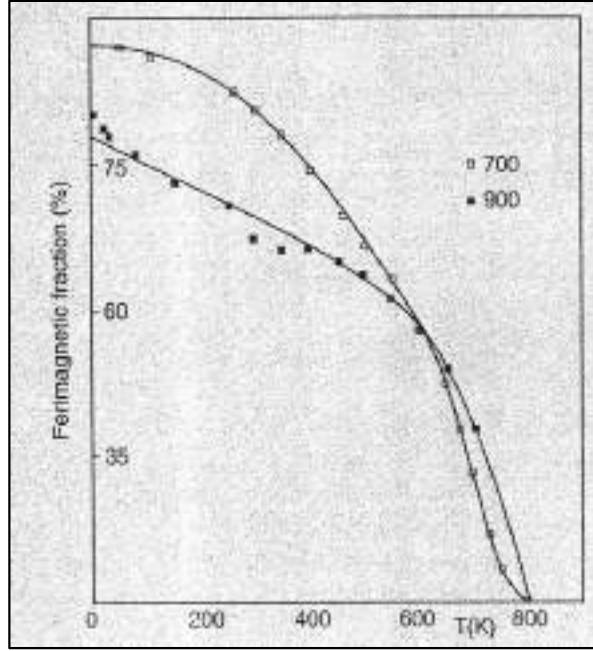
شكل (4-14): المغناطيسية مقابل المجال التمهبط عند درجة حرارة $4^\circ K$ (a) بعد حسم مشاركة Fe^{2+} (b)

قيمة M مضروبة بالنسبة بين $M_s 900 / M_s 700$

في الشكل (4-15) قيم M نتيجة المساهمة السوبر بارامغناطيسية مقابل H_{ext}/T رسمت لكل من النموذج 700 و النموذج 900. منحنيات المغناطيسية تتراكب عند درجة حرارة $77K$ و $300K$ وتتناسب مع دالة لنكفين. ومن الجزء الاعلى للمنحنيات فان متوسط قطر الجزيئة وعزوم التشبع 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 الفيريمغناطيسية وايونات الحديد المتعادلة هي في حالة السوبر بارامغناطيسية.



شكل (4-15): يمثل منحنى المواقع للمواد البارو الفائقة للجسيمات مقابل H_{ext}/T في درجة حرارة $77K$ و $300K$



شكل (4-16): مساهمة للجسيمات الفيرو مغناطيسية (نسبة الحجم المغناطيسية) كدالة لدرجة الحرارة

$$H=9.56 \text{ kg}$$

منحنيات $M = f(T)$ للنماذج 700 و 900 يمكن شرحها بافتراض ان كل التخلفية ال 80% من ايونات الحديد هي في حالة فيرميمغناطيسية او سوبربارامغناطيسية للمغنتيت وهذا يعني ان:

$$N(V)_{ferri} + N(V)_{super} = \text{الحجم المغناطيسي الكلي} = \text{ثابت}$$

وبزيادة درجة الحرارة بعض الجسيمات النانو فيرميمغناطيسية تتحول الى سوبر بارامغناطيسية نتيجة لوقت الارخاء السريع ← البرم في الجسيمات النانو تتقلب بصورة سريعة ويمكن صياغتها كالآتي:

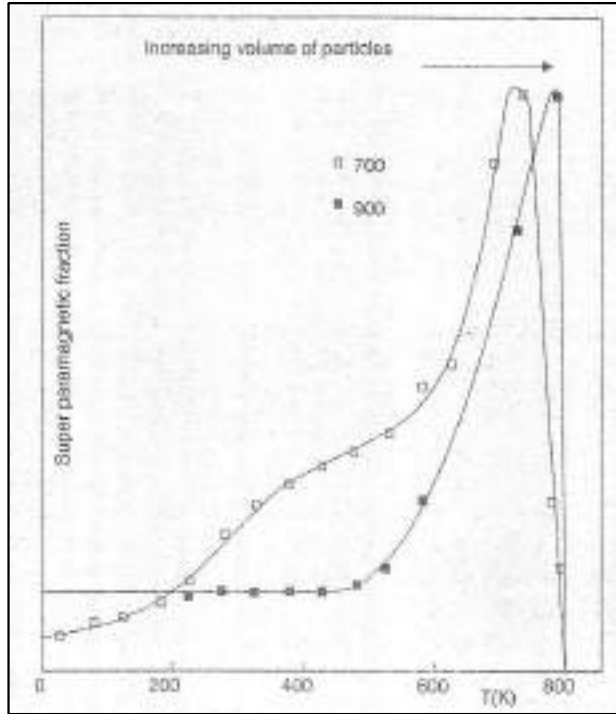
$$M = M_{s-Ferri}[N(V)]_{super} + M_{s-super}[N(V)]_{super}[\coth \alpha - 1/\alpha]$$

حيث ان

$$\alpha = M_{s-super} V_{super} H_{ext} / K_B T$$

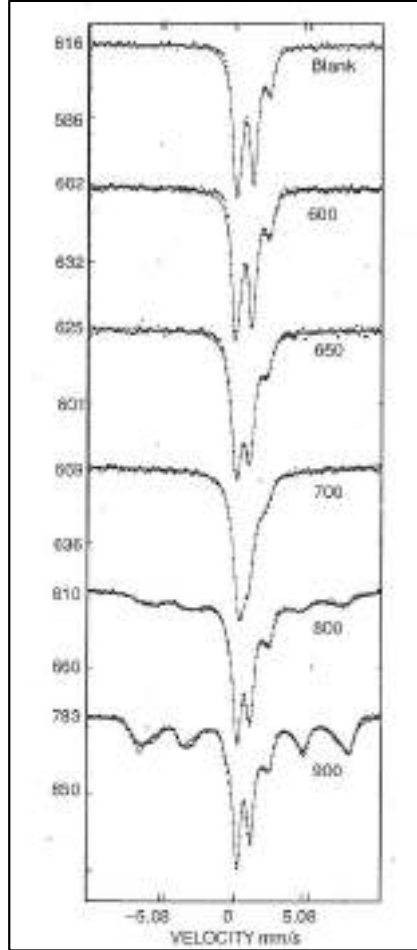
كلا من $M_{s-Ferri}$ و $M_{s-super}$ يفترض ان تكون معتمدة على درجة الحرارة في نفس حالة Fe_3O_4 المضخم، كما هو موضح في الشكل (4-15). ولكل درجة حرارة من الممكن حساب كسر الفيرومغناطيسية %. هذا موضح في الشكل (4-16) للنموذج 700 و 900 كوظيفة لدرجة الحرارة $H = 9.56 \text{ KG}$ وبزيادة درجة الحرارة فان نسبة الجزيئات النانو فيرميمغناطيسية تقل. ويمكن

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 الفيريمغناطيسية (حجم المغنتيت %) كوظيفة للحرارة ($H=9.56\text{KG}$)

ان تفريق المنحنيات للشكل (4-17) ينتج من قياس حجم الجزيئة المنتشرة في النموذج 700 و 900 كما في الشكل 5.10. درجة الحرارة تتناسب مع حجم الجزيئة. في النموذج 700 فان قياس انتشار الجزيئة اكبر من النموذج 900 ولكن متوسط القيمة يكون اصغر. وهكذا فان هناك تغيير حاد للسلوك المغناطيسي بين النموذج 700 و 900 ضمن نطاق ضيق من قياسات الجزيئة بين 5.5nm و 7.0nm كما في البيانات المكتشفة بواسطة الاشعة السينية في القسم 5.3 او بين 2.8nm و 3.6nm كما تم ايجادة بواسطة البيانات المغناطيسية.



شكل (4-18): قياس انتشار حجم الجزيئة كوظيفة للحرارة (T متناسب مع حجم الجزيئة)

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 خطي، حيث لا يمكن ملاحظته في الجسيمات النانوية ولكن الحركة الغير خطية للغزول 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) متسامتة (واقعة على خط مستقيم واحد) (collinear) الى فيرو مغناطيسية (FM) تنتقل تاي الاسفل عند درجة حرارة $T = 45K$ وان MF المتسامتة الى غير متسامتة وفي كل الاحوال ان زيادة T_c وزيادة التماثل في فرضية بلوش مع نقصان حجم الجسميم يوضح بصورة غير اعتيادية والذي يعزى بتمدد الشبكة لجسيمات النانوية.

بصورة عامة فان النقصان في حجم الجسميم ينتج من نقصان عوامل الشبكة في مواد النانو. هناك عدة توضيحات نتيجة لتوسع الشبكة في المواد النانوية مكونة بعدد من الطرق منها التغير في عدد تمحور الاوكسجين المنسق مع الشحنت الموجبة والتغير في تكافؤ الكايتونات. ان نمط حيود الاشعة السينية للمواد المحتوية على جزيئات نانوية متطابقة مع النماذج المضخمة فأن انحراف التماثل في موقع قمة حيود الاشعة السينية و عدم وجود خطوط اضافية نسبة لبنية السبينل القياسية للنموذج المضخم يشير الى انه لايجود اي تحول طوري بلوري 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+).

وبمقارنة 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 Mn^{4+} 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 تمدد البنية الشبكية. ويشار هنا الى ان النقصان في العزم المغناطيسي مع النقصان في حجم الجسميم لايعزى للتغير في حالة التكافؤ لايونات ال Mn. وعلى اية حال فان النقصان في العزم المغناطيسي في المواد المغناطيسية اعلاه المحتوية على الجسيمات النانوية يبدو انه متطابق مع نموذج المدار الاساسي (croo-shell).

ان نموذج (المدار الاساسي) للجسيمات النانوية الفريمغناطيسية يقترح ان مشاركة الغلاف سوف يسيطر على خواص الجسيمات النانوية. ان البنية المايكروية للغلاف والمتأثرة بالتشوه يمكن ان تؤثر على تمدد البنية الشبكية في احد الطرق التالية:

1. زيادة الحجم الزائد الحر للغلاف المتفكك (حدود الحبة، البرم في بنية السطح)
 2. تقليل التماثل 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 الذرة والتي تختلف عن النسيج المضخم.

وبما 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 الغزل في الغلاف او الاساس يجب ان ينعكس على التغير في الخواص المغناطيسية للجسيمات النانوية.

ان النقصان التدريجي لبنية البرم التي ليست باستقامة واحدة بين عزوم Cr^{3+} الموقع 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 الموقع B في الجسيمات النانوية والذي يؤدي الى نقصان التفاعل الذي يعود للفيرو مغناطيسية (antiferromagnetic) المباشر J_{BB} بين عزوم Cr 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 الفريمغناطيسية في $MnCr_2O_4$ للجزيئات النانو.

12-4: بيانات مسبار للجسيمات النانوية للمغنتيت

Masssbarer Data of Nano particales of Magnetite

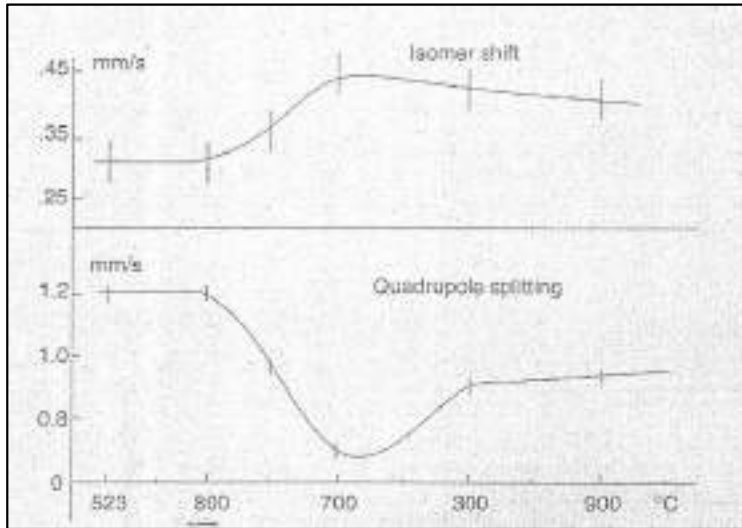
في المدى النانوي للجسيمات المتناهية الصغر للمغنتيت تظهر سلوك باراو فائق تحت درجة حرارة التحول المغناطيسي (كيوري) للجسيم المغناطيسي (bulk) 851°K نتيجة للارخاء السريع للمغناطيسية في الجسيمات النانوية والتي تنشأ من تقلب السريع للبرم. يعتمد وقت الارخاء بقوة على حجم الجسيم ودرجة الحرارة المقاسة تحت درجة حرارة التشبع T_B (منع التقلب السريع للبروم). ان هذه الجسيمات النانوية تظهر سلوك فيرومغناطيسي.

ان تقنية مسبار يمكن من خلالها التحري عن مركبات الحديد. ولغرض دراسة تطور السلوك المغناطيسي كدالة لدرجة الحرارة وحجم الجسيم تم عمل تحليل طيفي مفصل لمسبار على نماذج لزجاج 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 مسبار للنماذج الستة سجلت عند درجة حرارة الغرفة ودرجة حرارة الهليوم السائل 4°K . المجال مغناطيسي الى فوق 50KG عند درجة حرارة 4°K ومصدر من Co^{57} في الكروميوم استخدم للقراءات عند درجة حرارة الغرفة، بينما مصدر من Co^{57} في الروديوم استخدم للقراءات الاخرى. التقطت $\gamma\text{-rayes}$ 14.4 KeV حيث تم الكشف عنها بواسطة العداد التناسبي. ثم نقل المصدر بواسطة محرك تسارع ثابت. ان اشارة السرعة للمحول الالكترود - ميكانيكي كانت بشكل مثلث متماثل، وقد خزنت العدادات في نموذج زماني time mode محلل القنوات 400.

ان طيف مسبار الذي اخذ عند درجة حرارة الغرفة موضح في الشكل (4-11) لكل النماذج الستة، كل طيف ماعدا للنماذج 800 و 900 يمكن تفسيره كنتيجة لتراكب ثنائيات 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 ال HFS تقريبا يساوي 410K و 450K بالتعاقب لهذين النموذجين الاخيرين.

ان الانحراف المتساوي δ isomer shift) وقطب رباعي Δ quadrupole 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 (4-19): يعبر الانحراف المتساوي والشق النصف رباعي الى Fe^{3+} مقاس في درجة 300 كدالة لدرجة حرارة المعاملة الحرارية

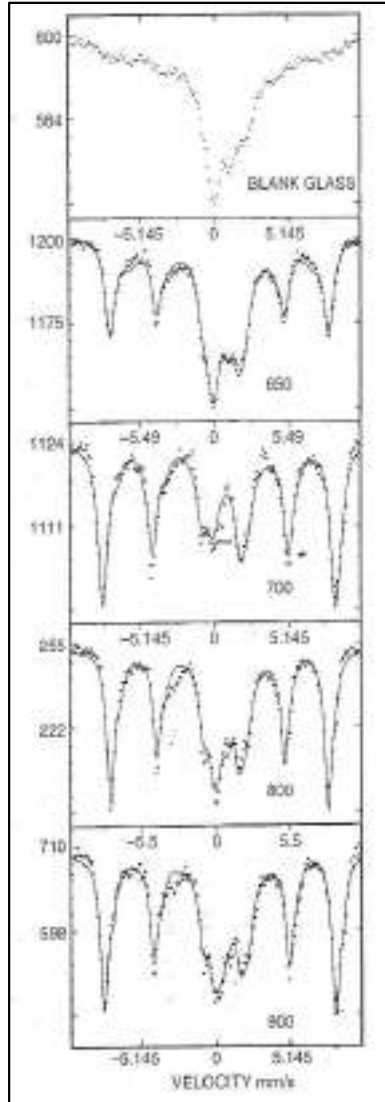
قيم Δ و δ للثنائيات الثانية رسمت مقابل درجة حرارة المعاملة (زيادة حجم الجسيمات النانوية) الحرارية كما شكل 4-19. هذه القيم قريبة للقيم في ايونات ال Fe^{3+} . وعلى اية حال فان مشاركة ايونات Fe^{2+} لاتلغى بصورة كاملة. في الحقيقة فان الثنائيات الثانية للزجاج المعد للتشكيل و النموذج 600 تمثل ايونات ال Fe المعزولة، بينما في بقية النماذج الاربعة تمثل ايونات Fe الباروامغناطيسية 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 والملاحظ في الثنائيات الاولى. ان مدى درجة حرارة المعاملة الحرارية تم ملاحظتها في الشكل 4-19 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 للـ 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 بانها 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. للنماذج 650 و 700 التركيز يمثل بصورة رئيسية تركيب الجزينات السوبر بارامغناطيسية. للنماذج 800 و 900 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 مسبار عند 4°K

4-12-1: المجال الدقيق في الجزيئات النانوية

Hyperfine field in Nano particles

ان الشكل 4-20 يمثل طيف مسبار 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 مسبار الطيفية القائمة على تفاصيل انوية لا يونات وذرات Fe وحتى في نطاق ضيق من حجم الجزيئة النانوية، يظهر سلوكان مختلفان لنفس الجسيمات

النانوية وفي نفس المصفوفة الزجاجية عند درجات حرارة مختلفة (بفضل ميكانيكية الارخاء للمغناطيسية او تقلب البرم). ان نزول درجة الحرارة بسبب نقصان سرعة الارخاء وبالتالي نستطيع التقاط او كشف نفس الجزيئات في شكلين مختلفين (سوبر مغناطيسية و فيرمي مغناطيسية).

ويلاحظ في الشكل (4-19) ان خطوط *HFS* للطيف المغناطيسي تكون ضئيلة للزجاج المعدل للتشكيل. وتكون هذه الخطوط في النموذج 650 لغاية النموذج 900. وتم عمل منحني بواسطة الكمبيوتر لكل طيف ماعدا زجاج المعدل للتشكيل لكون نسبة الخطأ جدا كبيرة وبافتراض التراكب للطيف المغناطيسي ثنائيات مركزية وثنائيات اضافية نتيجة لايونات Fe^{2+} . وتم عمل الطيف المغناطيسي المختبري بافتراض حدوث تداخلين لطيفين *HFS* وباخذ فقط اربعة خطوط خارجية بنظر الاعتبار. المجال الدقيق لآخر اربعة نماذج وجد يساوي تقريبا $510KG$ الى ايونات Fe^{+3} رباعي المواقع للمغناطيس التام.

ان بيانات مسبار في درجة حرارة 4k تتكون من وجود المغناطيس لجميع النماذج ما عدا الزجاج المعدل للتشكيل مع 600 نموذج من تحضير المغناطيس من كل النماذج يعطي طيف انقسام مغناطيسي عند $4^{\circ}K$. ينتهي الانقسام المغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة ماعدا للنماذج 800 و 900 نتيجة للانقلابات السريعة او الارخاء السريع فوق درجة حرارة الحجب والذي يعتبر سلوك اعتيادي لجزيئات 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 جزيئة 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 كرسنالات اكبر.

وكما تم اثباته ببيانات مسبار للنماذج 800 و 900. حيث ان قيمة المجال الدقيق لهذين النموذجين وجدت تساوي $410KG$ و $450KG$ بالتعاقب. بينما في المغنتيت المضخم *McNab* وجدت تساوي $486KG$. وهذه القيم وجدت نتيجة لظاهرة الحجم الحقيقي

للجزيئات النانو للمغنتيت او بعبارة اخرى نتيجة لميكانيكية الحث المغناطيسي المشترك والمقدمة بواسطة العلماء مورب وتويس.

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 حجبا 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 مسبار Fe^{57} . وبما ان وقت الضبط $(1/V_L)$ يساوي 10^{-8} ثانية, فاننا نحتاج جزيئات صغيرة بحجم اقل من 10nm لكي يكون تباين الطاقة بالجزيئة $KV \approx K_B$.

$$H_{ext} = 0$$

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / K_B T) \quad (4-8) \dots$$

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 الجسم النانو

$K_B T$ الطاقة الحرارية

في الجسيمات الكبيرة الحجم (المغنتيت المضخم) فان KV كبير جدا وبالتالي $1/V_L \gg \tau$ 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 الجزيئة النانوية نتيجة لظاهرة السطح. ان النموذج المقدم من قبل مورب وتويس فان الحالات التي لديها اقل قيمة لـ H_{hf} تنتج من تقلب اتجاه المغناطيسية حول الطاقة المقابلة للمغناطيسية. ووضع مورف وتويس نتائجهما المختبرية لطيف مسبار للجزيئات لالصغيرة من المغنتيت بدون اخذ بالاعتبار ظاهرة السطح بالحسبان.

وبافتراض $1 < KV / K_B T$ فان المجال الدقيق للجسيم بحجم V وعند درجة حرارة

T يعطى بالمعادلة

$$H_{hf}(V, T) = H_{hf}(\infty, T)[1 - (K_B T/2KV)] \quad \dots (15-4)$$

ومن اهم تطبيق لهذه المعادلة هو عندما تكون $T=0^\circ K$ فان H_{hf} ببساطة لا يعتمد على حجم الجزيئة.

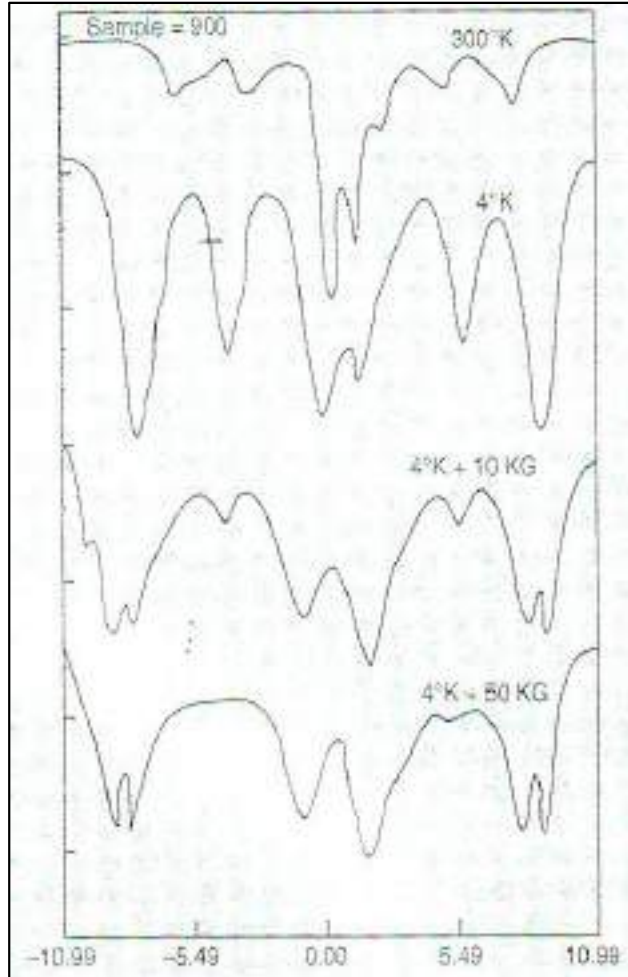
ولغرض تجربة هذا النموذج فان تجربة مسباور يجب تؤخذ عند درجة حرارة قليلة جدا ($4^\circ K$) مع نماذج مختلفة الحجموم. وكما هو ملاحظ في الشكل (4-13) فان قيم H_{hf} لكل النماذج تساوي 510KG وعلى الرغم من اختلاف حجمومها.

ويمكن من خلال المعادلة (4-9) استخراج قيمة K عن طريق معرفة حجم الجزيئة من خلال XRD و H_{hf} من خلال طيف ال $300^\circ K$. حيث وجد ان K هو رقم قريب لـ $er/cm^3 \cdot 10^6$.

2-12-4: 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 $\gamma - ray$. طيف مسباور للنموذج 650 عند $4^\circ K, 300^\circ K$ و $4^\circ K + 50KG$ كما موضح في الشكل (4-20). وللنموذج 900 عند $4^\circ K, 300^\circ K$ و $4^\circ K + 10KG$ و $4^\circ K + 50KG$ يلاحظ في الشكل (4-21). ويلاحظ من الشكل الاخير عند $H_{ext} = 0$ و $4^\circ K$ الخط الطيفي الثاني والخامس يكون مرئي. وعندما $H_{ext} = 10KG$ الخطوط الثانية والخامسة بقيت مرئية مع بعض الشدة، ولكن عند $H_{ext} = 50KG$ هذه الخطوط تختفي تقريبا بالتشكيلات الطولية، عندما يكون اتجاه $\gamma - ray$ موازي لاتجاه العزم المغناطيسي المسلط لايونات Fe. ويجب ملاحظة ان عرض الخطوط يبدء بالنقصان للنماذج 900 و 650 والذي يمكن ان يعزى الى التشوه في البنية الشبكية للمغنتيت.



شكل (4-21): طيف مسبار عند 300°K، 4°K و 4°K + 50KG لرجاج البازلت المعالج حراريا عند 650°C ولمدة 8 ساعات

وطبقا لنظرية نيل للفيرمغناطيسية، فان العزوم الغير متوازية لها حجم غير متساوي تعطي زيادة للعزم الكلي. عند تسليط H_{ext} بصورة متوازية لاتجاه γ -ray في تجربة مسبار فان المجال الفعال لكل من البنية الشبكية A و B تعطى بالعلاقة التالية

$$H_{eff}(A,B) = H_{eff}(A,B) \pm H_{ext} \quad \dots (16-4)$$

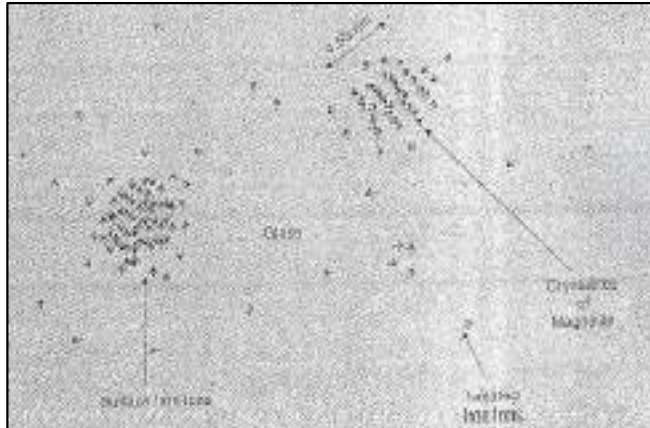
عندما يكون H_{ext} مسلط بصورة متوازية لانتشار ال γ -ray $\Delta m_1 = 0$ هذا يعني ان الخطوط الثانية والخامسة في طيف مسبار للمجال ستختفي و محصلة الطيف تحتوي على تراكم

لطيف الاربع خطوط مع H_{ext} معطى بالمعادلة 4.9. بينما نظرية نيل غير كافية للنماذج 650 و700, فان يافت وكيترل وسع نظرية نيل بالسماح لتنظيم الغزول المنحرفة وكما في المعادلة التالية

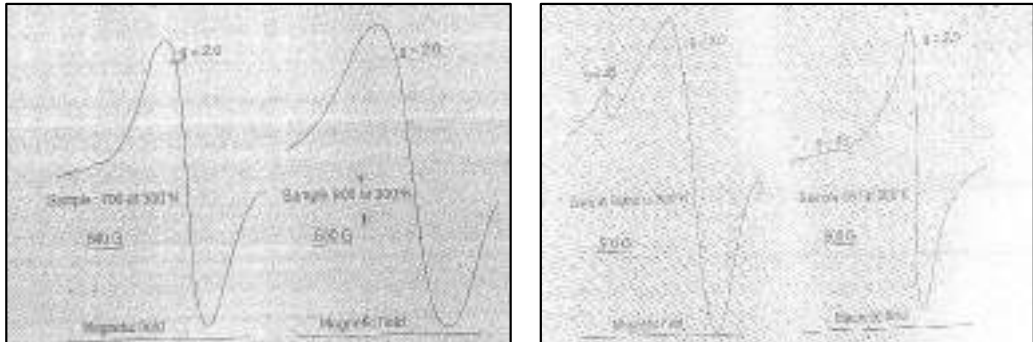
$$H_{eff}(A,B) = H_{ext}^2(A,B) - 2H_{ext}H_{hf}(A,B)(\cos \theta_{A,B})^{1/2} \dots (17-4)$$

حيث ان $\theta_{A,B}$ هي الزاوية بين الغزل والبنية الشبكية (A,B) و H_{ext} .

ان ظهور خطوط $\Delta m_1 = 0$ مع $H_{ext} \neq 0$ تم شرحها بواسطة هانيدا و موريش بفرض تركيبات الغزول الغير واقعة على نفس الخط لايونات 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 اكثر تنظيم وبحجم من 5.5nm الى 7.0nm من حجم الخلية.



شكل (4-22): نموذج مغناطيسي لزجاج البازلت في درجة حرارة معاملة 650 او 700°C عندما يظر ميل البرم



شكل (4-23): يمثل طيف ESR في درجة حرارة 300°k للنماذج مختلفة

والشرح اعلاه يمكن ملاحظته في النموذج في الشكل (4-22). وللنموذج 900 فان بعض غزول السطح يمكن ان تنحرف حتى عند $H_{ext} = 50\text{KG}$ ، لكون التشبع الحقيقي لتنظيمات الغزل يمكن ان يحدث عند $H_{ext} < 50\text{KG}$. هذا النموذج يشاهد للنموذج 700 وبحجم جزيئة حوالي 5.5nm ويمكن ان يشاهد للنموذج 650 حيث ان غزول اكثر تتواجد على سطح الجزيئات النانو للمغنتيت، وتكون ايونات السطح هي اقل او اكثر تنظيم (اقل انحراف) والذي يشاهد في الشكل (4-23) كوظيفة للمجال المغناطيسي. ويلاحظ من الشكل عند $H_{ext} = 50\text{KG}$ الخطوط الثانية والخامسة تختفي تقريبا مشيرة الى انعدام انحراف الغزل.

وللنماذج المعاملة حراريا 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 الارحاء السريع للجزيئات النانو.

من الجدير بالذكر انه هناك حجم حرج بين النماذج التي تظهر انحراف غزول 5.5nm و النماذج التي لا تظهر انحراف غزول 7nm وسوف نفترض ان هذا الحجم الحرج يساوي 6.9nm والذي يحدد امكانية او عدمها لتحديد كلا من طيف مسبار للمساهمة في السوبر بارامغناطيسية و الفيرمغناطيسية وكما في النموذجين 800 و 900 عند 300° . وكذلك تحديد مدى انحراف 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 جزيئة حوالي 7nm، فان طيف مسبار عند 300°K يظهر كلا من المساهمة السوبر بارامغناطيسية والفيرمغناطيسية بينما تحت الحجم الحرج 6nm فقط السلوك السوبر بارامغناطيسي يمكن ان يلاحظ. وتحت درجة حرارة الحجب فان طيف مسبار عند 4°K يظهر انقسام مغناطيسي دقيق جدا نتيجة للمغنتيت الفيرمغناطيسي. وهذا السلوك يمكن ان يعزى الى ظاهرة الارحاء لجزيئات النانو للمغنتيت مع الاخذ بنظر الاعتبار وقت تجربة مسبار. المجال الدقيق عند 4°K للنماذج يبدو انه لا يعتمد على حجم

الجزيئية النانو مؤكدا نموذج مكنوم. ومن الجزء الفيرمغناطيسي في الطيف عند 300°K ، فإن المجال الدقيق وجد ان اقل منه في المغنيتيت المضخم وثابت التباين للجزيئات النانو للمغنيتيت يبدو ان كبير فوق الحجم الحرج.

في درجة الحرارة المنخفضة وبيانات مسبار للمجال العالي للجزيئات النانو فان ظهور خطوط $\Delta m_1 = 0$ و $H_{ext} \neq 0$ يؤكد انحراف الغزول عند السطح، بينما اختفاء هذه الخطوط مع التطبيق التدريجي لل H_{ext} فوق الحجم الحرج يظهر تنظيم لغزول السطح.

13-4: التحليل الطيفي ESR ESR spectrography

اخذت قياسات ESR عند درجة حرارة 300°K في مطياف براكر والذي يعمل في $X(9.2 \text{ GHz})$ كحزمة تردد. ان تردد معامل المجال المغناطيسي يساوي 18KHz . وجميع قياسات درجة الحرارة المنخفضة اخذت بواسطة مطياف فاربان (varianbssocater) عند تردد حزمة X وتردد الموصل 100KHz . كل الاحتياطات اخذت لتقليل مستوى الضوضاء مع تكبير يمكن من خلاله تصفية الاشارات للحصول ادق الاشارات. وبما ان الشدة الكلية لل ESR تعتمد على عدد ايونات البارمغناطيسية في وحدة الحجم، فان وزن كل نموذج قيس قبل ادخال انبوب كوارتز في تجويف مايكرويف.

يلاحظ طيف ESR عند 300°K لبعض النماذج كما موضح في الشكل (4-25). شدة القمة - قمة (I)، عرض الخط (ΔH) ومشتقة الشدة ($I^* \Delta H^2$) ل $g = 2.0$ ورنين يلاحظ في الجدول (4-2) مع الوزن الخاص بكل نموذج. طيف زجاج المعدل 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 جدا مظهرها وجود تفاعل تبادلي بين ايونات Fe^{3+} في هذه النماذج. عند 4°K فان طيف ESR لزجاج المعدل للتشكيل يظهر رنين قوي $g = 4.3$ مع رنين ضعيف $g = 2.0$ ولكن هناك استيعاب قوي في منطقة المجال الاعلى. ومن تحليل التفاعل الهاملتوني المقدم بواسطة اون، يمكن القول ان اضعاف الرنين $g = 2.0$ عند 4°K بسبب تفاعل الانتي فيرومغناطيسية بين ايونين Fe^{3+} ، والذي يكون مدمج في كتل نانوية صغيرة وكما ماهو

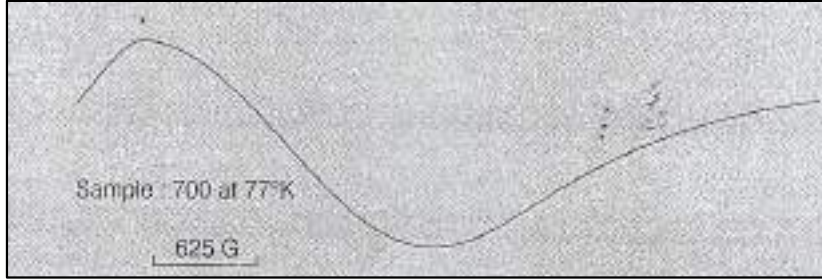
ملاحظ في طيف مسبار عند 4°K . فاذا كان التفاعل بين ايوني Fe^{3+} و Fe^{2+} فان الرنين $g = 2.0$ يجب ان يكون اقوى عند 4°K مما هو عليه عند 300°K .

وللرنين $g = 4.3$ لزجاج المعدل للتشكيل وجد ان عرض الخط يزداد من 108G الى 220G بين درجتي حرارة 4°K و 300°K . 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 300°K فان الرنين $g = 4.3$ يختفي تدريجيا من زجاج الفراغ الى النماذج الاخرى. وهذا الظهور الضعيف للنموذج 650 يظهر ان ايونات Fe^{3+} بدأت بالهجرة الى بنية البلورات النانوية للمغنتيت. بينما الرنين للنموذج 700 يتلاشى تقريبا.

وزن اخر اربعة نماذج كان 25 مرة اقل من النموذجين الاولين 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 لنظيره 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 العالي لايونات Fe^{3+} . ان عدم التناقص في الطيف ينتج من عدم تساوي مواقع 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 اكثر. وهذا يؤثر على متغيرات مسبار ($\Delta\delta$) مظهرا تماثل اكثر عند المعالجة الحرارية عند 700°C .

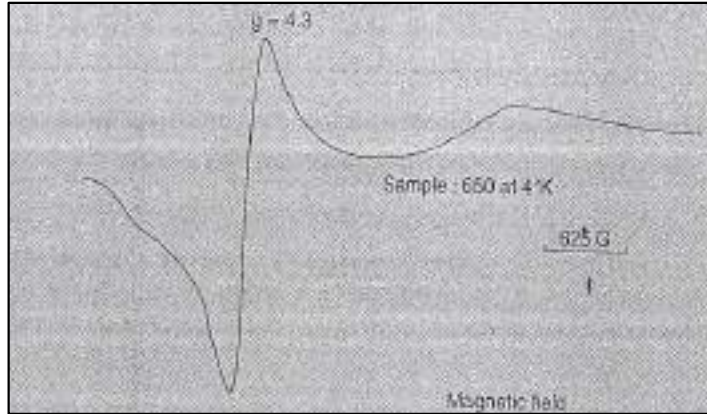
لنموذج 700، يظهر الطيف خواص سوبر بارامغناطيسية، ويعطي رنين متماثل عند قيمة g - اكبر بقليل من 2.0 ولكن بعرض خط جدا كبير. والتقريب التبادلي والحركي يقل مع زيادة حجم الجزيئات من النموذج 650 الى النموذج 700. علما ان الارحاء السريع جعل من الجزيئات الفيرومغناطيسية صعبة الكشف في طيف مسبار عند 300°K وبالتالي لاتشارك في طيف النموذج 700.



شكل (4-24): يمثل طيف ESR في درجة حرارة 77°K للنموذج 700

لنموذج 700، يظهر الطيف تغيرات مستمرة من 300°K نزولا الى 130°K والتي فيها تحدث زيادة سريعة في عرض الخط مع نقصان الشدة. الطيف عند درجة حرارة النيتروجين السائل (77°K) يظهر رنين واسع عند قيمة $g=2.0$ اكبر بكثير من 2.0 كما في الشكل (2-24). ويعتبر هذا رنين فيرمغناطيسي اعتيادي. وتظهر القراءات المغناطيسية عند 77°K جزيئات مغنيتيت سوبر بارامغناطيسية ولكن طيف مسبور عند 77°K يظهر سلوك فيرمغناطيسي، ووجود الجزيئات الفيرمغناطيسية يعطي رنين اقوى من ويلاحظ الجزء السوبر بارامغناطيسي عند 300°K. ويلاحظ ان الوقت اللازم لقراءات ESR (t_{obs}) والذي يشبه الوقت اللازم لبيانات مسبور، هو اقل من وقت الارخاء t للجزيئات النانو عند 77°K وجاعلا من الجزء الفيرمغناطيسي للرنين ظاهرا في الطيف.

سلوك مشابه للرنين $g=2.0$ يلاحظ للنموذج 650 نزول الى حرارة 135°K، ولكن الرنين $g=4.3$ يبقى ثابت عند 300°K. طيف ESR عند 4°K يظهر رنين $g=4.3$ قوي ومكونات فيرمغناطيسية عند اقل قيمة g كما في الشكل (4-19). ان ظهور رنين $g=4.3$ عند 4°K وبكثافة كافية قد يعزى الى الزيادة بكثافة بولتزمان بين مستويين من الطاقة. وفي الخلاصة يمكن القول ان بيانات ESR تدعم قراءات مسبور.



شكل (4-25): طيف ESR في درجة حرارة 4°k الى نموذج 650

14-4: تشتت النيوترون بزواوية ضيقة Small angle neutron scattering

1-14-4 المقدمة Introduction

زجاج البازلت متعدد المكونات هو نظام فريد لدراسة سلوك التئوة والبلورة لجزيئات النانو للمغنتيت. واهم تقنية لهذه الدراسة هي (تشتت النيوترون بزواوية ضيقة) SANS والتي تسمح لتحديد البلورات الصغيرة النانوية كدالة للوقت عند درجة الحرارة المعطاة.

ان ظاهرة التشويش داخل الجسم تظهر اقصى طيف SANS عند درجة حرارة 710° لمختلف انوية النماذج. قطر هذه الجزيئات قدر بحدود تخمينات كوينير من منحى العلاقة الخطية بين متجهات التشتت $I(Q_1)$ و Q_2 . وشدة عدد جسيمات النانو يقل مع زيادة وقت النمو والتشبع. وهذا السلوك بالذات يرجع الى انحلال 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 الزجاجية وقدرة SANS للكشف عنها في الدراسة الحركية on - line.

ان زجاج البازلت المضاعف التركيب عبارة عن نظام احادي. ولدراسة سلوك النوى والتبلور للجسيمات المغناطيسية ذات الحجم النانوي والسيطرة على نموها حتى تترسب بحجم بلوري بين (4-5) nm وبأفضل التقنيات الحساسة مثل طريقة تشتت النيوترون بزواوية صغيرة (SANS) والتي تسهل تعيين 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 تشتت طيف الالكترن بزواوية صغيرة في درجة

النمو 710°C لنماذج نوى مختلفة. ان نصف قطر لمثل هذه الجسيمات تم تقديره بواسطة تقريب كونر بواسطة الرسم الخطي $I(Q)$ مقابل Q^2 . ان رقم كثافة الجسيمات ذات الحجم النانوي 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 الموقعية.

4-14-2 اعتبارات النظرية: Theoretical Considerations

حظيت ظواهر التنوي والتبلور في الزجاجيات باهتمام كبير، إذ إنها ترتبط بالمشكلة المهمة المتمثلة بتصنيع السيراميك الزجاجي، والذي يُعد مفيداً لمجموعة واسعة من تطبيقات التكنولوجيا الفائقة، على سبيل المثال في صناعة الطيران. تكون دقة الهيكل في نطاق 100 نانومتر. وهذا يجعل الجهر الإلكتروني وتشتت أشعة اكس بزاوية صغيرة Small Angle X-ray Scattering (SAXS) مناسباً تماماً للدراسات.

بوجود تجميع ذري، مع طاقة حرارية كافية، عندئذ تنمو عملية التنوية، أي تشكيل بعض النوى، التي تحفز عملية التبلور عن طريق نمو هذه النوى إلى بلورات، والتي تُشتت على طول المصفوفة عن طريق التبلور. كما هو موضح في المبحث التالي، هذه هي عملية صنع السيراميك الزجاجي، أو بالأحرى تكوين ceramization بنية غير منظمة 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 التنوية مباشرة، هي الطريقة الأسهل للوصول على الرغم من أنها طريقة غير مباشرة للتحقيق في ظاهرة التنوية. مع ذلك، غالباً ما يكون من الصعب إتباع المراحل المبكرة للنمو إما لأنه يحدث بسرعة كبيرة، أو لأن حجم (أو الكتلة الكلية ل) الرواسب يقع خارج النطاق التقليدي للكشف عن التقنيات الهيكلية. كما سيكون واضحاً لاحقاً، فإن تشتت النيوترون بزاوية صغيرة Small Angle Neutron Scattering

(SANS) هو تقنية قوية جداً للقيام بالمهمة المطلوبة. مع ذلك، بادئ ذي بدء، يجب علينا أن نفهم ظاهرياً التنوية والتبلور، على النحو المفصل أدناه:

3-14-4 سلوك التنوي والتبلور:

Nucleation and Crystallization Behaviour

من المهم شرح سلوك التنوية 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 لتكون قادرين على فهم دراسة سلوك التنوي والتبلور للجسيمات النانوية للمغنيتيت (أوكسيد الحديد الأسود) بتقنية حساسة للغاية مثل تشتت النيوترون بزوايا 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 منحني التبريد هذا عند لزوجة تصل إلى حوالي 10^{13} بواز.

وبالتالي، من المعروف أن الزجاج عبارة عن مادة قابلة للتحلل الديناميكي الحراري الجافة بسبب الانسداد الذي يعرقل "حالات إعادة الترتيب الذري"، لذلك فقد لا تُحوّل إلى حالة مستقرة. ومن خلال هذا المنطق، يجب إعطاء طاقة كافية للزجاج الصلب (الذي من الواضح أنه يمتلك حجماً أكبر من البلورة المقابلة)، أي الطاقة الحرارية لجعل "حالات إعادة الترتيب الذري" ممكنة فوق درجة حرارة انتقال الزجاج (T_g). كي يتمكن من التنوي 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.

4-14-4 التنبؤ المتجانس: Homogeneous Nucleation

يجب أن نتذكر أن تبلور الطور المتجانس (سائل أو زجاج) لا يحدث في أية مادة في الكتلة بأكملها. أولاً، يبدأ من نقطة و ثم يمتد تدريجياً من المراكز المنفصلة، ويتوزع في الكتلة بأكملها. وهذه هي الطريقة التي تتم بها العملية برمتها.

حين يتم تبريد السائل تحت نقطة انصهاره، 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 صفري تقريباً)، أو انخفاض معدل تكوين النوى، أو مزيج من كلا العاملين. هنا تأتي مسألة "الاستقرار". إذ يعتمد استقرار جسيم الطور الجديد في التنبؤ المتجانس على إسهامين:

1. يأتي الأول من اختلاف في الطاقة الحرة بين الطورين، و

2. الآخر من الطاقة الواقعة بين سطحين (الطاقة البينية).

عند نقطة الانصهار، تكون الطاقة الحرة لكمية معينة من مادة ما هي نفسها في البلور (الكريستالين) والأشكال السائلة. وفي درجات الحرارة المنخفضة، سيكون للشكل البلوري دائماً طاقة حرة أقل وسيتبلور السائل، إذا كانت النوى ذات الأحجام الصحيحة متوفرة بأعداد كافية للنشوء أو الإنبات.

في حالة التنبؤ، تصبح الجسيمات الصغيرة جداً (التي تُسمى بالأجنة) نقطة الانطلاق لتطوير "منطقة منظمة". وهذه الجسيمات الصغيرة، التي تتشكل بسبب "التقلبات الهيكلية" التي تنتجها الإثارة الحرارية، لها أحجام مختلفة - والتي تتقلب أو تتباين باستمرار.

سيبتين فيما بعد أن هذا الحجم يبلغ قيمة "الحجم الحرج" بحيث يمكن أن يخدم كـ "نقطة انطلاق"، نواة، لتشكيل طور بلوري جديد. ويُسمى الإنبات أو التنبؤ عبر المنظومة متجانساً، إن كانت جميع عناصر الطور الأم متطابقة من الناحية الهيكلية والكيميائية والطاقة مع عناصر الحجم المتنبؤ. وهذا هو الشرط الضروري للتنبؤ المتجانس.

من الواضح أن هذا ممكن فقط إذا كان الحجم الكامل للمادة متجانساً كيميائياً وخالياً من أي نوع من العيوب الهيكلية. من الناحية العملية، هذا أمر صعب للغاية، لأن السطح نفسه هو

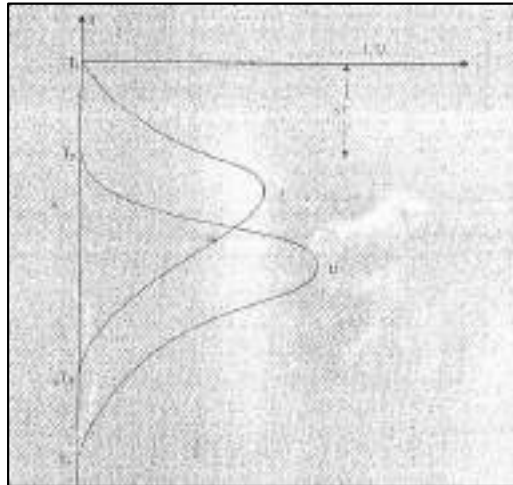
بالفعل مصدر حتمي للعيوب. ويمكن أن تتفاقم أكثر من وجود بعض الشوائب الغريبة. وفي هذه الحالة، يتم تقليل الطاقة اللازمة لتشكيل "نواة" مثل هذه المواقع المليئة بالشوائب، وسيتم إنتاج التنوي بشكل تفضيلي عند حالات تماسها. وفي هذه الحالة، يُسمى التنوي بالتنوي غير المتجانس. من الناحية العملية، من النادر جدًا إمكانية تجنب هذا المسار البديل للتنوي، وتساءل في بعض الأحيان عما إذا كان التنوي المتجانس ممكن التحقيق تمامًا أم لا. مع ذلك، فإن هذه الحالة تدل على الوضع المثالي.

ومن ثم يزداد حجم التنوية التي تصبح نواة بإضافة 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 الأجنة الصغيرة "المتشكلة بالفعل" لمساعدتها على النمو أكثر لإكمال عملية التبلور. وهذا ما يُسمى بـ "مرحلة النمو البلوري".

14-4-5 الشروط العامة لحركية التزجيج:

Genral Conditions of Kinetics of Vitrtfication

يعتمد العدد I للنواة المنتجة لكل وحدة حجم لكل وحدة زمنية، أي معدل التنوي، ومعدل نمو البلورة U كلاهما على درجة الحرارة، كما هو مبين في الشكل (4-26). وهذا الشكل يحتاج إلى تفسير.



الشكل (4-26) معدل منحنيني التنوي والتبلور للزجاج

لكي يشكّل أو يكوّن السائل زجاجاً، يجب تبريده بسرعة لتجنب التبلور. فتحت درجة حرارة الانصهار (T_F)، يتألف السائل من طور مستقر. ومع دخول السائل مرحلة التبريد الفائقة تحت ال(T_F)، يمكن أن يحدث النمو نظرياً بين T_F و T_3 . مع ذلك، فإن تكوين النواة الأولية اللازمة 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 البيئي المشترك T_2-T_3 ، إما I أو U (أو، I و U معاً) صغيراً جداً، فإن التبلور لا يمكن كشفه - ويمر النظام إلى حالة زجاجية. من ناحية أخرى، إذا كان I و U مهمة للغاية، أي تداخل قوي بين المنحنين، 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 التنوي (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 للتنوي قد تم بلوغه عند درجة الحرارة التي تعطي الحد الأقصى لمعدل التنوي.

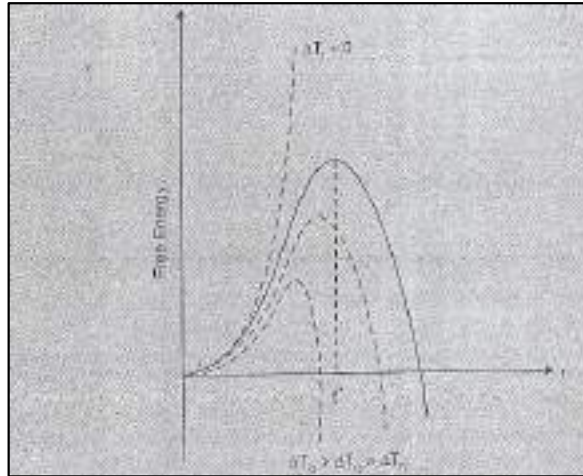
بالتالي، فإن الزجاج الذي تم تبريده بالفعل (بعد التكوين) إلى درجة حرارة الغرفة يُعاد تسخينه عمومًا إلى درجة الحرارة هذه، الذي تليه معالجة حرارية عند درجة حرارة أعلى لنمو البلورة. وفي المنحنى النموذجي لـ "درجة الحرارة مقابل الزمن"، تُرفع درجة الحرارة في البدء بسرعة إلى نطاق التنوي ويتم الحفاظ عليها عند 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 تكوّن النوى بلورة مستقرة، ثم تُخفّض درجة الحرارة بسرعة إلى درجة حرارة الغرفة. ويعتمد هذا الجدول على العديد من العوامل بما في ذلك تركيب الزجاج. ويُسمّى هذا جدول المعالجة الحرارية ذو "المرحلتين"، والذي تم استخدامه أيضاً في حالة زجاج البازلت لترسيب الجسيمات النانوية للمغنتيت.

4-14-6 النظرية الكلاسيكية للتنبؤ المتجانس:

Classical Theory of Homogeneous Nucleation

عند درجة حرارة معينة حيث يوجد تنقل ملحوظ للذرات، تحدث حالات إعادة الترتيب الذري بشكل مستمر بعد التحريض 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 (4-27) 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 وويبر **Volmer and Weber**، وبيكر ودورينج **Becker and Doring**، من المفترض أن للنانوية 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. بالتالي، فإنه يرتبط ارتباطاً وثيقاً بطبيعة السطح البيني. فإن أفترض الآن في التقريب الأول أن الطاقة البينية مستقلة عن التوجه البيني البلوري وأن الطاقة الناتجة عن التشوه المرن لا تكاد تذكر، فإن الأنوية ستمتلك شكلاً كروياً.

يظهر الشكل (4-27) الطاقة الحرة المولارية للسائل والأطوار البلورية كدالة لدرجة الحرارة. وتنمو المنحنيات عند T_f ، والتي تمثل التوازن بين الأطوار. وعند هذه النقطة، من الواضح، أن الفرق في الطاقة الحرة ΔG بين الطورين هو صفر. ويُشار إلى جزء المنحنى الذي يمثل السائل المستقر أو الطور البلوري بخطوط متواصلة، ويتم تمثيل تلك الموجودة في الأطوار التنقلية (أي السائل فائق البرودة أو البلورة الفائقة الحرارة) بخطوط متقطعة.

بالنسبة لدرجة الحرارة $T < T_f$ أو درجة التبريد البارد $\Delta T = T_f - T$ ، يكون السائل الفائق البرودة في حالة توازن ثابت فيما يتعلق بالبلورة. ويرافق تحول السائل إلى بلورة تباين سلمي (ΔG_v) لكل وحدة حجم. وبالنسبة لنواة كروية نصف قطرها r ، يتطابق 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" المجهرية (σ). وبالنسبة لنواة نصف قطرها r ، يتطلب 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، يُمثل تغير الطاقة الحرة للتبوي ΔG بـ:

$$\Delta G_r = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s \dots 18-4$$

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 التغير في الطاقة الحرة حد أقصى (ΔG^*) للحصول على "نصف قطر حرج" (r^*). وفوق نصف القطر الحرج (r^*)، هذا، فإن التقلب الذي اجتاز هذه المرحلة سيمتلك إمكانية قوية للتنامي.

يُسمى التكتل الذري، أي الجسيمات، التي نصف قطرها أقل من r^* ، بـ"الأجنة" وهي غير مستقرة. ويرجع ذلك إلى الزيادة في الطاقة الحرة، التي تصاحب انخفاض حجمها. وتُسمى الجسيمات التي نصف قطرها أكبر من r^* بـ"نواة" وتكون مستقرة، حيث إن النمو يكون مصحوباً بانخفاض في الطاقة الحرة.

وعند الخروج عن نصف القطر الحرج هذا، فإنه يدل على حجم الجنين، الذي يصبح عرضة لأن يصبح نواةً. ويمكن حساب نصف القطر الحرج r^* من خلال ووضع مشتق ΔG_r فيما يتعلق بـ r بما يساوي الصفر، وحل r بـ:

$$d(\Delta G_r)/dr = 4\pi R^2 \Delta G_v + 8\pi r \Delta G_s = 0$$

$$r^* = -2 \Delta G_s / \Delta G_v \dots 19-4 \quad \text{or,}$$

يتم الحصول على حاجز الطاقة الحر ΔG^* ، المرتبط بتكوين أجنة ذات حجم حرج، 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 . بالتالي، يمكننا كتابة

$$nv = \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3$$

أو

$$n = \left(\frac{4}{3} \right) \frac{\pi r^3}{v} \dots 21-4$$

يمكننا الاستعاضة عن r^* في المعادلة أعلاه، ومن ثم يتم الحصول على عدد الذرات في الجزيء ذي الحجم الحرج (n^*) ك:

$$n^* = \left(\frac{32\pi}{3} \right) \left(\frac{\Delta G_s}{\Delta G_v} \right)^3 \dots\dots 22-4$$

نظراً لأن تكوين "الجنين" يتضمن تغييراً إيجابياً في الطاقة الحرة، فإن احتمال مثل هذا الحدث سيكون ضئيلاً جداً، أي أنه غير موثوق بقوة. مع ذلك، يمكن زيادة إنتروبيا 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 التئوي والتبلور لأي نظام زجاج- سيراميك، بما في ذلك سيراميك- زجاج البازلت، الذي دُرِس بشكل دينامي عن طريق الـ SANS.

7-14-4 تشتت النيوترون بزوايا صغيرة:

Small angle Neutron Scattering

تُظهر تقنية "تشتت النيوترون بزوايا صغيرة (SANS) بعض المزايا في متابعة "عملية نمو" المواد المترسبة في المواد السائبة. ويتم استغلال ثلاث مزايا معينة بشكل عام:

1. يشمل المدى في متجه التشتت (Q)، الذي يمكن دراسته، المنطقة المحيطة بـ $Q=5 \times 10^{-4}$ nm⁻¹، والتي تقع عادةً بين نطاق قياسي تشتت الأشعة السينية بزوايا صغيرة Small Angle X-ray Scattering (SAXS) والتشتت 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 ديناميكية على الإنترنت.

3. تباين التشتت بين المواد المترسبة والمصفوفة الزجاجية المضيفة، لاسيما الزجاجيات التي تحوي على أكاسيد 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 اللزوجة 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 النيوترون بزواوية صغيرة (SANS) لأول مرة من قبل روث وراززكي Roth and Zarzycki على عينات تم معالجتها حرارياً في درجات حرارة مختلفة، وبانديوبادايي وراززكي Bandyopadhyay and Zarzycki من أجل الدراسة الدينامية لسلوك التنوي والتبلور في منشآت المفاعلات عالية التدفق التي تم إنشاؤها في معهد لاونجيفن Institut Laue Langevin (غرينوبل، فرنسا) لكي يمكن مقارنة هذه الدراسات مع تلك الخاصة ببيانات SAXS على أنظمة مختلفة، وكذلك من أجل دراسات التنوي 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 لدراسة SANS، حيث نأخذ مثلاً حقيقياً عن مادة ما.

4-14-8 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 مربع معامل تحويل فورييه "لتقلبات" "كثافة طاقة التشتت" الموضعية، $P(r)$. وكمثال حقيقي عن نظام ذي مكونين مثل زجاج الصودا-السيليكا، يتم التعبير عنه بـ:

$$P(r) = N(r)\{C(r) b_1 + (1 - C(r)b_2)\} - \langle N(r)\{C(r) b_1 + (1 - C(r)b_2)\} \rangle \quad (1) \dots\dots\dots$$

حيث b_1 و b_2 هما معاملتا التشتت لوحدات السيليكا والصودا المتكافئة القياس على التوالي. $C(r)$ هو التركيز المولي الموضعي في السيليكا، و $N(r)$ هي القيمة الموضعية لعدد الوحدات المتكافئة القياس لكل وحدة حجم. وبما أن وحدات السيليكا والصودا لها الكتلة المولارية نفسها ($M=60$)، يمكن اعتبار $N(r)$ ببساطة متناسبة مع الكثافة الموضعية $p(r)$:

$$N(r) = (N/M) p(r) \quad (2) \dots\dots\dots$$

حيث N = عدد أفوغادرو Avogadro.

يمثل الحد الموجود بين القوسين $\langle \rangle$ "متوسط" قيمة الحد الأول على حجم العينة. ففي حالة الأشعة السينية، يمكن أن يتبين بسهولة أن $b_1 - b_2$ ، لأن كلتا وحدتي السيليكا والصودا "لهما نفس عدد الإلكترونات (أي 30). بالتالي، يتم تقليل $P(r)$ ويمكن كتابتها بـ:

$$P(r) = (N/60) [p(r) - \langle p(r) \rangle] b_2 \dots\dots\dots (23-4)$$

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 بـ:

$$b_1 = 1.576 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_2 = 1.280 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

بالتالي، يعتمد SANS على تقلبات الكثافة وتركيز المولاري، التي يتم التعبير عنها بـ:

$$P(r) = (N/60) [p(r) - \langle p(r) \rangle] b_2 + (N/60) [p(r)c(r) - \langle p(r)c(r) \rangle] (b_1 - b_2) \dots\dots (24-4)$$

بالتالي، يمكن لمقارنة بيانات SAXS و SANS أن تفصل التأثيرين. وتمثل الحالات الصلبة فعلياً "الارتباط الذري المحدد"، وتكون الشدة المحيطة نتيجة للتداخل الموجي المشتت بشكل تراكمي. إذ يمكن أن يكون تشتت النيوترونات مترابطاً (المرن وغير المرن على حد سواء) وغير مترابط. وبإهمال الحد غير المترابط، يُعطى المقطع المستعرض التفاضلي للتشتت النيوتروني المترابط حالة عامة عن طريق تحويل جيب فورييه بـ:

$$(d\sigma / d\Omega)_{coh} = N \langle b \rangle^2 \{1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \langle \rho(r) \rangle] \sin(Kr) / Kr dr\} \dots\dots (25-5)$$

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 بيني لفصل الأطوار. بالتالي، تتبين أهمية تحويل فورييه مرة أخرى لمشاكل SAXS و SANS.

9-14-4 تفسير بيانات SANS: Interpretation of the SANA 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 لمراكز التنوي في جميع أنحاء المصفوفة الزجاجية. مع ذلك، فإن نمو الطور البلوري الجديد يعدّل نسبة "التشبع الفائق" للمادة المذابة في جوار الجسيمات النامية عن طريق تكوين "منطقة مستنضبة" تمتد من أسطح الجسيمات. ويحافظ التركيز الموجود على السطح على توازن دينامي مع نصف قطر الجسيمات، لكن التدرج ومدى "المنطقة المستنضبة" يعتمدان على معدل انتشار المادة المذابة وعمر الجسيم. وقد أُشير إلى أن وجود "المناطق المستنضبة" يمكن أن يشوه كل من "العشوائية المكانية والزمانية" لعملية التنوي عن طريق خفض احتمال حدوث التنوي بالقرب من مواقع التنوي القائمة، وبالتالي خلق ترتيب قصير المدى بين الجسيمات وفي نهاية المطاف يحدث تشبع في كثافة عدد الجسيمات.

حين تكون معدلات الانتشار عالية، قد تتداخل وتتراكب "مناطق النضوب" لملء المساحة الكاملة المتاحة. ومن ثم تصبح جميع الجسيمات متأثرة ببروفيلات (جانبيات) التركيز الموحدة التي تنشئها الجسيمات المجاورة. وحين ينخفض التركيز الموضعي إلى أدنى من المستوى الحرج، فإن بعض الجسيمات ستتحل. والأكثر تأثراً ستكون الجسيمات الأصغر القريبة من أو المحاطة بجسيمات 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 تنحل مرة أخرى في النهاية.

دعونا نذكر بإيجاز شديد نظرية تشتت النيوترون بزوايا 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 المجهرى، ولكنها تظهر انحرافاً بسيطاً فيما يتعلق بمتوسط الكثافة (p_0) على النحو الآتي:

$$p(r) = p_0 + \Delta p \dots\dots\dots(26-4)$$

من الملائم تحليل التقلبات في مكونات فورييه المكانية الخاصة بـ Δp_x على النحو الآتي:

$$\Delta \rho_x = \left(\frac{1}{V} \right) \int_V \Delta \rho(r) \exp(-ix.r) dr \quad (27-4) \dots\dots\dots$$

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 المتشتت عند زوايا صغيرة كدالة لمتجه التشتت $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ، (حيث $\theta =$ زاوية التشتت و $\lambda =$ الطول الموجي)، تُكتب كالآتي:

$$I(Q) = I_e (\Delta p)^2 NV^2 (1 - 1/3 R_G^2 \cdot Q^2 + \dots) \quad (28-4) \dots\dots\dots$$

حيث I_e هو الإشعاع المشتت بواسطة إلكترون و $\Delta p = (p - p')$ هو الفرق في الكثافات الإلكترونية للجسيمات والمصفوفة الزجاجية.

يعتمد شكل منحنى التشتت، أي $I(Q)$ ، على نصف قطر الدوران الإلكتروني R_G ، المحدد بالكثافة $p(r)$ على النحو الآتي:

$$R_G^2 = \frac{\int_V r^2 \rho(r) dr}{\int_V \rho(r) dr} \quad (29-4) \dots\dots\dots$$

وبالنسبة إلى جسيم متجانس ذي الكثافة $p(r) = p$ ونصف القطر R_s ، يمكن كتابته على النحو الآتي:

$$R_G = R_s \sqrt{\frac{3}{5}} \quad (30-4) \dots\dots\dots$$

وتمثل الشدة $I(Q)$ بتقريب غينييه **Guinier** بـ:

$$I(Q) = I_e (\Delta p)^2 NV^2 \exp(-1/3 R_G^2 \cdot Q^2) \quad (31-4) \dots\dots\dots$$

مع ذلك، كما هو موضح لاحقاً في هذه الحالة، فإن السمة الرئيسية لطيف **SANS** هي الذروة المحددة جيداً، والتي هي خاصية آثار "التداخل بين الجسيمات". وفي حالة غياب الترتيب بعيد المدى، لا يتم تعديل منحنى $I(Q)$ عند $Q > Q_{\max}$ بشدة بواسطة التداخل بين الجسيمات، بل

هو من خصائص "التشتت" من الجسيمات المعزولة التي لها يمكن تحديد متوسط حجم الجسيمات ضمن حدود تقريب غينييه "Guinier"، أي $QR_G < 1.2$ ، من منحدر المخطط الخطي 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 ($N = \Phi^{-3}$) [2، 4، 45]. لذلك، يمكن الحصول على المعلومات الثلاث المذكورة أعلاه (R_G , Φ , N) من التقييم البسيط لمنحنيات التشتت لطيف SANS. بالتالي، نحن نعرف الآن: ما الذي يمكننا الحصول عليه من دراسة SANS على مواد النانو؟

10-14-4 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، يتحول زجاج البازلت إلى زجاج سيراميك ناعم الحبيبات. ومن أجل التحكم بجودة ونوعية السيراميك-الزجاج، من المهم دراسة سلوك التئوي والتبلور لهذا النظام. في البدء، تم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) على عينات تمت معالجتها حرارياً عند 600، 650، 700، 800، 900 درجة مئوية لمدة 2، 4، و 8 ساعات، وأيضاً على ما هو زجاج ملدن (أي الزجاج الفارغ). وكما وُضح 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 الـ 800 و 900 درجة مئوية، فكانت هناك أيضاً قمم بسبب البيروكسين جنباً إلى جنب مع تلك الخاصة بالأطوار الثانوية الأخرى. مع ذلك، أظهر الـ 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 للمغنيتيت لتتراوح بين 4,5 نانومتر إلى 7,0 نانومتر بين 650 و 900 درجة مئوية لمدة 8 ساعات فقط.

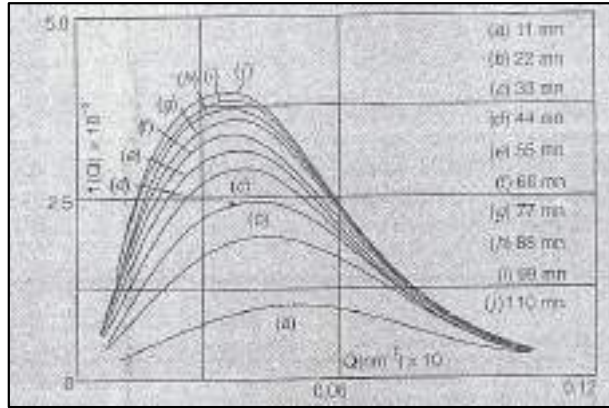
ونظرًا لأن الجسيمات صغيرة، فإن السلوك المغناطيسي الفائق للجسيمات مثير جدًا للاهتمام كما موضح في أعلاه. وأظهرت قياسات موسباور Mossbauer عند 4°K أن أقصى كمية أو مقدار للمغنيتيت تشكلت عند 700 درجة مئوية، وأظهر تطور معلمات موسباور Mossbauer أن لجسيمات المغنيتيت "التماثل الأكثر تحسناً" عند درجة الحرارة هذه.

إن دراسة عملية النمو التي تلي التنوي مباشرةً هو الأسلوب الأسهل وصولاً، وإن بشكل غير مباشر، للتحقيق في عملية التنوي. ومن أجل تحديد حالة التنوي المثلى للمغنيتيت في سيراميك-زجاج البازلت، تم إجراء قياسات لتشتت النيوترونات بزوايا صغيرة (SANS) بشكل دينامي في 710 درجة مئوية، كدالة للزمن، على سلسلة من عينات (الأبعاد = 10ملم×10ملم×7ملم) معالجة حرارياً (أي منواة) بين 550 و 665 درجة مئوية لمدة زمنية مختلفة. وتمت مناقشة أهمية قياسات SANS لمثل 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. وتأسيساً على النتائج المذكورة أعلاه، تم تثبيت نمو درجة الحرارة عند 710 درجة مئوية. كان هذا أيضاً أعلى من درجة حرارة كوري Curie للمغنيتيت السائب (578 درجة مئوية)، بحيث يمكن إهمال تأثير "التشتت المغناطيسي" على أطيف SANS.

أجريت قياسات SANS في مقياس الطيف D-17 في معهد لاو لانجفين-Laue Langevin (غرينوبل)؛ وترد تفاصيل هذا الطيف في مكان آخر. كانت مسافة الكاشف 2,85م و $\lambda_0 = 1.282\text{nm}$. تم استنتاج المقاطع المستعرضة ذات الزاوية الصغيرة المطلقة من شدة النيوترون التجريبية، مما يقيس التشتت غير المترابط على عينة فاناديوم سميكة. 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 (متنوية عند 577 درجة مئوية لمدة 19 ساعة) والتي تم تمديدها إلى 360 دقيقة.

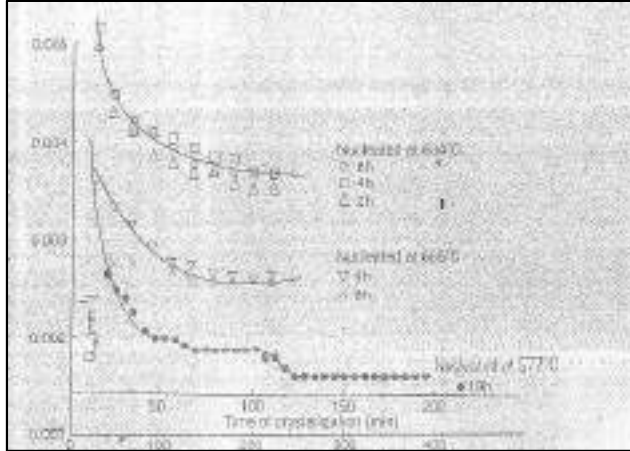
11-14-4 بيانات SANS لجسيمات النانو: SANA Data for Nano Particles

يوضح الشكل (4-28) الشكل العام لمنحنيات التشتت، التي تم الحصول عليها على عينة متنوية قبل المعالجة عند 634 درجة مئوية لمدة ساعتين. كانت شدة SANS تكاد لا تذكر فوراً بعد التنوي وتتطابق مع منحنى الزمن الصفري. وعند التسخين في الموقع عند 710 درجة مئوية، تزداد شدة SANS مع نمو الجسيمات مما يعطي شدة مشتتة كافية للسماح باتباع منحنى التشتت كل بضعة دقائق. كانت هذه الميزة العامة تقريباً لجميع 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 باتجاه 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 واضحاً دائماً، حتى في أقصر الأزمنة التي يكون حجم الجسيم فيها صغيراً جداً، ويبقى ثابتاً خلال فترة النمو في أزمنة تبلور أعلى.



الشكل (4-28) أطياف 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 (4-29). 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 الأخريين المعالجتين عند 634 درجة مئوية لمدة ساعتين و 4 ساعات على التوالي.



الشكل (4-29) مخطط Q_m مقابل زمن التبلور لعينات متنوية مختلفة

يظهر نفس المخطط في الشكل (4-29) لعينة متنوية عند 577 درجة مئوية لمدة 19 ساعة. ويلاحظ أن Q_m ينخفض بسرعة أكبر إلى حوالي 250 دقيقة ومن ثم يتشبع إلى قيمة ثابتة نحو زمن أعلى. وبالنسبة للعينة المتنوية عند 665 درجة مئوية (4 و 8 ساعات)، لا ينخفض Q_m بسرعة كبيرة ويميل إلى التشبع إلى قيمة ثابتة تقريباً قبل 60 دقيقة، لأن عملية النمو تبدأ في وقت أبكر. ويرجع ذلك إلى تداخل عمليتي التنوي والنمو عند درجة حرارة تنوي 665 درجة مئوية. أظهرت مخططات قيم Q_m المستقرة كدالة لحالة التنوي أن الكثافة العددية للجسيمات (المتناسبة مباشرة مع Q_m) تزداد مع زمن التنوي، ولكن في حالة المعالجات عند درجة حرارة 634 درجة مئوية و 665 درجة مئوية، حدث التشبع بعد بضع ساعات. إذ كانت كثافة الجسيمات عند التشبع أعلى عند درجة حرارة أدنى للتنوي. وقد لوحظ هذا السلوك أيضاً في دراسة سابقة أجريت على سيراميك-زجاج الكورديريت. إن القيمة الأعلى لـ Q_m المستقر (في زمن تنوي أعلى) لدرجات حرارة أدنى للتنوي، مقترناً بملاحظة أن الزمن المستغرق للوصول إلى التشبع عند درجة حرارة النمو (أي عند 710 درجة مئوية) أطول للعينة المعالجة في درجات حرارة أدنى للتنوي، مما يشير إلى أن هناك "تنافس" بين عمليتي التنوي والنمو حتى في درجات حرارة التنوي، وهذا ملاحظ بشكل خاص عند المعالجة بدرجة حرارة 665 درجة مئوية، كما ذكر في أعلاه.

12-14-4 صحة افتراضات جيمس James:

Validity of James' Assumptions

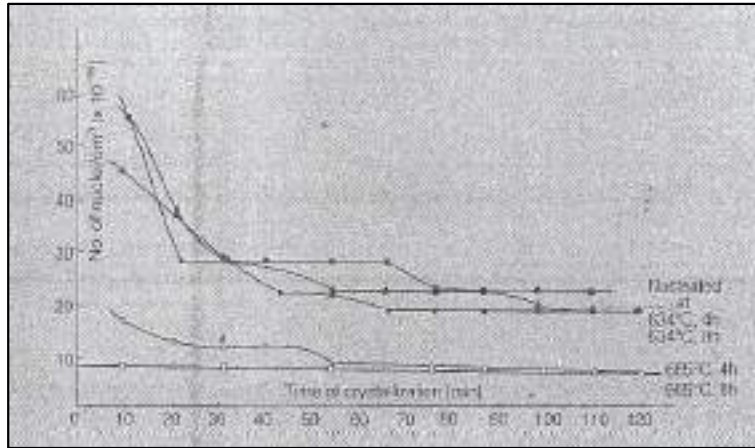
- كما قيل آنفاً، من منحنيات التشتت، يمكن حساب ثلاث معلمات مهمة على النحو الآتي:
1. من موقع الحد الأقصى (Q_m)، يتم الحصول على تقدير تقريبي لمتوسط المسافة بين الرواسب $(\Phi=2\pi/Q_{max})$.
 2. بالتالي يتم الحصول على الكثافة العددية النسبية للجسيمات (أي العدد الكلي للجسيمات لكل وحدة حجم من العينة) $(N=\Phi^{-3})$.
 3. يتم الحصول على حجم الجسيمات من مخططات غينيه على الجانب العلوي Q من الحد الأقصى. ضمن حدود صحة $QR_G \leq 1.2$ ، ترتبط دالة التشتت S_Q بنصف قطر الدوران (R_G) وفقاً لـ

$$S_Q = \exp\left(-\frac{Q^2}{R_G^{2/3}}\right) \text{ and } R_G = \sqrt{\left(\frac{3}{5}\right)} R_S \dots\dots 32-4$$

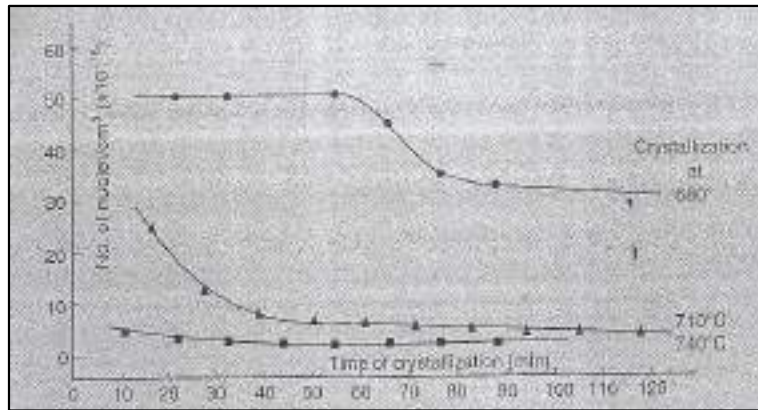
حيث R_S هو نصف قطر الجسيم "الكروي". لقد ذكر من قبل أن الكثافة العالية لجسيمات النانو المترسبة هي المسؤولة عن تأثير التداخل، الذي يُنتج أقصى (Q_m) في طيف SANS. ومن قيمة Q_m هذه، تم حساب الطول الموجي المميز Φ لتقلبات الكثافة، الذي تم تفسيره على أنه "متوسط المسافة بين رواسب النانو"، وبالتالي يتم الحصول على كثافة نسبية لرواسب النانو. مع ذلك، كما أشار غينيه، هذا مجرد تقييم تقريبي. ولأغراض المقارنة بين العينات المختلفة، لا يزال من الممكن استخدام الكثافة العددية النسبية هذه كمعلمة؛ وهذا يعطي أيضاً 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 (4-30) للعينات المتنوية عند درجة حرارة 634 درجة مئوية لمدة 2، 4 و 8 ساعات. ويلاحظ من الشكل (4-30) 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

الأكبر منها بالنمو على حسابها. بعد 30 دقيقة، لا يتغير الـ N على نحو كبير إلى حوالي 60 دقيقة، وعندها يقترب من قيمة التشبع حين يكون هناك نمو لـ "نوى مستقرة". وبالنسبة للعينة المتنوية عند 665 درجة مئوية، يكون هذا التغير 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 التنوي.



الشكل (4-30) تباين عدد النوى مع زمن التبلور للعينات المتنوية المختلفة



الشكل (4-31) عدد النوى مقابل زمن التبلور للعينة المتنوية عند 577 درجة مئوية لمدة 19

ساعة عند ثلاث درجات حرارة للنمو

يمكن وصف السلوك أعلاه وفقاً للنموذج التالي. إذ أُكِّد على أهمية المعالجة الحرارية ذات

المرحلتين لدراسة تنوي الزجاج- السيراميك من جيمس الذي قدم افتراضين هما:

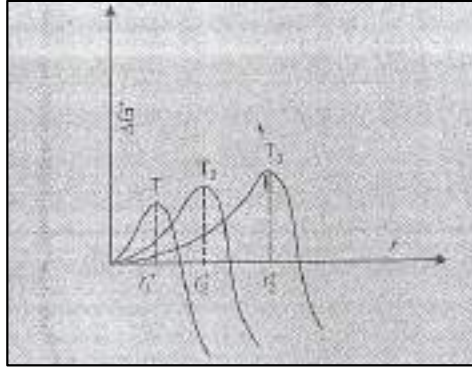
1. بعد التنوي، يحوي الزجاج على مجموعة من النوى، التي نما بعضها إلى بلورات نانو صغيرة،

الغالبية العظمى منها لا تنحل عند التسخين إلى المرحلة الثانية من المعالجة الحرارية.

2. معدل التنوي في درجة حرارة النمو لا يكاد يُذكر.

إذا كان الافتراض (1) صحيحًا، إذًا فإن تغيير درجة حرارة النمو يجب ألا يغير عدد بلورات النانو بشكل جذري، وهذا ما لوحظ بعد المعالجة الحرارية لتنوي مفترض. وكمسألة "اختبار"، تمت معالجة العينة المتنوية حراريًا في درجة حرارة 577 درجة مئوية لزمٍ طويل جدًا يبلغ 19 ساعة عند ثلاث درجات حرارة للنمو، أي 680 درجة مئوية و 710 درجة مئوية و 740 درجة مئوية على التوالي. وتظهر هذه البيانات في الشكل (4-32). في الواقع، يُلاحظ أن N يختلف بشكل كبير في درجات حرارة التبلور هذه، مما "يبتل" الافتراض (1). لاختبار الافتراض (2)، لوحظ أن الزجاج الفارغ أظهر مستوى عالٍ من التنوي عند درجة حرارة النمو، كما يتبين لاحقًا. وهذا "يبتل" الافتراض (2). لذلك، يمكن القول أن دراسة سلوك التنوي والتبلور لـ "جسيمات النانو" للمغنتيت، فإن افتراضات جيمس لا تبدو صالحة للمعالجة الحرارية ذات المرحلتين. ومن أجل توضيح البيانات أعلاه، يُظهر الشكل (4-32) الموقف بشكل تخطيطي.

وفقًا للنظرية الكلاسيكية، يزداد حجم النواة الحرجة مع رفع درجة الحرارة. بالتالي، فإن مجموعة "الحجم الحرج" في درجة حرارة تنوي أدنى (على سبيل المثال 550 أو 577 درجة مئوية) لن تشكل "حجمًا حرجًا" عند درجة حرارة النمو وستنحل مجددًا بشكلٍ طبيعي، لأنها ليست مواتية بشكلٍ نشط، أو لأنها نوى غير مستقرة ديناميًا وحراريًا نوعًا 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" وأيضًا تمكّنها من النمو إلى جسيمات أكبر في درجة حرارة النمو هذه في زمنٍ أطول. بالتالي، فإن عدد جسيمات النانو بعد معالجة نمو أطول لن يكون تقديرًا جيدًا لعدد النوى المتكونة في درجة حرارة أدنى للتنوي، بسبب "إعادة الذوبان" للعديد من هذه النوى التي كانت موجودة في العينة "الأصلية" المتنوية.



الشكل (4-32) رسم تخطيطي للطاقة الحرة مقابل نصف قطر النوى في ثلاث درجات حرارة مختلفة الآن، دعنا نقول أن T_1 هي درجة حرارة التنوي (T_N) و T_3 هي درجة حرارة التبلور (T_C). لذلك، وفقاً للشكل (7)، في T_N يكون العدد الكلي للنوى (N^*) مع $r_1^* > r$ ثابتاً. وإن قمنا بزيادة درجة الحرارة إلى T_C وجعلها تنمو، فإن عدد النوى (N_1^*) مع $r_1^* < r < r_3^*$ غير مستقرين، ولكن عدد النوى (N_2^*)، التي تكون مستقرة عند T_C ، سينمو عند درجة الحرارة هذه مع $r > r_3^*$. هذا يعني أنه في T_C ، أي لنقل في 710 درجة مئوية، $N^* = N_1^* + N_2^*$ ، لما $t \rightarrow 0$ ، ولكن لما $t \rightarrow \infty$ ، $N^* = N_2^*$ ، طالما أن عدد النوى N_1^* قد انحل بالفعل خلال الزمن الأولي للتبلور عند T_C .

وهنا، تجدر الإشارة إلى أن معدل التنوي للمغنتيت سيعتمد على مستوى التشبع الفائق في درجة حرارة التنوي، الذي يرتبط بكمية الحديد المتبقية الذائبة في المصهوفة الزجاجية. وعند حدوث الترسيب، سينخفض مستوى التشبع الفائق مع الزمن، وبالتالي فإن معدل التنوي سوف ينخفض بنفسه ويقترب من الصفر تدريجياً. بالتالي، 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. بالتالي، يجب أن يصل N إلى "الحد الأقصى" ببساطة بسبب ترسب كل المغنتيت المتاح في النهاية بحيث لا يمكن تشكيل نوى جديدة.

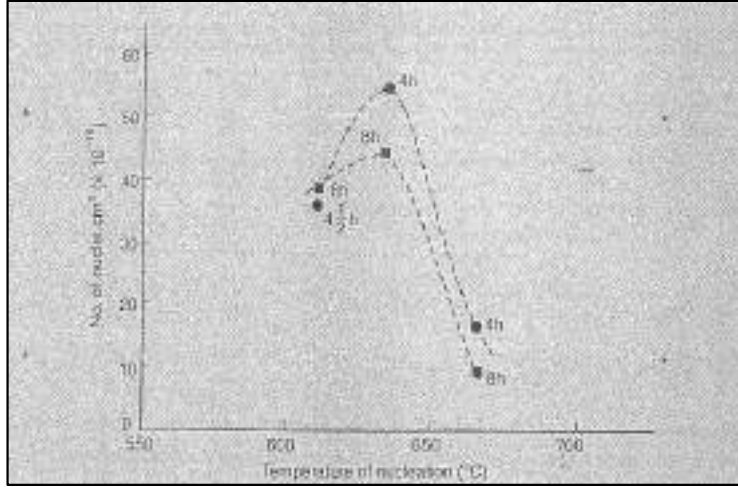
مع ذلك، فإن عدد تشبع النوى الذي تم الوصول إليه عند درجة حرارة معينة سيعتمد على سرعة عملية الترسيب الكلية، التي تحكمها معدلات التنوي والنمو، وبالتالي سوف تختلف بشدة مع درجة الحرارة. بالتالي، فإن استخدام المعالجة الحرارية ذات المرحلتين قد يكون أدى إلى إعادة إذابة جسيمات النانو الصغيرة للمغنتيت في الزجاج مع اختفاء عدد معين من الجسيمات وانحلال جزئي

للأخرى. والعملية المقترحة هنا لنمو جسيمات النانو هي على الأقل "محملة" 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 ثنائي 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، أستخدمت المعالجة الحرارية ذات المرحلتين لتطوير ومن ثم تنمية بلورات "كبيرة بما فيه الكفاية" (لا تزال في نطاق النانو) من أجل إعطاء طيف SANS.

4-13-14 الحد الأقصى للتنوي ونصف قطر غيبيه لجسيمات النانو:

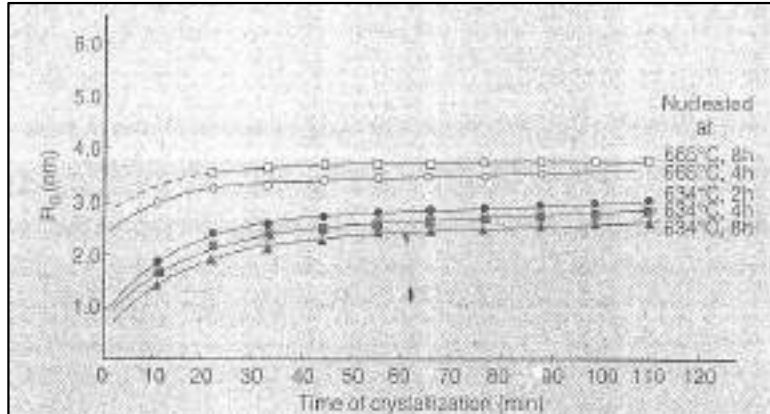
Nucleation Maximum and Guinier Radius of Nano Particles

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 يمكن أخذ قيمة N من الجولة الأولى لأطراف SANS، أي عند 11 دقيقة، على أنها "تعادل عدد النوى في العينة الأصلية المتنوية"، أي بافتراض عدم حصول أي "تدمير لأي نوى خلال عملية التسخين القصيرة". وتكون قيم N_t (حيث $t=11\text{min}$) متساوية تقريباً $N^*=(N_1^*+N_2^*)_{t=0}$. ويتم رسم قيم N_t 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 "المثلى" لتنوي "جسيمات النانو" للمغنتيت.



الشكل (4-33) مخطط عدد النوى مقابل درجة حرارة التنوي

يتم رسم نصف قطر غنيبيه لجسيمات النانو مقابل زمن التبلور في الشكل (4-34) لعينات مختلفة. يُلاحظ أن العينة المتنوية عند درجة حرارة 634 درجة مئوية لمدة ساعتين و4 ساعات و8 ساعات، R_G تزداد بسرعة كبيرة تصل إلى حوالي 30 دقيقة، ثم تزداد ببطء إلى حوالي 60 دقيقة، مما يدل على إنهاء عملية إعادة الذوبان لجسيمات "نانو" أصغر. أخيراً، بعد 60 دقيقة، يصل R_G إلى قيمة ثابتة تقريباً نحو زمن أعلى مما يشير إلى "عملية إنضاج" أو استفال. بالنسبة للعينة المتنوية عند 665 درجة مئوية لمدة 4 ساعات و8 ساعات، يكون هذا التغيير أقل أهمية بسبب عملية نمو مبكرة أو بالأحرى بسبب "الإنهاء المبكر" لعملية إعادة الذوبان، بسبب ارتفاع درجة حرارة التنوي، مما يجعل بلوغ النوى المستقرة لعملية النمو في T_C أسهل بكثير.

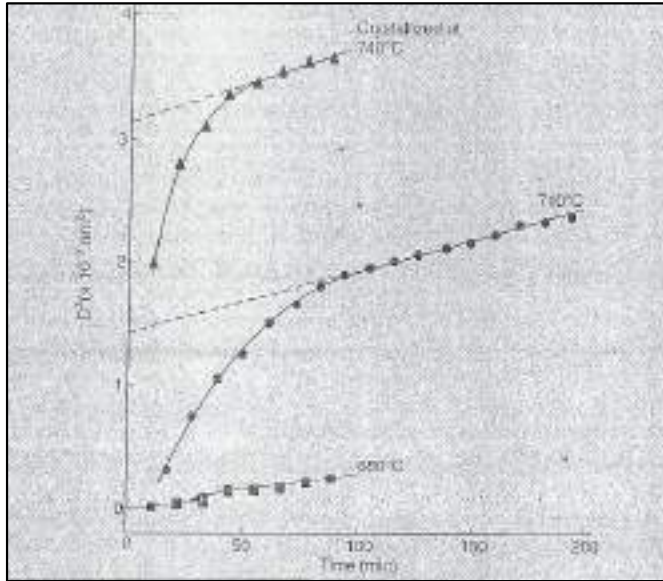


الشكل (4-34) نصف قطر غنيبيه مقابل زمن التبلور لعينات متنوية مختلفة.

14-14-4 إنضاج أوستالد لجسيمات النانو والنمو:

Ostwald Ripening for Nano Particles and the Growth

من أجل فحص عملية النمو، تمت 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 (4-35) مخططات مكعب القطر ($D^3=8R_s^3$) لجسيمات النانو مقابل زمن التبلور.



الشكل (4-35) مخطط مكعب قطر بلورات النانو مقابل زمن التبلور في ثلاث درجات حرارة نمو مختلفة

تجدر الإشارة إلى أنه يمكن أيضًا إظهار مخطط مشابه لـ $V=[(4\pi/3)R_s^3]$ مقابل t_C للإشارة إلى عملية الإنضاج. ويتبين من الشكل أنه عند 680 درجة مئوية، يكون معدل النمو بطيئًا للغاية، ويبقى عدد النوى ثابتًا حتى 60 دقيقة. وبين هذا المنحنى 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 "ببطء ولكن بشكل خطي" مع الزمن، مما يشير إلى عملية "إنضاج أوستفالد".

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 المنطقة الخطية، يُظهر معدل النمو زيادة بين 710 و740 درجة مئوية، مما يشير إلى أن تبلور جسيمات النانو للمغنيتيت في زجاج البازلت هو عملية "نشطة حرارياً".

وتجدر الإشارة إلى أنه في زجاج البازلت، اعتماداً على درجة الحرارة، يوجد "جزء حجم متوازن" من المغنيتيت 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 المنخفض المطبق في معظم دراسات التنوي التي أجريت على هذا النظام. في الممارسة العملية الفعلية، قد يحدث "اصطدام" البلورات عند درجات تبلور أدنى بكثير، بدلاً من إنضاج أوستالد. لذلك، يجب ألا يغيب عن البال أن إنضاج أوستالد مهم فقط في ظروف معينة. وقد يتم تفسير ذلك بأن هناك لربما آلية إنضاج "خفية" فعالة في درجات حرارة نمو معينة مع عينات متنوية مختلفة.

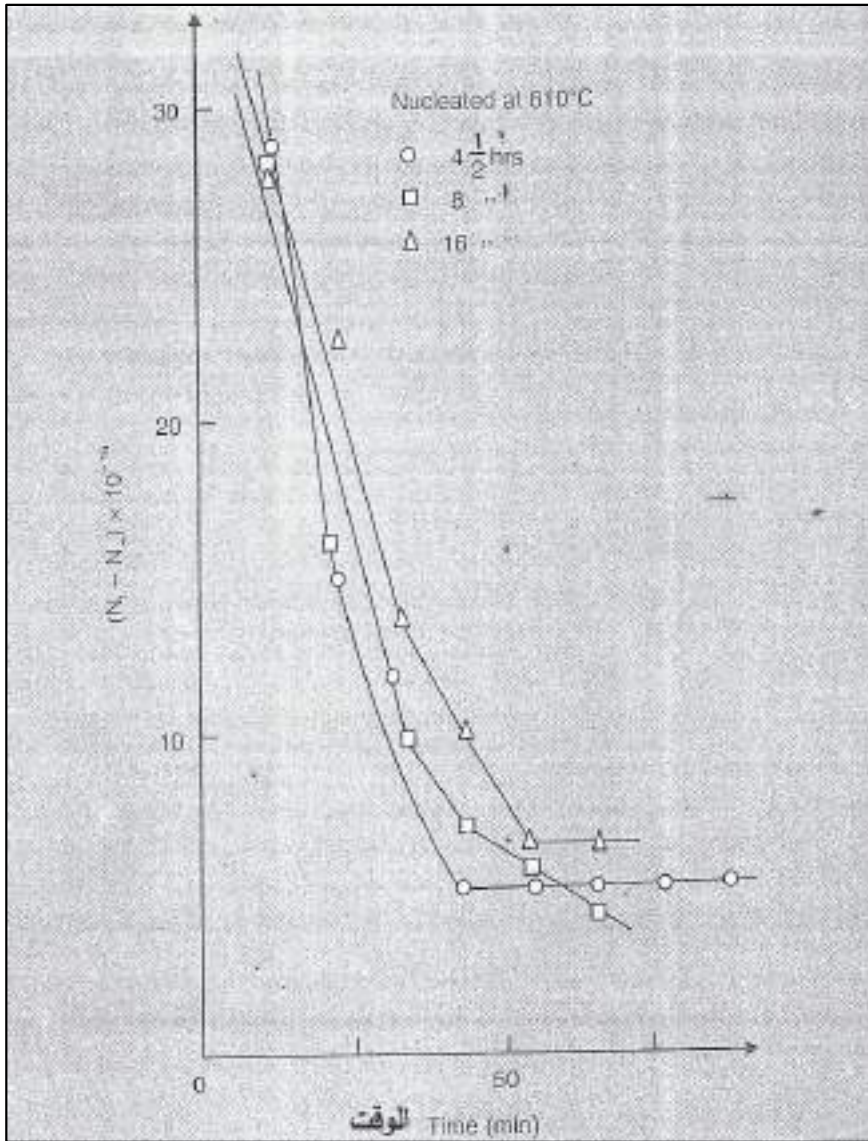
كما ذكرنا، أظهر "الزجاج الفارغ" عند دراسته عند 710 درجة مئوية كثافة متشتتة كافية مع حد أقصى حتى عند 11 دقيقة. وتراوح نصف قطر الجسيمات (R_s) بين 3,77 نانومتر و6,13 نانومتر بين 11 و120 دقيقة. وهذا يدل على أن "الزجاج الفارغ" نفسه قد نُوي بالفعل بكثافة عالية للنوى ($N=19.0 \times 10^{16}$ في 11 دقيقة)، وهو 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 تشتت التنوي (أي بسبب تقلبات الكثافة والتركيز). مع ذلك، أظهرت قياسات موسباور Mossbauer على هذا الزجاج عند 4°K أن هناك "ترتيب مغناطيسي" قصير المدى لذرات الحديد Fe ذات البُعد 1,2 نانومتر. قد

يُعتَقَد بأن هذا قد يكون أثرٌ على السلوك الإجمالي للتنوي والتبلور لجسيمات النانو الصغيرة للمغنتيت في مصفوفة زجاج البازلت.

15-14-4 عملية إعادة الذوبان لجسيمات النانو:

Redissolution Process for Nano Particles

من بيانات SANS المذكورة أعلاه حول تنوي ونمو جسيمات النانو، وجد تشتت لأي حالة تنوي معينة، تقل الكثافة العددية (N_t) لـ "نوى النانو" مع الزمن عند درجة حرارة النمو، ومن ثم تتشبع عند زمنٍ أطول مع قيمة مستقرة. وهذه هي "نوى النانو" (وهي أكبر بقليل)، التي تكون مستقرة فقط في درجة حرارة النمو وستستمر في النمو، لكن بقية "نوى النانو"، أي الأصغر حجماً، لا تكون مستقرة دينامياً وحرارياً وهكذا سوف تنحل مجدداً. بالتالي، هناك نوع من التنافس بين "معدل نمو نوى النانو المستقرة" و"معدل إعادة ذوبان أو انحلال نوى النانو غير المستقرة" عند درجة حرارة النمو. في التطور الدينامي الحراري لنوى النانو، يجب أخذ الملاحظات الحركية لهذا "التطور" بنظر الاعتبار أيضاً. على الرغم من أن كلمة "إعادة الذوبان أو إعادة الانحلال" قد استخدمت في البحوث السابقة لعدة مرات، إلا أنّ من الأفضل منحها شكلاً ملموساً نحو المعنى الفعلي لهذه الكلمة من خلال مزيد من التحليل، والذي يرد في أدناه.

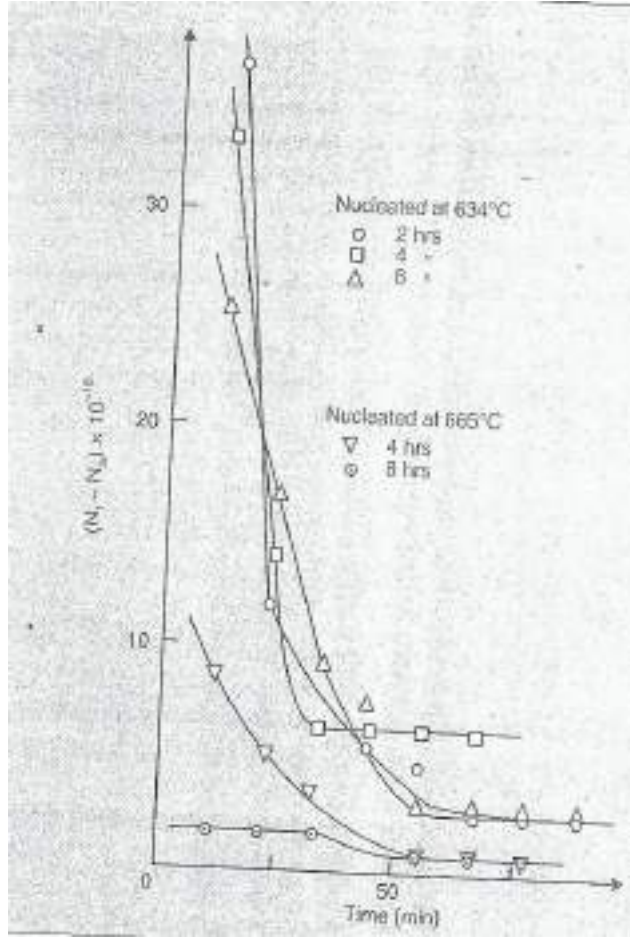


الشكل (4-36) إعادة ذوبان أو انحلال جسيمات النانو مقابل زمن النمو عند 710 درجة مئوية
ل7 عينات متنوية في 610 درجة مئوية

في درجة حرارة النمو، إن أخذنا الكثافة العددية في أطول زمن N_∞ ، حينها في أي زمن نمو، $(N_t - N_\infty)$ يمثل عدد نوى النانو التي تعيد انحلالها. ويُظهر الشكلان (4-36) و(4-37) الرسوم التخطيطية لـ $(N_t - N_\infty)$ كدالة لزمن النمو لجميع العينات المتنوية. ويتبين أن جميع المنحنيات تقريباً تظهر انخفاضاً أكثر أو أقل سرعةً في زمن النمو الأولي. ويتباطأ هذا الانخفاض إلى حد كبير إلى

زمن 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 $(N_t - N_\infty)$ ، يمكن أن يصطلح عليه بـ "مدة الحضانة"، التي تتطابق مع ظاهرة حركية تتعلق بعملية الانتشار الذري السائب في زجاج البازلت.

بالنسبة لحالات التنوي المختلفة في درجات حرارة منخفضة نسبياً، ولكن في نفس درجة حرارة النمو (أي 710 درجة مئوية)، يُلاحظ أنه خلال "مدة الحضانة"، يكون معدل إعادة الذوبان لعينة متنوية عند 550 درجة مئوية لمدة 32 ساعة أقل من ذلك الخاص بـ "الزجاج المعدل 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 لزمن أقصر يصل إلى 19 ساعة. بالتالي، 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 (4-37) 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 نحو أعلى تبلغ 710 درجة مئوية، ثم ينخفض مرة أخرى عند درجة حرارة نحو 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 كثيرًا، لأن العديد من نوى النانو قد انحلت بالفعل خلال زيادة درجة الحرارة، مما يجعل بلوغ "نوى النانو المستقرة" أسهل كثيرًا. ومثلت درجة الحرارة الأعلى الجسيمات التي ستخفض طاقة غيبس Gibbs الحرة لها مع زيادة الحجم، مفضلة النمو 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 حراريًا". وتحت "مدة الحضانة" هذه، هناك نوع من "الحجب" في إعادة ترتيب الذرات المنتشرة، التي لم تبق معدل إعادة الذوبان ثابتًا فحسب، بل تسببت أيضًا في أن تكون "مدة الحضانة" طويلة جدًا، لنقل عند درجة حرارة 680 درجة مئوية. لذلك، تُظهر الدراسة الدينامية للنمو على عينات متنوية مختلفة "المزايا" في كشف بعض التفاصيل، التي كانت ستُفقد في التقنية التقليدية لدراسة النمو في المعالجات الحرارية ذات المرحلتين.

بالنسبة لدرجات الحرارة المرتفعة للتنوي، يُظهر عدد نوى النانو "المعاد الانحلال" مقابل زمن النمو (أنظر الشكل 4-37) سلوكًا مشابهًا 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 تقريبًا 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 مهمًا.

من خلال تحليل هذه المنحنيات، إذا تم اعتبار الكثافة العددية عند $t \rightarrow 0$ الحد الأقصى لعدد نوى النانو "المعاد انحلالها"، فمن الملاحظ أن هذا العدد $[N_{D(max)}]$ يتناقص 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 و665 درجة مئوية على التوالي، مما يشير إلى التأثير المفيد للتنوي عند أو حوالي T_g . وتُظهر جميع البيانات أعلاه حول إعادة الذوبان

تأثيرها بوضوح على سلوك التئوي 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 للتداخل بين الجسيمات في أطيف SANS. فهناك انخفاض في الكثافة العددية مع زمن النمو، وبعد ذلك، يحدث التشبع بسبب نمو نوى النانو المستقرة. ويكون مستوى التشبع هذا أعلى في درجات الحرارة المنخفضة للنوى. ويُفسّر ذلك على أنه نتيجة لإعادة ذوبان نوى النانو الأصغر حجماً، حيث تستمر نوى النانو الأكبر والمستقرة بالنمو. ويميل سلوك التبلور إلى إتباع آلية إنضاج أوستفالد في زمن نمو أعلى. بالنسبة لدرجة الحرارة الأدنى للتئوي، فإن زمن التئوي عامل مهم، في حين بالنسبة لدرجة الحرارة الأعلى للتئوي قرب T_g ، تبدو درجة الحرارة معلمة مهمة. ويلاحظ الانخفاض السريع لكثافة عدد نوى النانو المعاد انحلالها في الزمن الأولي لجميع حالات التئوي. وفي زمن أطول للنمو، تنتهي عملية إعادة الانحلال تدريجياً عند درجات الحرارة الأدنى للتئوي. ولكن بالنسبة لدرجات الحرارة الأعلى للتئوي، هناك تأثير تشبع قبل إنهاء عملية إعادة الانحلال. وهذه البيانات حول "جسيمات النانو" داخل هذا "المدى الضيق للأحجام" مفيدة وبناءة تماماً وهي بالتأكيد تستحق مزيداً من الاهتمام لمساعدتنا 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 التقريب 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 المتاحة 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 تكوّن تصدعات أهليلجية الشكل داخل المادة وايضاً وجود محددات لاستخدام المواد، أما بوجود عوامل متعددة أو بثبوت 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 التقريب الجيبي من خلال رسم العلاقة بين الاجهاد المسلط والمرونة.

ولاستنباط قيمة (σ_{th}) نفترض وجود قوة سحب مسلطة على قضيب أسطواني الشكل وبمساحة مقطع محددة. ان قوة التماسك بين اي مستويين ذريين تتغير مع مسافة الفصل بينهما وعند

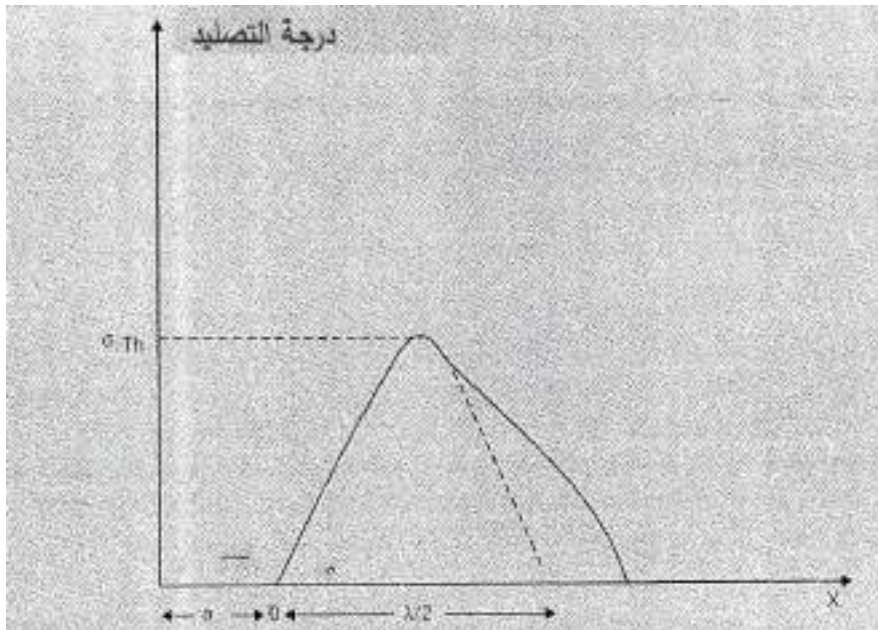
أخذ مسافة ذرية بينية ولتكن (a) كما في الشكل (1-5) فإن جزءاً من المنحني هو يمثل تقريباً علاقة جيبية وكما في المعادلة: - (5-1)

العلاقة ادناه تمثل معادلة يمكن ان تغطي قيم الاجهاد المسلط مع الاستطالة (x). الشكل لكل وحدة مساحة لاجل فصل أي مستويين ذريين يمكن حسابه بواسطة التكامل المحدد بين $X=0$ صفر و $X=\frac{\lambda}{2}$ وكما يلي:-

$$\sigma = \sigma_{th} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad \dots (5-1)$$

المعادلة تمثل ما يسمى الجهد الحاكم (σ) مقابل الاستطالة (الانفعال) (x). الشغل لوحدة المساحة الفاصلة لسطحين من الذرات، يحسب بواسطة اشتقاق المنحني بين $X=0$ $X=\frac{\lambda}{2}$ كما يلي

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sigma_{th} \sin \left(\frac{2\pi X}{\lambda} \right) dx = \sigma_{th} \left(\frac{x}{\lambda} \right) \quad \dots (5-2)$$



الشكل (1-5): يمثل منحنى الجهد مقابل الاستطالة

ان هذا الشكل او الطاقة تساوي الطاقة السطحية (2γ) لأي سطحين جديدين متولدين وبحسب المعادلة الاتية

$$\sigma_{th} = \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \quad \dots (5-3)$$

الجزء الاولي من المنحني قرب الفضاء المتعادل (a) كما في الشكل (5-1). يمكن التعبير عنه بقانون هوك 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 :

$$\left| \frac{d\sigma}{dx} \right|_{x=0} = \frac{2\pi\sigma_{th}}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi X}{\lambda}\right) = \frac{2\pi\sigma_{th}}{\lambda} \quad \dots (5-5)$$

$$= \frac{2H\sigma_{th}}{\lambda}$$

وعندما تكون $x=0$ نحصل على $\frac{d\sigma}{dx}$ وفق العلاقة

$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sigma_{th} = \frac{E}{a}, \quad \dots (5-6)$$

وبطرح المعادلة (5-6) من (4-5) نحصل على

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (5-7)$$

$$E = 3 \times 10^{11} \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2}$$

عندما يكون

$$\gamma = 10^3 \text{ ergs/cm}^2$$

والقيم المثلى هي:

$$a = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\sigma_{th} = 10^{11} \text{ dynes/cm}^2$$

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 الشبايك, ان المتانة (strength) $\text{psi} = 10^4$.

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1000}, 5 \times 10^4 \text{psi} \text{ والى زجاج الالمنيوم } \sigma_{th} = \frac{E}{1000}$$

هناك اختلاف بين القيم النظرية والقيم التجريبية وهذا الاختلاف يجب ان يجد حلاً 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 تتصدع 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 وفقاً الى معيار كرفت $\left(\frac{E\gamma}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ للمادة الذي معياره (α) الذي يحل محل طول التصدع.

5-2-1: 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 ثلاث 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. يتبين وجود العامل $\sqrt{2}$ لقيمة كرفت. في الحالة الاولى. اعتبرنا باخذ قيمة $\lambda/6 = 0.1$ عندئذ تعطي زيادة مضاعفة للعامل لتصل (1.4) (قريب الى $\sqrt{2}=1.414$). التحليل اعلاه يساعدنا على تحليل مواد مختلفة وبقيم مختلفة لنسب $\frac{\sigma}{\lambda}$ لتلائم قيم التجارب العملية مع التوقع النظري. حيث ان قيمة كل من σ , λ لا يمكن قياسها. وفي كل

الاحوال من الافضل أخذ النسبة لتقدير المتانة عند استخدام المعادلة (5-5). لو أخذنا كمثال الزجاج الاعتيادي وقيمة $6_{th} = 14Gpa$ كيكا باسكال وبتطبيق معادلة (5-7) ولكن القيم العملية بطبيعة الحال تكون دائماً أقل وحسب نظرية كرفت لو أخذنا المعادلة التالية:

$$\sigma = (2E\gamma/\pi L)^{\frac{1}{2}} \quad \text{حيث } L=$$

يمثل طول التشقق الدقيق (Micro-flaws) والذي بسبب ضعف المتانة (strength) في كثير من المواد الهشة الأخرى.

وقد وجد كرفت عندما افترض وجود عائق بحجم مايكروبي واحد ($10^{-6}m$) فبأستطاعته تقليل متانة 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 . لنأخذ على سبيل المثال السليكا المنصهرة وتكون قيم العوامل

$E= 72 Gpa$ ، $\gamma=1.75 J/m^2$ ، $a= 16 \times 10^{-10}$ ، عندئذ نجد القيمة النظرية للمتانة باستخدام المعادلة (5-3) وهي $28.1 Gpa$ بينما قيمتها النظرية $24.1 Gpa$.
ومما يجدر الإشارة اليه فان الحسابات النظرية لا تأخذ التشوهات الدقيقة بنظر الاعتبار في السليكا المنصهرة

جدول (5-1): المقاومة النظرية لمواد مختلفة

مضاعفه العامل الذي نحتاجه للحصول على σ_{th}	افضل نسبة σ/λ للحصول على $28.1Gpa$	مستوى التصدع	تقدير σ_{th} Griffith rev $equ(E_Y/\pi L)$	A=L حجم السريان 10^{-10} متر
1.77	705.000×10^{-4}	Quantum	15.84	1.6
5.60	95.8000×10^{-4}	nona	5.01	16
17.74	10.0600×10^{-4}	nona	1.58	160
56.11	1.0110×10^{-4}	>Nona	0.50	1600
177.44	0.1011×10^{-4}	granular	0.16	16000

جدول (5-1) يمثل قيم المتانة النظرية بقيم مختلفة الى حجم الصدع لمادة السيلكا المنصهرة
fused silica

3-5: متانة البلورات النانوية لكاربيد السليكون

(Strength Of Nano Crystalline Sic)

تم دراسة الخواص الميكانيكية مثل مقاومة الانحناء (flexural strength) ومقاومة التكسر (toughness). لمادة كاربيد السليكون الملبدة والتي تم تحضيرها من مواد نانوية نوع α -sic وبالتالي تسليط طاقة عالية في عملية الطحن فقد وجد ان معدل مقاومة الانحناء تساوي 390 MPa ومعدل صلابه التكسر تساوي 4.3 MPa.

1-3-5: المفاهيم الاساسيه (basic concepts)

- ان سلوك وخطوات عملية تليد الجسيمات النانوية لكاربيد السليكون (Sic) اصبح مهم جداً وله تطبيقات واسعة وخصوصاً في المواد السيراميكية التي لا يدخل الاوكسجين في تركيبها و باتت لها اهمية كبيرة في تركيبة المواد بسبب:
- مقاومته في درجات الحرارة العاليه مما جعلته ملائم في تطبيقات المكانن المصنوعة من السيراميك والتوربينات الغازية.
- ان كاربيدات السليكون تبدو ملائمة عملياً بسبب متانتها في درجات الحرارة العالية، ومقاومتها الذاتية للتأكسد ولها أواصر تساهمية قوية وعند تليدها قليلاً تقود الى مواد فعالة في التطبيق مثل AIN او B_4C لصناعة مواد كثيفة.
- اثبتت التجارب بأمكانية تحلل او نقصان متانة المواد المختلفة في ظروف درجات الحرارة بين $1200C^\circ$ او $1300C^\circ$ بينما سيراميك كاربيد السليكون لا يعاني أي تناقص في متانته حتى عند درجات حرارية تصل $1500C^\circ$

2-3-5: نظرية ويبل (Weibull theory):

من المهم جداً التطرق نظرية ويبل لما لها من اهمية بالغة في فهم ميكانيك الكسر لمختلف المواد. ان تحديد الوثوقية لمكونات المواد مبنية على أساس نظرية ويبل في الربط 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 مجهداً

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 المحسوبة.

لو تم تعريف أي عنصر من المادة لبعض الاجهادات فهناك احتمالية 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 تعريفها لاجهادات مختلفة.

عند ربط جميع احتمالات الفشل مع بعضها فان احتمالية الفشل الكلي يمكن ان يحدد بشكل دقيق. وهذا يعتبر موجز بسيط لنظرية ويبيل في تحديد ميكانيك الكسر أو فشل المادة عند الاستخدام لذا تعتبر نظرية ويبيل من النظريات الشائعة في تمييز متانة المواد الهشة على وجه الخصوص.

لنفرض ان هناك N من العوامل التي تؤدي الى فشل المادة. ويمكن التعبير عنها بالمعادلة:

$$P = 1 - \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma} \right)^m \frac{V_1}{V_0} \right) \quad \dots (5-9)$$

حيث P تمثل احتمالية التكسر

σ_0 و σ 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 ويبيل

ولحجم وشكل محدد للنموذج يمكن كتابة المعادلة (5-9) بالشكل التالي

$$P = 1 - \exp\{-[(\sigma - \sigma_u)/\sigma_0]^m\} \quad \dots (5-10)$$

وكنتيجة طبيعة معتدلة يمكن أخذ قيمة أجهاد حد العتبة يساوي صفراً عندئذ يمكن كتابة المعادلة (5-11) كما يلي:

$$P = 1 - \exp\{-(\sigma/\sigma_o)^m\} \quad \dots (5-11)$$

ان اعلى قيمة لمعامل ويبل لاي مادة وجدت تزيد عن $20(20 > m)$ وهذه القيمة تعطي توزيعاً ضيقاً لاجهادات الكسر، وعندما تكون قيم معامل ويبل أقل من $5(5 < m)$ عندئذ يعطينا توزيعاً واسعاً لمقاومة الكسر وبالتالي تقل وثوقية المادة حسب ما تم توضيحه في بداية الموضوع.

5-3-3: 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 التشدعات المايكروية. ان شدة الاجهاد عند منطقة التشدع يمكن الاشارة اليه بالرقم k_1 وهذا له علاقة بالاجهاد المسلط وحسب العلاقة التالية:

$$k_1 = \sigma Y \sqrt{a} \quad \dots (5-12)$$

حيث Y =عامل بدون أبعاد ويعتمد على الشكل الهندسي للاحمال وعلى توزيع التشدع

a = نصف طول التشدع

عندئذ يسمى k_1 بعامل شدة الاجهاد وفي الحقيقة يمثل القوة المسببة عند منطقة التشدع وفي لحظة حدوث الكسر يمكن اعتبار الاجهاد العمودي يصل الى قيمة حرجة وهذه القيمة مهمة لمعرفة حدوث تمزق المادة وتكسر أو اصرها. ومما 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 التشدع واذا ما رسمنا علاقة بين سرعة التشدع والعامل k_1 فسوف نلاحظ ثلاث مناطق في المنطقة الاولى، تزداد سرعة التشدع بأعتدال ومن ثم تزداد بشكل بطيء أو تبقى ثابتة تقريباً واخيراً عند القيمة الحرجة لـ k_1 فان سرعة التشدع تزداد بأطراد سريع ومن ثم يقود الى الكسر او الفشل للمواد الهشة.

عامل شدة الاجهاد الحرج k_{1c} ويمكن ان يسمى ايضاً بمساواة الكسر ويمثل قياس الاجهاد المطلوب لبداية انتشار التصدع السريع وبالتالي يمكن القول ان القيمة k_{1c} هي قياس لمقاومة 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 المرفع قياسها من خلال استخدام معادلة آرون (Irwin)

$$k_{1c} = \sigma \sqrt{\pi a} f(a/w) \quad \dots 5-13$$

w = عرض النصف للنموذج

a = طول التصدع

σ = الاجهاد

الدالة $f(a/w)$ يمكن معرفتها قبل تحديد الكمية 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:

$$K_1 = Y \sigma \quad \dots 5-14$$

حيث Y متعدد الحدود في (a/w)

اما العامل $\sqrt{\pi a}$ تعتبر مندمجة مع Y

والمعادلة العامة تم اشتقاقها 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 ونتريد الألمنيوم كمشوب بنسبة 1 wt% من الكربون. إن طريقة تحضير الجسيمات النانوية (Nano) إلى SiC هي كما يلي:

- التنقية
- الخلط مع مادة رابطته (green binders)
- كبس المسحوق باستخدام مكبس بقوة 250 Mpa
- تليده في درجة C° (2100-2050) لمدة ١٥ دقيقة تحت ضغط فراغ (3ملي بار)
- ومن ثم دراسة الخواص الميكانيكية لغرض معرفة تأثير جسيمات كاربيد السليكون النانوية (SiC) في خواص المادة الملبدة، عندئذ تكون قياسات المتانة ضرورية في تفصيلها وتحليلها فيما يخص دراسة الخواص الميكانيكية للمواد:

2-4-5: قياس المتانة strength measurement

1-2-4-5: متانة (الانحناء) Flexural strength

إن قياسات مقاومة الانحناء تتطلب الخطوات الآتية:-

- تهيئة النماذج
 - تهيئة أربعة نقاط في النموذج لأجل الثني
 - قياس حمل التكسر
- يتم قياس مقاومة الثني للمواد في درجة حرارة الغرفة ودرجات حرارة بواسطة طريقة نقاط الفحص الأربعة وكما يلي:

- وضع الاطار العام للتجربة Frame
- التسخين بالفرن الكهربائي حتى درجة حرارة 1455 درجة مئوية
- جهاز التحميل
- منظومة القياس

- مسجل ومسيطر **control**، واجهزة قياس دقيقة قياس (45 × 45 × 3.5) ملم³
- تحضير نموذج بحجم (45 × 45 × 3) سم³ وبعد تشغيله بشكل مناسب
- يتم استخدام ورق التنعيم لصقل سطح النموذج.

5-5: الخواص الميكانيكية

نظرية ويبل (**weibull**) التي تفسر بيانات مساواة الكسر (**Fracture toughness**) عدة تفاصيل لميكانيكية الكسر ومتانة المواد قد عرفت من خلال نظرية ويبل مثل معامل وبمساواة الكسر وعامل شدة الاجهاد الحرج واخذت مادة كاربيد السليكون بنوعيه β و α كنماذج للفحص والدراسة.

5-5-1: مقارنة بين الخواص الميكانيكية لكاربيد السليكون β و α

(comparison of mechanical data)

تم دراسة متانة الانحناء لكلا نوعي كاربيد السليكون β و α المشوبة بكاربيد البورون واخرى المشوبة بالكربون ونترسيد الألمنيوم. ان متانة الانحناء لكاربيد السليكون بنوعيه المشوب بالبورون كانت 390 ميكا باسكال و 330 ميكا باسكال على التوالي. يلاحظ ان متانة كاربيد السليكون المشوب بالبورون نوع α اكثر من قيمة المتانة لنوع β . يمكن تفسير اختلاف قيم متانة الكسر آنفة الذكر من خلال كثافة التلييد وتكوين النوع المتعدد ان حبيبات كاربيد السليكون نوع α والمشوبة بالبورون تأخذ بالاستطالة وبذلك يتغير شكلها. ان قيمة كثافة التلييد لكاربيد السليكون نوع α والمشوب بالبورون هي 3,18 غم/سم³ وهذه القيمة تتوافق مع القيمة النظرية بنسبة 99%، بينما كثافة كاربيد السليكون نوع β تأخذ القيمة 3,10 غم/سم³ تتوافق بنسبة 96,5% مع القيمة النظرية. لهذا فان قيمة كثافة كاربيد السليكون نوع α هي المسؤولة عن زيادة متانة الانحناء للمواد المحضرة ولكن وجد ان هناك أسباب اخرى لها علاقة لخواص المواد.

يحتوي كاربيد السليكون نوع β على **3C-pdy type** (اي ثلاثة تشكيلات من متعدد النوع وهذا يجعله غير مستقر ثرموديناميكياً وبذلك يكون نمو البلورات في اتجاه خاص يكون سريعاً نوعاً ما مقارنة مع نظريتها نوع α وطبقاً لمراعاة عامل الطاقة).

ان تسارع النمو للبلورات المستطالة عند بدء تلييد نوع β نتيجة وجود مسامية داخل حدود البلورة وهذا يجعلها ان تلعب دوراً معرقلاً لأتمام عملية التكتيف. هناك نوعين رئيسيين من المسامات وهي :

أ. بعضها يكون ضمناً مع الحبيبات اثناء التكوين

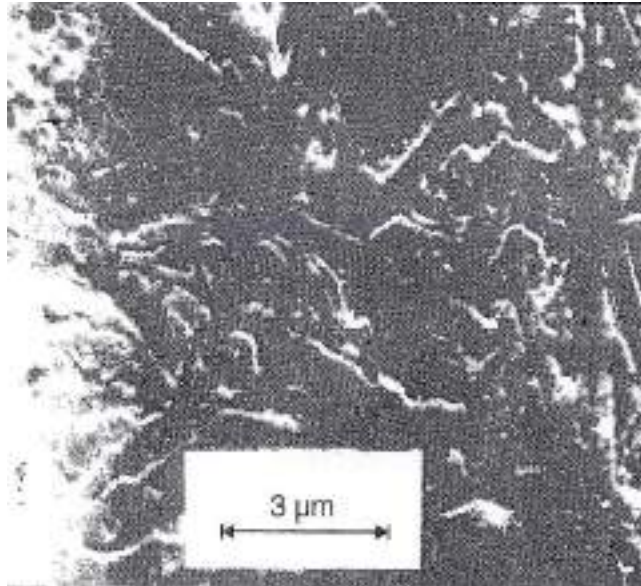
ب. اخرى تقع عند حدود الحبيبات

2-5-5: مقاومة متانة اللي الى حبيبات (flexural strength of α - sic)

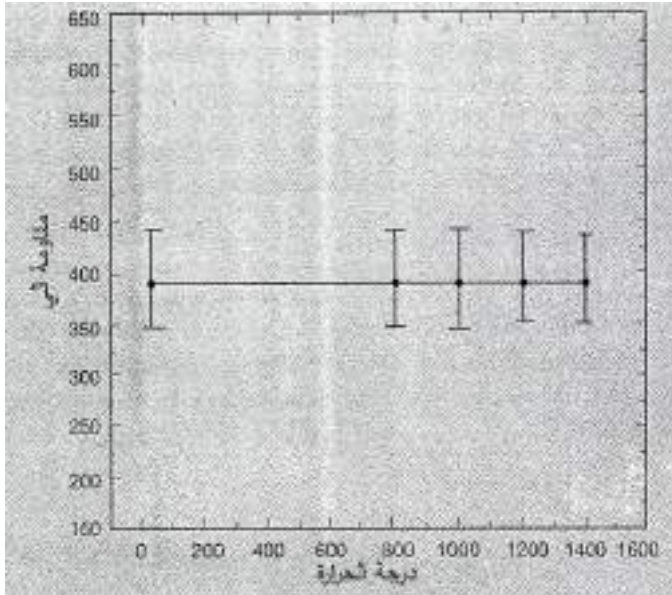
هنالك عدة عوامل تؤثر في متانة المواد السيراميكية مثل المسامية حجم وشكل الحبيبات والظروف المحيطة بسطح النموذج.

الشكل (2-5) يمثل صورة مجهرية سطحية لكاربيد السليكون نوع α ويلاحظ ان الحبيبات البلورية تأخذ شكلاً أنبوبياً. ان معدل الحجم الحبيبي يبلغ 5700 نانوميتر. الشكل (2-5) يبين قيم متانة الثني كدالة لدرجة الحرارة. حيث وجد عدم تباين بين المتانة ودرجة الحرارة لحدود 1400 درجة مئوية . ان معدل قيم متانة الثني كانت 390 ميكا باسكال. الاشكال (3-5) و (4-5) توضح العلاقة بين معامل ويبل ومتانة الثني عند درجة حرارة الغرفة.

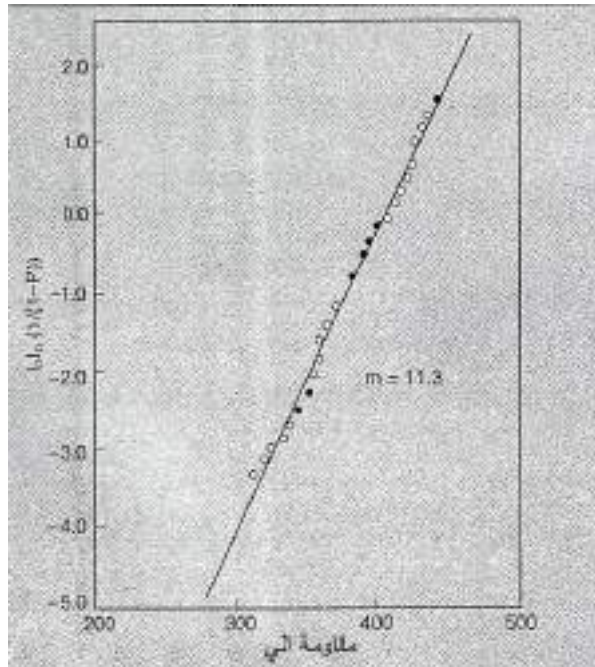
لقد وجد ان معامل ويبل يزداد عند درجات الحرارة العالية وهذا يعود الى تصدعات سطح المادة وهذه التصدعات تنتج عن عمليات قطع النماذج باستخدام شفرات ماس عالية السرعة. كما موضح في شكل (6-5) وشكل (5-5)



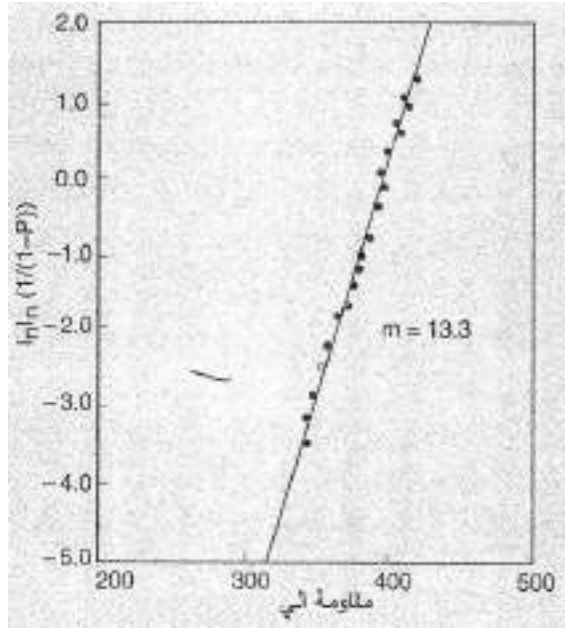
شكل (2-5): يمثل رسم SEM مجهري دقيق لسطح مصقول لكاربيد السليكون α الكثيف



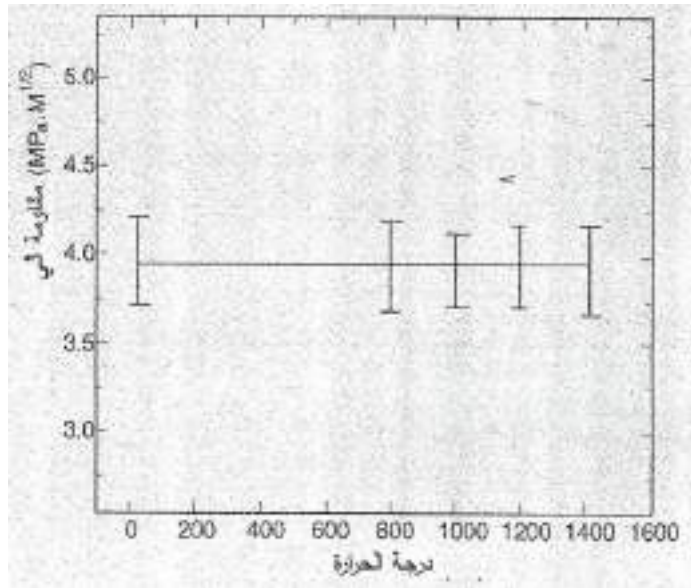
شكل (3-5): متانة اللي كدالة لدرجة الحرارة الى كاربيد السليكون α تشويب 0.5% وزن لكاربيد الكربون + 1% وزن كربون



شكل (4-5): يمثل معامل ويبر لمقاومة اللي في درجة حرارة الغرفة الى كاربيد السليكون المشوب α تشويب 0.5% وزن لكاربيد الكربون + 1% وزن كربون



شكل (5-5): يمثل معامل ويبر لمقاومة الي في درجة حرارة 1400°C الى كاربيد السليكون المشوب α تشوب 0.5% وزن لكاربيد الكربون + 1% وزن كربون



شكل (5-6): يوضح ان مقاومة الي لكاربيد السليكون α كدالة لدرجة الحرارة وان معدل مقاومة الي وجدت

تساوي $395 \text{ Mpam}^{\frac{1}{2}}$ وقيمة كاربيد السليكون α تساوي $3.55 \text{ Mpam}^{\frac{1}{2}}$

3-5-5: البنية الدقيقة (Microstructure)

ان وجود مسامات عديدة في الصورة المجهرية لكارييد السليكون كما في الشكل (5-7) مما يدل على ان الكسر يبدأ وينشأ من التشقق المتولد عن المسامات. هذا النوع من الكسر يتولد من المسامات الموجودة في عمق المادة. الشكل (5-8) يمثل صورة مجهرية لسطح الكسر لمادة كارييد السليكون نوع α ، ويظهر انتشار التشقق وبالتالي حدوث كسر تكون بدايته من المسامات الموجودة في عمق المادة.

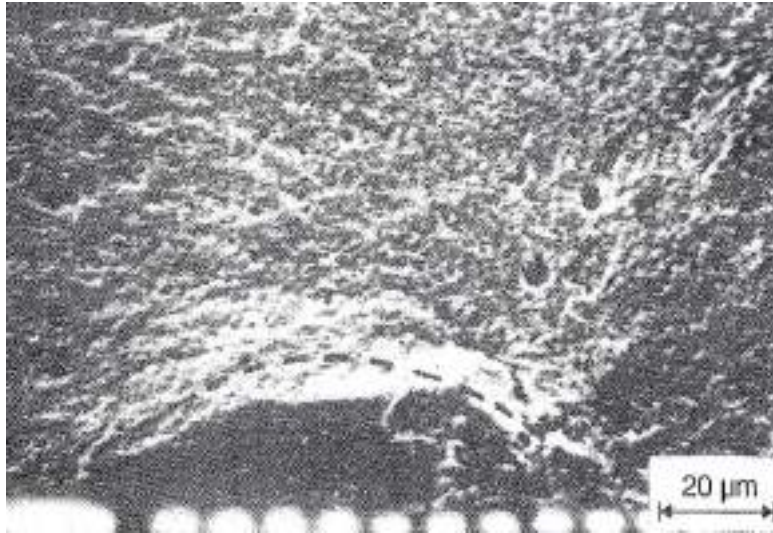
ان انتشار التشقق في المادة يتطلب حصول تشقق في الاواصر الداخلية للمادة عند حدود مناطق التشقق لهذا فان كثافة الاجهاد (σ_{max}) عند طرق التشقق يتطلب تساوي القيمة النظرية المحسوبة للاجهاد المتكون لغرض سحب الاواصر الذرية جانباً. وعند تسليط الاجهاد (σ) عندئذ يجب الاجهاد الاعظم (σ_{max}) وفق المعادلة التالية:

$$\sigma_{max} = 2\sigma(c/p)^{\frac{1}{2}} \dots 5-14$$

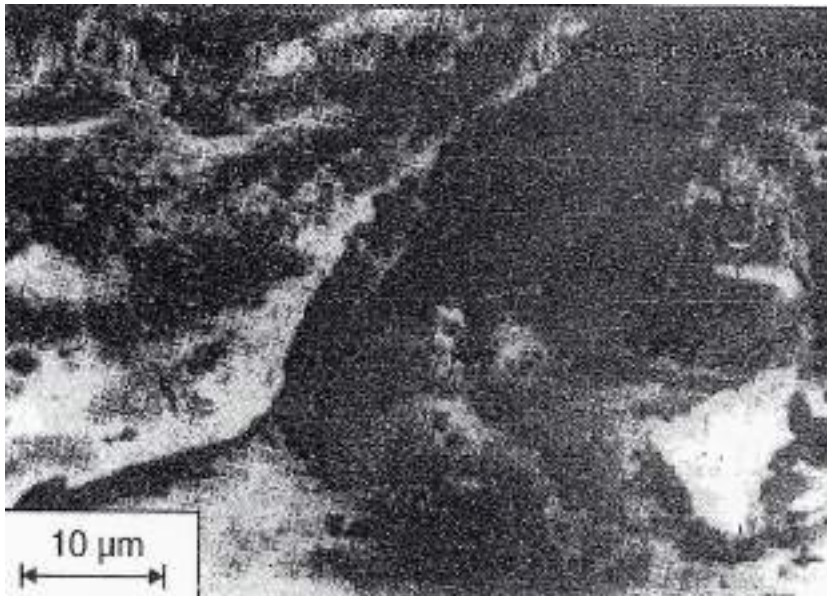
حيث p = نصف قطر منحنى التشقق

c = نصف طول التشقق.

في هذه الحالة فان نصف قطر منحنى التشقق الذي ينتج من الفجوات يكون ضئيل جداً ويكون اعظم اجهاد σ_{max} مساوي الى القيمة النظرية للاجهاد σ_{th} وتقريباً يساوي 390 ميكا باسكال وعليه فان معدل قيمة متانة الانحناء ايضاً تساوي 390 ميكا باسكال.



شكل (5-7): صورة فوتغرافية SEM تبين وجود فراغ كبير (منشأ التشقق).



شكل (5-8): يوضح صورة فوتغرافية SEM لتكسر فينتشر خلال نموذج صلبة.

الفصل السادس

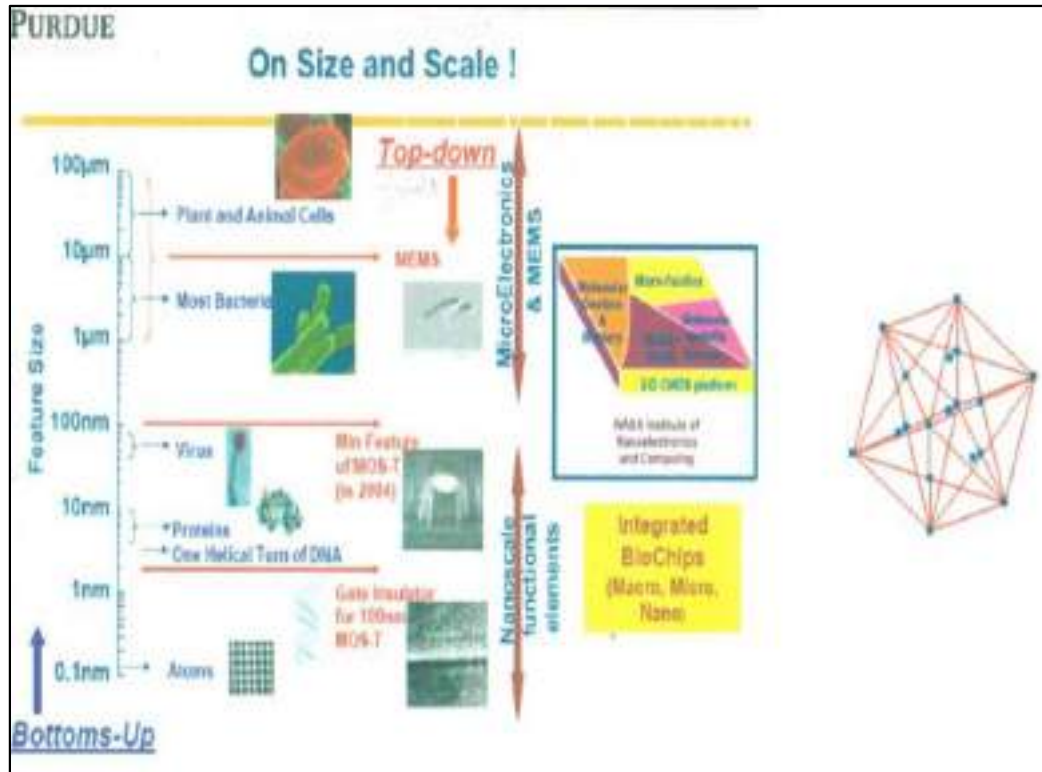
المواد النانوية وتطبيقاتها

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 لاتشبه خواص كل واحدة منها منفردة وتشبهها في التركيب وتختلف عنها في الحجم والابعاد وتتعامل بتقنية النانو مع الاطوال الصغيرة والتي مقدارها جزء من المليون. فالنانو اصغر بـ (80000) من قطر الشعرة ويحكمها علم الميكانيك الكمي وذات خواص كهربائية وميكانيكية ومغناطيسية وضوئية فائقة تختلف عما عليه في الاحجام الكبيرة. يجب الاخذ بنظر الاعتبار ما يلي:-

1. القابلية على التعامل مع الذرات المنفردة.
2. استخدام الات نانوية مجهرية مثل المجمعات (Assemblers) لها القدرة على دراسة الذرات والجزيئات.
3. إنشاء مجمعات 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 (6-1): يمثل طرق التصنيع الصعودية والنزولية

2-6: أنواع المواد النانوية: — Type of nano materials

تصنع المواد النانوية بأشكال مختلفة وفقاً للاستخدام وكما يلي: —

1-2-6 النقاط الكمية (Quantum dots)

عبارة عن جسيمات نانوية شبه موصلة ثلاثية الأبعاد، تتراوح أبعادها بين (1-2) نانو متر وتحتوي على إلكترونات التوصيل أو الأكسيتونات (عبارة عن زوج مترابط بين إلكترونات التوصيل وثقوب التكافؤ وعند تسليط عليها أشعة فوق البنفسجية (ultraviolet) تكتسب بعض إلكتروناتها طاقة كافية تمكنها من فك ارتباطها بالذرات وتجعلها تتحرك حول النواة مولدة كهرباء، وعند رجوعها إلى المدارات الخارجية (حزم التوصيل) تبعث ضوء وتعتبر الأكسيتونات ذات خواص إلكترونية ضوئية خاصة ويشار لها في بعض الأحيان بالذرات الصناعية تستخدم في صناعة الترانسسترات والخلايا الشمسية والتصوير الطبي. النقاط الكمية (Quantum dot) وهي جسيمات نانوية ذات الثلاث أبعاد. إن التغير في الأبعاد النانوية للجسيمات النانوية يسبب في تغير الخصائص الإلكترونية والضوئية وتعتمد هذه الخصائص على المساحة السطحية إلى الوزن أو الحجم. وتكون لها قابلية على التعلق

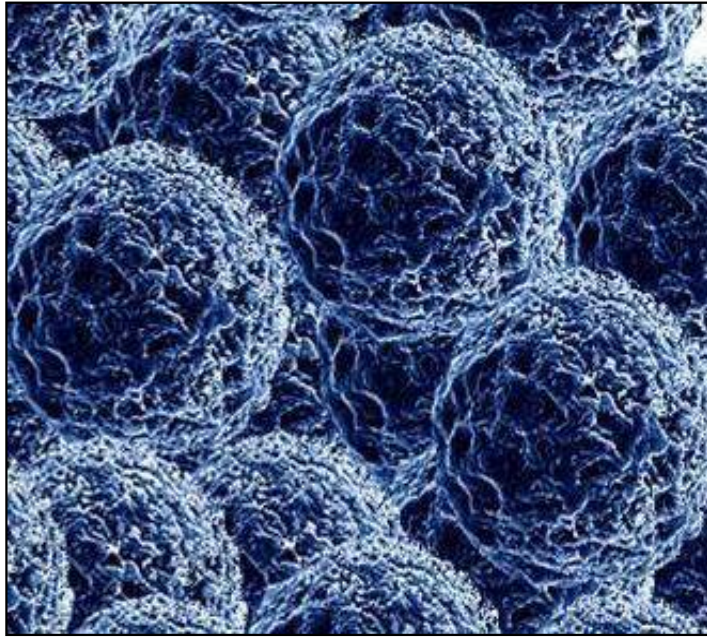
بالسائل او المحلول دون ان تطفو او تنغمر وذلك لان التفاعل (الالتصاق) بين سطح الجسيمات والسائل يكون قويا بحيث يعتمد على فرق الكثافة بينهما.

2-2-6 الفولورين (Fullerene)

عبارة عن جزيئات مكونة من 60 ذرة من الكربون ويرمز لها (C60) كروية الشكل يحتوي على 12 شكلا خماسيا و 20 شكلا سداسيا ويمكن تحضيره من عدد مختلف من الذرات مثل (C48)، (C36)، (C70) والاهم هو جزيء (C60) وله مركبات مختلفة مثل $Rbcs_2c60$ ، $C60 - CHB r_3$ ذات التوصيلية الفائقة وله القابلية على التمتعظ غير قابل للانكسار.

3-2-6 الكرات النانوية (Nano Balls) :-

وهي مواد نانوية تعود الى الفلورينات ومنها كرات الكربون النانوية وتتكون من C60 وانها خاوية المركز وشكلها يشبه البصل (Bucky) ويقدر قطرها 50 نانو متر كما في شكل (2-6)



الشكل (2-6): يمثل الكرات النانوية

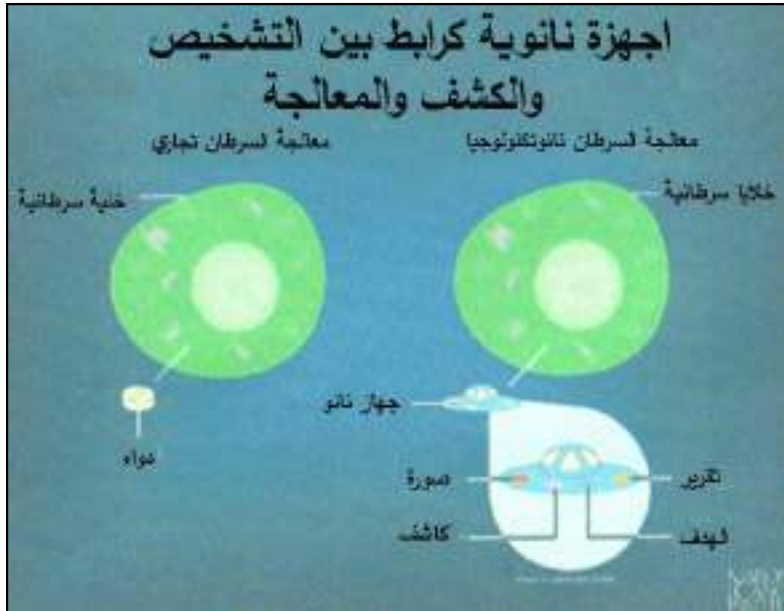
4-2-6 الجسيمات النانوية (Nano particles) :-

عبارة عن مجموعة كروية من الذرات او الجزيئات (او تجمع ذري او جزيئي مايكرو سكوبي) يتراوح عددها من بضع ذرات او جزيئات الى مليون مرتبط بعضها مع البعض بشكل كروي نصف قطرها بين (1-100) نانو متر. ان متوسط المسار الحر الذي تقطعه الالكترونات بين تصادمين مع

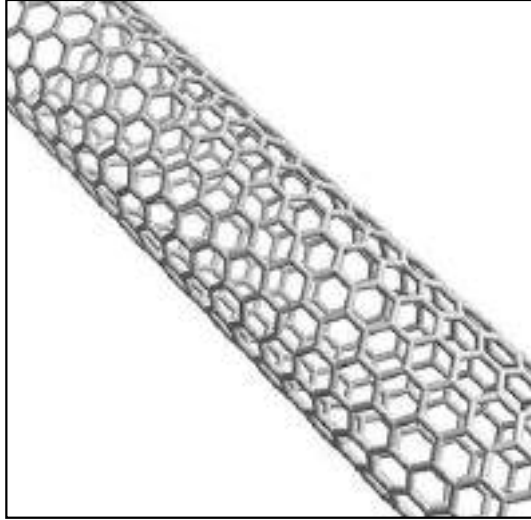
الذرات المهتزة طويل نسبياً وهذا يحدد التوصيلية الكهربائية. تقسم الاجسام النانوية وفقاً الى المقاييس النانوي الى ثلاثة انواع وهي:-

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 دندريمز (Dendrimers):- عبارة عن جزيئات البوليمر كروية الشكل لها تركيب تفرعي يشبه الشجرة او وهو تركيب بوليمري له تفرعات تشبه الشجرة وهو جهاز مستقبل لايصال الدواء الى الخلايا المصابة وتزويدها بالدواء دون حدوث اي نتائج سلبية. كما في شكل (3-6):-

- في الطلاء والاحبار.
- حمل الادوية والفيتامينات والارتباط بالخلايا داخل الجسم.
- معالجة الامراض السرطانية بالديناميكية الضوئية من خلال وضعها داخل الجسم وتسلط ضوء على الجسم من الخارج ومن خلال امتصاص الجسم للضوء وتسخين الجزيئات
- مولدة جزيئات الاوكسجين وتدمير الخلايا المريضة.

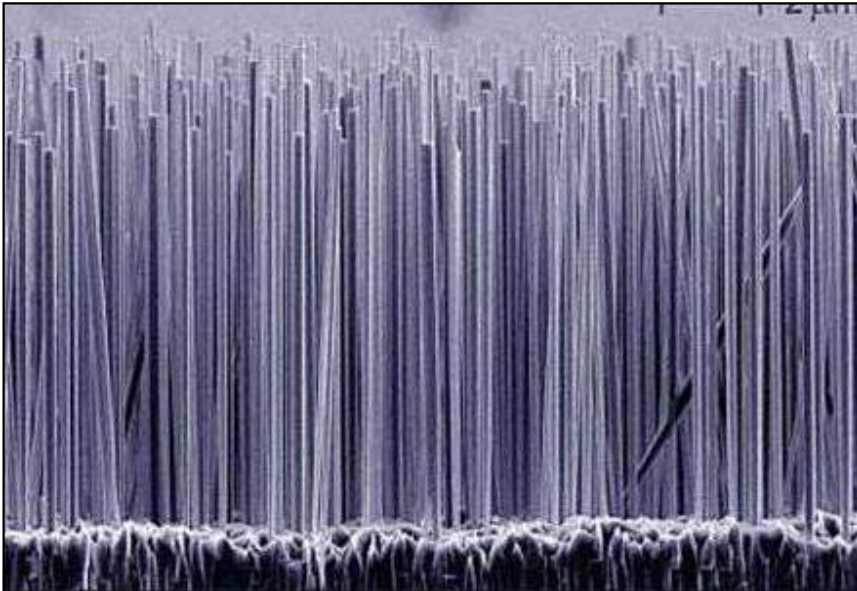


شكل (3-6): يوضح جهاز الدندريمز



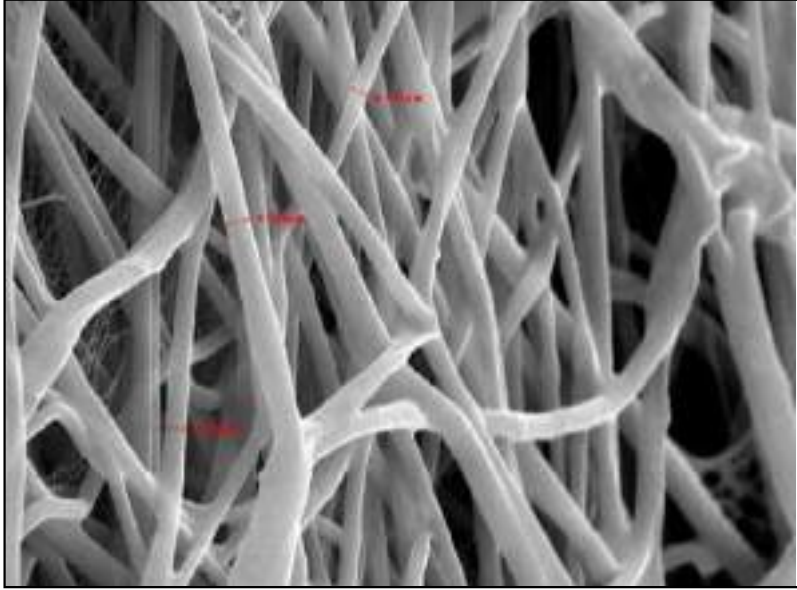
الشكل (4-6): يمثل الانابيب النانوية

6-2-6 الاسلاك النانوية (Nano wires) اسلاك ذات بعد واحد واطوال مختلفة قطرها يقل عن 1 نانو متر وتكون نسبة طولها الى عرضها اكثر من الف مرة وهي ذات توصيل كهربائي عالي نتيجة لحصر الالكترونات كميًا في اتجاه واحد كما في شكل (5-6).



الشكل (5-6): 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).



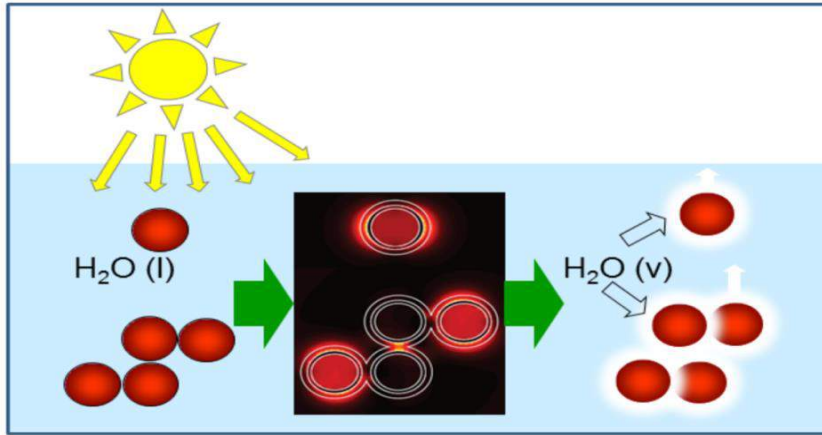
الشكل (6-6): يمثل الالياف النانوية

6-2-8 المتراكبات النانوية (Nano composites) وهي مواد ناتجة من عدة عناصر نانوية متحدة مع بعضها لتكون مركب نانوي ذات خواص افضل من خواص العناصر النانوية المنفردة التي تكونت منها.

6-2-9 المحول المحفز للعجلات (Catagytce converters for auto mobiles):-

هو مادة مساعدة تعمل على تعجيل معدل التفاعل الكيميائي دون المشاركة في ذلك التفاعل ويوجد بشكل صلب الجزيئات المتفاعلة في الغاز او في طور السائل هي مكثفة في سطح الحفاز وفي بعض نقاطه تحدث بعض التفاعلات الداخلية مما تسبب في زيادة معدل التفاعلات الكيميائية. موقع التكثيف على الحفز هو سطح معاب يتلائم مع اوجه الذرات الداخلية او الجزيئات وحزمها كما في شكل (6-7) المتكونة بين المواقع المعيبة والاجزاء المكثفة. هنالك عدة انواع من السطوح المعابة ولها عدة فوائد منها تقليل انبعاث الملوثات الخارجة من العوادم مثل CO_x ، No_x (حيث ان x متغير)، والهيدروكربون غير المحترق. يدخل الهواء المنبعث من ماكينة العجلة الى العوادم وهو خليط من الغازات

وتمر فوق المخفر مما يؤدي الى تحليلها حيث يتحلل (No_x) الى جزيئات (O_2) وذرات النيتروجين واول اوكسيد الكربون كذلك يتحلل الى الكربون والاكسجين وهي مواد غير ملوثة.

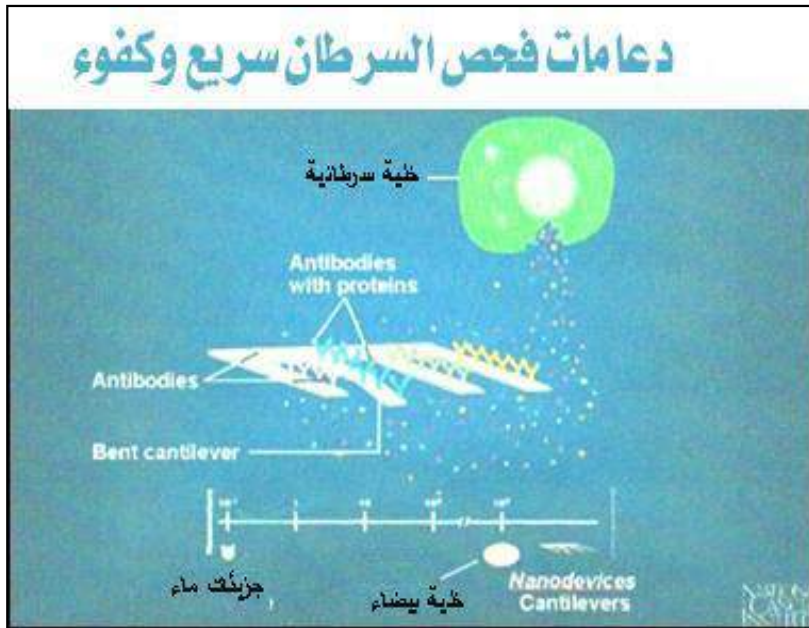


الشكل (6-7): يمثل محولة محفزة.

الشكل (6-7) يوضح إستخدام تقانة النانو في ترشيح وتنقية العوادم الناتجة من محركات الاحتراق الداخلي.

6-2-10 الانابيب الكربونية النانوية (Carbon Nano tubes):-

عبارة عن صفيحة احادية من الكرافيت ملفوفة على شكل انبوب اسطواني جوانبه مغطاة بالكربون نوع 60 على شكل نصف دائرة قطرها بين 2-19 نانو متر. الشكل (6-4) يوضح انبوب نانوي من الكربون وبمقياس 100 نانو متر او اقل. كل انبوب نانوي هو عبارة عن صف من الذرات الاحادية تتكون من ملايين الذرات طوله اكبر من قطره وجدرانه الكربونية تتكون من اسطوانات متمركزة ومن خواصه الصلابة وشدة المقاومة وقوة شدة تمتد بين 50 - 200 كيكا باسكال وهذا اقوى معدن معروف وتمده الطولي يعادل 1000 كيكا باسكال والاجهاد بين 5-20 وله مقاومة عالية وخواص كهربائية جيدة وتصنع هذه الانابيب من مواد غير عضوية مثل اكاسيد الفلزات (اوكسيد الكانديوم، اوكسيد المنغنيز، المولوبيديوم) وهي تشبه انابيب الكربون النانوية ولكن اثقل منها واطف 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 الدعائم النانوية

3-6: تطبيقات المواد النانوية (Application of Nano Technology)

1-3-6 التطبيقات الطبية (Medical Application)

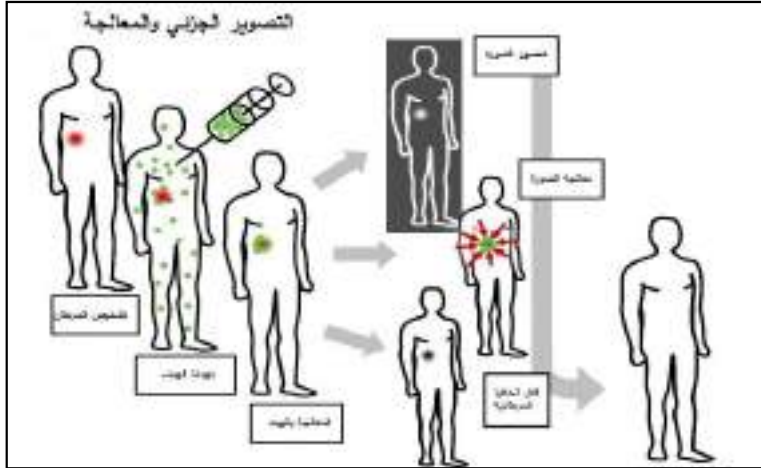
يمكن تقسيم تطبيقات النانو الطبية الى:-

1. تطبيقات المدى القريب مثل مستحضرات التجميل ودهانات الوقاية من الشمس ومركبات 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. الاجهزة الطبية النانوية:- وتشمل اجهزة التشخيص الدقيق واجهزة التصوير الطبي التشخيصي مثل استخدام صبغات الاشعة الطبية بحيث تصل الى الاماكن المطلوب تشخيصها.
5. اجهزة لصق جزيئات النانو باجسام مضادة وارسالها لتلتحم بالمكروبات داخل الجسم ومن ثم استلام اشارات من جزيئات النانو لتشخيص الاصابة بهذه الماكروبات.

6. علاج الاضرار الخلوية ويتم في علاج السرطان حيث يتم ارسال غواصات نانوية او اصداق نانوية محملة بجزيئات النانو الى الخلايا السرطانية وتتمركز فيها ومن ثم يتم تسخينها عن طريق موجات ترددية معينة مما يؤدي الى قتل خلايا السرطان دون الاضرار بخلايا الجسم كما في شكل (6-8).
7. استخدام النانو في صناعة نواقل متناهية الصغر تحمل الجرعات الدوائية وهي مصممة بطريقة لاتتعرف عليها خلايا المناعة في الجسم وتقوم بعمليتين عند وصولها منطقة الورم.
8. غلق الشعيرات الدموية التي تغذي الورم السرطاني.
9. اطلاق المكونات الكيميائية او الاشعاعية لقتل الخلايا السرطانية.
10. استخدام بعض انواع جسيمات النانو لبناء الانسجة الجلدية واعادتها الى حالتها الطبيعية وبمساعدة الليزر.
11. عمل لحام 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 الاعطاب 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 استخدام الجسيمات النانوية في التصوير بالرنين المغناطيسي لتحديد مواقع الأورام السرطانية بدقة عالية ، كما أنها تدخل في تصنيع الأدوية عن طريق مسحوق النانو وهو عبارة عن مركب نانومتري قطره أقل من 100 نانومتر، هذا بالإضافة إلى تقنية توصيل الأدوية والعقاقير عن طريق الأنابيب النانومترية كما في الشكل (6-9).



الشكل (6-9): يوضح كيفية توصيل التصوير والمعالجة عن طريق الأنابيب النانومترية.

3-3-6 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 التسسمم البكتري
2. علاج الفشل التنفسي
3. علاج الاصابات الجسمية
4. علاج الامراض الوراثية من خلال احوال واستبدال الكروموسومات المعينة.

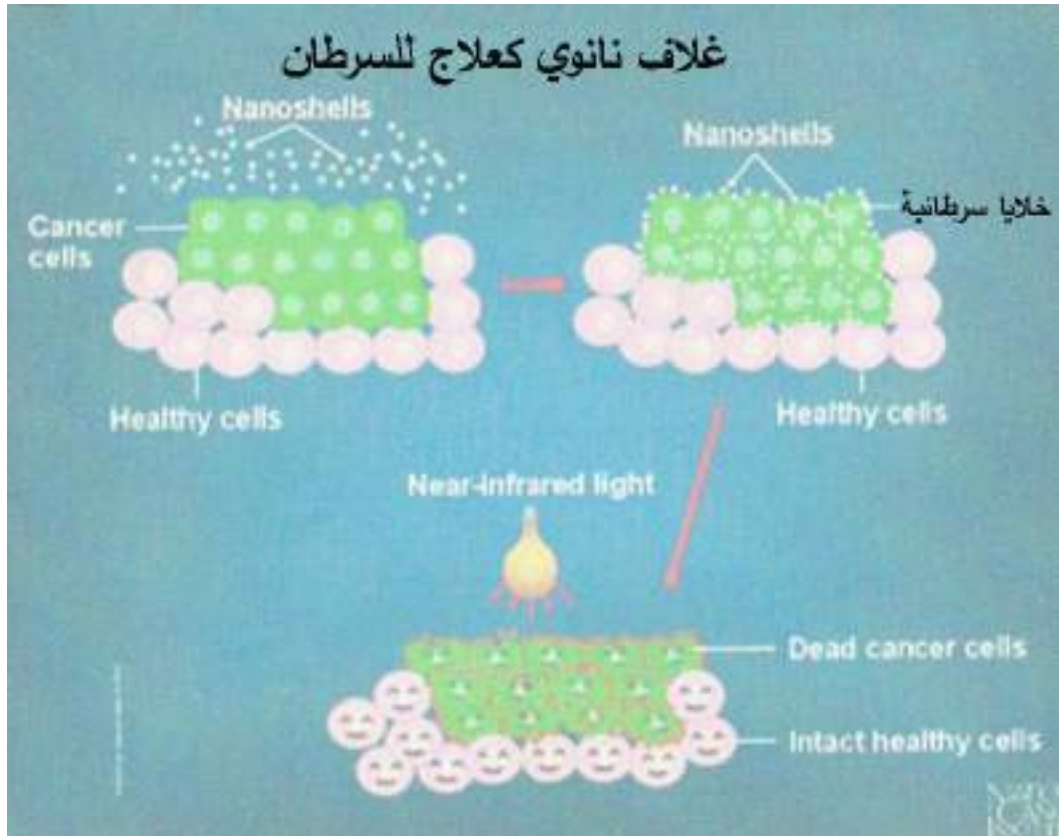
4-3-6 المنتجات الطبية النانوية (Medical nano products)

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 الطبي
3. كبسولة نانوية لتوصيل الادوية الى اماكن محددة في الجسم

5-3-6 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 اصداغ النانو في علاج الخلايا السرطانية

6-3-6 التطبيقات العسكرية (Nano Military): - ان اهم تطبيقات النانو في المجالات 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 للصدمات الحرارية والميكانيكية المختلفة.
3. تصنيع طائرات صغيرة الحجم من مواد نانوية تستطيع اختراق الرادارات.
4. المباني وامعسكرات ومعدات التمويه.
5. ملابس الميدان المصنوعة من الياف دقيقة متناهية الصغر متعددة الالوان للتمويه العسكري والقتالي المصنوعة من المواد النانوية.
6. تصنيع الروبوتات النانوية (Nano robots) ذات الاحجام الصغيرة المستخدمة لتفتيش مواقع القتال

7. صنع طائرات صغيرة تجسسية.
8. صنع حشرات صغيرة بحجم 200 مايكرون 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 (6-11).



الشكل (6-11): 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 بديل الكتروني لجزء من دماغ الانسان (قرن امون) لتحميل الذاكرة بمعلومات كثيرة وتخزين المعلومات المعقدة لتحقيق التواصل بين ادمغة الناس.

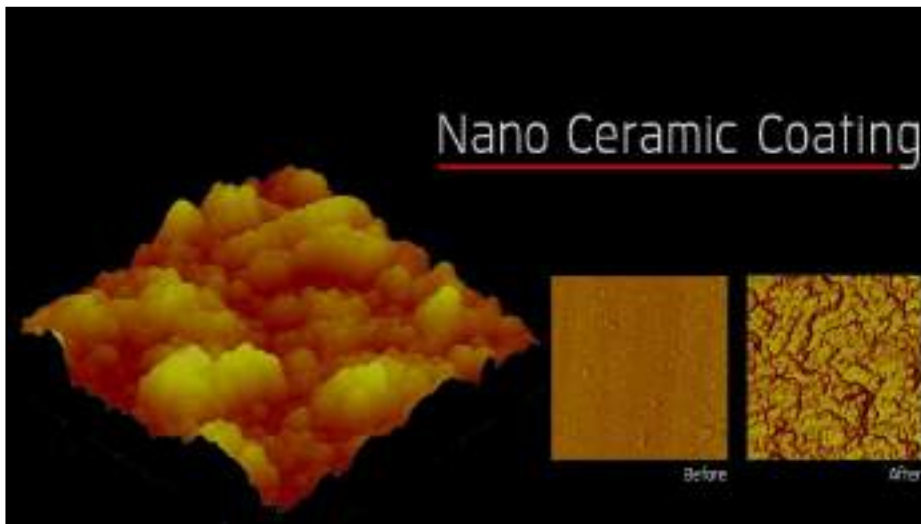
7-3-6 الادوات المنزلية :- Home apparatus

- التنظيف الذاتي للالوانى والسطوح للاجهزة المصنوعة من المواد السيراميكية النانوية والزجاج كما في شكل (6-12).



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 جداً 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 بؤبؤ العين وتستخدم في صناعة قرنية العين كما في الشكل (6-14).



الشكل (6-14): يوضح استخدام تقنية النانو في البصريات.

9-3-6 الاتصالات: - communication

- تصنيع الشرائح الصغيرة (Micro chips) المستخدمة في الاتصالات والحاسوب والادوات الطبية.

10-3-6 الاغذية النانوية: - Nano Foods

تمكنت شركة كرافت (Kraft) صنع مشروبات مبرجة الالوان ولا طعم لها متضمنة جزيئات النانو للون 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 واليوريا ، والشاي النانوي بالإضافة إلى شوكولاتة الحماية التي تسمى نانوسويتيكال شوكليت التي تحتوي على كتل نانوية تعمل على تحسين المذاق دون الحاجة إلى إضافة السكر كما في الشكل (6-15).



الشكل (6-15): يوضح استخدام تقنية النانو في صناعة الأغذية.

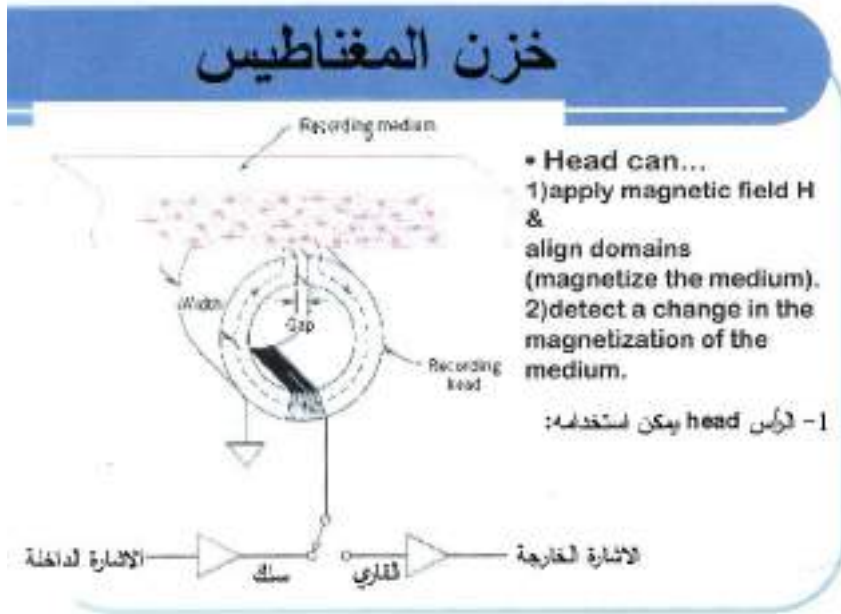
المصباح النانوي: تستخدم تقنية النانو في مجالات عدة للطاقة التي تتمثل في التخزين والتحويل وتحسين التصنيع، فهناك المصباح النانوي الباعث للضوء الذي يؤدي إلى ترشيد إستهلاك الطاقة الكهربائية في الإضاءة، كما أنها تساعد في زيادة فعالية تحول الضوء الحراري من خلال إستخدام الهياكل النانوية من الحزم ذات الفجوات، 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.

4-6 تطبيقات المواد المغناطيسية Application of nano magnetite materials

تستخدم المواد المغناطيسية في جميع الاجهزة والمعدات الكهربائية مثل المحركات الكهربائية و المحولات والمولدات والمعدات الكهربائية المختلفة و مواد خزن المعلومات، انتاج المغناط القوية الدائمة في القدرة الكهربائية.

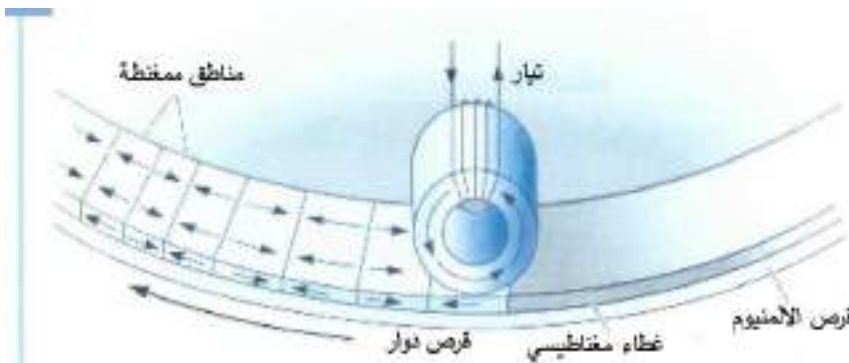
الخزن المغناطيسي: تخزن المعلومات وتسترجع بواسطة الاقراص المغناطيسية و باستعمال الرؤوس الكهرومغناطيسية وكما في شكل (6-16)

جزء الرأس يحتوي على مجال مغناطيسي وحقول مصطفة على استقامة واحدة تمثل وسط التخزين المغناطيسي الذي يطرأ في مغناطيسية الوسط.



الشكل (6-16): يمثل محولة محفزة.

القرص الدوار عبارة عن مقاطعات رأسية مغناطيسية على شكل قرص دوار تقوم هذه الرؤوس المغناطيسية بعملية الحزن من خلال مرور تيار كهربائي يمر خلال القرص كما في شكل (6-17 أ - ب)

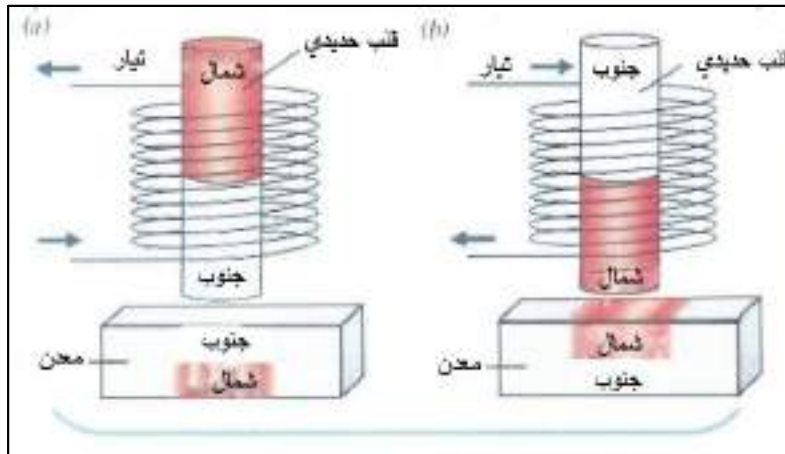


شكل (6-17) أ

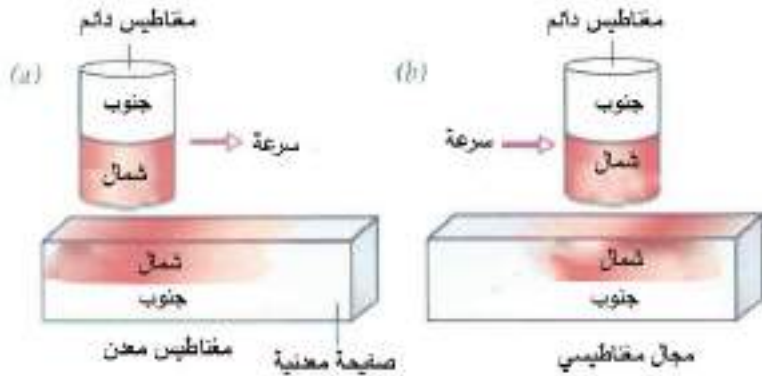


شكل (6-17) ب

استخدام المجالات الكهربائية في المصاعد الكهربائية وكما في الشكل (6-18 أ - ب)



شكل (6-18) أ



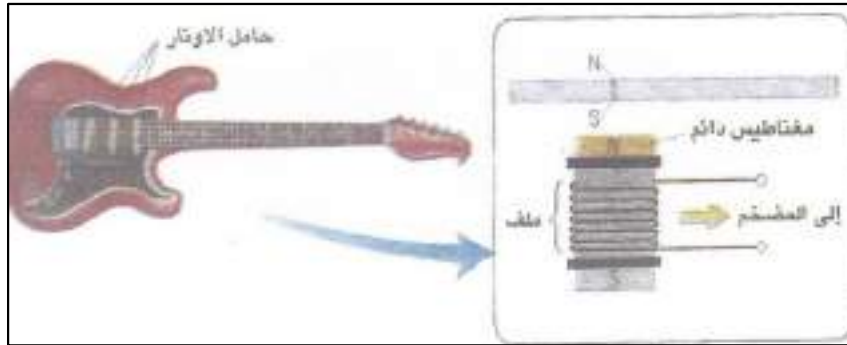
شكل (6-18) ب

استخدام ظاهرة الحث الكهرومغناطيسي في تخزين المعلومات في بطاقة الائتمان كما في شكل (4-19 أ- ب) عند تحريك بطاقة الائتمان (بطاقة تخزين المعلومات الممغنطة امام ملف سلكي يستحدث تيار كهربائي ويضخم ويحول الى نبضات فولتية فيها المعلومات المطلوبة).



شكل (6-19) أ : بطاقة الائتمان

تصنع اوتار القيثارة من مواد مغناطيسية تتمغنط خلال اهتزازها بواسطة ملفات سلكية يحتوي كلاً منها على ساق مغناطيسية وتوضع هذه الملفات تحت اوتار القيثارة وعند اهتزازها يستحدث فيها تيار كهربائي متناوب تردده يساوي تردد الاوتار كما في شكل (6-19 ب)



شكل (6-19) ب: القيثارة الكهربائي

5-6 تطبيقات النانو في معالجة المياه: Nano application in water treatment
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 (1-20).



الشكل (6-20): يوضح استخدام تقنية النانو في معالجة ملوثات المياه.

6-6 الزراعة النانوية: Nano- agriculture

تعمل تطبيقات النانو على تحسين إنتاج الغذاء بالكامل بداية من بدء عملية الإنتاج وإنهاءً 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.

6-7 تقانة النانو في مستحضرات التجميل:

Nano technology in cosmetic materials

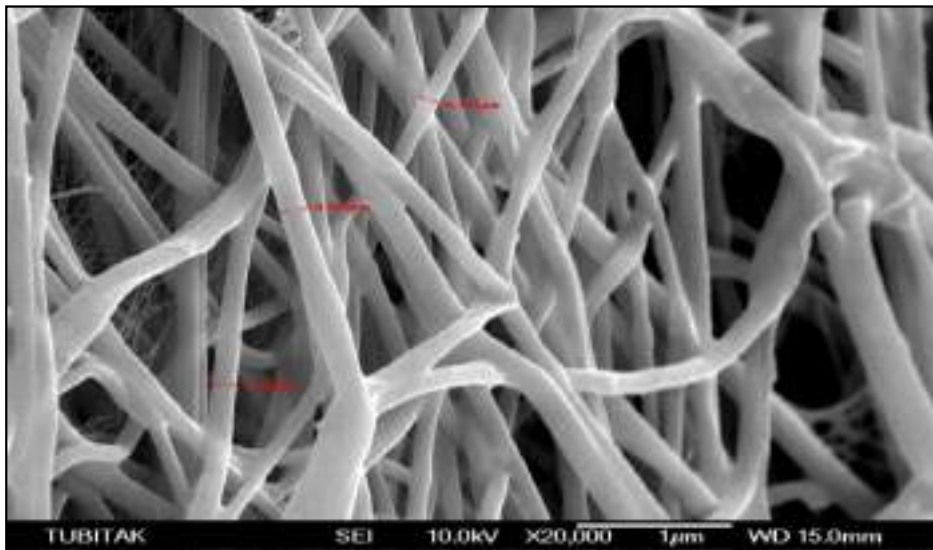
من أهم مجالات تقانة النانو في مستحضرات التجميل هي صناعة واقٍ لأشعة الشمس المكونة من جزيئات نانو معدنية مثل ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي أو أكسيد الزنك النانوي الذي يحمي الجسم من أشعة الشمس فوق البنفسجية كما في الشكل (6-22).



الشكل (6-22): يوضح إستخدام تقانة النانو في مستحضرات التجميل.

8-6 الألياف النانوية في صناعة النسيج: Nano-Fiber in texture industry

تستخدم الألياف النانوية في صناعة أقمشة مقاومة للمياه والبقع كما أنها مقاومة للألكنماش، 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 إستخدام الألياف النانوية في صناعة الأقمشة.

9-6 تطبيقات النانو في البناء: Nano technology in building

تساهم تقنيات النانو بزيادة معدل بناء المنشآت وناطحات 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 wails 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 أسيمنتية يتم طليها بثنائي أوكسيد التيتانيوم، 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 لثنائي أوكسيد التيتانيوم 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 وبلاط السيراميك. وثمة أمثلة على هذه الإستعمالات. ففي روما، صنعت الجدران المقوّسة لكنيسة ميزريكورديا العصرية التصميم من خرسانة ذاتية التنظيف تساعد في بقاء سطوحها بيضاء لامعة. وفي اليابان، تمت

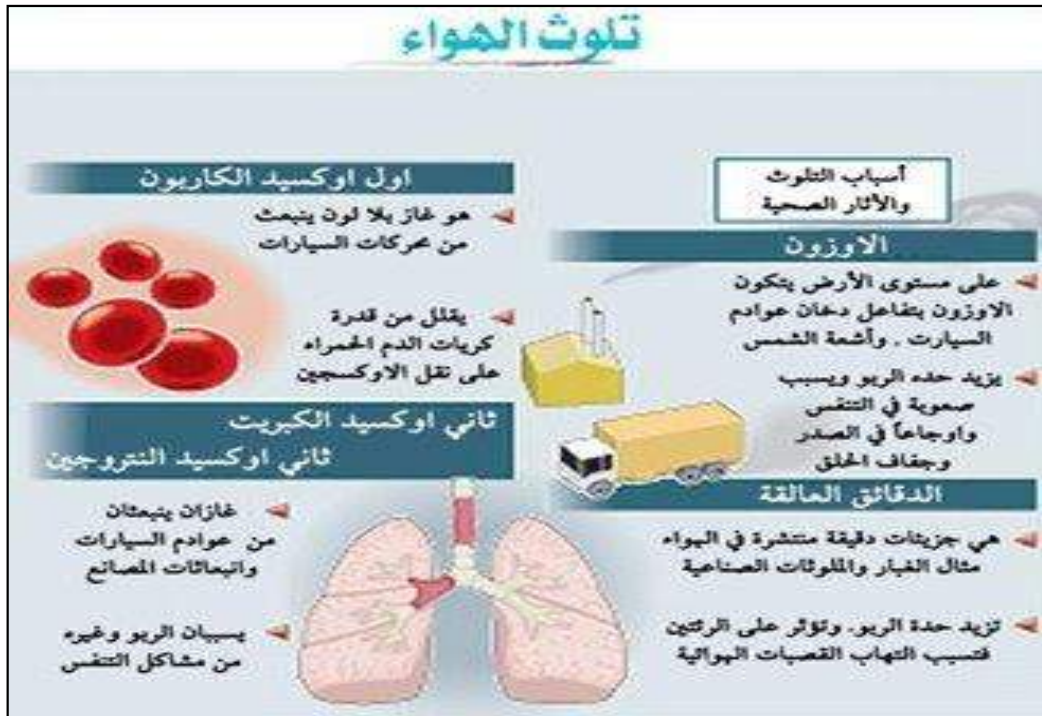
تغطية عدة أبنية حديثة، من بينها مبنى مارونوشي في وسط العاصمة طوكيو ببلاط مخفر ضوئياً للحد من زوال الألوان نتيجة التلوث.

و يعمل «Crestal active» حيث يقوم بتفكيك غازات أكسيد النيتروجين، فتتحول إلى حمض النيتريك الذي يتفاعل سريعاً مع كربونات الكالسيوم الموجودة في الطلاء ، فينتج التفاعل نيترات الكالسيوم وكميات قليلة من الماء وثنائي أكسيد الكربون. لاحقاً، تذوب نيترات الكالسيوم في الماء وتزال بسهولة عن غشاء الطلاء ليكرر عملياته التنظيفية (Free Radicals) على الغشاء الرقيق للطلاء، وتخزن طاقة الضوء ثنائي أكسيد التيتانيوم ، فيحول بخار الماء إلى جذوره الحرة. كذلك، يحتجز ثنائي أكسيد التيتانيوم غازات صناعية مثل أكاسيد الكبريت، فتتحول إلى نيترات الكبريت الأقل ضرراً. وهو يمنع البكتيريا والعفن والأوساخ من الالتصاق بالسطوح المطلية به. وثمة 17 ألف لوح من الزجاج الذكي تكوّن ظلة محطة (سانت بانكراس) للقطارات في لندن، تم طلاؤها بطبقة تحتوي على ثنائي أكسيد 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 Nano application in environment

10-6-1 وقائي: protection

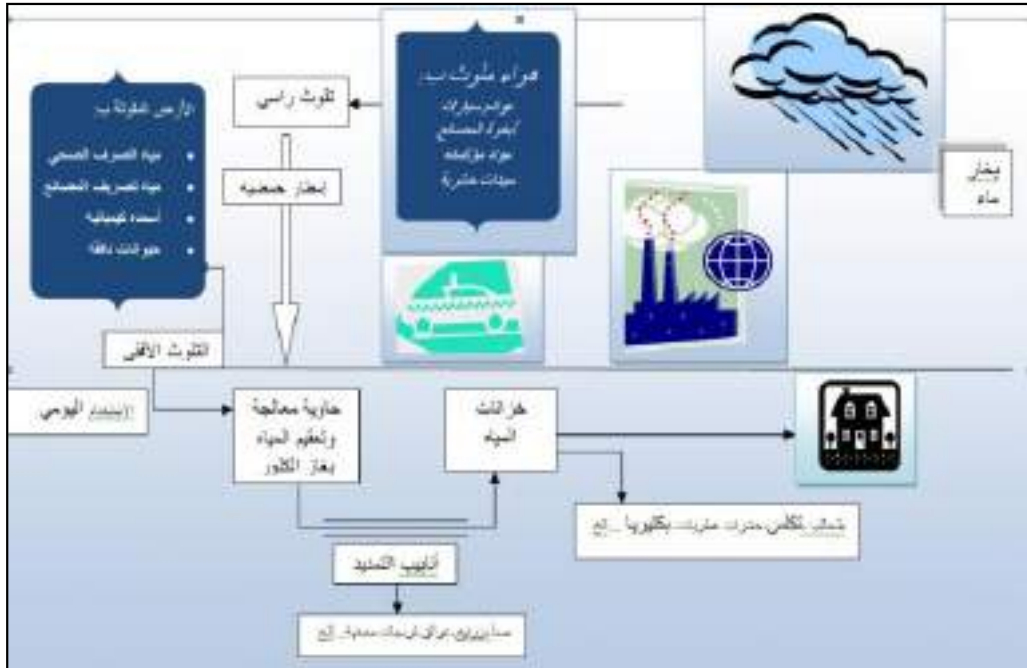
إنّ وجود جسيمات عضوية وغير عضوية في الهواء غير التركيبية الطبيعية له هي التي تشكل تلوث الهواء. ومسببات تلوث الهواء كثيرة، وهي الأكثر إنتشاراً، ولعل أبرزها (عوادم المصانع والسيارات ، الإشعاعات الذرية الطبيعية والصناعية، والأشعاعات والموجات الناتجة عن الأجهزة الإلكترونية). وتلوث الهواء يعني الضرر بالمرتبة الأولى للنبات وصحة الإنسان، وإنّ ارتفاع درجة الحرارة وظاهرة الاحتباس 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

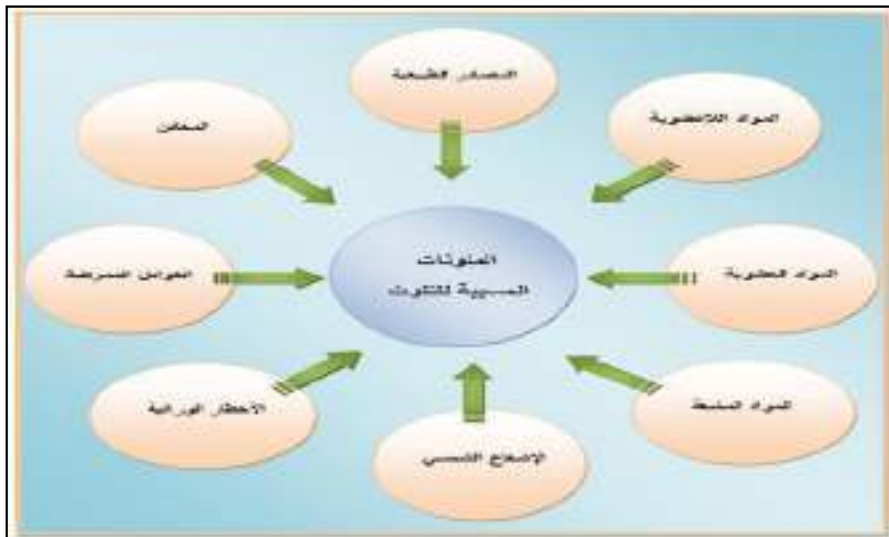
لا يخفى على أحد أهمية الماء للإنسان ولكل الكون ، ولا يغفل أحد عن الحيز الكبير الذي يشغله الماء من الكرة الأرضية ، حيث يشكل نسبة 71% من الأرض، و70% من جسم الإنسان ، وقد أثبتت دراسات أن الخلية الصغيرة تعتمد في بناءها على الماء، فإذا تلوث الماء هذا يعني أنه أخطر أنواع التلوث على كافة المستويات. وتتمثل أسباب تلوث الماء في تلوث مياه البحار والآبار من وصول النفايات والمواد الضارة إليهما ، وتلوث مياه الأمطار؛ فالمطر قبل نزوله للأرض يسير بالسحاب 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 تصل للآبار، وعوادم المصانع والمبيدات الحشرية. ويصل التلوث لجسم الإنسان عن طريق تناوله للنبات واللحوم التي وصل إليها التلوث من الحشرات، وهو كسم بطيء للإنسان، هذا إذا لم تصل المياه الملوثة إلى المزارع والنبات فسيكون كل ما يؤكل سام كما في الشكل(6-26).



الشكل (6-26): يوضح أسباب تلوث الماء.

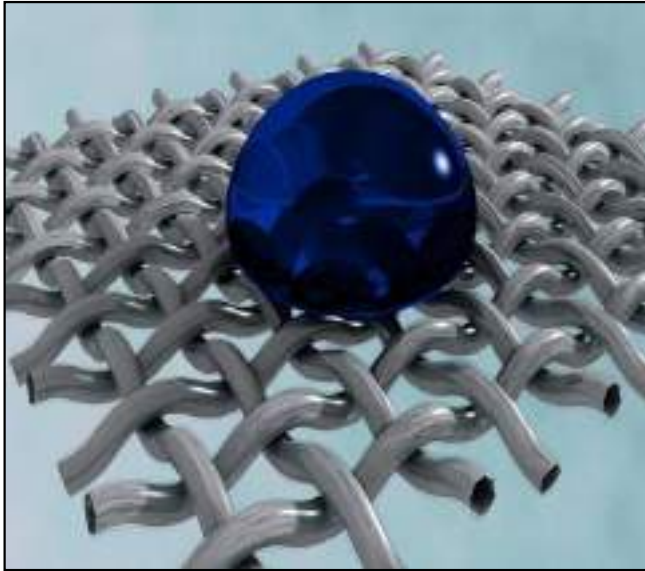
3-10-6 تلوث التربة (التلوث الأرضي): Earth contamination

وهو وصول الملوثات للتربة، وتأثيرها بالأسمدة الكيميائية العضوية والغير عضوية ، وإن للزحف العمراني للمناطق الزراعية هدر للتربة الخصبة الصالحة، مما أدى إلى ظهور ظاهرة التصحر كدليل للتلوث كما في الشكل (6-27).



الشكل (6-27): يوضح أسباب تلوث التربة.

Nano technology air and water refinement



الشكل (6-28): يوضح استخدام تكنولوجيا النانو في تنقية المياه والهواء.

تشير الإحصائيات إلى أن نحو عُشر 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 طوّر الباحثون في (معهد التكنولوجيا الهندي بمدراس) نوعاً جديداً من الأنظمة المحمولة لتنقية المياه المعتمدة على نظم الترشيح النانوية للجسيمات متناهية الصغر.

وقام العلماء بهذا العمل كمساعدة للوصول إلى الأهداف الإنمائية للألفية التي أعلنت عنها الأمم المتحدة عن طريق مضاعفة عدد الأشخاص الذين يمكنهم الحصول على مياه الشرب المأمونة باستمرار بحلول عام 2015م. وإبتكرت المجموعة البحثية من العلماء الهنود نظاماً محمولاً لتنقية المياه يرشح (10 لترات) من المياه النظيفة في الساعة. ويزيل المرشح (الفيلتر) النانوي الموجود في الجهاز الجزيئات متناهية الصغر من المعادن الثقيلة كما يزيل جميع الملوثات و المخاطر البيولوجية الناجمة عن الطحالب و الفطريات و البكتيريا و الفيروسات وغيرها.

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 بالماء 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 مرشحات بمكونات منفصلة لتنقية المياه من المايكروبات والمواد الكيميائية، فيمكن تخصيص نظام لتخليص المياه من الملوثات الميكروبية أو الملوثات الكيميائية أو كليهما اعتماداً على إحتياجات المستخدم.

وفي هذا النظام يتبين أن مرشح الميكروبات يعتمد على الفضة النانوية المضمّن في "قفص" مصنوع من الألومنيوم و الكيتوزان ، وهو نوع من الكربوهيدرات المشتقة من كيتين القشريات. وتستخدم في هذا المرشح (الفلتر) الجزيئات النانوية التي تطلق أيونات الحديد و الزرنيخ المحصورة لصنع المرشح الكيميائي. ويمكن أن تُستخدم تقنية "القفص" مع الجسيمات النانوية الأخرى لتنقية الملوثات المستهدفة مثل الزئبق.

ويقتل الغشاء المرشح في الجزء العلوي البكتيريا و الفيروسات، والكتلة المحورية في الجزء السفلي يُمكن أن تكون مخصصة للتزود بالمرشح الثاني للرصاص أو الزرنيخ، ولا يتطلب ترشيح المياه أي كهرباء لأنها مصنوعة من المرشحات الشبيهة بالطمي في درجة حرارة الغرفة، وتتحد ألياف الكيتوزان مع جزيئات هيدروكسيد الألومنيوم النانوية ($AlOOHNp$) لتشكيل "قفص" من مادة شبيهة بالطمي لحماية الفضة النانوية من الترسب حتى لا تُقلّل 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. ويتكون هذا النظام الجديد من عملية ترشيح على مرحلتين، ويوفر (10 لترات) من المياه النظيفة في غضون ساعة واحدة.

ويقول الفريق: "إن التحدي الأكبر الذي واجهنا كان معرفة كيفية نقل أيونات الفضة إلى المياه لتتم معالجتها من دون استخدام أي كهرباء". وكان على العلماء الإلتزام أيضاً باستخدام كمية ضئيلة من أيونات الفضة لتلبية معايير السلامة الدولية.

ولقد تغلب العلماء على هذه المشكلة عن طريق إستخدام المواد الجديدة التي توظف الفضة النانوية عن طريق حصارها داخل بنية صغيرة تشبه القفص مصنوعة من مواد صلصالية. وإستخدام العلماء جسيمات نانوية أخرى لإنشاء مرشحات تقتل الميكروبات وتمتص المعادن الثقيلة من المياه، مما يجعلها صالحة للشرب وإستخدامها في أغراض الطهي.

وتقوم المرحلة الأولى بالتخلص من الفيروسات و البكتيريا وغيرها من الكائنات الحية الدقيقة الخطيرة الأخرى، وتقوم المرحلة الثانية بإمتصاص المعادن الثقيلة مثل الرصاص و الزرنيخ. 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) سنوياً فقط دون إستخدام أي مصدر للطاقة.

وهذه المرشحات تعمل جيداً لسنة واحدة أي تجهز (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 سنوياً. 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 سنوياً 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 يُمكن إتاحتها للبيع كما في النموذج الاولي للمرشح الموضح في الشكل (6-29).



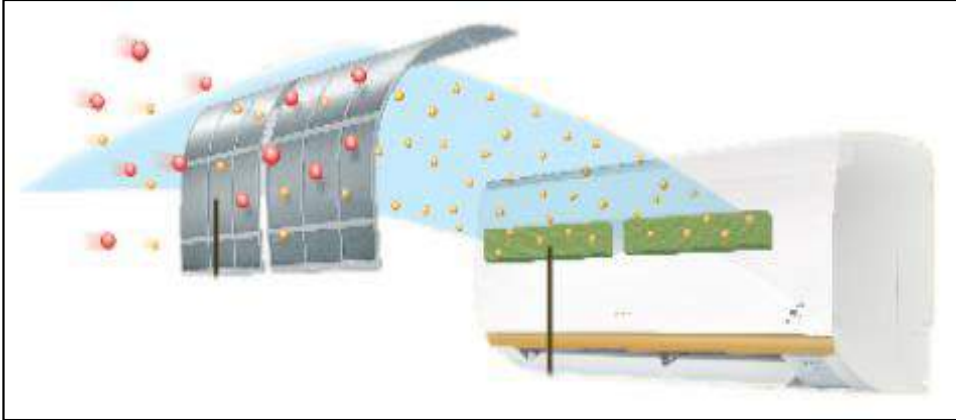
الشكل (6-29): يوضح صورة للنموذج الأولي للمرشح النانوي.

12-6 تكنولوجيا النانو لتنقية الهواء Nano technology in air refinement

كثيرا ما نسمع ونشاهد اليوم، تقارير عن توافر أجهزة تكييف مزودة بفلاتر هوائية خاصة قادرة على التخلص من البكتيريا العالقة بجو الغرف المغلقة وتنقيته من العوالق الدقيقة التي تضر جسم الإنسان عند إستنشاقها. ونشاهد كذلك في الأسواق كثيراً من الأجهزة التي توظف المحفزات الضوئية النانوية لتنقية الوسط الهوائي الداخل للمنازل وتخليصه من الروائح الكريهة.

- فلتر تنقية الهواء باستخدام تقنية النانوتيتانيوم

تعتبر تنقية الهواء باستخدام النانو تيتانيوم من التقنيات الحديثة الرائدة ، وفيها 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 للبكتريا:

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 مرشح لتنقية الهواء.



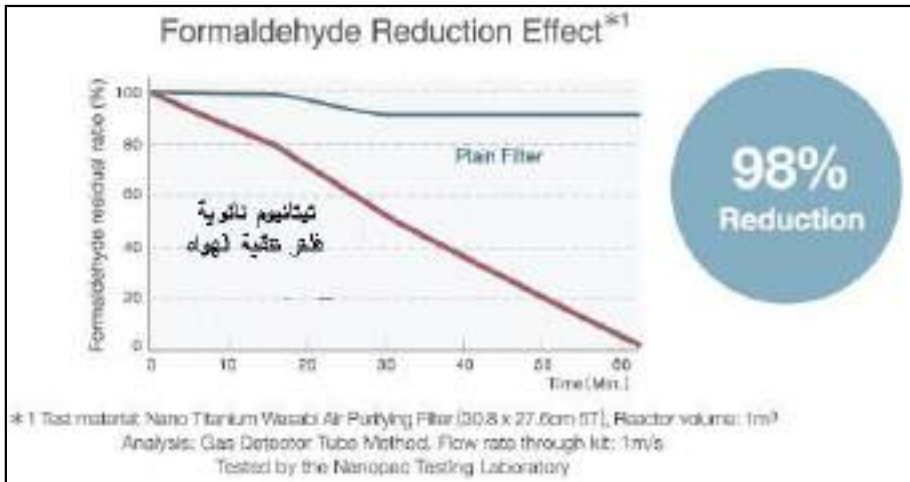
الشكل (6-31 ب): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم ضد البكتيريا

2- مضاد لمسببات الحساسية:

يعالج فلتر تنقية هواء النانوتيتانيوم نشاط مسببات الحساسية الضارة مثل عثة الغبار وغاز الفورمالدهيد بفعالية والتي قد تسبب أمراض الحساسية مثل مرض الربو كما في الشكل (6-32).



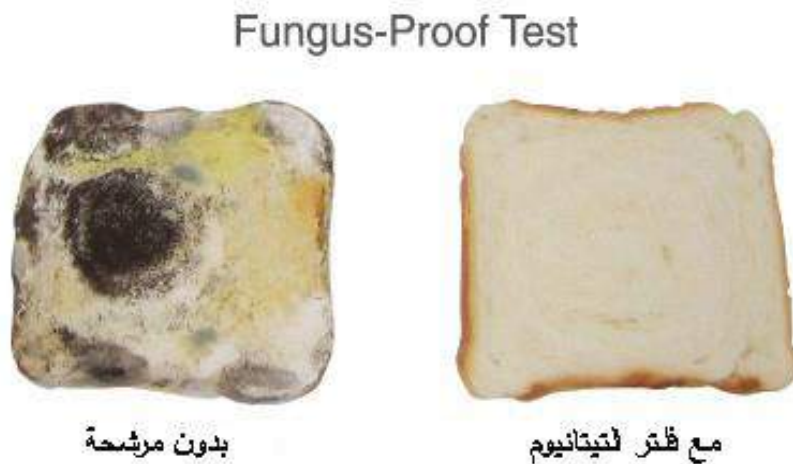
الشكل (6-32 أ): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم ضد البكتيريا



الشكل (6-32 ب): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم ضد مسببات الحساسية

3- القضاء على العفن والفطريات:

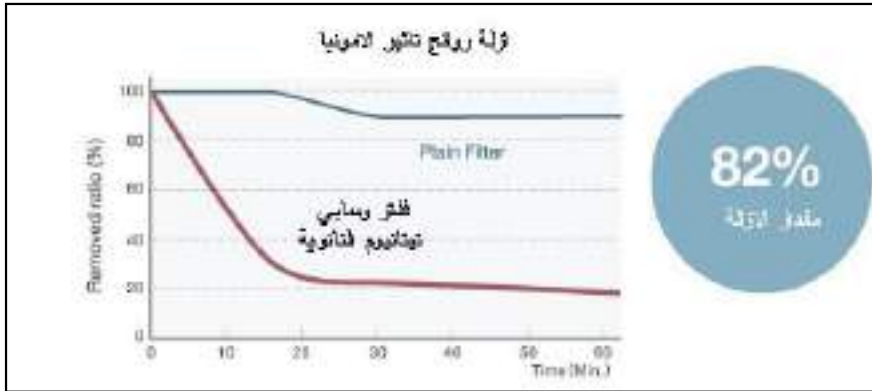
يُوقف فلتر تنقية الهواء النانوتيتانيوم بشكل كبير نمو الفطريات ليحافظ على الهواء منعشاً وخالياً من العفن في جميع الأوقات كما في الشكل (6-33).



الشكل (6-33): يوضح فاعلية فلتر النانوتيتانيوم ضد العفن والفطريات.

4- إزالة الروائح الكريهة:

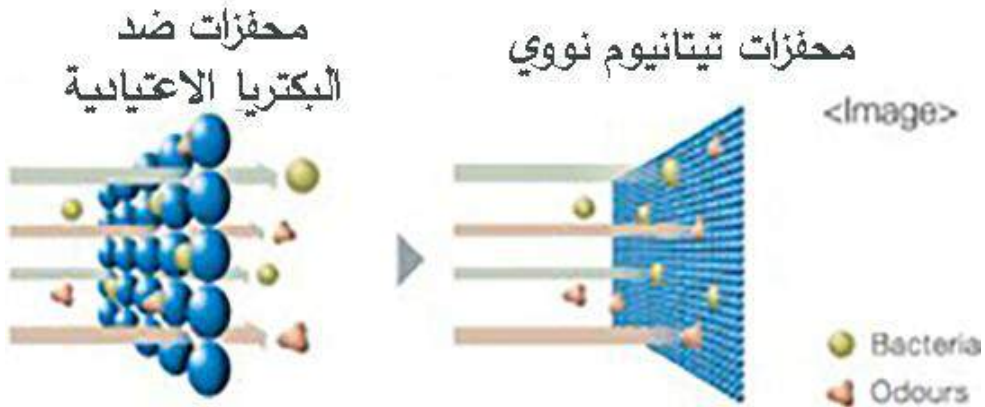
يقوم فلتر تنقية الهواء النانوتيتانيوم بإزالة الروائح الكريهة من الهواء تماماً بنسبة 82% في ساعة واحدة فقط كما في الشكل (6-41).



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.

يعبأ المرشح بهذه الجسيمات الدقيقة لألتقاط البكتيريا التي تكون أكبر من تلك الجسيمات 1000 مرة تقريباً، وكذلك إلتقاط فطريات العفن والروائح الكريهة ثم تقوم بالقضاء عليها. تمنع جسيمات النانوتيتانيوم عالية الكثافة الميكروبات من المرور وتثبط نشاطها بشكل فعال.

- مبدأ عمل النيتانيوم

تمتاز محفزات ثاني أوكسيد التيتانيوم بقدرتها 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 ألكتروناها الواقعة في نطاق التكافؤ الخارجي لذرات تلك المواد إلى مصدر ضوئي (طاقة ضوئية) وتسمى طاقة الفوتونات التي تسبب إثارتها على البقاء والإستمرار في هذا النطاق من الذرة وذلك كنتيجة لإكتسابها تلك الطاقة. وتتبع ذرات المحفزات 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 أكاسيد فلزية. وعند إكتساب هذه الألكترونات طاقة عالية تفوق في قيمتها مقدار قيمة الطاقة التي تربطها بنواة الذرة، فأنها تتحرر متسامية على مدارها لترتقي على نطاق آخر يعرف بأسم نطاق التوصيل، الذي يفصله عن النطاق الأول فجوة تعرف بأسم فجوة النطاق.

وخلاصة القول إن الألكترونات المهاجرة من مداراتها الخارجية الواقعة على نطاق التكافؤ، تكتسب طاقة عالية تكون كالجسر الرابط بين نطاقي التكافؤ والتوصيل، والتي بها تتمكن الألكترونات الخارجية من عبور الفجوة. وحيث إن الألكترونات بالذرة تحمل شحنات سالبة فأنها حينما تغادر مواقعها بنطاق التكافؤ، تحمل معها تلك الشحنات، تاركةً من ورائها فجوات موجبة الشحنات. ولكن سرعان ما تنجذب تلك الألكترونات سالبة الشحنة نحو مواقعها الأصلية فتعود إليها وتحتلها وعدم تأثرها ثانية بفوتونات ضوء الشمس (طاقة ضوئية) حتى تترك مواقعها مرةً أخرى، لتنتقل إلى نطاق التوصيل. وهكذا تكون الألكترونات في حركة دائبة 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 والموجب).

الفصل السابع

فوائد وعيوب ومستقبل تقنيات النانو في تطور المجتمع

Nano technology advantage, dis advantage and future

1-7: مقدمة (Introduction)

يمتد تأثير تكنولوجيا النانو على المجتمع في عدة جوانب : إقتصادية وثقافية وأخلاقية وقانونية. كما يمتد تأثيرها ليشمل العلوم الصرفة وعلوم الهندسة وعلوم الكمبيوتر وأسلوب الحياة والأمن القومي. وتكون مركبات وأجهزة النانو التي تم تصنيعها بتقنية أسفل لأعلى (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 وتنقية البيئة ومثلما قننت الصناعات الأخرى (مثل صناعة السيارات أو مجال الطاقة) بما يحقق فائدة كبرى بالنسبة للمجتمع لابد أن يهتم واضعوا السياسات الخاصة بتكنولوجيا النانو بالنظر الى التقدم التكنولوجي والعلمي آخذين نظر الاعتبار ما يحققه من فوائد بأقل كلفة وبشكل آمن. كما يجب أن يُراعوا النواحي الأخلاقية عند إختيار الأولويات البحثية والتطبيقية التي تمولها الهيئات المعنية.

2-7: أهم فوائد النانوتكنولوجيا (Nano Technology Benefits)

يعتبر علم النانو أقرب العلوم بدون منازع إلى مصطلح العلوم المتعددة التخصصات حيث أن تقنية النانو تستخدم في مجالات متنوعة كأستخدامات الطاقة وتقنياتها، وفي مجال الاتصالات والمعلومات وفي تعبيل الأغذية وتصنيعها وحتى في صناعة بعض الأدوات المنزلية. ولعل الأستخدام المكثف لتقنية النانو كان في المجال الطبي والعلمي على سبيل المثال المجهر الألكتروني المساح 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 يغني الأشخاص المصابين بمرض السكري عن أستخدام حقن الأنسولين وهذا مجرد مثال على أحد الأستخدامات الاساسية لتقنية النانو في مجال الطب، ومثال آخر على إستخدام هذه التقنية في المجالات الطبية العلاجية والوقائية ألا وهو إستخدام أجهزة مثل النانو روبوت الذي يُمكن الجراحين من السيطرة على الأجهزة الدقيقة أثناء إجراء العمليات الجراحية الدقيقة والحرجة، حيث يُستخدم الجراح عصاة

التحكم التي تمكنه من التحكم بذراع الروبوت الذي يحمل الأجهزة الدقيقة وكاميرا مصغرة وذلك ليحول المركبات الكبيرة إلى مركبات صغيرة وهذا يتيح مزيداً من الدقة الجراحية. أيضاً هنالك مركبات تم هندستها بتقنية النانو لتتوافق مع مستوى الجزيئات والذرات، لذا فإستخدام هذه التقنية يساعد كلاً من التشخيص والعلاج للأمراض من بشى المجالات منها أمراض القلب والمخ والأعصاب، والحروق، والإصابات، والإنجاب، ومستحضرات التجميل. فمن الناحية العلاجية يمكن بواسطة هذه التقنية إستئصال و القضاء على المرض وذلك بالبحث عن الخلايا المسببة للأمراض وتدميرها وكذلك علاج أو إصلاح الخلايا التالفة وأيضاً إستخدام مضخات أو وسائل على مستوى التكنولوجيا الجزيئية كوسيلة لإيصال الأدوية.

ومن الأدوات المستخدمة في تقنية النانو في المجال الطبي:

1. الأجهزة الجهرية 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 يُستخدم بأمان في بعض التطبيقات الطبية مثل أنظمة إيصال الأدوية، وتعتبر من أشهر الأمثلة في إستخدام تقنية النانو في الطب مثل (Fullerenes، Nanotubes).
4. الأجهزة الدقيقة التي تضم النظم الكهربائية الصغيرة والتي تحتوي على أجزاء متحركة مصغرة للعمليات الجراحية والأجهزة المنظمة لضربات القلب.
5. الموائع المايكروية (Microfluidics) لإجراء إختبارات الحمض النووي.
6. الترتيب المايكروى (Microarrays) والتي تُستخدم للكشف عن الكميات القليلة للبكتريا المرضية .

7-3: عيوب النانوتكنولوجيا (Nano Technology Defects)

ينتج عن استخدام تقنية النانو تكنولوجيا اثار سلبية بالنسبة لإستخدام هذه التقنية في مجال الطب والجراحة، ظهر ما يدعو للقلق وهو قدرة "الروبوتات" متناهية الصغر على إختراق 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 أمراضاً مزمنة وبعضها مميت ناتجة من التعامل مع المواد النانوية مميتة في أماكن العمل. تزداد تلك الخطورة عندما تستخدم هذه التقنية لأغراض لا إنسانية ، وأشار المتخصصون إلى أن هذه التقنية قد تؤدي لظهور "دليل حيوي" وهو عبارة عن آلة متقدمة تكنولوجياً ، دقيقة الحجم ، تستطيع أن تستنسخ نفسها بنفسها ، أي تتكاثر ذاتياً وبلا حدود لتتحول إلى جحافل من التجمعات الآلية الصغيرة تقتلع أي شيء في طريقها بحيث تُبِيدُ كل شيء على وجه الأرض.

4-7: المخاوف المستقبلية في المجال:

Future Fear In Field Of

أ- العسكري

وتتجه الدول حالياً الى 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 معاملها 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 مواقع 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 " نانويين " يمكن إرسالهم إلى أية بقعة معدة ومهيأة 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 المنطقة المستهدفة مهيأة تماماً كي تقوم جحافل النانو بعملها.

ولخطورة هذه التقنية الجديدة فقد خصصت الدول المتقدمة ميزانيات هائلة لتطوير أبحاثها في هذا المضمار.

7-5: التفاؤل 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 بالخلايا المصابة بالأمراض المختلفة وبذلك تمكن 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.

وسيمكّن صناعة غرفة عمليات كاملة في كبسولة صغيرة، يتم وضعها داخل جسم المريض لتقوم بتنفيذ برنامج العملية الذي يرمجه الطبيب فيها حسب حالة المريض.

ب- الأقمار الصناعية (Space Field)

من التطبيقات العظيمة التي ستحقق إنفراج علمي عظيم في المستقبل هي تطبيقات الاستشعار 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 إستُخدمت تقنية النانو في صناعة الأقمار الصناعية الماسحة للأرض ساعدت هذه التقنية على تقليص الفترة الزمنية لمدة أسبوعين والتكلفة الى مليار دولار. إذ إن تقنية النانو تساعد على زيادة سرعة الحواسيب عن طريق زيادة التردد الموجي، والمبني أساساً على ما يمكن تسميته بالموجات النانوية (Nano Wave) وهذه الموجات الصغيرة يمكنها أن تخترق أصغر الأشياء وأن تصل الى أعماق بعيدة.

7-6: المخاوف المستقبلية من تقنيات النانو

(Nano- technology Future fear)

يعتقد علماء تقنية النانو أنها تقنية نظيفة و أنها 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 تُوصَف تقنية النانو بأنها عقابٌ محتمل. وهناك مخاوف من قبل جمعيات حماية البيئة ضد تطبيقات تقنيات النانو، وتمثلت هذه التحفظات في إمكانية تلويث 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 Weily& 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