

دانشگاه صنعتی شاهرود  
دانشکده فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد  
فیزیک حالت جامد

عنوان:

# مطالعه تئوری پراکندگی پرتو $X$ تشدید یافته

دانشجو:

عبدالله محمدی تبار

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر هادی عربشاهی

تیر ماه ۱۳۸۴



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



تقدیم به پدر و مادرم

و به تمام کسانی که به واسطه سخن حضرت امیر

(هر کس که به من کلمه ای بیاموزد، مرا بنده خود ساخته)

تا واپسین روز مفتخر به بندگی آنان هستم.

## ۱-۱ مقدمه

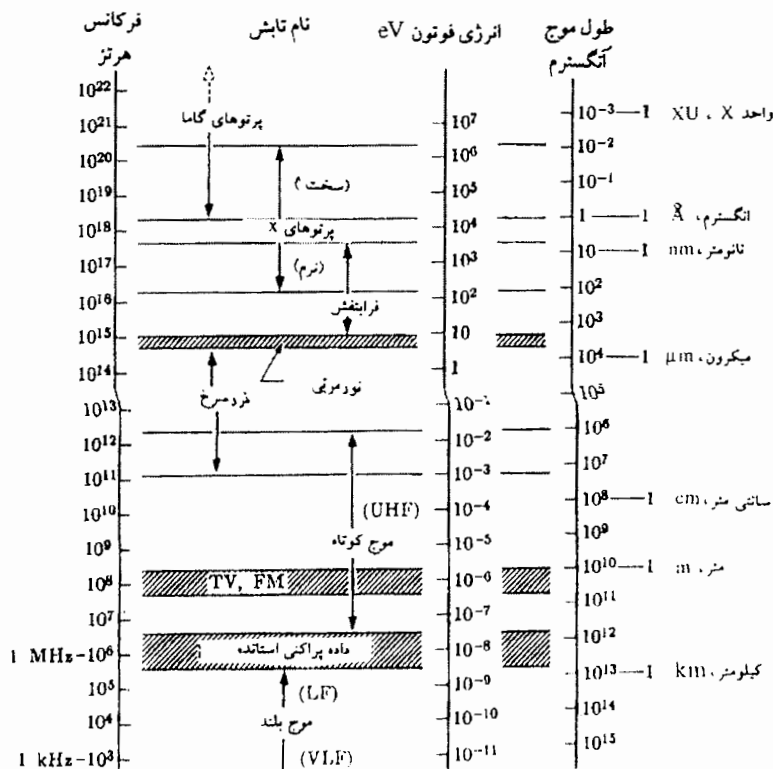
پرتو  $X$  در سال ۱۸۹۵ به وسیله رونتگن فیزیکدان آلمانی کشف شد و از آنجا که ماهیتش در آن زمان ناشناخته بود بدین نام خوانده شد. این پرتوها برخلاف نور معمولی نامرئی هستند. اما مسیر مستقیمی را می پیمایند و فیلم عکاسی را مانند نور مرئی متأثر می کنند. از سوی دیگر از نور با نفوذتر بوده و به آسانی از بدن انسان، چوب، قطعات نسبتاً ضخیم فلزی و دیگر اشیاء کدر عبور می کنند. فیزیکدان ها و چندی از مهندسان علاقمند به مطالعه ساختار درونی اجسام، پرتوهای  $X$  را بکار گرفتند. با قرار دادن لامب پرتو  $X$  در یک سوی جسم و فیلم عکاسی در سوی دیگر، می توان تصویری سایه مانند و یا پرنوختار به دست آورد، بخش هایی از جسم با چگالی کمتر، نسبت به بخش هایی با چگالی بیشتر مقدار بیشتری از تابش  $X$  را عبور می دهند. بدین وسیله نقطه شکست در استخوانی شکسته و یا محل ترکی در یک فلز قالب گیری شده مشخص می شود.

ماهیت کامل پرتوهای  $X$  تا سال ۱۹۱۲ مشخص نبود. در این سال، پدیده پراش پرتو  $X$  در بلورها کشف شد، وهمزمان با این کشف، ماهیت موجی پرتوهای  $X$  به اثبات رسید از این رو، روش جدیدی برای بررسی ساختار ماده فراهم شد.

## ۱-۲ تابش الکترومغناطیس

امروزه می دانیم که پرتوهای  $X$ ، تابش الکترومغناطیسی با ماهیتی کاملاً همانند نور مرئی، اما با طول موجی بسیار کوتاهتر از آن هستند. واحد اندازه گیری در ناحیه پرتو  $X$ ، انگسترم، ( $\text{\AA}$ ) برابر با

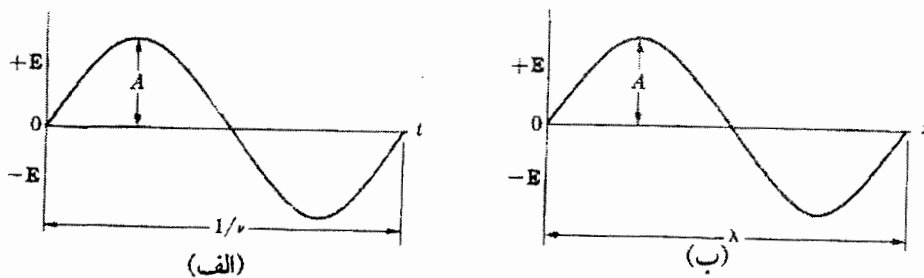
$10^{-8} \text{ cm}$  است و پرتوهای  $X$  بکار رفته در پراش، تقریباً طول موج هایی در گستره  $0.15 \text{ \AA}$  تا  $2/15 \text{ \AA}$  دارند، در حالی که طول موج نور مرئی در محدوده  $4500\text{ \AA}$  -  $7000\text{ \AA}$  است. پرتوهای  $X$  ناحیه ای میان پرتوهای گاما و فرابنفش را در طیف کامل الکترومغناطیسی اشغال می کنند (شکل ۱-۱). فرض کنید باریکه ای تکفام از پرتوهای  $X$  با طول موج مشخص در جهت محور  $x$  شکل ۱-۲ حرکت می کند. آنگاه با این موج، یک میدان الکتریکی  $E$  در جهت  $y$ ، و یک میدان مغناطیسی  $H$  در جهت  $Z$  (عمود بر راستای انتشار) همراه است. اگر هنگامی که موج در حرکت است، میدان الکتریکی



شکل ۱-۱: طیف الکترومغناطیسی. مرز میان نواحی بالا اختیاری است، زیرا حدود دقیق بالایی و پایینی رانمی توان مشخص کرد. [۱]

محدود به صفحه ۱۱ باشد، گفته می شود که موج، قطبی صفحه ای است. (در یک موج کاملاً غیر قطبی، بردار میدان الکتریکی  $E$  و در نتیجه بردار میدان مغناطیسی  $H$  می توانند تمام جهت ها





شکل ۱-۳: تغییرات  $E$ ، (الف) با  $t$  در مقدار ثابت  $x$  و (ب) با  $x$  در مقدار ثابت  $t$ .

### ۱-۳ طیف ویژه

اتمی را با هسته ای مرکزی در نظر بگیرید که پیرامون آن را الکترونها در پوسته های گوناگون فرا گرفته اند (شکل ۱-۴). نشانه های  $M, L, K$  در رابطه با عدد کوانتومی  $n=1, 2, 3, \dots$  هستند. اگر یکی از الکترون هایی که هدف را بمباران می کنند، از انرژی جنبشی کافی برخوردار باشد، می تواند الکترونی را از پوسته  $K$  خارج کرده و اتم را در یک حالت برانگیخته با انرژی بالاتر قرار دهد. بی-درنگ یکی از الکترون های بیرونی تر در مکان خالی پوسته  $K$  قرار می گیرد، و در این فرایند با گسیل انرژی، اتم را دوباره به حالت عادی انرژی خود برمی گرداند. انرژی گسیل شده، به صورت تابشی با طول موج معین است که در واقع تابش ویژه  $K$  خواهد بود.

مکان خالی پوسته  $K$  ممکن است با الکترونی از هر یک از پوسته های بیرونی تر پر شود، بدین ترتیب به رشته ای از خطوط  $K$ ، برای مثال خطوط  $K_{\alpha}$  و  $K_{\beta}$  منجر شود که به ترتیب ناشی از پر شدن مکان خالی پوسته با الکترونی از پوسته های  $L$  و  $M$  خواهد بود. مکان خالی لایه  $K$  را ممکن است از پوسته  $L$  و یا از پوسته  $M$  پر کرد، به گونه ای که یکی از اتم های هدف می تواند تابش  $K_{\alpha}$  و اتم مجاور با آن تابش  $K_{\beta}$  را منتشر کند، اما پر شدن مکان خالی  $K$  با الکترون  $L$  محتمل تر از الکترون  $M$  است و در نتیجه خط  $K_{\alpha}$  از خط  $K_{\beta}$  شدیدتر است.

خطوط ویژه پرتو  $X$ ، به وسیله دبلیو. اچ. براگ کشف شد و اچ. جی. موزلی<sup>۱</sup> آن را تنظیم کرد. موزلی،

<sup>۱</sup> - W.H.Bragg & H.G Moseley

## ۴-۱ جذب

درک بیشتر از انتقال های الکترونی که در اتم ها رخ می دهد را نه تنها از تأثیر متقابل الکترونها و اتمها، بلکه از تأثیر متقابل پرتوهای  $X$  و اتم ها نیز می توان دریافت. هنگامی که پرتوهای  $X$  وارد هر نوع ماده ای شوند (شکل ۱-۵)، بخشی از آنها عبور و بخشی جذب می شوند. آزمایش نشان می-دهد که کاهش کسری در شدت  $I$  باریکه پرتو  $X$  هنگام عبور از ماده همگن، با فاصله پیموده شده  $x$  به صورت دیفرانسیلی متناسب است:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx \quad (۲-۱)$$

که در آن ثابت تناسب  $\mu$ ، ضریب جذب خطی خوانده می شود و به ماده مورد مطالعه، چگالی آن، و طول موج پرتوهای  $X$  بستگی دارد. انتگرال گیری از معادله (۲-۱) می دهد:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (۳-۱)$$

که در آن  $I_0$  شدت باریکه فرودی پرتو  $X$  و  $I_x$  شدت باریکه عبوری پس از گذشتن از ضخامت  $x$  است. ضریب جذب خطی  $\mu$  متناسب با چگالی  $\rho$  است و بدان معنی است که کمیت  $\frac{\mu}{\rho}$  برای یک ماده ثابت بوده و مستقل از حالت فیزیکی آن (جامد، مایع، گاز) است. این کمیت را ضریب جذب جرمی می نامند و کمیتی است که معمولاً مقادیر آن برای مواد مختلف معلوم است. در این صورت معادله (۳-۱) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$I_x = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (۴-۱)$$

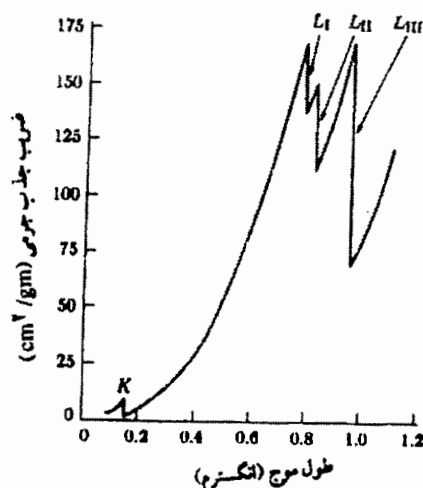
گاهی لازم است ضریب جذب جرمی ماده ای، با بیش از یک عنصر را بدانیم: اگر ماده مخلوطی مکانیکی، محلول و یا ترکیب شیمیایی، و یا به صورت حالت جامد، مایع، و یا گاز باشد، ضریب جذب جرمی آن به سادگی میانگین توزین شده ضرایب جذب جرمی عناصر سازنده آن است. اگر

$W_1, W_2, \dots$  و کسرهای وزنی عناصر ۱ و ۲ در ماده، و  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1$  و  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2$ ، و... ضرایب جذب جرمی



کنیم که بجز برای عناصر بسیار سبک، این پدیده فقط کسر کوچکی از جذب کل را تشکیل می دهد. جذب واقعی از انتقال های الکترونی درون اتم ایجاد می شود و بهتر است از دیدگاه نظریه کوانتومی تابشی مورد بررسی قرار گیرد. درست همان گونه که الکترونی با انرژی کافی می تواند یک الکترون  $K$  را برای مثال، از یک اتم خارج کند و باعث گسیل تابش ویژه  $K$  شود، یک کوانتوم فرودی از پرتوهای  $X$  نیز به شرط آن که از همان مقدار کمینه انرژی  $W_k$  برخوردار باشد، توانایی چنین فرایندی را خواهد داشت. در این حالت، الکترون خارج شده را فوتو الکترون و تابش ویژه ایجاد شده را تابش فلورسانت می نامند. تابش فلورسانت در تمام جهات و دقیقاً با همان طول موج تابش ویژه ناشی از بمباران الکترونی هدف فلزی انجام می شود. (عملاً، یک اتم، همان تابش  $K$  را بدون در نظر گرفتن چگونگی بوجود آمدن مکان خالی پوسته  $K$  در آغاز، گسیل می کند). این پدیده همانند پرتو  $X$  است که از اثر فوتو الکترونیک در ناحیه فرا بنفش طیف ایجاد می شود.

اگر منحنی جذب نیکل  $1$  برای طول موج های بیشتر از  $2/4A$ ، یعنی فراتر از میزان شکل ۱-۶ رسم کنیم، نا پیوستگی های تیز دیگری یافت می شوند. این نا پیوستگی ها لبه های جذب  $M, L, N$  و... هستند، در واقع سه لبه  $L$  نزدیک به هم  $(L_{III}, L_{II}, L_I)$ ، پنج لبه  $M$  نزدیک به هم و غیره، مطابق شکل (شکل ۱-۷) وجود خواهند داشت. هریک از این نا پیوستگی ها طول موج باریکه فرودی را نشان می دهد که کوانتا های آن درست دارای انرژی کافی برای خارج سازی یک الکترون  $M, L, N$  و مانند آنها از اتم است. برای مثال، شاخه سمت راست منحنی ۱-۶، میان لبه های جذب  $K$  و  $L$  قرار می گیرد، در این ناحیه از طول موج، پرتوهای  $X$  فرودی دارای انرژی کافی برای خارج کردن الکترون- های  $M, L$  و مانند آنها از نیکل هستند، اما انرژی کافی برای خارج کردن الکترون های  $K$  را ندارند. طول موج های لبه جذب با عدد اتمی جذب کننده، با کمی تفاوت، اما به همان گونه تغییر می کنند که طول موج های گسیلی ویژه تغییر می کنند، یعنی بر اساس قانون موزلی. مقادیر اندازه گیری شده لبه های جذب را می توان برای ساختن یک نمودار تراز انرژی اتم بکار برد که به نوبه خود می تواند در محاسبه طول موج های خط ویژه مفید باشد. برای مثال، اگر انرژی



شکل ۱-۷: ضرایب جذب سرب که لبه های جذب  $K$  و  $L$  را نشان می دهد [۱].

اتم خنثی، صفر باشد، بنابراین انرژی یک اتم یونیزه، کمیت مثبتی است، زیرا برای دور ساختن الکترون از هسته با بار مثبت باید کار انجام داد. اگر یک الکترون از لایه  $K$  برداشته شود، باید کاری برابر  $W$  انجام داد و از این رو گفته می شود اتم در حالت انرژی  $K$  است. انرژی  $W$  را می توان از طول موج لبه جذب  $K$  با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد.

$$W_k = h\nu_k = \frac{hc}{\lambda_k} \quad (۷-۱)$$

همین طور می توان انرژی ترازهای  $L$ ،  $M$  و مانند آنها را از طول موج های لبه های جذب  $L$  و  $M$  و مانند آنها محاسبه کرد و نتایج را به صورت یک نمودار تراز-انرژی برای آن اتم ترسیم کرد (شکل ۱-۸). گر چه این نمودار به دلیل نشان ندادن زیر ساختار تمام ترازها، ساده شده است، اما نکات مهم را نمایش می دهد. پیکان ها انتقال های اتم را نشان می دهند، و بنابراین جهت آنها درست مخالف با جهت های شکل ۱-۴ است که انتقال های الکترون را نشان می دهد. بدین ترتیب اگر یک الکترون از لایه  $K$  از اتمی (یا با یک الکترون فرودی و یا به وسیله پرتو  $X$ ) برداشته شود، اتم به حالت  $K$  برانگیخته می شود. در این صورت اگر الکترونی از تراز  $L$  به  $K$  برای پر سازی مکان خالی



پرتوهای  $X$  باشند، و اگر پرتوهایی  $X$  امواجی الکترومغناطیس با طول موج تقریباً برابر با فاصله میان اتمی در بلورها باشند، بنابراین امکان پراش پرتوهای  $X$  از بلورها باید وجود داشته باشد. گزارش کارهای انجام شده توسط لاهه مورد توجه بسیار زیاد دو فیزیکدان انگلیسی دبلیو. اچ. براگ<sup>۱</sup> و فرزندش دبلیو. ال. براگ (۱۸۹۰-۱۹۷۱) قرار گرفت. فیزیکدان اخیر، اگر چه دانشجویی جوان در آن زمان بود (در سال ۱۹۱۲) آزمایش لاهه را به طور موفقیت آمیزی واکاوی کرده و توانست شرایط لازم برای پراش را در شکل ریاضی بسیار ساده تر از آنچه که فن لاهه بکار برده بود، بیان کند. شکل ۱-۹ یک مقطع بلوری را نشان می دهد، اتم های آن در مجموعه ای از صفحات موازی  $A, B, C, D$ ، ... عمود بر صفحه تصویر و به فاصله  $d$  از یکدیگر قرار گرفته اند. فرض کنید باریکه ای از پرتوهای  $X$  کاملاً موازی و تکفام با طول موج  $\lambda$  بر روی این بلور با زاویه  $\theta$  که به آن زاویه براگ می گویند، تابیده می شود. پرتوهای پراکنده شده از تمامی اتم های موجود در صفحه اول، در جهت موازی با ۱ همفاز هستند و در تقویت باریکه پراشیده شرکت دارند. این موضوع در مورد تمام صفحات بلور به طور جداگانه صادق است و تنها موضوعی که باقی می ماند، پیدا کردن شرط لازم برای تقویت پرتوهای پراکنده شده از اتم های موجود در صفحات متفاوت است. برای مثال، پرتوهای ۱ و ۲ از اتم های  $K$  و  $L$  پراکنده می شوند و اختلاف مسیر پیموده شده برای پرتوهای  $K$  و  $L$  برابر است با:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (۸-۱)$$

اختلاف مسیر بالا برای پرتوهای پراکنده شده از  $K$  و  $L$  در جهت نشان داده شده، نیز درست است، زیرا در این جهت اختلاف مسیری میان پرتوهای پراکنده شده از  $K$  و  $L$  و یا  $P$  و  $K$  وجود ندارد. پرتوهای پراکنده ۱ و ۲ به طور کامل همفاز خواهند بود اگر این اختلاف مسیر،  $n$  (عدد صحیح) برابر طول موج باشد و یا اگر:

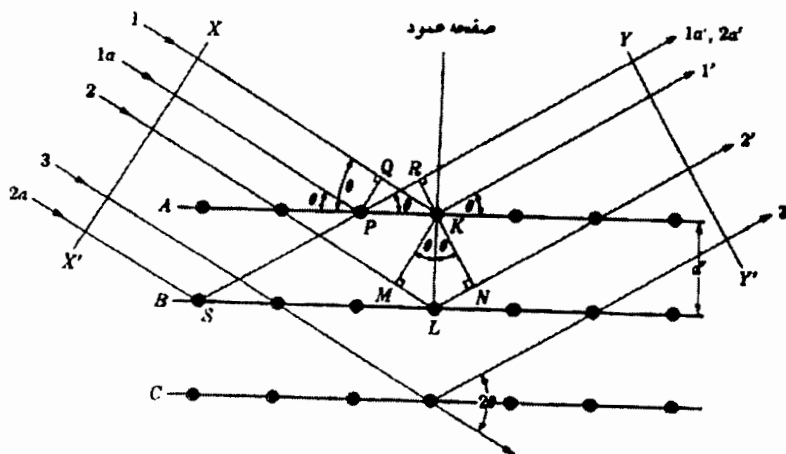
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (۹-۱)$$

<sup>۱</sup> -W. H. Bragg

این رابطه را دبلویال. براگ برای نخستین بار ارائه داد و به عنوان قانون براگ شناخته می شود. این قانون بیان کننده شرط اساسی ایجاد پراش است.  $n$  را مرتبه بازتاب می گویند.

با انتخاب  $d = \frac{d}{n}$ ، قانون براگ را به شکل زیر می نویسیم:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-1)$$



شکل ۱-۹: پراش پرتوهای X از یک بلور [۲]

پراکندگی از اتم هایی که به طور اتفاقی در فضا قرار گرفته اند، مانند یک گاز تک اتمی، در تمام جهات رخ می دهد و ضعیف است. در این حالت شدت کل برابر با جمع شدت ها با یکدیگر است. در پراکندگی از اتم هایی که به طور متناوب در فضا قرار گرفته اند، مانند یک بلور کامل، تنها در جهت های معدودی که از قانون براگ پیروی می کنند، پراکندگی قوی بوده که به آنها پراش می گویند. در این صورت دامنه ها با یکدیگر جمع می شوند و شدت کل متناسب با مجذور دامنه کل می باشد. در بیشتر جهات ها، پراکندگی ها از قانون براگ پیروی نکرده و پرتوهای پراکنده یکدیگر را از بین می برند. موقعیت اتم ها در یک سلول واحد، شدت های باریکه های پراشیده را متأثر ساخته، اما تأثیری بر روی جهات باریکه های پراشیده ندارد. به طور کلی، شدت باریکه پراشیده با هر تغییری در موقعیت های اتم ها، تغییر می کند. هدف اصلی، برقراری رابطه دقیق میان موقعیت های اتمی و شدت های پراشیده است. این امر به دلیل وجود متغیرهای گوناگون پیچیده است و ناچاراً در این

مورد، گام به گام اقدام می‌کنیم. نخست چگونگی پراکندگی پرتوهای  $X$  را با یک الکترون، سپس با یک اتم، و در آخر، به وسیله تمام اتم‌های موجود در یک سلول واحد، بررسی خواهیم کرد.

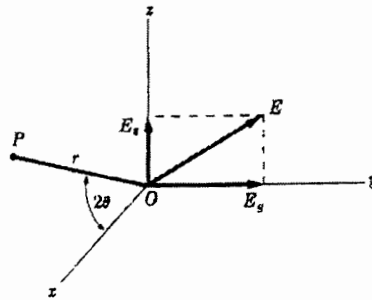
## ۱-۶ پراکندگی به وسیله یک الکترون

به گونه‌ای که در اول فصل بررسی شد باریکه پرتو  $X$  موجی الکترومغناطیسی با میدان الکتریکی است، که به طور سینوسی با زمان در هر نقطه از باریکه تغییر می‌کند. از آنجا که یک میدان الکتریکی نیرویی بر ذره‌ای باردار، مانند یک الکترون وارد می‌کند، نوسان میدان الکتریکی باریکه پرتو  $X$  که به هر الکترون وارد شود آن را به حرکت نوسانی پیرامون وضعیت تعادلی آن الکترون وامی‌دارد. یک الکترون شتابدار موج الکترومغناطیسی گسیل می‌کند. الکترونی که به وسیله پرتو  $X$  به نوسان درآمده است، به طور پیوسته در طول حرکت خود شتاب می‌یابد و کند می‌شود، به این ترتیب موجی الکترومغناطیسی را گسیل می‌کند. از این رو، گفته می‌شود الکترون پرتوهای  $X$  را پراکنده می‌سازد. باریکه پراکنده، باریکه‌ای است که به آسانی به وسیله الکترون متأثر از باریکه فرودی ایجاد می‌شود. این باریکه پراکنده، همان طول موج و فرکانس باریکه فرودی را دارد و گفته می‌شود با باریکه فرودی همدوس است، زیرا رابطه‌ای معین میان فاز باریکه پراکنده و فاز باریکه فرودی وجود دارد که آن را تولید می‌کند. از آنجا که این تغییر فاز دقیقاً برای تمام الکترون‌های موجود در یک بلور یکسان است، بنابراین تأثیری بر استنتاج معادله براگ ارائه شده در بخش قبل ندارد. اگر چه پرتوهای  $X$  به وسیله یک الکترون در تمام جهات پراکنده می‌شوند، ولی همان‌طور که برای نخستین بار از سوی ج.ج. تامسون<sup>۱</sup> استخراج شد، شدت باریکه پراکنده به زاویه پراکندگی بستگی دارد. تامسون دریافت که شدت،  $I$ ، باریکه پراکنده شده از یک الکترون مجزا با بار  $e$  و جرم  $m$ ، در فاصله  $r$  از الکترون، از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$I = I_0 \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{m^2 r^2} \right) \sin^2 \alpha = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (10-1)$$

<sup>۱</sup> - J. J. Thomson

که در آن  $I_0$  شدت باریکه فرودی،  $\mu_0 = 4\pi \times 10^7 \text{ mkgC}^{-2}$  و  $K$  ثابت و  $\alpha$  زاویه میان جهت پراکندگی و جهت شتاب الکترون است. فرض کنید که مسیر باریکه فرودی در جهت  $Ox$  (شکل ۱-۱) باشد و به الکترونی در  $O$  برخورد کند. می خواهیم شدت پراکندگی در نقطه  $P$  در صفحه  $xz$  را تعیین کنیم که در این صفحه،  $OP$  زاویه پراکندگی  $2\theta$  نسبت به باریکه فرودی می سازد.



شکل ۱-۱: پراکندگی همدوس پرتوهای  $X$  از تک الکترون

باریکه غیر پلاریزه ی فرودی، همانند باریکه ای که از یک لامپ پرتو  $X$  منتشر می شود، بردار الکتریکی  $E$  ای دارد که در جهت اتفاقی در صفحه  $yz$  واقع می شود. این باریکه می تواند به دو مؤلفه قطبی-صفحه ای با بردارهای الکتریکی  $E_y$  و  $E_z$  تفکیک شود که :

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \quad (1-11)$$

چون جهت  $E$  کاملا اتفاقی است، بنابراین :

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \quad (1-12)$$

شدت این دو مؤلفه باریکه فرودی با مجذور بردارهای الکتریکی آنها متناسب است، زیرا  $E$  اندازه دامنه موج را تعیین می کند و شدت یک موج با مجذور دامنه آن متناسب است. بنابراین

$$I_{Oy} = I_{Oz} = \frac{1}{2} I_0 \quad (1-13)$$

مؤلفه باریکه فرودی، الکترون را در جهت  $(\theta)$  شتاب می دهد. در نتیجه این مؤلفه، باریکه پراکنده ای را تولید خواهد کرد که شدت آن در  $P$  از معادله (۱-۱) تعیین می شود:

$$I_{Py} = I_{oy} \frac{K}{r^2} \quad (۱۴-۱)$$

زیرا  $\alpha = \angle yOP = \frac{\pi}{2}$  است. همچنین مولفه  $Z$  شدت از رابطه زیر تعیین می شود :

$$I_{Pz} = I_{oz} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta \quad (۱۵-۱)$$

زیرا  $\alpha = \frac{\pi}{2} - 2\theta$  است. کل شدت پراکنده شده در  $P$  از جمع شدت های این دو مؤلفه پراکنده به دست می آید :

$$I_P = I_{Py} + I_{Pz} = \frac{K}{r^2} (I_{oy} + I_{oz} \cos^2 2\theta) \quad (۱۶-۱)$$

$$= \frac{K}{r^2} \left( \frac{I_o}{2} + \frac{I_o}{2} \cos^2 2\theta \right) = I_o \frac{K}{r^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

این معادله تامسون برای پراکندگی باریکه پرتو  $X$  از یک الکترون مجزا است. شدت باریکه پراکنده شده، فقط بخش اندکی از شدت باریکه فرودی است، مقدار  $K$  برابر با  $7.94 \times 10^{-30}$  متر مربع است. معادله بالا همچنین نشان می دهد که شدت پراکنده شده با عکس مجذور فاصله از الکترون پراکنده پرتو  $X$  کاهش می یابد. (همانگونه که انتظار می رود) و همچنین باریکه پراکنده شده در جهت جلو و عقب قوی تر از جهت عمود بر باریکه فرودی است.

معادله تامسون شدت مطلق (برحسب ارگ بر مجذور سانتیمتر بر ثانیه) باریکه پراکنده شده را برحسب شدت مطلق باریکه فرودی ارائه می دهد. اندازه گیری و محاسبه این دو شدت مطلق دشوار است، اما خوشبختانه برای هدف های مورد نظر ما در تمام مسائل پراشی، عملاً مقادیر نسبی این شدت ها کافی است، در بیشتر موارد تمام فاکتورهای معادله (۱-۱۶) به جز آخرین فاکتور، در طول آزمایش ثابت بوده و می توانند حذف شوند. این آخرین فاکتور،  $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ ، فاکتور

پلاریزاسیون خوانده می شود.



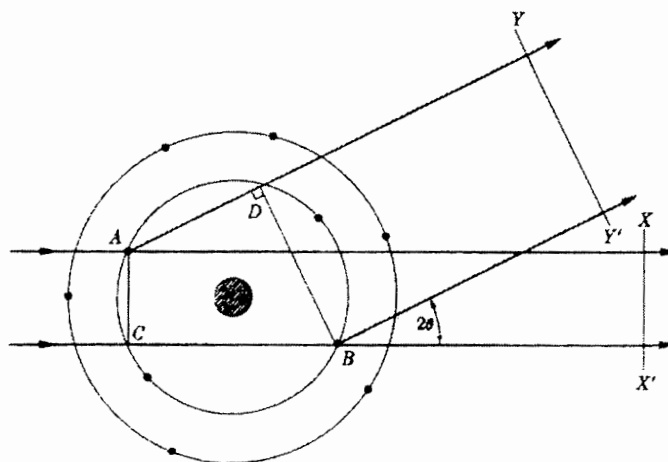
بر اساس نظریه کوانتوم، پراکندگی همدوس هنگامی رخ می دهد که فوتون فرودی بر اثر برخورد با الکترون به خارج پرتاب شده و نیروی پیوندی این الکترون به اندازه ای محکم است که در اثر این برخورد، در اندازه حرکت آن هیچ گونه تغییری ایجاد نمی شود. بنابراین، فوتون پراکنده شده دارای همان انرژی و طول موجی است که پیش از برخورد داشته است.

## ۱-۷ پراکندگی به وسیله یک اتم

هنگامی که باریکه پرتو  $X$  به اتمی برخورد می کند، هر الکترون در اتم، بخشی از تابش را به طور همدوس بر اساس معادله تامسون پراکنده می کند. شخص ممکن است انتظار داشته باشد که هسته اتم نیز در پراکندگی همدوس شرکت داشته باشد، زیرا حامل بار است و متأثر از باریکه فرودی باید توانایی نوسان داشته باشد. به هر حال، هسته جرم بسیار زیادی نسبت به جرم الکترون دارد و نمی تواند تا گستره شایان توجهی به نوسان در آید. در واقع معادله تامسون نشان می دهد که شدت پراکندگی همدوس به  $\frac{1}{Z^2}$  عکس با مجذور جرم ذره پراکنده متناسب است. نتیجه نهایی این است که پراکندگی همدوس از یک اتم فقط به الکترون های موجود در آن اتم مربوط است. سپس این پرسش پیش می آید: آیا موج پراکنده شده از یک اتم به آسانی مجموع امواج پراکنده شده از اجزای الکترونی آن اتم است؟ به بیانی دقیق تر، آیا اتمی با عدد اتمی  $Z$  موجی پراکنده می کند که دامنه آن  $Z$  برابر دامنه موج پراکنده شده از یک الکترون مجزا است؟ اگر پراکندگی در جهت جلو باشد ( $\theta = 0$ ) پاسخ مثبت است زیرا امواج پراکنده شده از تمام الکترون های اتم به این ترتیب همفاز هستند و دامنه های تمام امواج پراکنده شده می توانند مستقیماً به یکدیگر افزوده شوند.

این امر برای دیگر جهات پراکندگی صادق نیست. واقعیت این است که الکترون های یک اتم در نقاط گوناگونی در فضا قرار گرفته اند که تفاوت های فازی میان امواج پراکنده شده از الکترون های گوناگون را ایجاد می کنند. شکل ۱-۱۱ را در نظر بگیرید که در این شکل الکترون ها برای سادگی به صورت نقاطی نشان داده می شوند که پیرامون هسته مرکزی قرار گرفته اند. امواج پراکنده شده در جهت جلو به وسیله الکترون های  $A$  و  $B$  بر روی جبهه موجی مانند  $\lambda/2$  دقیقاً هم فاز هستند. زیرا

هر موج فاصله یکسانی را پیش و پس از پراکندگی پیموده است. به هر حال، امواج پراکنده دیگر نشان داده شده در شکل، اختلاف مسیری برابر با  $(CB-AD)$  دارند و از این رو در امتداد جبهه موجی مانند  $YY'$  تقریباً نا همفاز هستند و اختلاف مسیری کمتر از یک طول موج دارند و تداخل جزئی میان امواج پراکنده شده از  $A$  و  $B$  رخ می دهد، در نتیجه کل دامنه موج پراکنده در این جهت کمتر از دامنه موج پراکنده شده از همان الکترون ها در جهت جلو است.



شکل ۱-۱۱: پراکندگی پرتو  $X$  از یک اتم

برای توضیح پراکندگی از یک اتم در یک جهت مشخص کمیت  $f$  (فاکتور پراکندگی اتمی) مورد استفاده قرار می گیرد. این کمیت به صورت نسبت دامنه های زیر تعریف می شود:

دامنه موج پراکنده از یک اتم

$$f = \frac{\text{دامنه موج پراکنده از یک الکترون}}{\text{دامنه موج پراکنده از یک الکترون}}$$

بر اساس آنچه تا کنون بیان شده است، برای هر پراکندگی اتمی در جهت جلو  $f=Z$  است. ولی با افزایش  $Z$  امواج پراکنده شده از الکترون های مجزا بیشتر نا همفاز شده و  $f$  کاهش می یابد. فاکتور پراکندگی اتمی به طول موج باریکه فرودی نیز وابسته است و در مقدار ثابت  $f$  با کوتاهتر شدن طول موج فاکتور پراکندگی اتمی  $f$  کمتر خواهد شد. زیرا اختلاف مسیرهای پیموده شده در رابطه با

طول موج بیشتر شده که این به تداخل بیشتر میان باریکه های پراکندگی منجر می شود. گاهی فاکتور پراکندگی  $\kappa$  را فاکتور ریخت نیز می گویند، زیرا این فاکتور به چگونگی پخش الکترون ها در پیرامون هسته وابسته است .

به طور خلاصه هنگامی که باریکه تکفام پرتو  $X$  به اتمی برخورد می کند، دو پدیده پراکندگی روی می دهد. الکترون های مقید، محکم به نوسان درآمده و پرتوهای  $X$  با همان طول موج باریکه فرودی منتشر می کنند. الکترون های پیوندی که از استحکام کمتری برخوردار هستند، بخشی از باریکه فرودی را پراکنده کرده و در این فرایند طول موج آن را به میزان اندکی افزایش می دهند. مقدار دقیق این افزایش به زاویه پراکندگی بستگی دارد. پراکندگی نخست را پراکندگی کشسان می گویند و پراکندگی دوم را ناکشسان می گویند. هر دو نوع پراکندگی به طور همزمان و در تمام جهات رخ می دهند. اگر اتم جزئی از گروه بزرگی از اتم هایی باشد که در فضا به گونه ای منظم و تناوبی همانند اتم های منظم تناوبی موجود در بلور قرار گرفته باشد، به این ترتیب پدیده دیگری روی می دهد. تابش همدوس پراکنده شده از تمام اتم ها در جهت های معینی تقویت شده و در جهت های دیگر حذف می شود و بنابراین، باریکه های پراشیده تولید می شوند. پراش در اصل پراکندگی همدوس تقویت شده است .

## ۱-۸ پراکندگی از سلول واحد

اکنون برای یافتن رابطه ای برای شدت باریکه پراشیده، باید به پراکندگی همدوس نه از یک اتم مجزا، بلکه از تمام اتم هایی که بلور را می سازند توجه کنیم. این واقعیت که اتم ها در فضا به صورت تناوبی قرار می گیرند به معنی این است که تابش پراکنده شدیدا به جهت های معین ویژه ای محدود می شود که اکنون به صورت مجموعه ای از باریکه های پراشیده بدان اشاره می شود. جهت های این باریکه ها از قانون براگ تعیین می شود .

با این فرض که قانون براگ صادق است می خواهیم شدت باریکه پراشیده از بلور را به عنوان تابعی از موضع اتمی تعیین کنیم. از آنجا که بلور فقط تکرار سلول واحد بنیادی بوده، کافی است

چگونگی آرایش اتم های درون یک سلول واحد که شدت باریکه پراشیده پراشی را متأثر می سازد، مورد بررسی قرار دهیم. از نظر کیفی این اثر همانند پراکندگی از یک اتم است که دربخش پیش مورد بحث قرار گرفت. در آن بخش دریافتیم که اختلاف های فازی در امواج پراکنده شده به وسیله الکترون ها مجزا برای هرجهت پراکندگی بجز جهت کاملاً مستقیم رخ می دهد. همچنین امواج پراکنده شده از اتم های مجزای یک سلول واحد بجز جهت جلویی لزوماً همفاز نیستند و اکنون باید چگونگی رابطه میان اختلاف فاز و شیوه آرایش اتم ها را تعیین کنیم .

ساده ترین راه بررسی این موضوع تعیین اختلاف های فاز میان امواج پراکنده شده از اتمی در مبدأ و اتم دیگری است که موقعیت آن فقط در جهت  $X$  متغیر است. برای درک بهتر مطلب سلول واحد ارتوگونال را در نظر بگیرید که مقطعی از آن در شکل ۱-۱۲ نمایش داده شده است. اتم  $A$  را در مبدا در نظر گرفته و پراش حاصل از صفحات  $(h, 0, 0)$  را در نظر می گیریم که در این شکل به صورت خطوط پر رنگ نشان داده شده است. این بدان معنی است که قانون براگ برای این بازتاب صادق است و  $d_{h00}$  (اختلاف فاز میان پرتو  $۲$  و پرتو  $۱$ ) از رابطه زیر تعیین می شود :

$$\delta_{2,1} = MCN = 2d_{h00} \sin \theta = \lambda \quad (17-1)$$

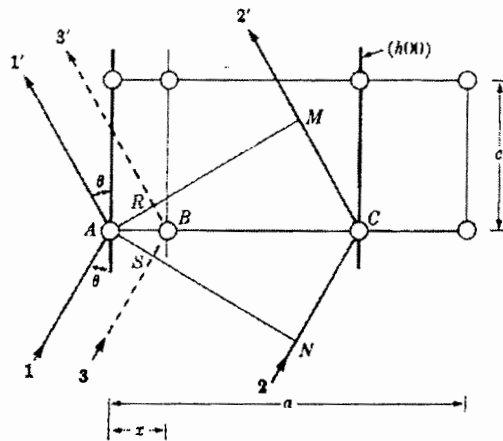
از تعریف اندیس های میلر داریم :

$$d_{h00} = AC = \frac{a}{h} \quad (18-1)$$

چگونه این بازتاب از پرتوهای  $X$  پراکنده شده در همان جهت به وسیله اتم  $B$  (که در فاصله  $X$  از  $A$  واقع است) متأثر می شود؟ توجه داشته باشید که فقط این جهت به بررسی نیاز دارد، زیرا فقط در این جهت قانون براگ برای بازتاب  $(h, 0, 0)$  صادق است. روشن است که اختلاف فاز میان پرتو  $۳$  و  $۱$  کمتر از  $\lambda$  خواهد بود و به وسیله نسبت ساده زیر تعیین می شود:

$$\delta_{3,1} = RBS' = \frac{AB}{AC'}(\lambda) = \frac{x}{a}(\lambda) \quad (19-1)$$

اختلاف های فازی می توانند بر حسب اندازه زاویه و نیز بر حسب طول موج بیان شود. دو پرتو که اختلاف مسیر آنها یک موج کامل باشد، اختلاف فاز آنها  $۳۶۰^\circ$  و یا  $۲\pi$  رادیان است. اگر اختلاف



شکل ۱-۱۲: اثر موقعیت اتم بر روی اختلاف فاز بین پرتوهای پراشیده

مسیر  $\delta$  باشد، آنگاه اختلاف فاز  $\phi$  بر حسب رادیان از رابطه زیر به دست می آید:

$$\phi = \frac{\delta}{\lambda} (2\pi) \quad (20-1)$$

بکارگیری اندازه گیری زاویه مناسب است، زیرا رابطه اختلاف های فازی را مستقل از طول موج می سازد، بنابراین اختلاف فاز میان موج پراکنده شده به وسیله اتم  $B$  و موج پراکنده شده از  $A$  در مبدا از رابطه زیر تعیین می شود:

$$\phi_{3'1'} = \frac{\delta_{3'1'}}{\lambda} (2\pi) = \frac{2\pi h x}{a} \quad (21-1)$$

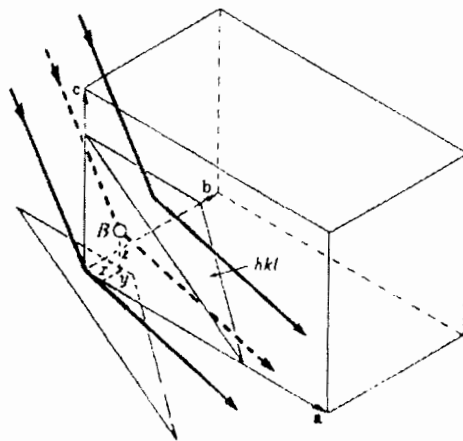
اگر موقعیت اتم  $B$  از مختصات کسری آن  $h = \frac{x}{a}$  مشخص شود، به این ترتیب اختلاف فاز عبارت است از:

$$\phi_{3'1'} = 2\pi h \quad (22-1)$$

این استدلال می تواند در مورد سد بعد گسترش یابد، در شکل (۱۳-۱) اتم  $B$  دارای مختصات کسری  $(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c})$  بوده که به ترتیب برابر با  $h, k, l$  است. لذا رابطه مهم زیر به دست می آید که برای اختلاف فاز میان موج پراکنده از اتم  $B$  و موج پراکنده از اتم  $A$  در مبدا برای بازتاب  $hkl$  است:

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (23-1)$$

این رابطه عمومی است و در مورد هر شکلی از سلول واحد بکار می رود. این دو موج نه تنها در فاز می توانند تفاوت داشته باشند، بلکه اگر اتم  $B$  و اتم مبدا گوناگون باشند در دامنه نیز تفاوت دارند. در این حالت دامنه های این امواج (نسبت به دامنه موج پراکنده شده، به وسیله یک تک الکترون) از مقادیر مناسب (فاکتور پراکندگی اتمی) معین می شود. اکنون آشکار است که موضوع پراکندگی از یک سلول واحد به صورت مجموعه ای از امواج با فاز و دامنه متفاوت برای یافتن برآیند موج در می آید. امواج پراکنده به وسیله تمام اتم ها بویژه اتم مبدا باید به یکدیگر افزوده شوند. مناسب ترین راه انجام آن به وسیله ارائه هر موج به صورت تابع نمایی مختلط است.

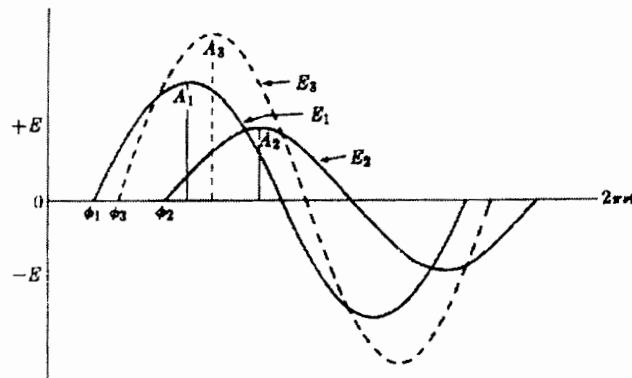


شکل ۱-۱۳: همانند شکل ۱-۱۱ در سه بعد

در شکل ۱-۱۴ دو موج بصورت خطوط ممتد نشان داده شده اند. این امواج تغییرات شدت میدان الکتریکی  $E$  را با زمان  $t$  برای دو پرتوی نشان می دهد که بر روی جبهه موج معینی در بازیکه پراشیده پرتو  $A$  قرار می گیرند. معادله آنها را می توان به صورت زیر نوشت:

$$E_1 = A_1 \sin(2\pi u t - \phi_1) \quad E_2 = A_2 \sin(2\pi u t - \phi_2) \quad (24-1)$$

این امواج بسامد  $\nu$  یکسانی داشته و از این رو طول موج  $\lambda$  یکسانی نیز دارند، اما از نظر دامنه  $A$  و فاز  $\phi$  متفاوت هستند. منحنی نقطه چین مجموع  $E$  آنها را نشان می دهد که این منحنی نیز موجی سینوسی است، اما دامنه و فاز متفاوتی دارد.



شکل ۱-۱۴: جمع امواج سینوسی با فاز و دامنه متفاوت

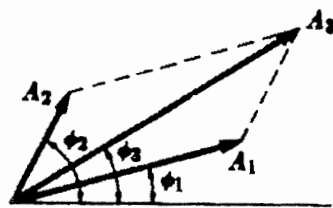
امواجی که از نظر دامنه و فاز متفاوت هستند نیز می توانند با ارائه نمایش آنها به صورت بردارهایی با یکدیگر جمع شوند. در شکل (۱-۱۵) هر مولفه موج با برداری نمایش داده می شود که طول آن با دامنه موج برابر بوده و زاویه آن نسبت به محور  $X$  برابر با زاویه فاز است. سپس دامنه و فاز موج به دست آمده از جمع بردارها با استفاده از قانون متوازی الاضلاع به آسانی معین می شود از آنجا که شدت یک موج متناسب با مجذور دامنه آن است، اکنون به رابطه ای برای  $A^2$  (مجذور مقدار مطلق بردار موج) نیاز داریم. در صورت بیان یک موج به گونه مختلط این کمیت از ضرب رابطه مختلط موج در مزدوج مختلط آن نتیجه شده که به آسانی از جایگزینی  $i$  با  $-i$  به دست می آید. بنابراین مزدوج مختلط  $Ae^{-i\phi}$  است، داریم:

$$|Ae^{i\phi}|^2 = Ae^{i\phi} \cdot Ae^{-i\phi} = A^2 \quad (۲۵-۱)$$

که کمیت مورد نظر است و یا با بکارگیری گونه ای دیگر از معادله (۲۵-۱) داریم:

$$A(\cos \phi + i \sin \phi) \cdot A(\cos \phi - i \sin \phi) = A^2 (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) = A^2 \quad (۲۶-۱)$$

اکنون به موضوع جمع امواج پراکنده از هر یک از اتم های موجود در سلول واحد باز می گردیم. دامنه هر موج از مقدار مناسب برای اتم پراکنده مورد نظر، و مقدار  $(\frac{\sin \phi}{\lambda})$  در بازتاب، تعیین می شود. فاز هر موج از معادله (۲۳-۱) بر حسب بازتاب مورد نظر  $hkl$  و مختصات  $uvw$  اتم، داده می شود. با استفاده از روابط پیش به این ترتیب می توان هر موج پراکنده شده را در شکل مختلط نمایی بیان کرد.



شکل ۱-۱۵: جمع برداری امواج

$$Ae^{i\phi} = f e^{2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (27-1)$$

به عبارت فوق که پراکنندگی از تمام اتم های سلول واحد می باشد، فاکتور ساختاری می گویند. زیرا این عامل چگونگی تأثیر آرایش اتمی (که با  $uvw$  برای هر اتم مشخص می شود) بر باریکه پراکنده شده را توضیح می دهد. فاکتور ساختاری که با علامت  $F$  مشخص می شود، از جمع ساده تمام امواج پراکنده از تک تک اتم ها با یکدیگر به دست می آید. اگر سلول واحدی دارای اتم های ۱، ۲، ۳، ... و  $N$  با مختصات کسری  $u_1 v_1 w_1, u_2 v_2 w_2, u_3 v_3 w_3, \dots, u_N v_N w_N$  و فاکتورهای پراکنندگی اتمی  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_N$  باشد، بنابراین فاکتور ساختاری برای بازتاب  $hkl$  از رابطه زیر تعیین می شود:

$$F = f_1 e^{2\pi i(hu_1 + kv_1 + lw_1)} + f_2 e^{2\pi i(hu_2 + kv_2 + lw_2)} + f_3 e^{2\pi i(hu_3 + kv_3 + lw_3)} + \dots \quad (28-1)$$

این معادله می تواند به صورت زیر خلاصه شود:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (29-1)$$

که این مجموعه برای تمام  $N$  اتم سلول واحد بکار برده می شود.



به طور کلی  $F$  عددی مختلط است و بیانگر دامنه و فاز موج پراکنده شده از دسته صفحات  $(h,k,l)$  است. قدر مطلق  $|F|$  دامنه موج بدست آمده را بر حسب دامنه موج پراکنده شده از یک تک الکترون ارائه می دهد. همانند فاکتور پراکندگی اتمی  $f$ ،  $|F|$  به صورت نسبت دامنه های زیر تعریف می شود:

$$|F| = \frac{\text{دامنه موج پراکنده شده از تمام اتمهای یک سلول}}{\text{دامنه موج پراکنده شده از یک الکترون}}$$

معادله (۱-۲۹) رابطه ای بسیار با اهمیت در بلور شناسی پرتو  $X$  است، زیرا این معادله محاسبه شدت هر بازتاب  $hkl$  را بر اساس آگاهی از موقعیت های اتمی امکان پذیر می سازد.

## مراجع

- [1] "*Elements of X-ray diffraction*", B.D.Cullity, London, Addison- Wesley publication Company, INC, (1978)
- [2] "*X-ray Diffraction*", B.E.Warren, Dover Publication, INC, New York (1990)
- [3] "*Third-Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources*", Dennis M.Mills, (2003)

## فصل دوم

### پراکندگی پرتو $X$ ، تشدید یافته و تشدید نیافته

۲-۱ مقدمه

۲-۲ پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته

۲-۳ پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته

مراجع

## ۲-۱ مقدمه :

تأثیر مغناطیس بر روی پراکندگی نور از زمان کشف اثر فارادی<sup>۱</sup> و اثر کر<sup>۲</sup> در قرن ۱۹ شناخته شده است. بعدها ماکسول با بدست آوردن چهار معادله خود که به معادلات ماکسول معروف هستند نشان داد که چگونه بارها و جریان های الکتریکی، میدانهای الکتریکی و مغناطیسی تولید می کنند. این روابط همچنین وجود امواج الکترو مغناطیس و حرکت آنها در خلا با سرعت نور را توضیح می دهند. نظریه کلاسیکی پراش پرتوهای الکترومغناطیسی نیز بر اساس معادلات ماکسول پایه ریزی شده است. در تصویر کلاسیکی حل معادلات ماکسول در محیط قطبش پذیر طول موج امواج الکترومغناطیسی بسیار بزرگتر از ابعاد اتمی و میدانها و چگالی بار بطور معمول بر روی حجم هایی بزرگتر از حجم اتمی هستند. بر اساس این تئوری کلاسیکی، پاسخ ماده به امواج الکترومغناطیس به نوعی به ثابت دی الکتریک بستگی دارد. بستگی فرکانسی ثابت دی الکتریک، قطبش بار حاصل از تأثیر یک میدان الکتریکی با فرکانس مشخص را تعیین می کند. در یک بلور، ثابت دی الکتریک یک تانسور است که تقارن آن به تقارن بلور بستگی دارد. یک میدان مغناطیسی خارجی می تواند تقارن بلور را تغییر دهد و این تغییر به صورت تغییر در ثابت دی الکتریک ظاهر می شود. اثرات مغناطو اپتیکی وقتی دیده می-شوند که بستگی ثابت دی الکتریک به میدان مغناطیسی شدید باشد. خواص مغناطو اپتیکی شامل چرخش قطبش نور در بازتاب (اثر کر)، چرخش قطبش در انتقال (اثر فارادی) و یا میزان جذب که بستگی به قطبش نور دارد.

<sup>۱</sup> - Faraday effect

<sup>۲</sup> - Kerr effect

اگر چه اثرات مغناطو ایتیکی بخوبی شناخته شده اند ولی مشاهده آنها در منطقه پرتو  $X$  دشوار است زیرا ثابت دی الکتریک برای پرتوهای  $X$  نزدیک به واحد است و فقط نزدیک به لبه جذب می توان اثر مغناطو ایتیکی را در ناحیه پرتو  $X$  مشاهده کرد. بررسی مطلوب رفتار پراش مغناطیسی پرتو  $X$  نیازمند استفاده از تئوری کوانتومی است .

در یک اتم، مغناطیس از اندازه حرکت زاویه ای ناشی از اسپین الکترون و اندازه حرکت اوربیتالی نشات می گیرد. بنابراین برای اوربیتال های کاملا پر، جمع برداری اسپین الکترون و اندازه حرکت اوربیتالی صفر است. لذا خاصیت مغناطیسی فقط می تواند از الکترون هایی که در اوربیتال های نیمه پر قرار دارند ناشی شود و اوربیتال های پر خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی دهند. در معادله غیر نسبیتی شرودینگر، اسپین با نوشتن تابع موج دو مولفه ای برای هر یک از مقادیر ممکن اسپینی ( $S=1/2$  یا  $S=-1/2$ ) به نمایش در می آید. عملگرهای تاثیر گذار بر روی اندازه حرکت اسپینی و اوربیتالی با عملگرهای چرخش تابع موج در ارتباط هستند، که عملگر اوربیتالی فقط در مورد مختصات فضایی تابع موج بکار می رود و عملگر اسپینی فقط برای مختصات اسپینی کاربرد دارد. راجع به روابط حاکم در برهم کنش پرنو -- الکترون در قسمت های بعد به تفصیل صحبت خواهیم کرد .

برای ایجاد پراکندگی مغناطیسی با پرتوهای  $X$  مکانیسم های متعددی وجود دارند. وقتی که از واژه "پراکندگی مغناطیسی" استفاده می کنیم منظور ما این است که: پراکندگی ای که به طریقی به جهت اسپین الکترون یا اندازه حرکت اوربیتالی در ماده پراکننده، بستگی داشته باشد. در مغناطو ایتیکی کلاسیکی وابستگی پراکندگی مغناطیسی به قطبش بسیار مهم است. در بسیاری از موارد پراش غیر مغناطیسی تامسون (بار الکتریکی) بر پراش مغناطیسی پرتو  $X$  غالب و لذا پراکندگی ضعیف مغناطیسی در حضور پراکندگی تامسون قابل اندازه گیری نیست. نسبت این دو در حدود  $10^{-6}$  می باشد. پراکندگی مغناطیسی اشعه  $X$  از ماده اطلاعات مهمی راجع به گشتاور اسپینی و اوربیتالی در واحد حجم، در حوالی مکان اتمی، و نیز راجع به تقارن مغناطیسی بلورها بدست می دهد .

## ۲-۲ پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته<sup>۱</sup>

در سال های اخیر شاهد رشد سریع استفاده از تکنیک های پراکندگی اشعه X برای مطالعه مواد مغناطیسی هستیم. این رشد سریع به علت خواص منحصر بفرد تابش سینکروترونی می باشد که شامل شار فوتونی بالا، امکان تغییر انرژی فوتون فرودی و تعیین دقیق قطبیدگی پرتو فرودی است. این خصوصیات، بررسی دقیق تر خواص مغناطیسی مواد را فراهم ساخته است. قسمت عمده پراکندگی اشعه X در ماده بعلمت پراکندگی ایجاد شده توسط بارهای الکترونی است. همچنین می توان نوع دیگری از پراکندگی که به علت اسپین الکترون ها اتفاق می افتد را مشاهده کرد که بسیار ضعیف تر است و به آن پراکندگی مغناطیسی اشعه X می گویند. در پراکندگی مغناطیسی باید به محاسبه بر هم کنش بین فوتون و اسپین الکترون پرداخت. خاصیت مغناطیسی از دو قسمت عمده سرچشمه می گیرد، جریانهای اسپینی و مداری الکترون. در اوربیتال های کاملاً پر از آنجا که در هر اوربیتال دو الکترون جای می گیرد، اندازه حرکت اسپینی و اوربیتالی کل برابر با صفر است. بنابراین مغناطیس شدگی تنها می تواند از الکترون های درون اوربیتال هایی که پر نیستند ناشی شود در بحث پراکندگی، پراکندگی غالب، پراکندگی غیر مغناطیسی قوی تامسون (یا پراکندگی ناشی از بار الکتریکی) است. بازتاب های مغناطیسی در پراکندگی از نمونه هایی دیده می شود که نظم مغناطیسی بطور همزمان با نظم شیمیایی منطبق نمی شود، مانند آنتی فرو مغناطیس ها. وقوع نظم آنتی فرو مغناطیس، تقارن موجود در بلور را کاهش می دهد و این سبب بزرگ شدن سلول واحد و باعث ایجاد برخی بازتاب ها<sup>۲</sup> در پراکندگی پرتو X می گردد. در نمونه های فرو مغناطیس و فری مغناطیس که پراش مغناطیسی بر پراش تامسون منطبق شده است، چند روش برای جداسازی سهم هر نوع پراکندگی وجود دارد. یکی از بهترین روش ها برای تمایز بین پراکندگی مغناطیسی از پراکندگی تامسون، قطبیدگی فوتون های پرتوهای فرودی و چک کردن پرتوهای پراکنده شده است.

با بهره گیری از ویژگی قطبیدگی تابش سینکروترونی، پراکندگی مغناطیسی می تواند برای مطالعه

<sup>۱</sup> - Non-Resonance Magnetic Scattering

<sup>۲</sup> - Superlattice Reflection

ساختار مغناطیسی مواد مورد استفاده قرار گیرد. بر هم کنش پرتو  $X$  با ماده بستگی به جهت و اندازه گشتاورهای مغناطیسی و نیز به زاویه بین قطبیدگی پرتو و گشتاور مغناطیسی ماده دارد. بر هم کنش پرتوهای  $X$  با مغناطیس می تواند به دو بخش تقسیم گردد که بستگی به انرژی فوتون فرودی دارد. هنگامی که انرژی فوتون بسیار بیشتر از لبه جذب عنصر مغناطیسی باشد، منجر به پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته پرتو  $X$  می گردد. اما اگر انرژی فوتون دقیقا برابر با لبه جذب باشد پراکندگی تشدید یافته رخ می دهد. در این بخش بطور خلاصه پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته تشریح می شود و پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته در بخش بعد توضیح داده خواهد شد.

پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته به مطالب اثبات شده قبلی توسط ژل-منل<sup>۱</sup> و همکارانش بر می گردد [۱] که این نظریه با استفاده از فیزیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی توسط پلاتزمن<sup>۲</sup> گسترش پیدا کرد [۲]. آنها نشان دادند که در سطح مقطع پراکندگی فوتون از الکترون یک بستگی اسپینی وجود دارد (بر خلاف نظریه کلاسیکی تامسون). بر هم کنش بین فوتون و الکترون می تواند با هامیلتونی پیشنهاد شده توسط بلوم<sup>۳</sup> بیان گردد [۳]:

$$H = \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i A^2(r_i) - \frac{e}{mc} \sum_i P_i \cdot A(r_i) - \frac{e\hbar}{mc} \sum_i s_i \cdot \nabla \times A(r_i) - \frac{e^2\hbar}{2(mc^2)^2} \sum_i s_i \cdot \left( \frac{\partial A(r_i)}{\partial t} \times A(r_i) \right) \quad (1-2)$$

که جمع بر روی  $i$ ، تمام الکترون های درون نمونه است.  $A_i$  پتانسیل برداری مربوط به میدان الکترو-مغناطیسی در مکان  $r_i$  مربوط به الکترون  $i$  ام است. جمله اول که متناسب با  $A^2$  است، مستقل از اسپین و اوربیتال بوده و جمله ای است که باعث تشدید در پراش پرتو  $X$  نمی شود و موسوم به پراکندگی تامسون (و یا پراش از بار) می باشد. جمله دوم که نسبت به  $A$  خطی است، به گشتاور الکترون بر می گردد و در پراکندگی از گشتاور اوربیتالی شرکت دارد. این جمله همچنین در فرآیند

<sup>۱</sup> - Gell-Mann  
<sup>۲</sup> - Platzman  
<sup>۳</sup> - Blume

های جذب، انتشار و نیز پراکندگی غیرعادی<sup>۱</sup> سهم است. این جمله در مخرج شامل عبارت وابسته به انرژی است و هنگامی که انرژی فوتون نزدیک به یکی از انرژی های تحریک در نمونه شود، مخرج بسیار کوچک شده و باعث تشدید پراکندگی می گردد. سومین و چهارمین جمله در مورد جفت شدگی اسپین- فوتون می باشند. دو جمله اول که بیشترین سهم را در پراکندگی دارند در معادله غیر نسبیتی شرویدینگر دیده می شوند. جملات بعدی از اینجا ناشی می شوند که در هامیلتونین کلاسیکی برای بدست آوردن مقدار درست پراکندگی در حضور یک میدان الکترومغناطیسی با پتانسیل برداری  $A$ ، باید بجای اندازه حرکت الکترون  $P$ ، عبارت  $P - \frac{e}{c} A$  جایگزین شود.

سطح مقطع پراکندگی پرتو  $X$  با در نظر گرفتن برهم کنش میدان الکترومغناطیسی فوتون با چگالی مغناطیس شدگی، شامل جملاتی علاوه بر پراکندگی عادی بار می باشد که وابسته به تبدیل های فوریه چگالی گشتاور زاویه ای اسپینی و اوربیتالی (مداری) یعنی به ترتیب  $S(Q)$  و  $L(Q)$  می باشد. بر هم کنش تشدید نیافته بین فوتون ها و چگالی گشتاور اسپینی و اوربیتالی، بخاطر بر هم کنش نسبیتی ظاهر می شود. با تعیین فاکتور  $S(Q)$  و  $L(Q)$  که به ترتیب تبدیل های فوریه چگالی گشتاور زاویه ای اسپینی و اوربیتالی می باشند [۴]، مقدار پراکندگی (به ازای هر اتم) هنگامی که انرژی فوتون بسیار دور از لبه جذب است می تواند بدین صورت نوشته شود [۵]:

$$f_n(Q) = f_n^{charge} + f_n^{nonres}(Q, \vec{k}, \vec{k}') + f_n^{res}(\vec{k}, \vec{k}', \hbar\omega) \quad (2-2)$$

که در آن عبارت اول پراکندگی از بار یا همان پراکندگی تامسون است که به صورت زیر نوشته می-شود.

$$f_n^{charge}(Q) = \rho_n(Q) \vec{e} \cdot \vec{e}' \quad (3-2)$$

که  $n$  و  $n'$  به ترتیب بردار قطبیدگی فوتون فرودی و پراکنده می باشند و  $\rho_n(Q)$  تبدیل فوریه چگالی بار الکتریکی اتم  $n$  است. ضرب نقطه ای بین بردارهای قطبیدگی نشان دهنده این امر است که حالت قطبیدگی پرتو  $X$  به واسطه پراکندگی از بار نخواهد چرخید.



جمله غیر تشدیددی پراکندگی مغناطیسی می تواند به این صورت نوشته شود [۵]:

$$f_{nk}^{nonres}(Q) = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle M_{nonres} \rangle = -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \left[ \frac{1}{2} L_n(Q) \cdot A + S_n(Q) \cdot B \right] \quad (۴-۲)$$

که در آن  $\langle M_{nonres} \rangle$  وابستگی مغناطیسی و  $L_n(Q)$  و  $S_n(Q)$  مربوط به  $n$  امین اتم است. بردارهای  $A$  و  $B$  شامل بستگی به قطبیدگی این دو بخش سهم در پراکندگی هستند. دانستن این نکته مهم است که این دو بردار یکسان نیستند و بستگی به  $Q$  (بردار یکه پراکندگی) برای این دو متفاوت است. چون این بردارها بطور کلی متفاوت هستند گشتاور اسپینی  $\mu_s$  و گشتاور اوربیتالی  $\mu_l$  بطور متفاوت در  $f^{mag}$  سهم هستند و می توان از طریق آزمایشات تجربی، سهم هر کدام را محاسبه کرد. بردارهای قطبیدگی  $A$  و  $B$  بصورت زیر هستند [۵]:

$$A = \frac{K^2}{2k} \begin{pmatrix} 0 & -(\hat{k}_i + \hat{k}_f) \\ \hat{k}_i + \hat{k}_f & 2\hat{k}_i \times \hat{k}_f \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} \hat{k}_i \times \hat{k}_f & \frac{K^2}{2k^2} \hat{k}_i \\ \frac{K^2}{2k^2} \hat{k}_i & \hat{k}_i + \hat{k}_f \end{pmatrix} \quad (۵-۲)$$

از این روابط چند نکته مهم است. نکته اول اینکه وابستگی قطبیدگی ماتریس های  $A$  و  $B$  نشان می دهد که عناصر قطری، پراکندگی  $\sigma - \sigma$  و  $\pi - \pi$  را بدست می دهد و عناصر غیر قطری پراکندگی  $\sigma - \pi$  و  $\pi - \sigma$  را تعیین می کند. با نگاهی به این دو ماتریس می توان فهمید که پراکندگی  $\sigma - \sigma$  در پراکندگی اوربیتالی وجود ندارد ولی در پراکندگی از اسپین وجود دارد. نکته دوم اینکه همان طور که رابطه (۴-۲) نشان می دهد، در پراکندگی پرتو  $X$ ، گشتاورهای اسپینی و اوربیتالی هر کدام سهم جداگانه ای در پراکندگی دارند. در صورتی که در پراکندگی نوترونی چنین چیزی دیده نمی شود و سهم آنها بطور مجزا مشخص نیست. بنابراین پراکندگی پرتو  $X$ ، روش بسیار خوبی برای جداسازی سهم پراکندگی اسپینی و اوربیتالی است. نکته سوم اینکه پراکندگی اوربیتالی شامل حاصلضرب برداری  $\hat{e} \times \hat{e}'$  می باشد (ماتریس  $A$  را ببینید) که به ترتیب بردارهای یکه قطبیدگی فوتون فرودی و پراکنده شده هستند، لذا بر خلاف پراکندگی بار و اسپین، پراکندگی اوربیتالی در کانال غیر چرخنده صفر شده و

قابل صرف نظر است [۶]. لانگراید<sup>۱</sup> و همکارانش از پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته اشعه  $X$  برای جدا سازی سهم اندازه حرکت اسپینی و اوربیتالی در ترکیب آنتی فرومغناطیس  $UAs$  استفاده کردند [۷].

اولین بار بلوم و گیس<sup>۲</sup> پیشنهاد انجام آزمایشات پرتو  $X$  با قطبیدگی مشخص را مطرح کردند. برای آزمایشاتی با پرتو فرودی با قطبیدگی خطی، مقادیر پراکندگی مناسب تر است که در عباراتی بر اساس قطبیدگی خطی حالت پایه بیان شوند. برای پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته  $\langle M_{nonres} \rangle$  در رابطه ۴-۲ به صورت زیر نوشته می شود :

$$\langle M_{nonres} \rangle = \begin{pmatrix} \langle M_{\sigma\sigma} \rangle & \langle M_{\pi\sigma} \rangle \\ \langle M_{\sigma\pi} \rangle & \langle M_{\pi\pi} \rangle \end{pmatrix} \quad (۶-۲)$$

در سیستم مختصات شکل ۴-۹،  $\sigma$  و  $\pi$  به حالت های قطبیدگی خطی عمود و موازی با صفحه پراکندگی بر می گردد. برای قطبیدگی خطی فرودی، پراکندگی  $\sigma$ - $\sigma$  با  $|\langle M_{\sigma\sigma} \rangle|^2$  و پراکندگی  $\sigma$ - $\pi$  با  $|\langle M_{\sigma\pi} \rangle|^2$  داده می شود و بطور مشابه برای بقیه عناصر ماتریس ۶-۲.

نکته دیگری که لازم به ذکر است اینکه در رابطه ۴-۲ یک پیش فاکتور  $\frac{\hbar\omega}{mc^2}$  وجود دارد که برای انرژی پرتو  $X$  نوعی  $\hbar\omega \approx 10 \text{ keV}$  تقریباً  $1/50$  بار کمتر از پراکندگی بار است. باید توجه داشت که شدت پیک مغناطیسی با مجذور این فاکتور متناسب است. علاوه بر این تنها الکترون های مدارهای پر شده در شدت پیک سهیم هستند. بعنوان مثال نسبت سطح مقطع پراکندگی مغناطیسی به بار برای بازتاب  $(1/2, 1/2, 1/2)$  در  $NiO$  در حدود  $10^{-8}$  اندازه گیری شده است [۸]. ضمناً ضریب موهومی  $i$  در رابطه ۴-۲ نشان می دهد که پراکندگی مغناطیسی ۹۰ درجه با پراکندگی ناشی از بار اختلاف فاز دارد. نسبت پراکندگی تشدید نیافته به پراکندگی ناشی از بار با این رابطه مشخص می شود [۵]:

$$\left| \frac{f_{nonres}}{f_{charge}} \right|^2 \approx \left( \frac{m\hbar}{mc^2} \right)^2 \cdot \left| \langle S \rangle \right|^2 \cdot \left( \frac{Nm}{N} \right)^2 \quad (۷-۲)$$

<sup>۱</sup> - Langridge

<sup>۲</sup> - Blume and Gibbs ۱۹۸۸

که  $\langle S \rangle$  مقدار چشم داشتی اسپین یک الکترون و  $\frac{Nm}{N}$  نسبت الکترون های مغناطیسی (منفرد) به کل الکترون ها است. برای پرتو  $X$  با انرژی  $10-5 \text{ KeV}$  حتی در مطلوب ترین موارد، این مقدار به ندرت بزرگتر از  $10^{-6}$  خواهد شد.

## ۲-۳ پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته<sup>۱</sup>

امروزه پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته پرتو  $X$  بعنوان یک روش و ابزار، استفاده بسیار زیادی برای بررسی سیستم های مغناطیسی دارد. تشدید در افزایش شدت پرتو پراکنده شده نخستین بار حدود ۱۵ سال قبل بوسیله نامیکاوا<sup>۲</sup> و همکارانش در لبه جذب  $K$ ی فرو مغناطیس  $Ni$  مشاهده شد [۹]. در لبه  $L_{III}$  فلز هولمیوم<sup>۳</sup> یک تقویت شدت، توسط گیبس<sup>۴</sup> و همکارانش مشاهده شد [۱۰]. این اولین اندازه-گیری تشدید پراکندگی مغناطیسی از یک ماده آنتی فرو مغناطیس بود. بعدها تقویت شدت پراکندگی تشدید یافته در لبه  $L_{III}$  عنصر  $D$ ، در لبه  $M_{IV}$  اتم  $U$  در ترکیب  $UAs$ ، در لبه انرژی  $M$  در  $NpAs$  مشاهده شد [۱۱]. این افزایش در شدت از انتقال های الکتریکی، با حساسیت به مغناطیس شدگی، که از اثرات تبادل<sup>۵</sup> ناشی می شود، بوجود می آید. در لبه جذب  $L$  عناصر خاکی کمیاب این افزایش ممکن است مقداری بین  $10^{-6}$  تا  $10^{-4}$  باشد اما در لبه  $K$ ی فلزات واسطه این فاکتور کمتر از ۲ است [۱۲].

اخیرا تلاش بسیار زیادی برای استفاده از پراکندگی اشعه  $X$  تشدید یافته برای مطالعه نظم بار، اسپین و اوربیتال صورت گرفته است. از جمله این موارد می توان به  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  [۱۳]  $LaMnO_3$  [۱۴]،  $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$  [۱۵]،  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  [۱۶] (با غلظت های ۰.۵ و ۰.۴ و ۰.۲۵) و  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  [۱۸] اشاره کرد.

با تغییر دادن انرژی فوتون تا لبه جذب یک عنصر مغناطیسی در یک بلور، همیشه تغییرات چشم گیری در سطح مقطع پراکندگی ایجاد می شود، که معمولا این تغییرات تحت عنوان پراکندگی غیر

<sup>۱</sup> -Resonant Scattering

<sup>۲</sup> -Namikawa

<sup>۳</sup> -Holmium

<sup>۴</sup> -Gibbs

<sup>۵</sup> -Exchange effects

عادی<sup>۱</sup> نام گذاری می شود و با اضافه کردن دو عبارت حقیقی و موهومی به فاکتور پراکندگی نمایش داده می شود. بستگی دو عبارت مورد ذکر باعث می شود که فاکتور پراکندگی اتمی در حوالی لبه جذب به انرژی پرتو  $X$  وابسته بوده و بطور کلی بدین صورت بیان می شود [۵]:

$$f(Q, \omega) = f_0(Q) + f'(\omega) + if''(\omega) + f_{spin} \quad (۸-۲)$$

در این رابطه  $f$  فاکتور پراکندگی تامسون و  $f'$  و  $f''$  به ترتیب قسمت حقیقی و موهومی فاکتور پراکندگی غیر عادی هستند.  $f'$  و  $f''$  به ترتیب نشان دهنده سهم فرآیند جذب و انتشار اشعه  $X$  هستند. قسمت موهومی  $f''$  می تواند به صورت مستقیم از اندازه گیری های بعمل آمده از جذب پرتو  $X$  بدست آید و سپس  $f'$  می تواند با محاسبه از رابطه زیر موسوم به رابطه کرامرز کرونینگ<sup>۲</sup> با قرار دادن  $f''$  بدست می آید:

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (۹-۲)$$

محاسبه تئوری  $f''$  کار بسیار مشکلی است اما غیر ممکن نیست. همانطور که رابطه زیر نشان می دهد:

$$f''(\omega) = \frac{mcM}{4\pi N^2 e \rho} \mu(\omega) \quad (۱۰-۲)$$

$f''$  با ضریب جذب خطی رابطه مستقیم دارد. در این رابطه  $m$  جرم الکترون،  $c$  سرعت نور،  $e$  بار الکترون،  $N$  عدد آووگادرو و  $\rho$  چگالی بار الکتریکی اطراف عنصر مغناطیسی در ترکیب مورد آزمایش است. از آنجایی که محاسبه  $\rho$  کار بسیار دشواری است، فیزیکدانان بیشتر تمایل به اندازه گیری  $f''$  از طریق تجربی دارند تا محاسبه تئوری با استفاده از رابطه اخیر. ضمن اینکه همانطور که دیده می شود ضریب جذب خطی  $\mu$  به انرژی پرتو  $X$  نیز بستگی دارد و این خود به دشواری کار می افزاید.

سطح مقطع پراکندگی، از طریق  $f'$  و  $f''$  در پراکندگی تشدید یافته وارد می شود. در حقیقت پراکندگی تشدید یافته سهم مشارکت جمله  $P.A$  در رابطه ۱۰-۲ است. هنگامی که انرژی پرتو  $X$  فرودی

<sup>۱</sup> - Anomalous dispersion  
<sup>۲</sup> - Kramers-Kroning

در حوالی لبه جذب عنصر مغناطیسی سازنده ترکیب باشد، این پارامترها در فاکتور پراکندگی اتمی (عنصر مغناطیسی) به شدت تغییر می کند که در نهایت منجر به تغییر فاکتور ساختار خواهد شد.

مکانیسم پراکندگی تشدید یافته بدین صورت است: فوتون جذب شده، یک الکترون را به تراز انرژی بالاتر ارتقاء می دهد. این الکترون سپس به حالت قبلی خود برگشته و در عین حال یک فوتون با انرژی مشابه همان فوتون فرودی به صورت الاستیک پراکنده می شود. برای پراکندگی براگ، این فرآیند به صورت همدوس رخ می دهد. فرآیندی از این نوع یعنی انتشار توسط بعضی حالت های میانی، نیازمند به تفسیر بوسیله مرتبه دوم تئوری اختلال است و بنابراین عمل تشدید ناشی از عبارت وابسته به انرژی در مخرج عبارت است .

با بهره گیری از مکانیک کوانتومی رابطه پراکندگی تشدید یافته  $f^{res}$  در رابطه ۲-۲ را می توان به فرم زیر نوشت [۵]:

$$f^{res}(k, k', \hbar\omega) = -\frac{1}{m} \sum \frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \frac{\langle a | O_\lambda(k) | c \rangle \langle c | O_{\lambda'}(k') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} \quad (11-2)$$

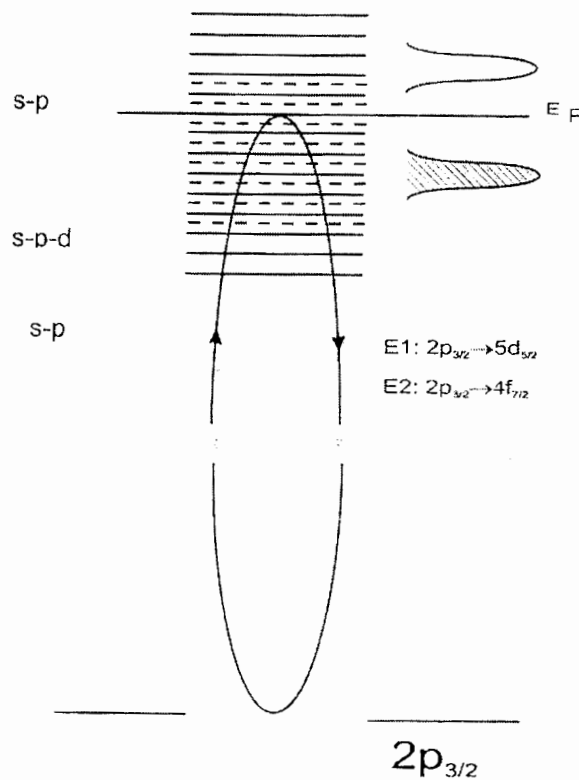
$$+ \frac{1}{m} \sum \frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \frac{\langle a | O_{\lambda'}(k') | c \rangle \langle c | O_\lambda(k) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i(\Gamma/2)}$$

که  $E_a$  و  $|a\rangle$ ،  $E_c$  و  $|c\rangle$  انرژی ها و توابع موج حالت های ابتدایی و میانی سیستم هستند.  $\Gamma$  معکوس طول عمر حالت میانی،  $K$  و  $K'$  به ترتیب بردار موج های فوتون فرودی و پراکنده شده هستند و  $m$  جرم آزاد الکترون است. عملگر  $O_\lambda(k)$  بصورت زیر تعریف می شود:

$$O_\lambda(k) = \sum e^{ik \cdot \vec{r}_i} / \vec{p}_i \cdot \vec{e}_\lambda - i\hbar \vec{e}_\lambda \cdot (\vec{k} \times \vec{S}_i) / \quad (12-2)$$

که اندیس  $\lambda'$  و  $\lambda$  نشان دهنده قطبیدگی فوتون فرودی و پراکنده شده،  $p_i$  و  $S_i$  اندازه حرکت و اسپین الکترون  $i$  ام است و اندیس  $i$  شامل تمام الکترون های واقع در اطراف اتم مورد نظر می شود. دو عبارت معادله (۱۲-۲) تمام بستگی پراکندگی به فوتون فرودی را در بر دارد. در آزمایشات پراکندگی تشدید یافته وقتی که انرژی فوتون فرودی،  $\hbar\omega$  در نزدیکی لبه جذب انتخاب می شود (یعنی  $\hbar\omega = E_c' - E_a'$ ) مخرج رابطه مذکور بسیار کوچک شده و تشدید رخ می دهد. یک دیاگرام ترازهای

انرژی و پراکندگی تشدید یافته در لبه جذب  $L_{III}$  برای یک یون قلیایی خاکی را در شکل ۱-۲ مشاهده می کنید.



شکل ۱-۲: تصویر شماتیک فرایند پراکندگی تشدید یافته برای یک یون قلیایی خاکی در لبه  $L_{III}$  [۵]

پراکندگی پرتو  $X$  تشدید یافته به ویژگی های موضعی<sup>۱</sup> از قبیل نا همسانگردی محیط اتمی یا نا-همسانگردی جهت گشتاورهای اتمی حساس است. افزایش در شدت پرتو  $X$  پراکنده شده هنگامی اتفاق می افتد که انرژی فوتون های فرودی در حوالی مقدار لازم برای خارج کردن الکترون از تراز داخلی (پایین تر) به حالت های خالی تراز والانس باشد. محیط مکانی اتم به شدت بر ترازهای والانس تاثیر می گذارد و بنابراین اندازه پراکندگی اتمی به محیط اتم، گشتاور مغناطیسی اتمی و دیگر فاکتورهایی بستگی دارد که بر حالت های الکترونی تاثیر می گذارند. اگر تهیهکنی الکترون ظرفیت از بین برود،

<sup>۱</sup> - local

پذیرفتاری بلور در نزدیکی لبه جذب نا همسانگرد می شود. بنابراین ویژگی های نا همسانگردی تانسور پذیرفتاری<sup>۱</sup> منجر به انتشار بازتاب های مغناطیسی ممنوعه<sup>۲</sup> می شود. (عبارت بازتاب های ممنوعه<sup>۲</sup> به این دلیل است که این دسته از پراکندگی های پرتو  $X$  در انرژی هایی اتفاق می افتد که تئوری کلاسیک پرتو  $X$  آنها را پیش بینی نمی کند) تشدید شدت پراکندگی مغناطیسی از انتقال چند قطبی الکتریکی سرچشمه می گیرد، که شامل برانگیخته شدن یک الکترون به یک تراز خالی نزدیک تراز فرمی است. تکنیک پراکندگی پرتو  $X$  تشدید یافته اطلاعاتی راجع به حالت اسپین مواد مغناطیسی به ما می دهد. تشدید قویتر وقتی اتفاق می افتد که پراکندگی شامل انتقال یک دوقطبی الکتریکی (حالت قویتر) یا چهار قطبی الکتریکی (حالت ضعیفتر) از یک تراز داخلی به یک تراز انرژی پر نشده و یا یک نوار باریک انرژی، می باشد. از این افزایش در شدت پراکندگی، برای آشکارسازی سیگنال های ضعیف استفاده می - شود. پراکندگی در نزدیکی لبه جذب از جزئیات شیمیایی محیط تاثیر پذیر است. هم چنین می توان از آن برای تشخیص عناصر مغناطیسی متفاوت در یک سلول واحد و یا حالت های ظرفیت متفاوت برای یک نوع اتم، استفاده کرد. این عمل با تنظیم انرژی از یک لبه به لبه های جذب دیگر صورت می گیرد. تغییرات شیمیایی لبه جنب می تواند علت های متفاوتی داشته باشند از جمله تفاوت در پتانسیل الکترواستاتیکی هسته و ترازهای انرژی متفاوت. برای مثال در مطالعه نظم بار در منگنیت ها، از آنجا که لبه انرژی  $E_A$  مربوط به  $Mn^{2+}$  قطعا متفاوت از لبه جذب  $E_A$  مربوط به  $Mn^{3+}$  است لذا یک نا بهنجاری در بیک شدت در نزدیکی  $E_A$  انتظار می رود که به همان پراکندگی غیر عادی نسبت داده می شود.

بر خلاف پراکندگی مغناطیسی تشدید نیافته پرتو  $X$  که از جفت شدگی مغناطیسی سرچشمه می - گیرد، پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته می تواند، در حقیقت به علت انتقال چند قطبی الکتریکی بین یک تراز مغزی و یک تراز انرژی پر نشده و یا بین یک تراز مغزی و یک نوار انرژی (مربوط به ساختار نواری) باشد.

<sup>1</sup> - Susceptibility Tensor  
<sup>2</sup> - Forbidden Magnetic Reflections

شدت پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته برای انتقال دو قطبی الکتریکی که معمولا در سطح مقطع

مغناطیسی تشدید غالب است می تواند بدین صورت نوشته شود [۱۹]:

$$f_{res}^{mag}(E) = 3\lambda / 8\pi \{ e'_f \cdot e_i [F_{//} + F_{\perp}] - i(e'_f \times e_i) \cdot Z_j [F_{//} - F_{\perp}] + (e'_f \cdot Z_j)(e_i \cdot Z_j) [2F_{//} - F_{//} - F_{\perp}] \} \quad (۱۳-۲)$$

که در این رابطه  $E = \hbar\omega$  انرژی فوتون است و  $e_i$  و  $e'_f$  بردارهای قطبیدگی ابتدایی و ثانویه پرتو  $X$  است که در روابط  $A$  و  $B$  مربوط به پراکندگی مغناطیسی تشدید یافته گنجانده شده است (رابطه ۲-۵) کمیت  $Z_j$  نشان دهنده جهت مغناطیس شدگی تعیین شده توسط گشتاور موضعی در مکان  $j$  است. ضریب  $F_{lm}$  در بردارنده عناصر ماتریسی است که حالت پایه را با ترازهای مغناطیسی تحریک یافته متناظر می سازد. قدرت تشدید بوسیله فاکتور  $F_{lm}$  تعیین می شود. اولین جمله مستقل از جهت کوانتش است و متناظر با پراکندگی عادی کلاسیکی می باشد و می تواند به عنوان تصحیح در پراکندگی ناشی از بار انگاشته شود. وابستگی قطبیدگی این عبارت بوسیله  $e'_f \cdot e_i$  تعیین می شود و این عبارت فقط در پراکندگی  $\sigma$ - $\sigma$  و  $\pi$ - $\pi$  شرکت دارد. جمله دوم نسبت به  $Z$  خطی است و منجر به پراکندگی مغناطیسی می شود. وابستگی قطبیدگی این جمله بوسیله  $e'_f \times e_i$  مشخص می شود. برای پرتو فرودی با قطبیدگی  $\sigma$  (که در سینکروترون چنین است) انتقال دوقطبی باعث چرخش قطبیدگی از  $\sigma$  به  $\pi$  می شود و این جمله نهایتا به  $K' \cdot Z$  ختم می شود. بنابراین اگر گشتاور مغناطیسی عمود بر صفحه پراکندگی باشد، هیچ تشدید پراکندگی مغناطیسی مشاهده نخواهد شد.

پراکندگی پرتو  $X$ . تشدید یافته همچنین برای مطالعه نظم اوربیتالی استفاده می شود. پراکندگی پرتو  $X$ . تشدید یافته نسبت به اشغال اوربیتال های الکترونی حساس است چرا که تقارن حالت های الکتریکی اشغال نشده را در حین انتقال چند قطبی های الکتریکی آشکار می سازد. تغییر در سطح مقطع پراکندگی اوربیتالی تشدید یافته با تغییر در جهت قطبش پرتو فرودی (زاویه سمتی  $\varphi$ ) تقارن فضایی اوربیتال های نظم یافته را نمایان می سازد. متاسفانه چون در شرایط عادی الکترون های مغزی (الکترون های نزدیکتر به هسته) پراکندگی پرتو  $X$ . را تحت کنترل خود دارند و لذا حساسیت پرتو به



توزیع الکترون های ظرفیت، معمولا بسیار کم است. اما موراکامی<sup>۱</sup> و همکارانش اثبات کردند که این امکان را با استفاده از پرتو X با انرژی متناظر بر لبه ی Kی عنصر Mn در ترکیب  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_7$  می-توان فراهم ساخت [۱۳]. با تنظیم انرژی فوتون ها بر لبه جذب می توان حساسیت سطح مقطع پراکندگی اشعه X نسبت توزیع الکترون های ظرفیت را بطور فزاینده ای افزایش داد و امکان مشاهده مستقیم نظم اوربیتالی را فراهم نمود. در قسمت های بعد نشان خواهیم داد که نا همسانگردی فاکتور ساختار دلیل اصلی مشاهده بازتاب های ممنوعه و آشکار سازی نظم اوربیتالی است .

## مراجع

- [١] M. Gell-Mann and M. L. Golberger, Physics Review ٩٦, ١٤٣٣ (١٩٥٤).
- [٢] P. M. Platzman and N. Tzoar, Physics Review B ٢, ٣٥٣٦ (١٩٧٠).
- [٣] M. Blume, Journal of Applied Physics ٥٧, ٣٦١٥ (١٩٨٥).
- [٤] M. Blume and D. Gibbs, Physical Review B ٣٧, ١٧٧٩ (١٩٨٨)
- [٥] “*Third-Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources*”. Dennis M.Mills (٢٠٠٦)
- [٦] S. W. Lovesey and S. P. Collins, X-ray Scattering and Absorption by magnetic Materials( Clarendon Press. Oxford, ١٩٩٦).
- [٧] S. Langridge, G. H. Lander, N. Bernhoeft, et al., Physical Review B ٥٥, ٦٣٩٢ (١٩٩٧).
- [٨] S. W. Lovesey and S. P. Collins, X-ray Scattering and Absorption by magnetic Materials( Clarendon Press. Oxford, ١٩٩٦).
- [٩] K. Namikawa, M. Ando, T. Nakajima, et al., Journal of the Physical Society of Japan ٥٤, ٤٠٩٩ (١٩٨٥).
- [١٠] D. Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, et al., Physical Review Letters ٦١, ١٢٤١ (١٩٨٨).
- [١١] D. B. McWhan, C. Vettier, E. D. Isaacs, et al., Physical Review B ٤٢, ٦٠٠٧ (١٩٩٠).
- [١٢] M. J. Cooper and W. G. Stirling, Radiation Physics and Chemistry ٥٦, ٨٥ (١٩٩٩).
- [١٣] Y. Murakami, H. Kawata, et al., Physical Review Letters ٨٠, ١٩٣٢ (١٩٩٨).
- [١٤] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, et al., Physical Review Letters ٨١, ٥٨٢ (١٩٩٨).
- [١٥] Y. Endoh, K. Hirota, S. Ishihara, et al., Physical Review Letters ٨٢, ٤٣٢٨ (١٩٩٩).
- [١٦] J. P. H. Zimmermann M. v, Doon Gibbs, M.Blume, D. casa, B. Kimer, Y. Murakami, Y. tomioka, and Y. Tokura, Physical Review Letters ٨٣, ٤٨٧٢ (١٩٩٩).
- [١٧] K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa, et al., Physical Review B-Condensed Matter ٦٠, ٢٤٢٥ (١٩٩٩).
- [١٩] D. Laundry, Radiation Physics and Chemistry ٥٦, ١٥١ (١٩٩٩).

## فصل سوم:

### نظم بار، اوربیتال و اسپین در منگنیت ها

۱-۳ مقدمه

۲-۳ دستاوردهای جدید - روش‌های اشعه X - سینکروترون ها

۳-۳ منگنیت ها

۴-۳ نظم بار و فاکتور پراکندگی غیر عادی

۵-۳ مکانیسم های برهم کنش در منگنیت ها

۶-۳ اعوجاج های هشت وجهی  $MnO_6$

۷-۳ نظم بار (CO) و نظم اوربیتال (OO)

۸-۳ انحلال حالت نظم بار

۹-۳ تاثیر پهنای نوار انرژی

مراجع

### ۳-۱ مقدمه

در سال ۱۹۸۶ الکس مولر<sup>۱</sup> و جرج برنورز<sup>۲</sup> از *IBM* ابر رسانای دمای بالا را در اکسیدهای مس کشف کردند [۱]. این مساله توجه پژوهش‌ها را بسوی بررسی رفتار اکسید فلزات واسطه معطوف کرد. سپس در سال ۱۹۹۳ اثر دیگری تحت عنوان مقاومت مغناطیسی شدید<sup>۳</sup> (*CMR*) در برخی از اکسیدهای فلزات واسطه مشاهده شد [۲]. مقاومت مغناطیسی یک ماده به معنای تغییر در مقاومت آن ماده تحت اعمال یک میدان مغناطیسی است. اثر مشاهده شده در این منگنه‌های با ساختار پروسکایت بسیار بزرگتر از موارد مشابه در دیگر مواد بوده و عبارت *CMR* برای تمایز آن از هر مقاومت مغناطیسی که به هر دلیل دیگر ممکن است در مواد بوجود آید، مورد استفاده قرار گرفت. کشف این خواص باعث شد که تحقیقات وسیعی بر روی مطالعه اکسیدهای فلزات واسطه با آرایش حفره ای، با استفاده از تکنیک‌های مختلف شامل: پراکندگی اشعه *X*، پراش نوترونی و الکترونی متمرکز شود.

این آزمایشات شواهدی از وجود نظم متناوب اسپین‌ها و بارها را در دماهای پایین، در ترکیبات منگنز، نیکل و مس نشان می‌دهد. حفره‌های تزریق شده در این ترکیبات باعث ایجاد یک سری نوارهای بار<sup>۴</sup> می‌شود که یک حالت تناوبی به خود می‌گیرد. بررسی رفتار نوارهای بار در اکسیدهای پروسکایت به جهت کسب اطلاعات بیشتری راجع به مقاومت مغناطیسی شدید و ابر رسانای دمای بالا و

<sup>۱</sup> - Alex Muler

<sup>۲</sup> - George Bednorz

<sup>۳</sup> - Colossal Magnetoresistance

<sup>۴</sup> - charge stripe

همچنین گسترش تئوری های جدید برای توصیف رفتار مواد، که البته با تئوری های جاری نوارهای الکترونی قابل توجه نیستند، اهمیت دارد .

اولین گام برای کشف نوارهای بار همان طور که قبلا اشاره شد در ۱۹۸۶ توسط مولر برداشته شد که به بررسی ابر رسانای دمای بالا در ترکیب  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  پرداختند. در ۱۹۹۰ بیانکونی<sup>۱</sup> یک مدولاسین بار یک بعدی در صفحات ابر رسانای  $CuO_2$  کشف کرد [۳] که بسیار شگفت انگیز بود چرا که در آن زمان پذیرفته شده بود که برای ابر رسانایی وجود یک سری صفحات صلب گونه و یکنواخت الزامی است. این کشف یک جداسازی میکروسکوپی و همچنین غیر یکنواختی در صفحات یک شبکه ابر رسانا را نشان داد.

در ۱۹۹۳ چن<sup>۲</sup> و چونگ<sup>۳</sup> نظم نوارهای بار را در ترکیب  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  کشف کردند [۴] و جانسون<sup>۴</sup> شواهدی مبنی بر وجود دیواره های<sup>۵</sup> یک بعدی بین حوزه های آنتی فرو مغناطیس در پروسکایت های مس در معادیر الایش بسیار کم یافت [۵]. در ۱۹۹۵ ترانکوادا<sup>۶</sup> مدولاسیون های بار را در پروسکایت عایق  $La_{2-x}Ni_xCuO_4$  برای آلیش حفره ای  $x=1/8$  مشاهده کرد [۶] و این را به منزله وجود نظم بار و اوربیتال منب-نظم مشاهده شده در منگنایت ها گرفت که از خود مقاومت مغناطیسی شدید *CMR* نشان داده بودند و دریافت که نوارها یک جدا سازی فاز میکروسکوپی دارند .

مطالعه فیزیک نوارهای بار درجه جدیدی را بر روی اثر متقابل بین هیبریداسیون و بر هم کنش ها گشود. هیبریداسیون عبارت از همپوشانی توابع موج الکترون های واقع در دو مکان مختلف است. این اثر کوانتومی اجازه می دهد که الکترون از یک اتم به اتم دیگر پریده و باعث حرکت الکترون در شبکه می-شود و لذا ایجاد یک توزیع بار یکسان در ماده می نماید. بر هم کنش الکترون ها با یکدیگر و هم چنین فواصل نا یکسان بین اتم ها در یک جامد، باعث توزیع نایکنواخت الکترون ها در یک ماده می شود. بنا-براین جایی که هیبریداسیون غالب باشد نتیجه رسانا و یا عایق بودن است، در حالی که اگر برهم کنش-

<sup>۱</sup> - Bianconi  
<sup>۲</sup> - Chen  
<sup>۳</sup> - Cheong  
<sup>۴</sup> - Johnston  
<sup>۵</sup> - Domani wall  
<sup>۶</sup> - Franquada

ها غالب باشند، نظم بار می تواند به وقوع بپیوندد. در حالت نظم بار الکترون ها در یک الگوی منظم چیده می شوند که البته تناوب آنها در زیرلایه های شبکه متناوب می باشد. بنابراین بطور کلی، نوع بر هم کنش ها و اثرات ناشی از هیبریداسیون تعیین کننده ساختار دقیق ماده است .

بنا براین می توان گفت که شکل گیری نوارهای بار ناشی از توافق بین اثر جایگزیدگی بر هم کنش ها و اثر غیر جایگزیدگی هیبریداسیون است. در طول یک نوار چگالی بار ثابت است در حالی که عمود بر راستای یک نوار چگالی بار با یک تناوب تغییر می کند. این تناوب نوارهای بار بستگی به میزان آلیش ماده دارد. برای مثال در  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  میزان آلیش با  $x$  مشخص می شود که با  $x = 1/3$  در هر سه سلول واحد یک نوار بار وجود دارد. اگر  $x = 1/2$  باشد در هر دو سلول واحد یک نوار وجود دارد. اگر بدین صورت فاصله بین نوارها مضرب صحیحی از پارامترهای شبکه باشد، گفته می شود که آنها متناسب<sup>۱</sup> هستند و اگر چنین نباشد آنها را نامتناسب<sup>۲</sup> با شبکه می نامند. نوارهای بار می توانند با پراش پرتو X آشکار سازی شوند اما آنها  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  بار کوچکتر از پیک های براگ هستند. بنابراین چشمه های با شدت بالا مورد نیازند. ضمن اینکه پیک های نظم اوربیتال و اسپین، باز  $10^{-6}$  مرتبه کوچکتر از این مقدار هستند [۶].

نظم این نوارها در اکسیدهای پروسکایت منگنز، مس و نیکل کشف شده است. همانطور که قبلا اشاره شد برخی ترکیبات مس در دمای بالا ابر رسانایی از خود نشان می دهند که می تواند رابطه ای بین این اثر و نظم بار وجود داشته باشد اما این مبحث بسیار گسترده و وسیع است و هم اکنون در دست مطالعه می باشد. اکسیدهای عناصر واسطه ای که از خود نظم بار نشان داده اند همگی یک فرمول پایه مشترک دارند که در ترکیبات مس و نیکل بصورت  $L_2AO_4$  (که  $L$  یکی از اعضای گروه لانتانیدها و  $A$  یک عنصر واسطه است) و برای منگنات ها بصورت  $LaAO_3$  می باشد. ترکیبات مس و نیکل ساختار پروسکایت چند لایه دارند<sup>۳</sup> درحالی که منکنایتها دارای ساختار اصلی پروسکایت هستند<sup>۴</sup>. این مواد در این حالت عایق هستند در حالی که اگر آلیش یابند، می توانند حالت فلزی رسانا یا ابر

<sup>۱</sup> - Commensurate

<sup>۲</sup> - Incommensurate

<sup>۳</sup> - Layered Perovskite Structure

<sup>۴</sup> - Basic Perovskite Structure

رسانایی به خود گیرند. این مواد می توانند با یونهای دو ظرفیتی (مثل  $Sr^{2+}$ ) آرایش یابند، که ظرفیت آلاینده یکی کمتر از یون لاتانید است، نتیجه این آرایش ایجاد حفره در سیستم می باشد و حرکت آزادانه این حفره ها خاصیت فلزی را برای ماده فراهم می آورد. اثرات هیبریداسیون و برهم کنش (که در بالا اشاره شد) بر توزیع حفره ها تاثیر گذاشته و باعث می شود که در کمتر از دمای خاص  $T_{co}$  (دمای گذار نظم بار) حفره ها در نوارهای تناوبی نظم بگیرند. در حقیقت کاهش دما، باعث کاهش انرژی حامل های بار شده، لذا هیبریداسیون کاهش می یابد و لذا نظم بارها می تواند واقع شود. اگر کاهش دما باز هم ادامه یابد، در کمتر از دمای  $T_{so}$  (دمای گذار نظم اسپین) اسپین یونها به گونه آنتی فرومغناطیس نظم می گیرد. بنابراین نظم بار در دمای بالاتری از نظم اسپین اتفاق می افتد، بعبارت دیگر نظم الکتریکی<sup>۱</sup> قبل از نظم مغناطیسی<sup>۲</sup> به وقوع می پیوندد. البته لازم به ذکر است که در ترکیبات مختلف دماهای گذار متفاوت بوده و همیشه  $T_{so}$  کمتر از  $T_{co}$  نمی باشد.

### ۳-۲ دستاوردهای جدید در پراکندگی اشعه X - سینکروترون ها

تکنیک های جدید پراکندگی اشعه X برای آشکارسازی ساختار و رفتار مغناطیسی مواد، در طی ده سال اخیر توجه زیاد دانشمندان را به خود جلب کرده است و تلاش های جدی برای ادامه گسترش این تکنیک ها بخصوص افزایش شار فوتونی اشعه X، بوسیله منابع سینکروترون مدرن، در حال صورت گیری است. گونه های بسیاری از مواد بوسیله آزمایشات اشعه X مورد بررسی قرار گرفته اند. شامل اکتیدها، فلزات قلیایی خاکی و فلزات واسطه و در فرم های متفاوت مانند اجزای حجمی<sup>۳</sup>، لایه های نازک، آلیاژها و چند لایه ها<sup>۴</sup> امروزه چشم انداز نقش پراکندگی پرتو X در مطالعه مغناطیس کاملا با ۳۰ سال پیش، یعنی هنگامی که برگوین<sup>۵</sup> و برنل<sup>۶</sup> اولین نتایج پراکندگی مغناطیسی پرتو X بر روی نمونه  $NiO$  که بوسیله منبع معمولی بدست آمده بود، گزارش کردند (۱۹۷۲)، متفاوت است [۷]. بنابراین

<sup>۱</sup> - Electronic Ordering  
<sup>۲</sup> - Magnetic Ordering  
<sup>۳</sup> - Bulk  
<sup>۴</sup> - multilayer  
<sup>۵</sup> - Bergevin  
<sup>۶</sup> - Brunel

مناسب است بگوییم که پراکندگی مغناطیسی پرتو  $X$  بخشی از فیزیک شده و مسیری را به خود اختصاص داده است.

برای مشاهده نوارهای بار سه تکنیک مورد استفاده قرار می گیرد: پراکندگی نوترونی، الکترونی و پراکندگی پرتو  $X$  از آنجایی که پیک های بار ۱۰۰۰۰ بار کوچکتر از پیک های براگ هستند، برای مشاهده آنها به یک منبع با شار بالا نیاز است. لذا پرتوهای  $X$  بهترین انتخاب هستند چرا که اولاً در منابع سینکروترونی امکان دستیابی به پرتوهای  $X$  پر شدت تر از راکتورهای نوترونی وجود دارد. ثانیاً نوترون ها مستقیماً با نوارهای بار برهم کنش نمی کنند. تشدید پراکندگی پرتو  $X$ <sup>۱</sup> (که هنگامی اتفاق می افتد که انرژی پرتو  $X$  فرودی بر لبه جذب منطبق شود) حساسیت هایی نشان می دهد که مستقیماً منجر به تعیین ساختار مغناطیسی می شود. این بوسیله تکنیک های دیگر امکان پذیر نیست. تعیین دقیق قطبیدگی پرتوهای ورودی و خروجی مسیر جدیدی برای تعیین ساختار مغناطیسی باز کرده است و اجازه جداسازی چگالی مغناطیدگی اسپین و اوربیتال را در جامدات فراهم نموده است. قابلیت تمرکز پرتوها و موازی سازی شدید آنها باعث افزایش قدرت تشخیص رفتار مغناطیسی و رفتار فازی نمونه های کوچکی مثل لایه های نازک می شود. در عوض مزیتی که پراش نوترونی دارد این است که به شکل گیری مغناطیسی در شبکه حساس است (چرا که نوترون ها تکانه مغناطیسی دارند) و برای آشکارسازی ساختار مغناطیسی و رفتار فازی تک بلورها و نمونه های پودری بکار می روند. تکنیک های پراکندگی نوترونی و اشعه  $X$  در بسیاری زمینه ها یک کاربرد دارند اما در کل مکمل یکدیگرند. پراش الکترونی نیز به نظم بار حساس است اما بدلیل اثرات پراکندگی، تنها قادر به آشکارسازی لایه های نزدیک به سطح نمونه هستند. می توانیم بگوییم که انتخاب تکنیک مناسب، فقط بستگی به جزئیات مورد مطالعه بستگی دارد.

فاکتور دیگر رشد سریع استفاده از پراکندگی مغناطیسی اشعه  $X$ ، امکان دسترسی به تابش سینکروترونی در سراسر جهان است. در دهه گذشته سه منبع تابش سینکروترونی نسل سوم شروع بکار

---

<sup>۱</sup> - resonant x-ray scattering



کرده اند شامل: مجموعه تابش سینکروترونی اروپا<sup>۱</sup> (ESRF) در فرانسه، منبع فوتون پیشرفته<sup>۲</sup> (APS) در ایالات متحده و منبع فوتونی ۸ گیگا الکترون ولتی<sup>۳</sup> (spring-۸) در ژاپن. در هر یک از این سینکروترون ها، خط باریکه هایی<sup>۴</sup> برای مطالعه پراکندگی مغناطیسی اختصاص یافته است [۷].

یک خط باریکه که به پراکندگی مغناطیسی پرتو X اختصاص یافته باید یک محدوده ای از انرژی، کمتر از ۱ KeV تا بیشتر از ۳۰ KeV، را تامین می کند. لذا در استفاده و مطالعه از اشعه X دو حوزه را در نظر می گیریم. در محدوده پرتو X نرم، ( $100 \text{ \AA} < \lambda < 1 \text{ \AA}$ ) آزمایشات پراش بر روی ساختارهای طبیعی صورت نمی گیرد زیرا طول موج پرتو در مقایسه با فاصله پراش دهنده ها بسیار زیاد است، لذا هیچ پیک براگی در کره اولاد دیده نمی شود. اما در مورد ساختارهای مصنوعی با پارامترهای ساختاری بلند این محدوده قابل کاربرد برای پراش است. در محدوده پرتو X سخت، ( $1 \text{ \AA} < \lambda < 10^{-2} \text{ \AA}$ ) پراش رخ می دهد.

آزمایشات اشعه X تشدید یافته دارای ویژگیهای زیر است :

۱- در این آزمایشات ماده باید بدرستی تمیز شود و پرتو X بر روی آن متمرکز شود (کانونی شود). در بسیاری نمونه ها بیک ها- باگ مغناطیسی در مکان های مشابهی با پیک های بار در شبکه وارون پدیدار می شوند. تنظیم و انرژی پرتو X برای تامین انرژی مورد نیاز آزمایش نیز مهم است (یعنی سازگار کردن انرژی پرتو با انرژی لازم برای پراکندگی تشدید). تحقیق در مورد پراکندگی از حجم کوچک مانند سطوح یا میکروبلورها و حوزه های مغناطیسی خاص، اگر تمرکز درست بر مکان نمونه، با تجهیزات اپتیکی و یا با لنزهای پرتو X پیشرفته جدید انجام شود آسانتر است .

۲- چنین آزمایشاتی نیازمند تعیین دقیق قطبیدگی پرتو X اولیه و در اغلب موارد تعیین قطبیدگی پرتو پراکنده شده می باشند. نصب وسایلی چون نوسان سازهای خطی بر روی منابع سینکروترونی مدرن، پرتوهای X با درجه آزادی بالا از نظر قطبیدگی خطی تامین می کند. سپس با استفاده از بلورهای مسطح خاص می توان قطبیدگی پرتو فرودی را بطور دلخواه، به فرم بیضوی یا خطی، تنظیم

۱- European Synchrotron Radiation  
 ۲- Advanced Photon Source  
 ۳- Super Photon Ring  $\kappa$ -Giel  
 ۴- Beamline

کرد. کریستال های آنالیزور نیز می توانند برای تعیین قطبیدگی پرتو پراکنده مورد استفاده قرار گیرند .  
 ۳- چنین آزمایشاتی همچنین به پراش سنج های قوی نیاز دارند تا با استفاده از آن بتوان اسکن-  
 های دقیق در فضای وارون با وضوح انرژی بالا بدست آورد .

### ۳-۳ منگنیت ها<sup>۱</sup>

ترکیب منگنز با عناصر خاکی نادر که به منگنیت ها موسوم است به صورت کلی  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  می باشد که  $Ln$  یکی از لاتانیدهای سه ظرفیتی مثل  $Sm, Eu, Y, Nd, Pr, La$  می باشد و  $A$  عنصر قلیایی خاکی دو ظرفیتی مثل  $Ca, Sr, Ba$  است. این ترکیبات ساختار پروسکایت دارند که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است .

اگر چه ترکیبات مس و نیکل نیز شکل پروسکایت دارند، اما خواص الکتریکی آنها متفاوت است. به عنوان مثال در ترکیبات مس و نیکل، نوارهای بار در دو بعدی مشاهده شده، اما در منگنیت ها این نوارها سه بعدی هستند. پروسکایت ها مواد ایده آلی برای مطالعه بر روی فیزیک سیستم های الکترونی با همبستگی شدید<sup>۲</sup> هستند. مطالعه روی منگنیت ها از سال ۱۹۸۹ با مشاهدات تجربی مقاومت مغناطیسی شدید (CMR) در  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$  توسط کوسترز<sup>۳</sup> و همکارانش [۸] و همچنین در  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  توسط ون هلمولت<sup>۴</sup> و همکارانش آغاز شد [۹].

در منگنیت ها مقدار آرایش،  $x$ ، تناسب اتمهای  $Mn$  را در حالت اکسیداسیون  $Mn^{4+}$  کنترل می کند. علاوه بر کشف اثر مقاومت مغناطیسی شدید (CMR)، دو پدیده جالب دیگر، نظم بار (CO)<sup>۵</sup> و نظم اوربیتالی (OO)<sup>۶</sup> مشاهده شده است .

تغییر ظرفیت  $Mn$  با افزودن حفره به سیستم به حامل های بار می افزاید، حال آنکه کاتیون های کوچکتر تمایل به بروز رفتار نارسانایی دارند. هنگامی که ظرفیت  $Mn$  در ناحیه بین  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  است،

<sup>۱</sup> - Manganite

<sup>۲</sup> - Strongly Correlated Electronic Systems

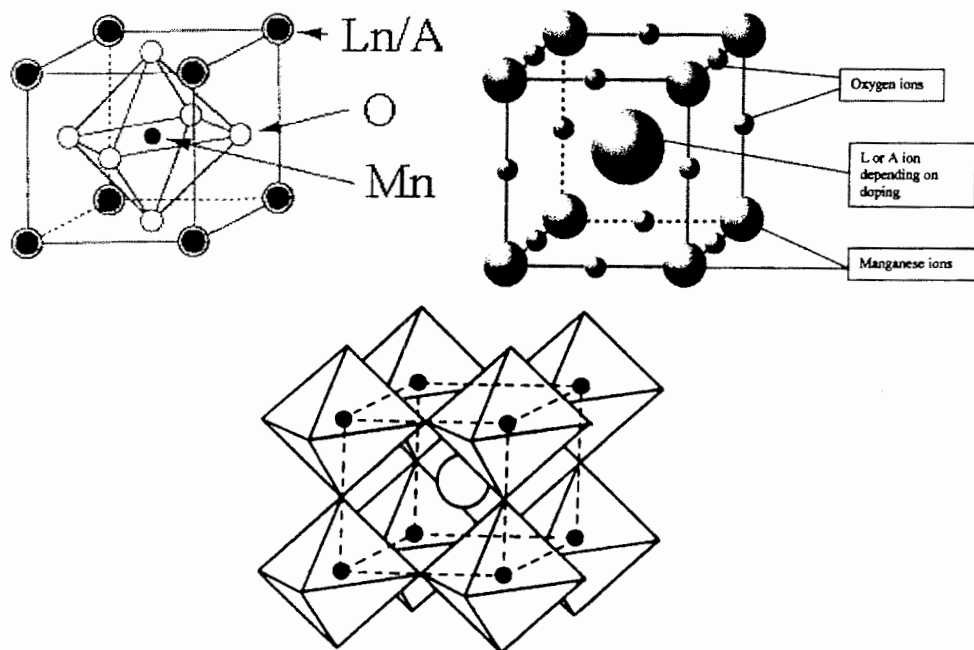
<sup>۳</sup> - Kusters

<sup>۴</sup> - Vonhelmolt

<sup>۵</sup> charge Ordering

<sup>۶</sup> Orbital Ordering

حالت های متفاوتی از ماده و چندین گذار فاز مرتبه اول مشاهده می شود، شامل فرومغناطیس ( $FM$ )، آنتی فرومغناطیس، پارامغناطیس ( $PM$ ) و حالت  $CO$ . ما این مساله را برای یکی از این



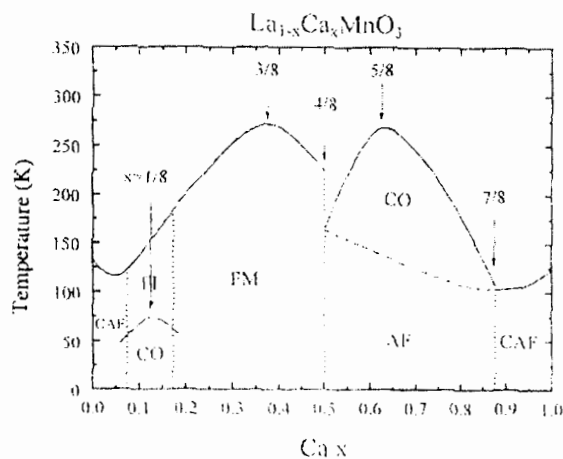
شکل ۳-۱: طرح شماتیک ساختار پروسکایت و هشت وجهی های  $MnO_6$  [۱۰]

منگنات ها به تفصیل شرح می دهیم. در حالت فرومغناطیس الکترون ها متحرکند و چگالی بار در هر طرف  $Mn$  یکسان و برابر است. الکترون های متحرک فرومغناطیس را با هم خط کردن اسپین های مغزی<sup>۱</sup> در یون های  $Mn$  گسترش می دهد. این فرایند هم خط کردن اسپین ها، تبادل دوگانه<sup>۲</sup> ( $DB$ ) نام دارد (بخش ۳-۵ را ببینید) با جداسازی بارها تناوبی بین موقعیت های متفاوت  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{3+}$  اتفاق می افتد که یک حالت نظم بار است (و همچنین عایق). این پدیده اولین بار توسط ولان و کوهلر<sup>۳</sup> مشاهده شد [۱۱]. آزمایشات بسیاری نشان داده اند که خواص الکتریکی، مغناطیسی و ساختاری

<sup>۱</sup> - Core Spins  
<sup>۲</sup> - Double Exchange  
<sup>۳</sup> - Wollan & Kohler

منگنیت ها با تغییر در غلظت حامل های بار، تغییر می کند. اثر دما، اندازه کاتیون سه ظرفیتی و فشار بر روی خواص فیزیکی سیستم بطور وسیع مورد بررسی قرار گرفته است. نمودار فازی سیستم  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  بر حسب مقدار آلیش و دما در شکل ۳-۲ نشان داده شده است .

در غلظت های نزدیک به تناسب یکسان ( $x \approx 0.5$ ) ناپهنجاری هایی مشاهده می شود که حالت الکترونی می تواند به سرعت و ناگهانی تغییر کند. رفتار این سیستم تقریباً در تمام گستره آلیش تحت مطالعه قرار گرفته است. این ترکیب و دیگر ترکیب ها هنگامی که در حالت بدون آلیش حفره ای قرار داشته باشند ( $x=0$ ) مثل  $LaMnO_3$ ،  $PrMnO_3$ ،  $CaMnO_3$ ،  $NdMnO_3$  همگی در همه دماها عایق هستند. برای میزان آلیش  $0.5 < x < 0$  در کمتر از  $T=350\text{K}$ ، ماده حالت فرومغناطیس دارد یعنی تمام اسپین ها هم جهت شده اند. حالت فرو مغناطیس در آلیش  $x=3/8$  دارای بیشترین دمای گذار است .



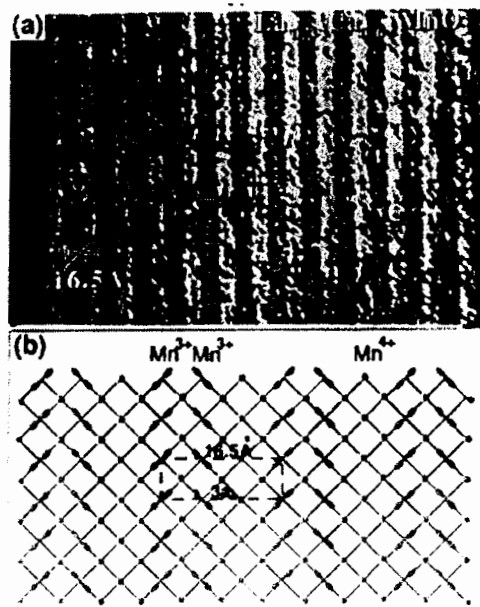
شکل ۳-۲: دیاگرام فازهای متفاوت  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  بر حسب غلظت های متفاوت  $Ca$  [۱۲]

با سرد کردن نمونه گذار از پارامغناطیس به فرومغناطیس اتفاق می افتد. همزمان با این انتقال فاز، تغییراتی در پارامترهای شبکه، افزایش در مغناطیدکی و کاهش شدید در مقاومت مشاهده می شود [۱۲]. برای آلیش ۰.۸۷۵، ۰.۵، ۰.۳، ۰.۱، یک حالت نظم بار انتی فرومغناطیس گونه در کمتر از دمای گذار



تصویری را که با استفاده از پراش الکترونی از نوارهای بار در این سیستم گرفته شده همراه با طرح شماتیک نظم بار و اوربیتال در شکل ۳-۴ مشاهده می کنید. این جفت نوارها (که تاکنون تصور می شد که تک نوار هستند) بطور تناوبی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند.

در منگنیت های با ساختار پروسکایت، دافعه کولنی، اثر اعوجاج یان-تلر<sup>۱</sup> بر روی ترازهای انرژی  $e_g$ ، اغتشاشات شبکه برخاسته از برهم کنش های الکترون- شبکه، و برهم کنش تبادل دوگانه ( $DE$ ) نقش بسیار مهمی را در بسیاری از حالت های متفاوت ماده، مخصوصا در ثبات حالت نظم بار بازی می کنند [۱۱]. به عنوان مثال در حالت فرومغناطیس برهم کنش مغناطیسی غالب تبادل دوگانه ( $DE$ ) ناشی از جفت شدن قوی هوند<sup>۲</sup> مربوط به الکترون سیار  $e_g$  با الکترون های  $t_{2g}$  است. در حالی که در فاز نظم بار برهم کنش غالب، تبادل چندگانه<sup>۳</sup> است.



شکل ۳-۴: تصویر به دست آمده از  $La, Sr, MnO_3$  با استفاده از پراکندگی الکترونی

<sup>۱</sup> - Jahn-Teller  
<sup>۲</sup> - Hund  
<sup>۳</sup> - Super Exchange

### ۳-۴ نظم بار و فاکتور پراکندگی غیر عادی<sup>۱</sup>

الکترون ها بوسیله نیروهایی، که اندازه آن ها بستگی به قدرت میدان اتمی هسته و نیز به حالت کوانتومی الکترون دارد، به هسته مقید می شوند. بنابراین می توانیم آن ها را به عنوان نوسانگرهایی با یک فرکانس طبیعی در نظر بگیریم که اگر فرکانس پرتو تابیده به آن، بر این فرکانس طبیعی منطبق شود، تشدید اتفاق می افتد. «پراکندگی غیرعادی» عبارتست از آشکار سازی پرتو  $X$  مربوط به این اثرات. نزدیک به هر لبه جذب اتمی (در این مورد لبه  $K$ ) فاکتور پراکندگی اتمی با معادله زیر نشان داده می - شود .

$$f(E) = f_0 + f'(E) + f''(E) \quad (1-3)$$

که در آن  $f$  فاکتور پراکندگی تامسون و  $f'$  و  $f''$  قسمت های حقیقی و موهومی فاکتور پراکندگی غیرعادی است.  $f'$  مستقل از انرژی است اما  $f''$  و  $f'''$  توابعی از انرژی هستند و اشکال ۳-۵ و ۳-۶ (داده ها از اینترنت گرفته شده اند) نشان می دهد که چگونه آن ها در لبه  $K$  ی منگنز تغییر می کنند. نمودارها یک تغییر تیز در مقادیر پراکندگی غیرعادی لبه  $K$  نشان می دهند و اگر اثرات جذب مشاهده شوند یک پیک تشدید تیز مشاهده می رود. یک راه ساده برای پی بردن به رفتار فاکتور پراکندگی غیر عادی عبارت است از به یاد آوردن مطالعه دیفرانسیل کلاسیکی برای ذره ای با جرم  $m$  و بار  $e$  در یک میدان متناوب با شدت  $E_0 \exp(i\omega t)$  این معادله دیفرانسیل عبارتست از [۱۳]:

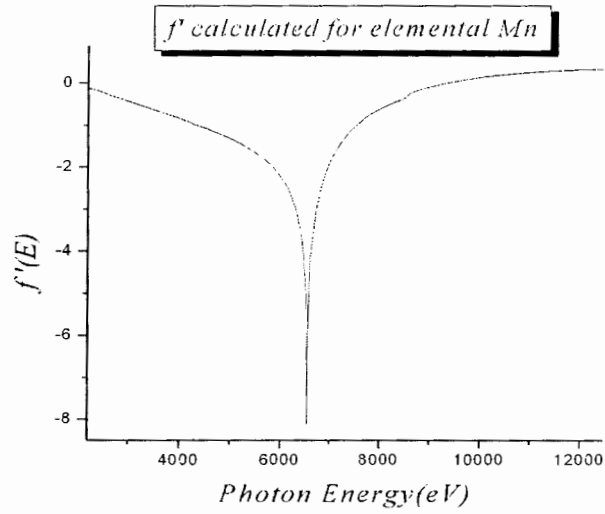
$$\frac{d^2x}{dt^2} + g \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = E_0 \exp(i\omega t) \quad (2-3)$$

$\omega_0$  فرکانس طبیعی مربوط به ذره مرتعش و  $\omega$  فرکانس پرتو فرودی و  $g \frac{dx}{dt}$  نیروی میرایی متناسب با سرعت است. از حل معادله دیفرانسیل بالا چنین بدست می آید :

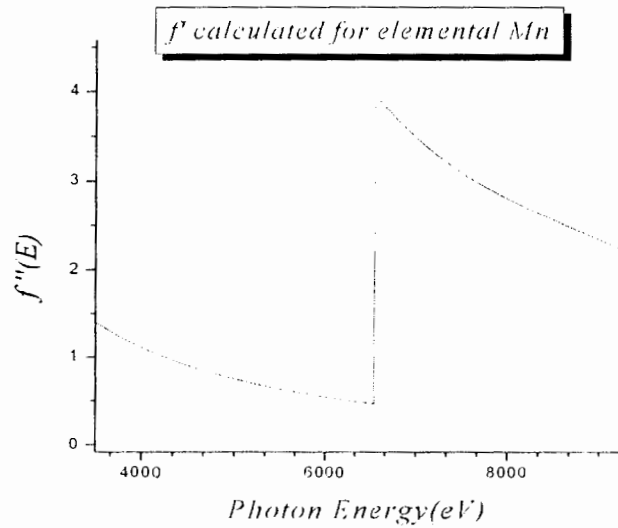
$$x(t) = x_0 \exp(i\omega t) \quad (3-3)$$

$$x_0 = \frac{eE_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega}$$

<sup>1</sup> - Anomalous Scattering Factor



شکل ۳-۵: نمودار  $f''$  عنصر  $Mn$  بر حسب انرژی در حوالی لبه جذب



شکل ۳-۶: نمودار  $f'$  عنصر  $Mn$  بر حسب انرژی در حوالی لبه جذب

کشتاور قطبیدگی هر دو قطبی از حاصلضرب  $\epsilon$  در فاصله بدست می آید  $\epsilon \chi(r)$ . پذیرفتاری الکتریکی یک مجموعه شامل  $f'$  دوقطبی جفت نشده با رابطه زیر بدست می آید:



$$\chi = \frac{Zex_0}{E_{0i}} = \frac{Ze^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega} \quad (4-3)$$

این یک تابع مختلط از پرتو فرودی است. میدان الکتریکی تولید شده با این دوقطبی نوسانگر اندازه ای

مساوی با  $\frac{\omega^2}{rc^2}$  برابر گشتاور دوقطبی اش دارد، و این میدان با رابطه زیر به دست می آید :

$$E_d = E_{0d} \exp(i\omega t) = \frac{\omega^2}{rc^2} \exp(i\omega t) = \frac{\omega^2 e^2}{mrc^2} E_{0i} \frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega} \quad (5-3)$$

برای یک الکترون آزاد و نامیرا  $g = \omega_0 = 0$  است و میدان الکتریکی تولید شده توسط گشتاور

دوقطبی برابر است با :

$$E_d = (E_d)_{Th} = \frac{-e^2}{mrc^2} E_{0i} \exp(i\omega t) = \frac{e^2}{mrc^2} E_{0i} \exp[i(\omega t + \pi)] \quad (6-3)$$

این شبیه به همان چیزی است که برای پراکندگی تشدید نیافته تامسون صادق است و نشان می-

دهد که یک تاخیر فاز  $\pi$  بین پرتو پراکنده و فرودی وجود دارد. اگر  $\omega \gg \omega_0$  و  $\omega \ll \omega_0$  باشد شکل  $E_d$

خیلی متفاوت با آن چیزی که در مورد الکترون آزاد بکار می رود نیست، بنابراین پراکندگی تامسون

فقط دور از لبه جذب وجود دارد. فاکتور پراکندگی برای یک الکترون می تواند با نسبت

$$f_e = \frac{E_{0d}}{(E_{0d})_{Th}} \text{ تعریف شود :}$$

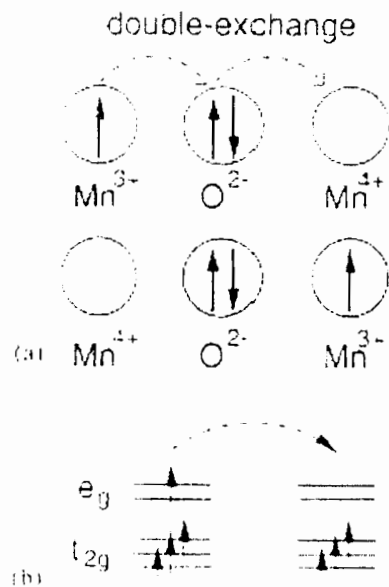
$$f_e = \frac{E_{0d}}{(E_{0d})_{Th}} = \frac{\frac{\omega^2 e^2}{mrc^2 (\omega_0^2 - \omega^2 + ig\omega)}}{\frac{-e^2}{mrc^2}} = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - ig\omega} = \frac{\omega^2 [(\omega^2 - \omega_0^2) + ig\omega]}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + g^2 \omega^2} \quad (7-3)$$

$$= \frac{\omega^2 (\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + g^2 \omega^2} + i \frac{g\omega^3}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + g^2 \omega^2} = f' + if''$$

شکل شدت پیک های ناشی از نظم بار و اوربیتال وابسته به پراکندگی غیرعادی هستند.

### ۳-۵ مکانیسم های برهم کنش در منگنایت ها

یکی از برهم کنش های تاثیرگذار بر روی ویژگی های الکتریکی و مغناطیسی چنین موادی مکانیسم تبادل دوگانه<sup>۱</sup> (DE) می باشد. این برهم کنش به دو حالت ظرفیت  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  کاتیون ها نیاز دارد. این مکانیسم مسئول برقراری حالت فرومغناطیس در منگنایت ها است. بین اسپین الکترون های جایگزیده تراز  $3d$  (یعنی الکترون های  $t_{2g}$ ) یک جفت شدگی فرومغناطیس وجود دارد و در عین حال تبادل انرژی جنبشی از طریق الکترون غیر جایگزیده  $3d$  (یعنی الکترون  $e_g$ ) صورت می گیرد. تبادل دوگانه به الکترون اجازه انتقال بین دو اتم مجاور  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  را می دهد. این کار را الکترون غیر جایگزیده  $e_g$  انجام می دهد، البته به شرط آنکه اسپین الکترون های تراز  $d$  دو یون  $Mn$  بصورت موازی یا تقریباً موازی قرار گرفته باشد. تصویر شماتیک این مکانیسم را در شکل ۳-۷ مشاهده می کنید.



شکل ۳-۷: تصویر شماتیک مکانیسم تبادل دو گانه، پرش الکترون  $e_g$  بین دو اتم  $Mn$  از طریق یون  $O$  [۱۴].

این دو حالت  $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$  و  $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$  نشان داده شده در شکل تپهکن هستند. بنابر این در کمتر از دمای کوری  $Z_c$  الکترون  $e_g$  آزاد است که بین اتم های  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  از طریق اوربیتال اکسیژن

<sup>۱</sup> - Double exchange

که در وسط دو یون واقع شده، براساس مکانیسم تبادل دوگانه منتقل شود. اما هنگامی که  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{3+}$  در یک طرح نظم یافته قرار گرفتند شرایط برای تبادل دوگانه تغییر می کند. زیرا در این حالت دیگر آن دو تبهگن نیستند. بنابراین بین تبادل دوگانه (که مسئول برقراری فرومغناطیس است) و نوارهای نظم بار، اوربیتال یک حالت رقابت وجود دارد. چرا که نظم بار نیازمند جایگزینی بارهاست در حالی که مکانیسم  $DE$  نیازمند پرش الکترون از یون  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{3+}$  از طریق یون  $O^{2-}$  می باشد. بنابراین دلیل می توان توضیح داد که چرا در یک مقدار آرایش خاص فقط می تواند یکی از دو حالت فرومغناطیس فلزی یا نظم بار آنتی فرومغناطیس را مشاهده کرد.

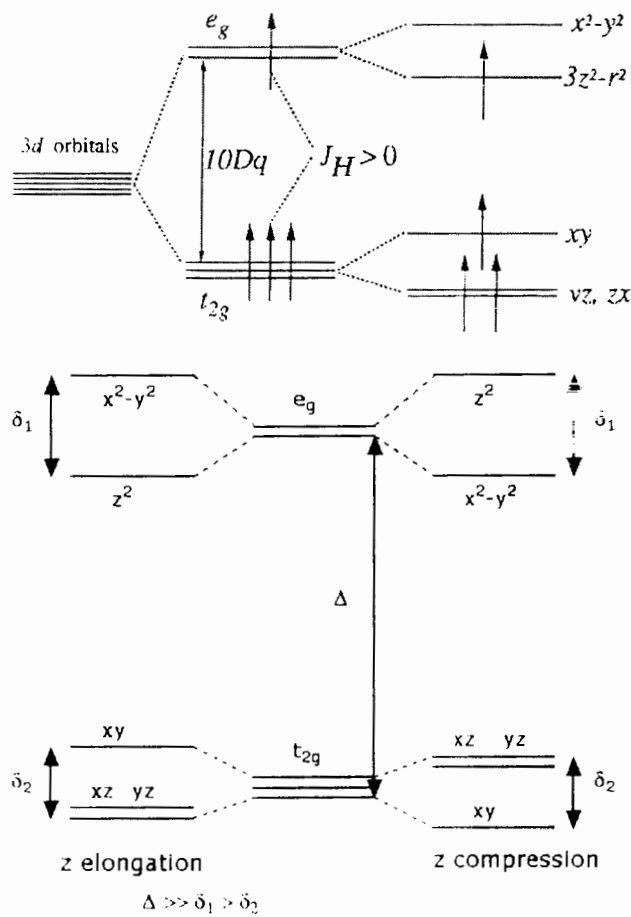
مکانیسم مهم دیگر برهم کنش یان-تلر<sup>۱</sup> ( $J-T$ ) است. بر طبق این تئوری کاملاً شناخته شده، تبهگنی اوربیتالی منجر به ناپایداری سیستم شده و تغییر ساختار الکترونی شبکه را به همراه دارد. یون هایی که اثر  $J-T$  در آن ها قدرت بیشتری دارد عبارتند از  $Cu^{2+}$  ( $d^9$ ) یک حفره در اوربیتال  $e_g$  با تبهگنی دوگانه ( $Ni^{3+}$  ( $d^7$ ) با یک اوربیتال  $e_g$ )  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ) با یک اوربیتال  $e_g$ )  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ ) با یک اوربیتال  $e_g$ ). این یون ها، یون های  $J-T$  نامیده می شوند زیرا تبهگنی اوربیتالی مورد بحث در اوربیتال هایی وجود دارد که قسمت پهن و گرد آنها<sup>۲</sup> به سمت جلوی لیژاند ها (اوربیتال های اکسیژن) جهت گرفته اند لذا آنها هیبریداسیون شدیدی با لیژاند های مجاور دارند. (هیبریداسیون بستگی بسیار زیادی به فاصله کاتیون-آنیون دارد).

یون  $Mn^{2+}$  چهار الکترون در تراز  $3d$  خود دارد. این چهار الکترون بر طبق قانون هوند بخاطر کاهش نیروی دافعه هم جهت شده اند [۱۱]. برهم کنش های الکترونی بین این چهار الکترون و میدان بلوری (ناشی از یون های اکسیژن مجاور) باعث شکافتن این ترازهای  $3d$  با تبهگنی پنج گانه به دو زیرلایه انرژی می شود. سه تا از این الکترون ها تراز انرژی پایین تر  $t_{2g}$ ، با تبهگنی سه گانه، را اشغال می کنند و الکترون باقیمانده تراز انرژی بالاتر  $e_g$ ، با تبهگنی دوگانه، را اشغال می کنند. این حالت بسیار ناپایدار است و این منجر به اثر شناخته شده یان-تلر ( $J-T$ ) می شود که سیستم انرژی خود را از طریق شکافتن

<sup>۱</sup> - Jahn Teller

<sup>۲</sup> - Lobes

این حالت دوگانه به دو زیر لایه انرژی کاهش می دهد. شکل ۳-۸ این اثر را نشان می دهد. بر هم کنش  $J-T$  باعث دگر شکلی هشت وجهی  $MnO_6$  می شود. در ترکیب  $LaMnO_3$  با جانشین کردن یک عنصر قلیایی خاکی دو ظرفیتی مانند کلسیم یا استرونیوم به جای بعضی از اتم های لانتانیوم ظرفیت  $Mn$  از حالت کلی  $Mn^{2+}$  به آمیزه ای از  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  تغییر می یابد و حفره هایی در تراز انرژی  $eg$  ایجاد می گردد.

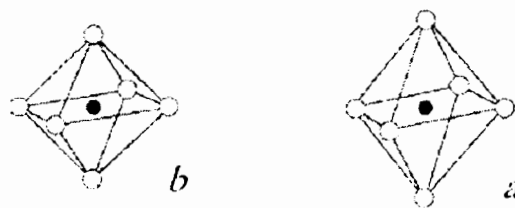


شکل ۳-۸. طرح شماتیک شکافتگی ترازهای  $3d$  با تپهکنی پنج گانه، ناشی از اثر باران تکر [۱۴]

deformation

### ۳-۶ اعوجاج های<sup>۱</sup> هشت وجهی $MnO_6$

اعوجاج ساختمان هشت وجهی  $MnO_6$  به علت اثر  $J-T$  نقش مهمی در گذار مرتبه اول فلز-نارسانا<sup>۲</sup> (MI) در اکسید های منگنز بازی می کنند. اعوجاج  $J-T$  اثر زیادی در طبیعت عایق گونه و خواص مغناطیسی ناهمسانگرد این سیستم ها دارد. به طور کلی سه نوع اعوجاج در منگنیت ها وجود دارد [۱۵]. یکی کج شدن هشت وجهی  $MnO_6$  (یکسان نبودن زوایا) ناشی از ناجور بودن شعاع اتمی است. شکل ۳-۹ این اعوجاج را نشان می دهد. اعوجاج دیگر هشت وجهی به علت اثر  $J-T$  (به خاطر وجود یون  $Mn^{2+}$ ) بوده و باعث کوتاه و بلند شدن باند  $Mn-O$  می شود. شکل ۴-۵ را ببینید. این اعوجاج باعث شکافتن باند  $e_g$  شده و یک گاف نواری در تراز فرمی ایجاد می کند.

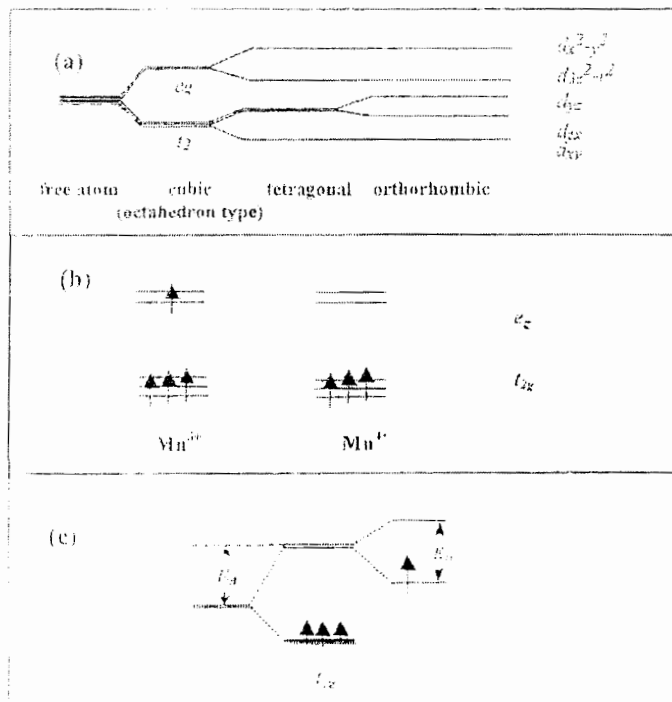


شکل ۳-۹:  $a$ ) هشت وجهی اعوجاج یافته  $Mn^{2+}$  و  $b$ ) اعوجاج نیافته  $Mn^{2+}$  [۱۴]

آلایش حفره ای (افزودن  $Mn^{2+}$  به سیستم) این اعوجاج را کاهش می دهد. حضور  $Mn^{2+}$  دو نقش اساسی در منگنیت ها بازی می کند: امکان مکانیسم تبادل دوگانه لازم برای رفتار فرومغناطیس فلزی را تأمین می سازد و نیز به از بین رفتن اعوجاج یان-تلر مربوط به یون های  $Mn^{2+}$  کمک کرده و ساختار را به مکعبی نزدیک تر می سازد. اعوجاج دیگر که به «Breathing» موسوم است که به هشت وجهی ایجاد شده توسط یون های اکسیژن حول یک یون  $Mn$  برمی گردد و بستگی به وجود یا عدم وجود چکالی بار  $e_g$  در این هشت وجهی دارد. همانطور که در قسمت  $c$  شکل ۳-۱۰ مشاهده می شود، اگر اوربیتال  $e_g$  اشغال نشده باند اعوجاج  $Breathing$  رخ می دهد و می تواند انرژی اوربیتال دوگانه  $e_g$  را به اندازه  $U_{eg}$  کاهش دهد [۱۵].

<sup>۱</sup> - distortion

<sup>۲</sup> - Metal-Insulator Transition



شکل ۳-۱-۳ (a) طرح شماتیک ترازهای انرژی اوربیتالهای  $3d$  در منگنیت ها

(b) حالت های الکترونی  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{3+}$

(c) تاثیر اعوجاج های Breathing و یان-تالر در منگنیت ها

### ۳-۷ نظم بار (CO) و نظم اوربیتال (OO)

نظم بار پدیده ای است که در گستره وسیعی از مواد شامل عناصر مغناطیسی مشاهده شده است و به معنای جایگزیدگی حامل های بار الکتریکی در موقعیت های خاصی در شبکه بلور می باشد. این در دمایی کمتر از  $T_{ca}$  اتفاق می افتد و نظمی را در بلور به وجود می آورد که البته بستگی به میزان آرایش حفره ای سیستم دارد. از نظر تاریخی مشاهده نظم بار در منگنیت ها برای اولین بار توسط ولان و کوهرلر<sup>۱</sup> صورت گرفت [۱۱]. همان طور که در بالا ذکر گردید، برهم کنش های رقابتی عمده در منگنیت هایی که در آن ها اثر CMR مشاهده شده عبارتند از برهم کنش  $J-T$ ، که به بروز رفتار

<sup>۱</sup> - Wollan & Koehler

نارسانایی کمک می کند و تبادل دوگانه که به رفتار فلزی می انجامد. نظم بار با تبادل دوگانه در توافق نیست و بیشتر به بروز رفتار نارسانایی و آنتی فرو مغناطیس گونه می انجامد. در ترکیباتی با فرم کلی  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  بسته به یون های  $Ln$  و  $A$ ، نظم بار در گستره متغیری بسته به نوع ترکیب مشاهده می-شود. در  $x=0.5$  حضور یون های  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  به تعداد یکسان می رسد اما با افزایش  $x$  میانگین اعوجاج  $MnO_6$  کاهش می یابد زیرا  $Mn^{4+}$  در اثر  $J-T$  فعال نیست. بنابراین باید برهم کنش های بلند برد کولنی مسئول برقراری نظم بار باشد. اما در محدوده دماهای پایین باید علاوه بر این برهم کنش ها، مسائل دیگری را نیز در نظر گرفت .

با ایجاد نظم بار به شکل نوارهای منظم، در حقیقت جداسازی میکروسکوپییک حامل های الکتریکی دیده می شود. در ترکیباتی که با  $Ca$  آرایش یافته اند، نظم بار در غلظتی بین  $0.875 - 0.5$  دیده می-شود (شکل ۳-۲ را ببینید). همانطور که در شکل ۳-۲ مشاهده می شود، دمای کوری  $T_c$  در مقدار  $x=3/8$  ماکزیموم و پیک  $T_{CO}$  در  $x=5/8$  قرار دارد. نظم بار در  $x=1/8$  نیز مشاهده می شود، جایی که سیستم یک گذار مرتبه اول از پارامغناطیس به فرومغناطیس و سپس به حالت نظم بار از خود نشان می دهد. این بی قاعده گی در غلظت نشان می دهد که جفت شدگی الکترون- شبکه<sup>۱</sup> نیز نقش مهمی در منگنایت ها بازی می کند .

همان طور که ذکر شد اعوجاج یان- تله باعث می شود که فاصله بین یون  $Mn$  و آنیون های  $O^{2-}$  در حالتی که ظرفیت یون  $+3$  و  $+4$  است، با هم متفاوت باشد. که در هشت وجهی ای که در مرکز آن  $Mn^{3+}$  قرار دارد این فاصله از همه طرف یکسان است و یک هشت وجهی متقارن داریم، در حالی که در هشت وجهی ای که در مرکز آن  $Mn^{4+}$  قرار گرفته، فاصله دو تا از یون ها بیشتر از چهارتای بقیه است. (شکل ۳-۹) بنابراین هشت وجهی ای داریم که از دو طرف کشیده شده است. در منگنایت ها همه این هشت وجهی های کشیده در شرایط خاصی که به نظم اوربیتال موسوم است، با هم بطور موازی قرار می گیرند. تپهکنی دوگانه برای الکترون  $e_g$  بدین معنی است که دو اوربیتال برای اشغال کردن دارد، اوربیتال  $x^2-y^2$  و اوربیتال  $z^2-r^2$  ( شکل ۳-۱۰). این، دو درجه آزادی اسپینی و اوربیتالی را ناشی می-

<sup>۱</sup> - electron-lattice coupling

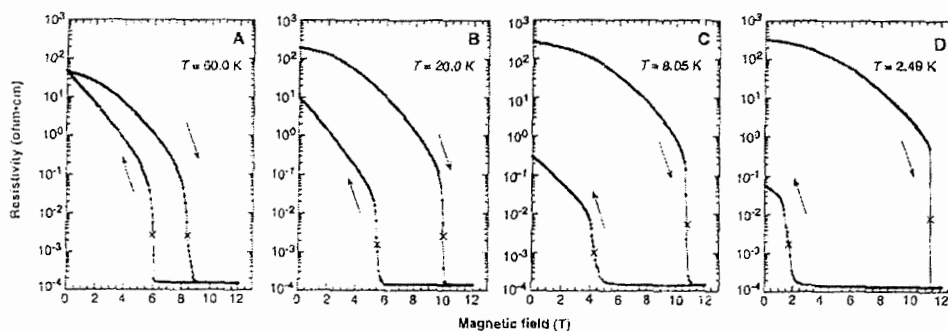
### ۳-۸ انحلال حالت نظم بار

در اثر اعمال میدان مغناطیسی با شدت کافی، به تدریج نظم بار از بین می رود. هنگامی که حالت نظم بار در یک میدان مغناطیسی شروع به انحلال می نماید، مقاومت ویژه جسم نیز تغییر می کند. این می تواند ناشی از تحرک،  $\mu$ ، و یا چگالی حامل های آزاد،  $n$  و یا هر دو باشد. حساسیت حالت نظم بار به یک میدان مغناطیسی اعمال شده، بستگی به اندازه کاتیون آلایشی،  $\langle r_A \rangle$  (یا به عبارت دیگر زاویه  $Mn-O-Mn$ ) دارد. میدان لازم برای از بین بردن نظم بار، با  $r_A$  تغییر می کند. منگنیت های با  $r_A$  کوچکتر حتی تحت اعمال میدان مغناطیسی بالا نیز، حالت نظم بار در آنها از بین نمی رود. بستگی دمایی مقاومت ویژه بلور  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  تحت اعمال میدان مغناطیسی نشان می دهد که دمای بحرانی انتقال نظم بار، با افزایش میدان مغناطیسی کاهش می یابد و به تدریج به سوی فرومغناطیس پیش می رود. اما بطور کلی حالت نظم بار نوع آنتی فرومغناطیس عایق، در تمام گستره دمایی، با اعمال میدان مغناطیسی بزرگتر از  $7T$  از بین می رود. تاثیر میدان مغناطیسی بر مقاومت ویژه  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  در دماهای مختلف را در شکل ۳-۱۱ مشاهده می کنید [۲۱].

برای  $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  با  $r_A = 1.17 \text{ \AA}$  یک میدان  $6T$  بر مقاومت ویژه تاثیر گذاشته و ماده را در کمتر از  $T = 120 \text{ K}$  فلزی می کند. اما میدان مغناطیسی هیچ تاثیری بر مقاومت ویژه  $Sm_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  با  $r_A = 1.16 \text{ \AA}$  نمی گذارد. همچنین این مساله در مورد  $Gd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  ( $r_A = 1.143 \text{ \AA}$ ) و  $Dy_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  ( $r_A = 1.16 \text{ \AA}$ ) و  $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  ( $r_A = 1.127 \text{ \AA}$ ) نیز صادق است [۲۲]. بنابراین می-توان نتیجه گیری کرد که  $r_A = 1.17 \text{ \AA}$  حد بحرانی است که در کمتر از آن میدان های مغناطیسی بالاتر از  $6T$  نیز هیچ تاثیری بر نظم بار منگنیت ها نمی گذارد. بنابراین حالت نظم بار در منگنیت هایی که  $r_A$  کمتر از  $1.17 \text{ \AA}$  باشد پایدار است. مقادیر بالای  $Z'(T)$  (دمای انتقال فاز نظم بار) بیشتر از  $240 \text{ K}$  و بالاتر برای  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  با  $r_A$  کمتر از  $1.17 \text{ \AA}$  رخ می دهد [۲۳]. اما هنگامی که  $r_A$  بزرگتر از  $1.24 \text{ \AA}$  می شود  $Z'(T)$  صفر می گردد (به عبارت دیگر نظم بار برای چنین موادی مشاهده نمی شود). بنابر این می توان گفت که مقادیر  $1.17 \text{ \AA}$  و  $1.24 \text{ \AA}$  به عنوان حدود بالا و پایین  $r_A$  برای نظم بار در منگنیت ها تعریف می شوند.



با جانشین کردن  $d^6$  به جای  $d^8$  نیز می توان حالت نظم بار را به فاز فرومغناطیس تبدیل کرد. این مطلب دلالت بر این دارد که انرژی های حالت پایه این دو فاز، با وجود تغییرات وسیع در ترکیب بسیار نزدیک به یکدیگر باقی می ماند. جایگذاری  $Cr^{3+}$  و  $Ni^{3+}$  یا  $Co^{3+}$  به جای  $Mn^{3+}$  نیز حالت نظم بار را در  $Ln.A.MnO_2$  از بین می برد. وانیتا<sup>۱</sup> و همکارانش در مقاله خود متذکر شده اند [۲۴] که پرش الکترون بین یون فلز واسطه با اوربیتال های  $e_g$  خالی (یعنی عناصر جانشین شده در ترکیب) و یون



شکل ۳-۱۱: تغییرات مقاومت ویژه بر حسب میدان مغناطیسی اعمالی در دماهای متفاوت [۲۵]

$Mn^{3+}$  می تواند شرط کافی برای از بین رفتن حالت نظم بار در این مواد باشد.  $Co$  و  $Ni$  هر دو در این نوع ترکیبات در وضعیت  $+3$  قرار دارند. اگر آن ها در وضعیت  $+2$  قرار گیرند تغییری در آن ها ایجاد می شود مشابه آنچه که در تبدیل  $Mn^{3+}$  به  $Mn^{4+}$  اتفاق می افتد.

### ۳-۹ تاثیر پهنای نوار انرژی

سه الکترون جایگزیده اوربیتال  $3d$  یون منگنز، که در موقعیت  $1/2g$  قرار دارند از نظر انرژی در کف تراز  $3d$  قرار دارند. هر کدام از اکسیژن های هشت وجهی سهمی از الکترون  $u$  منگنز می برند و لذا یک نوار انرژی برای این الکترون وجود خواهد داشت. عرض این نوار انرژی ( $W$ ) بستگی به مقدار همپوشانی<sup>۲</sup> اوربیتال های منگنز و اکسیژن دارد و تاثیر بسیار زیادی بر روی حرکت حامل های بار دارد. این پارامتر

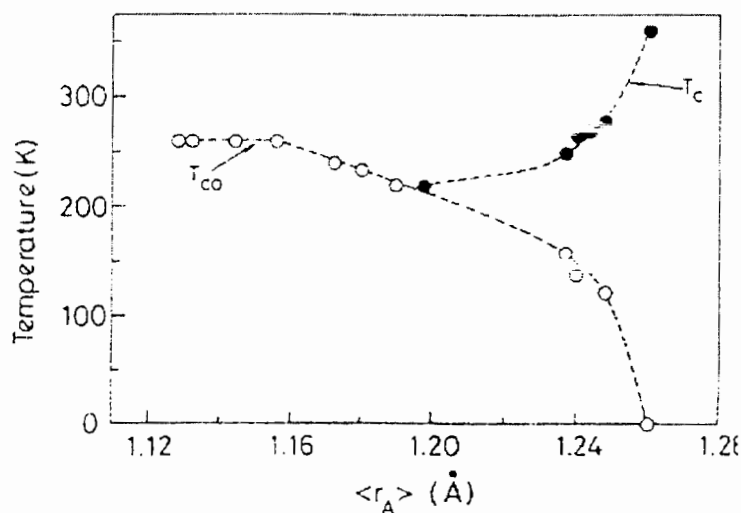
<sup>۱</sup> - Vanitha  
<sup>۲</sup> - Overlap

و میزان پر شدن این نوار (یا همان میزان غلظت آرایش) دو کمیت مهم در ساختار پروسکایت هستند. این دو پارامتر تعیین کننده انرژی جنبشی الکترون های رسانش هستند و این الکترون ها نیز نقش اساسی در گذار فلز نارسانا و همچنین برهم کنش های رقابتی مغناطیسی یعنی فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس دارند. تغییر در ترکیب شیمیایی منگنایت ها می تواند منجر به تغییر در پهنای نوار و نحوه پر شدن آن شود.

در یک پروسکایت ایده آل زاویه  $Mn - O - Mn$   $180^\circ$  است و همپوشانی اوربیتال های منگنز-اکسیژن بیشینه می باشد. اگر چه در یک سیستم واقعی همچون  $Nd.Sr.MnO_3$  این مقدار کاهش زیادی می یابد و زاویه مذکور به  $166/13^\circ$  می رسد و یا در  $La.Sr.MnO_3$  مقدار  $176/73^\circ$  می باشد [25]. این، همپوشانی بین اوربیتال ها و پهنای نوار انرژی را افزایش می دهد. افزایش انرژی جنبشی الکترون های رسانش سبب پایداری حالت فرومغناطیس می گردد. به همین دلیل در  $Nd.Sr.MnO_3$  یک نظم بار-اسپین نوع  $CE$  مشاهده می شود اما  $La.Sr.MnO_3$  با نوار انرژی پهن تر، در کمتر از  $T_C = 340 K$  فرومغناطیس باقی می ماند. با افزایش  $W$  زمینه برای مکانیسم تبادل دوگانه و رسانش فلزی در لایه های فرومغناطیس مربوط به ساختار آنتی فرومغناطیس گونه نوع  $A$  از طریق افزایش انرژی جنبشی الکترون های  $e_g$  فراهم می گردد [27]. با افزایش تدریجی  $W$ ، قبل از پایداری فرومغناطیس، نظم بار نوع  $CE$  کم کم متوقف شده و فاز آنتی فرومغناطیس نوع  $A$  تشکیل می گردد. به عبارت دیگر با کاهش  $W$  جایگزیدگی حامل ها بیشتر می شود و زمینه ایجاد نظم بار-اوربیتال فراهم می گردد. بنابراین گذار نظم بار تحت تاثیر پهنای نوار الکترون های  $e_g$  قرار دارد. کنترل پهنای نوار به وسیله شعاع کاتیون های  $A$  یعنی  $\langle r_A \rangle$  صورت می گیرد،  $r_A$  کوچکتر منجر به کاهش پهنای نوار  $e_g$  شده و شرایط نظم بار-اوربیتال مساعد می گردد.

کاهش پهنای نوار  $W$  الکترون های  $e_g$  را از حالت سیار به حالت جایگزیدگی متمایل می سازد و این منجر به افزایش  $T_C$  می گردد [28]. برای مثال  $La.Sr.MnO_3$  با  $r_A = 1.26 \text{ \AA}$  تحت خنک سازی در حوالی  $T_C$  فرومغناطیس شده و به سوی گذار فلز-نارسانا پیش می رود، در حالی که  $Nd.Sr.MnO_3$  با مقدار اندکی کوچکتر  $r_A = 1.236 \text{ \AA}$  در  $T_C = 160 K$  به فاز نظم بار آنتی فرومغناطیس

گذار می یابد. دمای گذار نظم بار  $T_{CO}$  در  $Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  با  $\langle r_A \rangle = 1.017 \text{ \AA}$  تقریباً  $250 \text{ K}$  است و در تمام دماها عایق می باشد. فرومغناطیس و نظم بار در منگنایت ها بستگی بسیار زیادی به شعاع متوسط کاتیون های  $A$  دارد. بستگی دماهای گذار فرومغناطیس و نظم بار به شعاع متوسط کاتیون  $A$  را در شکل ۳-۱۲ مشاهده می کنید. بنابراین می توان نتیجه گرفت که زاویه باند  $Mn-O-Mn$  شدیداً تحت تاثیر شعاع متوسط کاتیون  $A$  قرار دارد و بالطبع پهناي نوار انرژی الکترون  $e_g$  بستگی زیادی به  $r_A$  دارد. نظم بار اثر زیادی بر مقاومت ویژه منگنایت ها دارد و معمولاً مقاومت ویژه یک افزایش شدید در دمای  $T_{CO}$  نشان می دهد که بخاطر قوت گرفتن ویژگی نارسانایی است که در تضاد با حضور فاز فرومغناطیس است [۲۹].



شکل ۳-۱۲: تغییرات دمای گذار نظم بار  $T_{CO}$  و دمای گذار فرومغناطیس  $T_C$  بر حسب شعاع متوسط کاتیون  $A$ .

[۲۹]

## مراجع

- [١] J. Bernors, K.A Muller, Zeitsch for physics B-Condensed Matter ٦٤, ١٨٩ (١٩٨٦)
- [٢] R.von Helmolt, J.Walker, B.Holzupfet, et al Physical Rev Letters ٧١, ٢٣٣١ (١٩٩٣)
- [٣] A. Bianconi, S.Dellalonga, et al Physical Rev B ٤٤, ١٠١٢٦ (١٩٩١)
- [٤] C.H.Chen, S.W.Cheong, A.S.Cooper. Physical Rev Letters ٧١, ٢٤٦١ (١٩٩٣)
- [٥] J.H.Cho, F.C.Chou, D.C.Johnston, Physical Rev Letters ٧٠, ٢٢٢ (١٩٩٣)
- [٦] J.M.Tranquada, B.J.Sternlieb, J.D.Axe, et al Nature ٣٧٥, ٦٥١ (١٩٩٥)
- [٧] "Third-Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources". Dennis M.Mills
- [٨] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, et al., Physica B ١٥٥, ٣٦٢ (١٩٨٩).
- [٩] R. Vonhelmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, et al., Physical Review Letters ٧١, ٢٣٣١ (١٩٩٣).
- [١٠] Y. Tokura, in Colossal magnetoresistive oxides, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach Science publishers, Vol ٢, p. ١).
- [١١] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. ١٠٠, ٥٤٥ (١٩٥٥).
- [١٢] S.-W. Cheong, in Colossal magnetoresistive oxides, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach Science publishers, ٢٠٠٠), Vol ٢, p. ٢٣٧.
- [١٣] Fundamental of crystallography, C.Giacovazzo, et al. Oxford science publication ١٩٩٥
- [١٤] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Physics Reports ٣٤٤, ١ (٢٠٠١).
- [١٥] P. Dai, J. D. Zhang, H. A. Mook, et al., Physical Review B ٥٤, R٣٦٩٤ (١٩٩٦).
- [١٦] L. Pinsard, J. RodriguezCarvajal, A. H. Moudden, et al., Physica B ٢٣٤, ٨٥٦ (١٩٩٧).
- [١٧] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, et al., Physical Review Letters ٨١, ٥٨٢ (١٩٩٨).
- [١٨] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, et al., Physical Review Letters ٨٠, ١٩٣٢ (١٩٩٨).
- [١٩] K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa, et al., Physical Review B-Condensed Matter ٦٠, ٢٤٢٥ (١٩٩٩).
- [٢٠] J. P. H. Zimmermann M. v, Doon Gibbs, M.Blume, D. casa, B. Kimer, Y. Murakami, Y. tomioka, and Y. Tokura, Rev. Lett. ٨٣, ٤٨٧٢ (١٩٩٩).
- [٢١] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, et al., Physical Review Letters ٧٦, ٣١٨٤ (١٩٩٦).
- [٢٢] A. Arulraj, R. Gundakaram, A. Biswas, et al., Journal of Physics-Condensed Matter ١٠, ٤٤٤٧ (١٩٩٨).

- [23] N. Kumar and C. N. R. Rao, *Journal of Solid State Chemistry* 129, 363 (1997).
- [24] P. V. Vanitha, R. S. Singh, S. Natarajan, et al., *Solid State Communications* 109, 130 (1999).
- [25] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, et al., *Science* 270, 961 (1995).
- [26] A. Llobet, C. Ritter, C. Frontera, *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 197, 049 (1999).
- [27] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, *et al.*, *Physical Review Letters* 78, 4203 (1997).
- [28] N. Kumar and C. N. R. Rao, *Journal of Solid State Chemistry* 129, 363 (1997).
- [29] A. Arulraj, P. N. Santhosh, R. S. Gopalan, *et al.*, *Journal of Physics-Condensed Matter* 10, 8497 (1998).

## فصل چهارم:

تحلیل پراکندگی تشدید یافته پرتو  $X$  در لبه جذب  $K$  منگنز در

ترکیب  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

۴-۱ ترکیبات نیمه آلییده ( $x=1/2$ )

۴-۲  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

۴-۳ محاسبه فاکتورهای پراکندگی و شدت پرتوهای بازتاب

۴-۴ نمودارها و نتایج بدست آمده

۴-۵ نتیجه گیری

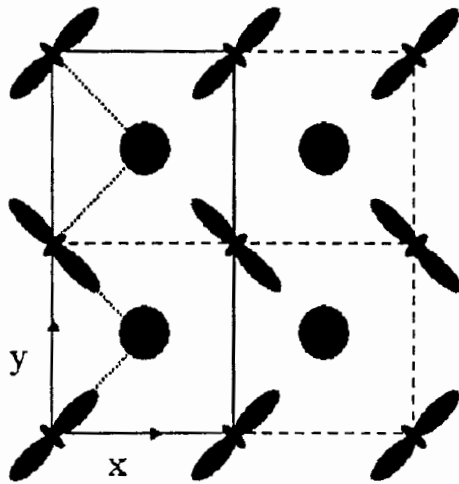
مراجع

#### ۴-۱ ترکیبات نیمه آلییده ( $x=1/2$ )

در منگنایت ها با فرمول کلی  $MnO_2 \cdot xLn \cdot A$  ( $Ln=La, Pr, Nd, Sm$ ,  $A=Sr, Ca$ ) که در آنها آلیش به میزان ۵۰٪ رسیده است یون های  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  به تعداد برابر وجود دارد و این می تواند منجر به تشکیل نظم بار، اوربیتال و اسپین گردد. هر چند که بروز چنین پدیده هایی فقط منحصر به این میزان آلیش نبوده و در ترکیبات دیگر نیز مشاهده می گردد. وقتی نسبت  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  برابر با یک می شود بلور از تعداد یکسان یون های فعال یان-تلر ( $Mn^{2+}$ ) و یون های غیر فعال ( $Mn^{4+}$ ) تشکیل می شود. این مواد به دفعات توسط فیئکندانان مورد مطالعه قرار گرفته اند و خواص مغناطیسی و الکتریکی بسیار جالبی از خود نشان داده اند همچون: گذار فلز-نارسانا بخاطر برهم کنش تبادل دو گانه (DE)، گذار از (به) حالت نظم بار ناشی از برهم کنش های دور برد کولنی بین حامل های بار، گذار آنتی فرومغناطیس ناشی از تبادل چندگانه<sup>۱</sup>، که بروز هر کدام از موارد ذکر شده بستگی به ترکیب  $Ln, A$  دارد [۱].

در منگنایت های با نوار انرژی باریک مانند  $La \cdot Ca \cdot MnO_2$  و  $Nd \cdot Sr \cdot MnO_2$  فاز آنتی فرو مغناطیس نوع CE در دمای پایین (شکل ۴-۲ را ببینید) پایدارتر است و نظم بار با یک طرح شطرنجی<sup>۲</sup> ظاهر می شود و نظم اوربیتال های  $(3x^2-r^2)/(3y^2-r^2)$  نیز با این نظم بار همراه می گردد (شکل ۴-۱). در این طرح، نظم بار و اوربیتال در راستای محور Z ساختار مشابه دارد، اما جفت شدگی اسپین های  $t_{2g}$  در راستای محور Z، آنتی فرومغناطیس گونه است [۲].

- Super Exchange  
- Checker board pattern

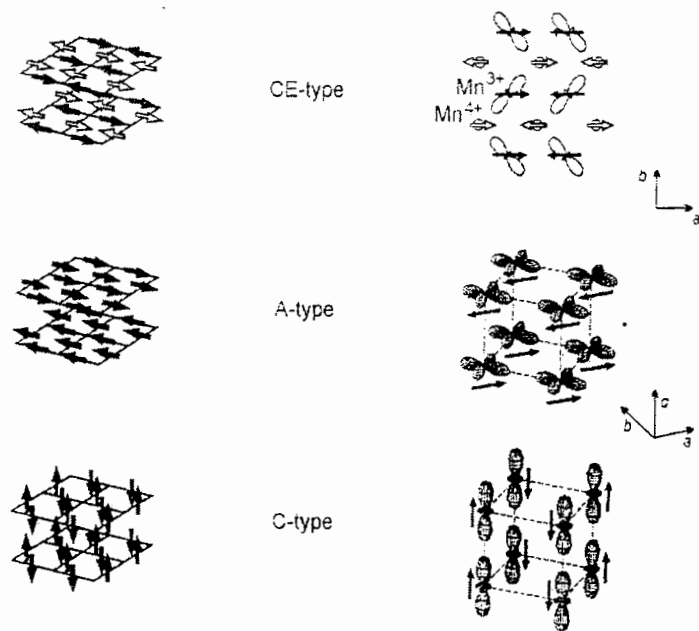


شکل ۴-۱: طرح شماتیک نظم بارو اوربیتال نوع  $CE$  در منگنیت‌های با آرایش نیمه. اوربیتال‌های کشیده اوربیتال‌های  $e_g$  یون  $Mn^{2+}$  و دایره‌ها یون  $Mn^{2+}$  هستند. طرح زیگ زاگی با نقطه چین مشخص شده است. [۲۲].

$Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  در تمام گستره دمایی بین  $300-240 K$  عایق است. این ماده در دمای  $250 K > T$  حالت پارامغناطیس دارد و نظم بار در دماهای بین  $T_{CO}=250 K$  تا  $T_N=160 K$  پایدار است [۳]. اما در این گستره دمایی، در یک محدوده خاص شکل پیک‌های براگ از حالت عادی خارج می‌شود، که چن و چونگ<sup>۱</sup> این مساله را مربوط به گذار نظم بار از حالت متناسب با شبکه  $C^2$  به حالت نامتناسب با شبکه  $AC^2$  می‌دانند [۴]. رادالی<sup>۲</sup> و همکارانش در مورد چگونگی امکان تغییر پارامترهای شبکه یا حضور فازهای متفاوت با تغییر دما تحقیق کرده‌اند و نتیجه گرفته‌اند که اساساً این فازها، حوزه‌هایی با هشت وجهی‌های متفاوت از نظر اعوجاج یان-تیلر هستند [۵]. نمودار مقاومت ویژه این نمونه بر حسب دما، در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. تغییر سریع مقاومت ویژه در حوالی  $250 K$  ناشی از گذار فاز مرتبه اول نظم بار است. ضمن این که میدان مغناطیسی بالاتر از  $7 T$  اثر کمی بر مقاومت ویژه آن دارد [۶].

<sup>۱</sup> - Chen & Cheong  
<sup>۲</sup> - Commensurate  
<sup>۳</sup> - Incommensurate  
<sup>۴</sup> - Radalli

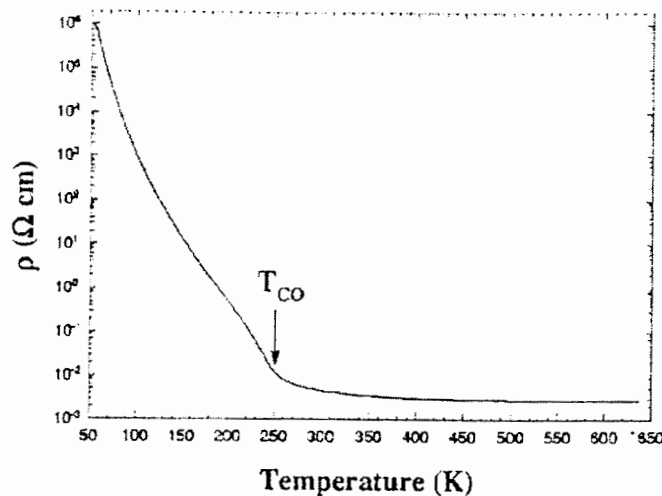




شکل ۴-۲: طرح شماتیک نظم اسپن (چپ) و اوربیتال (راست) در حالت‌های آنتی فرومغناطیس نوع  $CE, A$  و  $C$  [۷].

در  $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$  یک گذار از حالت پارامغناطیس به آنتی فرومغناطیس نشان می‌دهد، اما هیچ نشانه‌ای از ویژگی‌های فرومغناطیس در تمام گستره غلظت  $Ca$  در آن مشاهده نشده است [۸]. آزمایشات پراش الکترونی در این نمونه نشان می‌دهد که در حوالی  $260\text{K}$  نظم بار  $IC$  در حالی که ماده که پارامغناطیس است، شروع به شکل‌گیری می‌نماید و سپس در حوالی  $180\text{K}$  گذار به فاز آنتی فرومغناطیس رخ می‌دهد نظم بار  $C$  نیز ایجاد می‌گردد [۹].

در  $Bi_{1-x}Sr_xMnO_3$  در دمای اتاق نظم بار و اوربیتال نشان می‌دهد. پراکندگی نوترونی و اشعه  $X$  بر روی این نمونه نشان می‌دهد که در تمام گستره دمایی بین  $300\text{K} > T > 1.5\text{K}$  نظم بار و اوربیتال پایدار است. ضمن اینکه در یک محدوده دمایی، در این بازه، نظم اسپینی نیز مشاهده می‌شود [۱۰]. این واقعیت که میدان‌های مغناطیسی بزرگتر از  $45\text{T}$  نیز برای برهم زدن نظم بار در این ماده کافی نیست، نشان دهنده پایداری نظم بار در این ماده است.



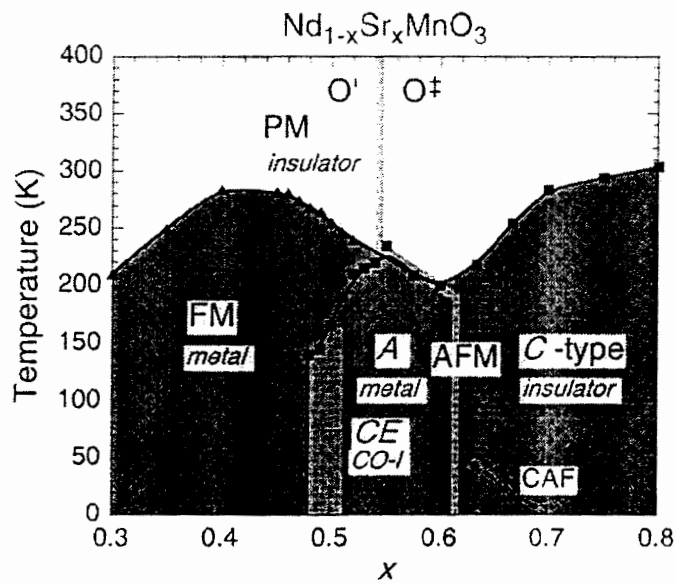
شکل ۴-۳: تغییرات مقاومت ویژه بر حسب دما در  $Nd_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  [۶].

حضور تعداد مساوی یون های  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{4+}$  الزاما منجر به نظم بار نمی شود. اندازه گیری های پراش نوترونی بر روی  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  نشان داده که این ترکیب با این غلظت، در دمای  $150\text{K}$  یک گذار از حالت فرومغناطیس به آنتی فرومغناطیس نوع  $A$  نشان می دهد (شکل ۴-۲) و هیچ نشانه ای از وجود نظم بار در آن دیده نمی شود [۱۱]. مقاومت ویژه این نمونه بر حسب تابعی از دما یک افزایش در  $T_N$  نشان می دهد، اما پس از آن تا دمای  $5\text{K}$  در یک مقدار نسبتا پایینی باقی می ماند. کوانو<sup>۱</sup> و همکارانش از این آزمایشات نتیجه گرفتند که عدم حضور نظم بار نوع  $CE$  در این ترکیب در مقایسه با  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  به خاطر پهنای نوار انرژی بزرگتر است که ویژگی سیار بودن الکترون های  $e_g$  را افزایش می دهد [۱۱].  $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  در دمای  $340\text{K}$  یک گذار از حالت پارامغناطیس به فرومغناطیس نشان می دهد و بعد از آن حتی تا دماهای خیلی پایین در همین حالت فرومغناطیس باقی می ماند. بنابراین این ماده از خود نظم بار نشان نمی دهد چرا که مشخصه حالت نظم بار عایق بودن است حال آنکه در حالت فرومغناطیس، ماده خاصیت فلزی و رسانا دارد [۱۲].

#### $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ۲-۴

نظم بار در این سیستم تنها به یک گستره محدود و غلظت  $Sr$  حوالی  $x=1/2$  منحصر شده است. دیاگرام فاز  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  بر حسب غلظت  $Sr$  در شکل ۴-۴ نشان داده شده است [۷]. این دیاگرام فاز، نشان دهنده ساختارهای مغناطیسی متفاوتی است. این ماده در دماهای بالا پارامغناطیس و عایق است و بسته به میزان غلظت  $x$  گذارهای مغناطیسی متعددی را نشان می دهد. در آرایش کم، نظم مغناطیسی حالت پایه سیستم، فاز فرومغناطیس است و با افزایش  $x$  به فاز نظم بار با آرایش اسپینی آنتی فرو مغناطیس (نوع  $CE$ ) تبدیل می شود. با افزایش بیشتر  $Sr$  حالت آنتی فرومغناطیس نوع  $A$  بوجود می آید که خاصیت فلزی دارد و در نهایت به آنتی فرومغناطیس عایق نوع  $C$  ختم می شود. طرح شماتیکی از این نظم های اسپینی را در شکل ۴-۲ نشان داده شده است که حالت های آنتی فرومغناطیس ذکر شده و نظم اوربیتالی متناظر با آن را نشان می دهد. همان طور که در شکل مشاهده می گردد، در آنتی فرومغناطیس نوع  $CE$ ، اسپین یون های  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  هم در صفحه  $ab$  و هم در راستای محور  $c$  بصورت آنتی فرومغناطیس نظم یافته اند. نظم بار اسپین نوع  $CE$  تنها در  $x=1/2$  پایدار است. در نظم نوع  $CE$ ، نظم بار آنتی فرومغناطیس گونه ولی نظم اوربیتال فرومغناطیس گونه است. توزیع بار بصورت نظم نوع  $CE$  در یون های  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  تنها در صورت حضور الکترون های غیر جایگزیده  $e_g$  اتفاق می افتد. در نظم نوع  $A$  (شکل وسط) اسپین ها در صفحه  $ab$  بصورت فرومغناطیس، ولی در راستای محور  $c$  بصورت آنتی فرومغناطیس منظم شده اند. در نظم نوع  $C$  (شکل پایین) جهت گیری اسپین ها در راستای محور  $c$  فرومغناطیس گونه است اما اسپین های مجاور در صفحه  $ab$  بصورت آنتی فرومغناطیس جفت شده اند.

ترکیب  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  در دمای  $250 \text{ K}$  یک گذار از حالت پارامغناطیس به فرومغناطیس نشان می دهد. هرچند که این حالت فرومغناطیس در دماهای پایین پایدار نیست و در حوالی  $160 \text{ K}$  یک گذار به حالت نارسانا مشاهده می شود. این حالت نارسانا یک نظم بار حاصل از زیرلایه های متناوب  $Mn^{3+}$  و  $Mn^{4+}$  است. این نظم بار که از نوع  $CE$  می باشد با نظم اسپین- اوربیتال توأم است. این گذار مرتبه اول با اعوجاجات زیاد شبکه همراه است [۱۳].



شکل ۴-۴: دیاگرام فازی  $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$  بر حسب غلظت Sr [۷]

در  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  در دمای اتاق یک سلول واحد ارترومبیک با گروه فضایی  $Imma$  دارد، که نسبت به ساختار مکعبی پروسکایت بعلت کج کردن هشت وجهی  $MnO_6$  حول [۱۰۱]. اعوجاج یافته است. [۱۴]. شکل ۴-۵ یک سلول واحد این ترکیب را نشان می دهد. در این ساختار زاویه  $Mn-O-Mn$  در صفحه  $ac$  به  $180^\circ$  نزدیک تر است تا در راستای محور  $b$  (یا همان محور بلند). این ناهمسانگردی باعث افزایش هم پوشانی اوربیتال های  $e_g$  یون  $Mn$  و  $2p$  آنیون  $O$  و در نتیجه افزایش پهنای نوار انرژی  $W$  می گردد. در این سیستم یون های  $Mn$  به وسیله شش یون اکسیژن احاطه شده اند در حالی که یون های  $Nd$  یا  $Sr$  در مرکز شبکه شبه مکعبی حاصل از هشت وجهی های  $MnO_6$  قرار گرفته اند. مکان های  $Mn$  در شبکه به نسبت یکسان به وسیله یون های  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{3+}$  اشغال شده اند [۱۵]. با اعمال یک میدان مغناطیسی گذار فاز نظم بار متوقف شده و ناحیه فرومغناطیس به دماهای پایین تر توسعه پیدا می کند. با افزایش میدان به بیشتر از  $7T$  حالت نظم بار آنتی فرومغناطیس عایق، به کلی محو شده و ترکیب به فرومغناطیس تبدیل می شود [۱۶]. در  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  بر  $Zr$  و  $TiO$  منطبق است و دلالت بر این

موضوع دارد که هم برهم کنش های کولنی (که برای ایجاد نظم بار ضروری هستند) و هم تبادل چندگانه (که باعث ایجاد خاصیت آنتی فرومغناطیس می گردند) برای شکل گیری و پایداری حالت آنتی فرومغناطیس نوع  $CE$  ضروری هستند [۱۳]. معمولا حالت  $CE$ ، حالت زمینه این ترکیب و دیگر منگنات های پروسکایت با آلایش نیمه می باشد. در اندازه گیری های مقاومت ویژه و مغناطیدگی، به هنگام گذار نظم بار، نا بهنجاری هایی دیده شده است. شکل ۴-۶ که بستگی دمایی مغناطیدگی، پارامترهای شبکه و مقاومت ویژه را نشان می دهد، این واقعیت را بخوبی در دمای گذار نظم بار نمایان ساخته است.

منحنی بالایی شکل که مربوط به مغناطیدگی است، در  $250\text{K}$  به دلیل گذار از حالت پارامغناطیس به فرومغناطیس شروع به افزایش می کند و سپس در حوالی  $160\text{K}$  ناگهان کاهش می یابد. حالت فرومغناطیس بطور کامل از بین رفته و تمام ماده را حالت آنتی فرومغناطیس تسخیر می نماید. پارامترهای شبکه (منحنی وسط) نیز در این دما به دلیل گذار فاز مرتبه اول به حالت نظم بار تغییر چشم گیری می کنند. مقاومت ویژه جسم (منحنی پایین) در  $T_C$  بعلاوه کاهش پراکندگی مغناطیسی حامل های بار در فاز فرومغناطیس، که اسپین ها نظم گرفته اند، کاهش نشان می دهد. اما در  $T_{CO}$  که این ترکیب شروع به گذار از حالت فرومغناطیس فلزی به آنتی فرومغناطیس عایق می نماید، مقاومت ویژه در حدود  $10^2$  برابر افزایش می یابد.

بین حالت های آنتی فرومغناطیس نوع  $A$  و نوع  $CE$  (که در نسبت  $Mn^{2+}/Mn^{4+} = 1$  پایدار و نظم بار دیده می شود) یک رقابت وجود دارد. نتایج آزمایشات نشان می دهد که در  $Nd$ ،  $Sr$ ،  $MnO_2$  در دمای پایین، همزیستی دو فاز و یا بیشتر وجود دارد. مثلا یوشیزاوا<sup>۱</sup> و همکارانش با مشاهده پیک های مغناطیسی خیلی ضعیف براگ در کمتر از  $200\text{K}$ ، همزیستی حالت های فرومغناطیس و آنتی فرومغناطیس نوع  $A$  را نتیجه گرفتند [۱۷]. اما وودوارد<sup>۲</sup> و همکارانش با استفاده از تکنیک پراکندگی نوترونی نتیجه گرفتند که:  $25\%$  فاز فرومغناطیس در گستره دمایی  $160-220\text{K}$  به فاز آنتی

<sup>۱</sup> - Yoshizawa  
<sup>۲</sup> - Woodward

فرومغناطیس نوع *A* تبدیل می شود. سپس بیشتر فاز فرومغناطیس باقی مانده، در دمای  $150K$  تا  $100K$  به فاز آنتی فرومغناطیس نوع *CE* تبدیل می شود، اما در دمای  $15K$  هنوز  $15\%$  فاز فرومغناطیس باقی می ماند [۱۸].

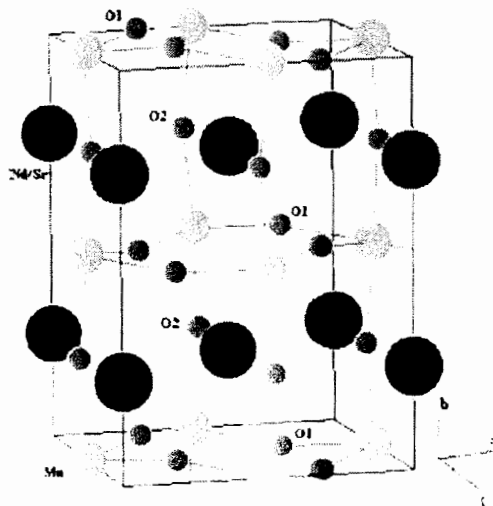
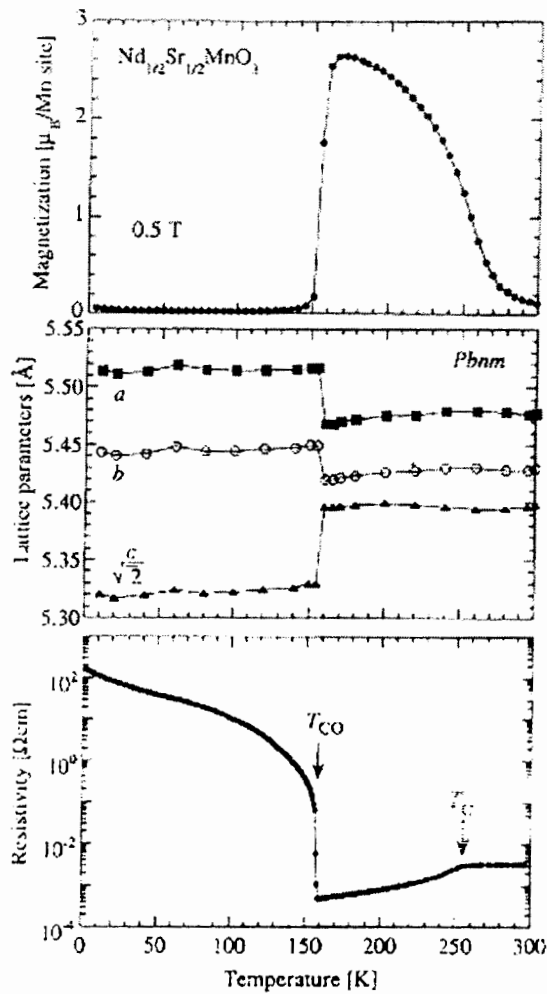


TABLE I. Lattice parameters and list of derived atomic positions and equivalent isotropic displacement parameters of the  $Nd_2Sr_2MnO_7$  single crystal.

Lattice parameters:				
$a=5.420(3)$ Å, $b=7.666(7)$ Å, $c=5.453(10)$ Å				
Atoms	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Nd	0	0.25	0.0039(3)	0.021(2)
Sr	0	0.25	0.0039(3)	0.021(2)
Mn	0	0	0.5	0.018(3)
O1 <sub>1</sub>	0	0.25	0.524(5)	0.044(7)
O2 <sub>1</sub>	0.25	0.0229(18)	0.75	0.037(5)

شکل ۴-۵: ساختار  $Nd_2Sr_2MnO_7$  به همراه جدولی از پارامترهای شبکه [۲۳].



شکل ۴-۶: منحنی تغییرات مغناطیسی، پارامترهای شبکه و مقاومت ویژه بر حسب دما در  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  [۱۳].

بنابراین مطالعات  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  در دمای پایین به سه فاز ماکروسکوپی جداگانه تقسیم می گردد: فاز دمای بالا، فرومغناطیس فلزی<sup>۱</sup> ( $FMM$ ) با ساختار  $Imma$ ، فاز آنتی فرومغناطیس نوع  $A$  با نظم اوربیتال و ساختار  $Imma$  و فاز آنتی فرومغناطیس نوع  $CE$  با نظم بار، اوربیتال و ساختار  $P2_1/m$ . مشاهدات بعمل آمده توسط میکروسکوپ الکترونی بر روی این ماده وجود نظم بار  $IC'$  را در فاز  $FMM$

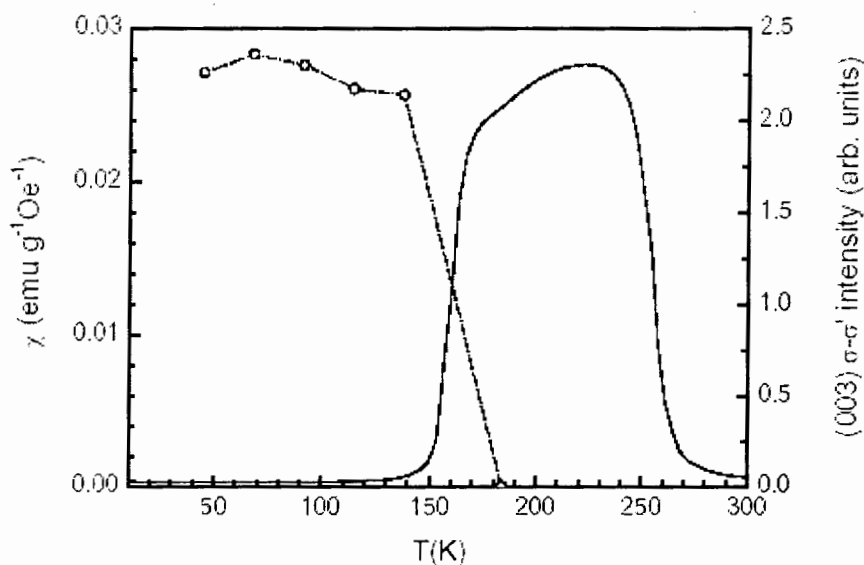
<sup>۱</sup> - Ferro Magnetic Metal

نشان می دهد. فوکوموتو<sup>۱</sup> و همکارانش از این نتایج آمیختگی حوزه های خیلی کوچک<sup>۲</sup> نظم بار را در فاز فرومغناطیس نتیجه گیری کردند [۱۹].

همانطور که قبلا گفته شد، اعمال یک میدان مغناطیسی می تواند نظم بار را از بین ببرد. کواهارا<sup>۳</sup> و همکارانش برای اولین بار با اعمال میدان مغناطیسی کاهش چندین مرتبه ای را در مقاومت ویژه مشاهده کردند [۱۳]. آنها این مشاهدات را بعنوان انحلال نظم بار تحت اعمال میدان تعبیر کردند. نتایج این اندازه گیری ها، تغییرات مقاومت ویژه برحسب میدان مغناطیسی اعمال شده، در دماهای متفاوت را در شکل ۳-۱۱ مشاهده می کنید. این شکل، انحلال نظم بار در میدان را به وضوح نشان می دهد. از نظر تجربی ثابت شده است که جایگذاری  $O^{18}$  بجای  $O^{16}$  می تواند باعث افزایش دمای گذار نظم بار شود و در  $MnO_3$ ،  $Sr$ ،  $Nd$  این افزایش در دمای گذار نظم بار در حدود  $21K$  است [۲۰]. مطالعات اخیر انجام گرفته توسط پرتو  $X$ ، سینکروترونی، حضور یک ناهمسانگردی کوتاه برد به همراه اعوجاج ساختاری را در فاز پارامغناطیس عایق و فرومغناطیس فلزی نشان می دهد [۲۱]. چنین استدلال می شود که همبستگی های مشاهده شده نشان دهنده حضور لایه های نظم اوربیتالی موضعی در فازهای پارامغناطیس و فرومغناطیس می باشد. این مطالعات نشان می دهد که حالت پایه منگنایت ها بخاطر تمایل به جداسازی فازها، تقریبا ناهمگن است، شامل فرومغناطیس رسانا، حوزه های آنتی فرومغناطیس نارسانای نظم بار، اوربیتال، که باید در کارهای تئوری برای توصیف منگنایت های پروسکایت مورد ملاحظه قرار گیرد. شکل ۴-۷ وابستگی دمایی شدت بازتاب پیک  $(3,0,0)$  که ناشی از نظم بار می باشد، را نشان می دهد. به وضوح مشخص است که در دمای بالاتر از  $150K$  به دلیل از بین رفتن این نظم بار، شدت صفر می شود.

<sup>۱</sup> - Fukumoto  
<sup>۲</sup> - mirodomain  
<sup>۳</sup> - Kuwahara





شکل ۴-۷: شدت بازتاب پیک نظم بار (۳۰۰) بر حسب دما در  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  [۲۲]

### ۳-۴ محاسبه فاکتورسی پراکندگی و شدت پرتوهای بازتاب

ابتدا به محاسبه فاکتور ساختار برای  $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$  می پردازیم. با استفاده از رابطه ۱-۲۹ این فاکتور را برای بازتابهای  $(h, 0, 0)$  و  $(k, 0, 0)$  که بازتابهای ناشی از نظم بار هستند ( $h$  و  $k$  فرد هستند) و هم چنین بازتاب  $(0, k/2, 0)$  که ناشی از نظم اوربیتال است محاسبه می کنیم. با توجه به اینکه نتایج تجربی شدت بازتابهای  $(0, 3, 0)$  و  $(0, 5/2, 0)$  برای نظم اوربیتال را در اختیار داریم، ما نیز مبنا را از همین ابتدا برای محاسبه همین بازتابها می گذاریم. سلول واحد مدل در نظر گرفته شده در شکل ۴-۸ دارای ابعاد  $a \times 2b \times c$  با گروه فضایی  $1/bmm$  ثابت های شبکه می باشند. هشت اتم  $Mn$  در این سلول واحد سهیم می باشند، اما از آنجا که در راستای محور  $c$  اتمهای  $Mn$  هم ارز هستند، ما می توانیم بطور موثر به چهار اتم اکتفا کنیم (که در شکل با شماره های ۱ تا ۴ شماره گذاری شده اند). لذا مکان اتم های  $Mn$  بد صورت زیر است :

- space group

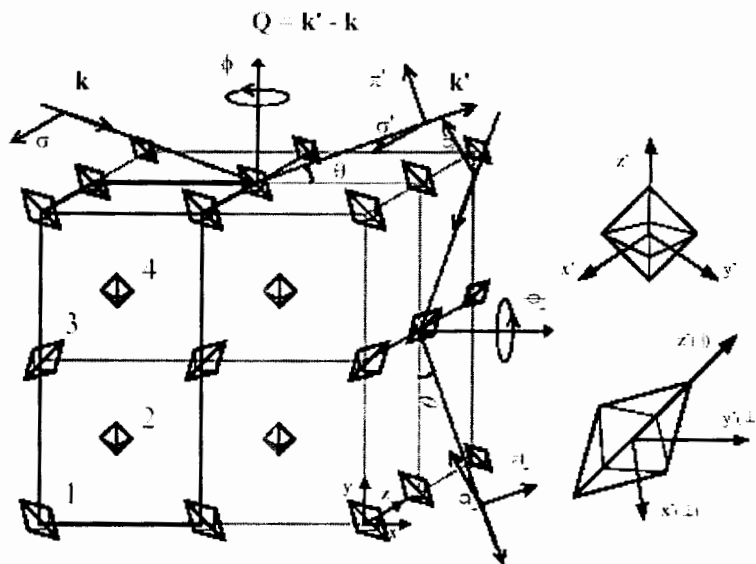
$$Mn^1 : (0,0,0)$$

$$Mn^2 : (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$Mn^3 : (0,1,0)$$

$$Mn^4 : (1/2, 3/2, 1/2)$$

(1-4)



شکل ۴-۸: سلول واحد  $Nd_2Sr_2MnO_7$  به همراه طرح شماتیک پراکندگی پرتو  $X$  اتمهای فرد  $Mn^{2+}$  و اتمهای زوج

$Mn^{2+}$  هستند. [۲۲]

پس فاکتور ساختار برای بازتاب های ذکر شده به شرح زیر می باشد:

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

$$F_{(0,k,0)} = f_1 \exp(0) + f_2 \exp(2\pi i \frac{k}{2}) + f_3 \exp(2\pi i k) + f_4 \exp(2\pi i \frac{3k}{2}) \quad (2-4)$$

$$= f_1 [\Lambda] + f_2 [-\Lambda] + f_3 [\Lambda] + f_4 [-\Lambda] = f_1 - f_2 + f_3 - f_4$$

$$F_{(h,0,0)} = f_1 \exp(0) + f_2 \exp(2\pi i \frac{h}{2}) + f_3 \exp(0) + f_4 \exp(2\pi i \frac{h}{2}) \quad (3-4)$$

$$= f_1 [\Lambda] + f_2 [-\Lambda] + f_3 [\Lambda] + f_4 [-\Lambda] = f_1 - f_2 + f_3 - f_4$$

$$F(0,k|2,0) = f_1 \exp(0) + f_2 \exp(2\pi i \frac{k}{4}) + f_3 \exp(2\pi i \frac{k}{2}) + f_4 \exp(2\pi i \frac{3k}{4}) \quad (4-4)$$

$$= f_1[\lambda] + f_2[i] + f_3[-\lambda] + f_4 + [-i] = f_1 - f_3 + i(f_2 - f_4)$$

البته ذکر این مطلب ضروری است که سهم مربوط به پراکندگی تامسون کنار گذاشته و در نظر گرفته نشده است. در اینجا چون وابستگی شدت به انرژی فوتون فرودی (تشدید بررسی می گردد و پراکندگی تامسون مستقل از انرژی فوتون فرودی می باشد پس تنها اثر آن یک مقدار ثابت در شدت می باشد.  $f_i$  ها فاکتور پراکندگی غیرعادی مربوط به  $i$  امین اتم منگنز است. فاکتور پراکندگی غیرعادی برای هر اتم بصورت یک ماتریس است. در این جا اتم های ۲ و ۴ که  $Mn^{4+}$  می باشند اتم های مقارنی (یا همسانگرد) هستند چون فاقد الکترون  $e_g$  می باشند و تنها دارای سه الکترون در تراز  $3d$  ( $t_{2g}$ ) هستند، اما اتم های ۱ و ۳ که  $Mn^{2+}$  هستند (بعلت اعوجاج یان تله) اتم های نا همسانگرد می باشند. فاکتور پراکندگی غیرعادی را برای اتم های زوج می توان به فرم یک ماتریس قطری با سه مولفه یکسان در نظر گرفت در صورتی که برای اتم های فرد این ماتریس در دستگاه  $x'y'z'$  ماتریس قطری با مولفه های،  $f_{II}$  : فاکتور پراکندگی جهت ناهمسانگردی و  $f_I$  : فاکتور پراکندگی عمود بر راستای ناهمسانگردی می باشد. یعنی در دستگاه متصل به هر هشت وجهی :

$$f_2 = f_4 = \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & f \end{bmatrix} \quad f_1 = \begin{bmatrix} f_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\parallel} \end{bmatrix} \quad f_3 = \begin{bmatrix} f_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (5-4)$$

در این مدل فرض شده است که راستای ناهمسانگردی با محورهای  $x,y,z$  بلور، زاویه  $45^\circ$  می سازد. پس ماتریس های فوق را می توانیم با استفاده از ماتریس های دوران در دستگاه متصل به سلول واحد  $x,y,z$  به فرم زیر بنویسیم :

$$f_1 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} & f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & f_{\perp} + f_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} \end{bmatrix} \quad f_3 = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} & f_{\parallel} - f_{\perp} & 0 \\ f_{\parallel} - f_{\perp} & f_{\perp} + f_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} \end{bmatrix}$$

$$f_2 = f_4 = \begin{bmatrix} f & 0 & 0 \\ 0 & f & 0 \\ 0 & 0 & f \end{bmatrix} \quad (6-4)$$

با جایگذاری این تانسورها در معادلات (۴-۲) تا (۴-۴) فاکتورهای ساختار چنین به دست می آیند:

$$F(h,0,0) = F(0,k,0) = \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix} \quad (7-4)$$

$$F(0,k/2,0) = \begin{bmatrix} 0 & f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

شدت پراکندگی پرتو X تشدید یافته از این رابطه زیر بدست می آید [۲۳]:

$$A(\varphi, \varphi_A) = \sum_{\lambda_i} \left| \sum_{\lambda_f} M_{\lambda_i \lambda_f}(\varphi_A) \cdot A_{\lambda_i \lambda_f}(\varphi) \right|^2 \quad (8-4)$$

که در آن  $\lambda_i$  و  $\lambda_f$  نشان دهنده پلاریزاسیون پرتو X فرودی و پراکنده شده هستند.  $M(\varphi_A)$  ماتریس پراکندگی آنالیزور و  $A$  به صورت زیر می باشند [۲۳]:

$$M(\varphi_A) = F_A \begin{pmatrix} \cos \varphi_A & -\sin \varphi_A \\ \sin \varphi_A \cos \vartheta_A & \cos \varphi_A \cos \vartheta_A \end{pmatrix} \quad (9-4)$$

$$A_{\lambda_i \lambda_f}(\varphi) = \frac{e^2}{mc^2} \bar{e}_{k_f \lambda_f} [\mathcal{U}(\varphi) V F V^+ U^+(\varphi)] \bar{e}_{k_i \lambda_i}^+ \quad (10-4)$$

در روابط فوق هر یک از کمیت ها بدین صورت تعریف می شوند:

$F_A$ : فاکتور پراکندگی ساختار مربوط به کریستال آنالیزور

$\vartheta_A$ : فاکتور پراکندگی ساختار مربوط به بلور در مختصات متصل به بلور (XV-2)

$\vartheta_i$ : زاویه پراکندگی آنالیزور که مقدار آن  $90^\circ$  گرفته می شود.

$\varphi_A$ : زاویه سمتی آنالیزور که برای پراکندگی  $\sigma$  صفر درجده و برای پراکندگی  $\pi$  نود درجه می باشد.

$K$ : ماتریس تبدیل دستگاه مختصات متصل به بلور<sup>۱</sup>  $(xyz)$  به دستگاه مختصات آزمایشگاهی<sup>۲</sup> یعنی  $(e_1, e_2, e_3)$

$\theta$ : زاویه پراکندگی بازتاب مورد نظر از بلور مورد آزمایش .

$U$ : ماتریس چرخش بلور حول بردار یکه پراکندگی (یعنی زاویه سمتی). با توجه به شکل ۴-۹ و انتخاب راستای محور  $z$ ها در راستای بردار پراکندگی  $(\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i)$ ، می توان  $U$  را بدین صورت نوشت :

$$U(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (۴-۱۱)$$

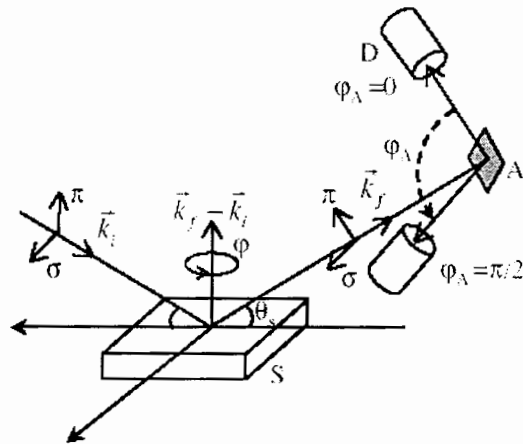
$\vec{e}_{k_f}$  و  $\vec{e}_{k_i}$ : به ترتیب بردارهای قطبیدگی پرتوهای  $K$  فرودی و پراکنده هستند که با توجه به شکل ۴-۹ برای قطبیدگی های  $\sigma$  و  $\pi$  پرتوهای فرودی و پراکنده عبارتند از :

بردارهای یکه پرتو فرودی <i>Incident x-ray</i>	بردارهای یکه پرتو پراکنده <i>scattered x-ray</i>
$\vec{e}_{k,\sigma} = (1 \ 0 \ 0)$	$\vec{e}_{k,\sigma} = (1 \ 0 \ 0)$
$\vec{e}_{k,\pi} = (\sin \theta_s \ \cos \theta_s \ 0)$	$\vec{e}_{k,\pi} = (-\sin \theta_s \ \cos \theta_s \ 0)$

جدول (۴-۱): بردارهای قطبیدگی پرتوهای  $K$  فرودی و پراکنده در دستگاه مختصات آزمایشگاهی

حال به محاسبه روابط شدت پرتوهای پراکنده برای هر یک از بازتاب های بار  $(h, 0, 0)$  و  $(0, k, 0)$  و اوربیتال  $(0, k/2, 0)$  می پردازیم.

<sup>۱</sup> - crystallographic axis  
<sup>۲</sup> - laboratory system



شکل ۹-۴: طرح شماتیک آزمایش پراکندگی پرتوهای  $X$ ، بلور مورد آزمایش  $S$  - بلور آنالیزور  $A$  - آشکار ساز  $D$ ،  $\vec{k}_i$  و  $\vec{k}_f$  پرتوهای  $X$  فرودی و پراکنده شده هستند [۲۳]

۱-۳-۴ محاسبه شدت پراکندگی از یک نظم بار  $(\rho, k, \omega)$  در کانال  $\sigma - \sigma$ :

با استفاده از روابط ۷-۴ تا ۱۰-۴ برای پیک  $(\rho, k, \omega)$  داریم:

$$\vec{e}_{k_f, \sigma} = (1 \ 0 \ 0), \quad \vec{e}_{k_i, \sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad F(\rho, k, \omega) = \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$A_{\sigma\sigma(\varphi)} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & -\sin\varphi(2f_{\perp} - 2f) \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ \sin\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & \cos\varphi(2f_{\perp} - 2f) \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} (\sin\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) \ 0 \ \cos\varphi(2f_{\perp} - 2f)) \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{e^2}{mc^2} [\sin^2 \varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) + \cos^2 \varphi (2f_{\perp} - 2f)] \quad M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$f_{\sigma\sigma}^{(0k0)} = \left[ F_A \frac{e^2}{mc^2} \right]^2 \left[ (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) \sin^2 \varphi + 2(f_{\perp} - f) \cos^2 \varphi \right]^2 \quad (12-4)$$

۲-۳-۴ محاسبه شدت پراکندگی از پیک نظم بار  $(\cdot, k, \cdot)$  در کانال  $\sigma - \pi$ :

بطور مشابه برای کانال  $\sigma - \pi$ ، با جایگذاری مقادیر متناظر نتیجه می شود:

$$\bar{e}_{k,\pi} = (-\sin\theta \quad \cos\theta \quad 0) \quad \bar{e}_{k,\sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$F(0, k, 0) = \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$A_{\sigma\pi(\varphi)} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & -\sin\varphi(2f_{\perp} - 2f) \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ \sin\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & \cos\varphi(2f_{\perp} - 2f) \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} (-\sin\theta \cos\varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) \quad \cos\theta (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) \quad \sin\varphi \sin\theta (2f_{\perp} - 2f)) \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{e^2}{mc^2} [-\sin\theta \sin\varphi \cos\varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) + \sin\theta \sin\varphi \cos\varphi (2f_{\perp} - 2f)]$$

$$A = \frac{e^2}{mc^2} (f_{\perp} - f_{\parallel}) \sin\theta \sin\varphi \cos\varphi \quad M = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$I_{(0k0)}^{\sigma\pi} = \left[ F_A \frac{e^2}{mc^2} \right]^2 [(f_{\perp} - f_{\parallel}) \sin \varphi \cos \varphi \sin \theta]^2 \quad (13-4)$$

۳-۳-۴ محاسبه شدت پراکندگی از پیک نظم بار  $(h, \dots)$  در کانال  $\sigma - \sigma$ :

$$\bar{e}_{k,\sigma} = (1 \ 0 \ 0), \bar{e}_{k,\sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, F(h,0,0) = \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$A_{\sigma\sigma(\varphi)} = \frac{e^2}{mc^2} (0 \ 0 \ 1) \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} (0 \ 0 \ 1) \begin{bmatrix} \cos \varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & -\sin \varphi (2f_{\perp} - 2f) \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ \sin \varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & \cos \varphi (2f_{\perp} - 2f) \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} (\sin \varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) \ 0 \ \cos \varphi (2f_{\perp} - 2f)) \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ 0 \\ \cos \varphi \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{e^2}{mc^2} [\sin^2 \varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) + \cos^2 \varphi (2f_{\perp} - 2f)] \quad M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$I_{(h00)}^{\sigma\sigma} = \left[ F_A \frac{e^2}{mc^2} \right]^2 [(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) \sin^2 \varphi + 2(f_{\perp} - f) \cos^2 \varphi]^2 \quad (14-4)$$

۴-۳-۴ محاسبه شدت پراکندگی از پیک نظم بار  $(h, \dots)$  در کانال  $\sigma - \pi$ :

$$\bar{e}_{k,\pi} = (-\sin \theta \ \cos \theta \ 0) \quad \bar{e}_{k,\sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$



$$F(h,0,0) = \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$A_{\sigma\pi(\varphi)} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} -\sin\theta & \cos\theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ 0 & 0 & 2f_{\perp} - 2f \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} -\sin\theta & \cos\theta & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & -\sin\varphi(2f_{\perp} - 2f) \\ 0 & f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f & 0 \\ \sin\varphi(f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & 0 & \cos\varphi(2f_{\perp} - 2f) \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} -\sin\theta \cos\varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & \cos\theta (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) & \sin\theta \sin\varphi (2f_{\perp} - 2f) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{e^2}{mc^2} [-\sin\theta \sin\varphi \cos\varphi (f_{\perp} + f_{\parallel} - 2f) + \sin\theta \sin\varphi \cos\varphi (2f_{\perp} - 2f)]$$

$$A_{\sigma\pi(\varphi)} = \frac{e^2}{mc^2} (f_{\perp} - f_{\parallel}) \sin\theta \sin\varphi \cos\varphi \quad M = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$I_{(h00)}^{\sigma\pi} = \left[ F_A \frac{e^2}{mc^2} \right]^2 [(f_{\perp} - f_{\parallel}) \sin\varphi \cos\varphi \sin\theta]^2 \quad (15-4)$$

۵-۳-۴ محاسبه شدت پراکندگی از پیک نظم اوربیتال  $(0, k/2, 0)$  در کانال  $\sigma - \sigma$ :

$$\vec{e}_{k,\sigma} = (1 \ 0 \ 0) \quad \vec{e}_{k,\sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad F(0, k/2, 0) = \begin{bmatrix} 0 & f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_{(0,k,2,0)}^{\sigma\sigma} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 & f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \cos\varphi (f_{\perp} - f_{\parallel}) & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \sin\varphi (f_{\perp} - f_{\parallel}) & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix}$$

$$A_{(0,k/2,0)}^{\sigma\sigma} = 0$$

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow I_{(0,k/2,0)}^{\sigma\sigma} = 0$$

(۱۶-۴)

۴-۳-۶ محاسبه شدت پراکندگی از یک نظم اوربیتال  $(\cdot, k/2, 0)$  در کانال  $\sigma - \pi$ :

$$\bar{e}_{k,\pi} = (-\sin\theta \quad \cos\theta \quad 0) \quad \bar{e}_{k,\sigma}^+ = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad F(0, k/2, 0) = \begin{bmatrix} 0 & f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_{(0,k/2,0)}^{\sigma\pi} = \frac{e^2}{mc^2} (-\sin\theta \quad \cos\theta \quad 0) \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & -\sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 & f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} (-\sin\theta \quad \cos\theta \quad 0) \begin{bmatrix} 0 & \cos\varphi(f_{\perp} - f_{\parallel}) & 0 \\ f_{\perp} - f_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \sin\varphi(f_{\perp} - f_{\parallel}) & 0 \end{bmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix} = \frac{e^2}{mc^2} (\cos\theta(f_{\perp} - f_{\parallel}) \quad -\sin\theta\cos\varphi(f_{\perp} - f_{\parallel}) \quad 0) \begin{pmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{pmatrix}$$

$$A_{(0,k/2,0)}^{\sigma\pi} = \frac{e^2}{mc^2} [\sin\varphi\cos\theta(f_{\perp} - f_{\parallel})] \quad M = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$I_{(0,k/2,0)}^{\sigma\pi} = \left[ F_A \frac{e^2}{mc^2} \right]^2 [\sin^2\varphi \cos^2\theta (f_{\perp} - f_{\parallel})^2] \quad (۱۷-۴)$$

#### ۴-۴ نمودارها و نتایج بدست آمده

تشدید اصلی در شدت‌ها در لبه جذب  $K$ ی اتم  $Mn$  اتفاق می‌افتد. مقدار انرژی لبه جذب به دو عامل حساس است: یکی به حالت ظرفیت اتم، و دیگری به شرایط محیط اطراف اتم (همسانگرد یا نا

همسانگرد)، برای قطبیدگی های متفاوت. عامل اول (تفاوت مقدار انرژی لبه جذب در ظرفیت های متفاوت اتم) بنام جابجایی شیمیایی<sup>۱</sup> خوانده می شود، که با آزمایشات جذب پرتو X بر روی نمونه های پودری (از طریق اندازه گیری میانگین ضریب جذب  $\mu(E)$  در هر حالت) تعیین می گردد. در مورد دوم، موقعیت انرژی لبه جذب، (شناخته شده بنام جابجایی نا همسانگردی<sup>۲</sup>)، به زاویه بین بردار قطبیدگی پرتو X و جهت محور نا همسانگردی اتم بستگی دارد. محاسبات انجام شده توسط مارتین<sup>۳</sup> و همکارانش مقدار  $\delta_{chem} = 0.7 eV$  و  $\delta_{anis} = 1.6 eV$  را به ترتیب برای جابجایی شیمیایی و ناهمسانگردی در این نمونه نشان می دهد [۲۲]. روابط بین مولفه های تانسور پراکندگی غیر عادی به فرم زیر در نظر گرفته شده است:

$$f(E) = f_{anis}(E + \delta_{chem})$$

$$f_{\perp}(E) = f_{||}(E + \delta_{anis}) \quad (18-4)$$

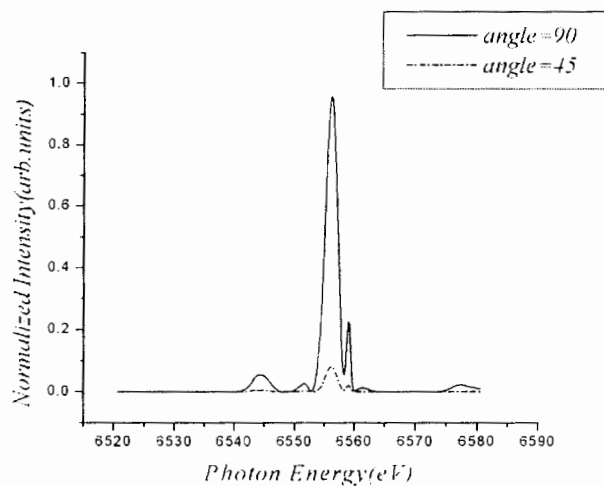
$$f_{anis} = \frac{1}{3}(f_{||} + 2f_{\perp})$$

که  $f(E)$  فاکتور پراکندگی یون  $Mn^{2+}$  است و  $f_{||}$  و  $f_{\perp}$  به ترتیب مولفه های موازی و عمود تانسور پراکندگی یون  $Mn^{2+}$  می باشد. برای محاسبه روابط فوق از داده های تجربی بخش حقیقی  $f''$  و موهومی  $f''''$  فاکتور پراکندگی برحسب انرژی، اندازه گیری شده بر روی نمونه  $LaMnO_3$  و  $CaMnO_3$  (ضمیمه ب) استفاده شده است [۲۵]. لازم به ذکر است که در نمونه اول یون های  $Mn$  به فرم  $Mn^{2+}$  و در نمونه دوم به فرم  $Mn^{4+}$  می باشد. در این مدل فرض شده است که  $f_{||}$  برابر با  $f''$  اندازه گیری شده بر روی نمونه  $LaMnO_3$  باشد که در آن منگنزها به فرم  $Mn^{2+}$  می باشند.  $f_{anis}$  به فرم میانگین از  $f_{||}$  و  $f_{\perp}$  انتخاب شده است.

برای این منظور یک برنامه کامپیوتری با استفاده از نرم افزار *matlab* (پیوست الف) نوشته شده که با استفاده از روابط اخیر و نیز معادلات بخش ۳-۴ و مدل ذکر شده، شدت پراکندگی را برای پیک های ناشی از نظم بار و اوربیتال بر حسب انرژی محاسبه می نماید. در ادامه نتایج بدست آمده ذکر می گردد.

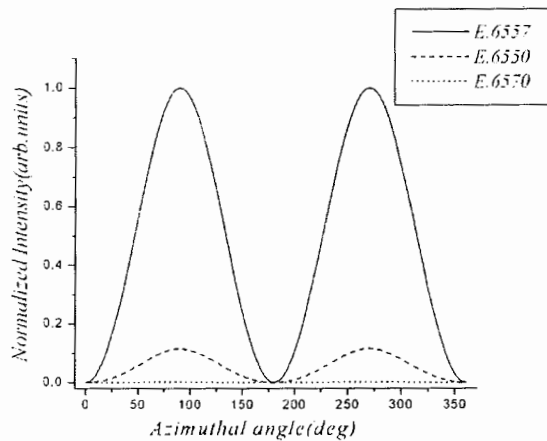
<sup>۱</sup> - chemical shift  
<sup>۲</sup> - anisotropic shift  
<sup>۳</sup> - Martin

شکل ۴-۱۰ شدت پراکندگی (نرمالیزه شده) ناشی از پیک نظم بار (۴۰۰) را در کانال  $\sigma$ - $\sigma$  بر حسب تغییر انرژی فوتون فرودی نشان می دهد که با استفاده از معادلات ۴-۱۴ و ۴-۱۸ بدست آمده است. شکل بر حسب دو زاویه سمتی متفاوت  $\varphi$  رسم گردیده است. تشدید در انرژی  $6557 \text{ eV}$  اتفاق می افتد که متناظر با لبه جذب  $K\alpha$  اتم منگنز می باشد. لازم به ذکر است که شدت بازتاب براگ که ناشی از پراکندگی فوتون ها از بار می باشد مستقل از انرژی می باشد.



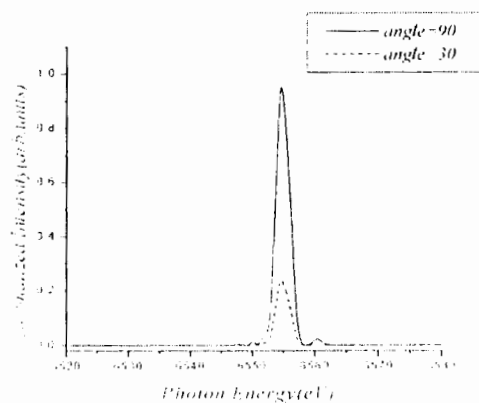
شکل ۴-۱۰: شدت پراکندگی بازتاب (۴۰۰) در کانال  $\sigma$ - $\sigma$  ناشی از نظم بار بر حسب انرژی فوتون فرودی. خط ممتد به ازای زاویه سمتی  $\varphi=90^\circ$  و خط چین به ازای زاویه سمتی  $\varphi=45^\circ$  می باشد.

در شکل ۴-۱۱ بستگی شدت این پیک بر حسب زاویه سمتی را نشان می دهد. همان طور که شکل نشان می دهد بستگی آن به زاویه سمتی دارای پیروی حدود  $360^\circ$  می باشد که ناشی از شکل متقارن اوربیتال  $e$  منگنز می باشد. این شکل نیز به ازای انرژی های متفاوت رسم شده است. همان طور که ملاحظه می گردد وقتی از انرژی تشدید دور می شویم، شدت کاهش می یابد. تا این که در انرژی  $6570 \text{ eV}$  که دور از لبه جذب می باشد شدت تقریباً ثابت و صفر می شود. لازم به ذکر است که شدت پراکندگی ناشی از نظم بار در کانال چرخیده  $\sigma$ - $\pi$  در مقابل  $\sigma$ - $\sigma$  خیلی کوچک و تقریباً صفر می باشد.



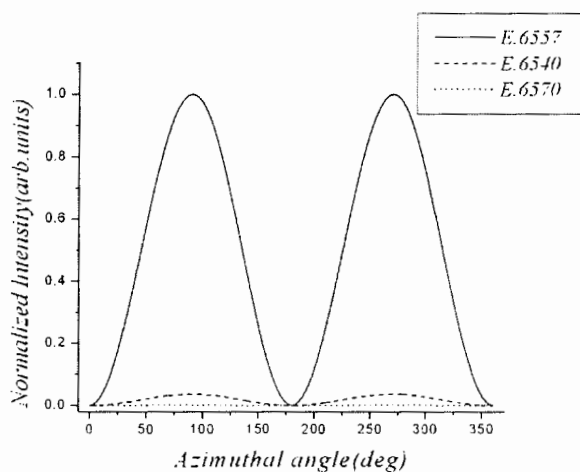
شکل ۴-۱۱: شدت پراکندگی بازتاب (۴۰۰) در کانال  $\sigma$ - $\sigma$  ناشی از نظم بار بر حسب زاویه سمتی. خط ممتد به ازای انرژی لبه جذب و خط های دیگر به ازای انرژی های دور از لبه جذب می باشد.

حال به بررسی نتایج حاصل از بازتاب ناشی از نظم اوربیتال می پردازیم. نمودار شدت بر حسب انرژی برای پیک (۰,  $k/2, 0$ ) در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. تشدید در انرژی حدود  $6557 \text{ eV}$  اتفاق می افتد که به خوبی بستگی انرژی را نشان می دهد. همچنین شدت برای زاویه سمتی  $90^\circ$  بیشترین مقدار را داراست. لازم به ذکر است همان طور که معادله ۴-۱۶ نشان می دهد شدت این پیک در کانال  $\sigma$ - $\sigma$  صفر می باشد.



شکل ۴-۱۲: شدت پراکندگی بازتاب (۰,  $k/2, 0$ ) در کانال  $\sigma$ - $\pi$  ناشی از نظم اوربیتال بر حسب انرژی برنوبل. فرودی. خط ممتد به ازای زاویه سمتی  $90^\circ$  و خط چین به ازای زاویه سمتی  $30^\circ$  می باشد.

شکل ۴-۱۳ وابستگی شدت بازتاب اوربیتال ( $0, k/2, 0$ ) را به زاویه سمتی نشان می دهد که ماکزیمم شدت در انرژی تشدید اتفاق می افتد و به طور مشابه وقتی از انرژی لبه جذب  $K\alpha$  اتم منگنز دور می- شویم شدت تقریباً صفر خواهد شد. اگر جمله  $\sigma$  ناشی از پراکندگی تامسون را در نظر می گرفتیم یک مقدار ثابت غیر صفر بدست می آمد.

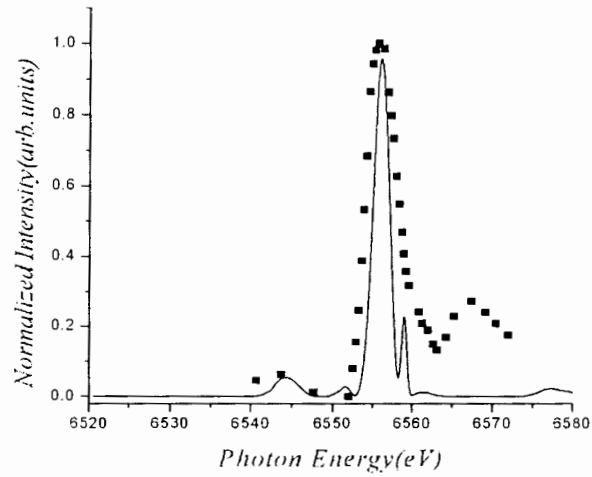


شکل ۴-۱۳: شدت پراکندگی بازتاب ( $0, k/2, 0$ ) در کانال  $\sigma - \pi$  ناشی از نظم اوربیتال بر حسب زاویه سمتی. خط ممتد به ازای انرژی لبه جذب و خط های دیگر به ازای انرژی های دور از لبه جذب می باشد.

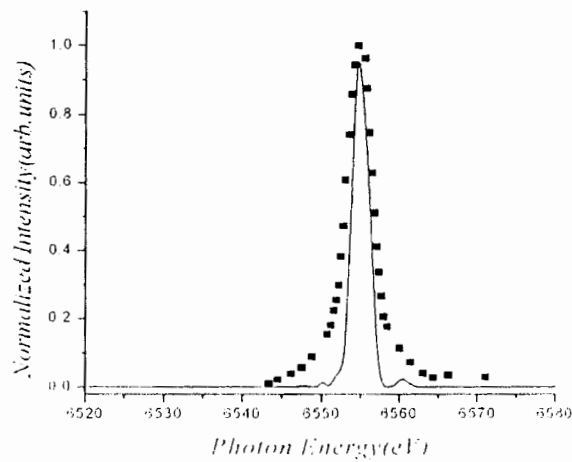
#### ۴-۵ نتیجه گیری

مقایسه نتایج بدست آمده بر اساس این مدل و مقادیر اندازه گیری شده از بازتابهای نظم بار و اوربیتال در فاز دمای پایین  $Nd, Sr, MnO_2$  توسط مارتین و همکارانش [۲۲] و ناکامورا و همکارانش [۲۴] نشان می دهد که توافق نسبتاً خوبی وجود دارد که در شکل ۴-۱۴ تا ۴-۱۷ نشان داده شده است. در تمام شکل ها منحنی نشان داده شده توسط مربع های کوچک مربوط به داده های تجربی ذکر شده می باشد. در شکل های ۴-۱۴ و ۴-۱۵ شدت بازتاب های نظم بار و اوربیتال اندازه گیری شده از طریق تجربی را در کنار محاسبات انجام گرفته برای این بیک ها در این پروژه، مشاهده می کنید. لازم به ذکر است که هر دو منحنی جهت مقایسه بهتر داده ها به عدد یک نرمالیزه شده اند. منحنی ها نشان می دهند که در مورد انرژی مربوط به تشدید و همچنین شکل عمومی منحنی ها، توافق خوبی بین این

نتایج و داده های تجربی وجود دارد.

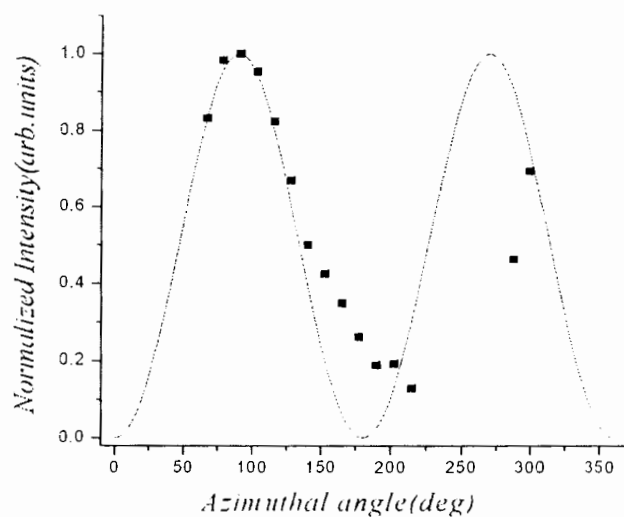


شکل ۴-۱۴: شدت بازتاب نظم بار (۴۰۰) در کانال  $\sigma-\sigma$  بر حسب انرژی پرتو  $\lambda$  فرودی به ازای زاویه سمتی  $\varphi=90^\circ$  خط ممتد، بدست آمده از محاسبات و مربع ها نتیجه [۲۲] آزمایشات می باشد.



شکل ۴-۱۵: شدت بازتاب نظم اوربیتال (۰.۵۲۰) در کانال  $\sigma-\pi$  بر حسب انرژی پرتو  $\lambda$  فرودی به ازای زاویه سمتی  $\varphi=90^\circ$  خط ممتد، بدست آمده از محاسبات و مربع ها نتیجه [۲۲] آزمایشات می باشد.

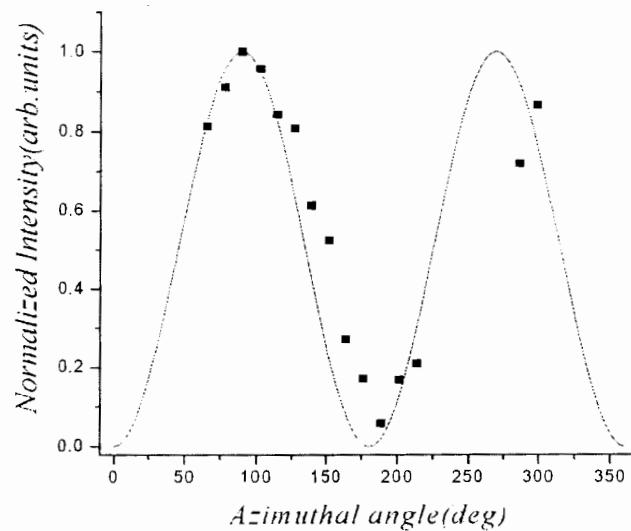
در شکل ۴-۱۶ و ۴-۱۷ تغییر شدت بر حسب زاویه سمتی برای بازتاب های ناشی از نظم بار به همراه نتایج تجربی (مربع ها) نشان داده شده است. در تجربه بعلت محدودیت هایی که در چرخش نمونه حول بردار پراکندگی وجود دارد که آن هم بدلیل دستگاه پراش سنج<sup>۱</sup> و آشکار سازها می باشد امکان دستیابی به تمام زوایای سمتی وجود ندارد. شکل ها نشان دهنده توافق نسبتاً خوبی با تجربه می باشند.



شکل ۴-۱۶: شدت بازتاب نظم بار (۴۰۰) در کانال  $\sigma$ - $\sigma$  در انرژی لبه جذب، بر حسب زاویه سمتی. خط ممتد، بدست آمده از محاسبات و مربع ها نتیجه [۲۴] آزمایشات می باشد.

<sup>۱</sup> - diffractometer





شکل ۴-۱۷: شدت بازتاب نظم اوربیتال  $(\pi, k/2, 0)$  در کانال  $\sigma - \pi$  در انرژی لبه جذب، بر حسب زاویه سمتی. خط ممتد، بدست آمده از محاسبات و مربع ها نتیجه [۲۴] آزمایشات می باشد.

نتایج بدست آمده در این پروژه بر اساس مدل انتخاب شده می تواند تاییدی بر وجود نظم شطرنجی<sup>۱</sup> در ترکیب  $Nd, Sr, MnO_2$  باشد که دارای درصد آلاینش ۵۰٪ یعنی حضور با نسبت مساوی  $Mn^{2+}$  و  $Mn^{4+}$  می باشد. بدین معنی که این یون های  $Mn$  با ظرفیت های ۳+ و ۴+ در دماهای پایین مطابق شکل ۴-۱۸ نظم می یابند که یکی از آنها  $Mn^{4+}$  فاقد الکترون در اوربیتال  $e_g$  و همسانگرد است و هشت وجهی منتظم دارد و دیگری  $Mn^{2+}$  با دارا بودن یک الکترون در اوربیتال  $e_g$  و داشتن آزادی اوربیتالی، ناهمسانگرد و هشت وجهی اعوجاج یافته دارد. همچنین نظم اوربیتالی الکترون های  $e_g$  نیز مطابق شکل ۴-۲ وجود دارد.

<sup>۱</sup> - checkerboard pattern

## مراجع

- [١] R. Kajimoto, T. Kakeshita, Y. Oohara, et.al., Physical Review B-Condensed Matter ٥٨, R١١٨٣٧ (١٩٩٨).
- [٢] T. Hotta, Y. Takada, H. Koizumi, et.al., Physical Review Letters ٨٤, ٢٤٧٧ (٢٠٠٠).
- [٣] C. Frontera, J. L. Garcia-Munoz, A. Llobet, et.al., Physical Review B ٦٢, ٢٠٠٢ (٢٠٠٠).
- [٤] C. H. Chen and S. W. Cheong, Physical Review Letters ٧٦, ٤٠٤٢ (١٩٩٦).
- [٥] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, et.al., Physical Review Letters ٧٥, ٤٤٨٨ (١٩٩٥).
- [٦] F. Millange, S. de Brion, and G. Chouteau, Physical Review B ٦٢, ٥٦١٩ (٢٠٠٠).
- [٧] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, et.al., Physical Review B-Condensed Matter ٦٠, ٩٥٠٦ (١٩٩٩).
- [٨] S. Mori, T. Katsufuji, N. Yamamoto, et.al., Physical Review B-Condensed Matter ٥٩, ١٣٥٧٧ (١٩٩٩).
- [٩] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, Y. Tomioka, et.al., Physical Review B ٦٣ ٢١٢٤٠٧ (٢٠٠١).
- [١٠] C. Frontera, J. L. Garcia-Munoz, A. Llobet, et.al., Journal of Physics-Condensed Matter ١٣, ١٠٧١ (٢٠٠١).
- [١١] H. Kawano, R. Kajimoto, H. Yoshizawa, et.al., Physical Review Letters ٧٨, ٤٢٥٣ (١٩٩٧).
- [١٢] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, et.al., Physical Review B ٥٦, ٩٣٨٦ (١٩٩٧).
- [١٣] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, et.al., Science ٢٧٠, ٩٦١ (١٩٩٥).
- [١٤] V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, et.al., Solid State Communications ٩٩, ١٧٣ (١٩٩٦).
- [١٥] Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, et.al., Physical Review Letters ٧٤, ٥١٠٨ (١٩٩٥).
- [١٦] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, et.al., Physical Review Letters ٧٦, ٣١٨٤ (١٩٩٦).

- [17] H. Yoshizawa, R. Kajimoto, H. Kawano, et.al., Materials Science and Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology 63, 120 (1999).
- [18] P. M. Woodward, D. E. Cox, T. Vogt, et.al., Chemistry of Materials 11, 3028 (1999).
- [19] N. Fukumoto, S. Mori, N. Yamamoto, et.al., Physical Review B-Condensed Matter 60, 12967 (1999).
- [20] R. Mahesh and M. Itoh, Journal of Solid State Chemistry 144, 232 (1999).
- [21] V. Kiryukhin, B. G. Kim, T. Katsufuji, et.al., Physical Review B 63, 144406 (2001).
- [22] Javier Herrero-Martín, Joaquín García, et.al., Physical Review B 70, 024408 (2004).
- [23] Sumio. Ishihara, Sadamichi. Maekava, Rep. Prog. Phys. 64, 561 (2002)
- [24] K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa, et.al., Physical Review B-Condensed Matter 60, 2420 (1999).
- [25] Stuart.W, PhD.thesis, 2003

## ضمیمه الف)

این برنامه کامپیوتری که با استفاده از نرم افزار *Matlab* تهیه گردیده، این قابلیت را دارد که با گرفتن  $f$  و  $f'$  ماده، شدت بازتابهای ناشی از نظم بار و نظم اوربیتال را محاسبه نماید.

```
w=1;
%% this section of project open a file and read f&f' of material
%% and then calculated the fparallel and fperpendicular
for I = 1:121
    a(I)=data(I, 2);ax(I)=data(I, 1);
end
%% a\ is fparallel and ax is energy of fparallel
a = a';
energya = ax';
for I = 1:121
    b(I)=data(I, 2);bx(I)=data(I, 1)+ 1.5;
end
%% b\ is fperpendicular and bx is energy of fperpendicular
b=b';
energyb = bx';
%% then open a file and read f of Mn2+
for I = 1:121
    d(I)=data(I, 4);dx(I)=data(I, 1);
end
%% or calculate the f of Mn2+ as below
for I = 1:121
    for j = 1:121
        if bx(j) == ax(I)
            c(I)=(a(I),2*b(j))/4;c(I)=bx(j);
            d(I)=c(I);dx(I)=c(I),1;
        end
    end
end
```

```

end
end
%% c\ is fanisotropy and c\ is its energy
%% d\ is f of Mn2+ and d\ is its energy
c = c\';
energyc = c\';
d = d\';
energyd = d\';
% .....
for I = 1:121
    m(I, 1) = a\'(I); m(I, 2) = a\'(I); m(I, 3) = b\'(I);
    m(I, 4) = b\'(I); m(I, 5) = d\'(I); m(I, 6) = d\'(I);
end
m
% .....
%% this section of project predicte the intensity of Charg Ordering(sigma to sigma)
%% the energy dependence of Intensity
x = pi/4;
for I = 1:121
    for j = 1:121
        if m(I, 1) == m(j, 3)
            y = (m(j, 4) + m(I, 2) - 2 * m(I, 6)); z = 2 * (m(j, 4) - m(I, 6));
            in\'(I, 1) = (((y * sin(x).^2) + (z * cos(x).^2)).^2) /;
        end
    end
end
in\
save('e:\matlab\work\in\','in\','-ASCII','-DOUBLE')
figure; plot(m(:, 3), in\(:, 1)); xlabel('Photon Energy(eV)'); ylabel('Intensity(arb.unit)');
%% \-The azimuthal angle of Intensity
energy = 527.0;
for I = 1:121
    for j = 1:121
        if m(I, 1) == energy
            if m(j, 3) == energy
                y = (m(j, 4) + m(I, 2) - 2 * m(I, 6)); z = 2 * (m(j, 4) - m(I, 6));
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
end
end
for x = 0:(pi/6):pi
    in(r, l) = ((y*(sin(x).^r) + (z*(cos(x).^r))).^r); w = w + 1;
end
in
save('e:\matlab\work\in', 'in', '-ASCII', '-DOUBLE')
x = 0:(pi/6):pi;
figure; plot(x, in(:, l)); xlabel('angle'); ylabel('Intensity(arb.unit)');
%.....
%% this section of project predicte the intensity of Charg Ordering(sigma to pi)
%% the energy dependence of Intensity
w = 1;
x = pi/4;
teta = pi/4;
for i = 1:121
    for j = 1:121
        if m(I, l) == m(j, r)
            y = m(j, r) - m(I, r);
            in(I, l) = (y * sin(x) * cos(x) * sin(teta)).^r;
        end
    end
end
in
save('e:\matlab\work\in', 'in', '-ASCII', '-DOUBLE')
figure; plot(m(:, r), in(:, l)); xlabel('Photon Energy(eV)'); ylabel('Intensity(arb.unit)');
%% r - The azimuthal angle of Intensity
energy = 0:120;
for I = 1:121
    for j = 1:121
        if m(I, l) == energy
            if m(j, r) == energy
                y = m(j, r) - m(I, r);
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
end
y $\gamma$ 
for x = 0:(pi/ $\gamma$ ):pi
    in $\epsilon$ (w,  $\gamma$ ) = (y $\gamma$ *sin(x)*cos(x)*sin(teta)). $\wedge$  $\gamma$ ; w = w+1;
end
in $\epsilon$ 
save('e:\matlab\work\in $\epsilon$ ', 'in $\epsilon$ ', '-ASCII', '-DOUBLE')
x = 0:(pi /  $\gamma$ ):pi;
figure; plot(x, in $\epsilon$ ( : ,  $\gamma$  )); xlabel('angle'); ylabel('Intensity(arb.unit)');
%.....
%% this section of project predicte the intensity of Orbital Ordering(sigma to pi)
%% the energy dependence of Intensity
w = 1;
x = pi/ $\gamma$ ;
teta = pi/ $\epsilon$ ;
for I = 1:121
    for j = 1:121
        if m(I,  $\gamma$ ) == m(j,  $\gamma$ )
            y $\gamma$  = (m(j,  $\epsilon$ ) - m(I,  $\gamma$ )). $\wedge$  $\gamma$ ;
            in $\Delta$ (I,  $\gamma$ ) = (y $\gamma$ *sin(x)*cos(teta)). $\wedge$  $\gamma$ ;
        end
    end
end
in $\Delta$ 
save('e:\matlab\work\in $\Delta$ ', 'in $\Delta$ ', '-ASCII', '-DOUBLE')
figure; plot(m( : ,  $\gamma$ ), in $\Delta$ ( : ,  $\gamma$  )); xlabel('Photon Energy(eV)'); ylabel('Intensity(arb.unit)');
%%  $\gamma$ -The azimuthal angle of Intensity
energy =  $\epsilon$  $\Delta$  $\gamma$ ;
for I = 1:121
    for j = 1:121
        if m(I,  $\gamma$ ) == energy
            if m(j,  $\gamma$ ) == energy
                y $\epsilon$  = m(j,  $\epsilon$ ) - m(I,  $\gamma$ );
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
end
yf
for x = .:(pi / f0):r*pi
    in(f(w, \))=(yf*sin(x)*cos(teta)).^r;w =w+1;
end
in
save('e:\matlab\work\in', 'in', '-ASCII', '-DOUBLE')
x= .:(pi / f0):r*pi;
figure; plot(x,in(:, \));xlabel('angle');ylabel('Intensity(arb.unit)');
%.....

```



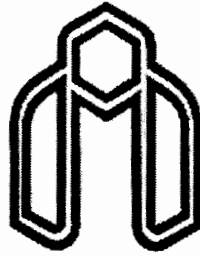
ضمیمه ب)

"f" مربوط به  $LaMnO_3$  و  $CaMnO_3$  بر حسب انرژی

انرژی (eV)	f'' of $LaMnO_3$	f'' of $CaMnO_3$	انرژی (eV)	f'' of $LaMnO_3$	f'' of $CaMnO_3$
6020.0	11.600.6	11.63717	6041	11.69288	11.7822
6021	11.600.6	11.63717	6041.0	11.71810	11.84739
6021.0	11.600.6	11.63717	6042	11.70374	11.92284
6022	11.600.6	11.63717	6042.0	11.77628	12.03107
6022.0	11.600.6	11.63717	6043	11.79748	12.10080
6023	11.600.6	11.63328	6043.0	11.8118	12.14880
6023.0	11.600.6	11.61910	6044	11.82487	12.16413
6024	11.600.6	11.61910	6044.0	11.83817	12.16413
6024.0	11.600.6	11.61910	6045	11.87	12.14797
6025	11.600.6	11.61910	6045.0	11.90000	12.11721
6025.0	11.600.6	11.61910	6046	11.93309	12.08020
6026	11.600.6	11.61910	6046.0	11.98198	12.00202
6026.0	11.63621	11.61910	6047	11.99000	12.02922
6027	11.63621	11.61910	6047.0	12.03844	12.00407
6027.0	11.63621	11.61910	6048	12.09149	12.00407
6028	11.63621	11.61910	6048.0	12.08297	12.00407
6028.0	11.63621	11.61910	6049	12.01031	12.00424
6029	11.63621	11.61910	6049.0	11.87324	12.10171
6029.0	11.63621	11.61910	6050	11.90972	12.16771
6030	11.63621	11.61910	6050.0	12.03084	12.23080
6030.0	11.63621	11.61910	6051	12.09983	12.20988
6031	11.63621	11.61910	6051.0	12.17678	12.28892
6031.0	11.63621	11.61910	6052	12.31027	12.20000
6032	11.63621	11.61910	6052.0	12.44273	12.22124
6032.0	11.61692	11.61910	6053	12.64820	12.10672
6033	11.61692	11.61910	6053.0	12.80810	12.06270
6033.0	11.61692	11.61910	6054	12.03027	11.92939
6034	11.61692	11.61910	6054.0	12.22778	11.70002
6034.0	11.61692	11.61910	6055	12.41037	11.69014
6035	11.61692	11.61910	6055.0	12.00294	11.737
6035.0	11.61692	11.61910	6056	12.68797	11.99739
6036	11.61692	11.61910	6056.0	12.77189	12.3827
6036.0	11.61692	11.61910	6057	12.8027	12.84804
6037	11.61692	11.61910	6057.0	12.79328	12.43339
6037.0	11.09902	11.61910	6058	12.77113	12.11097
6038	11.09902	11.61910	6058.0	12.70472	12.64233
6038.0	11.09902	11.61910	6059	12.6172	12.64020

7029	11,71887	11,729.2	7009,0	13,0288	13,72997
7029,0	11,72397	11,72709	707.	13,27002	13,72997
702.	11,72791	11,72887	707,0	13,212.2	13,72027
7070,0	13,28871	13,22002			
7077	13,21.77	13,2222			
7077,0	13,22172	13,27.2			
7077	13,20.18	13,28722			
7077,0	13,27871	13,21122			
7078	13,277.9	13,21822			
7078,0	13,28288	13,22891			
7079	13,29292	13,22891			
7079,0	13,29292	13,20197			
707.	13,29292	13,20827			
707,0	13,29292	13,20827			
7071	13,29292	13,20827			
7071,0	13,29.17	13,20827			
7072	13,27271	13,20827			
7072,0	13,20078	13,2728			
7072	13,22220	13,27977			
7072,0	13,2.88	13,29282			
7072	13,27797	13,21107			
7072,0	13,22227	13,21107			
7070	13,2.021	13,21107			
7070,0	13,27777	13,21107			
7076	13,22.77	13,21107			
7076,0	13,19020	13,28282			
7077	13,17.18	13,20272			
7077,0	13,12992	13,2.228			
7078	13,1.199	13,20298			
7078,0	13,07297	13,2.720			
7079	13,0207	13,282.8			
7079,0	13,02287	13,22.27			
708.	13,01922	13,2.122			





**Shahrood University of Technology**  
**Faculty of physics**

# **Theoretical study of resonant X-ray scattering**

**By:**

**A.Mohammadi Tabar**

**Supervisor:**

**Dr. M.E.ghazi**

**Dr. H.Arabshahi**

July 2005