1-4

- عند أطوال أشعة X غير مستقطبة تخرج مستقطبة جزئيا وتقل شدتها.

- عامل لورانتز: يصحح هذا العامل نتيجة كبر عقد الشبكة ومعناه أن الانعكاس يحدث عند زوايا قريبة من زاوية براغ $\theta = \theta_B \pm \varepsilon$

وهذا العامل يؤثر على الشدة الخطاب. $L = \frac{1}{2\sin\theta}$

عامل لورنتز-الاستقطابي $(L_p) = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin\theta \cdot \sin 2\theta}$

مثال مطلات (مجلدات)

تنشر دوريا تغير طيوف جداول تحتوي على الشدة المكاملة النسبية (ASTM)

الأواصر البلورية

- تم التصنيف الجديد على أساس الأواصر (الروابط) بين الذرات. هذه الأواصر التي تؤثر بشدة على توزيع الكترونات التكافؤ الذرية. وبالتالي فهذا التصنيف يميز المواد عن بعضها بخواصها الفيزيائية.

الكترونات الذرة: 1- القلبية 2- التكافؤية

1- الإلكترونات القلبية لا تتأثر بالتفاعل

2- التكافؤية تتأثر بالتفاعل.

القوة التي تكون الجسم الصلب ذات أساس كهربائي ولكنها متنوعة وهي تكون جاذبة، تكون نافرة والجسم الصلب يكون في حالة توازن.

$F = U - TS$ ← طاقة حرة

U: الطاقة الداخلية (حركية + كامنة)

عند التوازن تكون (F) الطاقة الحرة أقل ما يمكن (F_{min})

عند درجة الصفر المطلق $(T=0K)$ ⇐ $F = U$ (حركية + كامنة)

تهمل الطاقة الحركية ⇐ $\boxed{F = V}$ V: الطاقة الكامنة

وتسمى (F) في هذه الحالة طاقة التكوين (الربط).

- طاقة الجسم الصلب أقل من طاقة عناصره قبل تكوينه. وفرق الطاقة هذا يسمى طاقة الربط.

طاقة الربط: هي الطاقة اللازم إعطاؤها للجسم الصلب لكي يتجزأ الى عناصره المستقلة المتباعدة. وهي (بإهمال الطاقة الحركية) تساوي مجموع الطاقات الكامنة لعناصر الجسم الصلب.

2/

- طاقة ربط بلورات الغازات الخاملة —— $0,08\ \frac{eV}{ذرة}$
- C ، Ge ، Si —— $4,6\ \frac{eV}{ذرة}$
- المعادن القلوية: Na ، Li —— $1,1\ \frac{eV}{ذرة}$
- الإنتقالية: Fe ، Co ، Cu —— $4,2\ \frac{eV}{ذرة}$

على أساس طاقات الربط أو قوة الأواصر نصنف:

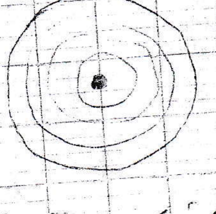
1- البلورات الجزيئية (بلورات الغازات الخاملة) (ما عدا الهيليوم He لأنه شاذ)
2- البلورات الأيونية: $NaCl$ ، ... الخ
3- البلورات التساهمية: التي تملك طاقات ربط عالية
4- البلورات المعدنية: Fe ، Co ، Cu ... الخ (مواد موصلة).
5- بلورات الأواصر الهيدروجينية: (متوفرة في كل المواد العضوية)

1. البلورات الجزيئية

: وهي بلورات الغازات الخاملة عند درجات الحرارة الواطئة جدا

طاقة تكوينها هي $0,08\ \frac{eV}{ذرة}$

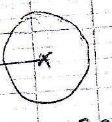
مثال: النيون: تشكل الذرة كروي



نتيجة لحركة الإلكترونات في ذراتها لا ينطبق مركز الشحنات الموجبة مع مركز السالبة (ولكنه في المعدل الزمني منطبقا) عندئذ نتعامل مع الذرات على أنها ثنائيات قطب آنية تتفاعل تجاذبيا تحدث قوة تدعى قوة (فان - در - والز)

- نكمن التطرق إلى ذرات الغاز الخامل على أن الشحنات السالبة والموجبة تهتزان

$\ominus$〰〰$\oplus$



$$\vec{E} = \frac{2\vec{P_1}}{r^3}$$

r

$$\vec{P_2} = \alpha\,\vec{E}_{P_1} = \frac{2\alpha\,\vec{P_1}}{r^3}$$

α الإستقطابية

$$U_{12}(r) = -\frac{2P_1 \cdot P_2}{r^3}$$

$$\boxed{U_{12} = -\frac{C}{r^6}} \longleftarrow \text{طاقة التجاذب}$$

$$C = 4\alpha P_1^2 \longrightarrow cgs \quad , \quad C = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\,4\alpha P_1^2 \longrightarrow MKS$$

وحداته $[r_0]^3$

نأخذ $P_1 = e r_0$ ، $r_0 = 1\,A°$ نصف قطر الذرة

$$\boxed{C = 10^{-58}\ erg \cdot cm^6}$$

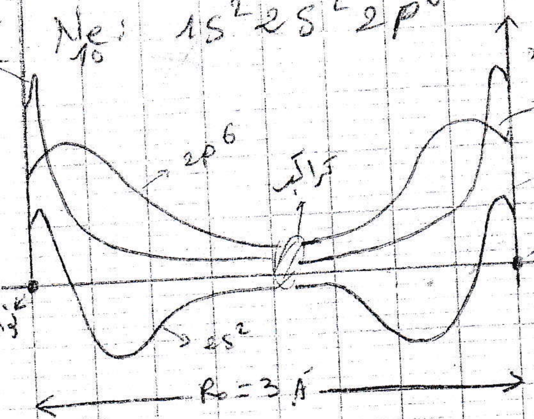
مثال: $r(Ar) = 3,7\,A°$ $\Longrightarrow$ $U_{12}(Ar) \simeq 0,02\ eV$ وهذه قليلة جدا

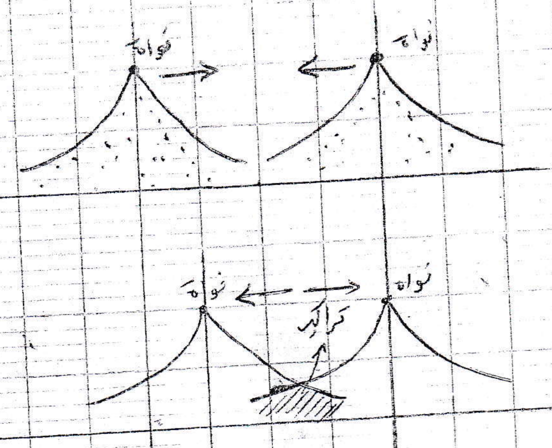
لذلك القيمة العملية لـ C أكبر بكثير من 10^{-58}

3-4

دالتا موجة النواة Ne.

$\underset{10}{Ne}: 1s^2 2s^2 2p^6$





رسم تخطيطي.

* تنشأ قوة التنافر نتيجة وجود مبدأ باولي ينص على أنه لا يمكن لإلكترونين أن يشغلا نفس الحالة الكوانتية (لهما نفس السبين).

هناك قانونان: B/r^{12} ، $A\,e^{-r/\rho}$ لطاقة التنافر

نختار القانون الأول:

طاقة التفاعل بين ذرتين i و j $\quad U_{ij} = \dfrac{B}{r_{ij}^{12}} - \dfrac{C}{r_{ij}^{6}}$

$$\begin{cases} B = 4\epsilon\sigma^{12} \\ C = 4\epsilon\sigma^{6} \end{cases}$$

σ ، ϵ ثوابت عمليا و توجد في جداول.

$\AA$ نصف قطر القلب الإلكتروني.

$\AA$ شدة القوة بين ذرتين

قانون لينارد-جونز

لذرتين فقط $\quad \boxed{U_{ij}(r) = 4\epsilon\left[\left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\dfrac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right]}$

بالنسبة لطاقة الذرة بتفاعلها مع كل الذرات الأخرى:

$$\boxed{U_i = \sum_{j\neq i} U_{ij}}$$

لو كان في البلورة المدروسة N من الذرات عندئذ طاقتها الداخلية الكلية تساوي:

$$\boxed{U_{TOT} = \frac{1}{2} N \sum_{j\neq i} U_{ij}}$$

بالتعويض في علاقة لينارد-جونز

$$U_{TOT} = \frac{1}{2} N (4\epsilon)\left[\sum_{j\neq i}\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \sum_{j\neq i}\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$$

نأخذ R: مسافة الجوار الأقرب

$$U_{TOT} = 2N\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}\sum_{j\neq i}\left(\frac{R}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\sum_{j}\left(\frac{R}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$$

يمكن أن نضع

$$r_{ij} = P_{ij} R$$

$P_{ij} = 1, 2, 3, \ldots$

عند تذ :

$$\boxed{U_{TOT} = 2N\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} A_{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} A_{6}\right]}$$

حيث ، $A_6 = \sum_j (P_{ij})^{-6}$ ، $A_{12} = \sum (P_{ij})^{-12}$ وعلى العموم $A_n = \sum (P_{ij})^{-n}$

* ونركز بالدراسة على بلورات fcc لأن كل بلورات الغازات الخاملة لها التركيب fcc
بالنسبة لـ fcc لدينا :

$A_{12} = 12,1318$, $A_6 = 14,4539$

وعموما $\lim_{n\to\infty} A_n \longrightarrow Z$ (العدد التناسقي)

* اختيار (الأس) نعتمد على مدى التفاعل مع الجوار، ولوحظ عمليا أن العدد
أن العدد (12) هو المناسب.

$\Rightarrow$ $U_{TOT} = 2N\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} 12,13 - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} 14,4\right]$

R : مسافة الجوار الأقرب R_0 : مسافة الجوار الأقرب عند التوازن.

عند التوازن تكون U_{TOT} أقل ما يمكن أي $\frac{dU_{TOT}}{dR} = 0$

$$\frac{dU_{TOT}}{dR} = 0 \Longrightarrow \boxed{R_0 = 1,09\sigma}$$

الاختلاف بين العملي والنظري يزداد بنقصان العدد الذري (Z).
وهذا راجع إلى إهمالنا للطاقة الحركية التي يزداد تأثيرها كلما إنخفضت كتلة الذرة مثل حالة الهيليوم.

$$U_{TOT}(R=R_0) = -8,6\,N\epsilon$$

نجد تطابقا بين العملي والنظري كلما ازداد العدد الذري.

معامل الإنضغاط الحجمي :

$$\frac{1}{K} = B = -V\left(\frac{dP}{dV}\right)_T$$

K : الإنضغاطية

B : يقاس عمليا على أنه يمثل مقدار قساوة البلورة
كلما كانت B كبيرة كلما كانت البلورة قاسية.

$$dU = T\,dS - P\,dV$$

$T = 0°K \Rightarrow dU = -P\,dV \Rightarrow P = -\frac{dU}{dV}$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} \Rightarrow B = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_T$$

$B = V \cdot \frac{d^2U_{TOT}}{dV^2}$ عند التوازن في درجة الصفر المطلق تصبح B :

V = عدد الذرات $\times$ الحجم المخصص لذرة واحدة

V : حجم البلورة

$$\boxed{\begin{array}{l} V = Na^3 \\ V = N\frac{a^3}{2} \end{array}}$$

—— sc

—— bcc

fcc $V = N\frac{a^3}{4}$

5-4

$$a = R\sqrt{2} \Leftarrow R = \frac{\sqrt{2}\,a}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad : fcc \text{ في}$$

$$\Rightarrow V = \frac{N}{4}\left(R\sqrt{2}\right)^3 = \frac{N}{4} R^3\, 2\sqrt{2}$$

$$\boxed{V = \frac{N}{\sqrt{2}} R^3} \Rightarrow U_{TOT} \text{ نعوض في عبارة}$$

$$U_{TOT} = 12,13\,(2N\epsilon)\frac{\sigma^{12}}{\frac{4V^4}{N^4}} - 14,45\,(2N\epsilon)\frac{\sigma^6}{\frac{2V^2}{N^2}}$$

$$\boxed{U_{TOT} = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}}$$

حيث:

$$b_{12} = \frac{\cancel{1}\cdot 12,13 \cdot N^5 \epsilon \sigma^{12}}{\cancel{2}\quad 2}$$

$$b_6 = (14,45)\, N^3 \epsilon \sigma^6$$

$$\frac{dU_{TOT}}{dV} = \frac{-4b_{12}}{V^5} - \frac{2b_6}{V^3}, \quad \frac{d^2U_{TOT}}{dV^2} = \frac{20\,b_{12}}{V^6} - \frac{6\,b_6}{V^4}$$

$$B = V\left(\frac{d^2U_{TOT}}{dV^2}\right) = \frac{20\,b_{12}}{V^5} - \frac{6\,b_6}{V^3}$$

$$V_0 = \frac{N}{\sqrt{2}} R_0^3 = \frac{N}{\sqrt{2}} (1,09)^3 \sigma^3$$

نعوض فنجد:

$$\boxed{B = 75,15\, \epsilon/\sigma^3} \leftarrow \text{عند التوازن}$$

وهذه القيمة من العملي المباشر ويزداد الاختلاف بنقصان الكتلة الذرية وهذا ناتج عن إهمالنا للطاقة الحركية التي تزداد بنقصان الكتلة الذرية.

* وقوة فاندروالز تكون موجودة دائما بين ذرات الجسم الصلب ولكنها تكون غير محسوسة بالنسبة لبقية الأواصر كالأيونية لضعف طاقتها.
كما أنها موجودة في الحالة الغازية والسائلة. والدليل على ذلك وجود معادلة الحالة للغازات الطبيعية $(P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT$ وكذلك وجود اللزوجة في السوائل.

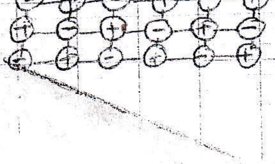
* وقوة فاندروالز تكون موجودة سواء كانت الجزيئات قطبية أو لاقطبية.

البلورات الأيونية :- وتخص:

هاليدات الهالوجينات

$\leftarrow (F, Cl, I, Br)^{\ominus}$

$\downarrow (Li, Na, K, Rb, Cs)^{\oplus}$



هذه المركبات تتبلور كلها بالصورة (NaCl) عدا مركبات Cs

6-4

التجربة النظرية :

$Na + 5,14\ ev = Na^+ + e^-$

$Cl + e^- = Cl^- + 3,6\ ev$

$x = (5,14 - 3,61) = 2,8\ ev$

$y = 7,9 \frac{ev}{جزيء}$ عمليًا طاقة الربط في جزيء NaCl

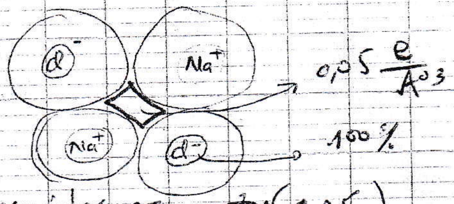
$x \{$ طاقة الأيونات — طاقة الذرات $\} y$

$Y = -K\frac{q_1 q_2}{r} \simeq 5,1\ ev$ وعند حساب الطاقة الكهروساكنية :

وهذه طاقة عندما تكون الكثافة الالكترونية صغيرة

${}_{11}Na : 1s^2 2s^2 2p^6 \boxed{3s^1}$

${}_{17}Cl : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \boxed{3p^5}$



$(0,05)$ تمثل كثافة الالكترونات بين الأيونات وهي صغيرة جدًا لذلك نطبق قانون كولون.

$$U_{ij} = \pm \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \text{ — (MKS)}$$

$Na^+_i \xrightarrow{r_{ij}} Cl^-_j$

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} \longrightarrow$$ طاقة الأيون i الناتجة عن جميع أيونات البلورة j

نفترض أنه عندنا $(2N)$ أيون في البلورة . (N جزيء)

$$U_{TOT} = N U_i = N \sum_{j \neq i} U_{ij} = \frac{N q^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\sum_j \frac{\pm}{r_{ij}} \right)$$

طاقة مادلونغ

$r_{ij} = R\, P_{ij}$ $\quad$ R : فاصلة الجوار الأقرب

$$U^{(1)}_{TOT} = -\frac{N q^2}{4\pi\varepsilon R}\left(\sum_j \frac{\pm}{P_{ij}} \right)$$

$$\alpha = \sum \frac{\pm}{P_{ij}} \Rightarrow U^{(1)}_{TOT} = -\frac{N q^2}{4\pi\varepsilon_0 R} |\alpha|$$

الإشارة ⊖ وهذا حتى تكون الطاقة U_{TOT} تجاذبية

$\alpha = \sum \frac{\pm}{P_{ij}}$: ثابت مادلونغ

حساب ثابت مادلونغ للشبكة الخطية :

نختار ذرة معينة ونسميها i

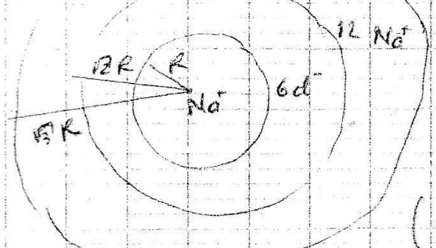
$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{(\pm)}{r_{ij}} = \frac{2}{R} - \frac{2}{2R} + \frac{2}{3R} - \frac{2}{4R} + \cdots$$

$$\Rightarrow \alpha = 2\underbrace{\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots\right)}_{\ln 2} = 2\ln 2$$

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

$$U_{TOT}^{(1)} = -\frac{N q^2}{4\pi\varepsilon_0 R}(2\ln 2) \longrightarrow$$ للبلورة الخطية

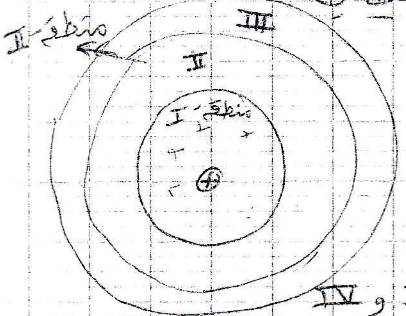
حساب α للبلورة NaCl :-



$$\frac{\alpha}{R} = \frac{6}{R} - \frac{12}{\sqrt{2}R} + \frac{8}{\sqrt{3}R} - \cdots + \cdots$$

هذه معادلة معقدة بحيث لا يمكن حساب α.
وكونها غير متقاربة لذلك إقترح العالم (إيفن)

طريقة ايفن
- نختار ايون (موجب) ثم نختار مجموعة أيونات تحيط به بحيث تكون مجموعة الشحنات معدوم (منطقة I)
ونحسب α_1 ،



نأخذ منطقة ثانية (II) بحيث تكون مجموعة الشحنات الموجودة في II ولا توجد في I معدومة.
ونحسب α_2 . ونفس الشيء بالنسبة للمنطقة III و IV

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3 \cdots$$

$$\boxed{\alpha_{\text{الكلية}} = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}$$

أما α_4 ، α_5 ... تكون صغيرة جدا يمكن إهمالها

- ومنه له جدول يعطي بعض قيم α.

	$\lvert\alpha\rvert$		
bcc →	1,79186	NaCl →	1,74756
fcc →	1,79175	CsCl →	1,76267
Sc →	1,76012	ZnS →	1,6381
الماس →	1,671		
hcp →	1,79168		

طاقة التجاذب :-

$$U_{TOT}^{(1)} = -N\frac{q^2\lvert\alpha\rvert}{R} \longrightarrow (c.g.s)$$

طاقة التفاعل التنافري :- منشأها هو مبدأ باولي.

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho}$$

λ ، ρ وسيطين يؤخذان تجريبيا.
تشمل الدراسة التفاعل بين الجوار الأقرب (Z) العدد التناسقي (الجوار الأول)

$$U_{TOT}^{(2)} = N z\frac{\lambda e^{-R/\rho}}{1} \quad , \quad R = r_{ij}$$

$$\boxed{U_{TOT} = U_{TOT}^{(1)} + U_{TOT}^{(2)} = -N\frac{q^2\lvert\alpha\rvert}{R} + N z \lambda e^{-R/\rho}}$$

هذه العلاقة تمثل الطاقة الكامنة وهي تساوي الطاقة الكلية ، بإهمال الطاقة الحركية خصوصا في الصفر المطلق وعلى هذا الأساس يمكن اعتبارها طاقة الربط ~~مقاسة بالنسبة~~ بالنسبة لطاقة مجموعة الأيونات المنفصلة

$$\frac{dU_{TOT}}{dR}=0 \longrightarrow$$ في حالة التوازن

$$\frac{dU_{TOT}}{dR}=\left(N\frac{q^2|\alpha|}{R^2}-\frac{Nz}{\rho}e^{-R/\rho}\right)_{R=R_0}=0$$

$$R_0^2\, e^{-R/\rho}=\frac{q^2|\alpha|\rho}{z\lambda}$$ شرط التوازن.

ومنه طاقة التوازن.

$$U_{TOT}(R_0)=N\frac{q^2|\alpha|}{R_0}\left(1-\rho/R_0\right) \qquad \rho/R_0\sim 0,1$$

العلاقة تدل أن طاقة مودلنك هي التي تلعب دورا أساسيا في الروابط الأيونية ، ولإثبات ذلك نأخذ.

معامل المرونة الحجمية B.

$$B=\left[V\frac{d^2U_{TOT}}{dV^2}\right] \quad , \quad \frac{dU_{TOT}}{dV}=\frac{dU_{TOT}}{dR}\cdot\frac{dR}{dV}$$

$$\frac{d^2U_{TOT}}{dV^2}=\frac{dU_{TOT}}{dR}\cdot\frac{d^2R}{dV^2}+\frac{d^2U_{TOT}}{dR^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2$$

عند التوازن $\frac{dU_{TOT}}{dR}=0$

(أقل قيمة U_{TOT}).

$$B=\left(V\left(\frac{d^2U_{TOT}}{dR^2}\right)_{R=R_0}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2_{R=R_0}\right).$$

مثال : NaCl

الحجم المخصص لزوج من الأيونات $fcc \longrightarrow \frac{a^3}{4}$

لجزيئة واحدة $\frac{a^3}{4}$

عدد الجزيئات N

$$V=N\frac{a^3}{4}$$ من التركيب البلوري $\leftarrow a=2R$

$$V=N\frac{8R^3}{4}=2NR^3 \quad , \quad \frac{dV}{dR}=6NR^2$$

$$B=\left(2NR^3\left(\frac{1}{6NR^2}\right)^2\frac{d^2U_{TOT}}{dR^2}\right)$$

لحساب المشتق الثاني لـ U_{TOT} نرجع لعبارة U_{TOT} قبل التوازن ونشتق وبعد ذلك نعوض $R=R_0$.

$$U_{TOT}=-N\frac{q^2|\alpha|}{R}+Nz\lambda e^{-R/\rho}$$

9-1

$$\frac{dU_{TOT}}{dR} = N\frac{g^2|\alpha|}{R^2} - \frac{NZ\lambda}{1}\rho\, e^{-R/\rho}$$

$$\frac{d^2U_{TOT}}{dR^2} = -2N\frac{g^2|\alpha|}{R^3} + NZ\lambda\rho^2 e^{-R/\rho}$$

$$B = \left(2\alpha R^3 \frac{1}{16 N R^3}\right)^2\left(-2N\frac{g^2|\alpha|}{R^2} + NZ\lambda\rho^2 e^{-R/\rho}\right)\Big|_{R=R_0}$$

ونستعمل شرط التوازن :

$$R_0^2\, e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho|\alpha|g^2}{Z\lambda} \qquad B = \frac{|\alpha| g^2}{18 R_0^4}\left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right)$$

c.g.s $\qquad$ MKS

$$g^2 \longrightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \qquad \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9.10^9$$

يمكن قياس $U_{TOT}(R_0)$ من حرارة التسخين ويمكن قياس B معامل الحجم الانضغاطي مباشرة نتحصل على ρ و g.

تحسب بالأشعة السينية R_0

مثلا KCl ، عمليا

$$B = 1,97.10^{12}\frac{N}{m^2} \Big/ R_0 \qquad B = 3,14\,A^\circ$$

$$\alpha = 1,75$$

نظري $\frac{R_0}{\rho} = 10,4 \qquad \rho \simeq 0,3\,A^\circ$

نظري $\frac{U_{TOT}(R)}{N} = -7.26\,eV \;/\; exp = -7,39\,eV$

من شرط التوازن .

$$Z\lambda = \frac{\rho|\alpha|g^2}{R_0^2}\, e^{R_0/\rho} = 3,8.10^{-8}\ eV\rho$$

$$Z = 6 \,,\quad \lambda = \dots$$

البلورات التساهمية :- (كربون - سليكون)

وتتميز هذه البلورات بكون

① - فاصلة الجوار الأقرب R_0 قليلة .

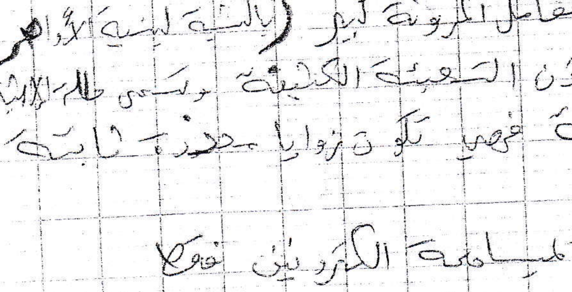
- طاقة التكوين عالية

- معامل المرونة كبير (بالنسبة لبنية الأواصر

② عدد الجوار الأقرب محدود ولا يخضع لقانون التعبئة الكثيفة ويسمى طلب الإشباع والأواصر التساهمية لها خاصية اتجاهية فهي تكون زوايا محددة ثابتة لمركب معين

- تتكون الأصرة التساهمية الواحدة بمساهمة الكترونين فقط

نأخذ ذرتين من الهيدروجين



يوجد احتمال ضيالي لقفز الالكترونين مكان بعضهما البعض 10^{14} سنة (مهملة)

$$\psi_a(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\, e^{-r_{a1}/a_0}$$

a_0 نصف قطر بور

10-6

$$\Psi_b(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_{b2}}{a_0}}$$

$$\left.\begin{aligned} H_a^\circ \Psi_a(1) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}}\right)\Psi_a(1) = E_0 \Psi_a(1) \\ H_b^\circ \Psi_b(2) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b1}}\right)\Psi_b(2) = E_0 \Psi_b(2) \end{aligned}\right\} 2E_0$$

طاقة المجموعة.

وعند نقصان المسافة إلى A° 4 تصبح إمكانية تبادل الإلكترونات بين الذرات مرة في 10^{-16} ثانية. إذن عندئذ علينا الحديث فقط عن الكترونات ينتسبان لجزيئة الهيدروجين

عندئذ يوصف الإلكترونان بالدالة (Ψ_1^2) التي تحقق معادلة شرودينغر التالية

$$\left[H^\circ + V(1,2)\right]\Psi(1,2) = \varepsilon \Psi(1,2)$$

$H_0 = H_b^\circ + H_a^\circ$ ، V الاضطراب من طاقة التفاعل.

نطبق نظرية الاضطراب

H de Perturbation

$$V(1,2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} + \frac{e^2}{R}$$

وندرس حالتي السبين

(متعاكسان في نفس الإتجاه).

الحالة الأولى: حالة التناظر

$$\downarrow\uparrow_S \quad \mathcal{E}_S = 2E_0 + \frac{K+A}{1-S^2}$$

K طاقة كهروستاتيكية $K < 0$

A طاقة التبادل $A < 0$ $\quad 1 \xleftrightarrow{} 2$

$1 \geq S \geq 0$ رغم نظرية ثابت اللاتعامد.

$2E_0$ طاقة المجموعة.

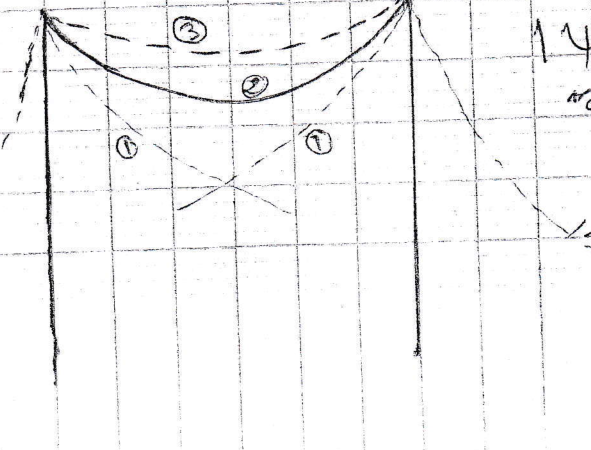
$\mathcal{E}_S > 2E_0$ و المجموعة مستقرة لذلك تتوالد لدينا جزيئة هيدروجين.

الحالة الثانية الحالة ضد تناظرية.

$$\mathcal{E}_A = 2E_0 + \frac{K-A}{A-S^2}$$

$|A| > |K|$ ، $\mathcal{E}_A > 2E_0$

إذن تتوالد قوة تنافر بينهما ولا تتشكل جزيئة



① الذرات منفصلة

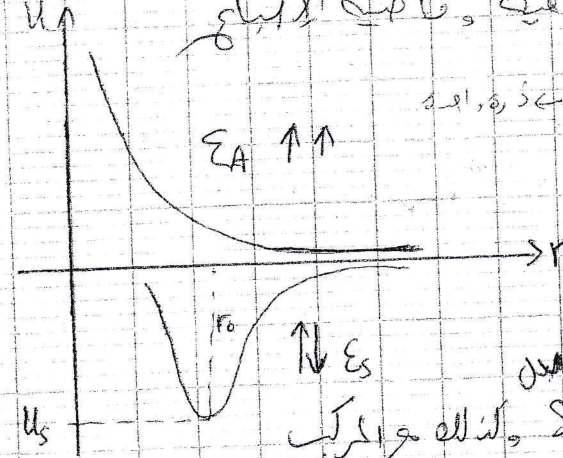
② $|\Psi_b(1)|^2 + |\Psi_a(1)|^2$

③ الحسابات المباشرة باستخدام نظرية الاضطراب

حيث يلاحظ أن الكثافة الإلكترونية

تكون عالية لذلك فلها خاصية الإتجاهية وخاصية الإشباع

الأصرة التساهمية . C-C



$$\left.\begin{array}{l} 1s^2\,2s^2\,2p^2 \\ 1s^2\,2s^2\,2p^2 \end{array}\right\}$$ ذرة واحدة

$1s^2\,2s^1\,2p^3$ ذرة داخلة في التفاعل

كل ذرة كربون يمكن أن تحاط بأربعة جواهر أقرب ($Z=4$) وهذا ما يحدث في الألماس وبنفس الأسلوب نتعامل مع السيليكون Si والذلك مع المركب (أنتيمون الأنديوم $InSb$)

وهذه المواد إما أن تكون عازلة أو نصف موصلة

الأصرة الأيونية التساهمية

يوجد عدد قليل جداً من المواد الصلبة ذات الأصرة الأيونية المحضة أو التساهمية المحضة

ونسبة ~~الأصرة~~ أيونية الأصرة الأيونية - التساهمية تعتمد على طاقة تأين الذرة وطاقة الإلتحام الإلكتروني وطاقة السالبية الكهربائية f/x عشق الإلكترون #

يوجد سلم لقياس السالبية الكهربائية وهنا تعاريف كثيرة أما الوحدات في الوقت الحالي فهي وحدات بولنك وأقدم تعريف لها

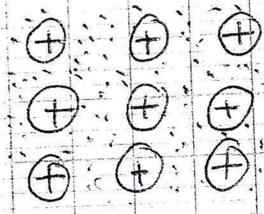
$\frac{1}{2}$ (طاقة الإلتحام + طاقة التأين)

ويستخدم في الأبعاد الكلاسيكية.

الأصرة المعدنية

الأصرة المعدنية: — آصرة المعادن لا يمكن أن تكون من نوع فاندرفالز ولا يمكن أن تكون أيونية بسبب عدم تكوين أيونات متعاكسة الإشارة ولا يمكن أن تكون تساهمية بسبب عدم استطاعة الإلكترونات الخارجية لتكوين أواصر تساهمية حسب العدد التساهمي ~~لذلك~~

إذن فهذه آصرة من نوع جديد.



ويمكن تصور المعدن على أنه أيونات موجبة تكوّن التركيب البلوري ومحاطة ببحر من الإلكترونات المشتركة عن كل الذرات وهذه الإلكترونات تكتسب شكل البلورة.

يقوم غاز الإلكترونات بإزالة (تنحية) قوى التنافر بين الأيونات للوصول إلى حالة التوازن.

$$U_{es} = -\frac{1}{2}(2N)\frac{Z^* e^2 |\alpha|}{r_0} \quad , \quad r_0 = \frac{R_0}{2}$$

$R_0 \leftarrow$ مسافة الجوار الأقرب

Z^* التكافؤ. $\in \mathbb{R}$

ويمكن تصور البلورة على أساس أنها أيونية متكونة من N أيون موجب و N أيون سالب شحنة الأيون الموجب $(Z^* e)$ والطاقة الكهروستاتيكية $\boxed{U_{es}}$

* تطبيق المعادلة السابقة على عنصر البريليوم

فاشل

$Be\ (hcp) \Rightarrow Z^* = 2, \quad r_0(\text{Å}) = 1.841, \quad \alpha = 1.79168$

$U_{es}/2N = -41.53, \quad \frac{U_{es}}{2N} - I_c = -14.0,$

التجريبي $U_{TOT}(R_0)_{(exp)} = -3.33$

$Na\ (Bcc) \quad Z^* = 1, \quad r_0 = 2.08, \quad \alpha = 1.7918, \quad \frac{U_{es}}{2N} = -6.19$

$\frac{U_{es}}{2N} - I_i = -1.05, \quad U_{TOT}(R_0) = -1.23$

هذا النموذج يصلح للعناصر مثل Na , Li , K

ولا يصلح للعناصر مثل Be وسبب ذلك هو إهمالنا لطاقة التنافر بين الأيونات الموجبة.

بما أن كثافة الإلكترونات عالية يجب أن نتعامل مع الموضوع من الفيزياء الكمية.

أما بالنسبة للعناصر الانتقالية الحديدية أو الترابيات النادرة حيث تكون المدارات الداخلية $3d$ و $4f$ غير ممتلئة فإن لها خواص مغناطيسية تؤثر بشكل كبير على ~~الأصرة~~ طاقة الربط Ce

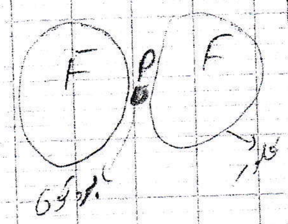
الآصرة المعدنية

13-4

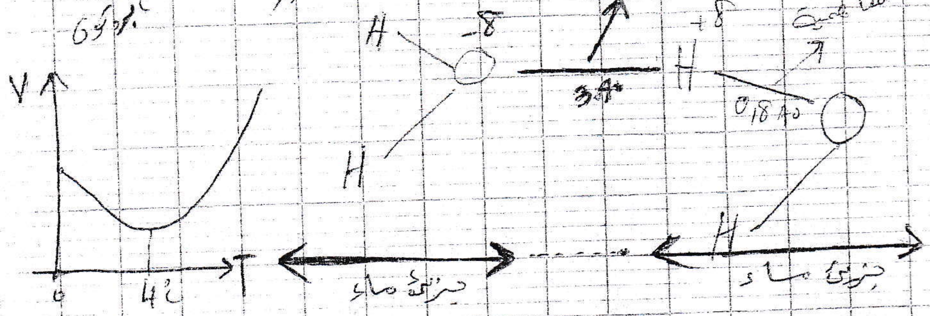
الأواصر الهيدروجينية :

تتكون عندما يتفاعل الهيدروجين مع ذرات ذات سالبية كهربائية عالية بحيث تسلب منه الالكترون ويبقى عاريا البروتون وطاقة الربط صغيرة في حدود 0,1 eV ~~HF_2 مثلا~~

① ، مثال HF_2



2 - الثلج :



عند تسخين الثلج ينقص حجمه في البداية وعند بلوغ الدرجة 4°C يبدأ الحجم في الزيادة . لأنه في البداية (0 — 4) تتكسر الروابط الهيدروجينية فتقترب الجزيئات من بعضها وبالتالي ينقص الحجم أما ابتداء من 4°C فعادة يبدأ الحجم في الازدياد الطبيعي .

الممتدات (Les Tenseur).

1- تمثيل عمليات التناظر بالممتدات :

نتصور ارتباط محاور احداثيات $\Sigma \; X_1 X_2 X_3$ مع البلورة وعملية التناظر تؤثر على هذه الاحداثيات لتجعلها $\Sigma' \; X_1' X_2' X_3'$ والعلاقة الرابطة بين جيوب تمام توجيه Σ و Σ' نسميها ممتدا .

$$X_1 \; X_2 \; X_3 \longrightarrow X_1' \; X_2' \; X_3'$$

	X_1	X_2	X_3
X_1'	$\cos(X_1', X_1) = c_{11}$	$\cos(X_1', X_2) = c_{12}$	$\cos(X_1', X_3) = c_{13}$
X_2'	$\cos(X_2', X_1) = c_{21}$	$\cos(X_2', X_2)$ c_{22}	$\cos(X_2', X_3)$ c_{23}
X_3'	$\cos(X_3', X_1)$ c_{31}	$\cos(X_3', X_2)$ c_{32}	$\cos(X_3', X_3)$ c_{33}

$\equiv$

	X_1	X_2	X_3
X_1'	c_{11}	c_{12}	c_{13}
X_2'	c_{21}	c_{22}	c_{23}
X_3'	c_{31}	c_{32}	c_{33}

يمكن تصور العملية مكونة من مصفوفة مكونة من جيوب تمام التوجيه

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix} \qquad \begin{aligned} c_{11}^2 + c_{12}^2 + c_{13}^2 &= 1 \\ c_{21}^2 + c_{22}^2 + c_{23}^2 &= 1 \\ c_{31}^2 + c_{32}^2 + c_{33}^2 &= 1 \end{aligned}$$

نظامية الأولى : $\sum_{k=1}^{3} C_{ik} C_{jk} = 1 \quad i = j$