الفصل الخامس

الأواصر (الروابط) البلورية

1 - مقدمة :

درسنا في الفصل الثالث كيفية تصنيف المواد الصلبة على أساس تناظر البلورات. ولكن هذا التصنيف يستند على سمة (Aspect) واحدة من سمات الجسم الصلب وهي التناظر الهندسي. ولم يتطرق هذا التصنيف الى طبيعة الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة المصنفة. فمثلا لو ندرس بلورات أية فئة بلورية من الفئات السبع سنلاحظ وجود خواصا كهربائية وميكانيكية وضوئية لعناصرها مختلفة جدا عن بعضها. معنى هذا أن التصنيف أعلاه لم يلحظ الخواص الفيزيائية للصلب المصنف.

وبالامكان استحداث تصنيف آخر يعتمد على تركيب وتوزيع الكترونات التكافؤ الذرية. وهذه الالكترونات هي التي تتأثر تماما عند دخول الذرة في تفاعلات مكونة الجسم الصلب، وهي بخلاف الالكترونات القلبية (core electrons) والمرتبطة شديداً مع أنويتها والتي تتأثر بشكل قليل جدا عند دخول الذرة الحرة مكونة بلورة. أي أن التصنيف يتم على أساس تأثر الكترونات التكافؤ أو على أساس سبب هذا التأثر وهو الأواصر الرابطة بين الذرات. اذن تصنف المواد الصلبة على أساس الاواصر البلورية الرابطة بين الذرات أو الجزيئات.

ان وجود المادة الصلبة وتماسكها مشروط بوجود قوى رابطة داخلية بين ذرات أو جزيئات أو أيونات التركيب البلوري. وبالاضافة الى قوى التجاذب هذه، يجب توفر قوى أخرى نافرة بين ذرات المادة الصلبة تمنع فريدا من تقاربها الناتج عن قوى الجذب. عندئذ نقول بأن كل عناصر الجسم الصلب موجودة في حالة معينة من التوازن أو الاستقرار، أي أن ذرات الجسم الصلب توجد عند مواضع توازناتها المشترطة بالقوتين المتعاكستين أعلاه. ونذكر بأن طبيعة قوى التجاذب تختلف عن طبيعة قوى التنافر، وهذا الاختلاف ناشيء عن اختلاف المنشأ.

• ديوان المطبوعات الجامعية •
02.2984

وعلى العموم، ان طبيعة القوى بين ذرات الجسم الصلب ذات أساس كهربائي فالأساس المغناطيسي أو الثقالي لا يولد قوى بهذه الدرجة التي تعطي الصفات الميكانيكية المعروفة للاجسام الصلبة. وليس المقصود بالقوى ذات الأساس الكهربائي بأنها متماثلة بنوعها وقوانينها ومقاديرها، فهي مختلفة عن بعضها تماما مع كون أساسها كهربائي، والاختلاف هذا هو المسؤول عن اختلاف خصائص الأجسام الصلبة وعلى الخصوص الميكانيكية منها كالمرونة والصلابة - - - الخ .

تدرس الموضوع على العموم من ناحية الطاقة فالمعروف من قوانين الديناميكا الحرارية (الثرموديناميكا) أن مجموعة ذرات تكون مستقرة عندما تؤول طاقتها الحرة F الى أقل قيمة ممكنة لها:

$$F = U - TS \qquad (1-5)$$

حيث U - الطاقة الداخلية الكلية (الكامنة والحركية)، T - درجة الحرارة و S - الانتروبيا. وعند دراسة الجسم الصلب بدرجات الحرارة المنخفضة جدا، يمكن اهمال الحد TS . معنى هذا أنه لكي يتولد جسم صلب من ذرات متفرقة يجب أن يكون مجموع الطاقات الداخلية له (الكامنة والحركية) أقل من مجموع طاقات ذرات الحركية المنفصلة* . وفرق الطاقة هذا يسمّى طاقة الربط (cohesive energy)

أو التكوين، والعكس. فعندما يعطى الجسم طاقة بقدر طاقة تكوينه فانه يتحول الى ذرات منفصلة غير متفاعلة. معنى هذا أن الطاقة الكامنة للجسم الصلب عند درجات الحرارة المنخفضة جدا (أي باهمال الطاقات الحركية لذراته) تساوي طاقة الربط .

---

* والمقصود هو أقل طاقة حركية للذرات المنفصلة واللازمة لتكوين الجسم الصلب.

لوحظ عمليا أن أقل قيمة لطاقة الربط موجودة لبلورات الغازات الخاملة فهي تساوي حوالي 0,08 الكترون فولت (eV) لكل ذرة بالنسبة لبلورة الأركون. وهذه القيمة أقل بكثير من طاقات الربط في بلورات العناصر (C ، Si ، Ge ...) والتي تبلغ حوالي 4,64 eV لكل ذرة بالنسبة للسليكون. أما لبلورات العناصر القلوية (Li ، K ، Na ....) فقيم طاقات ربطها تقع وسطا بين القيمتين أعلاه وتساوي حوالي 1,13 eV لكل ذرة في بلورة الصوديوم. ولبلورات العناصر الانتقالية (Fe ، Co ، Cu ....) طاقات ربط عالية فمثلا تبلغ طاقة الربط لبلورة الحديد حوالي 4,29 eV لكل ذرة.

وسنذكر أهم أربعة أنواع من بلورات الجسم الصلب، والتي على أساسها تصنف المواد الصلبة بخواصها الفيزيائية. وهذا التقسيم يعتمد على على نوع الاواصر الرابطة بين الذرات، وبالتالي اعتمادا على توزيع وطبيعة الكترونات التكافؤ في ذرات المواد المختلفة:

1 - البلورات الجزيئية
2 - البلورات الايونية أو التناسقية
3 - البلورات التساهمية
4 - البلورات المعدنية
5 - بلورات الأواصر الهيدروجينية.

ان موضوع حساب طاقات ربط المواد والعناصر يتم عن طريق الميكانيك الكمي، ولكن لوحظ أن استخدام حسابات ومفاهيم الميكانيكا التقليدية يؤدي الى نتائج تقريبية جيدة التطابق مع النتائج العملية خصوصا عندما تكون الأواصر متأتية من أيونات أو ثنائيات أقطاب كهربائية (dipoles) موزعة بشكل دوري والتي تسمّى على التوالي بالاواصر الأيونية وأواصر فان - در - والز (أو الثنائية القطب).

ولكن عندما تكون الكثافة الفضائية الالكترونية بين الأيونات كبيرة، بحيث لا يمكن تصوّر انتساب الالكترونات الى المراكز الأيونية (أي لا يمكن اعتبار الأواصر أيونية) في هذه الحالة نلجأ بالدراسة الى الميكانيكا الكمية: ومثل هذه الحالات تكوّن أواصر تدعى بالأواصر المعدنية أو التساهمية واللتان تتميزان عن بعضهما بعدم وجود توجه في الأولى وبوجوده في الثانية.

2 ـ البلورات الجزيئية

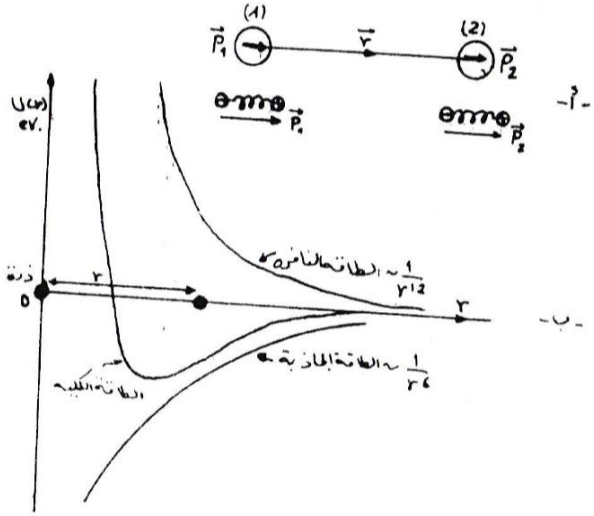
أ ـ قوة فان ـ در ـ والز:

عند درجات الحرارة الواطئة (24°K للنيون، 116°K للأكزينون) تتجمد الغازات الخاملة (Ne, Ar, Kr, Xe) مشكلة بلورات من النوع fcc.

ذرات الغازات الخاملة لها طاقات تأين كبيرة ومداراتها ممتلئة وتوزيع الالكترونات فيها كروي. عندئذ نتساءل ما هي طبيعة القوى بين هذه الذرات في البلورات خصوصا عندما نعلم بأن التوزيع الالكتروني للالكترونات في الذرات الحرة لا يختلف كثيرا عنه عند وجود هذه الذرات في البلورات وذلك لأن طاقة ربط الذرة في البلورة يساوي حوالي 1% أو أقل من طاقة تأين الذرة (طاقة تأين ذرة الأركون تساوي 15,76 eV وهي الطاقة اللازمة لاخراج الكترون واحد منها بينما طاقة الربط في البلورة تساوي حوالي 0,08 $\frac{eV}{\text{ذرة}}$)، أي أن طاقة الربط غير كافية لتشويه الغيمة الإلكترونية في الذرات وبالتالي تغيير التوزيع الالكتروني.

لقد فسر ظهور القوى بين هذه الذرات على أساس التفاعل بين ثنائيات القطب (dipoles) الكهربائية، وهذه القوى أو الأواصر تسمّى قوى فان ـ در ـ والز.

نتفحص الآن تفاعل ذرتين متعادلتين متماثلتين تماما، يبعدان عن بعضهما بالمسافة r الأكبر بكثير من نصف قطر أي من الذرتين المتفاعلتين. تتصور الذرة الواحدة متكونة من نواة محاطة بغيمة الكترونية بحيث أن مركز الشحنة السالبة (الالكترونات) منطبق على مركز الشحنة الموجبة (النواة). ولكن هذا الانطباق يتم في الحالة المتوسطة، فالموقع اللحظي لمركز شحنة الغمامة الالكترونية (وبسبب حركة الالكترونات) غير ثابت في نقطة واحدة بل متغير الموقع ولا ينطبق في كل اللحظات الزمنية على مركز الشحنات الموجبة (ولكن في المتوسط يكونان منطبقان على بعضهما). لذلك يظهر في أية لحظة زمنية عزم ثنائي قطب كهربائي $\vec{p}$. والشكل (5 ـ 1 أ) يمثل أنه في لحظة زمنية معينة يكون للذرة (1) عزم ثنائي



شكل (5 ـ 1)

قطب $\vec{P}_1$. وهذا الثنائي القطب يولد مجالا كهربائياً $\vec{E}$ عند مركز الذرة (2) يساوي $\vec{E} = \frac{2\vec{P}_1}{r^3}$. والمجال الكهربائي هذا يحث (Induce) في الذرة (2) عزم ثنائي قطب آخر يساوي: $\vec{P}_2 = \alpha \vec{E} = 2\alpha \vec{P}_1 / r^3$. وفي هذه اللحظة يتفاعل ثنائيا القطب $\vec{P}_1$ و $\vec{P}_2$ ، وطاقة التفاعل تساوي:

$$U_{12}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{P}_1 \cdot \vec{r})(\vec{P}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \qquad (2-5)$$

ونظرا لتوازي $\vec{P}_2$ ، $\vec{P}_1$ وانطباق خط عملهما على الخط الواصل بينهما (كأبسط حالة) فان الطاقة الكامنة توصف تقريبيا بالصورة التالية:

$$U_{12}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-2\vec{P}_1 \cdot \vec{P}_2}{r^3} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{4\alpha P_1^2}{r^6} \right)$$

حيث استعملنا الوحدات الدولية:

$$U_{12}(r) = -C / r^6 \qquad (3-5)$$

والاشارة السالبة دليل على أن قوة هذا التفاعل تجاذبية (بين الذرتين المتعادلتين) وهذه الطاقة تعتمد على ($1 / r^6$) لذلك فهي تتناقص " وتختفي" بسرعة فائقة بزيادة r .

والآن نقيّم الثابت C : $C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} 4\alpha P_1^2$: أن وحدات α هي (طول)^3 لذلك نفرض قيمتها في حدود r_0^3 (حيث r_0 - نصف قطر الذرة المساوي تقريبا 1 Å). وعزم ثنائي القطب يساوي er_0 لذلك نقدّر قيمة C :

$$C \simeq 9 \times 10^9 \times 4 (10^{-10})^3 (1{,}6 \times 10^{-19} \times 10^{-10})^2$$

أرك. سم^6 $\simeq 10^{-58}$ $C \simeq 10^{-77}$ جول. م^6 (4 - 5)

وعلى أساس مسافة الجوار الأقرب في بلورة الأركون المساوية الى $\frac{a}{\sqrt{2}} = 3{,}7$ Å

فان المعادلة (5 - 3) تعطي طاقة الجذب بالمقدار 0,03 eV. تقريبا . ولكن هذه القيمة قليلة جدامقارنة مع النتائج العملية ، لذلك نتوقع قيمة للثابت C أكبر مما هي عليه في المعادلة (5 - 4). على كل حال، تحسب قيمة C عملياً .

ونذكر أن قوة فان - در- والز، الموصوفة أعلاه لا تخص بلورات الغازات الخاملة فقط، فهي موجودة باستمرار متراكبة مع الأواصر من الأنواع الأخري، هذه الأواصر أقوى من أصرة فان - در- والز الضعيفة . ولكن قوة فان در والز تشكل الآصرة التجاذبية الوحيدة بالنسبة للبلورات الجزيئية (أو بلورات الغازات الخاملة) .

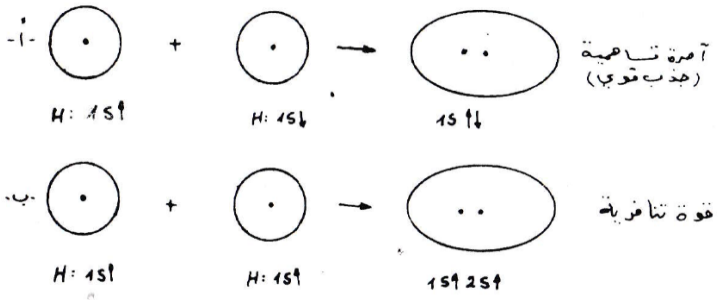
ب - قوة التنافر بين الذرات:

ان ما نتناوله أدناه حول أصل وطبيعة قوى التنافر بين الذرات هو في الواقع عاماً ولا يختص فقط للبلورات الجزيئية .

قوة التجاذب أعلاه (المعادلة 5 - 3) تقرب ذرات البلورات الجزيئية من بعضها البعض، ولكن هذه العملية لا تستمر بل يجب أن تتوقف عند حد معين، والا تداخلت الذرات ببعضها البعض. معنى هذا أنه أثناء عملية الاقتراب تظهر قوة نافرة تزداد كلما زاد الاقتراب. ندرس طبيعة وأصل قوة التنافر هذه .

ان سبب ظهور قوة التنافر بين الذرات يستند على مبدأ باولي: لا يمكن لالكترونين أن يشغلا نفس الحالة الكمية المحددة بالأعداد الكمية (بضمها العدد الكمي البرمي - السبيني s). لذلك فعند اقتراب ذرتين نحو بعضهما تبدأ غيمتاهما الالكترونية بالتداخل، ويصاحب هذا انتقال الكترونات من ذرة الى أخرى عند ما يتوافر مكان كمي التحديد لها أي عندما يتوفر في الذرة الأخرى حالات (states) غير مشغولة تسمح بأن تشغلها الكترونات. وهذا يحدث (مثلا) عند اقتراب ذرتا

الهيدروجين من بعضهما كما في الشكل(5 ـ 2) وذلك في الحالة الغازية : في الحالة (أ) يتعاكس برم الالكترونين لذلك يمكنهما أن يشبعا نفس المدار $1S^2$، وطاقة الربط تساوي 78,98 eV ـ حيث لم يؤثر مبدأ باولي * أو حيث يسمح



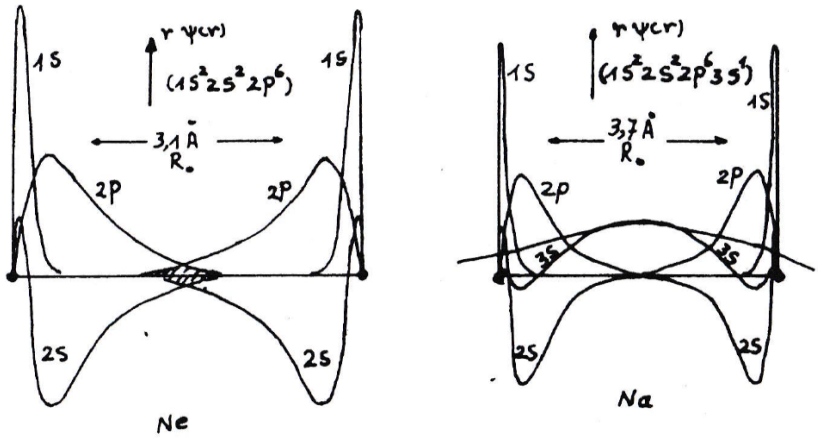
شكل (5 ـ 2)

مبدأ باولي. وفي الحالة (ب) يشغل كلا الالكترونان الحالة $1S\uparrow$ (لهما نفس اتجاه البرم)، لذلك فمبدأ باولي يجبر أحد الالكترونان $1S\uparrow$ بالانتقال نحو السوي $2S\uparrow$ وذلك لأن الحالة $1S\uparrow$ مشبعة من قبل الكترون واحد، وطاقة الربط في هذه الحالة 57,38 eV ـ . ان فرق طاقتا الربط بين الحالتين (أ) و(ب) متأتي عن قوة تنافر باولي ويساوي 19,6 eV وهو الزيادة في الطاقة (مع ملاحظة أننا أهملنا الطاقة الكولومية بين النواتين ـ البروتونين ـ والتي هي نفسها في كلا الحالتين أ، ب).

---

* القيمة تستنتج من الهيليوم. عند سماح مبدأ باولي تتكون آصرة قوية تجاذبية تسمّى التساهمية.

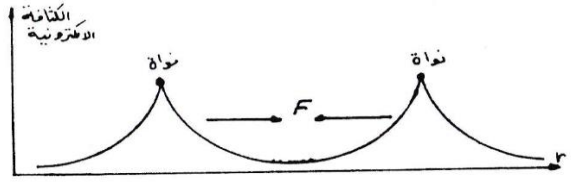
ولكن مثل حالة التراكب أعلاه لا يمكن أن تحدث للذرات الأكثر ثقلا وذلك لأن الأنوية محاطة بأغلفة الكترونية مغلقة (الالكترونات القلبية). لذلك فالتراكب بين الكترونات ذرتين يمكن أن يحدث للالكترونات التكافؤية الخارجية. وهذا موضح في الشكل (5 ـ 3) الذي يبين الحسابات النظرية للجزء القطري لتابع الموجة $r\psi(r)$ لذرتين من النيون ومن الصوديوم منفصلتين عن بعضهما بقدر مسافة الجوار



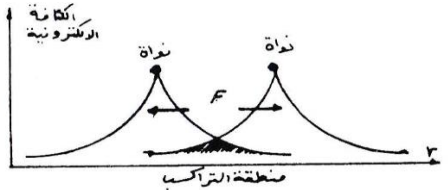
شكل (5 ـ 3)

الأقرب في البلورات R_o . ويبدو أن المدارات 2p و 3S متراكبة مع بعضها مما يولد قوة تنافرية تعادل عند الاتزان بقوة التجاذب الثنائية القطب بالنسبة للنيون. بينما يكون التراكب كبيرا وواضحا بين الالكترونات الخارجية 3S لذرات الصوديوم.

وعلى العموم، نقول بأن محاولة التراكب المناقضة لمبدأ باولي تؤدي الى ظهور قوة تنافر تمنع حدوثه كما في الشكل (5 ـ 4)، وهذا بدوره يؤدي الى زيادة طاقة المجموعة أو زيادة الطاقة الحركية للالكترونات المتراكبة. وطبيعة قوة التراكب هذه معتمدة بشكل كبير على المسافة بين الذرات r. وطاقة التنافر* تؤخذ في العادة الصورة B/r^{12} أو $\lambda e^{-r/\rho}$ حيث B ، λ ، ρ ثوابت تحسب عملياً.



ـ أ ـ



ـ ب ـ

شكل (5 ـ 4)

لوحظ عملياً أن طاقة التنافر لبلورات الغازات الخاملة تتبع الهيئة B/r^{12} (B ـ ثابت موجب).

جـ ـ معادلة ليونارد ـ جونس:

بجمع الطاقتين النافرة والجاذبة نحصل على الطاقة الكامنة الكلية لزوج من الذرات i و j :

* قوة التنافر بين الأنوية للذرات الثقيلة المتراكبة ضعيفة لأن كل نواة مجموعة بأ لكتروناتها القلبية.

$$U_{ij}(r) = \frac{B}{r_{ij}^{12}} - \frac{C}{r_{ij}^{6}} \qquad (5-5)$$

والشكل (5 ـ 1 ب) يمثل جمع منحنيا الطاقتان النافرة والجاذبة لزوج من ذرات الغازات الخاملة. وتكتب الثوابت B و C بالصورة:

$$B = 4\epsilon\sigma^{12} \quad \text{و} \quad C = 4\epsilon\sigma^{6} \qquad (6-5)$$

والثوابت ϵ و σ تمثل على التوالي شدة القوة بين الذرتين ونصف قطر القلب الالكتروني. وعلى هذا الأساس تأخذ المعادلة (5 ـ 5) الصورة :

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \qquad (7-5)$$

وهذه المعادلة تسمّى معادلة ليونارد ـ جونس. والقوة بين الذرتين تحسب من العلاقة $F = \frac{dU_{ij}}{dr_{ij}}$. والثوابت σ ، ϵ تقاس عملياً كما في الجدول (5 ـ 1).

جدول (5 ـ 1)

البلورة	فاصلة الجوار الأقرب R_0(Å)	طاقة الربط ذرة/eV.	درجة الانصهار (°K)	طاقة تأين الذرة الحرة	الثوابت σ (Å)	الثوابت ϵ (eV.)
Ne	3,13	0,020	24	21,56	2,74	0,0031
Ar	3,75	0,080	84	15,76	3,40	0,0104
Kr	3,99	0,116	117	14,0	3,65	0,0140
Xe	4,33	0,170	161	12,13	3,98	0,0200

ويلاحظ من الجدول أعلاه أن قيم ϵ في حدود 0,01 eV. وهذا يعني ضعف رابطة بلورات الغازات الخاملة وبالتالي قلة درجة أنصهارها.

د - طاقة الربط (Cohesive energy) :

كما عرفنا سابقا أن طاقة الربط هي الفرق بين طاقة البلورة وطاقة ذراتها منفصلة وهي تساوي الطاقة اللازمة لتفريق البلورة الى ذرات منفصلة متباعدة عن بعضها، وهي تساوي كذلك الطاقة الكامنة للذرات في البلورة باهمال الطاقة الحركية وذلك لأن الحسابات تجرى بدرجات الحرارة الواطئة جدا.

المعادلة (5ـ 7) توضح الطاقة الكامنة المتبادلة بين ذرتين في بلورة الغاز الخامل. وطاقة الربط تأتي من جمع المعادلة (5 ـ 7) على كل أزواج الذرات في البلورة. في البداية نحسب الطاقة الكامنة للذرة (i) في "حقل" جميع الذرات الباقية، أي:

$$U_i(r) = \sum_{j \neq i} U_{ij}(r)$$

وبضرب هذا المجموع في عدد الذرات (N) نحصل على ضعف طاقة ربط البلورة، أذن:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq i} U_{ij}(r) \qquad (8-5)$$

ولاجراء الجمع، من المناسب وضع المعادلة (5 ـ 7) بالصورة التالية:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{R}{r_{ij}}\right)^{12} \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{R}{r_{ij}}\right)^{6} \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \right] \qquad (9-5)$$

حيث R هي مسافة الجوار الأقرب.

اذن:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N (4\epsilon) \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} \sum_{j \neq i} \left(\frac{R}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} \sum_{j \neq i} \left(\frac{R}{r_{ij}}\right)^{6} \right] \qquad (10-5)$$

وبوضع $r_{ij} = R P_{ij}$ ، أي صياغة المسافة بين الذرة i وأية ذرة أخرى j بدلالة مسافة الجوار الأقرب R نحصل على:

$$U_{tot} = 2 N \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} A_{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} A_6 \right] \qquad (11-5)$$

حيث :

$$A_{12} = \sum_{j \neq i} P_{ij}^{-12} \quad , \quad A_6 = \sum_{j \neq i} P_{ij}^{-6}$$

$$A_n = \sum_{j \neq i} P_{ij}^{-n} \qquad (12-5)$$

وهو يمثل مجموع المعكوس للقوة n للمسافات من عقدة براغية معينة (i) الى كل العقد الأخرى عندما تكون فاصلة الجوار الأقرب كوحدة للقياس.

وقيم A_n تعتمد على التركيب البلوري وتساوي :

	sc	bcc	fcc	hcp
A_6 :	8,40	12,25	14,4539	14,45489
A_{12} :	6,20	9,11	12,13188	12,13229
A_{16} :	6,05	8,61	12,03	----

حيث يلاحظ أنه كلما كانت n كبيرة كلما اقتربت قيمة A_n من العدد التناسقي للتركيب البلوري أو عدد الجوار الأقرب Z فمثلا

$$fcc \; : \; Z = 12 \; \text{و} \; n \to \infty \quad A_n \to Z$$

معنى هذا أنه كلما أخذنا n كبيرة كلما اقتربنا من فكرة أن التفاعل يتم مع الجوار الأقرب. وفي الحالة $n = 12$ فان A_{12} يحسب أساسا من الجوار الأول والثاني وجزئيا من الثالث. وعندما نفكر بالتعامل فقط مع الجوار الاول لحد التنافر فاننا يجب أن نأخذ n كبيرة مثلاً: $n > 17$ (B / r^n).

والآن نركز بالدراسة على التركيب fcc حيث تتبلور أغلب بلورات الغازات الخاملة. ان المعادلة (5 ـ 11) تستخدم لحساب فاصلة الجوار الاقرب عند التوازن R_o. التوازن يعني أوطأ قيمة للمعادلة (5 ـ 11):

$$U_{tot} = 2N\epsilon\left[12{,}13\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 14{,}45\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right] \qquad (12_5)$$

$$\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R=R_o} = 0 \quad ; \quad \frac{R_o}{\sigma} = 1{,}09 \qquad (13_5)$$

وهذه النسبة (R_o/σ) نفسها لجميع بلورات الغازات الخاملة. ولكن النتائج العملية تبين اختلافا عن القيمة النظرية (1,09) فهي تتراوح بين 1,09 للاكزينون (Xe) و 1,14 للنيون (Ne). وهذا مبين في الجدول (5ـ 2) حيث نلاحظ أنه كلما قل العدد الكتلي للذرة كلما زاد الاختلاف بين الحسابات النظرية والنتائج العملية المباشرة. وهذا الاختلاف ناتج عن تأثير الطاقة الحركية للذرات عند الصفر المطلق والتي أهملناها في الحسابات ويكون لها تأثير أكبر كلما قلت كتلة الذرة في البلورة.

جـدول (5 ـ 2)

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_o (Å) عملي	3,13	3,75	3,99	4,33
$R_o = 1{,}09\sigma$ نظري	2,99	3,71	3,98	4,34
U_{tot}/N (eV) عملي	-0,02	-0,08	-0,116	-0,17
$U_{tot}/N = -8{,}6\epsilon$ نظري	-0,027	-0,089	-0,12	-0,172
B (10^{10} دين/سم2) عملي	1,1	2,7	3,5	3,6
$B = 75\,\epsilon/\sigma^3$ نظري	1,81	3,18	3,46	3,81

وبوضع القيمة النظرية (5 ـ 13) في (5 ـ 12) نجد:

$$U_{tot}\,(R_o = 1{,}09\sigma) = -8{,}6\,N\epsilon \qquad (14_5)$$

وبالمقارنة مع النتائج العملية المباشرة (الجدول 5 ـ 2) تلاحظ زيادة الاختلاف بنقصان العدد الكتلي للذرة، وهذا ثانية راجع لسبب اهمال الطاقة الحركية في الحسابات. علما ان الطاقة الحركية موجودة حتى في درجة الصفر المطلق طبقاً لمبدأ عدم الدقة لهيزنبرج، كما وأننا ندرس البلورات المثالية الخالية من أي تشويه أو شوائب (ولكن وجود العيوب والشوائب أمر لا بد منه).

هـ ـ الانضغاطية ومعامل المرونة الحجمية

(Compressibility and bulk modulus):

ان معرفة طاقة الربط (التي تساوي الطاقة الكليّة الداخلية عند درجة الصفر المطلق وذلك باهمال الطاقة الحركية لدقائق الصلب) تسمح لنا بحساب الانضغاطية ومعامل الانضغاط الحجمي لبلورة الغازات الخاملة نظرياً، ثم مقارنة النتائج مع القيم العملية المحسوبة بطرق مباشرة، وهذه المقارنة تسمح لنا بتقييم صحة النموذج النظري المعتمد.

تعرّف الانضغاطية بالعلاقة :

$$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dP}\right)_T \qquad (15_5)$$

حيث V ، P ، T هي الحجم، الضغط درجة الحرارة على التوالي، والتفاضل أعلاه يتم بثبوت درجة الحرارة. ومعامل الانضغاط الحجمي يعرف على أنه مقلـــــــوب الانضغاطية

$$B = -V\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = \frac{1}{K} \qquad (16_5)$$

ومن قوانين الديناميكا الحرارية تصح المعادلة التالية بثبوت درجـــة الحرارة T :

$$dU = TdS - PdV \qquad (17_5)$$

حيث S - الانتروبيا، U - الطاقة الداخلية الكلية. وعند درجة الصفر المطلق تكون الانتروبيا ثابتة $dS = 0$ ، لذلك فالتغير بالطاقة الداخلية الكلية الناتج عن تغير الحجم بثبوت درجة الحرارة يعطى بالعلاقة التالية :

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = \left(-\frac{d^2U}{dV^2}\right)_T \quad \text{و} \quad dU = -PdV \qquad (15_5)$$

أذن :

$$B = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_T \qquad (19_5)$$

وهذه المعادلة تسمح لنا بحساب معامل المرونة الحجمية بمعرفة الطاقة الداخلية الكلية U (أو طاقة الربط عند $0°K$). وهذا المعامل يعتبر مقياس لقساوة البلورة أو مقياس للطاقة المطلوبة اللازمة لاحداث تشوه معين في البلورة. وكلما كانت B كبيرة كلما كانت البلورة أكثر قساوة.

وبالامكان دائما التعبير عن الحجم V بدلالة الجوار الأقرب R . فبمعرفة حجم الخلية الأساسية للتركيب البلوري - وهو الحجم المخصص لذرة واحدة ومن ثم ضرب

هذا الحجم في عدد الذرات نحصل على حجم العينة :

للبلورة المكعبة البسيطة sc : $R = a$, $V = a^3 N$ (20_5)

للبلورة المكعبة bcc : $R = \frac{\sqrt{3}}{2}a$, $V = \frac{a^3}{2}N$

للبلورة المكعبة fcc : $R = a\sqrt{2}/2$, $V = \frac{a^3}{4}N$

نركز بالدراسة على البلورة المكعبة fcc (وهو تركيب بلورات Ne ، Ar ، Kr ، Xe) حيث :

$$V = \frac{a^3}{4}N = R^3 N/\sqrt{2}$$

والآن نصوغ المعادلة (5 ـ 12) بدلالة الحجم :

$$U_{tot} = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2} \qquad (21_5)$$

حيث :

$$b_{12} = \frac{1}{2}(12,13)N^5\epsilon\sigma^{12} \quad , \quad b_6 = (14,45)N^3\epsilon\sigma^6 \qquad (22_5)$$

والآن نقوم بحساب B عند الاستقرار حيث :

$$V \longrightarrow V_o = R_o^3 N/\sqrt{2} = (1,09\sigma)^3 N/\sqrt{2} \qquad (23_5)$$

أذن :

$$B = \left[V\frac{\partial^2 U_{tot}}{\partial V^2}\right]_{V=V_o} = \sqrt{2}\,\frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{3/2}}$$

$$B = \frac{4\epsilon}{\sigma^3}(12,13)\left(\frac{14,45}{12,13}\right)^{5/2} = 75,15\,\epsilon/\sigma^3 \qquad (24_5)$$

ويلاحظ من الجدول (5_2) تطابقا جيدا بين القيم النظرية لحساب B والقيم العملية المباشرة خصوصا للعناصر الثقيلة . والاختلاف بين النظرية والعملي يكبر بنقصان Z . وهذا الفرق، كما أسلفنا في حالات أخرى، ناتج عن اهمالنا للطاقة الحركية عند الصفر المطلق والتي تكبر كلما كانت الذرات أخف .

وأخيرا نذكر أن قوة فان در والز تظهر ليس فقط في الحالة الصلبة (وليس فقط للبلورات الجزيئية فهي موجودة فيبقية البلورات ولكن تأثيرها قليل ومهمل مقارنة مع كبر الاواصر في تلك البلورات) بل وكذلك تظهر في الحالة السائلة والغازية وأول من انتبه لهذه القوة هو العالم فان ـ در ـ والز (لذلك سميت القوة باسمه) حيث أدخل معادلة الحالة للغازات الحقيقية في الديناميكا الحرارية :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (25_5)$$

حيث أدخلت التصحيحات التالية علي معادلة الغاز المثالي $pv = RT$: a ـ عامل التفاعل بين الذرات، b ـ عامل متعلق بحجم الذرات في الغازات الحقيقية .

وقوى ـ فان ـ در ـ والز لا تظهر فقط مبنية على أساس عزوم ثنائيات القطب الآنية ، بل وتظهر أيضا بين الجزيئات القطبية التي لها عزوم ثنائيات قطب دائمة مثل H_2O ، HCl ، ...الخ. وكما علمنا أن آصرة فان در والز ضعيفة جدا بالنسبة لبقية الأواصر فمثلا نأخذ غاز الكلور Cl_2 : ترتبط كل ذرتين Cl-Cl بآصرة تساهمية طاقتها 2,48 eV، وترتبط جزيئات الكلور Cl_2 ـ Cl_2 مع بعضها بآصرة فان ـ در ـ والز طاقتها 0,218 eV تحسب من حرارة التمييع .

3 ـ البلورات الأيونية .

عند تقارب ذرتين، في الاولى الكترون واحد عند فقده تصبح كل مدارات الذرة مغلقة (مثل $Na : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{3s^1}$) وفي الثانية نقص الكترون واحد عند اضافته تصبح كل مدارات الذرة مغلقة (مثل $Cl : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ \underline{3p^5}$) فان التفاعل الذي يتم بينهما هو هذه "الرغبة" في كليهما بانتقال الكترون واحد من الصوديوم الى ذرة الكلور. فيتحول كلاهما الى أيونان Cl^- و Na^+ ، عندئذ يتجاذبان بقوة كولومية تسمّى بالآصرة الأيونية .

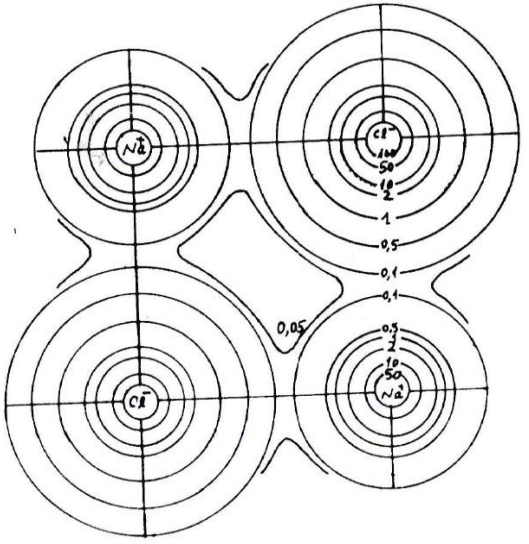
والآصرة الايونية توجد على الخصوص في بلورات هاليدات القلويات (Alkali – halides) التي تأخذ التركيب البلوري ذو الفئة المكعبة تحت الضغط الاعتيادي . فالأيون الموجب هو أحد ذرات المعادن القلوية : (Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Rb^+ أو Cs^+) والأيون السالب هو أحد الهالوجينات (F^- ، Cl^- ، Br^- أو I^-).

وكل بلورات هاليدات القلويات تتبلور بصورة $NaCl$ ما عدى $CsBr$ ، $CsCl$ CsI ذوات التركيب $CsCl$ وذلك في الظروف الاعتيادية .

ولكي تتكون البلورات الايونية لابد من توزع الأيونات الموجبة والسالبة في الشبكة البلورية بحيث تكون قوة التجاذب بين الأيونات المختلفة أكبر من قوة التنافر بين الأيونات المتشابهة . كما نذكر بعدم امكانية تجزأة البلورة الى جزيئات مثل جزيئة $NaCl$ ، فالبلورة كلها تعتبر جزيئة كبيرة، ونذكر انه ليس من الشرط أن يتم التفاعل بين الذرات لتكوين البلورة بانتقال الكترون واحد من ذرة

الى أ خـرى، فقد يكون العدد أكبر أو "أقل"* من الكترون واحد، كما قد لا يكون الانتقال كليا وفي كل الوقت. وهذه الاحتمالات تبين وجود آصرة أيونية - تساهمية وليست أيونية محظة. ونسبة وجود عنصر التساهم في الآصرة يعتمد على نوع الذرات، التركيب البلوري، مسافة الجوار الأقرب، العدد التناسقي. على كل حال فالموضوع هذا بعيد عن اطار هذا الكتاب.

والشكل (5 - 5) يبين توزيع الكثافة الالكترونية في البلورة $NaCl$ حيث يكون التوزيع كروياً حول الأيونات، وتهبط الكثافة كثيراً في المناطق بين الأيونات: كثافة الالكترونات تبلغ 50 ألكترون / $Å^3$ عند قلوب الايونات بينما تبلغ 0,05 - 0,1 ألكترون/ $Å^3$ في الفضاء بين الأيونات.



شكل (5 - 5)

* في المعدل الزمني؛ مثلا يصرف الكترون الذرة A وقتا أكبر قرب الذرة B مما هو عليه لالكترون B قرب A . عندئذ تعتبر كلا الذرتان A و B (للمركب AB) متأينة جزئيا والآصرة بينهما أيونية - تساهمية. وهذا النوع من الأواصر مهم في المركبات ذات التركيب ZnS .

طاقة ربط (تكوين) البلورة هو مجموع الطاقة المتبادلة بين كل أزواج الايونات، وهذه الأخيرة تحدد أساسا بالطاقة الكهروستاتيكية. معنى هذا أن طاقة الربط تعيّن من الفرق بين طاقة البلورة وطاقة الايونات المتفرقة، وهذه الأخيرة تحسب من طاقة الذرات المنفردة آخذين في الحساب طاقة تأين الذرة وطاقة التحام الالكترون، أو طاقة الالفة الالكترونية (Affinity energy). فمثلا، لو كوّنا نظريا بلورة $NaCl$ من أيونات Na^+ و Cl^- فاننا نؤين كل ذرة من ذرات الصوديوم باعطائها طاقة 5,14 eV ليتكون "غاز" Na^+ مع الالكترونات. نضيف هذه الالكترونات الى كل ذرات غاز الكلور فيتكون غاز Cl^- وتنطلق طاقة التحام مقدارها 3,61 eV لكل أيون. فطاقة الايونات المنفصلة أكبر من طاقة الذرات المنفصلة بالمقدار $1,53 eV = |3,61 - 5,14|$. وطاقة الربط في بلورة $NaCl$ تساوي عمليا 7,9 eV لكل زوج من الأيونات Na^+ و Cl^- (أو لكل "جزيئة" $NaCl$). وهذه الطاقة محسوبة بالنسبة لطاقة الايونات المنفصلة . معنى هذا أن طاقة تكوين البلورة بالنسبة لـ (أو ابتداءا من) الذرات المنفصلة تساوي $7,9 - 1,53 = 6,37 eV$. ولكننا ندرس طاقة الربط بالنسبة لطاقة الايونات المنفصلة أي 7,9 eV/ جزيئة. وهذه القيمة من رتبة 5,1 eV وهي الطاقة الكولومية بين أيوني Na^+ و Cl^- على مسافة 2,8A* من بعضهما.

* مسافة الجوار الاقرب لبلورة $NaCl$.

أ - طاقة مدلونك

الطاقة الكولومية المتبادلة بين أيونين شحنتاهما $q(\pm)$ تساوي :

$$U_{ij}^{(1)} = (\pm)\, q^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij} \qquad (26_5)$$

(بوحدات MKS) حيث r_{ij} - المسافة بين مركزي الايونين i و j ، وتؤخذ الاشارة الموجبة للتنافر والسالبة لتجاذب الشحنات المختلفة الاشارة . لذلك فطاقة الأيون i المتبادلة مع كل* أيونات البلورة j تساوي :

$$U_i^{(1)} = \sum_{j\neq i} (\pm) \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_{j\neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}} \qquad (27_5)$$

حيث جعلنا $r_{ij} = R\, p_{ij}$ - تحسب المسافة بين الأيون i وأي أيون آخر j بدلالة مسافة الجوار الأقرب R . والطاقة الكولومية (الكهروستاتيكية) لكل البلورة المتكونة من $2N$ أيون (N "جزيء") تساوي :

$$U_{tot}^{(1)} = -N \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} |\alpha| \qquad (28_5)$$

حيث :

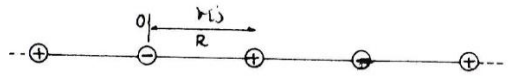
$$\alpha = \sum_j \frac{(\pm)}{p_{ij}} \qquad (29_5)$$

والطاقة $U_{tot}^{(1)}$ تسمّى طاقة مدلونك ، والاشارة السالبة متأتية من أن الجوار الأقرب للأيون i هي أيونات (j) مخالفة له بالاشارة، وبحكم الدور الأكبر لأيونات الجوار الاقرب في الكمية $U_{tot}^{(1)}$ لذلك تكون هذه الكمية $U_{tot}^{(1)}$ سالبة دائما . والقيمة α تسمّى ثابت مدلونك وهذا الثابت مهم جدا في فيزياء الحالة الصلبة . ويتم حساب هذا الثابت من المعادلة التالية :

* لأن مدى القوة الكولومية كبير جدا وأكبر من مدى تفاعل الدايبولات .

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{(\pm)}{r_{ij}} \qquad (30_5)$$

حيث r_{ij} - بعد أيون j عن الأيون المعين i . وأشارة الحد تؤخذ بناءا على اشارة الايون j بالنسبة لاشارة الايون المعين i ، فاذا كانا بنفس الاشارة فنأخذ الاشارة السالبة واذا تخالفا فنأخذ الاشارة الموجبة . وكمثال على حساب α نأخذ سلسلة لا نهائية من الأيونات المتخالفة الاشارة كما في الشكل (5 ـ 6): نأخذ



شكل (5 ـ 6)

الأيون السالب " 0 " ليكن الأيون (i) أما بقية الأيونات فهي الأيونات j ، اذن:

$$\frac{\alpha}{R} = 2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \ldots\ldots\right)$$

$$\alpha = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right) = 2\ln 2 \qquad (31_5)$$

وذلك لأن : $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \ldots$.

وفي حالة البلورة الفضائية تتعقد الحسابات كثيرا حيث لا توجد طريقة لحساب α مبنية على أساس كثافة عناصر المتسلسلة في تدرج معين، وفوق ذلك يجب أن تكون متسلسلة حساب α متقاربة أو مرتبة بحيث تلغى أغلب عناصرها مع بعضها : ولفهم هذه الصعوبة نأخذ حالة حساب α لملح الطعام . نأخذ الأيون (i) ـ أيون بداية الحسابات هو Na^+ : هذا الأيون محاط بـ

(1) الجوار الأول (الأقرب): وهي ستة أيونات سالبة على بعد $\frac{a}{2}$. (حيث a - طول ضلع المكعب الاصطلاحي لبلورة $NaCl$).

(2) الجوار الثاني وهي أثنا عشر أيونا موجبا على بعد $a\sqrt{2}/2$.

(3) الجوار الثالث: وهي ثمانية أيونات سالبة على بعد $a\sqrt{3}/2$ ... الخ. مع العلم أن $R = \frac{a}{2}$.

وبتطبيق المعادلة (5 ـ 30) نجد :

$$\frac{\alpha}{R} = +\frac{6}{R} - \frac{12}{\sqrt{2}R} + \frac{8}{\sqrt{3}R} - \cdots \qquad (32_5)$$

$$= +\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \cdots$$

وهذه المتسلسلة ((غير جيدة)) لأنها غير متقاربة ولا تلغى عناصرها الموجبة بالسالبة .

ويمكن حساب α بمحاولة "صنع" متسلسلة متقاربة، وهذه الطريقة مقترحة من قبل العالم أيفن (1921) وتلخص بما يلي: نأخذ أيونا معينا (i) من التركيب البلوري ثم نحدد من حوله في الشبكة البلورية مجموعة من الأيونات القريبة منه (وليس من الشرط أن تكون الجوار الأقرب) بحيث يكون مجموع شحنها مع الأيون (i) كمية معدومة*، نحسب α_1 لهذا الجزء من الشبكة (نسميه المنطقة I) البلورية طبقا للعلاقة (5 ـ 30). ثم نأخذ مجموعة الايونات المحيطة بالمنطقة I لتشكل مع أيونات المنطقة I منطقة نسميها المنطقة II (أي أن المنطقة I تقع ضمن المنطقة II) بحيث يكون مجموع شحن المنطقة II معدوما أيضاً ونحسب α_2 طبقا للعلاقة (5_30)

* وقد يستوجب هذا حتى تجزأة مقادير شحن الأيونات نفسها .

لهذا الجزء من الشبكة البلورية* (المنطقة II)... وهكذا نستمر في العملية حيث نلاحظ أن (. . . . $\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$). ومعامل مدلونك يحسب من المتسلسلة المتقاربة : .... $+ \alpha_2 + \alpha_1 = \alpha$ ، حيث تكفي ثلاثة أو أربعة حدود للحساب.

والفكرة الفيزيائية لهذه الطريقة تعتمد على حقيقة أن الجهد الناتج في نقطة معينة عن مجموعة شحنات مجموعها معدوماً يهبط عند ابتعاد الشحنات عن النقطة (أو العكس) بشدة أكبر مما هو عليه عندما يكون مجموع الشحنات يساوي كمية غير معدومة . (جهد الشحنة النقطية يتناسب مع r^{-1} ، وثنائي القطب مع r^{-2} ورباعي القطب r^{-3} ، ... الخ.) .

وسوف نتناول تفاصيل طريقة أيفن في أسئلة نهاية الفصل ولكننا نتعامل الآن مع نتائجها التالية :

جدول (5 ـ 3)

التركيب البلوري للعنصر	$\lvert\alpha\rvert$	التركيب البلوري للمركب	$\lvert\alpha\rvert$
مكعب bcc	1,79186	NaCl	1,74756
مكعب fcc	1,79175	CsCl	1,76267
مكعب sc	1,76012	ZnS	1, 6381
الماسي	1,671		
سداسي hcp	1,79168		

* أي نحسب جهد شحنات المنطقة II والتي لم تكن قد حسبت سابقاً أي لم تكن مشمولة ضمن المنطقة I .

ب - طاقة الربط :

وبالاضافة الى القوى الكولومية الجاذبة، توجد قوى أخرى غير كولومية نافرة تمنع المزيد من الاقتراب بين الأيونات، وأساسها (كما أسلفنا سابقا) معتمد على نظرية باولي: محاولة منع تراكب الغيم الالكترونية للأيونات المتجاورة والتي تكون حالاتها الكمية مشغولة. فعند اقتراب أيون Cl^- الذي مداره الخارجي $3p$ ممتلىء من أيون Na^+ الذي مداره الخارجي $2p$ ممتلىء أيضا، الى حد حدوث تراكب المدارات $3p$ و $2p$، فان عدد الالكترونات في كل منهما سيكون أكبر من الكمية التي يحتاجها على أساس مبدأ باولي. لذلك فان قسم من الالكترونات تنتقل الى مستويات طاقة أعلى (مثلا $3d$ أو $4s$). وهذه العملية تؤدي الى زيادة طاقة المجموعة وبالتالي الى ظهور قوة تنافر تحاول أن تمنع حدوثها أو تحاول أن تمنع عملية التراكب نفسها أو تحاول عرقلة عملية الاقتراب.

وحيث أن القوى التنافرية غير الكولومية ذات مدى قليل جدا لذلك فهي تظهر فقط كقوى بين أيونات الجوار الأقرب. والتحليلات بينت أن طاقة القوى التنافرية توصف بالمعادلة التالية :

$$U_{ij}^{(2)} = \lambda\, e^{-r_{ij}/\rho} \qquad (33_5)$$

حيث r_{ij} - المسافة بين الأيونين i و j المتفاعلين، λ و ρ - ثوابت تحدد من تجارب قياس ثوابت الشبكة والانضغاطية.

والطاقة الكامنة للأيون i نتيجة تفاعله مع أقرب جيرانه (حيث $r_{ij} = R$) تساوي:

$$U_i^{(2)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{Z} \lambda\, e^{-r_{ij}/\rho} = Z\lambda\, e^{-R/\rho} \qquad (34_5)$$

حيث Z - عدد الجوار الأقرب، R - فاصلة الجوار الأقرب. والطاقة التنافرية الكلية للبلورة ذات $2N$ أيون تساوي:

$$U_{tot}^{(2)} = N Z \lambda\, e^{-R/\rho} \qquad (35_5)$$

وطاقة الربط (باهمال الطاقة الحركية عند درجات الحرارة المنخفضة) تساوي:

$$U_{tot} = U_{tot}^{(1)} + U_{tot}^{(2)} \qquad (36_5)$$

$$= N\left(Z\lambda\, e^{-R/\rho} - \frac{|\alpha|\, q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right)$$

وفي حالة الاتزان نجد:

$$\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R=R_0} = 0 \quad ;$$

$$R_0^2\, e^{-R_0/\rho} = \frac{\rho |\alpha|\, q^2}{4\pi\epsilon_0 Z\lambda} \qquad (37_5)$$

وهذه المعادلة تحدد فاصلة الجوار الأقرب عند التوازن R_0 بمعرفة الثوابت ρ و λ. وبتعويض المعادلة (5_37) في (5 _ 36) نحصل على طاقة البلورة الكلية عند التوازن :

$$U_{tot} = -\frac{N|\alpha|\, q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \qquad (38_5)$$

وحيث أن $\rho << R_0$ ($\rho = 0{,}1\, R_0$ تبين أن) لذلك فالطاقة الكلية تحدد أساسا بطاقة مدلونك الكولومية.

د - معامل المرونة الحجمية :

رأينا أن عبارة الطاقة الكلية للبلورات الايونية تعتمد أساسا على الثابتين R_o و ρ. الثابت R_o يحدد بدقة من اشعة السينية، أما الثابت ρ فيحسب بقياس معامل المرونة الحجمية.

وفي درجة الصفر تصح العلاقة :

$$B = V \left(\frac{d^2 U_{tot}}{dV^2} \right)_T$$

حيث V - حجم البلورة. والآن نجري الحسابات للتركيب البلوري $NaCl$.

الحجم المشغول من قبل N "جزيئة" يساوي $V = 2NR^3$ حيث R - فاصلة الجوار الأقرب (لان الحجم المخصص لجزيئة واحدة - أيون Na^+ وأيون Cl^- - هو $a^3/4$ حيث $a = 2R$). ولدينا :

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV} \; ; \; \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{dU}{dR} \frac{d^2R}{dV^2} + \left(\frac{dR}{dV}\right)^2 \frac{d^2U}{dR^2}$$

وعند التوازن ينعدم الحد $\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_o} = 0$. اذن :

$$B = \left[V \frac{d^2U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 \right]_{R=R_o} \qquad (39_5)$$

لدينا :

$$\left(\frac{dR}{dV} \right)_{R_o} = \frac{1}{(dV/dR)_{R_o}} = \left(\frac{1}{6NR^2} \right)_{R_o} = \left(6NR_o^2 \right)^{-1}$$

وكذلك من المعادلة (5 - 36) نجد :

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_o} = \frac{NZ\lambda}{\rho^2} e^{-R_o/\rho} - \frac{2N|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_o R_o^3} = \frac{N|\alpha| q^2}{R_o^3} \left(\frac{R_o}{\rho} - 2 \right)$$

ومنه نجد :

$$B = \frac{|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_o \cdot 18 R_o^4} \left(\frac{R_o}{\rho} - 2 \right) \qquad (40_5)$$

وهذه المعادلة الاخيرة تعطي امكانية حساب ρ بقياس R_o و B عمليا، ومن ثم ومن خلال العلاقة (5 - 38) نستطيع حساب طاقة الربط التي تقارن مع النتائج العملية المباشرة والتي تقاس على أساس حرارة التمييع مثلاً.

فمثلا تأخذ بلورة كلوريد البوتاسيوم KCl التي تخضع للمعادلات أعلاه لأن تركيبها البلوري هو من النوع $NaCl$: قيست الكميات التالية عند درجات حرارة مقاربة للصفر المطلق:

$$\alpha = 1{,}75 \; , \; R_o = 3{,}14 \; \text{Å} \; , \; B = 1{,}97 \times 10^{11} \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2} = 1{,}97 \times 10^{10} \frac{\text{نيوتن}}{\text{متر}^2}$$

وباستعمال العلاقة (5 - 40) نجد:

$$\frac{R_o}{\rho} = \frac{18 R_o^4 B}{|\alpha| q^2} + 2 \simeq 10{,}4 \qquad (41_5)$$

(باستعمال وحدات CGS ، عند الانتقال من الوحدات CGS الى الوحدات MKS يستبدل q^2 بـ $q^2/4\pi\epsilon_o$). معنى هذا أن تفاعل التنافر يظهر جليا في المنطقة ذات الأبعاد $\rho \simeq 0{,}3 \text{Å}$. وبمساعدة النسبة (5 - 41) نحسب طاقة الربط للجزيئة الواحدة من المعادلة (5 - 38):

$$\frac{U_{tot}}{N} = -\frac{|\alpha| q^2}{R_o} \left(1 - \frac{\rho}{R_o} \right) \simeq -7{,}26 \; \text{eV} \qquad (42_5)$$

والقيمة العملية المباشرة هي $-7{,}39$ eV ، لذلك فالتطابق جيد. والثابت λ يحدد بطاقة التنافر ويحسب من المعادلة (5 - 37):

$$Z\lambda = \frac{\rho |\alpha| q^2}{R_o^2} e^{R_o/\rho} \simeq 3{,}8 \times 10^{-8} \; \text{ارك}$$

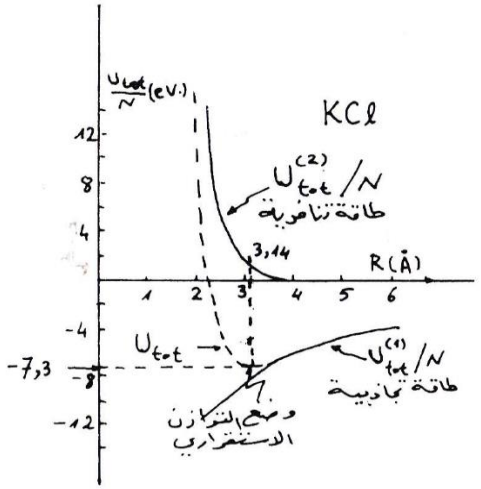
حيث $Z = 6$ ، اذن $\lambda = 0{,}63 \times 10^{-8}$ ارك: ومن هذه القيم نستطيع رسم منحني

الطاقة $U(R)$ لكل جزيء مع المسافة R بين الأيونات :

$$\frac{U_{tot}^{(1)}}{N} = \frac{25,2}{R}\ eV \quad \text{و} \quad \frac{U_{tot}^{(2)}}{N} = 2,4\times10^{4}\ e^{-R/0,3}\ eV \qquad (44-5)$$

وهذا مبين في الشكل (5-7)

شكل (5-7)



جدول (5-4)

البلورة	R_o(Å)	$B(10^{11}$ ergs/cm$^{12})$	$z\lambda(10^{8}$ cm$)$	ρ(Å)	$U_{tot}(R_o)$ عملي		$U_{tot}(R_o)$ نظري (كيلوسعرة/مول)
LiF	2,014	6,71	0,296	0,291	- 242,3	(- 246,3)	- 242,2
LiCl	2,570	2,98	0,490	0,330	- 198,9	(- 201,8)	- 192,9
LiBr	2,751	2,38	0,591	0,340	- 189,9		- 181,0
LiI	3,000	1,71	0,599	0,366	- 177,7		- 166,1
NaF	2,317	4,65	0,641	0,290	- 214,4	(- 217,9)	- 215,2
NaCl	2,820	2,40	1,05	0,321	- 182,6	(- 185,3)	- 178,6
NaBr	2,989	1,99	1,33	0,328	- 173,6	(- 174,3)	- 169,2
NaI	3,237	1,51	1,58	0,345	- 163,2	(- 162,3)	- 156,6
KF	2,674	3,05	1,31	0,298	- 189,8	(- 194,5)	- 189,1
KCl	3,147	1,74	2,05	0,326	- 165,8	(- 169,5)	- 161,6
KBr	3,298	1,48	2,30	0,336	- 158,5	(- 159,3)	- 154,5
KI	3,533	1,17	2,85	0,348	- 149,9	(- 151,1)	- 144,5
RbF	2,815	2,62	1,78	0,301	- 181,4		- 180,4
RbCl	3,291	1,56	3,19	0,323	- 159,3		- 155,4
RbBr	3,445	1,30	3,03	0,338	- 152,6		- 148,3
RbI	3,671	1,06	3,99	0,348	- 144,9		- 139,6

1 - المرجع من كتاب كتل (مقدمة في فيزياء الحالة الصلبة)

2 - كل القيم العملية مأخوذة في درجة حرارة الغرفة عدى التي بين الاقواس فهي مأخوذة "عند" درجة حرارة الصفر المطلق تحت ضغط "صفريا".

3 - القيمة $z\lambda$ محسوبة من المعادلة (5-40) و(5-43) باستعمال القيم التجريبية B و R_o . وللتركيب NaCl (وهو نفس تركيب كل البلورات في الجدول) تكون $z = 6$.

4 - الثابت ρ محسوب بالمعادلة (5-40) على أساس القيم العملية B ، R_o .

5 - طاقة الربط محسوبة بالمعادلة (5-38) على أساس القيم العملية B ، R_o ، علماً أن (كيلوسعرة/مول) = 0,0433 الكترون فولت/ذرة .

4 - البلورات التساهمية (Covalent crystals)

ان وجود الأواصر الأيونية أو قوى فان - در- والز لا يمكن أن يفسر وجود الجزيئات H_2 ، O_2 ، N_2 ....الخ. كما لا يفسر أيضا طبيعة الأواصر المكونة للبلورات ذات التركيب الماسي (C ، Si ، Ge). فالذرات المتماثلة المتعادلة لا يمكن بتفاعلها من تكوين أيونات متخالفة بطريقة اعادة توزيع الالكترونات الخارجية* مثل الذي يحدث عند تفاعل (مثلا) ذرة معدن الصوديوم مع ذرة الكلور . ومن الجهة الاخرى فان الطاقة الرابطة لجزيئات الهيدروجين أو بلورة الماس (7,3 eV) أكبر من أن تحققها آصرة فان - در- والز بمفردها (رابطة فان - در- والز موجودة في الحالة الراهنة ولكنها لا تلعب دورا أساسيا). مثل هذه الأواصر تسمى تساهمية .

ان التساهم يعني أن الكترون الذرة A (مثلا) يبقى عندها وقتا بقدر بقائه عند الذرة الأخرى B المتفاعلة مع A تساهميا والعكس بالعكس (تساهم متساوي). والتساهم مهم اذا كانت القشر الالكترونية الخارجية للذرات المتفاعلة نصف ممتلئة مثل الكربون : فلذرة الكربون (A) أربعة الكترونات في القشرة الخارجية (التي تغلق بثمانية)لذلك تتشوه هذه القشرة بحيث تساهم هذه الالكترونات الأربعة مع الكترونات أربعة ذرات (B) الجوار الأقرب (من كل ذرة الكترون واحد مساهم) مما يؤدي الى اغلاق قشرتها (A) الخارجية مشكلة بذلك أزواجا من الالكترونات ذات سبينات متعاكسة . ونفس الحال ينطبق على كل ذرات الكربون(B) في الماس مؤدياً الى حصول الشكل البلوري الخاص به (أنظر الشكل 1 - 16 ج).

وتتمتع البلورات أو الجزيئات ذات الأواصر التساهمية بالخصائص التالية :

1 - فاصلة الجوار الأقرب تكون صغيرة جدا مقارنة مع الحال بالنسبة لبقية الأواصر. فمثلا المسافة بين ذرتين $Cl - Cl$ في جزيئة Cl_2 تساوي 2 Å بينما

* الآصرة الأيونية تحدث في بلورات مركب من نوعين من الذرات : الا ولى لها طاقة تأين قليلة وللاخرى طاقة ألفة الكترونية قليلة أو أن الفرق بين طاقتي الالفة الالكترونية لهما كبيرة .

المسافة بين ذرات الاركسون في بلورته تساوي 3,76 Å.

2 - طاقة التكوين للبلورات أو الجزيئات التساهمية كبيرة . ومعامل المرونة الحجمية يكون كبير أيضا (طبعا بالنسبة لبقية الأواصر).

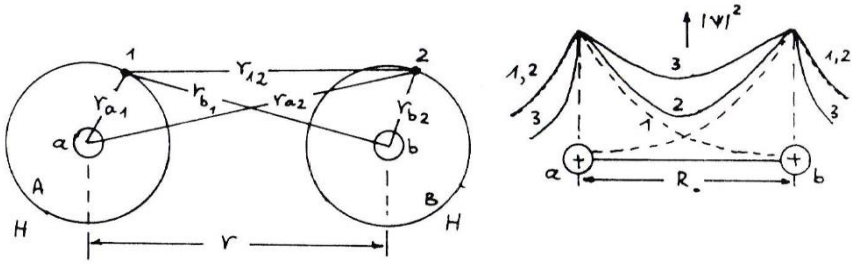
3 - بالنسبة للبلورات التساهمية يكون عدد ذرات الجوار الاقرب محددا وثابتا. فكل ذرة لها القابلية على تكوين أواصر تساهمية مع عدد محدد من الذرات المجاورة وذلك اعتمادا على نوع تلك الذرة . وهذا العدد يساوي أربعة في حالة البلورات ذات التركيب الماسي. أما ذرة الهيدروجين فتشكل آصرة تساهمية مع ذرة أخرى واحدة فقط من الهيدروجين مكونة جزيئة H_2 . وهذه الخاصية تسمّى بالاشباع.

4 - عند تكوّن آصرة تساهمية لذرة ما مع ذرة أو ذرات أخرى فان هذه الآصرة ستتكون في تلك الاتجاهات حيث موقع أكبر جزء من الغيمة الالكترونية المحيطة بنواة الذرة . وعند تكون الآصرة سينتج عن تراكب الغيم الالكترونية في تلك الاتجاهات كثافة الكترونية عالية . معنى هذا أن الآصرة التساهمية ذات طبيعة أتجاهية فمثلا في بلورات C ، Si ، Ge ذات التركيب الماسي تكون كل ذرة موجودة وسط رباعي سطوح متكون من أربعة ذرات الجوار الأقرب مرتبة بشكل معين محدد (أنظر الشكل 1 - 16 ج)، وهذا التوزيع الذري لا يتلائم مع فكرة العبوة الكثيفة بالدليل أن معامل التعبئة يساوي 0,34 وعدد الجوار الاقرب أربعة (بدلا من 12 للعبوة الكثيفة).

5 - تتحقق الآصرة التساهمية الواحدة بالكترونين متعاكسين بالبرم ؛من كل ذرة للمركب أو العنصر يساهم الكترون واحد لتكوين آصرة واحدة . والالكترونات المكونة للأصرة "تحاول" أن تتموضع في الفضاء بين الذرتين المرتبطتين بهذه الآصرة .

والآن نفحص النقطة (5) في حالة جزيئة الهيدروجين: الشكل (5 - 7 أ) يمثل ذرتان هيدروجين H واقعتان على مسافة r كبيرة نسبيا . الذرة A نواتها α

والكترونها "1" والذرة B نواتها b والكترونها "2". بما أن كثافة الغيمة الالكترونية الواصفة لحالة الالكترون في الذرة تهبط بسرعة حسب البعد r عن النواة، لذلك



-أ- -ب-

شكل (5 - 7)

فان احتمال اكتشاف الالكترون (1) عند النواة b (أوالالكترون(2) عند النواة a) صغيراًللغاية . عندئذ يوصف الوضع الأساسي للالكترون (1) أو الالكترون (2) في الحالة 1s بالتابعين الموجبين:

$$\psi_a(x_1,y_1,z_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\, e^{-r_{a1}/a_0} = \psi_a(1)$$

$$\psi_b(x_2,y_2,z_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\, e^{-r_{b2}/a_0} = \psi_b(2) \qquad (45_5)$$

حيث $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0{,}53\ \text{Å}$ - نصف قطر مدار بور وكذلك :

$$r_{a1} = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \quad \text{و} \quad r_{b2} = \sqrt{(x_2+r)^2 + y_2^2 + z_2^2}$$

والتوابع الموجية السابقة الذكر تحقق معادلة شرويدنجر :

$$H_a^0\ \psi_a(1) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}}\right)\psi_a(1) = E_0\,\psi_a(1)$$

$$H_b^0\,\psi_b(2) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}}\right)\psi_b(2) = E_0\,\psi_b(2) \qquad (46_5)$$

E_0 - طاقة الالكترون في ذرته، ∇_1^2 تعني مؤشر لابلاس بدلالة أحداثيات الالكترون (1).

والحسابات بينت أنه عندما تكون $r \simeq 50\ \text{Å}$ فان كل الكترون يوجد عند نواة غيره مرة كل 10^{12} سنة !، أي أن الذرتان A ، B منعزلتان عن بعضهما . وطاقة المجموعة تساوي $2E_0$ حيث E_0 - طاقة الذرة المعزولة في الظروف الطبيعية .

وعند اقتراب الذرتان من بعضهما البعض فان احتمال أنتقال الالكترونات الى كلا النواتين تزداد. فعند $r = 2\ \text{Å}$ فان الغيمتين الالكترونيتين تتراكبان عندئذ يزداد تردد الانتقال (مثلا انتقال الالكترون 1 نحو النواة b) تزداد الى 10^{14} في الثانية . وعند مزيداً من الاقتراب فان درجة التراكب تزداد وتردد تبادل الالكترونات لمواقعهما تزداد بحيث يفقد معنى الحديث عن أنتماء الالكترون (1) الى الذرة A والالكترون(2) الى B . أي ستنشأ حالة (state) جديدة تحسب من انتماء الالكترونات الى نواتان، أي مشاعة الالكترونات. وتوصف هذه الحالة رياضيا بالدالة $\psi(1,2)$ التي تحقق معادلة شرويدنجر.

$$\left[H^0 + V(1,2)\right]\psi(1,2) = \mathcal{E}\,\psi(1,2) \qquad (47_5)$$

حيث $\mathcal{E}$ - طاقة المجموعة.

وحيث :

$$H^0 = H_a^0 + H_b^0 \qquad (48_5)$$

مجموع مؤشرا هاميلتون لذرتين متباعدتين عن بعضهما بعدا كافيا أما :

$$V(1,2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} \qquad (49_5)$$

الطاقة الكامنة المتبادلة بين ذرتي الهيدروجين المتقاربتين (والمسافات مؤشرة في الشكل 5 ـ 7).

وتبين أنه مع اشاعة الالكترونات فان توزيع الكثافة الالكترونية وطاقة المجموعة ($\mathcal{E}$) ستختلف عما هي عليه للذرات المنعزلة. وفي الشكل (5 ـ 7ب): المنحنيات المتقطعة (1) هي الكثافة الالكترونية للذرات المنفردة $|\psi_a(1)|^2$، $|\psi_b(2)|^2$. المنحني 2 ـ هو المجموع $|\psi_a(1)|^2 + |\psi_b(2)|^2$ والتي يمكن أن نحصل عليها ببساطة لو راكبنا الغيمتين الالكترونيتين للذرتين المنفردتين على بعضهما. المنحنى(3) هو التوزيع $|\psi(1,2)|^2$ للكثافة الالكترونية بين النواتين وذلك عند مشاعة الالكترونين؛ زيادة قيمة $|\psi(1,2)|^2$ على $(|\psi_a(1)|^2 + |\psi_b(2)|^2)$ تعني أن الغيمة الالكترونية منجذبة في المنطقة بين النواتين. ان ظهور حالة كوانتية عندها تكون الكثافة الالكترونية عالية بين النواتين تؤدي الى خفظ طاقة المجموعة وبالتالي الى ظهور قوة تجاذب بين الذرتين. ويمكن تصور هذه العملية بان الغيمة الالكترونية ذات الكثافة الكبيرة بين النواتين والناشئة عن الالكترونين المشاعين تؤدي الى جذب النواتان من بعضهما لمزيدا من الاقتراب. مثل هذه الصورة تسمّى بالآصرة التساهمية.

ورياضيا، نعتبر طاقة التأثير المتبادل $V(1,2)$ في المعادلة (5 ـ 47) اضطرابا صغيرا ويمكن تطبيق تقريب نظرية الاضطرابات (Perturbation theory) والتي سنورد نتائجها: الحسابات بينت بأنه لهتين الذرتين يمكن أن تتحقق قيمتان للطاقة: (1-) حالة التناظر، وطاقتها:

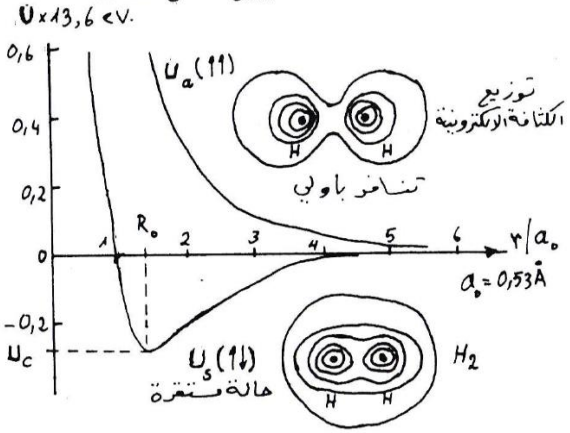
$$\mathcal{E}_s = 2E_o + \frac{K + A}{1 + S^2} \qquad (50 - 5)$$

وتحدث عندما يكون الالكترونان متعاكسان في البرم ↓↑. حيث $2E_o$ ـ مجموع

طاقتا الذرتان المنعزلتان، K ـ الطاقة الكهروستاتيكية المتبادلة (بين الالكترونان والنواتان، وبين الالكترونان بعضهما البعض وبين النواتان) وهي سالبة القيمة $K<0$. ان الثابت A فيسمّى بطاقة التبادل (وهي تنشأ عن امكانية مبادلة الكترونا الذرتان لموقعيهما) وهي الطاقة الناشئة عن عملية تراكب الغيمتين الالكترونيتين عند تكوين الجزيئة وتكون سالبة القيمة $A<0$. وبالقيمة المطلقة تكون $|K| > |A|$. S يسمّى تكامل اللاتعامد قيمة تتراوح بين $0 \leqslant S \leqslant 1$.

وحيث أن $K<0$، $A<0$، $S<1$ فان $\mathcal{E}_s < 2E_o$ وهذه الحالة تمثل آصرة تجاذبية، وهي لا تخرق مبدأ باولي لأن الالكترونان متعاكسان بالبرم ↓↑، معنى هذا أن التراكب يحدث بدون ضرورة لانتقال أحد الالكترونات الى سنوي طاقة أعلى، فيمكن لهما اشغال نفس سوى الطاقة $\mathcal{E}_s$.

لذلك يمكن أن تتكون جزيئة هيدروجين H_2 بحيث يكون البعد بين النواتين R_o ـ وضع التوازن؛ وعند نقصان المسافة بين النواتين r لتصبح أقل من R_o فانه تبدأ بالظهور قوى تنافر تمنع المزيد من الاقتراب. والشكل (5 ـ 8) يبين منحنى الطاقة الكامنة كدالة للفاصلة r (الحالتي التناظر U_s وعكس التناظر U_a) بين ذرتين هيدروجين حيث أعتبر السوي الصفري لقياس الطاقة الكامنة هو السوي $2E_o$.



شكل (5 ـ 8)

(2) حالة عكس التناظر (Antisymmetric) : وطاقة هذه الحالة تساوي:

$$\varepsilon_a = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2} \qquad (51_5)$$

وهذه الحالة تحدث عندما يكون للالكترونان نفس البرم (↑↑). ويتضح من المعادلة (51 ـ 5) أنه طالما أن $K<0$ ، $A<0$ ، $|K| > |A|$ أذن $S<1$ ، $\varepsilon_a > 2E_0$ أي أن طاقة المجموعة تزداد (بالنسبة لطاقة الذرتان المنفصلتان) وهذا يؤدي لظهور قوة تنافر من النوع $\frac{1}{r^6}$ أو $\lambda e^{-r/\rho}$ كما في الشكل (5 ـ 8). وقوة التنافر هذه متأتية من مبدأ باولي الذي لا يسمح للالكترونان (↑↑) بأحتلال نفس سوى الطاقة (أنظر قوة التنافر في آصرة بلورة الغازات الخاملة).

. ان وجود حالة الاستقرار في المنحني $U_s(r)$ يبين أمكانية وجود جزيئة H_2 متكونة من ذرتين. ولغرض تحطيم جزيئة الهيدروجين يجب صرف عمل يكافيء عمق بئر الكمون U_c ، والحسابات تبين أن: $U_c = 4{,}37\ eV$ ، $r_0 = 0{,}735\ \text{Å}$ بينما القيم العملية هي $4{,}38\ eV$ و $0{,}753\ \text{Å}$ على التوالي.

ويمكن للآصرة التساهمية أن تتولد بين ذرات أخرى غير الهيدروجين يمكن لالكتروناتها أن تؤلف أزواجا ذات سبينات متعاكسة:

التركيب الذري للآزوت هو $1s^2 2s^2 2p^3$ ؛ وتشير الدراسات الى أن سبينات الالكترونات الثلاثة $3p^3$ متوازية (↑↑↑). لذلك فذرة الآزوت مهيئة لتشكيل ثلاثة روابط تساهمية وهذا ما يجعل الآزوت ثلاثي التكافؤ. ويظهر ذلك جليا في تكوين النشادر NH_3 . أما جزيء الآزوت N_2 فمرتبط بآصرة تساهمية لأن الالكترونات الستة (من كل ذرة ثلاثة الكترونات) تؤلف ثلاثة أزواج من الكترونات سبيناتها متعاكسة.

التركيب الذري للكربون هو $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ بذلك يكون تكافؤه ثنائي وعند دخول الكربون في التفاعلات يبدو أن تكافؤه رباعي ؛ معنى هذا أن ذرة الكاربون تساهم في التفاعلات ليس في التركيب الذري الأساسي السابق بل في التركيب المضطرب: $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$، وهذا يعني أن سبينات الالكترونات الاربعة في الحالتين 2s و 2p يمكن أن تكون متوازية وبالتالي تستطيع هذه الالكترونات تشكيل الرابطة التكافؤية الرباعية. والدراسة بينت أن الزاوية بين اتجاهين تكافؤيين من الروابط الاربعة تساوي $109{,}5^\circ$ (كما في الشكل 1 ـ 16 ج الماس).

ان ما انطبق على الكربون في الماس ينطبق كذلك على بلورات السليكون والجرمانيوم ذات التركيب الماسي أيضا. فالالكترونات الخارجية لذرة السليكون $3s^2\ 3p^2$ تصبح في الصورة $3s^1\ 3p^3$ عند دخول السليكون في التفاعلات الكيمياوية.

ولقد بينت التجارب أن الاتحادات الكيمياوية من الشكل $A^{III}B^{V}$ (أي اتحاد عنصري المجموعتين III و V للجدول الدوري) تؤدي الى ظهور مركبات لها خواص بلورية والكترونية شبيهة بعناصر المجموعة IV كالسليكون والجرمانيوم. ومن أشهر هذه المركبات هي $InSb$ و $GaAs$. فللأنديوم In ثلاثة الكترونات خارجية $5s^2\ 5p^1$ أما الانتيمون Sb فالكتروناته الخارجية (التكافؤية) هي $5s^2\ 5p^3$ وهكذا نحصل كما في حالة Ge و Si على أربعة الكترونات s وأربعة p ، فاذا انتقل من Sb الكترون p الى عنصر الانديوم، فيمكن أن تتشكل رابطة تكافؤية كما هو الحال للسليكون مثلا.

ونذكر أخيرا أن المركبات والعناصر ذات الرابطة التساهمية (التكافؤية) ذات خصائص اشباه ناقلات كهربائيا.

والجدول (5 ـ 5) يعطي النتائج العملية لطاقة الآصرة للجزيئات وطاقة التكوين للبلورات المتكونة على آساس الآصرة التساهمية حيث يتبين كبر طاقة الاصرة التي تصل الى 10^5 ـ 10^6 جول/ مول.

جدول (5 ـ 5)

جزيئة الغاز	$U_c \times 10^5$ جول/مول	البلورة	$U_c \times 10^5$ جول/مول
C_o	10,8	الماس (C)	6,8
N_2	9,5	Si	4,4
O_2	5,0	Ge	3,5

ونذكر أنه قد يتصاحب مع الآصرة التساهمية حدوث بعض التأين في حالة التساهم الالكتروني الغير متساوي ـ أنظر الحاشية تحت الشكل (5 ـ 5) ـ. وهذا يؤدي الى حصول آصرة أيونية ـ تساهمية.

لذلك ـ عموما ـ ينشأ لدينا "طيف" مستمر لبلورات مختلفة حسب تدرج نوع الآصرة اعتبارا من الأيونية المحظة (أنتقال الكتروني كلي ـ ولا يوجد تساهم) الى الآصرة المستركة الايونية ـ التساهمية (تساهم الكتروني غير متساوي) وأخيرا الى الآصرة التساهمية المحظة (تساهم الكتروني متساوي)... يتبع في الفقرة اللاحقة.

5 ـ الآصرة الأيونية ـ التساهمية:

يمكن اعتبار البلورات الأيونية والبلورات التساهمية كحالتين محددتين لحالات لا نهائية لبلورات أيونية ـ تساهمية. وآصرة هذه البلورات تعتبر مختلطة بين الطبيعة الأيونية والطبيعة التساهمية، ولكل طبيعة درجة (نسبة) مئوية في الآصرة. ودرجة أيونية الآصرة الايونية ـ التساهمية تعتمد على طاقتي التأين والالفة للذرات المساهمة في الآصرة وكذلك تعتمد على ما يسمّى بالسلبية الكهربائية (χ Electronegativity) : وهي الكمية الواصفة لامكانية ذرة ما على جذب الغيمة الالكترونية المشاعة عند ما تدخل تلك الذرة في ذلك الجزيء أو تلك البلورة. وتحسب السلبية الكهربائية بكونها تساوي $\frac{1}{2}$ (طاقة التأين + طاقة الالفة)*. وتعطى χ بوحدات خاصة تسمّى وحدات بولنك.

فمثلا: $\chi(Si) = 1,8$ و $\chi(Cl) = 3,0$ و $\chi(H) = 2,1$.

والجدول (5 ـ 6) يبين درجة أيونية الآصرة في بعض البلورات.

جدول (5 ـ 6)**

البلورة	درجة أيونية الآصرة	البلورة	درجة أيونية الآصرة
Ge; Si; C; α-Sn	0 (تساهمية)	CaO	0,80
SiC	0,12	CsCl	0,75
InSb	0,01	KCl	0,70
InAS	0,02	NaCl	0,67
InP	0,04	LiF	0,89
AlSb	0,04	NaF	0,91
BN	0,22	CsF	0,93
GaAs	0,32		

* وتوجد طرق وعلاقات أخرى لحساب χ

** المرجع: بوشمانوف وخراموف: فيزياء الجسم الصلب، ص 48.

وهكذا نرى أن حالات وجود بلورات ذات أواصر أيونية نقية أو تساهمية نقية قليلة جداً. ودرجة أيونية الآصرة يمكن أن تحسب باستخدام علاقات رياضية خاصة نصف تجريبية.

وطاقة تكوين الآصرة الايونية ـ التساهمية للذرتين A و B تحسب نظرياً من العلاقة التالية:

$$U(A-B) = \frac{1}{2}\left[U(A-A)+U(B-B)\right] + 100(\chi_A-\chi_B)^2 + 6{,}5\,(\chi_A-\chi_B)^4 \qquad (52-5)$$

حيث $U(A-B)$ ـ طاقة ربط الذرتين A و B. فمثلا للجزيئة HCl، من المعلوم أن:

$\chi_{Cl}-\chi_H = 0{,}9$, $U(Cl-Cl) = 243$ كيلو جول/مول , $U(H-H) = 436$ كيلو جول/مول

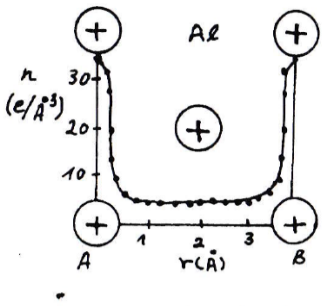
اذن $U(H-Cl) = 417$ كيلو جول/مول وهي لا تختلف كثيرا عن القيمة العملية المباشرة 432 كيلو جول/مول والفرق لا يبلغ 4٪.

تذكر بعض المراجع بأن وجود الآصرة التساهمية الموجّهة (دائما) ضروري لتكوين التركيب البلوري. فالقوى الكهروستاتيكية مركزية وغير موجهة ولا يمكنها بمفردها تكوين تركيبا بلوريا مكعبا (مثلاً) مثل $NaCl$ و Fe. لهذا فالآصرة التساهمية موجودة دائما وبدرجات متفاوتة متراكبة مع آواصر الانواع الأخرى كالايونية والمعدنية ... الخ. لذلك يفترض في القوى الكهروستاتيكية أن تقوم فقط بتقريب الذرات من بعضها حتى تتشابك غيمها الالكترونية اللاكروية الشكل الهندسي وقد تتهجن حالاتها الالكترونية. فخاصية توجه الآصرة التساهمية متأتي من الشكل الغير الكروي للغيوم الالكترونية الخارجية للذرات (كالمدارات ـ p) وهذا التداخل يولد قوى تبادلية موجّهة هي المسؤولة عن الاشكال البلورية وهي تساهمية الطابع.

6 ـ الآصرة المعدنية: (Metallic bond) :

المعادن هي مجموعة خاصة من المواد التي تتميز بقابلية توصيلها الكهربائي الجيد أو التي تتميز باحتوائها على الكترونات حرة كثيرة (بالنسبة للمواد الأخرى). ولا يمكن تفسير آصرة المعادن من وجهة نظر الآصرة الايونية التي تحدث فقط بين الذرات المختلفة التي لها اختلاف حاد بطاقة الالتحام الالكتروني (مثل معدن وهالويد) فمثل هذه الآصرة لا تحصل بين ذرات معدن متشابهة ولها نفس طاقة الالتحام. ومن جهة أخرى لا تملك ذرات المعدن عدد كافي من الكترونات التكافؤ لتكوين أواصر تساهمية مع كل ذرات الجوار الأقرب، فمثل تملك ذرة الرصاص الكترون تكافؤي واحد تستطيع به تشكيل آصرة تساهمية مع ذرة واحدة أخرى، بينما نلاحظ من التركيب البلوري لمعدن الرصاص ان كل ذرة محاطة بأثني عشر من ذرات الجوار الأقرب التي تكون معها أواصر قوى. معنى هذا يستوجب وجود آصرة من نوع آخر لتكوين بلورة المعدن وتسمّى بالآصرة (أو الرابطة) المعدنية.

ترتبط الكترونات التكافؤ الخارجية بشكل ضعيف مع ذراتها، لذلك فهي ستترك ذراتها عند ما يتشكل التركيب البلوري وتصبح مشاعة ((حرة)) داخل البلورة المعدنية وبهذا الشكل نتصور المعدن عبارة عن أيونات موجبة تشكل الشبكة البلورية موجودة داخل بحر من الالكترونات المتحركة داخل كل البلورة بطاقات مختلفة مكممة بسبب التفاعل مع الحقل الكهربائي الدوري للشبكة. وبالامكان اثبات هذا النموذج تجريبيا عن طريق دراسة توزيع الكثافة الالكترونية n في البلورة. والشكل (5 ـ 9) يبين القياسات العملية لكثافة الالكترونات (n) لمعدن الالمنيوم مستحصلة بطريقة الأشعة السينية. ويتبين الثبوت التقريبي للكثافة الالكترونية بين الأيونات وزيادتها الحادة عند محيط الأيونات بسبب الالكترونية القلبية ـ قارن مع الشكل (5 ـ 5).



شكل (5 ـ 9)

تنشأ الآصرة المعدنية نتيجة للتفاعل المتبادل بين الأيونات الموجبة والغاز الالكتروني. فالغاز الالكتروني يربط الايونات بأسلوب أسمنتي، أو يقوم بمعادلة قوى التنافر بين الايونات الموجبة . وبنقصان الفاصلة بين الايونات تزداد كثافة غاز الالكترونات n ، وبسبب ذلك تزداد قوة التجاذب ((الغير مباشرة)) بين الايونات. ومن جهة أخرى يؤدي نقصان الفاصلة بين الايونات الى زيادة قوة التنافر بين الأيونات. لذلك تنشأ عن كل هذه القوى حالة استقرارية معينة للشبكة البلورية .

مما جاء أعلاه نستنتج بعض التشابه الظاهري بين الآصرة المعدنية والآصرة التساهمية . فكلاهما ينشآن عن الكترونات التكافؤ الخارجية المشاعة . ولكن اشاعة الالكترونات الخارجية في حالة الآصرة التساهمية جزئية عددياً وموضعياً، فالاشاعة تشمل زوج من الالكترونات لكل آصرة ، وهذان الالكترونان يتموضعان بين ذرتين أكثر الاوقات . أما في حالة الآصرة المعدنية فالاشاعة عامة وشاملة ، فكل الكترونات التكافؤ تشاع لكل البلورة أي لا تتموضع في مكان ـ ما من البلورة ، لذلك فكل الكترون

تكافؤي يتبع كل البلورة .

ولتقييم طاقة الآصرة المعدنية نعتبر في درجة الصفر المطلق جسماً معدنياً متكوناً من N أيوناً موجباً ومثل هذا العدد من الالكترونات ((الحرة)). ومن وجهة نظر الكهربائية الساكنة ، يمكن اعتبار هذا الجسم كبلورة أيونية مؤلفة من $2N$ أيونا من نوعين مختلفين. طاقة التفاعل الجاذبة منسوبة لذرة واحدة تحسب من العلاقة التالية*:

$$u_{es} = -\frac{z^{*2} e^2}{2 r_0} \alpha \qquad (53-5)$$

حيث α ـ ثابت مدلونك للتركيب البلوري المدروس، z^* ـ تكافؤ ذرة المعدن ، r_0 ـ نصف قطر كرة الايون الموجب ويعرف بالصورة التالية : حجم الخلية الاولية يساوي $n_a \frac{4}{3} \pi r_0^3$ حيث n_a ـ عدد الذرات في الخلية الاولية (أي التي تنتسب للخلية الاولية). ولكن يمكن اعتبار $R_0 = 2 r_0$ ـ فاصلة الجوار الاقرب بين الأيونات الموجبة .

* هناك طريقة أخرى معقدة للحصول على نفس هذه النتيجة مهما يكن تكافؤ ذرة المعدن، أي ليس من الشرط تساوي عدد الايونات الموجبة مع عدد الالكترونات.

نحسب U_{es} لاربعة معادن في الجدول (5 ـ 7) التالي:

العنصر	البلورة	z^*	r_0(Å)	α	U_{es}	$(U_{es}-I_i)$	طاقة التكوين (عملي)
Mg	hcp	2	1,77	1,79168	- 29,11	- 6,44	- 1,53
Be	hcp	2	1,84	1,79168	- 41,53	- 14,0	- 3,33
Na	bcc	1	2,08	1,79186	- 6,19	- 1,05	- 1,13
K	bcc	1	2,57	1,79186	- 5,02	- 0,67	- 0,94

حيث U_{es} بوحدات $\frac{eV}{\text{ذرة}}$ وطاقة التكوين بنفس هذه الوحدات. I_i ـ طاقة تأين الكترونان بالنسبة للمعدنيين Be و Mg والكترون واحد بالنسبة للمعدنين Na و K.

ومن الجدول السابق نجد:

(1) الطاقة الكهروستاتيكية سالبة لانها طاقة جذب، وقيمتها أكبر من طاقة التأين (العمود 7) بمقدار يقارن مع طاقة التكوين العملية وذلك اعتبارا من الذرات المنفردة المتعادلة.

(2) الاختلاف بين القيم العملية والنظرية لطاقة التكوين (العمودان 7 و 8) وذلك اعتبارا من الذرات المتعادلة قليل في حالتي Na و K بينما يكون كبير جدا في حالتي Mg و Be. معنى هذا أن طاقة التكوين المحسوبة على أساس المعادلة (5 ـ 53) تتحقق بشكل جيد لبعض المعادن (مثل القلويات) التي لها طاقة تكوين قليلة والفاصلة بين أيوناتها كبيرة نسبيا.

(3) ولكن حتى هذا التطابق الجيد لبعض المعادن لا يُعتمد عليه لاننا في الواقع أهملنا طاقة التنافر التي بدونها تتداخل البلورة على بعضها، وهذه الطاقة متأتية من طاقة التدافع وفق مبدأ باولي وهي تزيد من طاقة الغاز الالكتروني، وسنعود لدراسة طاقة هذا الغاز لاحقا.

لا يمكن تطبيق النموذج أعلاه على معادن المجموعة الانتقالية ذات طاقة التكوين العالية:

Mo (6,81) و V (5,3) و Co (4,387) و Fe (4,29)

بوحدات eV / ذرة. وهذا يفسّر بوجود روابط أخرى غير المعدنية، كالرابطة التساهمية ورابطة فان‌در‌ والز (الضعيفة) بين الايونات الموجبة. كما وأن الالكترونات 3d (عناصر المجموعة الانتقالية ذات مدار 3d غير ممتلىء) مع كونها الكترونات قلبية داخلية لكنها تؤثر بشكل واضح على طاقة التكوين وتوليد الأواصر. وبعض المصادر الحديثة تشير الى أنه يمكن " تجزأة" الالكترونات المشاعة للمعدن الى صنفين، صنف "يقيم" آصرة أيونية وصنف ثاني "يعمل" آصرة تساهمية.

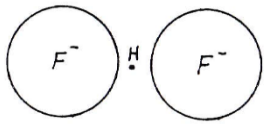
ولكن طبقا للمفهوم السابق (الصفحة 300)*، لا تكفي الآصرة المعدنية الكهروستاتيكية وحدها لتوليد التركيب البلوري الخاص بالمعدن. فالقوة بين الالكترونات المشاعة والايونات الموجبة غير موجهة ومركزية وتؤدي الى أحداث تركيب بلوري متراص (z=12)، في حالة كروية تناظر الغيم الالكترونية الخارجية للذرات ولكن أكثر المعادن تتبلور بالتركيب bcc (z = 8) وهو دليل على وجود درجة معينة من الروابط التساهمية الموجهة التي تستوجب ادخال تصورات عن تأثير التناظر اللاكروي للايونات في المعدن. ومما يؤكد هذه التصورات: (1) لا يمكن لقوى الآصرة المعدنية ـ كما علمنا ـ أن تنشأ فقط على حساب التفاعل المتبادل لالكترونات التكافؤ وذلك لقلة عددها. (2) أشغال الكترونات التكافؤ لمواقع في اتجاهات الروابط التساهمية يناقض فكرة الالكترونات الحرة الغير المتوضعة في اتجاهات محددة، وللخروج من هذه الصعوبات تعتبر الكترونات التكافؤ شبه حرة، أي تحتفظ بنموذج مشاعة الالكترونات. أما منشأ التركيب البلوري فيعزى للتفاعل المتبادل للمدارات الخارجية (ذات التناظر الغير الكروي) لأيونات المعدن، فتظهر درجة معينة للآصرة التساهمية.

---

* هذا السؤال لم يجد حلّه النهائي بعد.

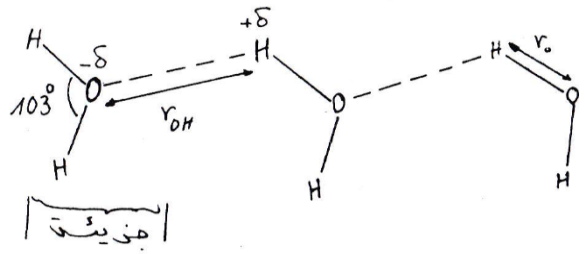
7 - الآصرة الهيدروجينية :

لذرة الهيدروجين الكترون واحد، وبسبب ذلك يمكنها أن تساهم مع ذرة واحدة من نوع آخر (فقط) مكونة آصرة تساهمية. ولكن عند توفر بعض الشروط فان ذرة هيدروجين واحدة ترتبط بأواصر مع ذرتين. مثل هذه الآصرة تسمّى بالهيدروجينية. ولتحقيقها يشترط بالذرات المرتبطة مع ذرة الهيدروجين أن تكون ذات سلبية كهربائية كبيرة (مثل O ، F ، N ، Cl) بحيث يمكنها من سلب الكترون ذرة الهيدروجين (لتتحول الى أيونات سالبة) وليتبقى من ذرة الهيدروجين بروتونا.



شكل (5 - 10)

يقوم هذا البروتون بعمل قوة كهروستاتيكية مع الايونات السالبة. ويستطيع هذا البروتون لصغر حجمه أن يرتبط فقط مع أيونين كما هو واضح في الشكل (5 - 10). وطاقة تكوين الاصرة الهيدروجينية قليلة جدا بحدود 0,1eV/ ذرة.



شكل (5 - 11)

الآصرة الرابطة بين جزيئات الماء تعتبر مثالا على الآصرة الهيدروجينية كما في الشكل (5 - 11). الرابطة $O - H$ بين ذرة الاوكسجين في جزيئة ماء H_2O وذرة هيدروجين من جزيئة أخرى تصوّر كثنائي قطب صغير شحنته $\delta -$ عند ذرة الاوكسجين و $\delta +$ عند الهيدروجين. والتجاذب بين هتين الشحنتين يؤدي الى ظهور آصرة هيدروجينية وهي موضحة في الشكل بخط متقطع (هذا بالاضافة الى وجود قوى فان - در - والز أو التفاعل الدايبول - الدايبولي بين جزيئات الماء القطبية). وهذا الجذب يسمح للبروتون H^+ (الصغير الحجم) بالاقتراب كثيرا من أيون الاوكسجين (ذرة الاوكسجين ذات سلبية كهربائية كبيرة)، ولكن هذه المسافة $r_{OH} = 2,76$ أكبر بكثير من المسافة $r_o = 0,96$ للآصرة التساهمية بين O و H داخل جزيئة الماء. وهذا طبيعي لأن طاقة الآصرة التساهمية أكبر بكثير من الآصرة الهيدروجينية.

والآصرة الهيدروجينية هي المسؤولة عن "ترابط" وتجمع جزيئات السوائل (ماء، حوامض، كحولات ... الخ) وتؤدي الى ظهور اللزوجة، والى زيادة درجة الغليان والى التغير الشاذ بالحجم عند التسخين ... الخ. والدليل في هذه العلاقة هو الماء فانه يغلي (عند الضغط الجوي الاعتيادي) بدرجة $100°C$، فلو لم تكن هذه الآصرة موجودة لحدث الغليان بدرجة $-80°C$. أن عدم وجود الآصرة الهيدروجينية في السوائل يعني وجود آصرة فان - در - والز فقط وهذا يمكن ملاحظته كذلك بمقارنة درجة الغليان للسوائل:

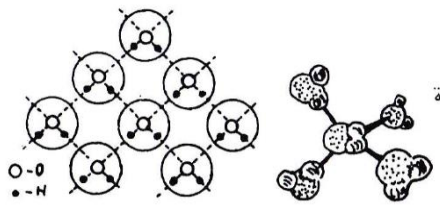
H_2O ($100°C$)	H_2S ($-60,3°C$)
HF ($20°C$)	
آصرة هيدروجينية مع فان - در - والز	آصرة فان - در - والز فقط

وعند تسخين الماء فوق درجة الصفر $0°C$ فان الاواصر الهيدروجينية تتحطم

تدريجيا (هذه الاواصر هي المسؤولة عن التركيب الهش للماء والذي فيه تبتعد الجزيئات عن بعضها مسافة $2,76\ \text{Å}$). ان تحطيم هذا التركيب الهش يؤدي الى نقصان الحجم وزيادة الكثافة. ومن جهة أخرى، فان ارتفاع درجة الحرارة يزيد الحركة الحرارية للجزيئات ويؤدي الى التمدد الحراري ونقصان الكثافة. والتجربة بينت أنه في المدى ($0 \leftarrow 4^{\circ}c$) تكون ظاهرة تحطيم التركيب الهش هي المتفوقة لذلك تزداد الكثافة في هذا المدى، ولكن بعد $4^{\circ}c$ تصبح ظاهرة تحطيم التركيب الهش (ظاهرة تحطيم الاواصر الهيدروجينية) ثانوية بالنسبة لظاهرة التمدد الحراري المتفوقة، وبالتالي تقل كثافة الماء عند التسخين فوق $4^{\circ}c$.

ندرس البلورات ذات الآصرة الهيدروجينية من خلال المثال النموذجي- الثلج. الشكل (5 ـ 12 أ) يوضح تخطيط مستوي لوضع جزيئات الماء في بلورة الثلج: كل جزيئة محاطة بأربعة جوار أقرب فاصلتها $r_{OH} = 2,76\ \text{Å}$ بفعل الاصرة الهيدروجينية. وفي الفضاء تحتل هذه الجزيئات رؤوس رباعي وجوه (Tetrahedral) منتظم كما في الشكل (5 ـ 12ب)، ورباعيات الوجوه هذه ترتبط مع بعضها لتعطي التركيب البلوري الرخو للثلج (كثافته قليلة). وعند الذوبان يتحطم جزء من الأواصر الهيدروجينية ($\sim$ 15 %) لتزداد كثافة التعبئة وبالتالي لتزداد كثافة الماء: كثافة الثلج عند $0^{\circ}c$ تساوي 916,8 كغم/متر3، وكثافة الماء عند نفس درجة الحرارة تساوي 999,87 كغم/متر3. ونذكر أنه لو لم تكن بين جزيئات الماء رابطة هيدروجينية لكانت درجة ذوبان الثلج $100^{\circ}c$ ـ (بدلا من $0^{\circ}c$).

والآصرة الهيدروجينية تحدد أبعاد جزيئات البروتينات وأشكالها الهندسية. وهي كذلك مسؤولة عن كثير من عمليات البلمرة الكيمياوية وتلعب دورا مهما في الكيمياء العضوية وفي البايولوجيا (دراسة الأحماض النووية مثل DNA، RNA).



ـ أ ـ ـ ب ـ

شكل (5 ـ 12)

8 ـ مناقشة أنواع الأواصر المختلفة:

أكثر الأواصر شمولا هي آصرة فان ـ در ـ والز، فهي تظهر في كل الحالات دون أستثناء، ولكنها ضعيفة بحيث أن طاقتها في حدود ($0,1\ \frac{ev}{\text{ذرة}}$)*. وهي (في حالتها النقية) تظهر جلية عند تفاعل الذرات أو الجزيئات المتعادلة الممتلئة المدارات الداخلية. وعلى الخصوص تكون قوة فان ـ در ـ والز مسؤولة عن وجود السوائل والحالة الصلبة للغازات الخاملة وللاوكسجين وللهيدروجين وللنتروجين ولكثير من المركبات الغير العضوية. وبسبب ضعف هذه الآصرة فان التركيبات المتكونة بسببها تكون قليلة الثبات، سهلة الطيران ولها درجة انصهار واطئة. وتظهر الاصرة الايونية بوضوح في مركبات المعادن مع الهاليدات، وأكاسيد المعادن. وطاقة الآصرة الايونية أكبر مما هو الحال لآصرة فان ـ در ـ والز، وتصل حتى ~ 10 ev/جزيئة. لهذا فان الجسم الصلب ذو الاواصر الايونية له حرارة تمييع عالية ودرجة غليان عالية أيضا.

وآلاصرة التساهمية (أو التكافؤية) منتشرة بين المركبات العضوية، ولكنا توجد أيضا في المركبات اللاعضوية وفي بعض العناصر. وهذه الآصرة هي المسؤولة عن تكوين البلورات من نوع الماس. وطاقة هذه الآصرة كبيرة ($\sim$ 10 ev/ ذرة) لذلك تكون درجة الانصهار عالية.

أما الآصرة المعدنية، التي تنشأ عن مشاعة الالكترونات التكافؤية الخارجية لكل ذرات البلورة، فتصف رابطة المعادن خصوصا. وطاقتها تقارن مع الآصرة التساهمية.

---

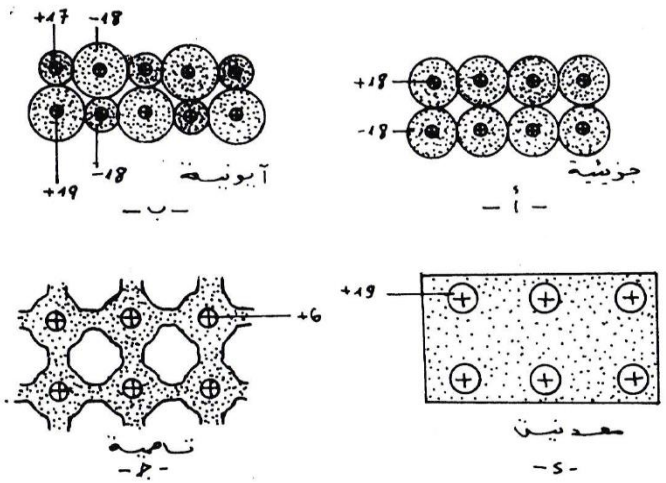
* أو 10^4 جول / مول.

وأخيرا نذكر أنه بالرغم من ضعف الآصرة الهيدروجينية نسبيا فان لها تأثير استثنائي في الطبيعة .ونؤكد على أنه لا يمكن ملاحظة أي نوع من الأواصر أعلاه بمفرده فقط في ربط الجسم الصلب. وعمليا، توجد دائما امكانية لتراكب نوعان أو أكثر من الأواصر، احداها لها التأثير السائد وتحدد خواص الجسم .

والجدول (5 ـ 8) والشكل (5ـ 13) يبين مقارنة بين أنواع الأواصر المختلفة .

جدول (5 ـ 8)

الآصرة	البلورة	البنية	طاقة التكوين كيلو سعرة/مول	درجة الانصهار °K	فاصلة الجوار الأقرب R_o (Å)
الجزيئية	Ar	Fcc	1,8	83,9	3,75
	H_2-H_2	hcp		14	3,75
	Co-Co	—	2,0	يتبخر بدرجة واطئة	3,0
الايونية	Nacl	Nacl	180	800	2,82
	LiF	Nacl	240	850	2,01
	CsI	Cscl	145,3		3,95
التساهمية	C	الماس	170	4300	1,54
	si	الماس	107	1683	2,35
	H-H	جزيئة	105	—	0,75
المعدنية	Na	BCC	26	371	3,66
	Fe	BCC	94	1808	2,48
	Ag	FCC	68,3	1234	2,89



شكل (5 ـ 13)

تمرينات : الفصل الخامس

1 - بين بأن طاقة الربط لذرة واحدة في بلورة الغاز الخامل ذو التركيب fcc أقل مما هي عليه للتركيب sc أو bcc.

الجواب :

تستعمل معادلة طاقة الربط:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_0}\right)^{12} \sum_j p_{ij}^{-12} - \left(\frac{\sigma}{R_0}\right)^{6} \sum_j p_{ij}^{-6} \right]$$

واستعمال القيمة النظرية $R_0 = 1,09\,\sigma$ وقيم $\sum_j p_{ij}^{-12}$ و $\sum_j p_{ij}^{-6}$ للتركيبات البلورية المختلفة نجد:

$$\frac{U_{tot}}{N} = \begin{cases} -5,69\,\epsilon & (sc) \\ -8,23\,\epsilon & (bcc) \\ -8,6\,\epsilon & (fcc) \end{cases}$$

حيث :

	sc	bcc	fcc
A_6 :	8,40	12,25	14,45
A_{12} :	6,20	9,11	12,13

2 - اعتبر طاقة التنافر لبلورة الغاز الخامل fcc من النوع $\lambda e^{-r/\rho}$ حيث λ ، ρ ثوابت، r فاصلة الأيونات. اعتبر طاقة التنافر مع الجوار الاقرب.

(أ) ما هي الطاقة الداخلية عند التوازن $U_{tot}(R_0)$.

(ب) أحسب معامل المرونة الحجمية B .

(جـ) تطبيق عددي: خذ بلورة غاز Xe :

$R_0 = 4,33\,\text{Å}$ ، $\frac{U_{tot}}{N} = -0,17\,eV$ ، $B = 3,6 \times 10^{10}\ \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$

هذه القيم عملية، أحسب λ و ρ .

الحل:

(أ): طاقة التنافر بين الذرتين i و j منفصلتان عن بعضهما بالبعد r_{ij} تساوي:

$$U_{ij}^{(1)}(r) = \lambda e^{-r_{ij}/\rho}$$

وبما أن التفاعل يتم مع الجوار الاقرب، فان طاقة التنافر الكلية لبلورة متكونة من N من الذرات تساوي:

$$U_{tot}^{(1)} = \frac{N}{2} Z \lambda e^{-R/\rho} \qquad (1)$$

حيث Z - العدد التناسقي (الجوار الأقرب) و R- فاصلة الجوار الأقرب، ووجود $(\frac{1}{2})$ يبين أن التفاعل بين كل زوج من الذرات.

طاقة التجاذب المتأتية من قوة فان در والز بين ذرتين تساوي:

$$U_{ij}^{(2)} = -C / r_{ij}^6$$

حيث C - ثابت. وطاقة الأيون i الناتجة عن كل الأيونات j ($i \neq j$) تساوي:

$$U_i^{(2)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} U_{ij}^{(2)} = -\frac{C}{R^6} \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{1}{P_{ij}}\right)^6$$

حيث جعلنا $r_{ij} = R P_{ij}$. وطاقة التجاذب الكلية تساوي:

$$U_{tot}^{(2)} = \frac{N}{2} U_i^{(2)} = -\frac{NC}{2R^6} A_6 \qquad (2)$$

حيث $A_6 = \sum_{j=1}^{N} P_{ij}^{-6}$ ويساوي 14,45 للتركيب fcc .

والطاقة الكلية الداخلية للبلورة تساوي:

$$U_{tot} = U_{tot}^{(1)} + U_{tot}^{(2)} = \frac{N}{2}\left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{C}{R^6} A_6\right) \qquad (3)$$

وعند التوازن $\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R_0} = 0$ نجد:

$$z\lambda e^{-R_0/\rho} = \frac{6C\rho}{R_0^7} A_6 \qquad (4)$$

والطاقة الداخلية عند التوازن:

$$U_{tot}(R_0) = -\frac{N}{2}\frac{CA_6}{R_0^6}\left(1 - \frac{6\rho}{R_0}\right) \qquad (5)$$

(ب) من تعريف B :

$$B = V\frac{d^2U_{tot}}{dV^2} = \left[V\left(\frac{dR}{dV}\right)^2 \frac{d^2U_{tot}}{dR^2}\right]_{V_0}$$

حيث V_0 - الحجم عند التوازن . نعبّر عن V بدلالة الجوار الأقرب:

$$V = \frac{a^2}{4}N = \frac{R^3 N}{\sqrt{2}}, \left(R = \frac{a}{\sqrt{2}}\right) \quad \text{و} \quad \frac{dR}{dV} = \frac{1}{3R^2 N/\sqrt{2}}$$

وباستعمال المعادلة (3) نجد :

$$\frac{d^2U_{tot}}{dR^2} = \frac{N}{2}\left(\frac{z\lambda}{\rho^2} e^{-R/\rho} - \frac{42\,C\,A_6}{R^8}\right)$$

ومنه نجد B باستعمال الشرط (4):

$$B = \frac{2C\,A_6}{3\sqrt{2}\,R_0^3}\left(\frac{R_0}{\rho} - 7\right) \qquad (6)$$

من (5) و (6) نجد:

$$\frac{B}{U_{tot}(R_0)} = -\frac{2\sqrt{2}}{3}\,\frac{1}{R_0^3}\,\frac{\frac{R_0}{\rho} - 7}{1 - \frac{6\rho}{R_0}}$$

حيث $U_{tot}(R_0) = \frac{U_{tot}(R_0)}{N}$

جـ - وباستعمال القيم العملية نجد:

$$\frac{\frac{R_0}{\rho} - 7}{1 - 6\frac{\rho}{R_0}} = 11,39 = K$$

وبجعل $x = \frac{R_0}{\rho}$ اذن: $x^2 - (7 + K)x + 6K = 0$

$$x = \frac{(7 + 11,39) \pm \sqrt{(7 + 11,39)^2 - 24 \times 11,39}}{2}$$

اذن :

$$\frac{R_0}{\rho} > 7 \rightarrow \rho \simeq 0,38\text{Å}$$

نعوض في (5) لاستخراج C ثم نستعمل (4) لاستخراج λ .

3 - (أ) أحسب طاقة تفاعل ثنائيا قطب كهربائيان $\vec{p}$ و $\vec{p'}$ يبعدان عن بعضهما بالبعد R وذلك عند التوازن. أجعل ثنائي القطب $\vec{p'}$ محتشا عن $\vec{p}$ واحسب طاقة التفاعل في هذه الحالة المتوازنة أيضا.

تطبيق عددي: خذ $\alpha = 2,7 \times 10^{-4}$ فاراد. متر^2، وثنائي القطب ناتج عن الكترون وأيون المسافة بينهما 1Å.

(ب) طبق النتيجة أعلاه على بلورة غاز مثالي (fcc) عدد ذراته N مفترضا أن التفاعل يتم فقط مع الجوار القريب. وطاقة التنافر من النوع B/R^{12}.

تطبيق عددي: أحسب طاقة الربط لكل ذرة مع العلم أن فاصلة التوازن $R_0 = 4\text{Å}$.

(ج) أحسب معامل المرونة الحجمية B عند التوازن.

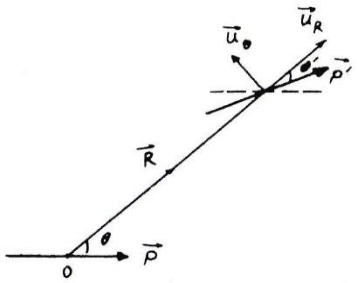
(د) في الحسابات أعلاه أهملنا الطاقة الحركية لأنها تجرى عند الصفر المطلق. ولكن حتى عند الصفر المطلق فان الذرات في حالة تذبذب. والطاقة التذبذبية الصفرية لذرة واحدة تساوي $U_v = \frac{9}{8} k_B \theta_D$ حيث k_B - ثابت بولتزمان، θ_D - درجة حرارة ديباي. ما هو الخطأ الناتج عن اهمال الطاقة الحركية عندما $\theta_D = 70^\circ k$.

الحل:

(أ) نبدأ بالحسابات من الجهد الناتج عن ثنائي القطب $\vec{p}$ في النقطة التي يشغلها ثنائي القطب $\vec{p'}$ وهي:

$$V(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}\cdot\vec{R}}{R^3} \qquad (1)$$

وحيث أن $\vec{E} = -\vec{\nabla} V(r)$: شدة المجال الكهربائي له مركبتان بالاتجاهات $\vec{u}_\theta$, $\vec{u}_R$:



شكل تمرين 3

$$(2)\quad E_R = -\frac{\partial V(\vec{R})}{\partial R} = \frac{2}{4\pi\epsilon_0}\frac{p\cos\theta}{R^3} \;,\; E_\theta = -\frac{1}{R}\frac{\partial V(\vec{R})}{\partial\theta} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{p\sin\theta}{R^3}$$

والطاقة الكامنة لثنائي القطب $\vec{p'}$ نتيجة وجوده في مجال $\vec{p}$ تساوي:

$$U(\vec{R}) = -\vec{p'}\cdot\vec{E} = -E_r\vec{p'}\cdot\vec{u}_r - E_\theta\vec{p'}\cdot\vec{u}_\theta$$

$$(3)\quad U(\vec{R}) = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0}\frac{pp'\cos\theta\cos\theta'}{R^3} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{pp'\sin\theta\sin\theta'}{R^3}$$

$$U(\vec{R}) = -3\frac{pp'\cos\theta\cos\theta' R^2}{4\pi\epsilon_0 R^5} + \frac{pp'}{4\pi\epsilon_0 R^3}(\cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta')$$

$$(4)\quad U(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{\vec{p}\cdot\vec{p'}}{R^3} - \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{R})(\vec{p'}\cdot\vec{R})}{R^5}\right)$$

وهذه هي طاقة التفاعل المتبادلة بين ثنائيا القطب موضوعة بالهيئة المألوفة.

ونعرف حالة التوازن هنا بأنها هي حالة انعدام العزوم (العمودية على مستوى ثنائيا القطب) المؤثرة على $\vec{p}$ و $\vec{p'}$ وهما m و m' على التوالي:

$$(5)\quad m = -\frac{\partial U(R)}{\partial\theta} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{pp'}{R^3}(2\sin\theta\cos\theta' + \cos\theta\sin\theta')$$

$$m' = -\frac{\partial U(R)}{\partial\theta'} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{pp'}{R^3}(2\cos\theta\sin\theta' + \sin\theta\cos\theta')$$

حيث استخدمنا المعادلة (3). وحالة التوازن تتطلب كون $m = m' = 0$، وهذا يكافئ:

$$\left.\begin{aligned} m + m' = 0 \quad &و\quad \sin(\theta+\theta') = 0 \\ m - m' = 0 \quad &و\quad \sin(\theta-\theta') = 0 \end{aligned}\right\}$$ في نفس الوقت

وكذلك كون $U(\vec{R}) < 0$ (المعادلة 3). وهذه الشروط تتحقق عندما:

$$(\theta,\theta') = (0,0)\;,\;(\pi,\pi)\;,\;\left(\frac{\pi}{2},\frac{-\pi}{2}\right)\;,\;\left(\frac{-\pi}{2},\frac{\pi}{2}\right).$$

وفي جميع حالات التوازن هذه تكون الطاقة $U(\vec{R})$ سالبة والقوة بين ثنائيا القطب

هي قوى تجاذب.

عندما يكون $\vec{p'}$ محثثا فانه يساوي: $\vec{p'} = \alpha \vec{E}$ (حيث $\vec{E}$ هي شدة المجال الناشئة عن $\vec{p}$ في موقع $\vec{p'}$) وهذا يحدث عندما $\vec{p} // \vec{p'}$ ويكونان منطبقان على الشعاع $\vec{R}$ الواصل بينهما ($\theta = \theta' = 0$) عندئذ $E = E_R$ اذن:

$$\vec{p'} = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}}{R^3} \alpha$$

وطاقة التفاعل في هذه الحالة المتوازنة تحسب من المعادلة (4) أو (3):

$$u(R) = -\frac{2 p p'}{4\pi\epsilon_0 R^3} = -\frac{4\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -\frac{D}{R^6}$$

تطبيق عددي:

$p = e \cdot \ell = 1,6\times10^{-19} \times 10^{-10} = 1,6\times10^{-29}$ كولوم . متر

$\alpha = 2,7\times10^{14}$ متر^2. فاراد و $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9\times10^9$ نيوتن . متر^2/كولوم^2

اذن:

$D = 2,24\times10^{-77}$ جول . متر^6 $= 2,24\times10^{-17}$ جول . Å^6

(ب) طاقة التفاعل بين كل زوج من الذرات (ثنائيات القطب) تساوي:

$$u_{ij}(R) = -\frac{D}{R^6} + \frac{B}{R^{12}}$$

وطاقة البلورة أو طاقة N من الذرات أو $\frac{N}{2}$ من الأزواج عندما يتم التفاعل مع أقرب الجيران (عدد الجوار الأقرب في حالة fcc يساوي $z = 12$) هي:

$$U_{tot}(R) = \frac{N}{2} \cdot 12\, u_{ij}(R) = 6N\left(-\frac{D}{R^6} + \frac{B}{R^{12}}\right)$$

وعند التوازن $\left(\frac{\partial U_{tot}}{\partial R}\right)_{R_0} = 0$ نجد:

$$B = \frac{D}{2} R_0^6 = 4,6\times10^{-14} \text{ (جول . } {}^{12}\text{Å)}$$

وطاقة التكوين عند التوازن تساوي:

$$U_{tot}(R_0) = 6N\left(-\frac{D}{R_0^6} + \frac{B}{R_0^{12}}\right) = -1,64\times10^{-20} N \text{ جول}$$

$$\simeq -0,1\, N \text{ eV}.$$

أي أن طاقة التكوين لكل ذرة تساوي 0,1 الكترون - فولت.

(جـ) عند التوازن :

$$B = V\frac{d^2U}{dV^2} \quad ; \quad V = (R^3/\sqrt{2})N \;\left(V = \frac{a^3}{4}N \text{ و } R = \frac{a}{\sqrt{2}}\right)$$

$$B = \frac{R_0^3 N}{\sqrt{2}}\left(\frac{d^2U}{dV^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2\right)_{R=R_0} = 4,8\times10^8 \ \frac{\text{نيوتن}}{\text{متر}^2}$$

(د) : $U_V = \frac{9}{8} k_B \Theta_D = 6,7\times10^{-3}$ eV

وطاقة التكوين الصحيحة لكل ذرة تساوي :

$$-0,1 + 6,7\times10^{-3} = -0,93$$

والخطأ النسبي في الحسابات :

$$\frac{6,7\times10^{-3}}{0,1} \times 100\,\% = 6,7\,\%$$

وهو صغير وقابل للاهمال.

4 - سلسلة ذرات خطية مكونة من $2N$ ايوناً متعاكسة الشحنة $\pm q$. اذا علمت أن طاقة التنافر بين الايونات المتجاورة مساوية الى A/R^n فأحسب:

(أ) طاقة وضع التوازن (عندما $R = R_o$) .

(ب) العمل المنجز لكبس سلسلة الذرات بحيث أن $R_o \longrightarrow R_o(1-\delta)$.

الحل: أ - طاقة التبادل الكولومية بين الايونين i و j تساوي:

$$U_{ij} = \pm \frac{q^2}{r_{ij}}$$

حيث $r_{ij} = R p_{ij}$ - هي المسافة بين الايونين i و j . والطاقة الكولومية للايون i والناتجة عن كل الايونات الاخرى تساوي:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} = \sum_{j \neq i} \pm \frac{q^2}{r_{ij}} = -\frac{q^2}{R} \sum_{j \neq i} \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

والاشارة السالبة تبين أن أقرب الجيران مخالف بالاشارة . والكمية $\sum_{j \neq i}^{\infty} \frac{\pm 1}{p_{ij}} = 2\ln 2$. والطاقة الكهروستاتيكية لكل السلسلة تساوي:

$$U_{tot}^{(1)} = \sum_i U_i = -N \frac{q^2}{R} 2\ln 2$$

وطاقة التنافر بين أقرب الجيران تساوي

$$U_{tot}^{(2)} = Z N \frac{A}{R^n} = 2AN/R^n$$

حيث $Z = 2$ - عدد أقرب الجيران . والطاقة الكلية للسلسلة تساوي :

$$U_{tot}(R) = -N \frac{q^2}{R} 2\ln 2 + \frac{2AN}{R^n} \qquad (1)$$

وحالة الاتزان تحدث عندما $\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R=R_o} = 0$، ومنه نجد :

$$R_o^{-n} = \frac{N q^2 \ln 2}{nAR_o} \qquad (2)$$

وعند التعويض عن هذا الشرط نجد طاقة الاتزان:

$$U_{tot}(R_o) = -\frac{2N q^2 \ln 2}{R_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (3)$$

وهذا هو المطلوب (أ)

(ب) عند حساب العمل (حيث R متغيرة) نستعمل العلاقة (1) : العمل المنجز يساوي الفرق بين الطاقتين الكليتين:

$$\Delta W = \left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_o} - \left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_o(1-\delta)} \qquad (4)$$

حيث:

$$\left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_o(1-\delta)} = -\frac{N q^2 2\ln 2}{R_o}(1-\delta)^{-1} + \frac{2A}{R_o^n}(1-\delta)^{-n}$$

وباستعمال قانون المفكوك

$$(a+b)^n = \sum_{j=0}^{n} \frac{n!}{j!(n-j)!} a^{n-j} b^j$$

و التقريب للمرتبة الثانية وكذلك العلاقة (2) نجد:

$$\left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_o(1-\delta)} = -\frac{2N q^2 \ln 2}{R_o}\left(1 - \frac{1}{n} + \frac{-n+1}{2}\delta^2\right)$$

وبتعويض هذه المعادلة والمعادلة (3) في (4) نجد:

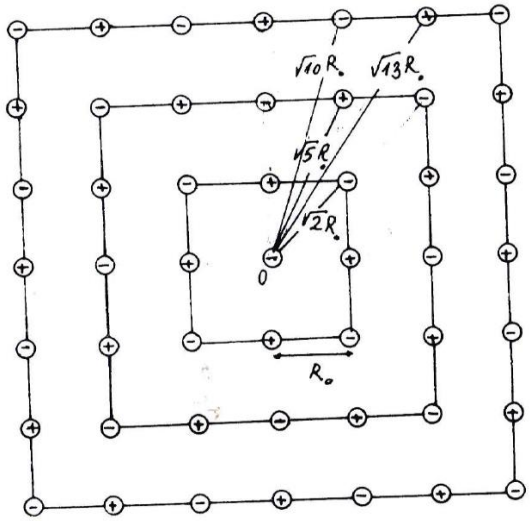
$$\Delta W = -\frac{N q^2 \ln 2}{R_o}(n-1)\delta^2$$

الاشارة السالبة تبين أن العمل منجز من قبل القوى الخارجية . والعمل لوحدة الطول هو :

$$\frac{|\Delta W|}{2NR_o} = \frac{1}{2} C \delta^2 \quad ; \quad C = \frac{(n-1) q^2 \ln 2}{R_o^2}$$

5 - أحسب ثابت مادلونك لشبكة مستوية لا نهائية كالمستوي (100) لبلورة ملح الطعام وذلك لدقة 10^{-2}.

الحل:



شكل تمرين 5

نأخذ المربع الاول "ونجزيء" شحنته (حسب أشتراك الشحن مع المربعات المماثلة المجاورة) بحيث تكون شحنة المربع معدومة.

الشحن عند الرؤوس: (1/4 -) عددها 4 وبعدها عن "0" = $\sqrt{2}\,R_0$

الشحن وسط الاضلاع: ($\frac{1}{2}$ +) عددها 4 وبعدها عن "0" = R_0

حيث R_0 - فاصلة الجوار الاقرب (والشحن عند الرؤوس تشترك بأربعة مربعات بينما التي وسط الاضلاع تشترك بمربعين). وشحنة المربع معدومة لانه يحمل شحنة (1-) وسطه.

وعن طريق المجموع الجبري لجهود شحن المربع الاول في النقطة "0" نحسب مساهمة شحن المربع الاول في ثابت مدلونك (α_1):

$$\alpha_1 = \frac{4(-\frac{1}{4})}{\sqrt{2}} + \frac{4(\frac{1}{2})}{1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} + 2 = 1{,}293$$

والآن نأخذ مربع أكبر مركزه "0" (ويقع المربع الاول داخله) و"نجزيء" الشحن الموجودة على "سطحه" كما عملنا سابقاً.

الشحن عند رؤوسه ($\frac{1}{4}$ -) والشحن على أضلاعه (1/2 ∓). ومجموع شحنة هذا المربع الثاني معدومة أيضا (وتساوي شحنة المربع الداخلي بدون تجزأة + الشحنة على "سطحه" + الشحنة وسطه).

وعن طريق المجموع الجبري لجهود الشحن المتبقية للمربع الاول وجهود الشحن على سطح المربع الثاني في النقطة "0" نجد مساهمة شحن المربع الثاني في ثابت مدلونك (α_2):

$$\alpha_2 = \underbrace{\left(\frac{-4(1-\frac{1}{4})}{\sqrt{2}} + \frac{4(1-\frac{1}{2})}{1}\right)}_{\text{ما تبقى من شحن المربع الاول}} + \underbrace{\left(\frac{8(\frac{1}{2})}{\sqrt{5}} + \frac{4(-\frac{1}{2})}{2} + \frac{4(-\frac{1}{4})}{2\sqrt{2}}\right)}_{\text{شحن سطح المربع الثاني}} = 0{,}314$$

ونفس الاسلوب أعلاه نأخذ المربع الاكبر الثالث (الذي يشتمل داخله على المربع الثاني) ومساهمة المربع الثالث في ثابت مدلونك (α_3) تساوي:

$$\alpha_3 = \underbrace{\left(\frac{8(1-\frac{1}{2})}{\sqrt{5}} + \frac{-4(1-\frac{1}{2})}{2} + \frac{-4(1-\frac{1}{4})}{2\sqrt{2}}\right)}_{\text{ما تبقى من شحن المربع الثاني}} + \left(\frac{8(\frac{1}{2})}{\sqrt{13}} + \frac{8(-\frac{1}{2})}{\sqrt{10}} + \frac{4(\frac{1}{2})}{3} + \frac{4(-\frac{1}{2})}{3\sqrt{2}}\right) = 3{,}6 \times 10^{-3}$$

وثابت مدلونك يساوي:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \simeq 1{,}61$$

ونستطيع أن نستمر بالحساب لمربعات أكبر ولكن مساهمتها في ثابت مدلونك ستكون صغيرة جدا، وهذه هي ميزة أسلوب أيفن بالحساب.

6 - خذ شبكة مستوية لانهائية كالمستوي (100) لبلورة ملح الطعام.

(أ) اذا كانت طاقة التنافر بين الذرات في الصورة $A R^{-n}$ ($n = 9$) حيث R - المسافة بين الذرات. فما هي العلاقة الرابطة بين فاصلة الجوار الاقرب عند التوازن (R_o) وبقية الكميات والثوابت: α ، A ، n ... .

(ب) باستخدام نفس هيئة العلاقة (في الفرع أ) لبلورة ملح الطعام أحسب النسبة بين فاصلة الجوار الاقرب للشبكة المستوية $R_o^{(P)}$ وللشبكة البلورية لملح الطعام R_o^{NaCl} علما أن $\alpha_{NaCl} = 1{,}74$ - ثابت مدلونك لملح الطعام.

(ج) استنتج النسبة بين طاقتي التكوين لكل جزيئة (أي لكل زوج من الايونات المختلفة) للشبكة البلورية المستوية ($U_o^{(P)}(R_o)$) ولبلورة ملح الطعام ($U_o^{NaCl}(R_o)$) عند التوازن.

الحل: الشبكة المستوية موضحة في السؤال السابق. الطاقة الكهروستاتيكية تساوي:

$$U_{es} = -N|\alpha|q^2/4\pi\epsilon_o R$$

حيث R - فاصلة الجوار الأقرب: $R = R_o$ عند التوازن و $2N$ - عدد الايونات في "البلورة" المستوية. والطاقة النافرة تظهر بين الجوار الاقرب فقط.

$$U_{rep} = NZAR^{-n}$$

حيث Z - العدد التناسقي ويساوي 4 للبلورة المستوية. والطاقة الكلية الرابطة تساوي:

$$U_{tot} = U_{es} + U_{rep} = -N\frac{|\alpha|q^2}{4\pi\epsilon_o R} + NZAR^{-n} \qquad (1)$$

وعند التوازن $\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R=R_o} = 0$ نجد:

(2) $$R_o^{n-1} = 4\pi\epsilon_o z\, n A \,/\, |\alpha|\, q^2$$

(ب) - للبلورة المستوية: $z = 4$, $\alpha = 1{,}61$

$$\left[R_o^{(P)}\right]^{n-1} = 4\pi\epsilon_o \times 4\, n A \,/\, 1{,}61\, q^2$$

وللبلورة ملح الطعام: $z = 6$, $\alpha = 1{,}74$

$$\left[R_o^{NaCl}\right]^{n-1} = 4\pi\epsilon_o \times 6\, n A / 1{,}74\, q^2$$

والنسبة بينهما حيث $n = 9$ تساوي:

(3) $$\frac{R_o^{(P)}}{R_o^{NaCl}} = \left[\frac{4}{6}\,\frac{1{,}74}{1{,}61}\right]^{\frac{1}{8}} = 0{,}96$$

(جـ) نعوض (2) في (1) لنجد:

$$U_{tot}(R_o) = -N\frac{|\alpha|\, q^2}{4\pi\epsilon_o R_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وللبلورة المستوية:

$$U_o^{(P)}(R_o) = -\frac{1{,}61\, q^2}{4\pi\epsilon_o R_o^{(P)}}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وللبلورة ملح الطعام:

$$U_o^{NaCl}(R_o) = -\frac{1{,}74\, q^2}{4\pi\epsilon_o R_o^{NaCl}}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وبالقسمة نجد $U_o^{NaCl}(R_o) = 0{,}957\, U_o^{(P)}(R_o)$. أي أن طاقة التكوين لكل جزيئة في المستوي (100) أقل من طاقة التكوين للبلورة $NaCl$ بمقدار 4 ٪.

7 - أحسب ثابت مدلونك α لبلورة $NaCl$ بطريقة أيفن.

الحل:

١. أخذنا شحنة سالبة من التركيب كمبدأ للمحاور فان متجه موقع أية شحنة أخرى هو:

(1) $$\vec{r_j} = n_1 R_o \vec{i} + n_2 R_o \vec{j} + n_3 R_o \vec{k}$$

حيث n_1 ، n_2 ، n_3 أعداد صحيحة، R_o - فاصلة الجوار الأقرب. فاذا كان $|n_1 + n_2 + n_3|$ = عدد فردي فالشحنة المشارة موجبة.

نتصور التركيب البلوري على أنه مكعبات متمركزة عند مبدأ المحاور "0". ولو أخذنا أي من هذه المكعبات فان: (nR_o , nR_o , nR_o) هي أحداثيات زواياه الركنية ، واذا كانت احدى الاحداثيات فقط تساوي nR_o فهي تشير الى شحنه على احدى وجوه المكعب، أما اذا كان احداثيان متساويان ويساوي nR_o فان الاحداثيات تشير الى شحنة على أحد حروف المكعب.

طريقة أيفن: نختار تجمعات شحنية متعادلة. ونبدأ بالمكعب الاصطلاحي لبلورة $NaCl$ كما في الشكل و "نجزيء" شحنه حسب اشتراكها مع المكعبات الاصطلاحية المجاورة:

(أ) مقدار الشحنة $\frac{1}{8}$ اذا وقعت عند الزوايا الجسمية.

(ب) مقدار الشحنة $\frac{1}{2}$ اذا وقعت في وسط الوجوه.

(جـ) مقدار الشحنة $\frac{1}{4}$ اذا وقعت على الحروف.

بالنسبة للمكعب (الاول) الاصطلاحي تتراوح أحداثيات الشحن من الجوار الأقرب

$$(100),(010),(001),(\bar{1}00),(0\bar{1}0),(00\bar{1}) \equiv \{100\}$$

حتى الجوار الابعد $\{111\} \equiv (111),(\bar{1}11),(1\bar{1}1),(11\bar{1}),(\bar{1}\bar{1}1),(1\bar{1}\bar{1}),(\bar{1}1\bar{1}),(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$

أحداثيات الشحن:	{111}	* {110}	{100}
عدد الشحن :	8	12	6
المواقع: عند	الزوايا	الحروف	الوجوه
الاشارة :	+	−	+
القيمة :	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
البعد عن " o " :	$\sqrt{3}R_o$	$\sqrt{2}R_o$	R_o

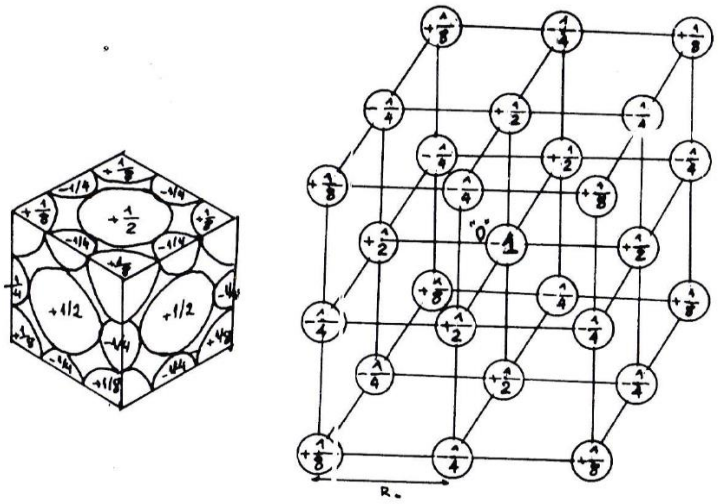
الشحنة الكلية : $0 = \underbrace{-1}_{\text{المركزية}} + 8\ \frac{1}{8} - \frac{1}{4} \times 12 + 6 \times \frac{1}{2}$

حيث تستنتج الاشارة والمواقع من الملاحظة السابقة، والبعد يساوي $\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}\,R_o$. وعن طريق المجموع الجبري لجهود كل هذه الشحن في "o" نستنتج دورها في الثابت α ويساوي α_1 :

$$\alpha_1 = \frac{(1/8)}{\sqrt{3}}\ 8 + \frac{(1/2)}{1}\ 6 + \frac{(-1/4)}{\sqrt{2}}\ 12 = 1{,}46 \qquad (2)$$

والآن نأخذ مكعبًا ثانياً (يحتضن المكعب الاول) يمتد في جميع الاحداثيات من $-2R_o$ الى $+2R_o$ ونجري نفس العمل السابق. أحداثيات شحن سطح المكعب الثاني الكبير تتراوح بين {200} وسط الوجوه و {222} عند الرؤوس الجسمية :

$\{110\} \equiv (110), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0)$; $(101), (\bar{1}01), (10\bar{1}), (\bar{1}0\bar{1})$,
$(011), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$.



شكل تمرين 7

أحداثيات الشحن:	{222} و	{221} و	{220} و	{211} و	{210} و	{200}
عدد الشحن :	8	24	12	24	24	6
المواقع : عند	الزوايا	الحروف	الحروف	الوجوه	الوجوه	الوجوه
الاشارة :	−	+	−	−	+	−
القيمة :	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
البعد عن " " :	$\sqrt{12}R_o$	$\sqrt{9}R_o$	$\sqrt{8}R_o$	$\sqrt{6}R_o$	$\sqrt{5}R_o$	$\sqrt{4}R_o$

الشحنة الكلية : $1 - = (-\frac{1}{8})8 + 24\,(\frac{1}{4}) + 12\,(-\frac{1}{4}) + 24\,(-\frac{1}{2}) + 24\,(\frac{1}{2}) + 6(-\frac{1}{2})$

وهذه تجمع مع الشحنة المتبقية للمكعب الاول الداخلي:

$$(1-\tfrac{1}{8})\,8 + (1-\tfrac{1}{2})\,6 - (1-\tfrac{1}{4})\,12 = +1$$

وبهذا فالمجموع الكلي معدوما .

وعن طريق المجموع الجبري لجهودها في "O" نستنتج دورها في الثابت α ويساوي α_2 :

$$\alpha_2 = \underbrace{\left(\frac{(1-\frac{1}{8})}{\sqrt{3}}\,8 + \frac{(1-\frac{1}{2})}{1}\,6 - \frac{(1-\frac{1}{4})}{\sqrt{2}}\,12\right)}_{\text{ما تبقى من شحن المكعب الاول}} + \left(\frac{(-\frac{1}{8})}{\sqrt{4}}\,6 + \right.$$

$$\left. + \frac{(1/2)}{\sqrt{5}}\,24 + \frac{(-1/2)}{\sqrt{6}}\,24 + \frac{(-1/4)}{\sqrt{8}}\,12 + \frac{(1/4)}{\sqrt{9}}\,24 + \frac{(-1/8)}{\sqrt{12}}\,8\right) = 0{,}291769$$

ولو أخذنا مكعب أكبر يمتد من $-3R_0$ الى $+3R_0$ في كل المحاور الكارتيزية لوجدنا أن $\alpha_3 = -0{,}0047$. لذلك فالقيمة (التقريبية) للثابت α تساوي:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1{,}46 + 0{,}291769 - 0{,}0047$$
$$= 1{,}747069$$

وهي قريبة جدا من القيمة الدقيقة 1,747564 .

8 ـ طاقة تكوين بلورة كلوريد الصوديوم توصف بالعلاقة

$$U = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + 6N\lambda R^{-P}$$

كيف يتغير ثابت الشبكة a وطاقة التكوين عند التوازن $U(R_0)$ عندما :

(أ) تزداد شحنة كل أيون لتصبح nq .

(ب) "يملأ" فضاء الشبكة البلورية بسائل متجانس ثابت عزله الكهربائي ϵ .

تطبيق عددي : $n = 2$, $\epsilon = 80$ (ماء) , $P \simeq 10$

$a_0 = 5{,}63\ \text{Å}$, $U_0(R_0) = -7{,}9\ eV$.

الحل: ان هذه التغيرات، تغيّر الطاقة الكهروستاتيكية ولا تغير التركيب البلوري

أ ـ فعندما تصبح الشحنة nq فان الطاقة الكهروستاتيكية تصبح:

$$U_{es1} = -\frac{\alpha n^2 q^2 N}{4\pi\epsilon_0 R_1} = -\frac{\alpha_1 q^2 N}{4\pi\epsilon_0 R_1} \qquad (1)$$

حيث $\alpha_1 = n^2\alpha$ ، والفاصلة R تصبح R_1 .

ب ـ وعندما يملأ فضاء الشبكة بسائل متجانس فان الطاقة الكهروستاتيكية تصبح :

$$U_{es2} = -\frac{\alpha q^2 N}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_2} = -\frac{\alpha_2 q^2 N}{4\pi\epsilon_0 R_2} \qquad (2)$$

حيث $\alpha_2 = \frac{\alpha}{\epsilon}$ ، والفاصلة R تصبح R_2 .

وطاقة التكوين مع أيٍ من التغيرين أعلاه هي:

$$U_i = -\frac{\alpha_i q^2 N}{4\pi\epsilon_0 R_i} + 6N\lambda R_i^{-P} \qquad (3)$$

حيث $i = 1,2$: U_1 ، U_2 ـ طاقتا التكوين في الحالتين أ ، ب على التوالي.

والآن نطبق على المعادلة العامة (3) شرط الاتزان $\left(\frac{dU_i}{dR_i}\right)_{R_i=R_{oi}} = 0$

لنجد:

$$U_i(R_{oi}) = -\frac{N\alpha_i q^2}{4\pi\epsilon_0 R_{oi}}\left(1-\frac{1}{p}\right) \quad \text{و} \quad R_{oi}^{p-1} = \frac{24\pi\epsilon_0 p\lambda}{\alpha_i q^2} \qquad (4)$$

أما لبلورة ملح الطعام الاعتيادية فان:

$$U_o(R_o) = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_o}\left(1-\frac{1}{p}\right) \quad \text{و} \quad R_o^{p-1} = \frac{24\pi\epsilon_0 p\lambda}{\alpha q^2} \qquad (5)$$

والنسب بينها تساوي:

$$\frac{R_{oi}}{R_o} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_i}\right)^{\frac{1}{p-1}} = \frac{a_i}{a_o} \quad \text{و} \quad \frac{U_i(R_{oi})}{U_o(R_o)} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha}\right)^{\frac{p}{p-1}}$$

تطبيق عددي:

(أ) $\alpha_1 = 4\alpha$ ، إذن:

$$\frac{a_1}{a_o} = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/9} = 0{,}857 \quad \text{و} \quad a_1 = 4{,}83\ \text{Å}$$

$$\frac{U_1(R_{o1})}{U_o(R_o)} = (4)^{10/9} = 4{,}67 \quad \text{و} U_1(R_{o1}) = -37\ \text{eV / جزيئة}$$

(ب) $\alpha_2 = \frac{\alpha}{80}$ ، إذن:

$$\frac{a_2}{a_o} = (80)^{1/9} = 1{,}63 \quad \text{و} \quad a_2 = 9{,}16\ \text{Å}$$

$$\frac{U_2(R_{o2})}{U_o(R_o)} = \left(\frac{1}{80}\right)^{10/9} = 7{,}68\times10^{-3} \quad \text{و} U_2(R_{o2}) = -6\times10^{-2}\ \text{eV}$$

9 - نعطى القيم العملية التالية لبلورة كلوريد السيزيوم $CsCl$ الأيونية:

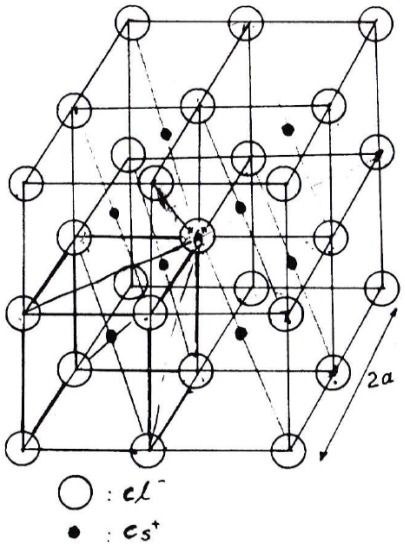
$\alpha = 1{,}7627$ ، $a = 4{,}12\ \text{Å}$ ، $R_o = 3{,}57\ \text{Å}$ ، $B = 0{,}29\times10^{11}\ \frac{nt}{m^2}$

والمطلوب:

(أ) حساب مقدار مساهمة مكعب اصطلاحي طول ضلعه $2a$ من التركيب البلوري في ثابت مدلونك. قارن النتيجة مع قيمة α ، واستنتج.

(ب) اذا كانت طاقة تنافر باولي في الصورة $\lambda e^{-R/\rho}$ حيث λ ، ρ - ثوابت، R - فاصلة الجوار الأقرب (عند التوازن $R = R_o$) فجد معادلة لحساب طاقة الربط عند التوازن.

(ج) أحسب ρ ، λ ، طاقة ربط جزيئة واحدة عند التوازن.



شكل تمرين 9

الحل:

(أ) المكعب المقصود موضح في الشكل المجاور. نأخذ أيون كلور Cl^- ونعتبره مركزا للمحاور "O". فاصلة الجوار الاقرب $R = \frac{\sqrt{3}}{2}a$. نجزيء الشحن الموجودة على سطح هذا المكعب حسب اشتراكها مع المكعبات المشابهة بحيث تصبح كل شحنة المكعب معدومة:

الشحنة عند الزوايا = 1/8

الشحنة وسط الوجوه = 1/2

الشحنة وسط الاضلاع = 1/4

وبالنسبة للنقطة "0" توجد:

— 8 أيونات Cs^+ بعدها R_0 وشحنة كل واحد : $+1$

— 6 أيونات Cl^- بعدها $\frac{2}{\sqrt{3}}R_0$ وشحنة كل واحد : $-\frac{1}{2}$

— 12 أيون Cl^- بعدها $\frac{2\sqrt{2}R_0}{\sqrt{3}}$ وشحنة كل واحد : $-\frac{1}{4}$

— 8 أيونات Cl^- بعدها $2R_0$ وشحنة كل واحد : $-\frac{1}{8}$

وعن طريق المجموع الجبري لجهود شحن المكعب في النقطة "0" نحسب مساهمة هذه الشحن في ثابت مدلونك (α_1):

$$\alpha_1 = \frac{8(1)}{1} + \frac{6(-\frac{1}{2})}{(2/\sqrt{3})} + \frac{12(-\frac{1}{4})}{(2\sqrt{2}/\sqrt{3})} + \frac{8(-1/8)}{2} = 3{,}065$$

ولتكملة حساب α نأخذ مكعبا آخر أكبر يمتد من $-2a$ الى $+2a$ في المحاور الكارتيزية ونحسب مساهمته α_2 ... الخ، اذن $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \ldots$.

وبما أن الرقم 3,065 أكبر بكثير من قيمة α = 1,7627، نستنتج أن تطبيق طريقة أيفين في حساب ثابت مدلونك لبلورة $CsCl$ تحتاج الى حسابات كثيرة لأن السلسلة: $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \ldots$ ($\alpha_1 >> \alpha$) متقاربة بشكل سيء (تقارب بطيء) وهذا يقارن مع عملية حساب α لبلورة $NaCl$ حيث كانت α_1 = 1,46 بينما α = 1,74 .

(ب) طاقة التجاذب الكهروستاتيكي تساوي:

$$U_{es} = -N\frac{|\alpha|q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \qquad (1)$$

حيث $2N$ ـ عدد أيونات البلورة، R فاصلة الجوار الأقرب. وطاقة التنافر الناشئة عن مبدأ باولي تساوي :

$$U_{rep} = N z \lambda e^{-R/\rho} \qquad (2)$$

حيث z ـ العدد التناسقي. والطاقة الكلية تساوي :

$$U_{tot} = -N\frac{|\alpha|q^2}{4\pi\epsilon_0 R} + N z e^{-R/\rho} \qquad (3)$$

وعند التوازن $\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R=R_0} = 0$ نجد :

$$R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \frac{\rho|\alpha|q^2}{4\pi\epsilon_0 z\lambda} \qquad (4)$$

ومنه نجد أن طاقة الربط عند التوازن تساوي :

$$U_{tot}(R_0) = -N\frac{|\alpha|q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \qquad (5)$$

(ج) تنتسب للمكعب الاصطلاحي ذو الحجم a^3 ذرتين أو جزيئة واحدة لذلك فالحجم المشغول من قبل N جزيئة هو :

$$V = Na^3 = N\frac{8R^3}{3\sqrt{3}} \quad \text{و} \quad \frac{dR}{dV} = \frac{1}{\left(\frac{dV}{dR}\right)} = \frac{\sqrt{3}}{8NR^2}$$

والآن :

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR}\cdot\frac{dR}{dV} \quad \text{و} \quad \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{dU}{dR}\frac{d^2R}{dV^2} + \frac{d^2U}{dR^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2$$

وعند التوازن $\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0} = 0$ ، نجد معامل التمدد الحجمي عند التوازن :

$$B = \left(V\frac{dU}{dV}\right)_{V_0} = \left(V\frac{d^2U}{dR^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{8NR^2}\right)^2\right)_{R=R_0}$$

ومن المعادلة (3) نجد أن :

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}_{R_0}\right) = \frac{N z \lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} - \frac{2N|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3} = \frac{N|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^3}\left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right)$$

حيث استعنّا بالعلاقة (4)، أذن :

$$B = \frac{|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_0 \, 8\sqrt{3} \, R_0^4}\left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right) \qquad (6)$$

وعند التعويض بالقيم :

$$\alpha = 1{,}7627 \;,\; q = 1{,}6\times10^{-19}\,\text{coul.} \;,\; \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9\times10^9 \;\frac{\text{nt}\cdot\text{m}^2}{\text{coul}^2} \;,\; R_0 = 3{,}57\times10^{-10}\,\text{m}$$

نجد :

$$R_0/\rho \simeq 18 \quad , \quad \rho \simeq 0{,}198\,\text{Å}$$

وعند استعمال المعادلة (4) حيث $z = 8$ نحصل على قيمة λ :

$$(3{,}57\times10^{-10})^2 \, e^{-18} = \frac{0{,}198\times10^{-10}\times1{,}7627(1{,}6\times10^{-19})^2}{8\,\lambda} \quad 9\times10^9$$

$$\lambda = 7{,}88\times10^{-21} \; e^{18} \;\text{جول}$$

وبتعويض قيمة R_0/ρ في المعادلة (5) نجد طاقة الربط "لجزيئة" واحدة :

$$\frac{U_{tot}(R_0)}{N} = 10{,}74\times10^{-19}\;\text{جول} = 6{,}71\;\text{eV}.$$

والقيمة العملية $\frac{U_{tot}(R_0)}{N} = 6{,}75\;\text{eV}$ مقاربة للحسابات النظرية .

10 - أحسب معامل الانضغاط الحجمي B لبلورة LiF اذا علمت أن طاقة التكوين (الربط) تساوي 246,3 $\frac{\text{كيلو سعره}}{\text{مول}}$ والمسافة بين أقرب أيونين $R_0 = 2{,}014\;\text{Å}$. قارن النتيجة مع القيمة العملية .

الجواب : لبلورة LiF نفس تركيب $NaCl$.

وطاقة التكوين تساوي :

$$U_{tot} = -\frac{N|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

حيث :

$$\frac{U_{tot}}{N} = -246{,}3\;\frac{\text{K cal}}{\text{mole}} = 10{,}738\;\text{eV/جزيئة}$$

(كيلو سعرة / مول = 0,0433 $\frac{\text{eV}}{\text{جزيئة}}$).

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9\times10^9 \;\frac{\text{nt}\cdot\text{m}^2}{\text{coul}^2} \;,\; q = 1{,}6\times10^{-19}\;\text{كولوم}$$

$$\alpha = 1{,}747565 \;,\; R_0 = 2{,}014\times10^{-10}\,\text{m}$$

وعند التعويض نجد أن :

$$\frac{\rho}{R_0} = 0{,}141 \qquad \text{و} \quad \rho = 0{,}283\;\text{Å}$$

وللبلورات ذات التركيب $NaCl$ تصح العلاقة التالية

$$B = \frac{|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_0 \, 18 R_0^4}\left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right) = 0{,}69\times10^{11}\;\frac{\text{nt}}{\text{m}^2}$$

$B_{theo.} = 6{,}92\times10^{11}\;\frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$ بينما $B_{exp.} = 6{,}71\times10^{11}\;\frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$

والنتيجتان متقاربتان.

* 11 - دراسة البلورة الأيونية : توضع طاقة التنافر للبلورة الايونية في الصورة

$$U_{rep} = N \frac{a}{R^m}$$

حيث N - عدد أزواج الايونات الموجبة والسالبة، a ، m - ثوابت تحدد تجريبيا ، R - فاصلة الجوار الاقرب:

(أ) - ما هي الطاقة الكلية في حالة التوازن .

(ب) - أحسب علاقة معامل المرونة الحجمية مع الطاقة الكهروستاتيكية لوحدة "الجزيئات" $U_{es}(R_o)$ عند التوازن.

(ج) - خذ القيم العملية R_o ، $U_{tot}(R_o)$ ، B (فاصلة الجوار الاقرب عند التوازن، الطاقة الكلية في حالة التوازن لوحدة الجزيئات، معامل المرونة الحجمية) واحسب m للبلورات الأيونية . وعلى أساس هذه القيم أحسب $U_{tot}(R_o)$ وقارنها مع النتائج العملية .

الجواب : طاقة التجاذب الكهروستاتيكية للبلورة الايونية تساوي:

$$U_{es}(R) = -N|\alpha| \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o R} = -N \frac{4{,}03 \times 10^{-11}}{R(\text{Å})} \quad (1)$$

أرك

وفي الجدول المرافق، الاعمدة الثلاثة الاولى هي القيم التجريبية . والعمود الرابع هو الكمية $U_{es}(R_o) = \frac{U_{es}(R_o)}{N}$ المحسوبة على أساس المعادلة (1) حيث:

$$\alpha = 1{,}74756 \quad , \quad q = 1{,}6 \times 10^{-19} \text{ كولوم}$$

مع العلم أن كل البلورات في الجدول لها التركيب البلوري $NaCl$ والطاقة الكلية (باهمال الطاقة الحركية) تساوي:

$$U_{tot}(R) = U_{rep} + U_{es} = N \frac{a}{R^m} - N \frac{|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_o R} \quad (2)$$

وعند التوازن $\left(\frac{dU_{tot}(R)}{dR}\right)_{R_o} = 0$ نجد :

$$R_o^m = \frac{4\pi\epsilon_o \, a R_o m}{\alpha q^2} \quad (3)$$

اذن :

$$U_{tot}(R_o) = -\frac{N|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_o R_o}\left(1 - \frac{1}{m}\right) = U_{es}(R_o)\,\frac{m-1}{m} \quad (4)$$

وطاقة التكوين هذه لا تختلف كثيرا عن الطاقة الكهروستاتيكية $U_{es}(R_o)$ عندما تكون m كبيرة . ونذكر بأن أي خطأ بسيط في القياس العملي لطاقة التكوين تؤدي الى الحصول على قيم مختلفة جدا للثابت m لذلك سنحسب m بأسلوب آخر سنورده الآن.

(ب) نطبق العلاقة $B = V\left(d^2 U_{tot} / dV^2\right)$ حيث :

$$V = N\frac{a^3}{4}, (a = 2R \;,\; V = 2NR^3) \text{ و}$$

$$\frac{dR}{dV} = \frac{1}{dV/dR} = 1/6NR^2$$

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR}\,\frac{dR}{dV} \;;\; \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2 + \frac{dU}{dR}\,\frac{d^2R}{dV^2}$$

وعند التوازن حيث $R = R_o$ و $\left(dU/dR\right)_{R_o} = 0$ نجد :

$$B = \frac{1}{18\,NR_o}\left(\frac{d^2U_{tot}(R)}{dR^2}\right)_{R_o} \quad (5)$$

وباستخدام المعادلة (2) ثم (3) نجد:

$$B = \frac{|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_o \cdot 18 R_o^4}(m-1) = +|U_{es}(R_o)|\,\frac{m-1}{18 R_o^3} \quad (6)$$

اذن :

المركب	(1) R_e(Å)	(2) B (10^{-11} داين/سم^2)	(3) $U_{tot}(R_e)$ عملي (10^{-11} أرك)	(4) U_{es} (10^{-11} أرك)	(5) m	(6) $U_{tot}(R_e)$ نظري (10^{-11} أرك)
LiF	2,01	6,71	- 1,68	- 2,01	5,88	- 1,67
$LiCl$	2,56	2,98	- 1,38	- 1,57	6,73	- 1,34
$LiBr$	2,75	2,38	- 1,32	- 1,47	7,06	- 1,26
LiI	3,00	1,72	- 1,23	- 1,34	7,24	- 1,15
NaF	2,31	4,65	- 1,49	- 1,75	6,90	- 1,50
$NaCl$	2,82	2,40	- 1,27	- 1,43	7,77	- 1,25
$NaBr$	2,99	1,99	- 1,21	- 1,35	8,09	- 1,18
NaI	3,24	1,51	- 1,13	- 1,24	8,46	- 1,09
KF	2,67	3,05	- 1,32	- 1,51	7,92	- 1,32
KCl	3,15	1,75	- 1,15	- 1,28	8,69	- 1,13
KBr	3,30	1,48	- 1,10	- 1,22	8,85	- 1,08
KI	3,53	1,17	- 1,04	- 1,14	9,13	- 1,02
RbF	2,82	2,62	- 1,26	- 1,43	8,40	- 1,26
$RbCl$	3,29	1,56	- 1,11	- 1,23	9,13	- 1,10
$RbBr$	3,43	1,30	- 1,06	- 1,18	9,00	- 1,05
RbI	3,67	1,05	- 1,01	- 1,10	9,49	- 0,98
CsF	3,00	2,35	- 1,20	- 1,34	9,52	- 1,20

قيم عملية — قيم نظرية

جدول تابع للتمرين 11

$$m = 1 + \frac{18\, B\, R_e^3}{|U_{es}(R_e)|}$$

وبمعرفة القيم العملية B ، R_e ، $U_{es}(R_e)$ نجد قيم m ونجدولها في العمود (5) من الجدول المرافق. ونلاحظ أن m تتغير بين القيمتين 6 و 10.

وباستعمال قيم m المحسوبة أعلاه والمعادلة (4) نحسب $U_{tot}(R_e)$ - الطاقة الكلية لوحدة "الجزيئات" عند التوازن. وبمقارنة هذه القيم المحسوبة مع القيم العملية نجد تطابقا جيدا عدا هاليدات الليثيوم وبوديد الصوديوم.

ولكن يمكن الحصول على تطابق أجود للحسابات النظرية مع التجربة عند اجراء التحسينات التالية على الحسابات :

(1) من الأفضل اختيار طاقة التنافر بصورة $\lambda e^{-r/\rho}$.

(2) ادخال طاقة فان - در - والز في الحسابات .

(3) التعامل مع الطاقة الحركية الصفرية .

12 ـ دراسة البلورة الأيونية KCl :

(أ)ـ أحسب طاقة تفاعل الأيون i مع كل أيونات البلورة مستنتجا أياها في الصورة : $U_i = -|\alpha| \frac{e^2}{R} + \beta \frac{B_n}{R^n}$

أعتبر $n = 10$ وأحسب B_{10} مع العلم أن التفاعل يتم مع أربعة جوارات أقرب.

(ب)ـ أحسب β عند التوازن، اذا علمت أن $\alpha = 1{,}75$ ، $R_0 = 3{,}15$ Å .

الحل: (أ) لدينا : $U_{ij} = \frac{(\pm)\, e^2}{r_{ij}} + \frac{\beta}{r_{ij}^n} = \frac{(\pm)\, e^2}{R\, p_{ij}} + \frac{\beta}{R^n\, p_{ij}^n}$

$$U_i = \sum_j U_{ij} = -\frac{|\alpha| e^2}{R} + \beta \frac{B_n}{R^n} \; ; \left(B_n = \sum_j p_{ij}^{-n} \; , \alpha = \sum_j (\pm)\, p_{ij}^{-1} \right)$$

الجوارات الأربعة الأولى للأيون K^+ (حيث $R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$):

الجوار	الفاصلة	العدد	النوع
I	R	6	Cl^-
II	$\sqrt{2}R$	12	K^+
III	$\sqrt{3}R$	8	Cl^-
IV	$\sqrt{4}R$	6	K^+

$$B_{10} = \frac{6}{1^{10}} + \frac{12}{(\sqrt{2})^{10}} + \frac{8}{(\sqrt{3})^{10}} + \frac{6}{(\sqrt{4})^{10}}$$

$$B_{10} = 6{,}413$$

(ب) $\left(\frac{dU_i}{dR}_{R_0}\right) = 0 \Rightarrow \beta = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha R_0^9}{10 B_{10}} = 11998 \;\; eV \cdot Å^{10}$

13 ـ (أ) خذ بلورة أوكسيد الباريوم BaO ذات التركيب $NaCl$.

أحسب طاقة التجاذب الكولومية لكل جزيئة على أساس فاصلة الجوار الاقرب $R_0 = 2{,}76$ Å واعتبار الباريوم أحادي التكافؤ ($Ba^+ O^-$) مرة، وثنائي التكافؤ ($Ba^{++} O^{--}$) مرة أخرى.

أجري نفس العمل أعلاه لبلورة $NaCl$ حيث $R_0 = 2{,}81$ Å .

(ب) نستعمل الرموز التالية :

$\mathcal{E}_I^i$ ـ الطاقة اللازمة لابعاد الكترون واحد من الذرة X (طاقة التأين I):

$$X + \mathcal{E}_I^i = X^+$$

$\mathcal{E}_{II}^i$ ـ الطاقة اللازمة لابعاد الالكترون الثاني من الذرة المتأينة (طاقة التأين II):

$$X^+ + \mathcal{E}_{II}^i = X^{++}$$

$\mathcal{E}_I^a$ ـ الطاقة الناتجة عن التحام الكترون واحد مع الذرة وتسمّى طاقة الالفة الالكترونية (affinity)

$$X + e^- = X^- + \mathcal{E}_I^a$$

$\mathcal{E}_{II}^a$ ـ طاقة الالفة الالكترونية الثانية :

$$X^- + e^- + \mathcal{E}_{II}^a = X^{--}$$

	$\mathcal{E}_I^i$	$\mathcal{E}_{II}^i$	$\mathcal{E}_I^a$	$\mathcal{E}_{II}^a$ (الوحدات eV)
Ba	5,21	~10,0	—	—
Na	5,14	47,29	—	—
O	—	—	1,22	~9,0
Cl	—	—	3,613	~10 (أفتراضي)

باهمال طاقة التنافر. بيّن ما هو تكافؤ الباريوم والصوديوم في بلورتيهما لكي تكونا أكثر استقرارا.

الحل: (أ) طاقة التجاذب الكولومية U_{es} :

$$U_{es} = -\frac{|\alpha|\, n^2 q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\ \text{Joul} = -\frac{|\alpha|\, n^2 q}{4\pi\epsilon_0 R_0}\ eV$$

التكافؤ $= n$ و $q = 1{,}6\times10^{-19}$ coul و

$\alpha = 1{,}747$

$Ba^{+}O^{-}$ $(n=1)$	$U_{es} = -9{,}1$ eV
$Ba^{++}O^{--}$ $(n=2)$	$U_{es} = -36{,}4$ eV
$Na^{+}Cl^{-}$ $(n=1)$	$U_{es} = -5{,}1$ eV
$Na^{++}Cl^{--}$ $(n=2)$	$U_{es} = -20{,}4$ eV

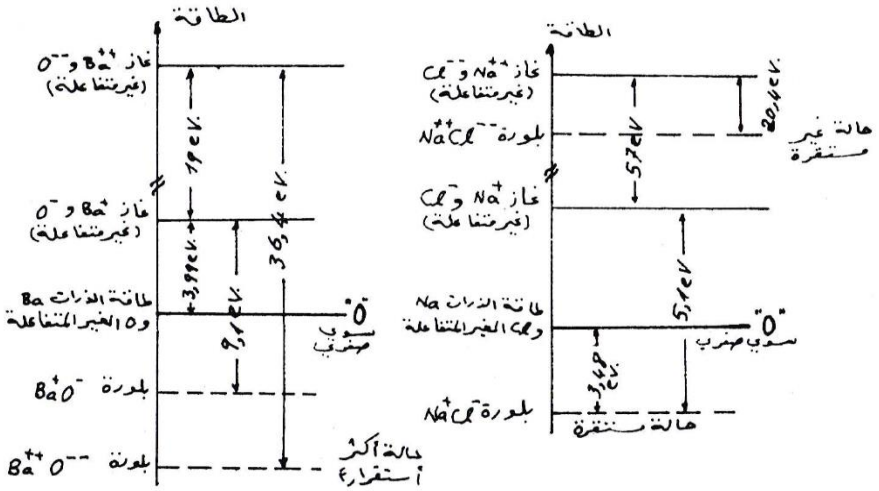
(ب) لسهولة التصور نجعل الطاقات بهيئة مخطط سويات طاقية حيث السوي الصفري هو مجموع طاقات ذرات Ba وذرات O منفصلةً عن بعضها (أي غير متفاعلة). والطاقات التي سنتناولها بالحساب محسوبة بالنسبة لزوج من الذرات (جزيئة).

نعطي لذرات Ba طاقة $\mathcal{E}_I^i$ لتتأين، والالكترون الناتج يلتحم مع O ليعطي طاقة $\mathcal{E}_I^a$ ، اذن الطاقة اللازمة لتكوين أيونات Ba^{+} وأيونات O^{-} غير متفاعلة (بالنسبة لطاقة الذرات الغير المتفاعلة) تساوي $3{,}99\,eV = 1{,}22 - 5{,}21 +$

أي أن طاقة " غاز" الأيونات أعلى من طاقة "غاز" الذرات.

نعطي لأيونات Ba^{+} طاقة $\mathcal{E}_{II}^i$ لتتأين وتتحول الى Ba^{++} والالكترون الحاصل نعطيه طاقة ليلتحم مع O^{-} لينتج O^{--} . اذن الطاقة اللازمة لتكوين أيونات Ba^{++} وأيونات O^{--} غير متفاعلة (بالنسبة لطاقة أيونات Ba^{+} و O^{-} الغير المتفاعلة مع بعضها) تساوي $19\,eV = 10 + 9 +$.

وتتكون بلورة $Ba^{+}O^{-}$ من "غاز" Ba^{+} و O^{-} وطاقة البلورة أقل من طاقة الغاز بمقدار U_{es} $(n=1)$. وتتكون بلورة $Ba^{++}O^{--}$ من "غاز" Ba^{++} و O^{--} وطاقة البلورة أقل من طاقة الغاز بمقدار U_{es} $(n=2)$. وبالنتيجة نحصل على "المخطط الطاقي" .



شكل تمرين 12.

ويتبين من المخطط (أ) أن البلورة $Ba^{++}O^{--}$ أكبر استقرارا (أقل طاقة) من $Ba^{+}O^{-}$. أي أن للباريوم تكافؤ ثنائي. أما في حالة $NaCl$ فتكافؤ الصوديوم الأكثر استقرارا هو واحد . أما الحالة $Na^{++}Cl^{--}$ فغير مستقرة.