الفصل الثالث

الاواصر (الروابط) البلورية

تذكير: على أساس نوعية الاواصر وطاقة تكوينها تصنف الأجسام الصلبة الى خمسة أنواع: البلورات الجزيئية، الايونية، التساهمية، المعدنية، ذوات الاواصر الهيدروجينية.

طاقة الجذب بين ذرات أو أيونات الجسم الصلب: وهي ذات أصل كهربائي، وتنتج من التفاعل بين ثنائيات القطب بالنسبة للبلورات الجزيئية (مثل بلورات الغازات الخاملة) عندئذ تكون متناسبة مع r^{-6} rـ الفاصلة بين الذرات ـ ثنائيات القطب. أو تنتج عن التفاعل الكولومي بين الايونات المتباينة الاشارة في البلورات الأيونية (مثل $NaCl$) وتسمى عندئذ بطاقة مدلونك وتكون متناسبة مع r^{-1} . أو تنتج عن الجذب بين غاز الالكترونات في المعادن والايونات الموجبة لتتكون الآصرة المعدنية. أو تنتج عن اشتراك الالكترونات الخارجية بين الذرات ـ الآصرة التساهمية.

طاقة التنافر: يلعب مبدأ باولي كأساس لوصف وجود قوة التنافر بين الذرات أو الايونات المتقاربة من بعضها بحيث تتراكب غيمها الالكترونية. ورياضيا تؤخذ طاقة التنافر متناسبة مع r^{-p} حيث $p = 12$ للبلورات الجزيئية أو قيمة أخرى للبلورات الأيونية أو تعتبر بالصورة $\lambda e^{-r/\rho}$ حيث λ ، ρ ـ ثوابت تجريبية.

طاقة التفاعل بين الذرتين i ، j (فاصلتهما r_{ij}) في البلورات الجزيئية تخضع لعلاقة ليونارد ـ جونس:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} \right] \qquad (1-3)$$

حيث ϵ و σ ـ ثوابت تجريبية. وطاقة ربط البلورة في درجات الحرارة الواطئة تساوي:

$$(2-3) \qquad U_{tot} = \frac{N}{2} \sum_{j \neq i} U_{ij}(r) = 2N\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} A_{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6} A_{6} \right]$$

حيث N ـ عدد ذرات البلورة، R ـ فاصلة الجوار الأقرب و $r_{ij} = R p_{ij}$ و $A_n = \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-n}$. كل بلورات الغازات الخاملة جزيئية ذات

التركيب FCC حيث $A_6 = 14,45$ و $A_{12} = 12,13$. وكذلك تُعتَمَــد القيمة $R_0/\sigma = 1,09$ كشرط للتوازن حيث R_0 ـ فاصلة الجوار الاقرب عند التــوازن، اذن:

$$(3-3)\quad U_{tot}(R) = 2N\epsilon\left[4,31\left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} - 8,62\left(\frac{R_0}{R}\right)^{6}\right] ,\ U_{tot}(R_0) = -8,6N\epsilon$$

ويعرف معامل الانضغاط الحجمي بثبوت درجة الحرارة الواطئة وعنــــد الـتوازن حيث الحجـم V_0 بالعلاقـة :

$$(4-3)\quad B = V_0\left(\frac{d^2U_{tot}}{dV^2}\right)_{T,V_0} \quad \text{أو} \quad B = \left[V\,\frac{d^2U_{tot}}{dR^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2\right]_{R_0}$$

في حالة التركيب FCC لدينا $V = \frac{a^3}{4}N$ ، $R = a/\sqrt{2}$ نجـد $B = 75\,\epsilon/\sigma^3$.

البلورات الأيونيـة : طاقة التفاعل الكولومية التجاذبية تأخذ الهيئـة $U_1 = -N\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}|\alpha|$ حيث N ـ عدد أزواج الأيونات، R ـ فاصلـة الجوار الأقرب، α ـ ثابت مدلونك المعتمد على التركيب البلوري:

التركيب:	$NaCl$	$CsCl$	ZnS	BCC	FCC	سداسي	الماسي
$\lvert\alpha\rvert$:	1,747	1,762	1,638	1,792	1,792	1,792	1,671

وتؤخذ طاقة التنافر مع الجوار الاقرب فقط من النوع $\lambda\exp(-R/\rho)$.

فاذا كان عدد الجوار الاقرب z فان طاقة التنافــر : $U_2 = Nz\lambda e^{-R/\rho}$.

وطاقـة تكوين البلـورة تسـاوي:

$$(5\text{-}3)\quad U_{tot}(R) = N\left(z\lambda e^{-R/\rho} - |\alpha|\,q^2/4\pi\epsilon_0 R\right)$$

وبتطبيق شرط التوازن $\left(dU_{tot}(R)/dR\right)_{R_0} = 0$ نجد أخيرا أن:

$$(6\text{-}3)\qquad U_{tot}(R_0) = -\frac{N|\alpha|\,q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left[1-(\rho/R_0)\right]$$

وبتطبيق تعريف معامل المرونة الحجمية B للتركيب $NaCl$ حيــث $V = 2NR^3$ ، $R = a/2$: نجد

$$(7\text{-}3).\quad = \frac{|\alpha|\,q^2}{4\pi\epsilon_0\,18R_0^4}\left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right)$$

آصرة بلورة المـاس، Si ، Ge (وكذلك آصرة ذرات جزيئة الغاز) تساهمية حيث تساهم الكترونات التكافؤ الخارجية للذرات المتجـاورة وتشترك مع بعضها لتنتسب الى مجموعـة الذرات المتجاورة (مشاعة جزيئة).

وتتمتع البلورات التساهمية بصغر فاصلة الجوار الأقرب ($Si - 2,35 \mathring{A}$) ويكون عدد الجوار الاقرب محدودا وثابتا (خاصية الاشباع) وموزعا باتجاهات محددة في الفضاء. وتتحقق كل آصرة (واحدة) بالكترونان متعاكسان بالسبين، مثلا: الالكترونات الخارجية للذرة الحرة $Si - 3s^2 3p^2$ ، وهكذا تستطيع كل ذرة Si من تكوين 4 أواصر مع أربعة ذرات الجوار الأقرب، لذلك يظهر التركيب الماسي للسيليكون. أما للمركب $InSb$ حيث يكون التركيب الالكتروني للذرات الحرة بالصورة ($In (5s^2\ 5p^1$) و($Sb (5s^2\ 5p^3$) وعند تكون الجسم الصلب تتكرر حالة السيليكون أعلاه بانتقال الالكترونات $s \rightarrow p$ داخل كل ذرة وانتقال الالكترون p من Sb الى In .

وأخيرا نذكر بوجود نسبة مئوية لأيونية أو تساهمية الآصرة، معتمدة على طاقتي التأين والألفة الالكترونية أو السلبية الكهربائية للذرات المساهمة في الآصرة.

تمـرينات الفصل الثالث

"0"-طاقة ربط ذرتا جزيئة توصف بالعلاقة $U_{tot}(R) = -\frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^8}$ حيث R - فاصلة ذرتا الجزيئة،(α ، β)- ثوابت. أ- أحسب الفاصلة R_0 عند التوازن بدلالة α ، β . ب - أحسب النسبة بين طاقتي التجاذب والتنافر عند التوازن . ج - اذا كانت $R_0 = 2{,}8\,\mathring{A}$ وطاقة الربط $U_{tot}(R_0) = 5\,eV$ فما هي قيمتا α و β وما قيمة القوة اللازمة لانقاص الفاصلة بين الذرات بمقدار 5%.

الحـل:

أ - $\left.\frac{dU_{tot}(R)}{dR}\right)_{R_0} = 0 \Rightarrow R_0^7 = 8\beta/\alpha \,,\quad U_{tot}(R_0) = -\frac{7}{8}\frac{\alpha}{R_0}$

ب - $\frac{E_{rep}}{E_{att.}} = \frac{\alpha/R_0}{\beta/R_0^8} = \frac{\alpha}{\beta} R_0^7 = 8$

ج - $\alpha = 16\ eV.\mathring{A} \quad ; \quad \beta = 2698{,}58\ eV.\mathring{A}^8$

$$\frac{dF}{dR} = -\frac{d^2U_{tot}}{dR^2} = \frac{2\alpha}{R^3} - \frac{72\beta}{R^{10}} \;;\; \left.\frac{dF}{dR}\right)_{R_0} = 5{,}1\ \frac{eV}{\mathring{A}^2} = 81{,}63\ \frac{nt}{m}$$

$$\Delta F = F(R_0) + \left(\frac{dF}{dR}\right)_{R_0} 0{,}05\,R_0 = 1{,}142 \times 10^{-9}\ nt$$

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 $\sum_j P_{ij}^{-6}$ و $\sum_j P_{ij}^{-12}$ للتركيبات البلورية المختلفة نجد:

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

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 الايونات. اعتبر طاقة التنافر مع الجوار الاقرب.

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

(ب) أحسب معامل المرونة الحجمية B .

(ج) تطبيق عددي: خذ بلورة غاز Xe :

$$R_o = 4,33\ \mathring{A}\ ,\quad \frac{U_{tot}}{N} = -\ 0,17\ eV\ ,\quad B = 3,6\times10^{10}\ \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$$

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:

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

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):

$$B = \frac{2c\ A_6}{3\sqrt{2}\ R_0^9}\left(\frac{R_0}{\rho} - 7\right) \qquad (6)$$

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

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

اذن :

$$\frac{R_0}{\rho} > 7 \longrightarrow \rho \simeq 0,32\mathring{A}$$

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

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

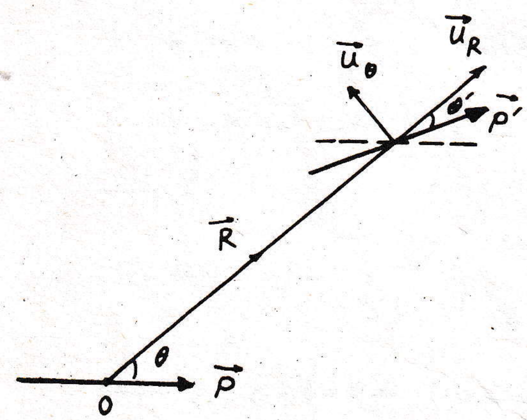
تطبيق عددي: خذ $\alpha = 2,7 \times 10^{-4}$ فاراد. متر^2، وثنائي القطب ناتج عن الكترون وأيون المسافة بينهما $1\mathring{A}$.

(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 $R_0 = 4\mathring{A}$.

(جـ) 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 ـ ثابت بولتزمان، θ_D ـ درجة حرارة ديباي. ما هو الخطأ الناتج عن اهمال الطاقة الحركية عندما $\theta_D = 70\,°K$.



شكل تمرين 3

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 بالأتجاهات $\vec{u}_R$, $\vec{u}_\theta$:

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

$$(\theta,\theta') = (0,0)\ ,\ (\pi,\pi), (\tfrac{\pi}{2},\tfrac{-\pi}{2}), (\tfrac{-\pi}{2},\tfrac{\pi}{2}).$$

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

هي قوى تجاذب.

عندما يكون $\vec{p'}$ محتثا 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):

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

تطبيق عددي:

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

$\alpha = 2,7 \times 10^{14}$ فاراد.متر2 و $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9$ نيوتن . متر2/كولوم2

اذن:

$D = 2,24 \times 10^{-77}$ جول . متر6 $= 2,24 \times 10^{-17}$ جول. $\mathring{A}^6$

(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:

$$B = \frac{D}{2} R_0^6 = 4{,}6 \times 10^{-14} \quad (\text{جول} \cdot \overset{\circ}{A}{}^{12})$$

وطاقة التكوين عند التوازن تساوي:

$$U_{tot}(R_0) = 6N\left(-\frac{D}{R_0^6} + \frac{B}{R_0^{12}}\right) = -1{,}64 \times 10^{-20} N \text{ جول}$$

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

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

(ج) عند التوازن :

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

$$B = \frac{R_0^3 N}{\sqrt{2}} \left(\frac{d^2U}{dV^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 \right)_{R=R_0} = 4{,}8 \times 10^8 \; \frac{\text{نيوتن}}{\text{متر}^2}$$

(د) : $$U_V = \frac{9}{8} k_B \theta_D = 6{,}7 \times 10^{-3} \; eV$$

وطاقة التكوين الصحيحة لكل ذرة تساوي :

$$-0{,}1 + 6{,}7 \times 10^{-3} = -0{,}93$$

والخطأ النسبي في الحسابات :

$$\frac{6{,}7 \times 10^{-3}}{0{,}1} \times 100\,\% = 6{,}7\,\%$$

وهو صغير وقابل للاهمال.

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

(أ) طاقة وضع التوازن (عندما $R = R_0$) .

(ب) العمل المنجز لكبس سلسلة الذرات بحيث أن $R_0 \longrightarrow R_0(1-\delta)$.

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

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

حيث $r_{ij} = RP_{ij}$ ـ 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

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

حيث $Z = 2$ ـ 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 $\left(\frac{dU_{tot}}{dR}\right)_{R=R_0} = 0$ ، ومنه نجد :

$$R_0^{-n} = \frac{N q^2 \ln 2}{nAR_0} \qquad (2)$$

وعند التعويض عن هذا الشرط نجد طاقة الاتــزان:

$$U_{tot}(R_0) = -\frac{2Nq^2\ln 2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \qquad (3)$$

وهذا هو المطلوب.

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

$$\Delta W = \left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_0} - \left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_0(1-\delta)} \qquad (4)$$

حيـث:

$$\left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_0(1-\delta)} = -\frac{Nq^2\,2\ln 2}{R_0}(1-\delta)^{-1} + \frac{2A}{R_0^n}(1-\delta)^{-n}$$

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) نجـد:

$$\left[U_{tot}(R)\right]_{R=R_0(1-\delta)} = -\frac{2Nq^2\ln 2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}+\frac{-n+1}{2}\delta^2\right)$$

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

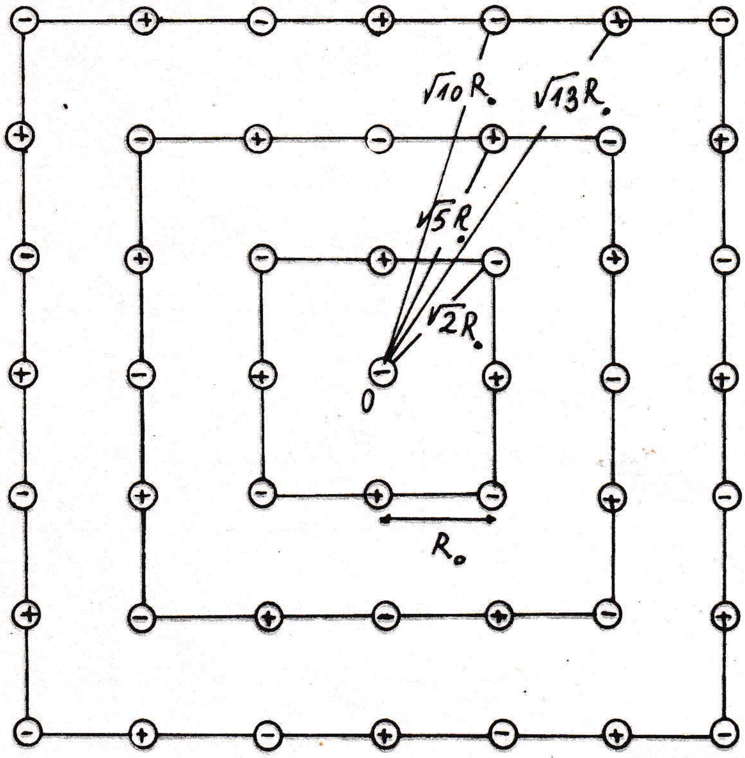
$$\Delta W = -\frac{Nq^2\ln 2}{R_0}(n-1)\delta^2$$

الاشارة السالبـة تبين أن العمل منجز من قبل القوى الخارجية . والعمل لوحدة الطول هـو:

$$\frac{|\Delta W|}{2NR_0} = \frac{1}{2}C\delta^2 \quad \text{و} \quad C = \frac{(n-1)q^2\ln 2}{R_0^2}$$

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

الحل:



شكل تمرين 5

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

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

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

حيث R_0 ـ فاصلة الجوار الاقرب (والشحن عند الرؤوس تشترك بأربعة مربعات بينما التي وسط الاضلاع تشترك بمربعين). وشحنة المربع معدومة لانه يحمل شحنة (ـ1) وسطه .

وعن طريق المجموع الجبري لجهود شحن المربع الاول في النقطة " o " 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 " o " (ويقع المربع الاول داخله) و"نجزيء" الشحن الموجودة على "سطحه" كما عملنا سابقاً .

الشحن عند رؤوسه ($-\frac{1}{4}$) والشحن على أضلاعه ($\mp 1/2$). 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 " o " 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:

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

$$\left. + \frac{4(\frac{1}{2})}{3} + \frac{4(-\frac{1}{2})}{3\sqrt{2}} \right) = 3,6 \times 10^{-3}$$

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 ـ 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 ـ المسافة بين الذرات. فما هي العلاقة الرابطة بين فاصلة الجوار الاقرب عند التوازن (R_0) وبقية الكميات والثوابت: n ، A ، α ...

(ب) باستخدام نفس هيئة العلاقة (في الفرع أ) لبلورة ملح الطعام أحسب النسبة بين فاصلة الجوار الاقرب للشبكة المستوية $R_0^{(P)}$ وللشبكة البلورية لملح الطعام R_0^{NaCl} علما أن $\alpha_{NaCl} = 1,74$ ـ ثابت مدلونك لملح الطعام.

(جـ) استنتج النسبة بين طاقتي التكوين لكل جزيئة (أي لكل زوج من الايونات المختلفة) للشبكة البلورية المستوية $U_0^{(P)}$ (R_0) ولبلورة ملح الطعام (R_0) U_0^{NaCl} عند التوازن.

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

$$U_{es} = -N |\alpha| q^2 / 4\pi \epsilon_0 R$$

حيث R ـ فاصلة الجوار الأقرب: $R = R_0$ عند التوازن و $2N$ ـ عدد الايونات في "البلورة" المستوية. والطاقة النافرة تظهر بين الجوار الاقرب فقط.

$$U_{rep} = N Z A R^{-n}$$

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

$$U_{tot} = U_{es} + U_{rep} = -N \frac{|\alpha| q^2}{4\pi \epsilon_0 R} + N Z A R^{-n} \qquad (1)$$

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

$$(2) \qquad R_0^{n-1} = 4\pi\epsilon_0 z n A / |\alpha| q^2$$

(ب) ـ للبلورة المستوية : $Z = 4$ و $\alpha = 1,61$

$$\left[R_0^{(P)}\right]^{n-1} = 4\pi\epsilon_0 \times 4 n A / 1,61 q^2$$

وللبلورة ملح الطعام : $Z = 6$, $\alpha = 1,74$

$$\left[R_0^{NaCl}\right]^{n-1} = 4\pi\epsilon_0 \times 6 n A / 1,74 q^2$$

والنسبة بينهما حيث $n = 9$ تساوي:

$$(3) \qquad \frac{R_0^{(P)}}{R_0^{NaCl}} = \left[\frac{4}{6} \; \frac{1,74}{1,61}\right]^{\frac{1}{8}} = 0,96$$

(جـ) نعوض (2) في (1) لنجد:

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

وللبلورة المستوية :

$$U_0^{(P)}(R_0) = -\frac{1,61 q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^{(P)}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وللبلورة ملح الطعام :

$$U_0^{NaCl}(R_0) = -\frac{1,74 q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^{NaCl}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

وبالقسمة نجد $U_0^{(P)}(R_0) = 0,957 \; U_0^{NaCl}(R_0)$. أي أن طاقة التكوين لكل جزيئة في المستوي (100) أقل من طاقة التكوين للبلورة NaCl بمقدار 4٪.

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

الحــل:

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

$$\vec{r}_j = n_1 R_0 \vec{i} + n_2 R_0 \vec{j} + n_3 R_0 \vec{k} \qquad (1)$$

حيث n_1 ، n_2 ، n_3 أعداد صحيحة ، R_0 ـ 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_0 , nR_0 , nR_0) هي أحداثيات زواياه الركنية ، واذا كانت احدى الاحداثيات فقط تساوي nR_0 فهي تشير الى شحنه على احدى وجوه المكعب، أما اذا كان احداثيان متساويان ويساوي nR_0 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.

(ج) 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

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

أحداثيات الشحن:	$\{111\}$	$^*\{110\}$	$\{100\}$
عـدد الشحـــن :	8	12	6
المواقع: عنــد	الزوايـا	الحــروف	الـوجـوه
الاشـــارة :	+	—	+
القيـمــة :	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$
البعد عن " O " :	$\sqrt{3}\,R_o$	$\sqrt{2}\,R_o$	R_o

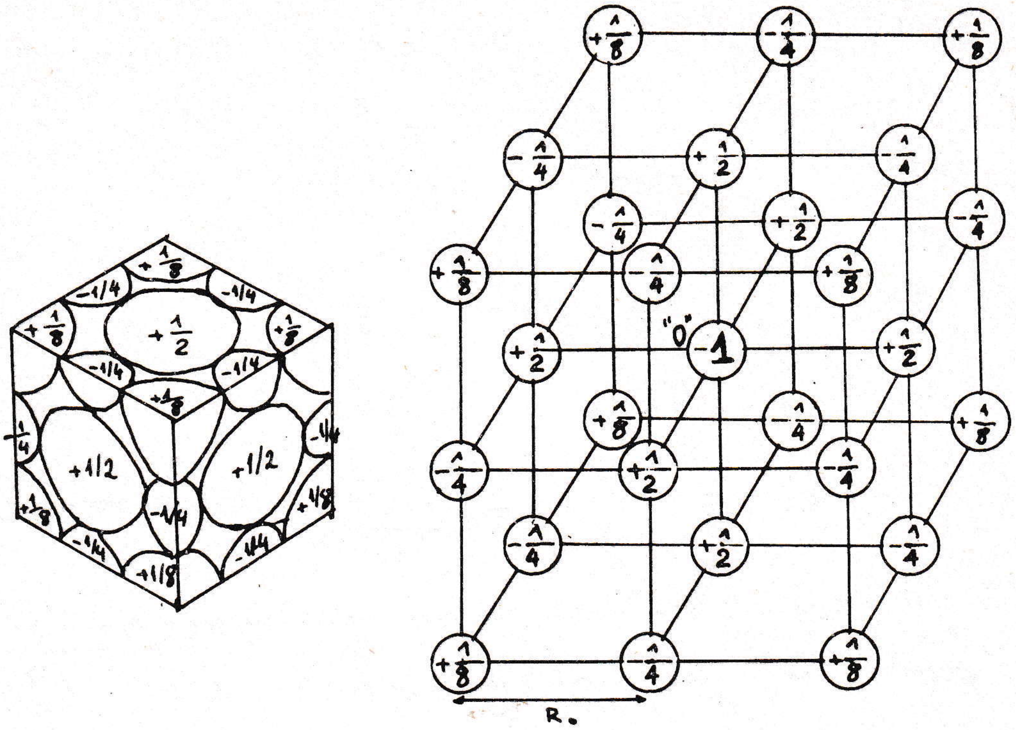
الشحنة الكلية : $= 0$ $\quad + 8\,\frac{1}{8} - \frac{1}{4} \times 12 + 6 \times \frac{1}{2} \underbrace{-\ 1}_{\text{المركزية}}$

حيث تستنتج الاشارة والمواقع من الملاحظة السابقة ، والبعد يسـاوي $\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}\ R_o$. 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 مكعبا ثانياً (يحتضن المكعب الاول) يمتد في جميع الاحداثيات من $-\ 2R_o$ الى $+\ 2\,R_o$ 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 " ":	$\sqrt{12}\,R_0$	$\sqrt{9}\,R_0$	$\sqrt{8}\,R_0$	$\sqrt{6}\,R_0$	$\sqrt{5}\,R_0$	$\sqrt{4}\,R_0$

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

وهذه تجمع مع الشحنة المتبقية للمكعب الاول الداخلي:

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

وبهذا فالمجموع الكلي معدوما .

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

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

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

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

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

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

(أ) تـزداد شحنـة كل أيون لتصبح nq .

(ب) "يملأ" فضاء الشبكة البلورية بسائل متجانـس ثابت عزلـه الكهربائي ϵ .

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

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

الحـل: ان هذه التغيرات، تغيّر الطاقة الكهروستاتيكيـة ولا تغير التركيب البلوري

أ ـ فعندما تصبـح الشحنـة nq فان الطاقة الكهروستاتيكيـة تصبـح :

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

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

ب ـ وعندما يملأ فضـاء الشبكة بسائـل متجانـس فان الطاقة الكهروستاتيكيـة تصبـح :

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

حيـث $\alpha_2 = \frac{\alpha}{\epsilon}$ ، والفاصلـة R تصبـح R_2 .

وطاقة التكوين مع أيٍ من التغيرين أعـلاه هـي:

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

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 $\left(\frac{dU_i}{dR_i}\right)_{R_i=R_{0i}} = 0$

لنجد:

$$R_{0i}^{p-1} = \frac{24\pi\epsilon_0 p\lambda}{\alpha_i g^2} \quad \text{و} \quad U_i(R_{0i}) = -\frac{N\alpha_i g^2}{4\pi\epsilon_0 R_{0i}}\left(1-\frac{1}{p}\right) \qquad (4)$$

أما لبلورة ملح الطعام الاعتيادية فان:

$$R_0^{p-1} = \frac{24\pi\epsilon_0 p\lambda}{\alpha g^2} \quad \text{و} \quad U_0(R_0) = -\frac{N\alpha g^2}{4\pi\epsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{p}\right) \qquad (5)$$

والنسب بينها تساوي:

$$\frac{R_{0i}}{R_0} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_i}\right)^{\frac{1}{p-1}} = \frac{a_i}{a_0} \quad \text{و} \quad \frac{U_i(R_{0i})}{U_0(R_0)} = \left(\frac{\alpha_i}{\alpha}\right)^{\frac{p}{p-1}}$$

تطبيق عددي:

(أ) $\alpha_1 = 4\alpha$ ، إذن:

$$\frac{a_1}{a_0} = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/9} = 0{,}857 \quad \text{و} \quad a_1 = 4{,}83\ \mathring{A}$$

$$\frac{U_1(R_{01})}{U_0(R_0)} = (4)^{10/9} = 4{,}67 \quad \text{و} \quad U_1(R_{01}) = -37\ eV\ /\ \text{جزيئة}$$

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

$$\frac{a_2}{a_0} = (80)^{1/9} = 1{,}63 \quad \text{و} \quad a_2 = 9{,}16\ \mathring{A}$$

$$\frac{U_2(R_{02})}{U_0(R_0)} = \left(\frac{1}{80}\right)^{10/9} = 7{,}68\times 10^{-3} \quad \text{و} \quad U_2(R_{02}) = -6\times 10^{-2}\ eV.$$

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

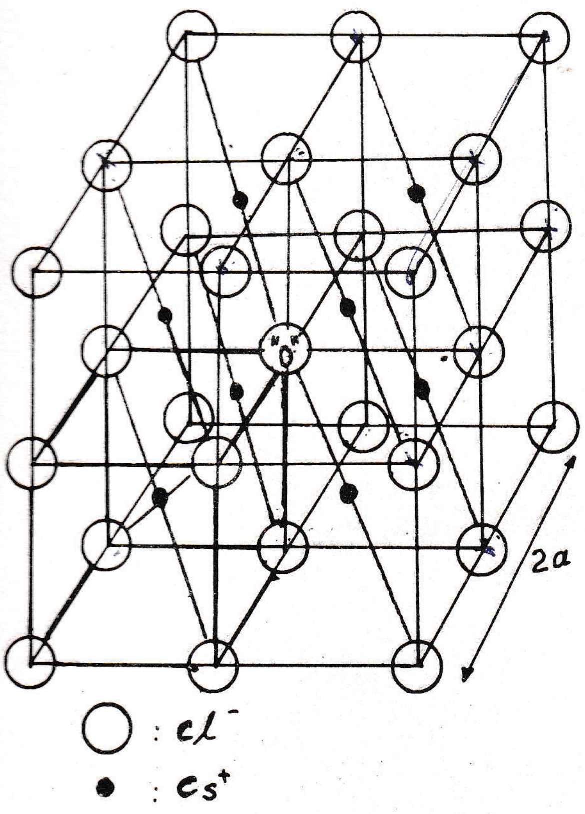
$$\alpha = 1,7627 \quad , a = 4,12\ \mathring{A} \quad , R_\circ = 3,57\ \mathring{A} \quad , B = 0,29 \times 10^{11}\ \frac{nt}{m^2}$$

والمطلـــوب :

(أ) حساب مقدار مساهمة مكعب اصطلاحي طول ضلعه $2a$ من التركـــيـب 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 $R = R_\circ$) فجد معادلة لحساب طاقـــة الربط عند التوازن.

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



شكـل تمريـن 9

الحـــل :

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

الشحنة عند الزوايا = 1/8

الشحنة وسط الوجوه = 1/2

الشحنة وسط الاضلاع = 1/4

وبالنسبة للنقطة "O" 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 "O" 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 $\alpha = 1,7627$، نستنتج أن تطبيق طريقة أيفين في حساب ثابت مدلونك لبلورة $CsCl$ تحتاج الى حسابات كثيرة لأن السلسلة: $\ldots \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ ($\alpha_1 >> \alpha$) متقاربة بشكل سيء (تقارب بطيء) وهذا يقارن مع عملية حساب α لبلورة $NaCl$ حيث كانت $\alpha_1 = 1,46$ بينما $\alpha = 1,74$.

(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:

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

حيث Z ـ العدد التناسقي. والطاقة الكلية تساوي :

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

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

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

ومنه نجد أن طاقة الربط عند التوازن تساوي :

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

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

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

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 :

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

حيث استعنّا بالعلاقة (4)، إذن :

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

وعند التعويض بالقيم :

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

نجد :

$$R_0/\rho \simeq 18 \qquad , \qquad \rho \simeq 0{,}198 \,\mathring{A}$$

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

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

$$\lambda = 5{,}3 \times10^{-13} \quad \text{joul}$$

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

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

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

10 ـ 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 أيونيين $R_o = 2,014$ Å . قارن النتيجة مع القيمة العملية.

الجواب : لبلورة LiF نفس تركيب $NaCl$.

وطاقة التكوين تساوي :

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

حيث :

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

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

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_o} = 9 \times 10^9 \frac{nt \cdot m^2}{coul^2} \ , \ q = 1,6 \times 10^{-19} \ \text{كولوم}$$

$$\alpha = 1,747565 \ , \ R_o = 2,014 \times 10^{-10} m$$

وعند التعويض نجد أن :

$$\frac{\rho}{R_o} = 0,141 \quad \text{و} \quad \rho = 0,283 \ \text{Å}$$

وللبلورات ذات التركيب $NaCl$ تصح العلاقة التالية

$$B = \frac{|\alpha| q^2}{4\pi\epsilon_o \, 18 R_o^4} \left(\frac{R_o}{\rho} - 2\right) = 0,69 \times 10^{11} \frac{nt}{m^2}$$

$$B_{theo.} = 6,92 \times 10^{11} \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2} \quad \text{بينما} \quad B_{exp.} = 6,71 \times 10^{11} \frac{\text{داين}}{\text{سم}^2}$$

والنتيجتان متقاربتان.

11 ـ دراسة البلورة الأيونية : توضع طاقة التنافر للبلورة الايونية في الصـــورة

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

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

(أ) ـ ما هي الطاقة الكلية في حـالة التـوازن .

(ب) ـ أحسـب علاقـة معامـل المرونـة الحجميـة مع الطاقـة الكهروستاتيكيـة لوحدة "الـجـزيئـات " $U_{es}(R_o)$ عند التـوازن.

(جـ) ـ خذ القيم العملية R_o ، $U_{tot}(R_o)$ ، B (فاصلة الجوار الاقرب عنـد التوازن، الطاقة الكلية في حالة التوازن لوحدة الجزيئـات، معامل المرونة الحجمية) واحسـب m للبلورات الأيونية . وعلى أسـاس هذه القيم أحسب $U_{tot}(R_o)$ وقارنها مع النتائج العملية .

الجـواب : طاقة التجاذب الكهروستاتيكـية للبلورة الايونيـة تسـاوي:

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

وفي الجدول المرافق، الاعمدة الثلاثة الاولى هي القيم التجريبية . والعمود الرابـع 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 كلّ البلورات في الجدول لها التركيب البلوري $NaCl$ والطاقة الكليـة (باهمـال الطاقة الحركية) تسـاوي:

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

وعنـد التـوازن $\left(\frac{dU_{tot}(R)}{dR}\right)_{R_o} = 0$ نجـد :

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

اذن :

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

وطاقة التكوين هذه لا تختلف كثيرا عن الطاقة الكهروستاتيكيـة $U_{es}(R_o)$ عندمـا تكون m كبيرة. ونذكر بأن أي خطأ بسيط في القيـاس العملي لطاقة التكويـن تؤدي الى الحصول على قيم مختلفـة جدا للثابت m لذلك سنحسب m بأسلوب آخر سنـورده الآن.

(ب) نطبق العلاقـة $B = V(d^2U_{tot}/dV^2)$ حيث :

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

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

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

وعند التوازن حيث $R = R_o$ و $(dU/dR)_{R_o} = 0$ نجـد :

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

وباستخـدام المعادلة (2) ثم (3) نجـد:

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

اذن :

المركب	(1) $R(\AA)$	(2) B (10^{11} داين/سم^2)	(3) $U_{tot}(R_0)$ عملي (10^{-11} أرك)	(4) U_{es} (10^{-11} أرك)	(5) m	(6) $U_{tot}(R_0)$ 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

$\underbrace{(1)\ (2)\ (3)}_{\text{قيم عملية}}$ $\underbrace{(4)\ (5)\ (6)}_{\text{قيم نظرية}}$

جدول تابع للتمرين 11

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

وبمعرفة القيم العملية B ، R_o ، $U_{es}(R_o)$ 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 $U_{tot}(R_o)$ - الطاقة الكلية لوحدة "الجزيئات" عند التوازن. وبمقارنة هذه القيم المحسوبة مع القيم العملية نجد تطابقا جيدا عدا هاليدات الليثيوم ويوديد 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 $\alpha = 1,75$ ، $R_0 = 3,15\ \mathring{A}$.

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 $R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$) :

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

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

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

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

13 -

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

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

أجري نفس العمل أعلاه لبلورة $NaCl$ حيث $R_o = 2,81\,\mathring{A}$.

(ب) نستعمل الرموز التالية :

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

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

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

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

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

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

- $\mathcal{E}_{II}^a$ 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} :

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

التكافؤ $= n$ و $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ coul}$ و $\alpha = 1,747$

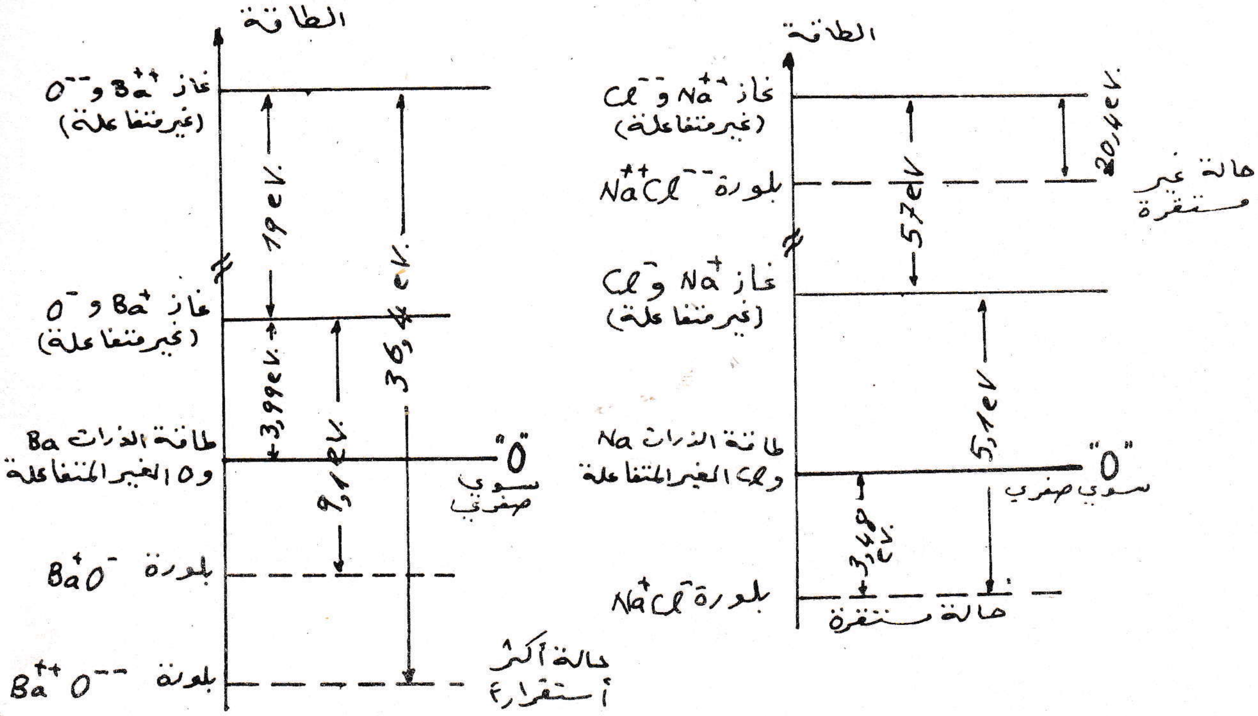
$U_{es} = -9,1 \text{ eV}$	$(n = 1)$	$\overset{+}{Ba}\overset{-}{O}$
$U_{es} = -36,4 \text{ eV}$	$(n = 2)$	$\overset{++}{Ba}\overset{--}{O}$
$U_{es} = -5,1 \text{ eV}$	$(n = 1)$	$\overset{+}{Na}\overset{-}{Cl}$
$U_{es} = -20,4 \text{ eV}$	$(n = 2)$	$\overset{++}{Na}\overset{--}{Cl}$

(ب) لسهولة التصور نجعل الطاقات بهيئة مخطط سويات طاقية حيث السوي الصفري هو مجموع طاقات ذرات Ba وذرات O منفصلة 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 $+5,21 - 1,22 = +3,99 \text{ eV}$ + 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 $+10 + 9 = 19 \text{ eV}$ +.

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 .

14 - بلورة ملح فلوريد الصوديوم (NaF) مكعبة، تشغل المواقع الذرية المتناوبة بالايونات Na^+ و F^- ، عدد الجوار الأقرب لكل أيون يساوي $Z = 6$ وثابت مدلونك يساوي 1,75 وكثافة الملح تساوي $\rho = 2,9$ غم/سم3. طاقة تكوين البلورة اعتبارا من الايونات المنفصلة تساوي 900 كيلو جول/مول NaF . قدر فاصلة الجوار الاقرب r_0 وعدد أفوكادرو N_{av} من المعلومات أعلاه علما أن العدد الكتلي لذرة الصوديوم 23 وللفلور 19. أعتبر طاقة التجاذب متناسبة مع r^{-10} .

الحل: $U_{rep} = \frac{NZC}{r^{10}} = NAr^{-10}$; $U_{coul} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\alpha e^2}{r}N = -NBr^{-1}$

حيث N - عدد أزدواج الايونات، r - فاصلة الايونات.

$U_{tot} = \left(\frac{A}{r^{10}} - \frac{B}{r}\right)$:اذن $B = 40,3\times10^{-29}$ (MKS)

وعند التوازن $(dU_{tot}/dr)_{r_0} = 0$ نجد $Ar_0^{-10} = (B/10)\, r_0^{-1}$:اذن

(1) $U_{mole} = N_{av.}\, 36,28\times10^{-29}/r_0$ (MKS)

في الحجم r_0^3 توجد ذرة واحدة (0,5 جزيئة) اذن تركيز الجزيئات $n = \frac{0,5}{r_0^3}$ ولكن $n = \frac{\rho N_{av.}}{M}$:اذن

(2) $N_{av.} = 0,73\times10^{-2}/r_0^3$ (MKS)

من المعادلتين أعلاه نجد: $N_{av.} = 5,8\times10^{26}$, $r_0 = 2,32\ \mathring{A}$

حيث $U_{mole} = 900\times10^6$ جول/كغم - مول NaF