

الترباط البلوري

Crystal Binding

1 - طاقة الترباط: هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى مجموعة من الذرات الحرة (أو مجموعة من الجزيئات الحرة إذا كان التركيب البلوري جزيئي).

تتشكل البلورة المستقرة بالاعتماد على عدة شروط أهمها وجود قوى تجاذب بين الذرات تكافئ قوى التمداد. والشكلين (1 و 2) أدناه يبينان الحالات الممكنة للتأثير المتبادل بين ذرتين وضعت الأولى في مبدأ الإحداثيات O والثانية A يمكنها الحركة على المحور r ، وبالتالي فإن الطاقة الكامنة (الجهد، الوضع) (potential energy) للجملة تساوي إلى الشغل المبذول بفعل قوة كولوم F بين الذرتين وبشكل رياضي:

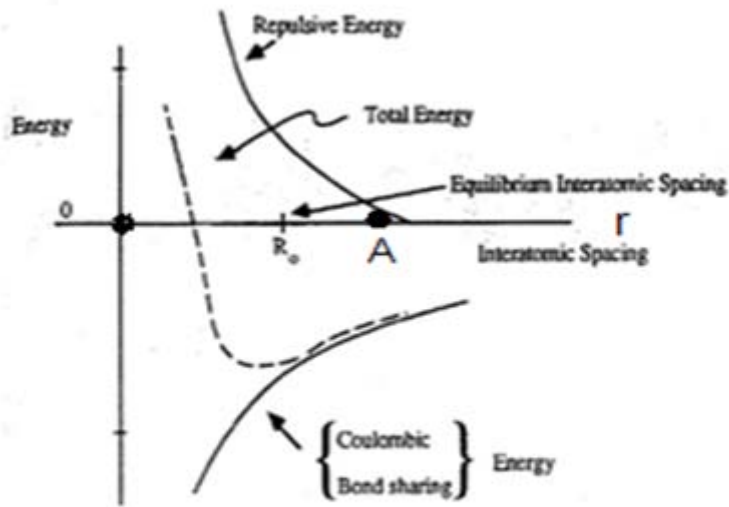


Fig.1 General form of binding energy.

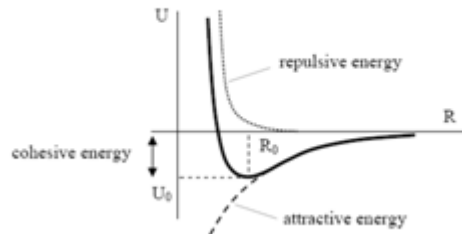


Fig. 2

$$du = -F dr \quad (1)$$

$$F = - \frac{du}{dr} \quad (2) \quad \text{وبشكل آخر}$$

تكمّن أهمية العلاقة (2) في إعطاء تصور مبدئي للوضع بين الذرتين وذلك عندما $\frac{du}{dr} > 0$ (موجب) فإن اتجاه القوة F سيكون بعكس الاتجاه r أي أن هناك تجاذب بين الذرتين وعندما $\frac{du}{dr} < 0$ فإن اتجاه القوة F سيكون باتجاه r أي أن هناك قوى تدافع (تنافر). لاحظ في الشكل الأول أن المنحني العلوي يبين حلة التدافع مهما كانت قيمة r ، والأسفل حالة قوى التجاذب ، والمنقط يمثل الحالتين معا فمن أجل $r > r_0$ فإن الذرات تتجاذب لأن $\frac{du}{dr} > 0$ (طاقة ربط) ، ومن أجل $r < r_0$ هناك تدافع بين الذرات $\frac{du}{dr} < 0$ ، وفي حال $r = r_0$ فإن $\frac{du}{dr} = 0$ أي أن $F=0$ وهذه الحالة تسمى حالة الاستقرار لان طاقة الوضع تكون في حالة النهاية الصغرى (أنظر الأشكال أعلاه).

يمكننا كتابة طاقة التأثير المتبادل بين ذرتين والتي يمثلها المنحني المنقط في الشكل الأول والمنحني الغامق في الشكل الثاني بالمعادلة العامة التالية:

$$U(r) = \frac{\beta}{r^m} - \frac{\alpha}{r^n} \quad (3)$$

حيث الرموز في البسط معاملات موجبة يطلب تعيينها، وكذلك الأس في المقام قيمه موجبة ، ويمثل الحد الأول قوى التدافع والحد الثاني قوى التجاذب.

في العلاقة (3) شرط النهاية الصغرى يحدد لنا قيمة r_0 اصغر مسافة بين الذرتين لتكون الجملة في حالة الاستقرار (أنظر الأشكال أعلاه) ووفقا للمعالجة الرياضية التالية:

$$F(r_0) = - \frac{du}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0 \quad (4)$$

ولذلك نفاضل العلاقة (3) وفقا لشرط المعادلة (4) عند $r=r_0$ فنجد:

$$- \left(\frac{\alpha n r_0^{n-1}}{r_0^{2n}} - \frac{\beta m r_0^{m-1}}{r_0^{2m}} \right) = 0 \quad (5)$$

وبإعادة ترتيب العلاقة (5) نوجد العلاقة بين بيتا و ألفا وفقا للعلاقة التالية:

$$\beta = \frac{\alpha n}{m} r_0^{m-n} \quad (6)$$

نعوض العلاقة (6) في (3) (شرط $r=r_0$) فنجد:

$$U(r_0) = \frac{\alpha n r_0^{m-n}}{m r_0^m} - \frac{\alpha}{r_0^n} = \frac{\alpha n}{m} r_0^{-n} - \frac{\alpha}{r_0^n} = \alpha r_0^{-n} \left(\frac{n}{m} - 1 \right)$$

$$= -\alpha r_0^{-n} \left(1 - \frac{n}{m} \right) \quad (7)$$

في العلاقة (7) عندما تكون $n > m$ يصبح ما بين القوسين سالب وبالتالي $U(r_0)$ تكون موجبة ومنه تكون القوة بإشارة سالبة ونكون أمام قوى تجاذب ($F = -kx$). والعكس عندما تكون $n < m$ تكون القوى قوى تنافر.

يتبين عموماً أن القوى بين الذرات تتكون من قوى تجاذب تسود عند المسافات أكبر من r_0 وقوى تنافر تسود عند المسافات أصغر من r_0 ، وتتعاذل هذه القوى عند $r = r_0$ وضع الاستقرار. ودراسة الربط بين الذرات لتشكيل البلورات ستعتمد على هذا المبدأ.

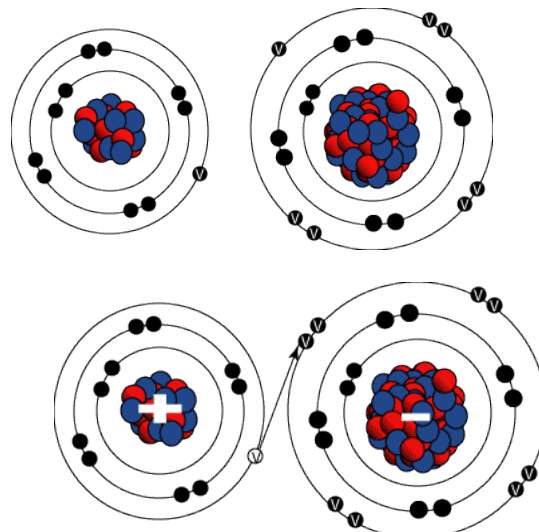
2 - أنواع الروابط: تصنف الروابط في الجوامد إلى أهم الروابط التالية:

- أ - الروابط الأيونية (Ionic bond).
- ب - الروابط التساهمية (Covalent bond).
- ت - الروابط المعدنية (Metallic bond).
- ث - رابطة فاندرفالس (Vander walls bond).

وهذا وصف موجز لكل منها.

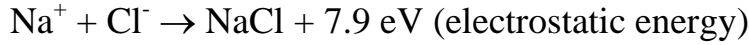
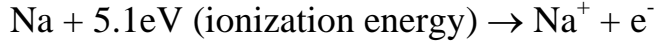
أ - الرابطة الأيونية:

تنشأ الرابطة الأيونية عن التفاعل الكهربائي الساكن بين أيونات متعاكسة الشحنة (تجاذب كولومي)، وتظهر بشكل واضح في أملاح (NaCl, KI, CsCl)، فمثلاً في جزيء كلور الصوديوم المؤلف من أيون الصوديوم الموجب الشحنة وأيون الكلور السالب الشحنة تنشأ قوة جذب بين الأيونين هي المسؤولة عن طاقة الربط (cohesive energy) الشكل (3).

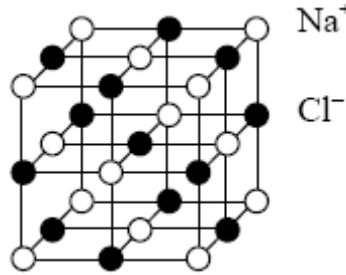
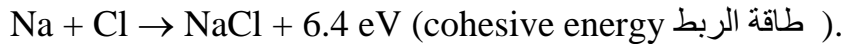


الشكل (3): الرابطة الأيونية

أما في البلورة فان عملية الربط لا تتوقف على أيونين بل تمتد إلى الأيونات الأخرى حيث أن كل أيون صوديوم سيحاط بستة أيونات كلور وكذلك أيون كلور سيحاط بستة أيونات صوديوم وتستمر هذه العملية لتشكيل البلورة (انظر الشكل)، ولا ننسى في الوقت نفسه التفاعلات بين الأيونات المتشابهة Na^+-Na^+ و Cl^--Cl^- وهي تفاعلات قوى تنافر وتكون على امتداد البلورة ولكنها أضعف من قوى التجاذب المباشرة وبالتالي فان عمليات تجمع الأيونات لتشكيل البلورة تستمر، لاحظ التفاعل التالي وطاقة الربط عند تشكل جزيء كلور الصوديوم:



The cohesive energy with respect to neutral atoms can be calculated as $7.9eV - 5.1eV + 3.6eV$, i.e.



Thus each Na^+ ion is surrounded by 6 Cl^- ions and vice versa. This structure suggests that there is a strong attractive Coulomb interaction between nearest-neighbors ions, which is responsible for the ionic bonding.

ولنعالج مسألة بلورة أيونية مؤلفة من نوعين مختلفين من الأيونات عددها N أيون ، فتكون الطاقة الكامنة الكلية للبلورة :

$$U_{total}(r)=NU(r) \quad (8)$$

حيث $U(r)$ تمثل العلاقة (3) وان طاقة التجاذب الآن بين أيونين تعطى من خلال قانون كولوم:

$$U(r) = \frac{q^2}{r} \quad (9)$$

ومنه تصبح العلاقة (3) حيث $n=1$:

$$U(r) = \frac{\beta}{r^m} - \frac{q^2}{r} \quad (10)$$

وعندما $r=r_0$ و $n=1$ و $\alpha=q^2$ من العلاقة (6) نجد أن :

$$\beta = \frac{q^2}{m} r^{m-1} \quad (11)$$

نعوض (11) في (10) عند $r=r_0$ فنجد :

$$U(r_0) = \frac{q^2 r_0^{m-1}}{m r_0^m} - \frac{q^2}{r_0} = -\frac{q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (12)$$

وهي العلاقة (7) باستبدال $n=1$ و $\alpha = q^2$ ، وعندما $m < 1$ تكون الطاقة طاقة تجاذب والعكس طاقة تنافر.

وبالعودة للعلاقة (8) ولعدد N من الايونات الموجبة والسالبة وعند $r=r_0$ نجد:

$$U_{total} = NU(r_0) = -N \frac{q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (13)$$

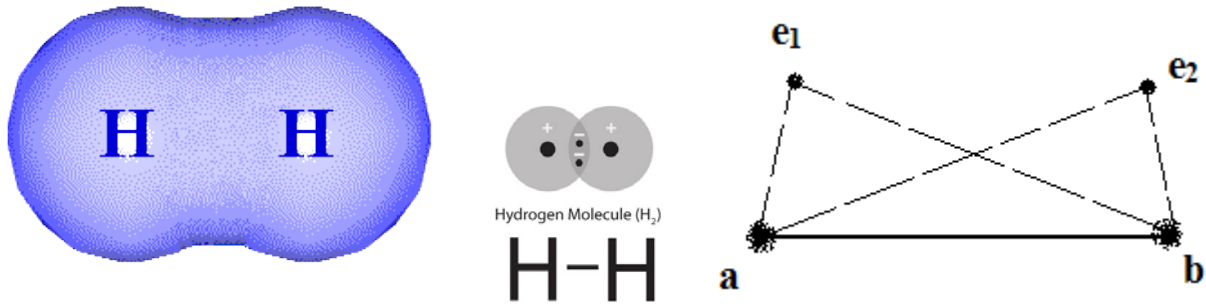
وقد وجد أن العلاقة (13) لا تتوافق مع القيم التجريبية وقد تم تصحيحها وذلك بضربها بثابت سمي ثابت مدلونغ (Madelung) وهو يختلف من بلورة لأخرى وقيمته من أجل الأحجار الملحية $(NaCl) 1.7475$ ولذلك تصبح العلاقة (13):

$$U_{total} = NU(r_0) = -N\alpha \frac{q^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{m}\right) \quad (14)$$

حيث α يشير هنا الى ثابت مدلونغ ، والطاقة $U_{total}(r_0)/N$ تسمى بطاقة الارتباط (طاقة الالتحام cohesive energy)، والمقدار $-Naq^2/r_0$ يسمى بطاقة مدلونغ (Madelung energy).

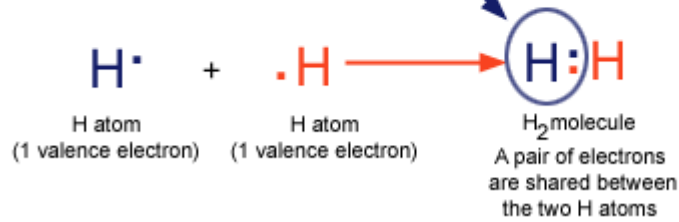
ب - الرابطة التساهمية: Covalent Bonding

تتمتع هذه الرابطة بأهمية خاصة في الكيمياء وعلم البلورات، وتنشأ من التشارك بالالكترونات بين الذرات المتجاورة حيث أن كل ذرة تساهم بالكترون أو أكثر في عملية الربط بحيث تكون الالكترونات مشتركة بين الذرتين، ويشكل الهيدروجين والكربون والسيلكون والجرمانيوم أمثلة عن هذا النوع من الروابط ولا يمكن فهم هذا الربط الا عن طريق ميكانيكا الكم ونظرية الاضطراب . وبشكل مبسط إذا اعتبرنا جزيء الهيدروجين (الشكل 4) المكون من ذرتين الأولى a والثانية b ولإلكترون الذرة الأولى بالرقم 1 ولإلكترون الذرة الثانية بالرقم 2 ، فعندما تصبح المسافة بينهما من مرتبة $2A^0$ يصبح التفاعل بينهما حقيقة واقعة وفي حال المسافة أكبر من ذلك يهمل التأثير المتبادل بينهما، وفي حال وجود التفاعل فان سبين الإلكترون يلعب دورا مهما في عملية الربط وذلك فيما إذا كان سبين الإلكترونين متوازيين أم متعاكسين حيث يتم التفاعل وفقا لمبدأ باولي وقاعدة هوند، وذلك بتكوين مستويات طاقة رابطة وضد رابطة

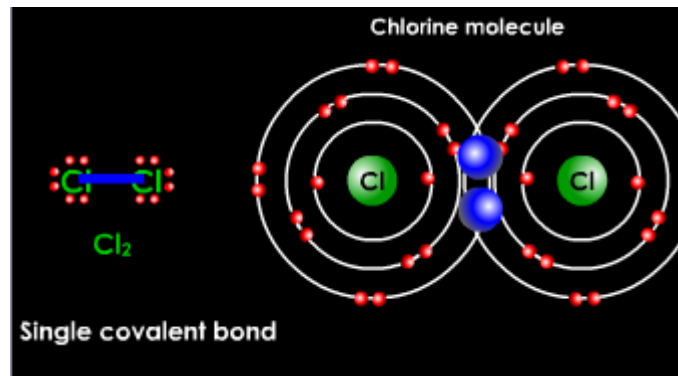


الشكل (4): كيفية تشكل الرابطة التساهمية

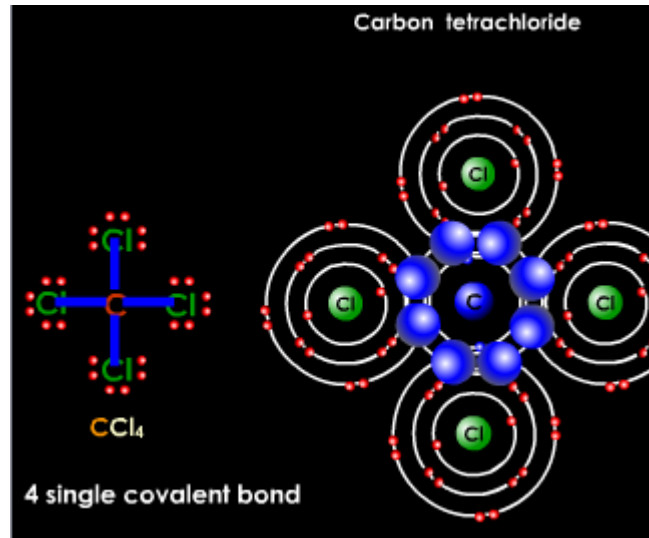
In the sharing arrangement, this H achieves a stable arrangement of 2 electrons in its outer shell.



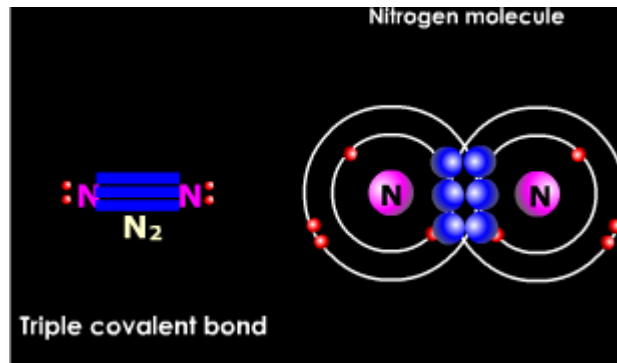
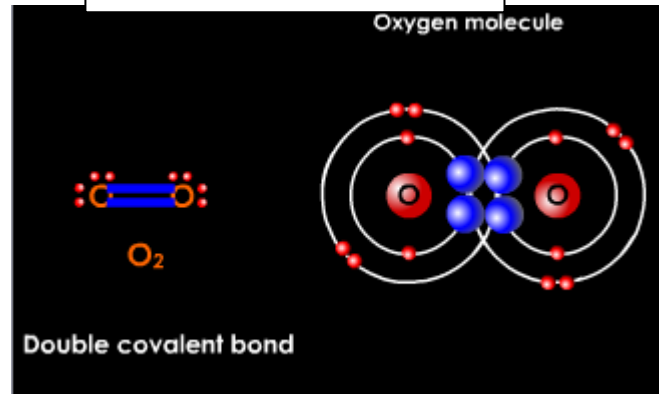
تابع النص الانجليزي حول الرابطة في النهاية ،فعملية الربط في السيلكون تتم من خلال تقديم كل ذرة أربعة الكترولونات تساهمية وتتكون حالات ربط من نوع جديد يسمى بالربط الهجينى (روابط من نوع σ وأخرى من النوع π).



الشكل (4): كيفية تشكل الرابطة التساهمية



الشكل (4): كيفية تشكل الرابط التساهمية



وضع العالمان هتلر ولندن (Heter@ Lenden) معادلة طاقة الربط التساهمية في الهيدروجين وفقا للمعادلة التالية:

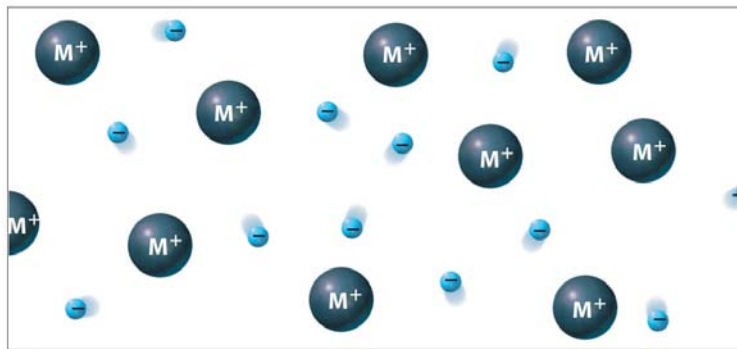
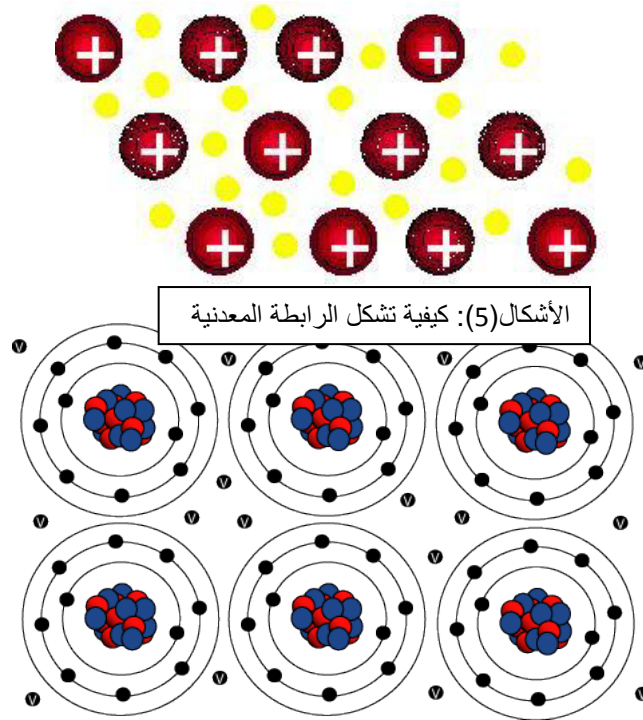
$$U = 2E_0 + \begin{cases} w_s \\ w_{as} \end{cases}$$

حيث w_s الطاقة التي تقابل مستوي طاقة رابط وفيها السبينان متعاكسان ومجموع السبين الكلي صفر، و w_{as} الطاقة التي تقابل مستوي طاقة ضد رابط ($antibinding$) وفيها السبينان متوازيان ومجموعهما يساوي الواحد، وكلاهما يتعلق بمعادلات رياضية معقدة من جراء حلول معادلة شرودينجر في ميكانيكا الكم .
والخلاصة: تتشكل الرابطة التساهمية عندما يتحقق ما يلي:

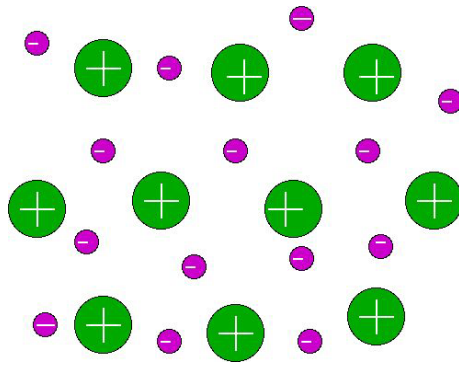
1. يجب أن تحتوي الذرات على الكترولونات تستطيع أن تشكل عند اقتراب هذه الذرات من بعضها البعض أزواجا من الالكترولونات ذات سبينات متعاكسة.
2. البعد بين الذرات صغير نسبيا بحيث تظهر الخواص الكمية المشتركة.

جـ. الرابطة المعدنية:

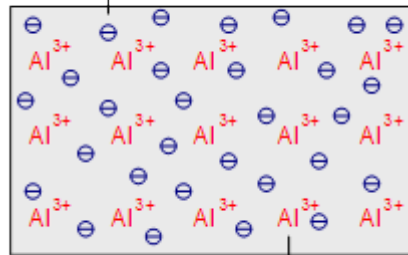
تشير النظريات الحديثة إلى أن الالكترولونات التكافئية للذرات المكونة للمعادن تكون مشتركة بين جميع ذراته حيث ينتج ما يسمى بالغاز الالكتروني الحر حيث يؤدي التفاعل بين غاز الالكترولونات الحر والايونات الموجبة إلى قوة تماسك قوية في البلورة ،هذا وان وجود الالكترولونات الحرة يفسر بصورة جيدة قابلية التوصيل الكهربائي والحراري للمعادن وعدم شفافيتها ولمعان سطوحها والعديد من الصفات الهامة الأخرى التي ستدرس لاحقا الاشكال (5).



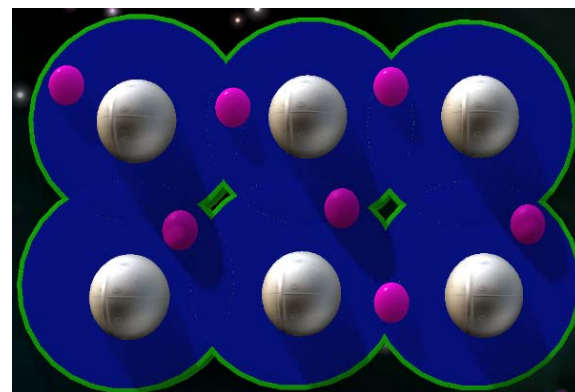
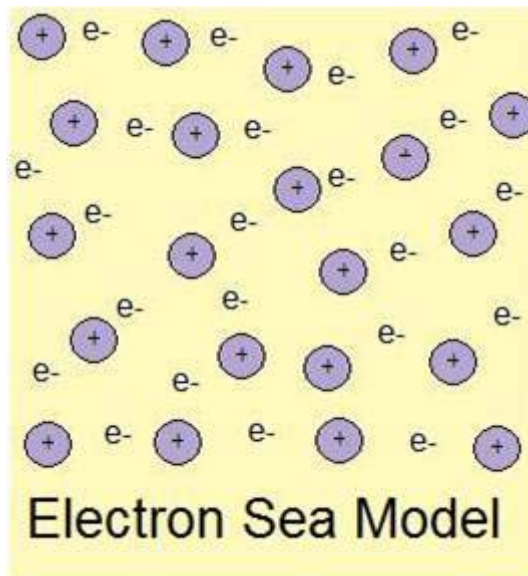
M^+ Metal ion e^- Electron

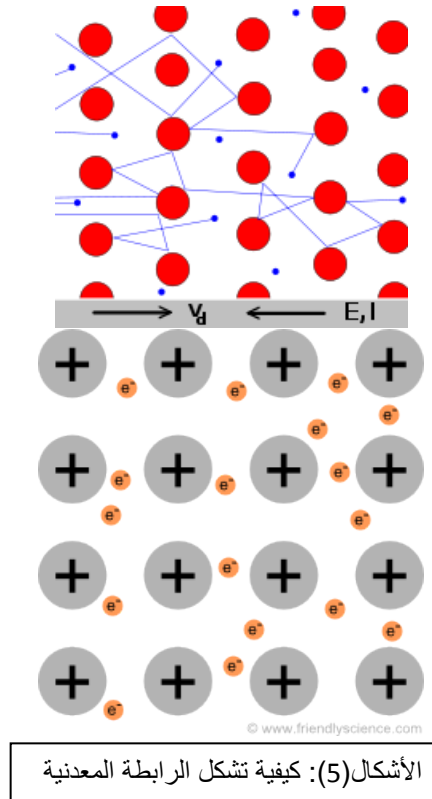


Freie Elektronen bilden ein Elektronengas



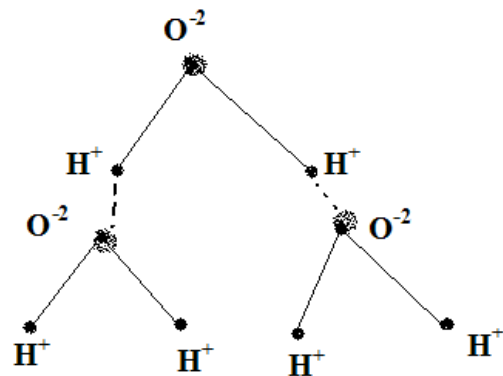
الأشكال(5): كيفية تشكل الرابطة المعدنية



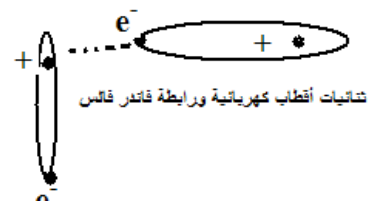
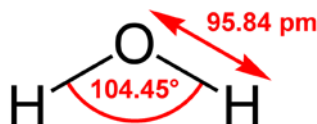
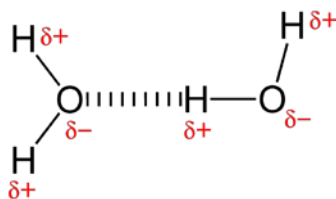


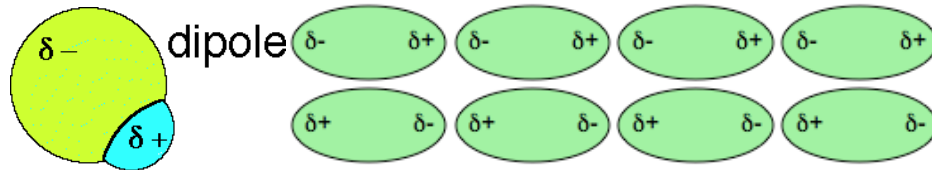
د- رابطة فاندرفالس:

وهي نوع من أنواع الربط الضعيف والتي من الممكن أن توجد بين جزيئات الغاز الخامل كيميائياً . وقد بين العالم لندن عام 1930 أن للذرات المعتدلة كهربائياً بصورة عامة عزم ثنائي قطب كهربائي معدوم ، إلا أن الاهتزازات تحول الذرات المعتدلة كهربائياً إلى ثنائيات أقطاب كهربائية تتغير عزومها بسرعة بالقيمة والاتجاه (عندما يكون مركز ثقل الغمامة الالكترونية للذرة لا ينطبق على مركز ثقل النواة يتشكل ما يسمى ثنائي قطب كهربائي). وجزء الماء يشكل ثنائي قطب كهربائي مما يؤدي إلى أن الثنائيات تجذب بعضها البعض بروابط تسمى الروابط الهيدروجينية الأشكال (6).

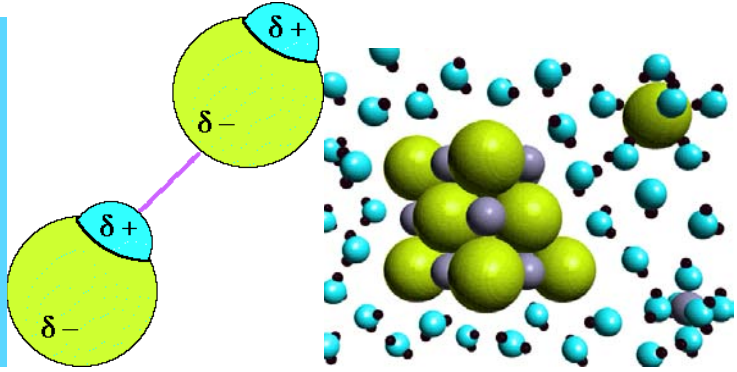
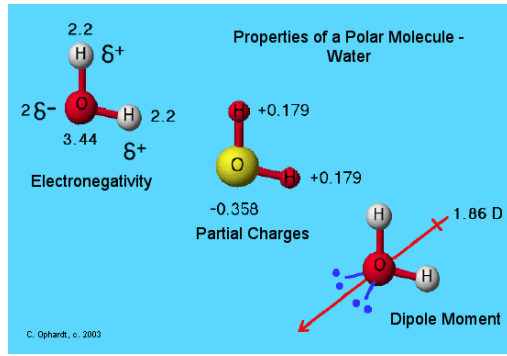


الأشكال(6): أنواع مختلفة لتشكل رابطة فاندرفالس

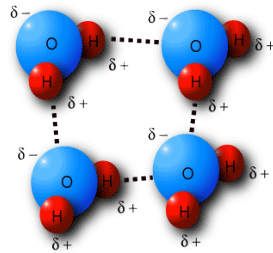




الأشكال(6): أنواع مختلفة لتشكل رابطة فاندرفالس



إن قوى فان دير فال هي القوى التي توجد بين جزيئات من نفس المادة. فهي مختلفة تماما عن القوى التي تشكل الجزيء. على سبيل المثال ، يتألف جزيء الماء من الهيدروجين والأكسجين ، وهما مربوطتان بواسطة التشارك بالالكترونات بما يسمى روابط تساهمية لكنها ليست قوى فان دير فالس. وقوى فان دير فالس هي القوى التي توجد بين الملايين من ثنائيات قطب جزيئات الماء منفصلة ، وليس بين ذرات الهيدروجين والأكسجين في حالة من المياه



الأشكال(6): أنواع مختلفة لتشكل رابطة فاندرفالس

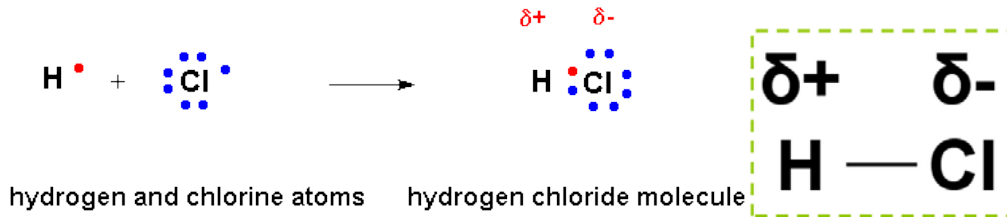
الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen bonding) اسم خاص يحمل اسم النوع الثالث من قوى فان دير فالس وهي بالضبط عبارة عن تفاعل ثنائي القطب - ثنائي القطب الكهربائي ، يظهر هذا التفاعل بين ذرة الهيدروجين مع اية ذرة مثل الأكسجين (الماء H₂O) ، والفلور (فلور الهيدروجين HF) والنترجين (الامونيا NH₃) ، تعتبر الرابطة الهيدروجينية قوية بالمقارنة مع قوى التبدد لان الفلور والأكسجين والنترجين اكثر جذبا لالكترون ذرة الهيدروجين فيظهر ثنائي القطب بشكل دائم ويظهر الهيدروجين باستقطاب موجب جزئيا وهذا ما يجعل الجزيئات تتجاذب فيما بينها عبر روابط سميت بالروابط الهيدروجينية، قوى فان دير فالس ضعيفة جدا ولكن الرابطة الهيدروجينية أقواها وقوى التبدد أضعفها والتي تجعل من المواد اخذ صفة الحالة الغازية.

وعند تبخر المياه ، نحتاج إلى تحويله من سائل إلى غاز. للقيام بذلك، نحتاج إلى التغلب على القوى بين الجزيئات، والسماح لهم بحرية الحركة. ولذلك يلزمنا توفير الطاقة على شكل حرارة. فالحرارة تجعل الجزيئات تهتز

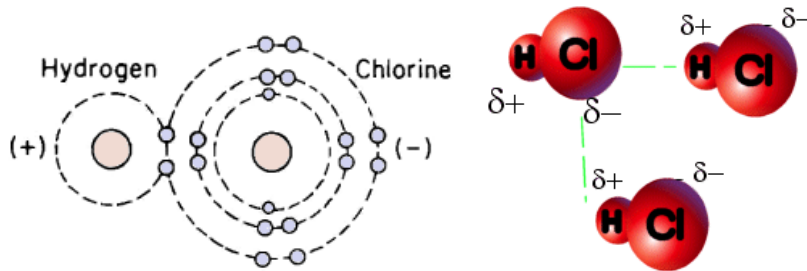
اهتزازات قوية بما فيه الكفاية لتتحرر من قوى فان دير فالس فيما بينها. في حالة المياه ، وهذه القوى هي الرابطة الهيدروجينية. بحيث يمكنك توفير ما يكفي من الطاقة القادرة على التغلب على القوى بين الجزيئات. وهذا يفسر حقيقة أن الماء يحتوي على نقطة الغليان مرتفعة بشكل غير عادي. لأن الروابط الهيدروجينية أقوى من أية قوى لروابط فان دير فالس وهكذا المياه تحتاج المزيد من الطاقة للتغلب على هذه القوى ، حمض الهيدروكلوريك كسائل يحتاج طاقة أقل من الماء لان الرابط بين الجزيئات فيها أضعف من الروابط بين الجزيئات في الماء.

القوى بين ثنائي القطب - ثنائي القطب هي واحدة من القوى الثلاث لقوى فان دير فالس . فالقوى بين ثنائي القطب - ثنائي القطب الكهربائي تحدث في الجزيئات القطبية ، أي الجزيئات التي تحتوي على عدم المساواة في تقاسم الإلكترونات. على سبيل المثال ، يتكون حمض الهيدروكلوريك من ذرتي الهيدروجين والكلور المستقطبتين . ذرة الكلور بالإلكترون الإضافي ، القادم من وذرة الهيدروجين. مما يسبب في قطبية الكلور السلبية وقطبية الهيدروجين الموجبة في الجزيء.

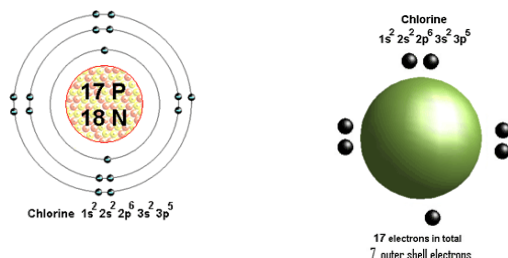
وفي محلول من حمض الكلور هناك الآلاف من هذه الجزيئات المشحونة من الطرفين جزء ذو قطبية موجبة والجزء الآخر ذو قطبية سالبة ، وبطبيعة الحال الجزء الموجب من الجزيء الأول سينجذب إلى الجزء السالب من الجزيء الثاني وهكذا تلتصق الجزيئات مع بعضها البعض مشكلة روابط فاندر فالس.

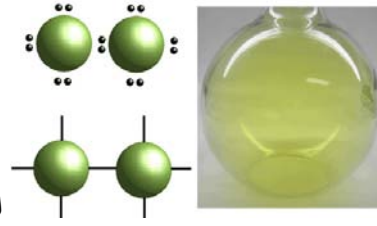


الأشكال(6): أنواع مختلفة لتشكل رابطة فاندر فالس

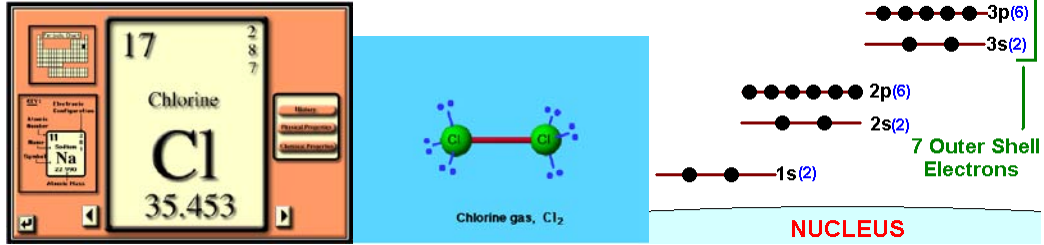


قوى التشتت (التبدد) (Dispersion forces) هي نوع آخر من القوى الثلاث لفان دير فالس وجدت بين الجزيئات غير القطبية. على سبيل المثال ، جزيء غاز الكلور يتكون من ارتباط ذرتين من الكلور ، يتم تقاسمها الإلكترونات بالتساوي ، وليس هناك هيمنة على جانب واحد من الجزيء كما هو الحال في حمض الهيدروكلوريك. ولكن حركة الإلكترونات في لحظة ما يجعلها أكثر كثافة في احد الجانبين مما يسبب إحداث نوع من الاستقطاب المؤقت يسمح بالتجاذب مع جزيء مجاور بشكل نوع من القوى بين جزيئية ولكنه يزول بسرعة





الأشكال(6): أنواع مختلفة لتشكل رابطة فاندرفالس



ملحق حول الرابطة التساهمية:

Let me illustrate the appearance of the covalent bond by considering two atoms (e.g., hydrogen atoms), which are described by orbitals ψ_1 and ψ_2 . The molecular orbital of the two atoms is a linear combination of the two orbitals. There are only two possibilities,

$$\psi_b = \psi_1 + \psi_2 \quad (3.15)$$

or

$$\psi_a = \psi_1 - \psi_2, \quad (3.16)$$

because symmetry considerations preclude any other linear combinations, since the distribution of electron charge must be symmetric with respect to the two atoms.

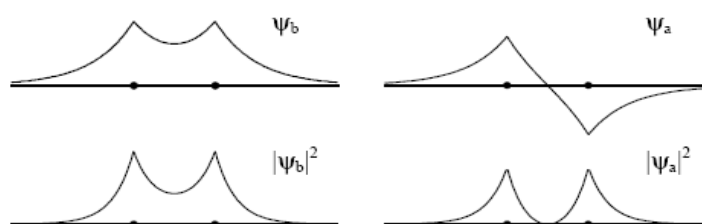


Fig.4

The molecular orbitals are sketched in Fig.4. This figure also shows the charge distribution given by $|\psi_b|^2$ and $|\psi_a|^2$. It can be seen that there is a sizable contribution to the charge density in the region between the nuclei for the symmetric orbital, while there is a zero density between the nuclei for the antisymmetric orbital.

The two orbitals have different energies as is illustrated in Fig.5, which shows the energy as a function of the interatomic distance.

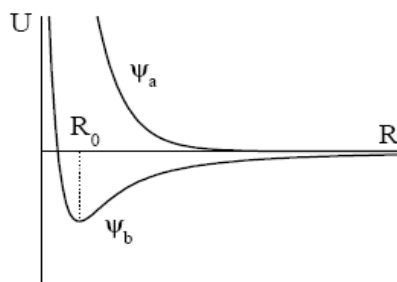


Fig.5

We see that the symmetric orbital has a minimum of energy at certain distance and has a lower energy than antisymmetric orbital. Thus, this is a *bonding* orbital which leads to a stable state of the molecule. The other orbital is called *antibonding* orbital, which has a minimum of energy at infinite separation of the atoms. This is a simple example of the covalent bonding between two atoms.

Note that spins of the two electrons which participate in bonding are antiparallel. This is a consequence of the Pauli exclusion principle which requires the total wave function of the system of electrons to be antisymmetric with respect to any interchange of the coordinates of two electrons. In the case of the bonding state the orbital wavefunction is symmetric and therefore the spin contribution has to be asymmetric which means that the spins are antiparallel. On the other hand, the spins are parallel for the antibonding orbital. We see that The Pauli principle modifies the distribution of charge depending on the spin orientation of electrons. This spin-dependent contribution to the Coulomb energy is called *exchange interaction*. The simplest example of the covalent bond is a hydrogen molecule.

The covalent bond in solids has a strong directional properties. For example, carbon has four valence electrons $1s^2 2s^2 2p^2$ and form tetrahedral bonds with nearest neighbors, resulting in the diamond type structure. The carbon atom is positioned in the center of tetrahedron, the neighboring carbon atoms being at the vertices of the tetrahedron (Fig.6). Since there are four bonds joining the central atom to its neighbors, each C atom surrounds itself by eight valence electrons, which is a stable structure because the second shell is now completely full. Such tetrahedral coordination is also occurred for the Si and Ge – those elements, which can be found in the fourth column of the periodic table.

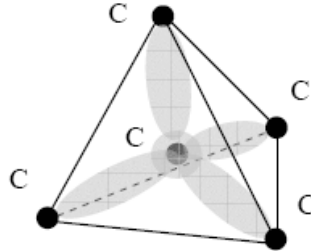


Fig.6

To explain the tetrahedron arrangement in diamond, we note that each C atom has four electrons in the second shell: two 2s electrons and two 2p electrons ($2s^2 2p^2$). The s states are spherically symmetric whereas the p states represent charge distributions lying along x, y, and z coordinates. The energy difference between these states is not very big. It appears that it energetically favorable to excite one of the s electrons to p states so that the electronic configuration becomes $2s 2p^3$. We can now construct the linear combinations of atomic orbitals:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 1/2(s + p_x + p_y + p_z) \\ \psi_2 &= 1/2(s + p_x + p_y - p_z) \\ \psi_3 &= 1/2(s + p_x - p_y - p_z) \\ \psi_4 &= 1/2(s - p_x - p_y - p_z) \end{aligned} \quad (3.17)$$

The densities corresponding to these orbitals are oriented along the tetrahedral directions (Fig.7). These orbitals is therefore a better representation of the electrons states that older s, p_x, p_y, p_z orbitals. The mixing of the s and p states in Eq.(3.17) is referred to as the sp -hybridization. The particular type of hybridization in diamond is known as sp^3 hybridization. The sp^3 hybridization occurs also in Si and Ge. In Si one 3s and three 3p states hybridized to form tetrahedral bonds. In Ge the sp^3 hybridization involves one 4s and three 4p electrons.

Concluding the discussion about ionic and covalent bonds, we note that that there is a continuous range of crystals between the ionic and covalent limits. In many cases it is important to estimate the extent a given bond is ionic or covalent. There are modern theoretical approaches that allow us to quantify the degree on ionicity and covalence in many solids.