الفصل الثالث

قوى الترابط وتصنيف المواد الصلبة

Binding forces and classification of solids

3.1 تبويب خصائص الجوامد
3.2 طبيعة قوى الترابط في البلورات
3.3 طاقة الترابط
3.4 البلورات الايونية
3.5 قيمة ثابت مادلنك
3.6 البلورات التساهمية
3.7 بلورات الغازات الخاملة
3.8 البلورات المعدنية
3.9 بلورات الرابطة الهيدروجينية
3.10 الانضغاطية الاديباتية (كاظمة الحرارة)
تمارين عامة محلولة
اسئلة وتمارين عامة

الفصل الثالث

قوى الترابط وتصنيف المواد الصلبة

3.1 تبويب خصائص الجوامد Solids properties classification

تمتلك الجوامد خواص كثيرة جدا مما يتطلب تصنيفها ومن بين هذه الخواص او الصفات:

1. **الخواص التي تعتمد على رتبة التبلور والتماثل البلوري:** درسنا في الفصل الاول التركيب البلوري وعرفنا ان هنالك *14* نوعا مختلفاً من الشبائك البلورية وان لكل نوع منها خصائصه. ان من اهم الخصائص التي تعتمد على نظام التبلور هي وجود درجة حرارة محددة للانصهار والقابلية على توليد انماط بقع متميزة نتيجة حيود الاشعة السينية او النيوترونات أو الاليكترونات وكذلك تكون جميع المواد المتبلورة متباينة الخواص الاتجاهية anisotropic ومن الصفات ايضا الكشط وبعض التشوهات اللدنة . ان هذه الصفات تنتهي كليا أو تزول عند انصهار الجامد وكذلك فهي لا تتوافر في المواد الصلبة غير المتبلورة وذلك بسبب عشوائية تركيبها وانعدام الترتيب والنظامية فيها،حيث تنصهر المواد غير المتبلورة خلال مدى معين من درجات الحرارة وتكوّن تشكيلة مبعثرة ومنتشرة من النقاط عند حيود الاشعة السينية منها، وتكون عبارة عن حلقات متحدة المركز. كما تكون متماثلة الخواص الاتجاهية isotropic، أي لا يظهر للاتجاه تأثير على خواصها.
2. **الخواص التي تعتمد على انتقالات الطاقة:** وهي تشمل معظم التفاعلات بين الجامد والاشعاع الكهرومغناطيسي. وكذلك تشمل تلك الخواص التي تعتمد على اهتزاز ذرات البلورة كالحرارة النوعية والتوصيلية الحرارية .
3. **خواص تعتمد على العيوب التركيبية:** وتشمل غياب أو الوجود غير الطبيعي لخطوط الطيف والألوان الشاذة والسطوع وبعض أشكال التشوه اللدن والتوصيل

الكهربائي لبعض البلورات شبه الموصلة والأيونية . ان جميع هذه الخواص تزول عند الانصهار عدا التوصيل الكهربائي .

4. **خواص تعتمد على هيئات السطح:** وتشمل الاحتكاك والتوصيلية السطحية والامتزاز adsorption .

5. **خواص تعتمد على طاقة الترابط:** وتشمل لصلابة والانضغاطية وسهولة الذوبان والتمدد الحراري ودرجات حرارة الانتقال من حالة الى حالة.

وسنعرض في هذا الفصل شرحا لقوى الترابط في البلورات.

3.2 طبيعة قوى الترابط في البلورات Nature of binding forces

لو سألنا ما الذي يبقي الذرات في المادة الصلبة مع بعضها البعض الأخر، ثم لماذا لا يمكن ضغط المواد الصلبة بدون تعرضها لضغط خارجي كبير؟ من الواضح انه لابد أن يكون هناك نوعا من قوى التجاذب بين الذرات عندما تكون الفواصل الذرية كبيرة ولكن يجب ان يكون كذلك هناك نوعا من قوى التنافر عندما تصبح الفواصل الذرية صغيرة تمنع الذرات من أن تقترب إلى بعضها بشكل قريب جدا. ان استقرار البلورة يعتمد على الموازنة بين قوى التنافر التي تكون هي المسيطرة عندما تكون الذرات قريبة من بعضها وقوى التجاذب التي تكون مهمة عندما تكون الذرات متباعدة عن بعضها بشكل طفيف. و بذلك لا بد لنا أن نفهم الطبيعة المضبوطة لقوى التجاذب والتنافر بين الذرات قبل أن نتحدث عن وجود أنواع مختلفة من البلورات.

إن القوى التي تبقي الذرات المختلفة مترابطة مع بعضها البعض الأخر في البلورات يجب أن تكون أما ذات طبيعة جاذبية أو مغناطيسية أو كهروستاتيكية. و بينما تكون قوى الجاذبية العامة ضعيفة، فأن القوى المغناطيسية يكون تأثيرها صغير في إبقاء الذرات مع بعضها. ومن هنا يجب أن يكون التفاعل الكهروستاتيكي الجاذب بين الشحنة السالبة للاليكترونات والشحنة الموجبة للنوى هو المسئول عن تماسك المادة الصلبة. لقد اخترع العقل البشري مصطلحات متخصصة منوعة لتصنيف قوى التجاذب الكهروستاتيكية الأساسية هذه بأوضاع مختلفة . ومن هذه المصطلحات قوى فان دير فالس والروابط الأيونية والروابط التساهمية والروابط المعدنية وتبادل الطاقة وطاقة الاستقرار الرنيني.

ان الفروق التي نلاحظها بين أشكال المواد الصلبة حصلت من خلال الاختلاف في توزيع اليكترونات الغلاف الاخير ولباب الايون. وفي أي وضع، يتناقص صافي قوة التجاذب بين ذرتين عندما تزداد المسافة البينية بين الذرات r، ولنجعلها تخضع لقانون n^{th} العكسي ومن هنا نجد ان الطاقة الكامنة للتجاذب يمكن التعبير عنها كالاتي:

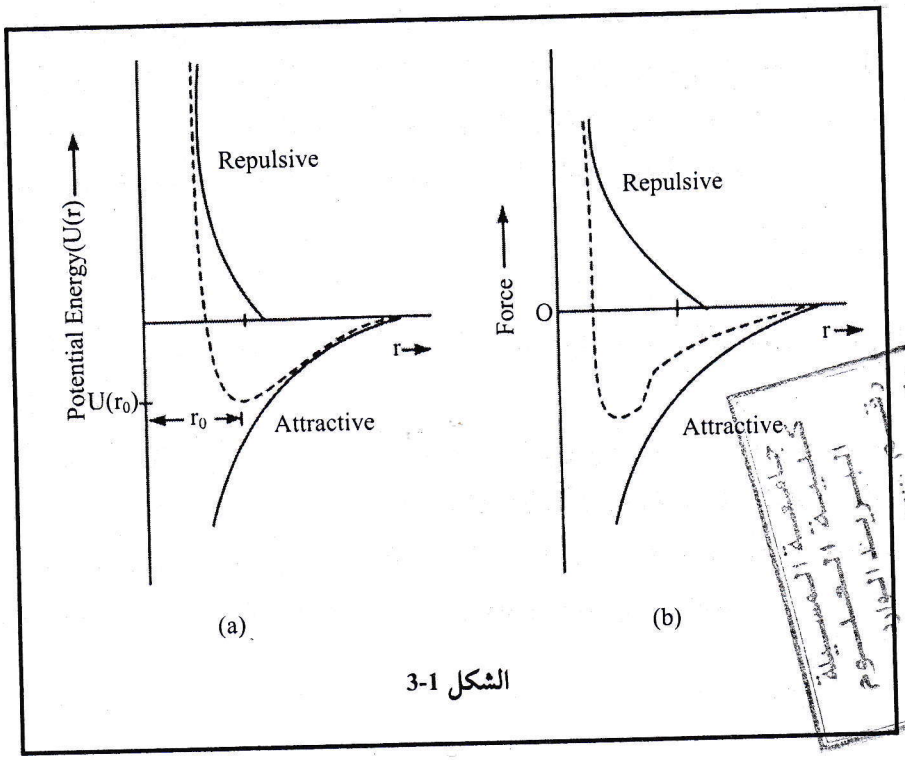
$$U_{att} = -\frac{A}{r^n} \quad \text{.....3-1}$$

اذ ان A ثابت التجاذب. لماذا تكون طاقة التجاذب سالبة ؟ لان الذرات هي التي تنجز شغل التجاذب.

ولكي نحافظ على حجم المادة الصلبة محددا يكون وجوبا وجود قوى التنافر بين الذرات وتصبح هذه القوة كبيرة جدا فقط عند المسافات البينية الصغيرة بين الذرات . وان هذه القوة تتناسب عكسيا مع القوة m^{th} لفاصلة بين الذرات ولا بد ان تكون موجبة لان شغلا خارجيا لابد من انجازه لجلب الذرات الى بعضها البعض، وبذلك:

$$U_{rep.} = +\frac{B}{r^m} \quad \text{.....3-2}$$

اذ ان B ثابت قوة التنافر. يظهر تفاعل التنافر بين الذرات عموما من التنافر الكهروستاتيكي لتداخل توزيع الشحنة ومبدأ باولي للاستبعاد. فتبعا لمبدأ باولي، لا يمكن لإليكترونين امتلاك الأعداد الكمية نفسها (أي لا يمكن لإليكترونين ان يشغلا الحالة الكمية نفسها). عند تداخل توزيع شحنات ذرتين يكون هنالك ميل للاليكترونات من ذرة A لتشغل جزئيا مستويات من ذرة B المشغولة اساسا باليكترونات الذرة B والعكس صحيح. ان مبدأ باولي يمنع الإشغال المضاعف multiple occupancy، ويمكن ان يحصل تداخل توزيع إليكترون من ذرات ذات أغلفة مملوءة فقط اذا صوحب بانتقال جزئي للاليكترونات الى مستويات طاقة أعلى غير مشغولة للذرات.ومن هنا نجد ان تداخل الاليكترون يزيد الطاقة الداخلية للنظام و يعطي إسهاما تنافرياً للتفاعل.



الشكل 3-1

يمكن كتابة صافي الطاقة الكامنة بين ذرتين متفاعلتين كالأتي:

$$U = U_{att} + U_{rep} = \frac{-A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad \text{.....3-3}$$

وتعطى القوة بين هذه الذرات بوساطة:

$$F = \frac{dU}{dr} = \frac{-nA}{r^{n+1}} + \frac{mB}{r^{m+1}} \quad \text{.....3-4}$$

والشكل 3-1 يعرض قيم الطاقة الكامنة U والقوة F كدالة للمسافة البينية بين الذرتين r. وتكون القوتين المتعاكستين (احدهما تحاول تقليص المسافة r والاخرى تحاول زيادتها) في وضع اتزان عندما يكون $r = r_o$. وتدعى المسافة r_o فاصلة الاتزان. ان النهاية الصغرى عند $r = r_o$ في منحنى الطاقة الكامنة U ضد r تتطلب ان يكون:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_o}=0 \quad \text{و} \quad \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_o}>0$$

عند تطبيق الشرط $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_o}=0$ على المعادلة $F=\frac{-dU}{dr}=\frac{-nA}{r^{n+1}}+\frac{mB}{r^{m+1}}$

نحصل على:

$$r_o^{m-n}=\frac{B}{A}\cdot\frac{m}{n} \qquad \text{.....3-5}$$

وعند تطبيق الشرط $\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_o}>0$ على المعادلة نفسها نحصل على:

$$\frac{-n(n+1)A}{r_o^{n+2}}+\frac{m(m+1)}{r_o^{m+2}}>0$$

أو نكتبها:

$$r_o^{m-n}<\frac{B}{A}\frac{m(m+1)}{n(n+1)} \qquad \text{.....3-6}$$

ومن تساوي المعادلتين 3-5 و 3-6 يكون لدينا:

$$m>n$$

وهذا معناه ان قوى التنافر يجب ان تكون ذات مدى اقصر من مدى قوى التجاذب لغرض تكوين الرابطة الكيماوية.

3.3 طاقة الترابط Binding energy

تعد طاقة الترابط ذات اهمية كبيرة، فإذا كان معدل الطاقة الحركية لذرة المادة (صلبة أو سائلة) أعلى من طاقة الترابط، فان المادة تتحول من حالتها الصلبة الى السائلة او الغازية. وكذلك عندما تتحول الحالة السائلة الى حالة غازية يكون معدل الطاقة الحركية عاليا مقارنة له بطاقة الترابط للتغلب على اواصر فان دير فالس ($0.01\,eV$) لكل جزيئة او رابطة.

تكون الطاقة الكلية للذرات وهي مترابطة في بلورة مختلفة عن طاقة عدد مساوي من الذرات المتعادلة الحرة عندما تكون عند فواصل لانهائية، ويسمى هذا الاختلاف بطاقة الترابط أو التماسك لمادة البلورة . بذلك:

طاقة الترابط = طاقة ذرة حرة – طاقة البلورة

وفي بعض الأحيان تدعى طاقة الترابط كذلك بطاقة التفكك dissociation energy، لانها الطاقة اللازمة لفصل الذرات المكوّنة للبلورة الى فواصل لا نهائية.

ان مختلف التراكيب البلورية الاكثر استقرارا هي تلك التي تمتلك أوطأ طاقة كامنة، فبالنسبة لنظام مكون من ذرتين يتم الحصول على أوطأ طاقة عند الفاصلة $r = r_o$ من المعادلة 3-3:

$$U(r_o) = \frac{-A}{r_o^n} + \frac{B}{r_o^m}$$

ولو عوضنا من المعادلة 3.5 قيمة $B = A\frac{n}{m}r_o^{m-n}$ يكون لدينا:

$$U(r_o) = -\frac{A\left(1+\frac{n}{m}\right)}{r_o^n} \quad \text{.....3-7}$$

وإذا كانت البلورة مكونة من N من الذرات فان:

$$\sum_N U(r_o) = \text{طاقة الترابط} \quad \text{.....3-8}$$

جدير بالذكر ان المعادلة أعلاه لا تظم حساب المصدر المضبوط وتخمن حدي الطاقة المعطاة في المعادلة 3-3 وان العلاقة المناسبة لطاقة الترابط تتطلب أساسا معرفة طبيعة توزيع الشحنة في مختلف الذرات وعلى وجه الخصوص شحنة اليكترونات التكافؤ. يمكن تصنيف البلورات على أساس أنواع توزيع اليكترونات التكافؤ في ما يلي من أصناف:

1. البلورات الأيونية (انتقال اليكترونات التكافؤ).
2. البلورات التساهمية (مشاركة اليكترونات التكافؤ).
3. البلورات الجزيئية (بقاء الاليكترونات مصاحبة للجزيئة الأصلية).
4. البلورات المعدنية (اليكترونات التكافؤ حرة).

5. بلورات الرابطة الهيدروجينة.

ويمكن كذلك فهم هذا التصنيف على ضوء أنواع طاقة الترابط المختلفة، لان أنواع الروابط المختلفة تؤدي الى مقدار طاقة مختلفة. وجدير بالذكر ان التمييز بين التصنيفات أعلاه ليس حادا فبعض المواد ربما تعود الى أكثر من تصنيف وسنقوم ألان بمناقشة كل نوع من أنواع هذه البلورات وطاقة ترابطها.

3.4 البلورات الايونية Ionic crystals

نوع من أنواع البلورات تشغل فيها مواضع الشبيكة أيونات مشحونة تترابط مع بعضها من خلال تفاعل كهروستاتيكي . تتسم البلورة الأيونية بامتصاص قوي للأشعة تحت الحمراء . وبوجود العيوب النقطية (أي انحراف البلورة عن الترتيب المثالي) يسهل حركة الايونات التي تؤدي الى حركة الشحنة الكهربائية وبغير ذلك تكون كل المواضع في الشبيكة المثالية مشغولة ولا تتحرك الايونات. تمتلك البلورات الأيونية الاعتيادية توصيلية كهربائية من مرتبة $10^{-10}\,(\Omega cm)^{-1}$ أو اقل عند درجة حرارة الغرفة.

في بلورة أيونية تعطي ذرة مثل الصوديوم Na إليكترون تكافؤها الى ذرة أخرى مثل الكلور Cl، بحيث يكتسب كل من ايوني الذرتين التركيب الاليكتروني للغاز الخامل الذي يقع بالقرب منهما في الجدول الدوري. في مثالنا أعلاه يكون التركيب الاليكتروني لايون Na^+ هو $(1s^2\,2s^2\,2p^6)$ وواضح ان هذا التركيب هو تركيب النيون بينما يكون التركيب الاليكتروني لايون Cl^- هو $(1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6)$ وواضح ان هذا التركيب هو تركيب الارجون. وترتب الايونات نفسها بطريقة تكون فيها قوة تجاذب كولومب بين الايونات متعاكسة الإشارة أقوى من قوة تنافر كولومب بين الايونات التي لها الإشارة نفسها وبذلك يكون توزيع الشحنة على الايونات متماثل كرويا كما في ذرات الغاز الخامل (هنالك بالطبع اضطراب بسيط قرب منطقة الاتصال). وتتقلص الطاقة الكهربائية لأجل انجاز التركيب المستقر والذي فيه يكون كل ايون محاطا بايونات ذات شحنة معاكسة. وفي الشعاع أو الصف الدوري الناتج يكون محيط جميع الذرات المتشابهة نفسه وان مجموع الشحنات الموجبة والسالبة يكون صفرا، بحيث تكون البلورة الأيونية متعادلة كهربائياً.

تتبلور البلورة الأيونية في العادة بشكل تراكيب مكعب متماسك من $NaCl$ و $CsCl$ التي تعتمد على نسبة أنصاف أقطار الايونين. ويكون مقدار طاقة التماسك $5-10\ eV$ لكل جزيئة، وبالنسبة لجزيئة $NaCl$ تكون القيمة $7.8eV$ وان رابطة قوية

كهذه تجعل البلورة قاسية وذات نقطة ذوبان وغليان عالية نسبياً. وتكون هذه البلورات رديئة التوصيل للكهربائية عند درجات الحرارة الاعتيادية وتكتسب التوصيلية الكهربائية عند درجات الحرارة العالية، وغالبا ما تكون البلورات الايونية قابلة للاذابة في المحاليل المؤينة مثل الماء وتكون محاليلها عالية التحلل الى ايونات حرة . وتعد جميع الهاليدات واكاسيد المعادن القلوية امثلة على البلورات الأيونية.

طاقة الترابط للبلورات الأيونية

ان جزء التجاذب من الطاقة الكامنة للبلورة الأيونية يكون بسبب الرابطة الأيونية بين الايونات الموجبة والسالبة وهي ليست إلا طاقة كولومب $-q^2/kr$ وهنالك مساهمة صغيرة (بحدود $1-2\%$) لجهد التجاذب تحصل بوساطة تفاعل فان دير فالس Van der Waals .ولكن الإسهام الأساسي لطاقة الترابط هو كهروستاتيكي ويدعى بطاقة مادلنك Madelung energy. ويكون جزء التنافر من الطاقة الكامنة بسبب مصدرين، الأول تنافر كولومب $-q^2/kr$ بين الايونات متشابهة الشحنة والثاني جهد تنافر المجال المركزي من النوع $\lambda e^{-r/\rho}$ (اذ ان λ و ρ العوامل الأولية الممثلة لشدة ومدى القوة حسب الترتيب). يتم تجهيز الإسهام الثاني بوساطة المقاومة التي يضعها كل ايون لتداخل توزيع إليكترون الايونات المتجاورة. ونستعمل الصيغة الاسية بالنسبة لجهد التنافر A/r^n لانها تعطي تمثيلا أفضل لجهد التنافر وانه يستند على حسابات بورن ومايير Born و Mayer للميكانيك الكمي للقوى بين الايونات . تعطى طاقة التفاعل الكلية بين الايونات i و j بوساطة:

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r} \qquad \text{.....3-9}$$

واذا شملنا جميع تفاعلات الايون i يكون لدينا:

$$U_i = \sum_j U_{ij} = \sum_j \left[\lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} \right] \qquad \text{.....3-10}$$

وهنا نأخذ الإشارة الموجبة للشحنات المتشابهة والإشارة السالبة للشحنات المختلفة. وان عملية الجمع في المعادلة أعلاه تظم جميع الايونات عدا $i = j$ لانه لا يمكن ان تكون هنالك أية رابطة تفاعل للايون i مع نفسه.

وفي البلورات الأيونية مثل بلورة $NaCl$ لا تعتمد قيمة U_i على الايون المرجعي i فيما لو كان موجباً أو سالباً طالما لا يكون قريبا من السطح وبإهمال تاثيرات السطح تكـون الطاقة الكلية U لبلورة تحتوي على $2N$ من الايونات أو N من زوج ايونات:

$$U = NU_i \quad \text{.....3-11}$$

ان U ليست الا طاقة ترابط البلورة.

دعونا ومن اجل الملائمة ندخل الكمية p_{ij} بشكل تكون فيه $r_{ij} = p_{ij}R$، اذ ان R تمثل اقرب فاصلة جار في البلورة وبذلك تصبح المعادلة 10-3:

$$U_i = \sum_j \left[\lambda e^{-p_{ij}R/\rho} \pm \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o p_{ij} R} \right] \quad \text{.....3-12}$$

واذا ضممنا تفاعل التنافر لأقرب جار فقط سيكون لدينا من المعادلة 9-3:

$$U_{ij} = \lambda e^{-R/\rho} \frac{q^2}{R}$$

(أقرب جار) ولغيرها تكون:

$$U_{ij} = \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R}$$

$$U_i = \sum_j U_{ij} = z\,\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R} \quad \text{.....3-13}$$

اذ ان z يمثل عدد المحاور Coordination number، أي عدد اقرب الجيران لايون و:

$$\alpha = \sum_j \pm \frac{1}{p_{ij}} \quad \text{.....3-14}$$

ويسمى ثابت مادلنك. وتصبح طاقة الترابط للبلورة من المعادلة 11-3:

$$U = N\left(z\,\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R} \right) \quad \text{.....3-15}$$

وعند الاتزان حيث تكون $R = r_o$ تكون الطاقة أوطأ ما يمكن :

$$\left(\frac{dU_i}{dR}\right)_{R=r_o} = 0$$

ويكون لدينا من المعادلة 13-3:

$$\frac{-z\,\lambda e^{-r_o/\rho}}{\rho} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2} = 0$$

ومنها نجد ان:

$$\lambda = \frac{\alpha\rho q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2 z e^{-r_o/\rho}} \quad \text{.....3-16}$$

وبتعويض λ في المعادلة 15-3 يكون لدينا طاقة الترابط الكلية عند الاتزان هي:

$$U_o = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right) \quad \text{.....3-17}$$

وهذه المعادلة توضح انه كلما كانت قيمة α اكبر كلما أدت الى قيمة طاقة اقل (أي أكثر سالبة). ولذلك تكون التراكيب المفضلة للبلورات الأيونية هي التي تمتلك ثابت مادلنك كبير. ومن بين تراكيب البلورات الأيونية المفضلة ثلاث هي بلورة $NaCl$ وتمتلك $\alpha = 1.7476$ و $CsCl$ التي تمتلك $\alpha = 1.7627$ و ZnS التي تمتلك $\alpha = 1.6381$. ومن هنا نقول ان البلورات عالية التأين نادرا ما تتبلور في تركيب ZnS التي تمتلك قيمة واطئة لثابت مادلنك، بينما من جانب آخر نجد ان تركيب $NaCl$ هو المفضل بوساطة معظم البلورات الأيونية.

لماذا يكون تركيب $CsCl$ الذي يمتلك قيمة ثابت مادلنك عالية ليس مفضلا مقارنة بتركيب $NaCl$؟ ان تركيب $CsCl$ بايون عند مركز المكعب المتكون بوساطة ثمان ايونات ذوات شحنات متعاكسة (يمكنك مراجعة الشكل الهندسي لبلورة $NaCl$ و $CsCl$ المعروضة في الفصل الأول) يمتلك بحدود واحد بالمائة مساهمة طاقة مادلنك أعلى الى طاقة الترابط عما لتركيب $NaCl$ بمسافة اقرب جار نفسها، ولكن هنالك ثمان اقرب جيران في $CsCl$ عما في بلورة $NaCl$ التي لها ست جيران أكثر. وبذلك تكون طاقة التنافر في بلورة $CsCl$ اكبر مما في بلورة $NaCl$. تكون طاقة التنافر في بلورة $NaCl$ بحدود 10٪ من الطاقة الكلية

وتكون النسبة المئوية لطاقة التنافر في $CsCl$ بحدود $13 = 6/8 \times 10$. وهذه الزيادة هي السبب في أفضلية بلورة $NaCl$.

3.5 قيمة ثابت مادلنك Evaluation of madelung constant

تعد قيمة ثابت مادلنك ذات أهمية مركزية في نظرية البلورات الأيونية ويعرّف ثابت مادلنك كما يلي:

$$\alpha = \sum_j \pm \frac{1}{p_{ij}} = R \sum_j \pm \frac{1}{r_j} \quad \text{.....3-18}$$

اذ ان r_j مسافة الايون j^{th} عن الايون المرجعي وان R مسافة اقرب جار. وتعني الإشارة الموجبة في المعادلة أعلاه التفاعل بين الشحنات غير المتشابهة بينما تعني الإشارة السالبة التفاعل بين الإشارات المتشابهة. ويتضح من المعادلة $U_i = z\,\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R}$ ان ثابت مادلنك هو عامل تصحيح للخطأ الحاصل في حالة ان نأخذ بالاعتبار فقط اقرب الجيران بدلا من ان نأخذ كل الجيران امتدادا للنهاية.

الجدول 3-1

k	Sc		$b.c.c$		$f.c.c$	
	n_k	r_k / R	n_k	r_k / R	n_k	r_k / R
1	6	1	8	1	12	1
2	12	$\sqrt{2}$	6	$2/\sqrt{3}$	6	$\sqrt{2}$
3	8	$\sqrt{3}$	12	$2\sqrt{2/3}$	24	$\sqrt{3}$
4	6	2	24	$\sqrt{11/3}$	12	2
5	24	$\sqrt{5}$	8	2	24	$\sqrt{5}$
6		$\sqrt{6}$	6	$4/\sqrt{3}$	8	$\sqrt{6}$
7		$\sqrt{7}$	24	$\sqrt{19/3}$	48	$\sqrt{7}$
8		$2\sqrt{2}$	24	$2\sqrt{5/3}$	6	$2\sqrt{2}$
9		3	24	$2\sqrt{2}$	36	
10		$\sqrt{10}$	32	3	24	$\sqrt{10}$

ان عملية الجمع في المعادلة 3-18 ليس عملا سهلا في شبيكة ثلاثية الأبعاد ولذلك قدم كل من **ايوالد** Ewald **وافجين** Evjen وفرانك Frank طرق مبسطة، وإن احد هذه الطرق في حساب ثابت مادلنك هي في وضع المعادلة 3-18 بالصيغة التالية:

$$\alpha = R\sum_k \pm\frac{n_k}{r_k} \qquad \text{.....3-19}$$

اذ ان n_k و r_k تمثل عدد ومسافة الجيران k^{th} عن الايون المرجعي. ويمكن حساب قيم n_k و r_k من الشكل الهندسي لتركيب البلورة وتكون متوفرة في جداول في نشرات خاصة بالتركيب البلوري. ويعرض الجدول 1-3 بعض قيم n_k و r_k لبلورات المكعب البسيط والمكعب ممركز الجسم والمكعب ممركز الأوجه.

يكون حساب ثابت مادلنك بالنسبة لشبيكة ببعد واحد بسيطا وان القيمة التي نحصل عليها لا تختلف كثيرا عن تلك التي تحسب لشبيكة بثلاثة أبعاد. دعونا نأخذ شعاع من ايونات ببعد واحد يتعاقب فيه الايون الموجب والايون السالب. ولو أخذنا الايون السالب كأيون مرجعي وجعلنا R تمثل المسافة بين الايونات المتجاورة فسوف يكون لدينا من المعادلة 3-18:

$$\alpha = 2R\left[\frac{1}{R}-\frac{1}{2R}+\frac{1}{3R}-\frac{1}{4R}+\cdots\right]$$

$$= 2\left[1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\cdots\right] \qquad \text{.....3-20}$$

العامل 2 يخص ضمنا لايونين أحدهما الى اليمين والأخر الى اليسار وعند مسافة متساوية r_j. ولكي نجد قيمة المعادلة اعلاه علينا ان نأخذ العلاقة:

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

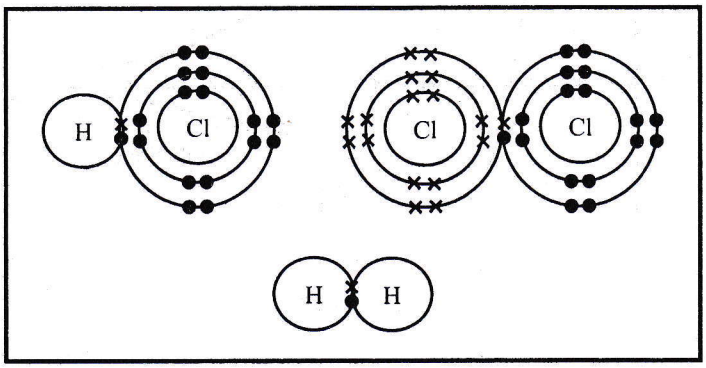
واذا جعلنا $x = 1$ سوف نحصل على المعادلة 3-20 بحيث :

$$\alpha = 2\ln 2 = \frac{2\log_{10} 2}{0.4343} = 1.361 \qquad \text{.....3-21}$$

وهذا هو قيمة ثابت مادلنك في شبيكة ببعد واحد.

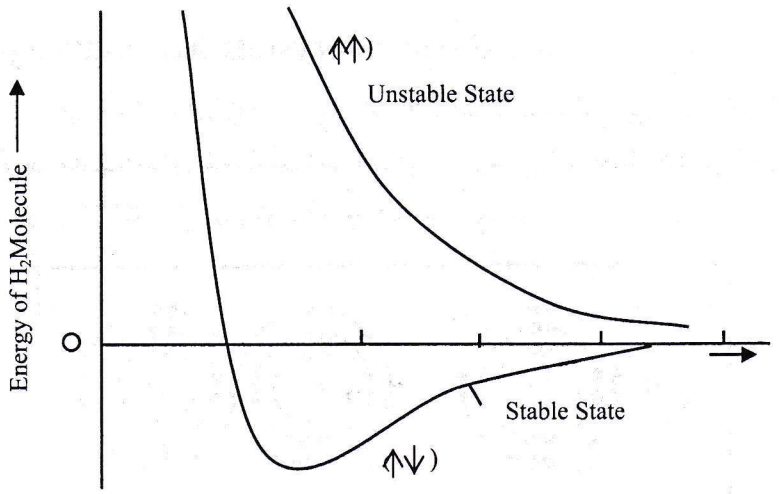
3.6 البلورات التساهمية Covalent crystals

تتشارك اليكترونات التكافؤ في البلورات التساهمية بالتساوي بين الـذرات المتجـاورة بحيث لا يكون هنالك صافي شحنة يصاحب البلورة . ويمكن ان يحصل هذا في الذرات الـتي ينقصها اليكترون او اكثر من ان يكون لها غلاف خارجي مملوء.



لو جلبنا ذرتين من الكلور *Cl* مثلا لبعضهما بحيث تداخلت مدارتها، فسوف يتـشوه توزيع الشحنة الذري الأصلي بطريقة تنتقـل فيهـا شـحنة الالـيكترون المنفـرد لكـل ذره الى الفضاء الذي بينهمـا. ويعـرض الـشكل أعـلاه كيفيـة تكـون جزيئـة الكلـور والهيـدروجين وحامض الهيدروكلوريك بوساطة هذه العملية.

وجدير بالذكر انه عندما يمتلك الإليكترونين المتشاركين بروما متعاكـسة فـان الـذرات سيجذب احدهما الأخر وتسمى الرابطة الناتجة بالرابطة التساهمية covalent bond. يوضح الشكل 2-3 حالة الهيدروجين اذ تلاحظ ان الطاقة السالبة تـؤدي الى رابطـة مـستقرة تحـصل فقط عندما تكون بروم الاليكترونات المتشاركة متعاكسة. وان هـذا الاعتمـاد للرابطـة علـى الاتجاه النسبي للبروم ليس بسبب قوى الثناقطـب المغناطيـسي القويـة بـين الـبروم ولكـن في الواقع ان مبدأ باولي يحوّر توزيع الشحنة تبعاً لتوجيه البرم .



الشكل 2-3

من اهم ميزات الرابطة التساهمية ميزتان هما التشبع والاتجاهية . وتعني الخاصية الأولى ان كل ذرة يمكن ان تكوّن رابطة تساهمية مع عدد محدد من الجيران فقط . ويتم إيجاد هذا العدد عموما بوساطة قاعدة $8-N$، اذ ان N عدد الفترات التي وضعت فيها الذرة في الجدول الدوري . على سبيل المثال يمكن للنيتروجين $\left(1s^2\,2s^2\,2p^3\right)$ ان يكوّن روابط تساهمية مع ثلاث والاوكسجين $\left(1s^2\,2s^2\,2p^4\right)$ يمكن ان يكون روابط تساهمية مع اثنين والفلورين $\left(1s^2\,2s^2\,2p^5\right)$ يمكن ان يكوّن روابط مع واحد. وان هذا العدد يعطي كذلك عدد مدارات الغلاف $2p$ من الاليكترونات المنفردة (غير الزوجية) . ومن أمثلة البلورات التساهمية الكلاسيكية هي مجموعة عناصر IV $\left(C\,,\,Si\,,\,Ge\right)$ وجميعها تكون روابط تساهمية مع اربع ذرات جارة عند زوايا رباعية.

الرابطة التساهمية رابطة قوية فهي تمتلك طاقة ترابط في حالة ذرتي الكاربون في الماس مساوية الى $7.3\,eV$ بالنسبة الى ذرات منفصلة متعادلة، وهذا قريب من قوة رابطة البلورة الأيونية بالرغم من ان الرابطة التساهمية تعمل بين ذرات متعادلة. تعد الرابطة التساهمية واسعة الانتشار في المركبات العضوية ولكنها موجودة أيضا في بعض المركبات غير

العضوية . لقد وجد ان هنالك مدى واسع من البلورات بين حدود البلورات الأيونية والتساهمية ومن هنا يكون من الصعب القيام بتمييز حاد بين الروابط الأيونية والتساهمية.

ان الرابطة التساهمية القوية تجعل البلورة صلبة جدا وسهلة الكسر وذات درجة ذوبان عالية (بحدود $3000\,K$) وكذلك درجة غليان عالية. ولما كانت اليكترونات التكافؤ متموضعة في الروابط فتكون التوصيلية الكهربائية مهملة وتكون مثل هكذا بلورات من العوازل. وفي بعض الاحيان تبدي بعضا من التوصيلية الكهربائية عند درجات عالية بما فيه الكفاية لتسبب تحرير بعض من اليكترونات التكافؤ . وتكون هذه البلورات التساهمية حساسة للغاية مع الشوائب وتصبح مع مقدار محدد من الشوائب مواد شبه موصلة نموذجية وتزداد توصيليتها الكهربائية مع ارتفاع درجة الحرارة. وتتصف الخواص الكهربائية للبلورات التساهمية بامتلاكها معامل انكسار عالي وثابت عزل عالي وتكون هذه البلورات شفافة عند الاطوال الموجية الطويلة (منطقة الأشعة تحت الحمراء) وتكون معتمة عند الأطوال الموجية الأقصر.

طاقة ترابط البلورات الايونية

لا تظم طاقة ترابط البلورات التساهمة فقط طاقة الرابطة ولكن كذلك تضم طاقة تفاعل بين مختلف الروابط. وفي حالات عديدة تكون طاقة الترابط قريبة من مجموع طاقات الرابطة وهذا يعد اقتراحا يفيد بان دراسة رابطة تساهمية احادية كتلك التي في جزئية الهيدروجين يكون مفيدا.

3.7 بلورات الغازات الخاملة Crystals of inert gases

تعد بلورات الغاز الخامل الأمثلة الكلاسيكية للجوامد الجزيئية والمواد الأخرى التي تتصلب بشكل بلورات جزيئية هي الاوكسجين والنيتروجين... الخ. ان الاغلفة الاليكترونية الخارجية الأخيرة لهذه الذرات تكون مملوءة تماما وبذلك تمتلك الذرات ميلا قليلاً لكي تعطي او تشارك اليكترونات تكافؤها وطبيعيا فان ذرات كهذه لا يمكن ان تمتلك عزم ثناقطب دائم ولكن يكون لها في العموم عزم ثناقطب مضطرب لحضيا بوجود ذرات اخرى، ويعد عزم ثناء القطب هذا مصدر مجال الثناء قطب الكهروستاتيكي، والذي بدوره يحث عزم ثناقطب في ذرة أخرى. ان التفاعل بين عزم ثنا القطب الأصلي وعزم ثنا القطب المحتث يكون جاذباً ويمكن ان يقوم بربط بلورة في غياب الرابطة الايونية والتساهمية . ان مثل هكذا قوة ترابط تدعى بقوة فان دير فالس.

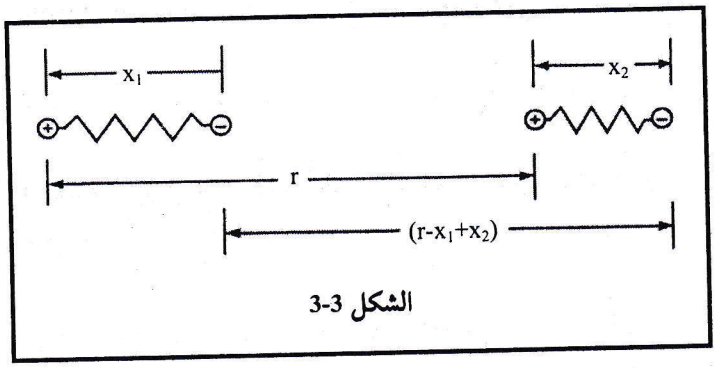
تفضل الأغلفة الاليكترونية المغلقة في جوامد الغاز الخامل ان تعبأ بتماسك كلما أمكن وتكون جميع التراكيب البلورية معبأة بتماسك مكعبي $(f.c.c.)$ عدا He^3 و He^4. ان قوى فان دير فالس قوى ضعيفة ولا تكفي لان تمسك بذرتين الى بعضها الأخر عند درجة حرارة الغرفة والضغط الاعتياديين ولهذا السبب تكون الغازات الخاملة غازات أحادية الذرة وعند تبلور الغازات الخاملة فهي تتميز بطاقة ترابط صغيرة $(0.1eV)$ وبذلك يكون لها نقطة ذوبان وغليان واطئة . وهي عوازل شفافة وذات ممانعة كهربائية عالية وتتميز خواصها البصرية بمعامل انكسار واطئ وثابت عزل واطئ.

طاقة ترابط البلورات الجزيئية

يتوفر الجزء الاكبر من طاقة تفاعل التجاذب في البلورات الجزيئية بوساطة قوى ثناقطب محتثة بين الذرات. وكما اشرنا سابقا فان ذرات كهذه لا تمتلك أي معدل زمني لعزم ثناقطب ولكن تمتلك عزم ثناء قطب لحظي بوجود ذرات أخرى الذي ينتج مجال ثنا قطب كهروستاتيكي وهذا المجال بدوره يحث عزم ثناء قطب في الذرات الأخرى وان التفاعل بين الثناقطب الأصلي والمحتث يوفر قوة جاذبه تدعى بتفاعل ثنا قطب – ثنا قطب (تفاعل فان دير فالس أو تفاعل لوندون London interaction). ان رابطة فان دير فالس هي رابطة ضعيفة وتمتلك طاقة من مرتبة $10^4 J/mole$. وهذا التفاعل لا يعتمد بوجوده على أي تداخل لكثافة شحنة الذرتين.

لكي نخمن طاقة فان دير فالس نأخذ مذبذبين توافقيين خطيين متماثلين تفصل بينهما مسافة r كبيرة مقارنة بالأنصاف الأقطار الذرية، ويحمل كل مذبذب شحنات $\pm e$ تفصلها مسافات x_1 و x_2 كما يتضح في الشكل 3-3. وتهتز الجسيمات عبر الاحداثي x بثابت قوة K بحيث يمتلك كل مذبذب التردد الرنيني $\omega_o = \sqrt{K/m}$. اذا كان p_1 و p_2 تمثل عزوم المذبذين فان هاملتونين Hamiltonian النظام غير المضطرب يكون:

$$H_o = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}Kx_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}Kx_2^2 \quad \text{.....3-22}$$



الشكل 3-3

ويمكن ان نكتب طاقة تفاعل كولومب للمذبذبين من الشكل أعلاه كما يلي:

$$H_1 = \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r - x_1 + x_2} - \frac{e^2}{r - x_1} - \frac{e^2}{r + x_2} \quad \text{.....3-23}$$

$$= \frac{e^2}{r}\left[1 + \left(1 - \frac{x_1 - x_2}{r}\right)^{-1} - \left(1 - \frac{x_1}{r}\right)^{-1} - \left(1 + \frac{x_2}{r}\right)^{-1}\right]$$

واذا كانت x_1 و x_2 أقل كثيرا من r مثلما فرضنا فان الحدود الثلاثة الأخيرة يمكن ان تفكك الى:

$$H_1 = \frac{e^2}{r}\left[1 + \left\{1 + \frac{x_1 - x_2}{r} + \left(\frac{x_1 - x_2}{r}\right)^2\right\} - \left(1 + \frac{x_1}{r} + \frac{x_1^2}{r^2}\right) - \left(1 - \frac{x_2}{r} + \frac{x_2^2}{r^2}\right)\right]$$

$$= \frac{e^2}{r^3}\left[(x_1 - x_2)^2 - x_1^2 - x_2^2\right]$$

أو :

$$H_1 = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad \text{.....3-24}$$

الهاملتونين الكامل للنظام هو:

$$H = H_o + H_1 \quad \text{.....3-25}$$

ويمكن معايرة diagonalized مؤثر هاملتون H بوساطة تحويل النمط المتعامد:

$$x_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)\text{،}\ x_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad \text{.....3-26}$$

الرموز السفلية s و a تمثل أنماط الحركة المتناظرة وغير المتناظرة. وعند الحل بالنسبة الى x_1 و x_2 يكون لدينا:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a)\ \text{،}\ x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \quad \text{.....3-27}$$

والشيء نفسه بالنسبة للعزوم p_s و p_a المصاحبة للنمطين يكون لدينا:

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a)\ \text{،}\ p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \quad \text{.....3-28}$$

وبتعويض المعادلة 3-27 و 3-28 في المعادلة 3-25 يمكن ان نكتب:

$$H = \frac{1}{2m}p_s^2 + \frac{1}{2}\left(K - \frac{2e^2}{r^3}\right)x_s^2 + \frac{1}{2m}p_a^2 + \frac{1}{2}\left(K + \frac{2e^2}{r^3}\right)x_a^2 \quad \text{.....3-29}$$

ويمكن إيجاد ترددي المذبذب المزدوج ω_s و ω_a بتفحص المعادلة 3-29:

$$\omega = \left[\frac{1}{m}\left(K \pm \frac{2e^2}{r^3}\right)\right]^{1/2}$$

ولما كانت $\omega_o = \sqrt{K/m}$ يمكن ان نكتب:

$$\omega = \omega_o\left(1 \pm \frac{2e^2}{Kr^3}\right)^{1/2}$$

$$= \omega_o\left[1 \pm \frac{1}{2}\left(\frac{2e^2}{Kr^3}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{Kr^3}\right)^2 + \cdots\right] \quad \text{.....3-30}$$

وألان طاقة نقطة الصفر للنظام المزدوج وغير المزدوج هي على التتابع:

$$\frac{1}{2}\hbar(\omega_s + \omega_a) \quad \text{و} \quad \frac{1}{2}\hbar(\omega_o + \omega_o) = \hbar\omega_o$$

ويعطى التغير في الطاقة الذي يجب ان يكون بسبب تفاعل ثنا قطب – ثناقطب بوساطة:

$$U_{att} = \frac{1}{2}\hbar(\omega_s + \omega_a) - \hbar\omega_o$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega_o\left(\frac{\omega_s}{\omega_o} + \frac{\omega_a}{\omega_o} - 2\right)$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega_o\left[\left\{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{2e^2}{Kr^3}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{Kr^3}\right)^2\right\} + \left\{1 - \frac{1}{2}\left(\frac{2e^2}{Kr^3}\right) - \frac{1}{8}\left(\frac{2e^2}{Kr^3}\right)^2 - 2\right\}\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_o}{K^2}\left(\frac{e^4}{r^6}\right)$$

$$U_{att} = -\frac{A}{r^6} \quad \text{.....3-31}$$

وبذلك يتغير تفاعل التجاذب عكسيا مع القوة السادسة للفاصلة بين المذبذين.

تظهر طاقة تفاعل التنافر بين الذرات (وكما أوضحنا سابقا في حالة البلورات الأيونية) من التنافر الكهروستاتيكي لتداخل توزيع الشحنة بسبب مبدأ باولي. وتتفق البيانات العملية للغازات الخاملة بشكل جيد مع الصيغة التالية لجهد التنافر الأولي:

$$U_{rep} = \frac{B}{r^{12}} \quad \text{.....3-32}$$

اذ ان B ثابت موجب. ومن المعادلات 3-31 و 3-32 لدينا بالنسبة للطاقة الكامنة لذرتين تفصلهما مسافة r:

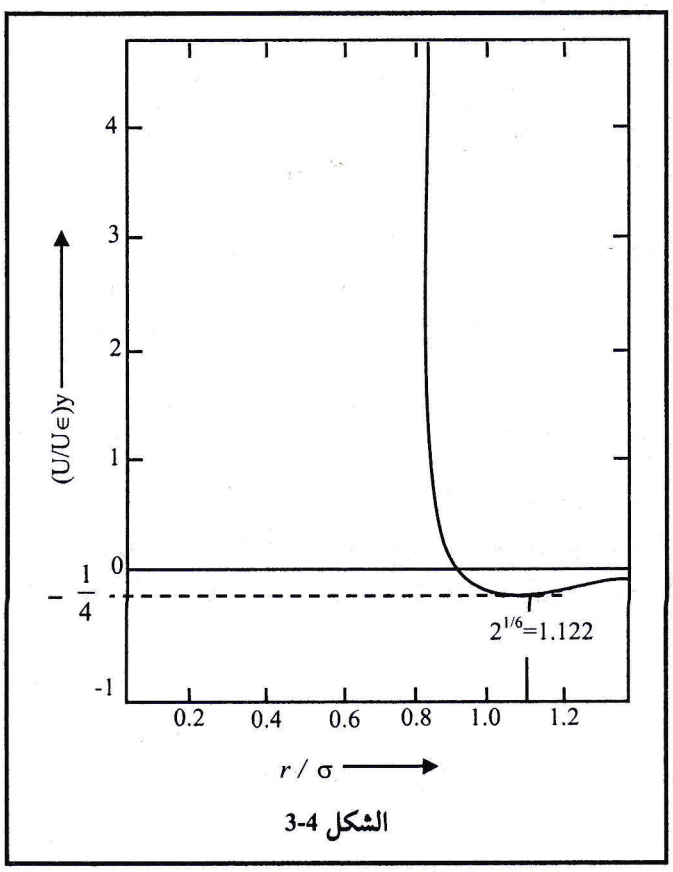
$$U = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

$$= 4 \in \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad \text{.....3-33}$$

اذ ان $\in$ و σ معاملات تعطى بوساطة:

$A = 4 \in \sigma^{6}$ و $B = 4 \in \sigma^{12}$

وتعرف الطاقة الكامنة في المعادلة 3-33 **بجهد لينارد- جونز** Lennard-Jones potential وقد رسم في الشكل 4-3.



الشكل 4-3

وتعطى الطاقة الكامنة الكلية لبلورة مكونة من N من الذرات بوساطة جمع U للمعادلة 3-33 عبر جميع أزواج الذرات في البلورة، أي:

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N (4 \in) \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \quad \text{.....3-34}$$

اذ ان r_{ij} المسافة بين الذرة المرجعية i وأية ذرة j وان العامل $\frac{1}{2}N$ تم إدخاله لأنه في حساب الطاقة الكامنة الكلية يجب حساب كل زوج من الذرات مرة واحدة فقط وليس مرتين. ولكي نقوم بحسابات مناسبة أكثر نضع:

$$r_{ij} = p_{ij} R$$

اذ ان R مسافة اقرب جار. وتصبح المعادلة 34-3:

$$U_{tot} = 2N \in \left[\sum_j \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{6} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{6} \right] \quad \text{.....3-35}$$

وطبيعي ان الجمع في العلاقة أعلاه يختلف باختلاف الشبائك. ولما كانت الغازات الخاملة تتبلور بشبيكة مكعب ممركزة الأوجه فيمكننا الحساب لنحصل على:

$$\sum_j \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} = 12.132 \quad \text{وان} \quad \sum_j \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{6} = 14.454 \quad \text{.....3-36}$$

ولما كان هنالك 12 اقرب جار في شبيكة $f.c.c.$ وان الجمع يعطي قيمة لا تختلف كثيرا عن 12 فيمكن الاستنتاج، ان طاقة تفاعل بلورات الغاز الخامل تكون معظم مساهماتها من اقرب الجيران.

وألان اذا أهملنا الطاقة الحركية والتي هي عموما لا تمثل إلا كسرا صغيرا من الطاقة الكلية فان أوطأ قيمة الى U_{tot} هي التي تعطي طاقة الترابط. واذا حصلنا على أوطأ قيمة عندما تكون $R = r_o$ فسيكون لدينا من المعادلة 34-3:

$$\left(\frac{dU_{tot}}{dR} \right)_{R=r_o} = 0 = -2N \in \left[(12.132)12 \frac{\sigma^{12}}{r_o^{13}} - (14.454)6 \frac{\sigma^6}{r_o^7} \right]$$

بحيث ان:

$$\frac{r_o}{\sigma} = \left(\frac{12.132}{14.454} \times \frac{12}{6} \right)^{1/6} = 1.09 \quad \text{.....3-37}$$

ويمكن الحصول على طاقة الترابط لبلورات الغاز الخامل عند الصفر المطلق والضغط الجوي بوساطة تعويض المعادلات 3-36 و 3-37 في 3-35:

$$U_o = 2N \in \left[\frac{12.132}{(1.09)^{12}} - \frac{14.454}{(1.09)^{6}} \right]$$

$$= -2.152 \left(4N \in\right) \quad \text{.....3-38}$$

جدير بالإشارة ان ثابت الطاقة $\in$ هو نفسه لجميع الغازات الخاملة. وبذلك تعطي المعادلة أعلاه طاقة الترابط لأي بلورة غاز خامل. وقام باخال التصحيحات لكي تظم تأثير الميكانيك الكمي والطاقة الحركية العالم بيرنارد Bernardes وهذه التصحيحات التي قام بها قلصت طاقة الترابط بنسبة 28 و 10 و 6 و 3 بالمائة بوساطة المعادلة أعلاه بالنسبة لكل من النيون والارجون والكربتون والزينون على التتابع وكانت القيم المصححة تتفق مع النتائج المعملية.

3.8 البلورات المعدنية Metallic Crystals

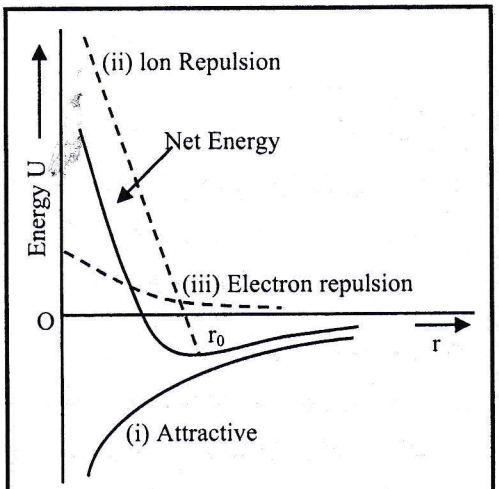
تشكل المعادن أكثر من نصف العدد الكلي للعناصر. وتوصف البلورة المعدنية بشعاع مكون من ايونات موجبة تتغلغل ببحر من الاليكترونات منتظم تقريبا يتكون من اليكترونات التكافؤ. ولكي نفهم تكون تركيب كهذا دعونا نأخذ ذرتي صوديوم $\left(1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^1\right)$ قريبتين من بعض جدا بحيث تتداخل فيها مدارات $3s$. واذا كانت بروم اليكتروني $3s$ المنفردة متعاكسة فتتكون رابطة زوج-إليكترون بين الذرتين واذا اقترب إليكترون $3s$ لذرة صوديوم ثالثة من هذا الزوج فانه سينفر الى الخلف تبعا لمبدأ باولي وربما يشغل حالة $3p$ دون انتهاك لمبدأ باولي وهذا لان طاقة حالة $3p$ غير المشغولة تكون ربما نفس حالة $3s$ تقريبا. وكنتيجة يمكن ان يكوّن إليكترون $3p$ هذا رابطة زوج-إليكترون مع أي من اليكتروني التكافؤ . وهناك عدد كبير جدا من الذرات يحيط بالذرة المنفردة ولما كانت الذرة المحاطة تمتلك فقط إليكترون منفرد واحد الذي يجب ان ياخذ دوره في تكوين روابط زوج إليكترون مع كل جار وبذلك يكوّن اقل من رابطة زوج إليكترون كاملة مع كل جار. ولما كان الصوديوم يمتلك تركيب $b.c.c.$ تكون فيه كل ذرة محاطة بثمان ذرات اخر فبالمتوسط تشكل كل ذرة ثمن رابطة زوج- إليكترون مع كل من جيرانها. وان مثل هكذا روابط تكون غير كاملة أو روابط تساهمية غير مشبعة، وفي حالة كهذه لا يمكن لاليكترونات

التكافؤ في البلورة ان تصاحب أي من النوى وتبقى مهجرة من ذرة الى اخرى مثل إليكترون حر. وان اليكترونات حرة كهذه والتي تسمى كذلك باليكترونات التوصيل وتمتلك كثافة بقدر $10^{35}/m^3$ تشكل غازاً يلج الشبيكة ذات لبابا ايونات موجبة. ان البلورة ككل تصبح كأنها شبيكة ايونات موجبة محاطة بوساطة غاز اليكترون حر وتشغل لباب الايونات ما يصل الى 10 الى 20 بالمائة من حجم البلورة.

لا تمتلك الروابط التساهمية غير المشبعة في المعادن ميل اتجاهي قوي وبذلك تتبلور المعادن على شكل تركيب متماسك مثل تراكيب $f.c.c.$ و $h.c.p.$ و $b.c.c.$ بدلاً عن التعبئة غير المتماسكة كما في حالة الماس. وتمتلك المعادن وبسبب وجود عدد كبير من الاليكترونات الحرة توصيلية كهربائية وحرارية عالية. ان التوصيلية الكهربائية العالية تسبب بدورها معاملات انعكاس بصري وامتصاص عالية. وتمتلك المعادن المختلفة طاقات ترابط تمتد ما بين $1eV$ الى $5\,eV$ لكل ذة. وتمتلك المعادن القلوية مثل Li و Na و K طاقات ضمن المدى الواطئ وبذلك تمتلك نقطة ذوبان وغليان واطئة. وتمتلك المعادن الانتقالية مثل التنجستن والمعادن التي تتبعها مباشرة في الجدول الدوري طاقة ترابط كبيرة وبذلك تكون نقطة ذوبانها وغليانها عالية جدا.

طاقة ترابط البلورات المعدنية

ان نموذج الإليكترون الحر للبلورات المعدنية يعقد موضوع حساب طاقة ترابطها، وسنحاول حساب طاقة ترابط المعادن المثالية مثل المعادن القلوية التي لا تكون معقدة مثلما للمعادن الأخرى. تظهر طاقة الترابط للبلورات المعدنية من اتحاد ثلاث قوى: *(1)* قوة التجاذب بين لباب الايونات الموجبة وسحابة الاليكترونات السالبة *(2)* قوة التنافر التبادلية للباب الايونات الموجبة و *(3)* قوى التنافر التبادلية للاليكترونات.



الشكل 5-3: طاقة ترابط البلورات المعدنية

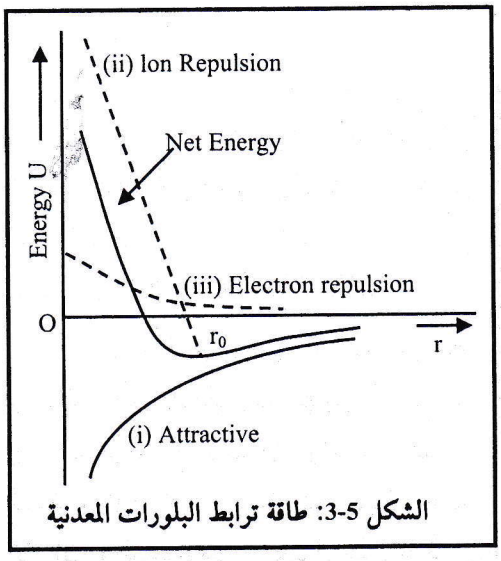
ويعرض الشكل 5-3 الأشكال المعقولة لأنواع هذه المساهمات الثلاثة كدالة للفاصلة النووية r. وتلاحظ ان طاقة تنافر الايون تتغير بسرعة مع الفاصلة النووية بينما يكون التغير بالنسبة للبقية ابطأ كثيراً. دعونا نأخذ انموذجا مبسطا ونأخذ حالة Na كمعدن ثنائي الذرة

التكافؤ في البلورة ان تصاحب أي من النوى وتبقى مهجرة من ذرة الى اخرى مثل إليكترون حر. وان اليكترونات حرة كهذه والتي تسمى كذلك باليكترونات التوصيل وتمتلك كثافة بقدر $10^{35}/m^3$ تشكل غازاً يلج الشبيكة ذات لبابا ايونات موجبة. ان البلورة ككل تصبح كأنها شبيكة ايونات موجبة محاطة بوساطة غاز اليكترون حر وتشغل لباب الايونات ما يصل الى 10 الى 20 بالمائة من حجم البلورة.

لا تمتلك الروابط التساهمية غير المشبعة في المعادن ميل اتجاهي قوي وبذلك تتبلور المعادن على شكل تركيب متماسك مثل تراكيب $f.c.c.$ و $h.c.p.$ و $b.c.c.$ بدلاً عن التعبئة غير المتماسكة كما في حالة الماس. وتمتلك المعادن وبسبب وجود عدد كبير من الاليكترونات الحرة توصيلية كهربائية وحرارية عالية. ان التوصيلية الكهربائية العالية تسبب بدورها معاملات انعكاس بصري وامتصاص عالية. وتمتلك المعادن المختلفة طاقات ترابط تمتد ما بين $1eV$ الى $5\,eV$ لكل ذة. وتمتلك المعادن القلوية مثل Li و Na و K طاقات ضمن المدى الواطئ وبذلك تمتلك نقطة ذوبان وغليان واطئة. وتمتلك المعادن الانتقالية مثل التنجستن والمعادن التي تتبعها مباشرة في الجدول الدوري طاقة ترابط كبيرة وبذلك تكون نقطة ذوبانها وغليانها عالية جدا.

طاقة ترابط البلورات المعدنية

ان نموذج الإليكترون الحر للبلورات المعدنية يعقد موضوع حساب طاقة ترابطها، وسنحاول حساب طاقة ترابط المعادن المثالية مثل المعادن القلوية التي لا تكون معقدة مثلما للمعادن الأخرى. تظهر طاقة الترابط للبلورات المعدنية من اتحاد ثلاث قوى: *(1)* قوة التجاذب بين لباب الايونات الموجبة وسحابة الاليكترونات السالبة *(2)* قوة التنافر التبادلية للباب الايونات الموجبة و *(3)* قوى التنافر التبادلية للاليكترونات.

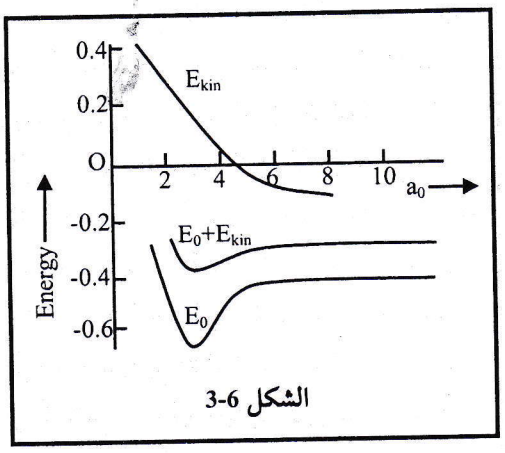


الشكل 5-3: طاقة ترابط البلورات المعدنية

ويعرض الشكل 5-3 الأشكال المعقولة لأنواع هذه المساهمات الثلاثة كدالة للفاصلة النووية r. وتلاحظ ان طاقة تنافر الايون تتغير بسرعة مع الفاصلة النووية بينما يكون التغير بالنسبة للبقية ابطأ كثيراً. دعونا نأخذ انموذجا مبسطا ونأخذ حالة Na كمعدن ثنائي الذرة

بتركيب $b.c.c.$. نقوم بتقسيم البلورة التي لدينا الى عدد كبير من وحدات حجمية تسمى وحدة خلية وينر – سيتز التي مر ذكرها في الفصل الأول فسوف يشغل كامل فضاء البلورة بعدد كبير من وحدات خلية وينر– سيتز متعددة الأسطح وان كل متعدد أسطح يظم ايون موجب الشحنة المنفردة Na^+ وإليكترون تكافؤ . ويكون الجهد متماثل كرويا عند المركز ويكون المجال صغيراً عند حدود متعدد الأسطح. دعونا نستبدل متعدد الأسطح بوساطة كرة نصف قطرها a_o بحجم $\frac{4}{3}\pi a_o^3$ وتمتلك مجال متماثل كرويا داخلها والذي و بسبب الايون الموجب الشحنة المنفرد عند المركز. وتعطى الطاقة الكامنة الكلية لمعدن عموما بوساطة طاقة تفاعل الشحنات ضمن متعدد الأسطح زائدا طاقة التجاذب التبادلية بين متعدد الأسطح. ولما كان كل متعدد أسطح يظم إليكترون تكافؤ واحد فيكون متعادل كهربائيا وكأول تقريب يكون تفاعله مع متعدد أسطح اخر ضعيفاً. وتعطى الطاقة الكلية للبلورة بوساطة جمع الطاقة الحركية للاليكترونات والطاقة الكامنة لكل إليكترون في مجال الايون الموجب. تعطى الطاقة الحركية للمعادن القلوية مثل الصوديوم بوساطة:

$$E_{kin.} = \frac{3}{10}\left(\frac{\hbar}{ma_o^2}\right)\left(\frac{9\pi z}{4}\right)^{2/3} \quad \text{.....3-39}$$



الشكل 3-6

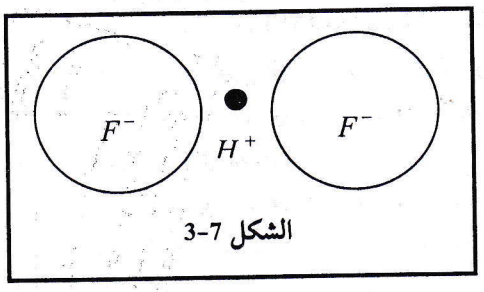
والشكل 3-6 يوضح منحنى $E_{kin.}$ ضد a_o للصوديوم. في هذا الشكل تعرض كذلك الطاقة الكامنة لإليكترون E_o في مجال الايون الموجب كدالة الى a_o ويمثل المنحنى $(E_o + E_{kin.})$ الطاقة الكلية.

وفي الواقع تعطى طاقة الترابط بوساطة الطاقة الكلية عند نهايتها الصغرى أو عند موضع الاتزان. وتعود النهاية الصغرى الى $a_o = R_o$ (ثابت الشبيكة عند الاتزان. وبذلك يمكن الحصول على طاقة ترابط المعدن بمرجعية نظام الذرات الحرة عند المسافة اللانهائية، وتظم هذه طاقة التأين للذرة الحرة E_i. تعطى طاقة الترابط لمعدن لكل ذرة بوساطة:

$E_b = -(E_o + E_{kin.} + E_i)$ بالنسبة الى $a_o = R_o$ 3-40

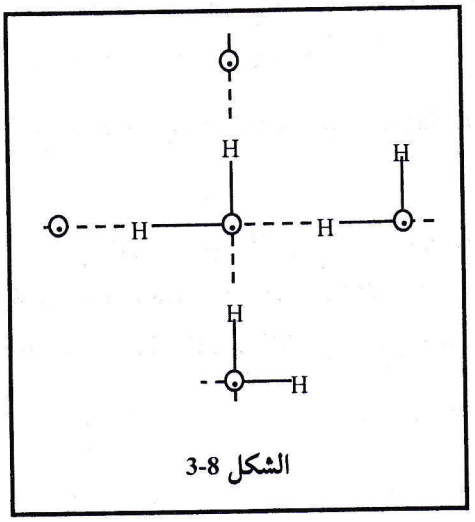
وهنا تكون $E_{kin.}$ و E_i كميات موجبة بينما تكون E_o سالبة. وبذلك تصبح E_b اقل قوة عند ازدياد الحدود الموجبة. تتفق قيم طاقة الترابط المحسوبة بهذا الأنموذج بشكل جيد مع القيم المعملية لمختلف المعادن القلوية. ولكي نحصل على اتفاق قريب جدا يتطلب تصحيحات للعوامل التالية: قوى فان دير فالس بين الايونات و طاقة كولومب بين اليكترونات التكافؤ والتنافر التبادلي بين الاليكترونات بسبب توجيهات بروميه النسبية.

3.9 بلورات الرابطة الهيدروجينية Hydrogen- Bounded Crystals



الشكل 7-3

تمتلك ذرة الهيدروجين إليكترونا واحدا فقط وكما ذكرنا سابقا فهي تشكل رابطة تساهمية مع ذرة أخرى واحدة فقط، ولكن تحت ظروف معينة تنجذب ذرة هيدروجين بقوة الى ذرتين أخريين مكوّنة نوعاً جديدا من الروابط بينهما يسمى بالرابطة الهيدروجينية. ويشكل الهيدروجين رابطة كهذه مع ذرات سالبة الشحنة جدا كالأوكسجين والفلورين والنتروجين والكلورين. ان الرابطة الهيدروجينية أيونية اساسا في طبيعتها وتمتلك طاقة رابطة مقدارها $0.1eV$. تقوم الذرة سالبة الشحنة بجذب الإليكترون من ذرة الهيدروجين وتصبح بذلك مشحونة بشحنة سالبة تاركة الهيدروجين موجب الشحنة. ان التجاذب الكهروستاتيكي بين هذين الذرتين المشحونتين بشحنتين متعاكستين ينشأ رابطة هيدروجين.



الشكل 8-3

ولما كانت احتمالية تشكيل رابطة كهذه متساوية مع ذرة اخرى سالبة الشحنة تقع على جانبي ذرة الهيدروجين فان ايون الهيدروجين (البروتون) يميل ليسحب الذرتين سالبتي الشحنة على جانبيه ليجعلهما اقرب لبعضهما عما عن المسافة الاعتيادية لهما في البلورة. ان الأبعاد الصغيرة لايون الهيدروجين الموجب يقيد إدخال أكثر من اقرب جارين وهذا بسبب ان الذرات المجاورة لايون الهيدروجين قريبة جدا بحيث اكثر من اثنان سيكونان بطريق احدهما الاخر. الشكل 7-3 يعرض الرابطة

الهيدروجينية لفلورايد الهيدروجين. تلاحظ ان البروتون هنا مجرد من الاليكترونات ويجعل فلورايد الهيدروجين مستقرا.

والشكل 8-3 يعرض رابطة هيدرجينية في حالة الثلج. وتجد هنا ترابط جزيئات الماء الى بعضها بوساطة الروابط الهيدروجينية. ومن بين أمثلة الرابطة الهيدروجينية هو (KH_2PO_3).

ملاحظة

أوضحت طرق حيود الأشعة السينية التي يمكن من خلالها قياس المسافات البينية بين الذرات الى حدود دقة تصل الى جزء من 10^5 ان توزيع الشحنة حول الذرة لا يكون محددا بوساطة حد كروي مصمت .وان حجم ذرة ما ولنقل على سبيل المثال ذرة الصوديوم يكون مختلفا في حالتها الحرة في معدن أو في بلورة ايونية، ومن هنا لا يمكن ان نخصص تعريفا محدد لنصف قطر ذرة او ايون ما بصرف النظر عن طبيعة مكونات البلورة . ولكن يمكن استعمال مفهوم نصف القطر الذري اذا استعمل بعناية، فعلى سبيل المثال نصف قطر ذرات C في الماس هو $0.77A^o$ بينما بالنسبة الى السليكون Si الذي يشكل تركيب بلورة شبيه بالماس يكون نصف القطر $0.77A^o$. وبذلك يجب ان تكون طول رابطة $Si-C$ في بلورة SiC $(0.77+1.17)=1.94A^o$ ووجد ان هذه القيمة قريبة جدا من القيمة التي وجدت عمليا وهي $1.89A^o$.

طاقة ترابط بلورة الرابطة الهيدروجينية تناقش بدلالة تفاعل كولومب بين الشحنات وجهد لينارد – جونز . ان قيمة طاقة الترابط للثلج أو الماء هي بحدود $0.5eV$.

3.10 الانضاطية الاديباتية (كاظمة الحرارة)

Adiabatic compressibility

ان الانضغاطية الاديباتية هي كمية قابلة للقياس عمليا ويمكن استعمالها في إثبات نظرية الرابطة البلورية، خصوصا البلورات الأيونية والجزيئية. وتقاس الانضغاطية الاديباتية K عند السماح للتبادل الحراري مع المحيط وتعطى بوساطة :

$$\frac{1}{K}=-V\frac{dp}{dV} \qquad \text{.....3-41}$$

وسنناقش الحالات التالية:

1. البلورات الايونية

يمكن فحص رابطة البلورة الايونية من خلال عرض عامل المدى ρ بدلالة الانضغاطية K. ولهذا الغرض نفرض ان الطاقة الداخلية لبلورة مستقرة انها كامنة كليا، أي ان الطاقة الحركية صفر وهذا ممكن فقط عند الصفر المطلق. ينص القانون الاول للديناميكا الحرارية على ان:

$$dQ = dU + pdV = TdS$$

وبالنسبة لعملية اديباتية (كاظمة للحرارة) تكون $dQ = 0$ وبذلك تكون $dS = 0$ بحيث ان:

$p = -\frac{dU}{dV}$ و $\frac{dp}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2}$ وبتعويض هذه في المعادلة 3-41 يكون لدينا:

$$\frac{1}{K} = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right) \quad \text{.....3-42}$$

والان يمكن ان نكتب:

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

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

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

$$= \frac{dU}{dR}\frac{d^2R}{dV^2} + \left(\frac{dR}{dV}\right)^2\frac{d^2U}{dR^2} \quad \text{.....3-43}$$

ومن المعادلة 3-15 $U = N\left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R}\right)$ يمكن ان نكتب:

$$\frac{d^2U}{dR^2} = N\left[\frac{z\lambda e^{-R/\rho}}{\rho^2} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R^3}\right]$$

وبتعويض قيمة λ من المعادلة 3-16 $\lambda = \frac{\alpha\rho q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^2 z e^{-r_o/\rho}}$ يمكن ان نحصل على:

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o} = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^3}\left(\frac{r_o}{\rho} - 2\right) \quad \text{.....3-44}$$

ولما كانت U قيمة صغرى عند $R = r_o$ فان $\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=r_o} = 0$

اذن تعطينا المعادلة 3-43:

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{R=r_o} = \left(\frac{d^2R}{dV^2}\right)^2_{R=r_o}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o} \quad \text{.....3-45}$$

وتعطينا المعادلة 3-42 بعد ذلك:

$$\frac{1}{K} = V\left(\frac{dR}{dV}\right)^2_{R=r_o}\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^3}\left(\frac{r_o}{\rho} - 2\right) \quad \text{.....3-46}$$

وتكون المعادلة أعلاه صحيحة لجميع أنواع الشبائك. ولغرض التوضيح نأخذ مثال تركيب $NaCl$ الذي يحوي أربع ايونات صوديوم $4Na^+$ وأربع ايونات كلور $4Cl^-$ وحجم $8R^3$. والحجم لكل ذرة صوديوم او ذرة كاربون يكون $2R^3$. ويكون الحجم الكلي لبلورة فيها N من ايونات الصوديوم من ايونات الكلور هو $V = 2NR^3$، بحيث ان $dV/dR = 6NR^2$ و:

$$\left[V\left(\frac{dR}{dV}\right)^2\right]_{R=r_o} = \frac{1}{18Nr_o} \quad \text{.....3-47}$$

وبذلك يكون لدينا من المعادلة 3-46:

$$\frac{1}{K} = \frac{\alpha q^2}{72\pi\varepsilon_o r_o^4}\left(\frac{r_o}{\rho} - 2\right)$$

وبحلها بالنسبة الى ρ:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{2}{r_o} + \frac{72\pi\varepsilon_o r_o^3}{K\alpha q^2} \quad \text{.....3-48}$$

وبتعويض القيم العملية الى K و r_o وغيرها نحصل على $\frac{r_o}{\rho}=8.6$ ومن المعادلة 3-17 نحصل على:

$$U_o=-\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1-\frac{\rho}{r_o}\right)$$

$$U_o=0.9\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}$$

وهذا يوضح ان طاقات التنافر والتجاذب تكون على التعاقب 9 % و 10 % من الطاقة الكلية المعتمدة سابقاً. وكذلك تؤشر القيمة الكبيرة الى $\frac{r_o}{\rho}=8.6$ ان جهد التنافر ذو مدى قصير.

2. بلورات الغازات الخاملة

يتم فحص البلورات الجزيئية من خلال عرض الانضغاطية الاديباتية بدلالة العوامل الموجودة في جهد لينارد- جونز. ففي البلورات الجزيئية التي تمتلك تركيب $f.c.c.$ يكون الحجم المشغول بوساطة ذرة واحدة هو $a^3/4$، اذ ان a هو ثابت الشبيكة. اذا كان R يمثل مسافة اقرب جار فان $a=\sqrt{2}R$ وبذلك يكون الحجم المشغول بوساطة N من ذرات البلورة هو:

$$V=\frac{Na^3}{4}=\frac{NR^3}{\sqrt{2}}$$

ويمكن ان نكتب الطاقة الكامنة المعطاة بالعلاقة 3-35 بدلالة الحجم كما يلي:

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

$$U_{tot.}=\frac{b_{12}}{V^4}-\frac{b_6}{V^2} \qquad \text{.....3-49}$$

وهنا $b_{12} = \frac{1}{2}(12.132)N^5 \in \sigma^{12}$ و $b_6 = 14.454 N^2 \in \sigma^6$.

وعند الاتزان تكون $V = V_o$ وتكون U عند النهاية الصغرى وبذلك:

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_{V_o} = \frac{-4b_{12}}{V_o^5} + \frac{2b_6}{V_o^3} = 0$$

أو $V_o = \left(\frac{2b_{12}}{b_6}\right)^{1/2}$ ومرة اخرى :

$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_o} = \frac{20b_{12}}{V_o^6} - \frac{6b_6}{V_o^4}$$

وبذلك يمكن ان نكتب من المعادلة 42-3:

$$\frac{1}{K} = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)$$

$$\frac{1}{K} = \left(V\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_o} = \frac{20b_{12}}{V_o^5} - \frac{6b_6}{V_o^3}$$

$$= \frac{20b_{12} - 6b_6V_o^2}{V_o^5} = \frac{\sqrt{2}\cdot b_6^{5/2}}{b_{12}^{3/2}}$$

وبتعويض b_{12} و b_6 نحصل على الانضغاطية:

$$K \propto \frac{\sigma^3}{\in}$$

وجدير بالاشارة ان قيم الانضغاطية K أو المعامل الحجمي Bulk modulus $(1/K)$ التي تم الحصول عليها من المعادلة اعلاه على اتفاق جيد مع النتائج العملية.

تمارين عامة محلولة

1. **اذا كانت طاقة التنافر الكامنة بين ذرات بلورة أيونية الفاصلة بينها r هي A/r^n فاثبت انه:**

أ. عند فاصلة الاتزان r_o تكون :

$$U(r_o)=\frac{-Nq^2\alpha}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

الحل:

الطاقة الكامنة الكلية لبلورة تحتوي على N من ازواج الايونات تعطى بالعلاقة:

$$U=N\left(z\lambda e^{-R/\rho}-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R}\right)$$

والتي يمكن ان تكتب كذلك بالصورة:

$$U(r)=N\sum_j\frac{A}{r_{ij}^n}\pm\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o r_{ij}} \qquad \text{i}$$

ونعرف ان $r_{ij}=p_{ij}R$ وبذلك:

$$U(r)=N\left(\sum_j\frac{1}{p_{ij}^n}\frac{A}{R^n}-\sum_j\pm\frac{1}{p_{ij}}\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_o R}\right)$$

$$=N\left(\frac{B}{R^n}-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R}\right) \qquad \text{ii}$$

اذ ان $B=A\sum_j\frac{1}{p_{ij}}$ و $\alpha=\sum_j\pm\frac{1}{p_{ij}}$.

عند فاصلة الاتزان تكون U عند النهاية الصغرى وبذلك:

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=r_o} = N\left(\frac{-nB}{R^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R^2}\right)_{R=r_o} = 0 \qquad \text{iia}$$

أو:

$$B = \frac{\alpha q^2 r_o^{n-1}}{4\pi\varepsilon_o n} \qquad \text{iii}$$

وبتعويض هذه القيمة في المعادلة ii:

$$U(r_o) = \frac{-N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad \text{iv}$$

ب. ان الاس n يتم الحصول عليه كالأتي:

$$n = \frac{72\pi\varepsilon_o r_o^4}{K\alpha q^2} + 1$$

الحل:

لكي نحصل على n نشتق المعادلة :

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=r_o} = N\left(\frac{-nB}{R^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R^2}\right)_{R=r_o} = 0$$

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o} = N\left[\frac{n(n+1)B}{r_o^{n+1}} - \frac{2\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^3}\right]$$

وبتعويض قيمة $B = \frac{\alpha q^2 r_o^{n-1}}{4\pi\varepsilon_o n}$:

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o} = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^3}(n-1) \qquad \text{v}$$

وبالنسبة لبلورة ايونية حجمها V نكتب $\left[V\left(\frac{dR}{dV}\right)^2\right]_{R=r_o} = \frac{1}{18Nr_o}$.

ولدينا من المعادلات $\frac{1}{K} = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)$ و $\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{dU}{dR}\frac{d^2R}{dV^2} + \left(\frac{dR}{dV}\right)^2\frac{d^2U}{dR^2}$

و $\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{R=r_o} = \left(\frac{d^2R}{dV^2}\right)^2_{R=r_o}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o}$:

$$\frac{1}{K} = \left[V\left(\frac{dR}{dV}\right)^2\right]_{R=r_o}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o}$$

وبذلك من المعادلات:

$$\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R=r_o} = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^3}(n-1) \quad \text{و} \quad \left[V\left(\frac{dR}{dV}\right)^2\right]_{R=r_o} = \frac{1}{18Nr_o}$$

نحصل على:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{18Nr_o}\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o^3}(n-1)$$

أو:

$$n = \frac{72\pi\varepsilon_o r_o^4}{K\alpha q^2} + 1$$

2. اذا ضغطت بلورة ايونية ذات طاقة تنافر كامنة A/r^n بين ايونين بحيث $r_o \to r_o(1-\delta)$. اثبت ان الشغل المنجز في ضغط وحدة حجم البلورة يعطة بوساطة $\frac{1}{2}C\delta^2$، اذ ان $C = \frac{(n-1)\alpha q^2}{8\pi\varepsilon_o r_o}$.

الحل:

لدينا من المعادلة $U(r)=N\left(\frac{B}{R^n}-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o R}\right)$ بالنسبة لبلورة ايونية ذات $2N$ ايون لكل وحدة حجم:

$$U\left[r_o(1-\delta)\right]=N\left(\frac{B}{r_o^n(1-\delta)^n}-\frac{\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o(1-\delta)}\right)$$

$$=\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left[\frac{1}{n}\left(1+n\delta+\frac{n(n+1)}{2}\delta^2\right)-\left(1+\delta+\delta^2\right)\right]$$

$$=\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left[\frac{1}{n}-1+\frac{n-1}{2}\delta^2\right]$$

ونعرف ان $U(r_o)=\frac{-N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right)$ لذلك يكون الشغل المنجز لوحدة الحجم في ضغط البلورة هو:

$$W=\frac{1}{2N}\left[U\left\{r_o(-\delta)\right\}-U(r_o)\right]$$

$$=\frac{1}{2}\frac{\alpha q^2(n-1)}{8\pi\varepsilon_o r_o}\delta^2=\frac{1}{2}C\delta^2$$

اذ ان: $C=\frac{(n-1)\alpha q^2}{8\pi\varepsilon_o r_o}$.

3. اذا كان التفاعل بين جسيمين يعطى بالصيغة:

$$U(r)=-A/r^6+B/r^{12}$$

اذا كانت البلورة اكثر استقرارا عندما تكون المسافة البينية بين الذرات هي $2.821A^o$ والطاقة $7.8eV$. احسب ثوابت الجهد A و B.

الحل:

لدينا: $r_0=2.821A^o=2.821\times10^{-10}m$.

و $U(r_o) = -7.8eV = -7.8 \times 1.6 \times 10^{-19} J = -12.48 \times 10^{-19} J$.

وعندما تكون البلورة مستقرة لدينا:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_o} = \frac{6A}{r_o^7} - \frac{12B}{r_o^{13}} = 0$$

أو:

$$r_o^6 = \frac{2B}{A} \quad \text{و} \quad U(r_o) = \frac{A}{r_o^6} + \frac{B}{r_o^{12}}$$

وبتعويض B من المعادلة $r_o^6 = \frac{2B}{A}$ في المعادلة $U(r_o) = \frac{A}{r_o^6} + \frac{B}{r_o^{12}}$ نحصل على:

$A = -2r_o^6 U(r_o)$ وبذلك $B = -r_o^{12} U(r_o)$

اذن: $A = 2\left(2.821 \times 10^{-10}\right)^6 \times 12.48 \times 10^{-19} = 1.258 \times 10^{-75} Jm$

$B = \left(2.821 \times 10^{-10}\right)^{12} \times 12.48 \times 10^{-19} = 3.170 \times 10^{-133} Jm$

4. **مسافة الاتزان بين اقرب الايونات في بلورة كلوريد الصوديوم هي $2.82A^o$ وثابت مادلنك 1.7476 و $U_{att} = A/r^9$. احسب مساهمة طاقة التماسك بوساطة كل ايون.**

الحل:

طاقة التماسك لكل ايون لبلورة ايونية من $2N$ من الايونات تعطى بالعلاقة:

$$U(r_o) = -\frac{1}{2N}\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{1}{N}\right)$$

لـــــدينا: $\varepsilon_o = 8.82 \times 10^{-12} C^2/Nm^2$ و $q = 1.6 \times 10^{-19} C$ و $\alpha = 1.7476$

و $n = 9$ و $r_o = 2.82A^o = 2.82 \times 10^{-10} m$ وان $1eV = 1.6 \times 10^{-19} J$.

اذن:

$$U(r_o) = -\frac{1.7476\left(1.6\times10^{-19}\right)^2}{2\times4\times3.14\times8.82\times10^{-12}\left(2.82\times10^{-10}\right)}\left(1-\frac{1}{9}\right)J$$

$$= -0.636\times10^{-18}\,J = -3.975\,eV$$

5. وجد عملياً ان طاقة تأين الصوديوم $5.14eV$ وألفة الاليكترون للكلور $3.61eV$. احسب طاقة انتقال الاليكترون لكل ايون. واذا كانت طاقة التماسك لكل ايون بسبب جهد التفاعل بين الجسيمات المختلفة هي $3.975eV$، جد طاقة التماسك الكلية لجزيئة $NaCl$.

الحل:

طاقة انتقال اليكترون من ذرة Na الى ذرة Cl لتكوين زوج ايون $Na^+ - Cl^-$ تساوي طاقة تأين ناقص الفة الاليكترون الى Cl:

طاقة انتقال الاليكترون = $5.14 - 3.61 = 1.53eV$.

طاقة تماسك جزيئة $NaCl$ بسبب جهد التفاعل = $2(-3.975) = -7.950eV$.

اذن طاقة التماسك الكلية لكل جزيئة $NaCl$ = $-7.950 + 1.53 = -6.42eV$.

6. بمعاملة جزيئة الهيدروجين مثل كرة وتكون تركيب $f.c.c$، احسب طاقة التماسك بالكيلوجول لكل مول هيدروجين. اذا علمت ان معامل طاقة لينارد – جونز $\epsilon = 50\times10^{-16}\,erg$.

الحل:

طاقة تماسك N من الجزيئات الكروية تعطى بالمعادلة 38-3 كما ياتي:

$$U(0) = 2.152\,(4N\,\epsilon)$$

ولدينا عدد افوكادرو $N_A = 6.02\times10^{23}$ و $\epsilon = 50\times10^{-16}\,erg$

اذن:

$$U_{(0)} = 2.152\times4\left(6.02\times10^{23}\right)\left(50\times10^{-16}\right)erg\,/\,mole$$

$$= 2.595\times10^{10}\,erg\,/\,mole$$

ولما كان $J = 10^7\ erg$ ، بذلك

$$U_{(0)} = 2.595\ kJ\ /\ mole$$

7. **باستعمال جهد لينارد – جونز، احسب نسبة طاقة الترابط للنيون في تراكيب $b.c.c$ و $f.c.c$، اذ علمت ان مجموع الشبيكة للتركيبين هي:**

Sum	$f.c.c$	$b.c.c$
$\sum_j p_{ij}^{-12}$	12.123	9.114
$\sum_j p_{ij}^{-6}$	14.454	12.253

الحل:

الطاقة الكامنة لبلورة تتبع قانون جهد لينارد – جونز تعطى بوساطة:

$$U = 2N \in \left[\sum_j p_{ij}^{-12} \frac{\sigma^{12}}{R^{12}} - \sum_j p_{ij}^{-6} \frac{\sigma^6}{R^6} \right]$$

وبالنسبة لأوطأ قيمة للطاقة U عند $R = r_o$:

$$\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R=r_o} = 2N \in \left[\sum_j p_{ij}^{-12} \frac{-12\,\sigma^{12}}{r_o^{13}} - \sum_j p_{ij}^{-6} \frac{-6\,\sigma^6}{r_o^7} \right] = 0$$

اذن:

$$\frac{r_o}{\sigma} = \left(\frac{\frac{1}{2}\sum_j p_{ij}^{-12}}{\sum_j p_{ij}^{-6}} \right)^{1/6}$$

وبتعويض القيم يكون لدينا:

$$\left(\frac{r_o}{\sigma}\right)_{f.c.c} = \left(2\frac{12.132}{14.454}\right)^{1/6} = 1.090$$

$$\left(\frac{r_o}{\sigma}\right)_{b.c.c} = \left(2\frac{9.114}{12.253}\right)^{1/6} = 1.069$$

والان فقيمة طاقة الترابط للطاقة U عند $R = r$.

من العلاقة $U = 2N \in \left[\sum_j p_{ij}^{-12}\frac{\sigma^{12}}{R^{12}} - \sum_j p_{ij}^{-6}\frac{\sigma^6}{R^6}\right]$:

$$U(0)_{f.c.c} = 2N \in \left[\frac{12.132}{(1.09)^{12}} - \frac{14.454}{(1.09)^6}\right] = -8.608N \in$$

$$U(0)_{b.c.c} = 2N \in \left[\frac{9.114}{(1.069)^{12}} - \frac{12.253}{(1.069)^6}\right] = -8.234N \in$$

وتكون النسبة:

$$\frac{U(0)_{f.c.c}}{U(0)_{b.c.c}} = \frac{8.608}{8.234} = 1.045$$

أسئلة وتمارين عامة

1. عرف طاقة ترابط البلورة وصف طبيعة الأنواع المختلفة من القوى التي تربط البلورات.
2. وضح ان قوى التجاذب بين ذرات البلورة يجب ان تتغير ببطء أكثر مع المسافة من قوى التنافر.
3. دوّن أصناف البلورات المختلفة وقارن بين خواصها الأساسية. ما المقصود بالبلورة الأحادية؟
4. كيف يمكنك تصنيف المواد البلورية على أساس قوى الترابط المختلفة؟
5. صف الاختلاف بين الرابطة الأيونية والتساهمية والمعدنية في الجوامد.
6. اذا كانت دالة طاقة التنافر في البلورات الأيونية تعطى بالصيغة $re^{-r/\rho}$، اثبت انه عند الاتزان أي عند $r = r_o$، تعطى طاقة الترابط لكل جزيئة بالعلاقة:

$$U(r_o) = \frac{-\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right)$$

واثبت ان عامل المدى ρ يعطى بالعلاقة:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{2}{r_o} - \frac{72\pi\varepsilon_o r_o^3}{K\alpha q^2}$$

اذ ان K الانضغاطية الاديباتية وان α ثابت مادلنك.

7. جد ثابت مادلنك لبلورة أيونية. احسب قيمة ثابت مادلنك لشعاع ببعد واحد الى $2N$ من الايونات شحنها المتعاقبة $\pm q$.
8. عرّف الرابطة الأيونية في الجوامد واشتق علاقة الطاقة الكهروستاتيكية لبلورة أيونية.
9. اذا كانت دالة الطاقة الكامنة تعطى بالعلاقة:

$$U(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$$

جد بدلالة الثوابت A و B قيمة r عندما تكون الطاقة (a) نهاية صغرى عند r_o و (b) صفرا عند r'. ماعلاقة r_o و r'؟ احسب طاقة النهاية الصغرى $U(r_o)$.

الجواب: $r_o = (2B/A)^{1/6}$ ، $r' = (B/A)^{1/6}$،

$r_o = 2^{1/6} r'$ ، $U(r_o) = -A^2/4B$.

10. بافتراض ان دالة الطاقة $U(r) = -A/r + B/r^8$، اثبت ان جسيمين من مركب مستقر عندما تكون $r = r_o = (8B/A)^{1/7}$ وذلك الذي الى هيئة طاقة تجاذب مستقرة هي ثمانية أضعاف طاقة التنافر.

11. ناقش باختصار نظرية بورن Born لطاقة الشبيكة. ما التعديلات التي قام بها بورن وماير على هذه النظرية؟

12. وضّح مصدر قوى فان دير فالس في البلورات الخاملة . بيّن انه بالنسبة الى قوى فان دير فالس تتغيّر طاقة التفاعل على أساس $1/r^6$، اذ ان r الفاصلة بين ذرتين متفاعلتين.

13. على افتراض ان طاقة التفاعل تعطى بوساطة لينارد – جونز، اثبت ان طاقة الترابط لبلورات الغاز الخامل بـ N من الذرات عند درجة حرارة الصفر المطلق هي $U(r_o) = -2.152\,(4N\in)$. وكذلك اثبت ان الانضغاطية الاديباتية بدلالة ثوابت جهد لينارد – جونز $\in$ و σ تعطى بوساطة: $K = \sigma^3/\in$

14. ما الرابطة الهيدروجينية؟ وضحه مع مثال لبلورة أيونية.

الفصل الرابع

حركيات الشبيكة

Lattice Dynamics

4.1 الاهتزازات المرنة في وسط مستمر
4.2 الانماط الطبيعية للاهتزاز في وسط مستمر طوله محدد
4.3 أنموذج البلورة الزنبركي
4.4 حركية سلسلة ذرات متماثلة
4.5 انماط الاهتزاز في شبيكة ببعد واحد ذات طول محدد
4.6 حركيات سلسلة نوعين من الذرات
4.7 حالات خاصة في حل مسألة الشبيكة ثنائية الذرة
4.8 تأثير M و m على طيف التردد
4.9 حركية شبيكة ببعدين
4.10 تهيج اهتزاز شبيكة بلورة ايونية بوساطة الضوء
4.11 الاهتزازات المتموضعة في شبيكة بلورة مشوبة
4.12 تكميم اهتزازات الشبيكة : الفونونات
4.13 كمية حركة الفونون
4.14 قواعد الاختيار لمتجه –موجة وكمية الحركة
4.15 التشتت غير المرن للفوتونات بوساطة فونونات ملطفة
4.16. طيف الفونونات في الجوامد
تمارين عامة محلولة
اسئلة وتمارين عامة