

الفصل الأول: التركيب البلوريمقدمة:

ليس كل مادة صلبة نراها يعني اننا يجب ان ندرسها في مادة فيزياء الحالة الصلبة. ان علم فيزياء الحالة الصلبة الحديث يهتم بدراسة صنف خاص من المواد الصلبة هي المواد البلورية (Crystalline Solid) و الجزء الأكبر من مادتنا سيتناول المواد الصلبة البلورية، كذلك سنتعرف في هذا الفصل على بعض التعريفات الأساسية المهمة المتعلقة بعلم البلورات (Crystallography) مثال على ذلك ان الزجاج والخشب والورق هي مواد صلبة ولكن دراستها تقع خارج نطاق مادتنا.

يمكن تصنيف المواد الصلبة بصورة عامة حسب التصنيفات التالية:

التصنيف الاول: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب نوع الشبكة:

١- البلورات ذات الشبكة البرافيزية Bravais Lattice.

٢- البلورات ذات الشبكة الغير البرافيزية Non-Bravais Lattice.

التصنيف الثاني: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب قابلية التوصيل الكهربائي:

١- المعادن Metals.

٢- اشباه الموصلات (شبه المعدن) Semiconductors.

٣- العوازل Insulator.

٤- انصاف المعادن Half-Metals.

التصنيف الثالث: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب قابلية الخواص المغناطيسية:

١- المواد الدايمغناطيسية Diamagnetic Materials.

٢- المواد البارامغناطيسية Paramagnetic Materials.

٣- المواد الفيرومغناطيسية Ferromagnetic Materials.

٤- المواد ضديد الفيرومغناطيسية Anti-Ferromagnetic Materials.

٥- المواد الفيريمغناطيسية Ferrimagnetic Materials.

التصنيف الرابع: يتم تصنيف المواد الصلبة حسب طاقة الترابط بين ذراتها وجزئياتها:

١- البلورات الأيونية.

٢- البلورات التساهمية.

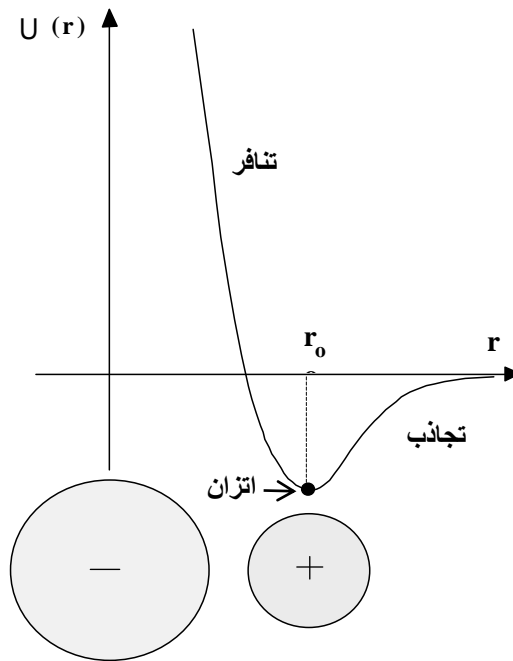
٣- البلورات الجزيئية.

٤- البلورات المعدنية.

لنبدأ بتوضيح الترابط البلوري Crystal Binding وأنواعه. ونعرف طاقة الترابط كما يلي:

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 التنافر. والشكل المجاور يبين الحالات الممكنة للتأثير المتبادل بين ذرتين يمكنها الحركة على المحور r ,



فان الطاقة الكامنة U (potential energy) للمجموعة تساوي الشغل المبذول بفعل قوة كولوم F بين الذرتين. وبالتعبير الرياضي تكون:

$$dU = -F \cdot dr \quad \text{or} \quad F = -\frac{dU}{dr}$$

تكمُن أهمية العلاقة أعلاه في إعطاء تصور مبدئي للوضع بين الذرتين وذلك:

عندما تكون $0 < \frac{dU}{dr}$ (أي كمية موجبة) فإن F تكون سالبة، أي هناك تجاذب بين الذرتين.

عندما تكون $0 > \frac{dU}{dr}$ (أي كمية سالبة) فإن F تكون موجبة، أي هناك تنافر بين الذرتين.

عندما تكون $0 = \frac{dU}{dr}$ فإن $F=0$ ، وهذا يحصل عندما $r = r_0$ وهذه الحالة تسمى حالة الاستقرار لان

طاقة الجهد تكون في حالة النهاية الصغرى.

ولدراسة قوى الربط بين الذرات لتشكيل البلورات سنعمد على هذا المبدأ. فعند اقتراب الذرات بعضها من بعض لتتحد وتكون جزيئاً فإنها تقع تحت تأثير قوى جديدة تختلف عن القوى الموجودة في حالة الذرة المنفردة. تؤدي قوى الجذب إلى تقارب الذرات من بعضها إلى الحد الذي تنشأ معه قوى تنافر بين الإلكترونات، وعند الاتزان تستقر الذرات على مسافة ثابتة في وضع مستقر. وبالتالي تصبح الطاقة الكامنة أقل ما يمكن ويمثل هذا الوضع حالة الاستقرار وتتكون الرابطة بين الذرتين. وعند التأثير على الرابطة بمؤثر خارجي يجعل المسافة بين الذرات أكبر من r_0 فإن قوى الجذب تكون مسيطرة وتعمل على إبقاء الذرتين في حالة ترابط. ولتوضيح هذا المفهوم نعتبر طاقة الجهد لذرتين متجاورتين بينهما مسافة r تعطى بالعلاقة:

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

يمثل الحد الأول قوى التنافر والحد الثاني يمثل قوى التجاذب، حيث الرموز في البسط و المقام هي معاملات موجبة يجب تعيينها. و لايجاد قيم الثوابت نستفيد من حقيقة انه، عندما $r = r_0$ فإن:

$$\left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_0} = k \quad \text{و} \quad \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$$

حيث k ثابت القوة للاصرة (تشبيهاً لها بالمتذبذب التوافقي) و m, n تحدّد حسب نوع الاصرة.

انواع الروابط :Types of Bonds

تتعدد أنواع الروابط بين ذرات العناصر المختلفة طبقاً لأنواع الذرات وظروف الارتباط. وتؤدي الروابط إلى تراص بلايين الذرات بشكل متقارب وتكون الجسم في الحالة الصلبة. يوجد العديد من أنواع الروابط في الجسم الصلب مثل:

١. الروابط الأيونية (Ionic bond).
٢. الروابط التساهمية (Covalent bond).
٣. الروابط المعدنية (Metallic bond).
٤. رابطة فاندربالس (Vander walls bond) او الرابطة الجزيئية.
٥. الرابطة الهيدروجينية.

الرابطة الأيونية IONIC BOND

تتكون الرابطة الأيونية غالباً بين الفلزات و اللافلزات وتعد هذه الرابطة من أقوى الروابط الموجودة في الحالة الصلبة. تتميز ذرات الفلزات بكبر حجمها وصغر جهد تأينها (جهد التأين Ionization Energy هو مقدار الطاقة اللازمة لجعل الذرة المنفردة تفقد إلكترونًا واحداً) وبالتالي سهولة فقد الذرة إلكترونًا والتحول إلى أيون موجب (كاتيون). على النقيض، تتميز ذرات اللافلزات بصغر حجمها وكبر جهد تأينها وكبر ميلها للإلكترون (الميل للإلكترون Affinity Energy هو مقدار الطاقة المنطلقة عندما تكتسب الذرة المنفردة إلكترونًا واحداً) وبالتالي سهولة اكتساب الذرة إلكترون واحد والتحول إلى أيون سالب (أنيون). مع العلم ان الأيونات السابقة الذكر تكون أكثر استقراراً من الذرات وذلك لأن تركيب الذرات يتحول إلى تركيب يشبه تركيب ذرات الغاز الخامل.

بناء على ما سبق، عند تقارب ذرة فلز وذرة لا فلز يتم انتقال إلكترون من ذرة الفلز إلى ذرة اللا فلز ويتكون كاتيون وأنيون (شحنات مختلفة) مما يؤدي إلى حدوث قوى تجاذب كهربائي بينهما وتكوين رابطة أيونية. تعتبر بلورة ملح الطعام (كلوريد الصوديوم NaCl) خير مثال لتكوين مثل هذه الرابطة. ان التركيب

الإلكتروني لذرة الصوديوم ($^{23}\text{Na}_{11}$) هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

بينما التركيب الإلكتروني لذرة الكلور ($^{35}\text{Cl}_{17}$) هو $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

يتضح أن ذرة الصوديوم تميل إلى فقد الإلكترون الموجود في المدار الأخير $3S^1$ وتتحول إلى كاتيون ذو تركيب $1s^2 2s^2 2p^6$ وهو تركيب أكثر استقراراً لأنه يشبه تركيب الغاز الخامل لأقرب عنصر للصوديوم في الجدول الدوري وهو ($^{20}\text{Ne}_{10}$). بينما ذرة الكلور تميل إلى اكتساب الإلكترون الذي ينقصها في مدارها الأخير $3p^5$ وتتحول إلى أنيون ذو تركيب $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ وهو تركيب أكثر استقراراً لأنه يشبه تركيب أقرب غاز خامل ($^{40}\text{Ar}_{18}$).

بعض خصائص الرابطة الأيونية:

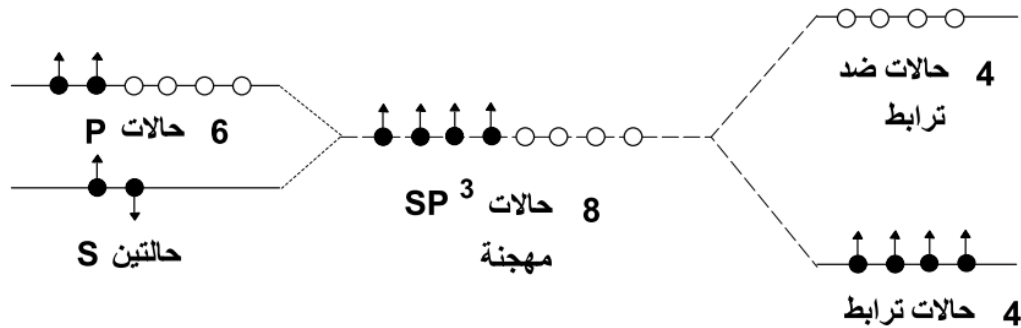
١. الرابطة الأيونية هي رابطة تنشأ نتيجة انتقال إلكترون من ذرة إلى أخرى.
٢. تحدث هذه الرابطة في مركبات المواد الصلبة وليست بين ذرات العنصر الواحد (بين ذرات مختلفة بالنوع).
٣. الرابطة الأيونية هي رابطة قوية ولذلك تتمتع المركبات ذات الاصرة الايونية بنقطة انصهار عالية ومعامل صلابة كبير.
٤. وحيث أن الإلكترونات في الرابطة الأيونية تحتاج كمية طاقة كبيرة جدا لكي تتحرر، فإن المركبات تكون عازلة للكهرباء (ماعدا بالقرب من نقطة الانصهار) وتكون شفافة للأشعة فوق البنفسجية (UV).

الرابطة التساهمية COVALENT BOND

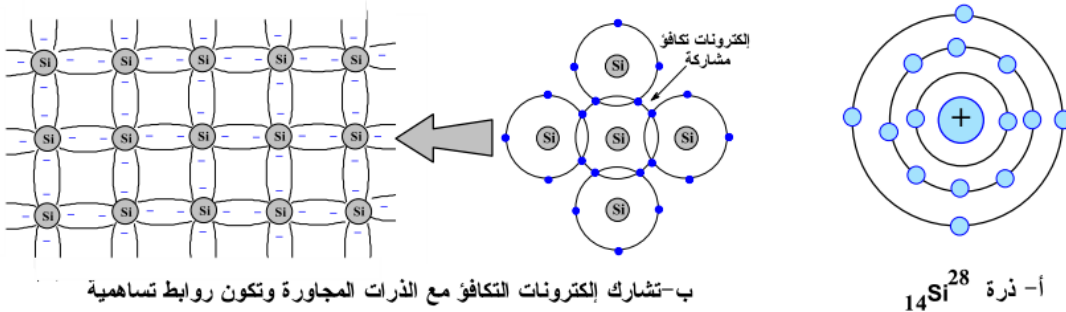
تنشأ الرابطة التساهمية بين الذرات عندما تساهم كل ذرة، بالتساوي، بالإلكترونات تكافؤ مع بعضها البعض، حيث تكتمل الاغلفة الخارجية وتصل كل من الذرتين إلى حالة أكثر استقراراً. تحدث هذه الرابطة بين الذرات المتشابهه (كما في حالة جزيئات الغازات او جزيئات العنصر الصلب)، كما وتحدث بين الذرات المختلفة (كما في حالة المركبات التساهمية).

يتحدد عدد الذرات التي ترتبط معا لتكوين رابطة تساهمية طبقا لنظرية الثمانيات (Octa rule) التي وضعها كوسل ولويس عام 1916. تنص هذه النظرية على أنه بخلاف (الهيدروجين والليثيوم والبريليوم) تميل ذرات جميع العناصر إلى الوصول إلى التركيب الثماني (أى يكون فى المدار الأخير 8 إلكترونات). وبناء على ذلك فإن عدد الذرات التي تكون رابطة تساهمية يساوي $(8-N)$ ، حيث N هو عدد الإلكترونات فى المدار الاخير.

وكمثال لتكوّن الروابط التساهمية سنعرض تكوّن بلورة السيليكون النقى، حيث أن ذرة السيليكون (${}_{14}\text{Si}^{28}$) لها التركيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ وان يمثل المدار الخارجي وبالتالي يحتوى على أربعة إلكترونات. فعند اقتراب ذرتا سيليكون من بعضهما تنشأ بينهما رابطة تساهمية وذلك نتيجة تكون ترابط هجينى من النوع sp و الذي يجعل الذرتين فى أقل طاقة كامنة وتشغل الإلكترونات الثمانية هذه الحالات الجديدة.



ويمكن استخدام نظرية الثمانيات لمعرفة عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة السيليكون. وطبقا لهذه النظرية فإن عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة السيليكون هو $(8-4=4)$ ، وبذلك، تتشارك كل ذرة سيليكون مع أربع ذرات أخرى فى الجوار بإلكترون واحد من الإلكترونات الأربعة فى مستوى التكافؤ، كما يوضح الشكل.



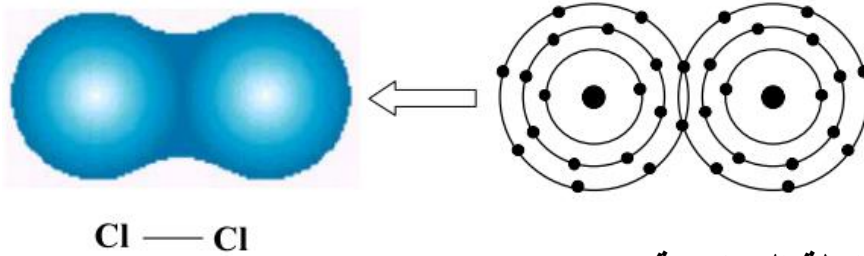
ب- تتشارك إلكترونات التكافؤ مع الذرات المجاورة وتكون روابط تساهمية

أ- ذرة ${}_{14}\text{Si}^{28}$

تؤدي هذه المشاركة إلى وجود 8 إلكترونات تكافؤ في المدار الخارجي لكل ذرة سليكون مما يخلق حالة ثبات كيميائي في البلورة نتيجة تكون أربعة روابط تساهمية وهذه الروابط تجعل ذرات السيليكون متماسكة بعضها مع بعض داخل البلورة.

تكون جزيئة الكلور Cl_2

التركيب الذري لذرة الكلور ($_{17}Cl^{35}$) هو ($1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^5$) ويتضح ان المدار الاخير ($3S3P$) يحتوي على 7 إلكترونات، و طبقاً لنظرية الثمانيات نجد ان ($8-7=1$) اي ان ذرة الكلور تحتاج الى ذرة كلور اخرى لكي تتكون بينهما الرابطة التساهمية. عند ارتباط ذرتي كلور، تساهم كل ذرة بالكترون واحد من المدار (الغلاف) الاخير وبذلك يصبح هذا المدار في كلتا الذرتين مداراً مشبعاً (ممتلئاً ويحتوي على 8 إلكترونات).



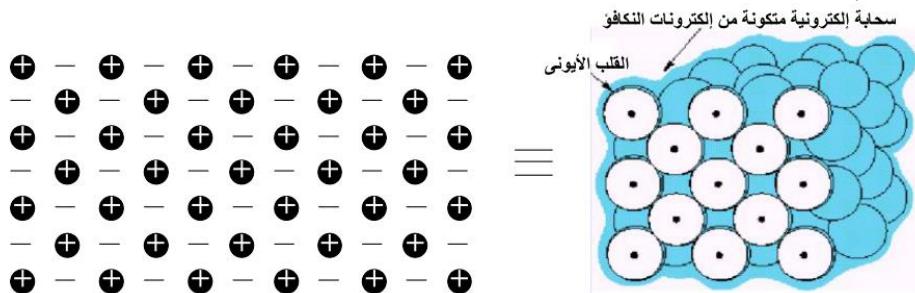
بعض خصائص الرابطة التساهمية:

- ١- تتكون الرابطة التساهمية عن طريق تداخل أحد المدارات الخارجية (الذي به إلكترون واحد مفرد) لأحدى الذرتين مع أحد المدارات الخارجية في الذرة الأخرى والذي به إلكترون واحد أيضاً ويشار إلى هذه العملية بالتهجين
- ٢- يتحدد عدد الذرات اللازمة لعمل روابط تساهمية مع ذرة اخرى طبقاً لقاعدة الثمانيات.
- ٣- توصف الرابطة التساهمية بأنها نقية إذا ما كانت الذرتين المرتبطتين متماثلتين تماماً كما في حالة بلورة السيليكون والكلور والعكس صحيح.
- ٤- لا تعتمد طاقة الجهد للنظام الذي يتكون من روابط تساهمية على المسافة بين الذرات فقط ولكن على الزوايا المتكونة بين الروابط.

٥- تتميز المواد الصلبة التي تتكون عن طريق الروابط التساهمية بأنها تتخذ أشكالاً بلورية مختلفة عن المادة نفسها، مثل أشباه الموصلات وأكسيد الألمونيوم والسليكون وتعتمد خصائص المادة إلى حد كبير على الشكل البلوري الذي انتهت إليه المادة بعد ارتباطها بهذه الطريقة. فعلى سبيل المثال، رغم أن التركيب الكيميائي لكل من الماس والجرافيت هو نفسه (كل منهما عبارة عن كربون) إلا أنه يوجد تباين كبير في خصائصهما نظراً لاختلاف الشكل البلوري لكل منهما، حيث تكون الشبكة البلورية للماس ثلاثية الأبعاد بينما يكون الجرافيت على شكل صفائح سداسية متوازية توجد بينها قوى ربط ضعيفة.

الرابطة المعدنية (الفلزية) METALLIC BOND

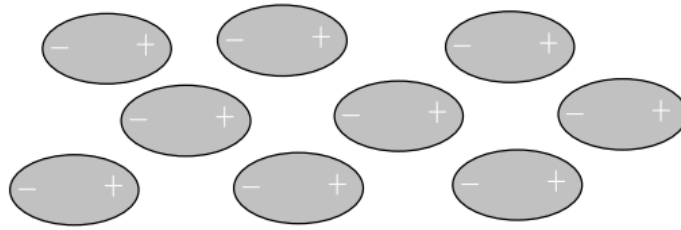
عند تجمع ذرات الفلز معاً في شبكة بلورية تنشأ بين الذرات رابطة من نوع جديد (تسمى الرابطة الفلزية) تجعل هذه الرابطة أيونات الفلز الموجبة تترتب على شكل شبكة بلورية وتجعل إلكترونات مستوى الطاقة الخارجي تتجمع معاً مكونة سحابة إلكترونية حرة الحركة تغمر كل تجمع أيونات الفلز الموجبة. وبذلك يمكن تخيل المعدن كما لو كان مكون من أيونات موجبة (مرتبة الشكل) تسبح في بحر من الإلكترونات السالبة، أي أن الرابطة الفلزية تنتج من السحابة المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة في الفلز وإيونات الفلز الموجبة وتؤدي هذه الرابطة إلى تقليل قوى التنافر بين الأيونات الموجبة في الشبكة البلورية. إن جودة كل من التوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري في الفلزات تُعزى إلى السحابة الإلكترونية المتكونة من إلكترونات التكافؤ الحرة. تعتمد قوة الرابطة الفلزية على عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز، حيث تزداد قوة الربط كلما زاد عدد إلكترونات التكافؤ في ذرة الفلز وبالتالي تصبح البلورة أكثر صلابة وأعلى في درجة الانصهار وفي التوصيل الكهربائي والحراري.



MOLECULAR BOND الرابطة الجزيئية

تتكون هذه الرابطة في كثير من المواد التي لا تحتوى على أي من الروابط السابقة، كما هو الحال في الغازات الخاملة. في هذه الغازات نجد أن المدار الأخير يكون ممتلاً ويكون التجاذب بينها ضئيلاً جداً في درجات الحرارة والضغط العادي. لا يمكن تكثيف هذه الغازات إلا عند درجات حرارة منخفضة. وقد أعزى بعض العلماء ذلك إلى وجود قوى ضعيفة جداً بين الذرات أو الجزيئات وتسمى قوى فان درفالز (Van Der Waal).

فقد افترض العالم فان درفال أن الذرات أو الجزيئات تتكون ما يسمى بثنائي القطب الكهربائي. تنشأ قوى جاذبة بين الذرات نتيجة التجاذب الكهروستاتيكي بين نواة ذرة ما وإلكترونات ذرة أخرى، كما توجد قوى تنافر بين نواة ذرة ما ونواة الذرة الأخرى. تكون محصلة هذه القوى السابقة قوى جاذبة ضعيفة ولكنها فعالة على المدى القصير بين الذرات وتؤدي إلى ترابط ضعيف وتكوين ثنائي قطب ولذلك تكون الرابطة طويلة. من أمثلة المواد التي تتضمن هذه الروابط: الجرافيت وبلورات الغازات الخاملة، كما تتواجد هذه الروابط بين أسطح طبقات مادة المايكا. تتميز المركبات التي تتضمن هذه الروابط بمعامل تمدد كبير. ويكون التوصيل الكهربائي في المركبات الجزيئية ضعيفاً جداً ويمكن اعتبارها مواد عازلة (ما عدا بعض الاستثناءات).



تنشأ الرابطة من التجاذب بين ثنائيات القطب الكهربائي

HYDROGEN BOND الرابطة الهيدروجينية

تنشأ هذه الرابطة عند اتحاد ذرتين مختلفتين في الشحنة الكهربائية وتكوين رابطة تساهمية. والمثال الجيد لهذه الرابطة هو عندما تتحد ذرتي الهيدروجين مع ذرة الأوكسجين لتكوين جزيئة الماء. ونظراً للاختلاف الكبير في الشحنة الكهربائية وكذلك اختلاف في الحجم بين الذرتين المتصلين برابطة تساهمية فإن الإلكترونات المساهمة في الرابطة تقضى وقتاً أكبر نسبياً حول نواة الذرة الأكثر سالبيه كهربائية (الأوكسجين)