

الباب الأول

الترابط فى المواد الصلبة

Bonding in Solids

تتواجد المادة فى الطبيعة فى إحدى الصور الثلاثة الصلبة، السائلة أو الغازية، ويمكن تحويلها من صورة إلى أخرى باستخدام ظروف مناسبة. فالمادة الصلبة يمكن تحويلها إلى سائلة إذا سخنت إلى درجة حرارة انصهارها، وإذا بردت لتتحول من حالتها السائلة إلى حالتها الصلبة تبريدا بطيئا فإن ذرات هذه المادة تأخذ ترتيبا هندسيا منتظما مكونة بذلك التركيب البلورى (crystal structure)، أما إذا كان التبريد فجائيا، وذلك بواسطة وضع المادة السائلة فى وسط من الهيليوم السائل (4 K) أو النيتروجين السائل (77 K)، فإن ذرات السائل التى تتحرك حركة عشوائية لا تتمكن من ترتيب نفسها ترتيبا هندسيا كما فى الحالة السابقة، وتصبح المادة الصلبة الناتجة ذات تركيب عشوائى أى زجاجى البنية (Glassy structure)، مثل هذه المواد تسمى بالمواد غير المتبلورة (non-crystalline) أو التى لا شكل لها (amorphous) بمعنى أنها تتخذ ترتيبا عشوائيا (random).

وخلال هذا الكتاب سينصب اهتمامنا بشكل أساسى على دراسة المواد الصلبة البلورية، التى يعتمد شكل تركيبها على نوع الترابط بين ذراتها، فمثلا:

- ١- بعض البلورات تتكون من ذرات متعادلة، وهى قليلا ما تتشوه بواسطة قوى الارتباط الداخلية، وينتمى لهذا النوع بللورات الغازات الخاملة فى حالتها الصلبة.
- ٢- كثير من البلورات تتكون من أيونات موجبة وأخرى سالبة، مثل ملح الطعام NaCl.
- ٣- بللورات المعادن الفلزية القلوية (الأماليدات alkalides) تتكون من أيونات كبيرة الحجم نسبيا محاطة بسحابة من الشحنات السالبة (بحر من إلكترونات التوصيل) وينشأ عنها ما يسمى بالرابطة المعدنية.

٤- كثير من البلورات تتكون من ذرات متعادلة، حيث تتشارك إلكترونات التكافؤ فى

الربط بين الذرات المتجاورة، وينتمى لهذا النوع كل من السيليكون والكربون.... إلخ.

هـ- كذلك توجد بللورات مكونة من جزيئات متعادلة الشحنة والتي يكون التأثير المتبادل فيما بينها ضعيفا. ويمثل هذا النوع العديد من البللورات المكونة من الجزيئات العضوية.

وفي الواقع، تتواجد المادة في حالتها الصلبة المستقرة بسبب قوى التفاعل ذات الطبيعة الكهربية بين مكوناتها التي تتمثل في قوى تجاذب تعمل على ربط مكونات المادة وعدم إفلاتها بعيدا عن بعضها، وقوى تنافر تعمل على منع هذه المكونات من الاندماج. وفيما يلي سوف نناقش باختصار طبيعة هذه القوى.

1- قوى فان ديرفال Van der waals forces

يرجع الترابط بين أى ذرتين أو جزيئين بشكل عام إلى قوى فان ديرفال، التي اقترحت في البداية لتصف حالة الغازات الحقيقية من خلال العلاقة الآتية:

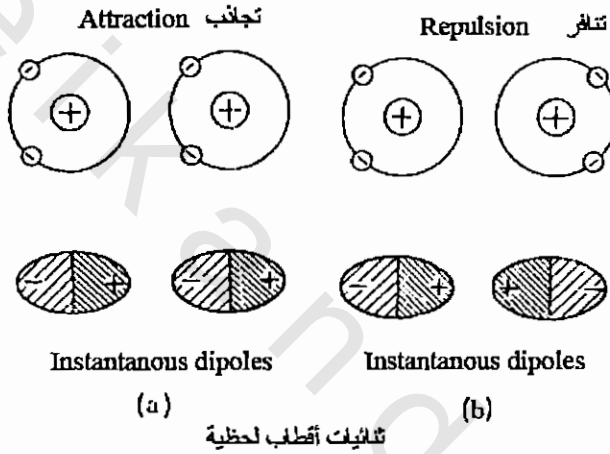
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1-1)$$

حيث T ، V ، P هي ضغط وحجم ودرجة الحرارة المطلقة للغاز على الترتيب، وكل من b ، a ثوابت. وأضيفا الحدان $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ ، $(-b)$ على المعادلة العامة للغازات كتصحيح يأخذ في الاعتبار تأثير قوى التجاذب والتنافر بين جزيئات الغاز الحقيقي. هذا النوع من طاقة الترابط المعطى بالعلاقة (1-1)، التي تبدو مثالية فى وصف التفاعل بين جزيئات المواد ذات الروابط الكيميائية المشبعة مثل (O_2 , H_2 , CH_4 , ...) وكذلك بين ذرات الغازات الخاملة، تتواجد أيضا فى حالتى الغازات والأجسام الصلبة، حيث تظهر فى ثلاث صور هي:

أ - تفاعل التشتت Dispersion interaction

لتوضيح طبيعة هذا التفاعل دعنا نأخذ مثلا بسيطا لذرتين من الهيليوم. نعلم أن توزيع الكثافة الإلكترونية فى ذرة الهيليوم متماثل كرويا، ولذلك فإن متوسط قيمة عزمها الكهربى يساوى صفرا. ولما كانت مواضع الإلكترونات لحظية بسبب تغيراتها السريعة، فإنه تنشأ ثنائيات أقطاب كهربية لحظية أيضا، وعند اقتراب ذرتى الهيليوم يحدث تأثير إلكترونى متبادل يؤدي إلى ارتباط حركة الإلكترونات فى الذرتين وظهور

قوى تفاعل بينهما، حيث تنشأ قوى تجاذب بين ثنائيات القطب في اللحظة التي تكون فيها مواضع الإلكترونات كما في شكل (1-1.a) وقوى تنافر في الحالة الميمنة في شكل (1-1.b). وحيث إن الوضع الأول (شكل 1-1.a) يؤدي إلى تقليل طاقة النظام أى يؤدي إلى استقراره، فإنه هو الأكثر احتمالاً والأكثر تكراراً، وبالتالي يكون هو المسئول عن قوة الجذب الدائمة بين ذرات الهيليوم. هذه القوة تعرف بقوة التشتت (Dispersion force) وتعزى إلى ارتباط حركة إلكترونات الذرات المتجاورة، حيث يقوم ثنائي القطب في إحدى الذرات باستقطاب الذرة الأخرى ليكون بها ثنائي قطب مستحثاً مؤدياً بذلك إلى ظهور قوة التجاذب كما في شكل (1-1.a).



شكل (1-1): قوى التفاعل بين ذرتى الهيليوم

ولقد وجد العالم لندن (F. London) عام ١٩٣٠ أن قيمة طاقة تفاعل التشتت (U_d) بين جسيمين يمكن حسابها من العلاقة التالية:

$$U_d = -\frac{3}{4} \frac{P^2 E_{exc}}{r^6} \quad (1-2)$$

حيث P هي الاستقطابية (Polarizability) لمادة الجسيمين وهى النسبة بين عزم ثنائي القطب M_d وشدة المجال المؤثر \mathcal{E} ، أى أن $P = \frac{M_d}{\mathcal{E}}$ ، E_{exc} - طاقة إثارة الجسيمين، r - المسافة بينهما.

ب - التفاعل التوجيهي Orientational interaction

يوجد تفاعل كهروستاتيكي بين ثنائيات الأقطاب (خاصة فى حالة الجزيئات القطبية) يعمل على توجيهها وتنظيمها فى الوضع المناسب لأقل طاقة ممكنة للنظام مثل

الوضع الموضح في شكل (٢-١). هذا الوضع يمكن أن يكون أكثر استقرارا في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تعطى طاقة التفاعل التوجيهي U_{or} بالعلاقة الآتية:

$$U_{or} = - \frac{M_d^2}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1-3)$$

ϵ_0 - ثابت العزل للفراغ.

وفي درجات الحرارة العالية، فإن اتجاهية العزوم تتشوه بواسطة الحركة الحرارية لثنائيات الأقطاب، حيث تمكن كيسوم (W. H. Kessom) من استنتاج قيمة لطاقة تفاعل التوجيه للجزيئات القطبية تعطى بالعلاقة الآتية:

$$U_{or} = - \frac{M_d^4}{24\pi^2 \epsilon_0^2 k_B T r^6} \quad (1-4)$$

حيث k_B هو ثابت بولتزمان (Boltzman's constant)



شكل (٢-١): توجه العزوم في الجزيئات القطبية

ج - تفاعل الحث Induction interaction

في حالة الجزيئات القطبية ذات الاستقطابية العالية يظهر عزم مستحث إضافي (الخط المنقط - شكل ٣) نتيجة لقوة تأثير مجال ثنائي القطب الثابت. ولقد بين ديبي «Debye» أن طاقة التجاذب التبادلي بين ثنائي القطب الأصلي للجزيء الأول - وثنائي القطب المستحث للجزيء الثاني لا تعتمد على درجة الحرارة وتعطى طاقة تفاعل الحث U_{in} بالعلاقة التالية:

$$U_{in} = - \frac{P M_d^2}{8\pi\epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (1-5)$$



شكل (٣-١): العزم المستحث في الجزيئات القطبية

وعموما، عند تقريب جزيئين من بعضهما فإن أنواع التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن أن تساهم في طاقة التفاعل الكلية للنظام U ، حيث:

$$U = U_d + U_{or} + U_{in}$$

الجدول (١) يعطى النسبة المئوية لمساهمات طاقات التفاعل المختلفة فى طاقة الترابط الكلية لفان ديرفال فى حالات الماء، الأمونيا، كلوريد الهيدروجين، أول أكسيد الكربون.

المادة	U_d %	U_{in} %	U_{or} %
الماء Watar	19	4	77
الأمونيا Ammonia	50	5	45
كلوريد الهيدروجين Hydrogen Chloride	81	4	15
أول أكسيد الكربون Carbon monoxide	100	-	-

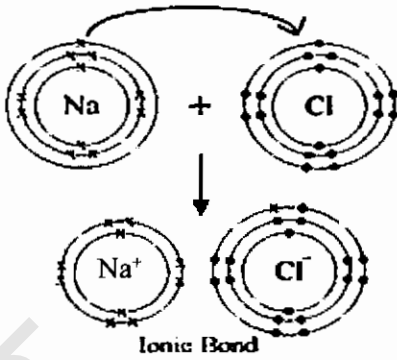
جدول (١) : النسب المئوية لطاقات التفاعلات U_d , U_{in} , U_{or} فى طاقة الترابط لفان ديرفال

١- الرابطة الأيونية Ionic bond

الرابطة الأيونية هى عبارة عن قوة جذب كهربية (طبقا لقانون كولوم) بين أيونات المادة مختلفة الشحنة، لذا فهى تظهر بوضوح فى المركبات المكونة من العناصر الفلزية القلوية (Alkaline metals) التى تلى الغازات الخاملة فى الجدول الدورى وعناصر الهاليدات (halides) التى تسبقها، حيث تحدث عملية انتقال لإلكترون المدار الأخير لذرة الفلز ليكتمل المدار الأخير فى ذرة الهاليد ويتحوला إلى آيون فلز موجب وآيون هاليد سالب، وذلك لأن الذرة تميل دائما لإكمال مدارها الأخير سواء بفقد أو اكتساب الإلكترونات. ومثال ذلك مركب كلوريد الصوديوم، فعندما تقترب ذرتا الصوديوم والكلور يحدث انتقال لإلكترون ذرة الصوديوم إلى ذرة الكلور ليكونا الأيونين Na^+ ، Cl^- (شكل ١-٤)، ويحدث الترابط بين الأيونين ويتكون المركب NaCl. ويطلق على هذا الترابط بالرابطة الأيونية. وتعطى طاقة التجاذب الأيونى U_{att} بالعلاقة الآتية :

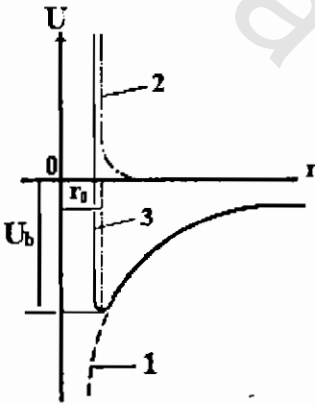
$$U_{att} = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1 - 6)$$

حيث تمثل q شحنة كل من الأيونين.



شكل (٤-١) : الرابطة الأيونية للمركب NaCl

شكل (٥-١) يبين تغير طاقة الربط الأيونية مع المسافة بين الذرات. عند اقتراب الذرات من بعضها تزداد طاقة التجاذب بين الأيونات (منحنى ١)، وعند قيمة معينة للمسافة r بين الذرات تبدأ قوة التنافر في الظهور وتزداد مع اقتراب الذرات من بعضها البعض (منحنى ٢). وتصبح الرابطة بين الذرات مستقرة (حالة الاتزان) عندما تتساوى قوتا التجاذب والتنافر، حيث تكون طاقة الربط للنظام نهاية صغرى (منحنى ٣) وتكون قيمتها مساوية لقيمة U عند قيمتها الصغرى.



شكل (٥-١) : طاقة الربط الأيونية

وتبين العلاقة (٦-١) أن القيمة المطلقة لطاقة التجاذب تزداد باطراد إلى مالا نهاية مع نقص المسافة r إلى الصفر. ويعنى ذلك اقتراب الأيونات والتحامها معا. وطبقا لمبدأ باولي (الذى يقضى بأنه لا يمكن لفيرميونين من نوع واحد أن يشغلا حالة كمومية «كمية» واحدة في وقت واحد) تسعى الإلكترونات لشغل الحالات الخالية ذات

الطاقات الأعلى مسببة زيادة طاقة النظام، وبالتالي تنشأ قوة تنافر وتزداد بسرعة مع نقص r محاولة منع تداخل الحالات الإلكترونية بحيث لا تشغل أى حالة بأكثر من إلكترونين (شكل ٦-١). ولقد اقترح بورن ولاند (Born & Lande) أن طاقة التنافر U_{rep} بين أيونين تتناسب طرديا مع $\frac{1}{r^n}$ وتعطى بالعلاقة الآتية:

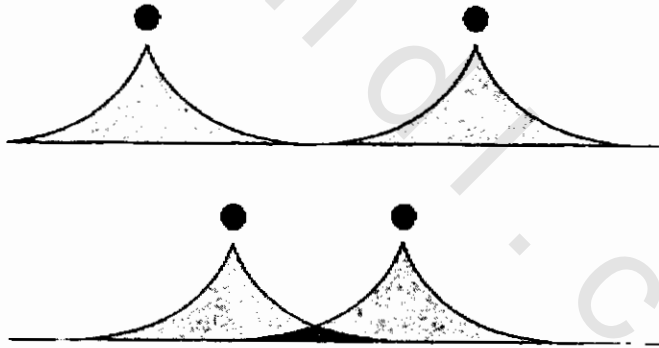
$$U_{rep} = \frac{B}{r^n} \quad (1 - 7)$$

حيث B ثابت التناسب، - عدد ينحصر بين ٥ & ١٢ ويعرف بأس بورن Born exponent وتحدد قيمته عمليا من قياسات الانضغاطية Compressibility β للمادة الصلبة، التي تعرف بالعلاقة التالية:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right) \Big|_{T=const.}$$

وتعطى الطاقة الكلية للتفاعل U بين أيونين (منحنى ٣ شكل ٥-١) بالعلاقة الآتية:

$$U = U_{att} + U_{rep} \\ = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (1 - 8)$$



شكل (٦-١) : تداخل الحالات الإلكترونية وظهور قوة تنافر طبقا لمبدأ باولي

عند النهاية الصغرى تتساوى قيمتا التجاذب والتنافر، حيث يكون:

$$\frac{dU}{dr} \Big|_{r=r_0} = \frac{d}{dr} \left(\frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \right) \Big|_{r=r_0} = 0$$

ومنها نجد أن :-

$$B = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{r_0^{n-1}}{n}$$

وبالتعويض عن B في العلاقة (٨-١) نحصل على طاقة الربط U_b كالتالي :

$$U_b = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1 - 9)$$

وتكون طاقة الشبكية البلورية التي تحتوى على عدد N من الجزيئات هي :

$$U_{\text{lattice}} = -N\Lambda \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (1 - 10)$$

حيث Λ ثابت مادلونج (Madelung Const) ، وهو معامل يأخذ في الاعتبار تأثير تفاعل الجزيء مع بقية الجزيئات المجاورة. جدول (٢) يعطى مقارنة بين قيم طاقات الربط المقاسة عمليا وقيمها المحسوبة من المعادلة (١٠-١) ، والتي تبين اتفاق القيم العملية مع النظرية.

البلورة	$U_b (10^3) / \text{mole}$	
	التجربة	النظرية
NaCl	752	754
KI	650	630
RbBr	635	645
CsI	595	585

جدول (٢-١) : مقارنة بين القيم العملية والنظرية لطاقة الربط الأيونية لبعض المواد.

وتتميز البلورات الأيونية بالخصائص التالية :-

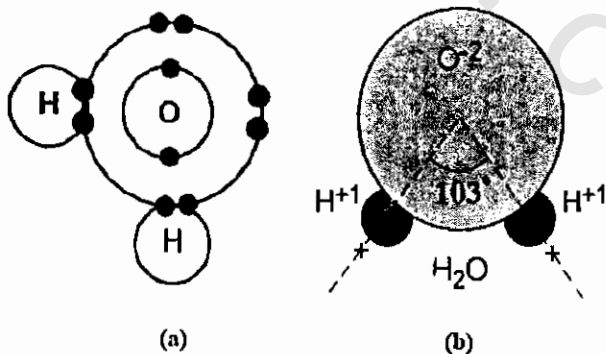
- ١- معظم تركيباتها البلورية من النوع متمركز الأوجه F.C.C مثل NaCl أو متمركز الحجم B.C.C مثل CsCl.
- ٢- تمتلك شفافية عالية high Transparency للضوء المرئي.
- ٣- تعتبر هذه البلورات في حالتها الصلبة عازلات كهربية لاتساع المنطقة المحرمة بها.
- ٤- عند درجات الحرارة العالية تمتلك هذه البلورات موصلية كهربية ليست كبيرة تتم عن طريق التوصيل بالأيونات.

٥- كما يعتبر استنتاج أس بورن من الفوائد الهامة لمعادلة طاقة الربط للأيونات البللورية.

٢- الرابطة التساهمية Covalent bond

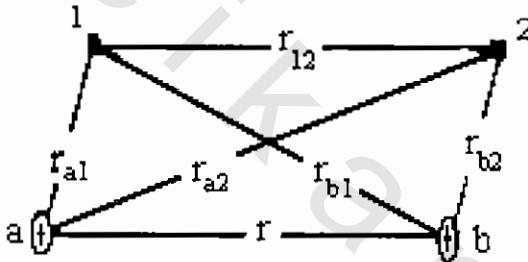
لا يمكن أن نعزى وجود الترابط بين الجزيئات N_2, O_2, H_2, \dots etc بالإضافة للتركيب البللوري الماسي (Diamond) إلى الرابطة الأيونية أو إلى رابطة فان ديرفال. وذلك لأن الذرات المتشابهة (من نوع واحد) لا يمكنها تكوين أيونات مختلفة الشحنة مثل حالة الفلز - هاليد. من جانب آخر، فالرابطة بين جزيئات N_2, O_2, H_2 أقوى بكثير من رابطة فان ديرفال، لذلك يمكن أن يكون دور قوة فان ديرفال في هذه المركبات هو فقط تصحيح صغير لقوة الترابط الأساسية لهذه الجزيئات، والتي عرفت بالرابطة التساهمية. شكل (٧-١) يبين مشاركة ذرتي الهيدروجين مع ذرة الأكسجين لتكوين الرابطة التساهمية لجزيء الماء.

ولمعرفة طبيعة هذه الرابطة دعنا ندرس حالة جزيء الهيدروجين، لذلك نفرض وجود ذرتين من الهيدروجين تفصلهما المسافة r ، وأن $1, 2$ يمثلان إلكترونات هاتين الذرتين؛ a, b تمثلان نواتيهما على الترتيب. المسافات بين مكونات الذرتين موضحة على الرسم في شكل (٧-١). ومن المعروف أن قيمة كثافة السحابة الإلكترونية (الدالة الموجية) التي تصف حالة الإلكترون في الذرة تقل سريعا مع زيادة المسافة من النواة. لذلك فإن احتمال تواجد الإلكترون 1 بالقرب من النواة b أو الإلكترون 2 بالقرب من النواة a يكون صغيرا جدا. وكما بينت الحسابات أنه إذا كانت $r \approx 50 \text{ \AA}$ فإن عدد



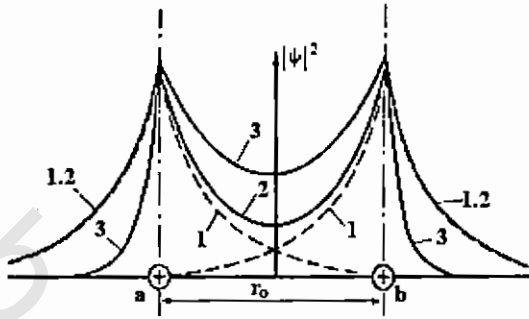
شكل (٧-١) : الرابطة التساهمية لجزيء الماء

مرات تردد أو اقتراب الإلكترون لنواة الذرة الأخرى يعادل مرة واحدة كل 10^{12} سنة. هذا يعنى أن الذرتين يمكن اعتبارهما ذرتين معزولتين عن بعضهما. فإذا كانت E_0 تمثل طاقة أى من الذرتين فى الحالة المستقرة ground state، فإن طاقة النظام المكون منهما تساوى $2E_0$. وعندما تقترب الذرتان من بعضهما فإن احتمال اقتراب الإلكترون من نواة الذرة الأخرى يزداد. ولقد وجد أنه عندما تكون $r \approx 50 \text{ \AA}$ فإنه يحدث تداخل بين السحابتين الإلكترونية للذرتين ويزداد تردد الانتقال للإلكترون بين نواتى الذرتين إلى 10^{14} مرة فى الثانية. وكلما اقتربت الذرتان أكثر فأكثر يزداد تردد الانتقال أكثر فأكثر. وهذا يعنى أنه لا يمكن فى هذه الحالة أن ننسب أحد الإلكترونين لنواة بعينها، وإنما كلاهما ينتمى إلى كلتا النواتين، أى أنهما متجمعان collectivized أو متشاركان، وهذا هو جوهر الرابطة التساهمية.



شكل (١-٨) : المسافات بين مكونات ذرتى الهيدروجين

عملية تجميع (تشارك) الإلكترونين يصاحبها تغير فى كل من توزيع الكثافة الإلكترونية $|\psi|^2$ ، حيث ψ هى الدالة الموجية المصاحبة للإلكترون، وكذلك فى طاقة النظام مقارنة بالطاقة الكلية للذرتين المعزولتين. الخطان المتقاطعان ١ فى شكل (١-٩) يمثلان كثافة السحابة الإلكترونية لكل من الذرتين المعزولتين. الخط الرفيع المتصل ٢ يمثل الكثافة الكلية الناتجة من جمع كثافتى السحابتين الإلكترونية للذرتين المعزولتين، أما الخط السميك المتصل ٣ فإنه يمثل التوزيع الفعلى للكثافة الإلكترونية عبر المحور الواصل بين نواتى الذرتين نتيجة تشارك الإلكترونين. نلاحظ من شكل (١-٩) أن كثافة الشحنة الإلكترونية بين ذرتى جزيء الهيدروجين تقل بسرعة فى حالة التوزيع الفعلى للسحابة الإلكترونية مقارنة بالكثافة الناتجة من أى من الذرتين المعزولتين وذلك بالابتعاد قليلا خارج المسافة بينهما، وتكون هذه الكثافة داخل المنطقة بين النواتين أكبر من محصلة كثافة الذرتين المعزولتين. هذه السحابة الإلكترونية ذات الكثافة العالية والتي تملأ المسافة بين النواتين تكون مصحوبة دائما بنقصان فى طاقة النظام، مما يؤدي إلى ظهور قوة تجاذب بين ذرات هذا النظام.



شكل (1-9) : توزيع الكثافة الإلكترونية

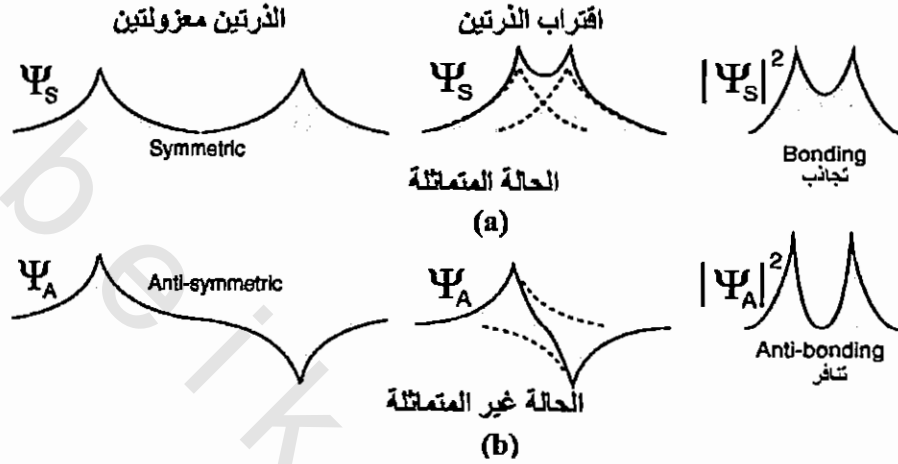
وهذا يعنى أن عملية تجميع (تشارك) زوج الإلكترونات تؤدي إلى تقارب نواتي الذرتين بعضهما إلى بعض، وهو ما يعرف بالرابطة التشاركية أو التساهمية.

القوة بين الذرات واتجاهية الحركة المغزلية

من النتائج الهامة للنظرية الكمية أنه عند إعادة توزيع إلكترونين بين ذرتين من نفس النوع تنشأ قوة جذب قوية إذا كانت الحركة المغزلية للإلكترونين في اتجاهين متضادين (antiparallel) أو قوة تنافر قوية إذا كانت الحركة المغزلية موحدة الاتجاه (Parallel). وعرفت الحالة الأولى بالحالة المتماثلة (Symmetric) بسبب تجميع السحابة الإلكترونية وتمائل توزيعها حول الذرتين، حيث تكون محصلة الحركة المغزلية مساوية للصفر، مما يؤدي إلى نشوء قوة تجاذب أو ترابط (شكل 1-10 a). والحالة الثانية عرفت بغير المتماثلة antisymmetric بسبب تفرق وتباعد السحابة الإلكترونية بين الذرتين، حيث تكون محصلة الحركة المغزلية لا تساوى صفراً، وبالتالي تنشأ قوة تنافر شكل (1-10. b) ولمزيد من الإيضاح دعنا نتصور أن ذرتي هيدروجين تم دفعهما ليقتربا من بعضهما لأقصى ما يمكن شكل (1-11)، وهو الوضع الذي يكون فيه بروتونا الذرتين في حالة تلامس تقريبا، وباعتبار طاقة النظام الإلكتروني فقط دون حساب طاقة التنافر الكهربائية بين البروتونين، فإن الحركة المغزلية للإلكترونين تكون :

- أ- إما في اتجاهين متضادين (شكل 1-11-a) ويكون مبدأ باولي بلا تأثير، حيث وجد أن الإلكترونين في هذه الحالة يرتبطان بطاقة تساوى 126.526×10^{-19} ج.
ب- أو في اتجاه واحد (شكل 1-11-b) ويكون تأثير مبدأ باولي متمثلاً في إجبار

إلكترون للانتقال من المدار الذري $1s \uparrow$ إلى المدار $2s \uparrow$ ، حيث تقل طاقة ربطهما لتصبح مساوية $J = -95.127 \times 10^{-19}$. الفرق الطاقى بين الحالتين b & a والذي يساوى $J = -31.399 \times 10^{-19}$ يمثل مقدار الزيادة فى طاقة التنافر.



شكل (1-1): التوزيع الإلكتروني بين ذرتين وظهور قوى التجاذب والتنافر بينهما

وعموماً، لقد أكدت نتائج الحسابات الكمية لطاقة الربط لجزيء الهيدروجين التي توصل إليها العالمان لندن F. London وهتلر W. H. Heitler عام 1927م أن قيمة طاقة النظام المكون من ذرتين متجاورتين من الهيدروجين تعتمد على اتجاهية الحركة المغزلية للإلكترونات وأن قيمتها عندما تكون الحركة المغزلية للإلكترونات متضادة الاتجاه والتي تعرف بالحالة المتماثلة تعطى كالتالى:

$$U_s = 2E_0 + \frac{K+A}{1+S^2} \quad (1-11)$$

وقيمتها U_a عندما تكون الحركة المغزلية متضادة الاتجاه والتي تعرف بالحالة غير المتماثلة تعطى بالعلاقة التالية :

$$U_a = 2E_0 + \frac{K-A}{1-S^2} \quad (1-12)$$

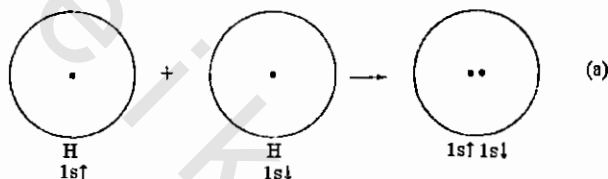
حيث: $2E_0$ - الطاقة الكلية للذرتين المعزولتين، K - طاقة التفاعل الكهروستاتيكي (محصلة طاقة كولوم للجسيمات المشحونة بالنظام - وإشارته سالبة)، A - طاقة التفاعل التبادلي الناتجة من تبادل وضع الإلكترونات بين الذرات وإشارته سالبة وقيمتها

المطلقة أكبر من القيمة المطلقة لطاقة التفاعل K أى أن: $|K| \gg |S, A|$ - تكامل التداخل للسحابات الإلكترونية Overlap integrals وقيمته تقع فى المدى $0 \leq S \leq 1$.

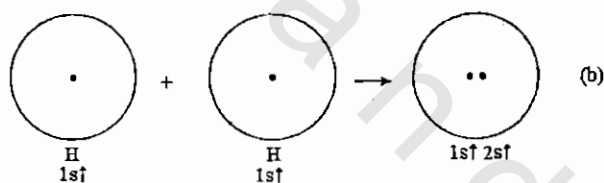
بالتعويض عن قيم K, A, S فى العلاقاتين (١١-١)، (١٢-١) نجد أن:

$$\begin{aligned} U_s &< 2E_0 \\ \& \quad U_a > 2E_0 \end{aligned} \quad (1-13)$$

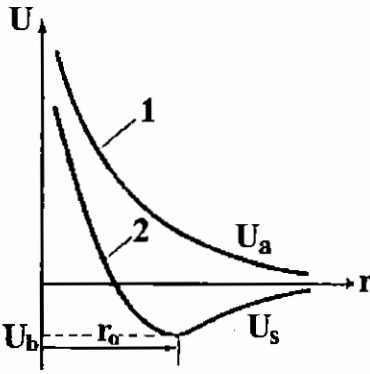
أى أن طاقة النظام فى الحالة المتماثلة أصغر من طاقته عندما تكون الذرتان معزولتين والعكس صحيح، لذلك تظهر قوة تجاذب فى الحالة الأولى وقوة تنافر فى الحالة الثانية.



شكل (١١-١): تأثير مبدأ باولى على طاقة التنافر



شكل (١٢-١) يوضح اعتماد كل من U_s, U_a على $\frac{r}{a}$ ، حيث r - المسافة بين الذرتين، $a = 0.529 \text{ \AA}$ وتعرف بنصف قطر بوهر (المستوى الصفرى للطاقة أخذ عند $2E_0$). يتضح من الشكل أنه فى الحالة غيرالمتماثلة تزيد طاقة النظام بثبات مع اقتراب الذرتين بعضهما من بعض (المنحنى ١)، مما يؤكد على وجود قوة تنافر، وفى الحالة المتماثلة (منحنى ٢) نلاحظ تناقص طاقة النظام مع نقصان r حتى القيمة $r=r_0$ ثم تبدأ فى الزيادة مع نقصان r عن القيمة، وذلك بسبب ظهور قوة تنافر كبيرة يمكن تفسيرها على أساس مبدأ باولى. القيمة الصغرى لطاقة الوضع عندما $r=r_0$ تجعل استقرار نظام ذرتى الهيدروجين (جزء الهيدروجين) ممكنا، ولفك هذا الترابط يلزم تزويد النظام بطاقة تكافىء عمق بئر الجهد U_0 .



شكل (١٢-١): اعتماد طاقة النظام لذرتين على مسافة بينهما

وتظهر القيم العملية $٠,٧٥٣$ ، $٤,٣٨$ ، والنظرية $٠,٧٣٥$ ، $٤,٣٧$ لكل من $r_0(\text{\AA})$ ، U_b (ve) على الترتيب تطابقا واضحا بين القيم التجريبية والنظرية. قيم طاقة الربط U_b لبعض جزيئات الغازات والبلورات ذات الرابطة التساهمية المعطاة في جدول (٣-١) تبين أن الرابطة التساهمية قوية جدا، حيث تكون قيم الطاقة في حدود من ١٠° إلى $١٠^٦$ جول/ جزيء، جرامى أو تزيد.

U_b للغاز (10^5 J / mole)		U_b للبلورة (10^5 J / mole)	
CO	10.8	C	6.8
N ₂	9.5	Si	4.4
O ₂	5.0	Ge	3.5
H ₂	4.4	-	-

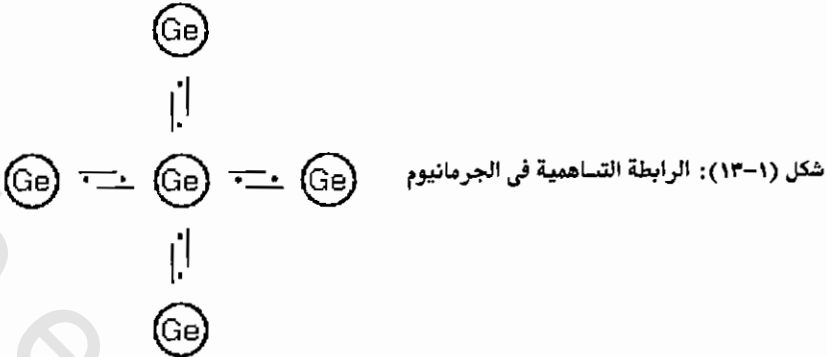
جدول (٣-١): طاقة الربط التساهمي لبعض المواد

وتختص الرابطة التساهمية دون غيرها من الروابط بالخاصيتين الآتيتين:

خاصية التشبعية Saturability

هى خاصية تحدد أقصى عدد من الذرات يمكن أن يرتبط مع ذرة ما لتكوين رابطة تساهمية، حيث تكون الحركة المغزلية للإلكترونات الرابطة فيها متضادة الاتجاه. لذلك فى حالة تكوين جزيء الهيدروجين فإنه يمكن لكل ذرة أن تكون رابطة تساهمية فقط مع ذرة واحدة من الذرات المجاورة يكون فيها اتجاهها الحركة المغزلية لزوج الإلكترونات متضادين. وعند تكوين بلورات عناصر المجموعة الرابعة، حيث تمتلك كل ذرة أربعة إلكترونات تكافؤ (ns^2, np^2)، يمكن للذرة أن تتشارك مع أربع ذرات مجاورة ليكتمل

مدارها بثمانية إلكترونات (شكل ١-١٣)، وتكون الحركة المغزلية لإلكترون كل فرع متضادة الاتجاه \uparrow ، أي أن حاصلتهما = صفرا، ولذلك تكون الرابطة مستقرة.



خاصية الاتجاهية directionality

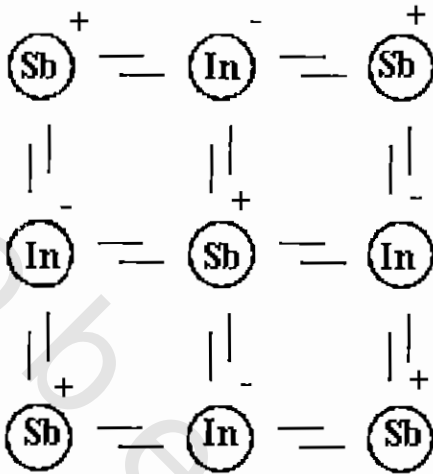
وهي خاصية تحدد اتجاه تكون الرابطة التساهمية، حيث وجد أن الرابطة التساهمية تتكون في اتجاه زيادة كثافة السحابة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ، أي في اتجاه القيمة العظمى لتداخل السحابات الإلكترونية.

٤ - الرابطة الكيميائية المختلطة Mixed bond

تتميز بلورات أشباه الموصلات من عناصر المجموعة الرابعة بالرابطة التساهمية الخالصة، بينما تكون الرابطة مختلطة (تساهمية وآيونية) في بعض البلورات الأخرى مثل:

المركبات $A^{III}B^V$

بلورات أشباه الموصلات التي تنتمي لهذا النوع من التركيب تتكون بطريقة مشابهة لبلورات عناصر المجموعة الرابعة، حيث كل ذرة A تحاط بأربع ذرات B والعكس بالعكس. شكل (١-١٤) يوضح مثل هذا التركيب في حالة InSb. لكي يكتمل مدار الذرة فإنه يحدث انتقال إلكترون من الذرة B (المجموعة الخامسة) إلى الذرة A (المجموعة الثالثة) وتتم الرابطة التساهمية بين كل ذرة A وأربع ذرات B أو العكس، كما تصبح عقد الشبكية مشغولة على التوالي بأيونات، ويحدث ارتباط أيوني بجانب التساهمي.



شكل (١٤-١) : الرابطة المختلطة في المركب InSb

المركبات $A^{II}B^{VI}$

توجد طريقتان للحصول على مدارات مكتملة لذرات هذا التركيب $A^{II}B^{VI}=XY$.

الطريقة الأولى :-

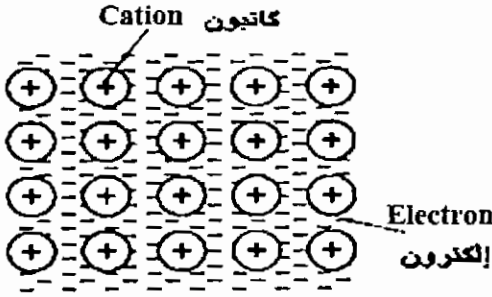
يحدث انتقال لإلكترونين X ليكملا مدار Y إلى ثمانية إلكترونات، وبالتالي تصبح الرابطة أيونية بين القطبين X^{2+} ، Y^{2-} ، على الرغم من احتمال وجود رابطة تساهمية. ينتمي لهذا النوع أملاح الرصاص مثل PbS, PbSe, PbTe.

الطريقة الثانية :-

ينتقل إلكترونان من Y إلى X ليصبح عدد إلكترونات التكافؤ أربعة إلكترونات وتحدث الرابطة تساهمية وأيونية (X^{2+} ، Y^{2-}). ينتمي لهذا النوع أملاح البريليوم مثل BeS, BeSe, BeTe.

٥ - الرابطة المعدنية Metallic bond

تسمى مجموعة العناصر التي تشغل بداية كل دورة من دورات الجدول الدوري بالفلزات أو المعادن. وتختص بلورات هذه المعادن بالمسافة الذرية الكبيرة نسبيا والعدد الكبير من الذرات المجاورة nearest neighbors، كما تتكون من أيونات موجبة محاطة بغاز من إلكترونات التوصيل الحرة (شكل ١-١٥).



شكل (١-١٥): الرابطة المعدنية

والترابط بين مكونات هذه البلورات المعدنية لا يمكن أن نعزیه إلى الرابطة الأيونية أو الرابطة التساهمية. فالرابطة الأيونية بين ذرات العناصر المتشابهة من الفلزات التي لها نفس الميل للإلكترونات الإضافية غير ممكنة بسبب عدم ظهور أيونات مختلفة الشحنة. وعلى الجانب الآخر، فإن ذرات هذه العناصر ليس لديها العدد الكافي من إلكترونات التكافؤ لتكوين غلاف مكتمل مع الذرات المجاورة، وبالتالي تكوين الرابطة التساهمية غير ممكن أيضاً. لذا، فإن الترابط بين ذرات المعادن والذي عرف بالرابطة المعدنية (Metallic bond) لا بد أن يكون له طبيعة أخرى، وللحديث عن طبيعة هذه الرابطة يجب أن نأخذ في الاعتبار قوى التفاعل بين مكونات البلورة، وهي:

- ١- قوة التنافر الكهروستاتيكي بين الأيونات الموجبة.
- ٢- قوة الجذب الناشئة عن تفاعل السحابة الإلكترونية مع الأيونات الموجبة، والتي تكون كافية ليس فقط لتعويض تأثير قوة التنافر بين هذه الأيونات، وإنما لتقريبها من بعضها البعض أيضاً.
- ٣- قوة التنافر الناشئة عن تداخل السحابات الإلكترونية (طبقاً لمبدأ باولي) بسبب اقتراب الذرات من بعضها أقرب من حد معين.
- ٤- قوة الجذب لفان ديرفال والتي تشارك بشكل أو بآخر في ربط الذرات في هذه البلورات.

ويمثل التفاعل بين الأيونات الموجبة والغاز الإلكتروني أساس الرابطة المعدنية، حيث تعمل سحابة الإلكترونات المتحركة في الفراغ البلوري على معادلة قوة التنافر بين الأيونات الموجبة وكذلك لتقريبها من بعضها البعض. نقص المسافة بين الأيونات يؤدي إلى زيادة تركيز الغاز الإلكتروني وبالتالي إلى زيادة القوة التي تزيد من تقارب الأيونات، ومن ناحية أخرى تزداد قوة التنافر بين الأيونات محاولة إبعادهم عن بعضهم

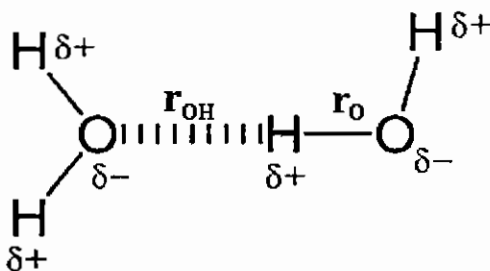
البعض. ويستقر التركيب البللورى عندما تتساوى قوتا التنافر والتجاذب عند قيمة معينة للمسافة بين الذرات.

وتتشابه الرابطان المعدنية والتساهمية فى أن كليهما يعتمد على ظاهرة تجميع إلكترونات التكافؤ (Collectivization)، إلا أنه فى حالة الرابطة التساهمية تحدث عملية التجميع للإلكترونات التى تشارك فى الرابطة التساهمية فقط والتى تظل دائما مرتبطة بذراتها الأصلية. أما فى حالة الرابطة المعدنية فإنه يحدث تجميع لكل إلكترونات التوصيل (السحابة الإلكترونية) للشبكية البللورية وتكون حرة الحركة فى الفراغ البللورى دون ارتباط مع ذراتها الأساسية. هذا التحرر لإلكترونات التكافؤ من الربط يؤدى إلى نوع نموذجى للصفة الفلزية ولظاهرة ارتفاع التوصيلية الكهربائية والتوصيلية الحرارية للمعادن الفلزية، بالإضافة إلى خاصية انعكاس الضوء وقابلية المعدن الفلزى للسحب والطرق.

٦ - الرابطة الهيدروجينية Hydrogen bond

تحدث الرابطة الهيدروجينية فقط بين ذرة الهيدروجين وذرة أخرى عالية السالبة الكهربائية مثل ذرات الأكسجين، النيتروجين، الكلور، الفلور، حيث تقوم هذه الذرات بجذب إلكترونات الربط فى ذرات الهيدروجين وتتحول إلى ذرات سالبة الشحنة وتصبح ذرة الهيدروجين بعد تعريفها من إلكترون الربط موجبة الشحنة (بروتون). وتظهر الرابطة الهيدروجينية كنتيجة للجذب الكهروستاتيكي بين هذه الشحنات، لذلك فالرابطة الهيدروجينية تعتبر أيونية الجوهري.

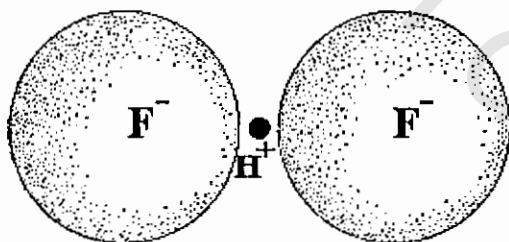
وتعتبر الرابطة بين جزيئات الماء من أهم أمثلة الروابط الهيدروجينية، فالبرغم من أن الرابطة بين مكونات الجزيء الواحد للماء تتم عن طريق الرابطة التساهمية (شكل ١-٧)، فإن الترابط بين جزيئات الماء يحدث بواسطة الرابطة الهيدروجينية O-H عن طريق الجذب الكهروستاتيكي بين ذرة الأكسجين السالبة لأحد الجزيئات وذرة الهيدروجين الموجبة لجزيء آخر، وتتصرف كهربيا كما لو كانت ثنائيات أقطاب، حيث يكون للقطب H شحنة موجبة (+ δ) والقطب O شحنة سالبة (- δ) كما فى شكل (١-١٦). وتعد الرابطة الهيدروجينية هى المسئولة عن ترابط جزيئات السوائل (الماء، الأحماض، الكحولات،...)، وبالتالي مسئولة عن التغيير فى خواصها المختلفة مثل اللزوجة، درجة التبخر، التمدد الحرارى. ولما كان طول الرابطة الهيدروجينية للماء $R_{OH} = 2.76 \text{ \AA}$ أكبر بكثير منه للرابطة التساهمية $r_0 = 0.96 \text{ \AA}$ ، فإن الشذوذ الحادث



شكل (١٦-١) : الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء

فى كثافة الماء (زيادة قيمتها) عند رفع درجة حرارتها من ٠ إلى ٤ درجة مئوية يمكن إرجاعه لنقص عدد الروابط الهيدروجينية نتيجة عملية هدم الروابط الهيدروجينية فى هذا المدى الحرارى، ورفع درجة الحرارة أعلى من ٤ درجة مئوية يكون مصحوبا بنقص الكثافة نتيجة لزيادة حجم الماء بسبب التمدد الحرارى.

والرابطة الهيدروجينية لا يمكنها أن تربط أكثر من ذرتين (شكل ١٧-١) وذلك لأنه يمكن لذرة الهيدروجين أن تفقد إلكترونها إلى أى ذرة أخرى فى الجزيء، لتصبح موجبة الشحنة (بروتون)، وعن طريق الجذب الكهروستاتيكي مع الأيونين المجاورين (للفلور مثلا) تحدث قوة الربط ويتكون الأيون (HF_2^-) . ونظرا لصغر حجم البروتون وقرب الذرتين (الأيونين) وملاصقتهما له بدرجة لا تسمح لأكثر من ذرتين أن يتفاعلا معه، فإنه لا يمكن لأكثر من ذرتين أن يرتبطا عن طريق الرابطة الهيدروجينية.



شكل (١٧-١) : الرابطة الهيدروجينية بين ذرتى الفلور

المقارنة بين أنواع الروابط المختلفة

رابطة فان ديرفال:

تتميز هذه الرابطة بالخصائص التالية:

١ - هى أكثر الروابط عمومية، حيث تتواجد فى جميع البلورات دون استثناء، كما أنها مسئولة بشكل خاص عن الترابط فى الحالات السائلة والصلبة للغازات الخاملة والأكسجين والنيتروجين والهيدروجين وكثير من المركبات العضوية وغير العضوية.

- ٢ - تعتبر أضعف الروابط، حيث إن طاقتها لا تتجاوز 10^4 J/mole ، لذا فإن جميع المركبات التي ترتبط بواسطتها تكون غير مستقرة، أو طيارة ونقطة الانصهار لها منخفضة.
- ٣ - تعمل بشكل مثالي بين الذرات المتعادلة والجزيئات ذات المدارات الإلكترونية المكتملة.

الرابطة الأيونية

- ١ - هي رابطة كيميائية مثالية تناسب المركبات غير العضوية مثل فلز- هاليد، الأكاسيد الفلزية، الكربيدات، النيتريدات، السيلينيدات،..... إلخ.
- ٢ - طاقة الربط لها في حدود 10^3 J/mole أى أكبر منها لرابطة فان ديرفال بحوالى مائة مرة، لذا فإن المواد التي تتميز بهذه الرابطة لها حرارة تصعيد ونقطة انصهار عاليتان.

الرابطة التساهمية

- ١ - تعتبر مسئولة عن ترابط معظم المركبات العضوية وبعض المواد الفلزية وشبه الفلزية مثل بللورات الماس والجرمانيوم والسيليكون..... إلخ.
- ٢ - طاقة الربط لها عالية أيضا وقيمتها في حدود 10^3 J/mole ، لذا فإن حرارة التصعيد ونقطة الانصهار للمواد المرتبطة بها عاليتان.

الرابطة المعدنية

- مسئولة عن ترابط المعادن وبعض المركبات شبه الفلزية. طاقة الربط لها في حدود طاقة الربط للرابطة التساهمية.

الرابطة الهيدروجينية

- رغم أنها رابطة ضعيفة، فإنها تلعب دورا عظيما في الطبيعة.
- ويجدر الإشارة هنا، أنه من الناحية الواقعية ترتبط المواد الصلبة بأكثر من رابطة، حيث تتحدد خصائص المادة وتركيبها بالرابطة التي تلعب الدور الأساسي.

قوى التنافر Forces of repulsion

تنشأ قوى التنافر أصلا من أنوية الذرات بسبب شحنتها الموجبة المحسوسة. وتعتمد طاقة التفاعل بين الأنوية على المسافة (r) بينها وعلى درجة معادلة تأثيرها بواسطة إلكترونات المدارات الداخلية أو بسبب تداخل السحابات الإلكترونية (المدارات الإلكترونية المغلقة) عندما تقترب الذرات من بعضها البعض. وطبقا لميكانيكا الكم فإن

هذه الطاقة يمكن صياغتها على الصورة الآتية :-

$$U_{rep} \propto e^{-r/a} \quad (1 - 14)$$

حيث a هونصف قطر بوهر.

و تبين العلاقة السابقة أنه للقيم الكبيرة للمسافة r ، تكون طاقة التنافر صغيرة وتزداد بشدة عند القيم الصغيرة لها. وعندما تقترب الذرات من بعضها بمقدار يسمح للمدرات الإلكترونية أن تتداخل مع بعضها البعض، فإن عدد الإلكترونات يصبح أكبر من عدد الحالات المسموحة وتصعد الإلكترونات إلى الحالات الإلكترونية المسموحة ذات الطاقات الأعلى طبقاً لمبدأ باولي، هذا يؤدي إلى زيادة طاقة التنافر التي يمكن صياغتها بالصورة الآتية :-

$$U_{rep} \propto e^{-r/a} \quad (1 - 15)$$

حيث ثابت يمكن تعيينه عملياً.

ورغم أن العلاقتين (١٤-١)، (١٥-١) تتفقان مع النتائج العملية بشكل جيد، إلا أن العلاقة (٧-١) تعد أكثر استخداماً بواسطة الباحثين.