

ادامه فصل سوم

بستگی بلور و ثابت های گنساننی

۱- ثابتهای تعادلی شبکه

۲- انرژی چسبندگی

۳- بلورهای یونی

۴- انرژی مادلونگ یا الکتروستاتیکی

۵- بلورهای کووالانسی

۶- فلزها

۷- پیوندهای هیدروژنی

ثابتهای تعادلی شبکه

اگر از انرژی جنبشی اتمهای گاز بی اثر چشم پوشی شود، انرژی چسبندگی بلور گاز بی اثر برابر مجموع پتانسیل لنارد-جونز رابطه (۱۰) روی تمامی زوج اتمهای بلور خواهد بود. در صورتی که N اتم در بلور موجود باشد، انرژی پتانسیل کل به صورت زیر درمی آید

$$U_{\text{کل}} = \frac{1}{2} N(4\epsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] \quad (11)$$

در این رابطه $p_{ij}R$ فاصله بین اتم مرجع i و هر اتم دیگر j است که برحسب فاصله تا همسایه اول R بیان شده است. ضریب $\frac{1}{2}$ در جلوی N ، برای اجتناب از دوباره شماری هر زوج اتم قرار داده شده است.

مجموعیابیهای (۱۱) محاسبه شده‌اند، و برای ساختار fcc برابرند با

$$\sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13,188; \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45,392 \quad (12)$$

در ساختار fcc ۱۲ جایگاه همسایه اول وجود دارد؛ می‌بینیم که رشته‌ها به سرعت همگرا می‌شوند و مقدارهایشان چندان متفاوت از ۱۲ نیست. همسایه‌های اول بیشترین سهم را در انرژی برهم‌کنش بلورهای گاز بی‌اثر دارند. مجموعهای متناظر برای ساختار hcp برابرند با ۱۲,۱۳,۲۲۹ و ۱۴,۴۵,۴۸۹.

اگر کل U در (۱۱) را برابر انرژی کل بلور بگیریم، مقدار تعادلی R_0 با کمینه کردن کل U نسبت به تغییرات فاصله تا همسایه اول R به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{dU_{\text{کل}}}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[(12)(13,188) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14,45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right] \quad (13)$$

در نتیجه

$$\frac{R_0}{\sigma} = 1,09 \quad (14)$$

که برای تمام عناصری که ساختار fcc دارند، یکسان است. مقادیر مشاهده شده R_0/σ ، با استفاده از

مقادیری که به طور مستقل برای σ تعیین شده و در جدول ۴ داده شده‌اند، به شرح زیرند:

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	۱٫۱۴	۱٫۱۱	۱٫۱۰	۱٫۰۹

سازگاری این مقادیر با رابطه (۱۴) جالب توجه است.

انرژی چسبندگی

انرژی چسبندگی بلورهای گاز بی‌اثر در صفر مطلق و در فشار صفر با جایگزینی روابط (۱۲) و (۱۴) در معادله (۱۱) به دست می‌آید:

$$U_{\text{کل}}(R) = 2N\epsilon \left[(12,13) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - (14,45) \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6 \right] \quad (15)$$

و در $R = R_0$,

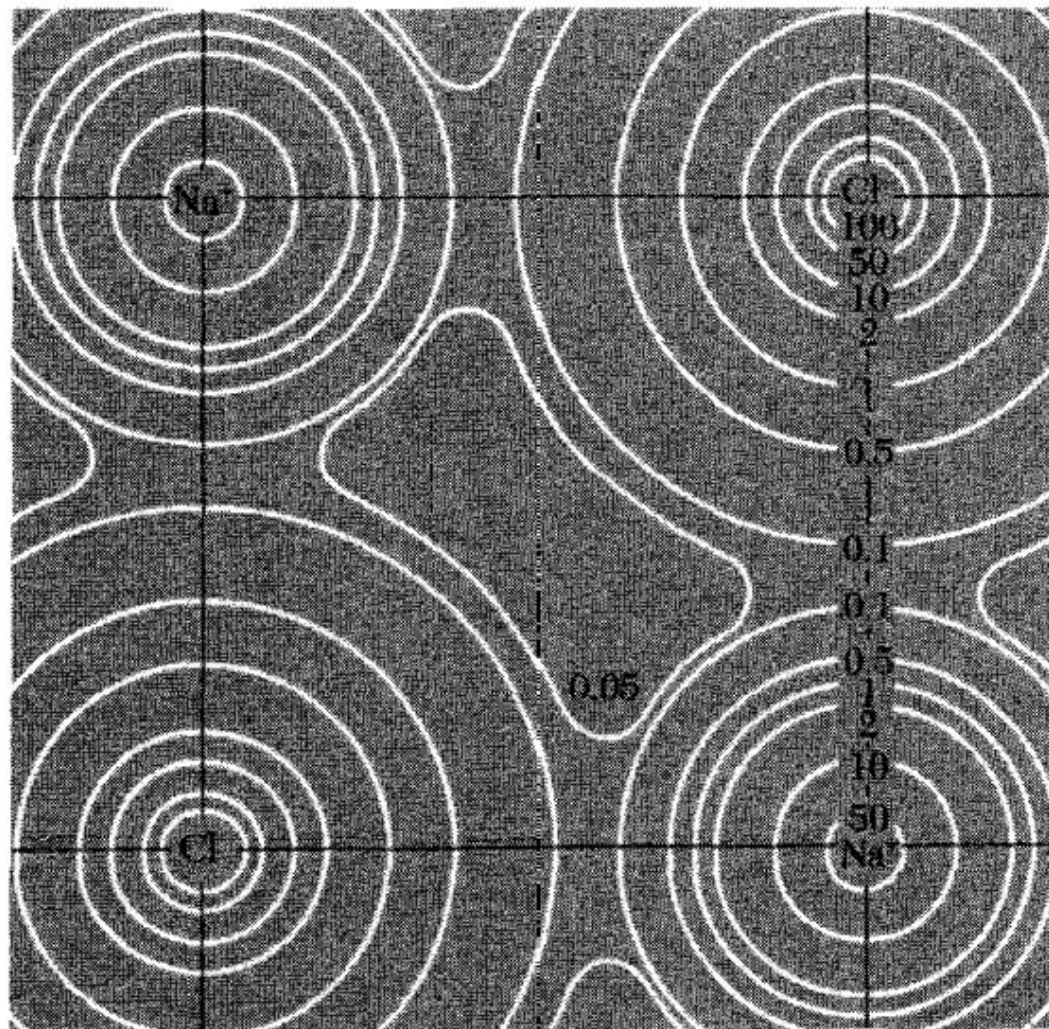
$$U_{\text{کل}}(R_0) = -(2,15)(4N\epsilon) \quad (16)$$

که برای همه گازهای بی‌اثر یکسان است. این انرژی چسبندگی با فرض ساکن بودن اتمها محاسبه شده

بلورهای یونی

بلورهای یونی از یونهای مثبت و منفی ساخته شده‌اند. پیوند یونی از برهم‌کنش الکتروستاتیکی یونهای با بار مخالف نتیجه می‌شود. دو نوع ساختار بلوری متداولی که برای بلورهای یونی یافت می‌شوند عبارت‌اند از ساختارهای سدیم‌کلرید و سزیم‌کلرید که در فصل ۱ نشان داده شدند.

پیکربندیهای الکترونی تمامی یونهای بلور یونی ساده، مانند اتمهای گازهای بی‌اثر، به صورت پوسته‌های الکترونی بسته‌اند. بر طبق جدول دوره‌ای در آغاز این کتاب، پیکربندی اتمهای خنثی در لیتیم فلورید به صورت $\text{Li} : 1s^2 2s$ و $\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$ است. یونهای یک بار یونیده Li^+ و F^- ، به ترتیب، مانند هلیم و نئون، پیکربندیهای $1s^2$ و $1s^2 2s^2 2p^6$ را دارند. اتمهای گازهای بی‌اثر پوسته‌های بسته دارند و توزیعهای بارشان دارای تقارن کروی است. از این رو انتظار داریم در بلور یونی نیز توزیع بار روی هر یون تقریباً تقارن کروی داشته و واپیچش آن منحصر به نزدیکی ناحیه تماس با اتمهای همسایه باشد. مطالعات پرتو X توزیعهای الکترونی این تصویر را تأیید می‌کند (شکل ۷).



شکل ۷. توزیع چگالی الکترونی در صفحه قاعده NaCl ، حاصل مطالعات پرتو x. اعداد روی پربندها، غلظت نسبی الکترونها را نشان می‌دهند.

انرژی مادلونگ یا الکتروستاتیکی

برهم‌کنش بلندبرد بین یونهای با بار $\pm q$ به صورت برهم‌کنش الکتروستاتیکی $\pm q^2/r$ است، که بین یونهای با بار مخالف جاذب و یونهای با بار همانند دفعی است. یونها خود را در آن چنان ساختار بلورینی مرتب می‌کنند که در فواصل کوتاه قویترین برهم‌کنش جاذب سازگار را با برهم‌کنش دفعی بین مغزهای یونی داشته باشد. برهم‌کنش دفعی بین یونهایی که پیکربندی گازهای بی‌اثر را دارند، شبیه به برهم‌کنش بین اتمهای گازهای بی‌اثر است. بخش وان‌دروالس در برهم‌کنش جاذب بلورهای یونی سهم نسبتاً کوچکی، از مرتبه ۱ یا ۲ درصد، از انرژی چسبندگی بلورهای یونی دارد. سهم عمده انرژی بستگی بلورهای یونی الکتروستاتیکی است و انرژی مادلونگ نام دارد.

اگر U_{ij} انرژی برهم‌کنش بین یونهای i و j باشد، آنگاه U_i ، مجموع تمامی برهم‌کنشهای یون i ام، را به این صورت تعریف می‌کنیم:

$$U_i = \sum_j' U_{ij} \quad (17)$$



این مجموع شامل تمام یونها بجز $j = i$ است. فرض می‌کنیم U_{ij} را بتوان به صورت مجموع یک پتانسیل دفعی میدان مرکزی به شکل $\lambda \exp(-r/\rho)$ ، که در آن λ و ρ پارامترهای تجربی اند، و یک پتانسیل کولنی به شکل $\pm q^2/r$ نوشت. بنابراین

$$(CGS) \quad U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}} \quad (18)$$

که در آن علامت + برای بارهای هم علامت، و علامت - برای بارهای مخالف به کار می‌رود. در SI برهم کنش کولنی به صورت $\pm q^2/4\pi\epsilon_0 r$ است. در این بخش واحدهای CGS را به کار می‌بریم که در آن برهم کنش کولنی به شکل $\pm q^2/r$ درمی‌آید.

جمله دفعی این واقعیت را توصیف می‌کند که هر یون در مقابل همپوشانی با توزیعهای الکترونی یونهای همسایه مقاومت می‌کند. قدرت λ و برد ρ را ثابتهایی در نظر می‌گیریم که با استفاده از مقادیر مشاهده شده ثابت شبکه و تراکم پذیری تعیین می‌شوند. در اینجا شکل نمایی پتانسیل دفعی تجربی را به جای شکل R^{-12} ، که برای گازهای بی اثر مورد استفاده قرار گرفت، به کار برده ایم. این تغییر بدان علت انجام می‌شود که ممکن است نمایش بهتری از برهم کنش دفعی ارائه دهد. از آنجا که برای یونها، داده‌های فازگازی در دسترس نیستند، نمی‌توان λ و ρ را به طور مستقل تعیین کرد. توجه داریم که ρ مقیاسی از برد برهم کنش دفعی است: هنگامی که $r = \rho$ ، برهم کنش دفعی به مقدار e^{-1} برابر مقدار خود در $r = 0$ کاهش می‌یابد. در ساختار NaCl، مقدار U_i به اینکه یون مرجع i مثبت باشد یا منفی بستگی ندارد. مجموع (۱۷) را می‌توان چنان مرتب کرد که به تندی همگرا شود، و در نتیجه تا جایی که جایگاه یون مرجع در مجاورت سطح

انرژی کل کل U ، شبکه بلور حاوی N مولکول یا $2N$ یون را به صورت $U_{کل} = NU_i$ می نویسیم. در اینجا N به جای $2N$ ظاهر می شود، زیرا باید هر زوج برهم کنش، یا هر پیوند را، تنها یک بار به حساب آوریم. انرژی کل شبکه به صورت انرژی لازم برای تفکیک بلور به یونهای مجزا به فاصله نامتناهی از یکدیگر تعریف می شود. برای سهولت، باز کمیتهای p_{ij} را به صورت $r_{ij} \equiv p_{ij}R$ تعریف می کنیم، که در آن R فاصله تا همسایه اول در بلور است. در صورتی که برهم کنش دفعی را تنها بین همسایه های اول منظور کنیم، داریم

$$(CGS) \quad U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp(-R/\rho) - \frac{q^2}{R} & \text{(همسایه های اول)} \quad \downarrow \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{(همسایه های دیگر)} \end{cases} \quad (19)$$

بنابراین

$$(CGS) \quad U_{کل} = NU_i = N \left(z \lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right) \quad (20)$$

که در آن z برابر تعداد همسایگان اول هر یون است و

$$\alpha \equiv \sum_j' \frac{(\pm)}{p_{ij}} \equiv \text{ثابت مادلونگ} \quad (21)$$

این مجموع باید شامل سهم همسایگان اول باشد که درست برابر \approx است. درباره علامت (\pm)، قبل از (۲۵) بحث خواهیم کرد. مقدار ثابت مادلونگ در نظریه بلور یونی از اهمیت خاصی برخوردار است، و روشهای محاسبه‌اش در ادامه مطرح خواهد شد.

در فاصله تعادلی $dU_{\text{کل}}/dR = 0$ ، در نتیجه

$$(CGS) \quad N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0 \quad (22)$$

یا

$$(CGS) \quad R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \rho\alpha q^2/z\lambda \quad (23)$$

اگر پارامترهای ρ و λ برهم‌کنش دفعی معلوم باشند، این رابطه فاصله تعادلی R_0 را تعیین می‌کند. در SI به جای q^2 جمله $q^2/4\pi\epsilon_0$ را قرار می‌دهیم.

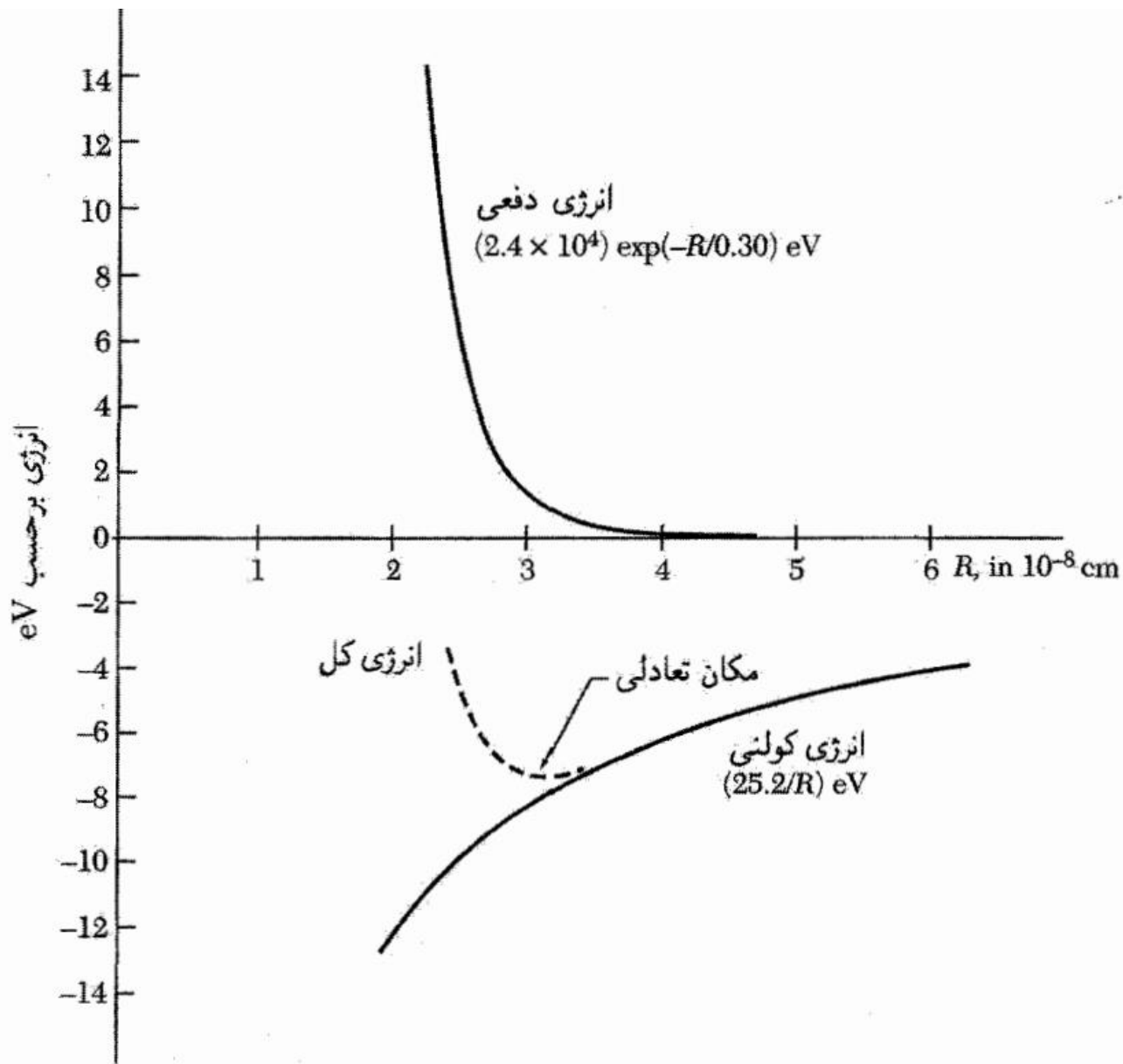
برای بلوری حاوی $2N$ یون در فاصله تعادلی R_0 ، انرژی کل شبکه را می‌توان با استفاده از (۲۰) و (۲۳) به صورت زیر نوشت

$$(CGS) \quad U_{\text{کل}} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right) \quad (24)$$

جمله $-N\alpha q^2/R_0$ انرژی مادلونگ است. ρ را از مرتبه R_0 خواهیم یافت، در نتیجه برهم‌کنش دفعی، برد بسیار کوتاهی دارد.



سهمهای مادلونگ و دفعی در بستگی بلور KCl در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ویژگیهای بلورهای هالید قلیایی با ساختار سدیم کلرید در جدول ۷ ارائه شده‌اند. مقادیر محاسبه‌شده انرژی شبکه سازگاری فوق‌العاده خوبی با مقادیر مشاهده‌شده دارند.



شکل ۱۰. انرژی به ازای یک مولکول برای بلور KCl. سهمهای مادلونگ (کولنی) و دفعی نشان داده شده‌اند.

جدول ۷. ویژگیهای بلورهای هالید فلزی با ساختار NaCl

تسامی متادیر (بجز آنهایی که در گوشه‌اند) در دمای اتاق و فشار جو داده شده‌اند. هیچ تصمی برای تغییرات R_0 و U از مقدارشان در صفر مطلق در نظر گرفته نشده است. متادیر درون گروه به دمای صفر مطلق و فشار صفر مربوطاند

فاصله تا همسایه اول؛ مدول حجمی B ، برحسب پارامتر انرژی دفعی λ ، پارامتر برد دفعی ρ ،
 R_0 برحسب \AA یا 10^{11} dyn/cm^2 یا 10^{-8} erg برحسب \AA برحسب kcal/mol انرژی شبکه در مقایسه با یونهای آزاد، برحسب 10^{10} N/m^2

محاسبه شده	تجربی					
۲۴۲٫۲	۲۴۲٫۳ [۲۴۶٫۸]	۰٫۲۹۱	۰٫۲۹۶	۶٫۷۱	۲٫۰۱۴	LiF
۱۹۲٫۹	۱۹۸٫۹ [۲۰۱٫۸]	۰٫۳۳۰	۰٫۴۹۰	۲٫۹۸	۲٫۵۷۰	LiCl
۱۸۱٫۰	۱۸۹٫۸	۰٫۳۴۰	۰٫۵۹۱	۲٫۳۸	۲٫۷۵۱	LiBr
۱۶۶٫۱	۱۷۲٫۷	۰٫۳۶۶	۰٫۵۹۹	(۱٫۷۱)	۳٫۰۰۰	LiI
۲۱۵٫۲	۲۱۴٫۴ [۲۱۷٫۹]	۰٫۲۹۰	۰٫۶۴۱	۴٫۶۵	۲٫۳۱۷	NaF
۱۷۸٫۶	۱۸۲٫۶ [۱۸۵٫۳]	۰٫۳۲۱	۱٫۰۵	۲٫۴۰	۲٫۸۲۰	NaCl
۱۶۹٫۲	۱۷۳٫۶ [۱۷۴٫۳]	۰٫۳۲۸	۱٫۳۳	۱٫۹۹	۲٫۹۸۹	NaBr
۱۵۶٫۶	۱۶۳٫۲ [۱۶۳٫۳]	۰٫۳۴۵	۱٫۵۸	۱٫۵۱	۳٫۲۳۷	NaI
۱۸۹٫۱	۱۸۹٫۸ [۱۹۴٫۵]	۰٫۲۹۸	۱٫۳۱	۳٫۰۵	۲٫۶۷۴	KF
۱۶۱٫۶	۱۶۵٫۸ [۱۶۹٫۵]	۰٫۳۲۶	۲٫۰۵	۱٫۷۴	۳٫۱۴۷	KCl
۱۵۴٫۵	۱۵۸٫۵ [۱۵۹٫۳]	۰٫۳۳۶	۲٫۳۰	۱٫۴۸	۳٫۲۹۸	KBr
۱۴۴٫۵	۲۴۹٫۹ [۱۵۱٫۱]	۰٫۳۴۸	۲٫۸۵	۱٫۱۷	۳٫۵۳۳	KI
۱۸۰٫۴	۱۸۱٫۴	۰٫۳۰۱	۱٫۷۸	۲٫۶۲	۲٫۸۱۵	RbF
۱۵۵٫۴	۱۵۹٫۳	۰٫۳۲۳	۳٫۱۹	۱٫۵۶	۳٫۲۹۱	RbCl
۱۴۸٫۳	۱۵۲٫۶	۰٫۳۳۸	۳٫۰۳	۱٫۳۰	۳٫۴۴۵	RbBr
۱۳۹٫۶	۱۴۴٫۹	۰٫۳۴۸	۳٫۹۹	۱٫۰۶	۳٫۶۷۱	RbI

داده‌ها از جدولهای مختلف مقاله زیر گرفته شده‌اند: M. P. Tosi, Solid State Physics 16, 1 (1964)