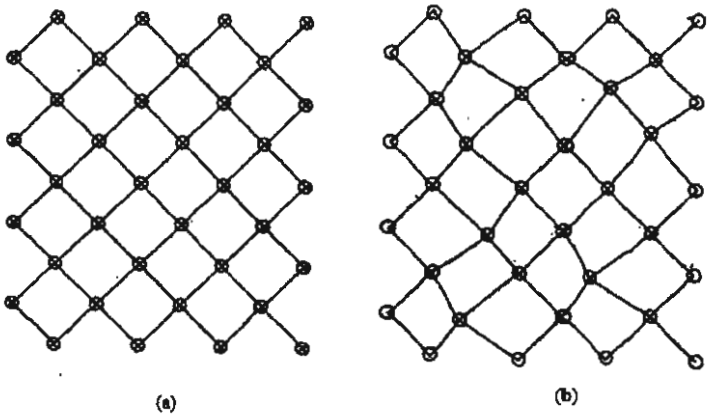
الفصل الأول
التكوين البلوري

توجد المادة في الطبيعة في حالات (أشكال) مختلفة، ويمكن لكل هذه الأشكال أن تتكاثف وتتحول إلى الحالة الصلبة عند درجة حرارة معينة وضغط معين. ويحصل ذلك عندما تتقارب أعداد كبيرة جداً من الذرات وترتبط معاً مكونة جسماً كثيفاً صلباً. ويتناول علم فيزياء الحالة الصلبة دراسة الخواص الفيزيائية للمادة وهي في هذه الحالة. ويمكن تصنيف المواد الصلبة تبعاً لمعايير متنوعة، ومن أهم هذه المعايير درجة التبلور التي يمكن بموجبها تصنيف المواد الصلبة إلى نوعين:

- المواد الصلبة البلورية (Crystalline)
- المواد الصلبة غير المتبلورة (Amorphous)

والمواد غير المتبلورة هي التي تكون فيها درجة الانتظام في روابط الذرات المتجاورة قصيرة المدى، حيث لا تكون هذه الروابط متشابهة في الطول وفي زوايا الميلان عند جميع الذرات. أما المواد البلورية فهي تتميز بدرجة عالية من الانتظام في الروابط بين الذرات فوق مدى طويل من البلورة. أنظر الشكل (1 – 1).



الشكل (1–1): (a) مادة متبلورة. (b) مادة غير متبلورة.

وقد عرفَ الإنسان كثيراً من البلورات المنتظمة الموجودة في الطبيعة مثل بلورات الكورتز (SiO_2)، وبلورات الملح (NaCl)، وبعض الأحجار الكريمة مثل Ruby (Al_2O_3)، والماس (C)؛ وبلورات الجليد (ice).

وعند دراسة الحالة الصلبة لمحاولة فهم خصائص المادة وهي في هذه الحالة، نفترض أن المادة مؤلفة من بلورات منتظمة ليس في بنائها البلوري أي عيوب، وأن هذا الانتظام ممتد على طول البلورة اللانهائي (طول البلورة أكبر كثيراً من المسافة بين ذرتين متجاورتين).

وحتى تستقر المادة في الحالة الصلبة لابد من وجود قوى تربط بين الوحدات البنائية (الذرات أو الجزيئات) عندما تقترب من بعضها نتيجة التبريد أو الضغط. ويترتب على استقرار المادة في بنائها البلوري أن تكون هذه القوى على نوعين: قوى جاذبة حتى تمنع الذرات من التباعد عن بعضها البعض، وأخرى طاردة حتى تمنع الجسيمات من الالتحام معاً.

وعند مسافة معينة بين ذرتين متجاورتين (r_o) تتساوى قوة التجاذب مع قوة التنافر وتصبح طاقة الوضع بينهما أقل ما يمكن ويتم الاتزان. وتمثل مسافة الاتزان (r_o) أيضاً طول الرابطة (bond) بين الذرتين، وهو طول يختلف باختلاف المواد المتبلورة.

وسوف نكرس هذا الفصل للتعرف على عالم البلورات الصلبة: لماذا تتكون وما الذي يجعلها تتماسك (binding)، ثم كيف وعلى أي هيئة تتشكل (structure)، ثم نصفُ الطرق المستخدمة تجريبياً (diffraction) في تحديد نوع البناء البلوري لها.

1–1 الروابط بين الذرات (*Atomic Bonds*)

ترجع قوى الربط بين الذرات في أصلها إلى قوى الجذب والتنافر الكهربائية، وتختلف هذه القوى في الشدة والنوع حسب التكوين الالكتروني للذرات (وجود الالكترونات في مداراتها). وأضعف هذه القوى قوى فان درفال (0.1eV/atom)، وأشدها قوة الرابطة الأيونية (ionic) والرابطة التشاركية (covalent) وتصل قيمتها إلى حوالي (7eV/atom). وتعرف طاقة الترابط بين الذرات أو الجزيئات في الأجسام الصلبة بأنها الطاقة اللازمة لتفكيك هذه الذرات أو الجزيئات لتصبح متباعدة عن بعضها البعض، وهي تقاس أما بوحدة eV/molecule أو بوحدة joule/mole.

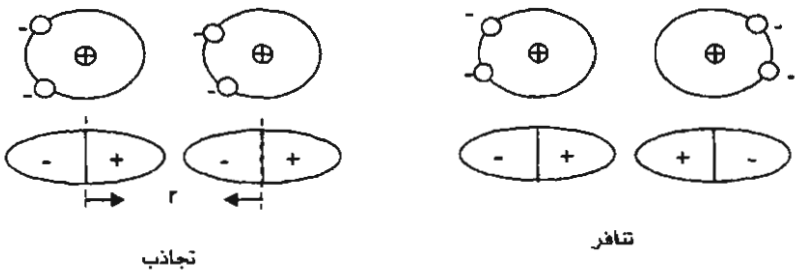
(1eV/molecule ≈ 9.65×10^4 joule/ mole).

وسوف ندرس الآن كل نوع من أنواع هذه الروابط بين الذرات.

1–1–1 قوى فان درفال (*Van der Waal*)

وتتولد هذه القوى بين الذرات أو الجزيئات بشكل عام، وهي تظهر فقط عندما لا توجد قوى ربط أخرى أعظم منها قيمةً فتطغى عليها. وتنشأ هذه القوى بين الذرات المتعادلة أو الجزيئات مثل ذرات الغازات الخاملة (Ne, Ar, Kr) أو الجزيئات (O_2, N_2, H_2, CO, CH_4). ولنأخذ ذرة الهيليوم مثالاً لبيان كيفية نشوء هذه القوى.

فهي ذرة متعادلة وللشحنات الالكترونية تماثل كروي فيها ، ومتوسط العزم الكهربائي (dipole moment) لها يساوي صفراً. ولكن في كل لحظة من اللحظات المتتالية توجد الالكترونات في نقاط مختلفة من الفضاء مما يؤدي إلى ظهور عزم كهربائي متغير وآنيّ. أنظر الشكل (2-1)

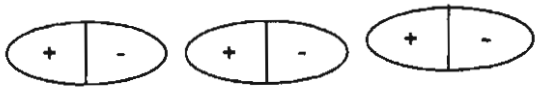


الشكل (2-1)

وعندما تقترب ذرّتا الهيليوم من بعضهما البعض فإن حركة الالكترونات في أحداهما تؤثر على حركة الالكترونات في الأخرى مما يؤدي إلى نشوء عزوم كهربائية آنية ومتغيرة فيهما ، وبالتالي إلى قوى تجاذب أو تنافر. إذ أن العزم الكهربائي للأولى يؤدي إلى ظهور عزم للثانية بالتأثير، ويحصل التفاعل بين العزمين. وقوى التجاذب أكثر احتمالاً لأنها تودي إلى خفض طاقة النظام. ويمكن حساب طاقة التفاعل بين العزمين، والنتيجة النهائية لذلك هي أن:

$$E = -\frac{A}{r^6} \qquad (A \text{ ثابت})$$

أما أذا كانت جزيئات المادة تمتلك عزماً كهربائياً ذاتياً (كجزيئات الماء) فإن اقترابها من بعضها البعض يؤدي نتيجة التفاعل الكهربائي بين العزوم إلى ترتيبها بشكل محدد



وتكون طاقة التفاعل بينها على النحو:

$$E = -\frac{A'}{r^6}$$

أي أن قوى فان درفال الجاذبة سواء كانت بين العزوم الآنية المتغيرة، أو بين العزوم الذاتية الثابتة هي قوى ضعيفة وقصيرة المدى وتعتمد على مقلوب المسافة بين العزوم مرفوعة للقوة السادسة. وأليك بعض قيم طاقة الربط بين الجزيئات لهذا النوع من القوى:

Ne : – 0.02 eV/atom N_2 : – 0.07 eV/molecule

Ar : – 0.08 eV/atom CO : – 0.09 eV/molecule

Kr : – 0.11 eV/atom CH_4 : – 0.11 eV/molecule

أما قوى التنافر بين الذرات أو الجزيئات فتتولد عند اقترابها من بعضها اقتراباً كبيراً بحيث يحصل تنافر بين السحب الالكترونية في كل من الذرتين المتقاربتين، وينشأ عن هذا التنافر طاقة وضع كهربائية موجبة يمكن كتابتها على النحو:

$$E = \frac{C}{r^n}$$

حيث: $n = 11$ or 12

وتوجد قيمة n من النتائج التجريبية، ثم مقارنة هذه النتائج مع حساب الطاقة الكلية. ومن خلال إضافة طاقة التنافر إلى طاقة التجاذب نحصل على الطاقة الكلية:

$$E = A\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{–}1)$$

ومن تفاضل E بالنسبة للمسافة r نحصل على القيمة الدنيا للطاقة عندما $r_o = (2)^{1/6}\sigma$ أو $r_o = 1.12\sigma$. وعند هذه القيمة (r_o) تأخذ الطاقة أقل قيمة لها وهي تساوي $E_o = -\frac{A}{4}$. ويمثل المقدار σ قيمة r التي تكون الطاقة عندها تساوي صفراً.

ومن الأشكال الأخرى لتمثيل طاقة التنافر هو الاعتماد الأسي على المسافة:

$$E_{rep} = Be^{-r/\rho}$$

أي أن الطاقة الكلية تكون على النحو:

$$E = -\frac{A}{r^6} + Be^{-r/\rho} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{–}2)$$

ويمكن حساب r_o في هذه الحالة بدلالة كل من A, B, ρ. وفي جميع الحالات تكون ρ صغيرة جداً بالمقارنة مع المسافة بين الذرتين، وعندئذ فإن طاقة التنافر لا تغير طاقة الربط بين الذرتين إلا بمقدار ضئيل (حوالي10%).

ومع أن هذا النموذج يعطينا صورة مفيدة لقوى فان درفال إلا أنه يبقى نموذجاً وصفياً لأن واقع الحال أكثر تعقيداً من ذلك. إذ أن هذه القوى لا تؤثر في بعد واحد فقط، كما أن تذبذب العزوم الناشئة عن حركة الإلكترونات في الذرتين ليس دائماً توافقياً بسيطاً.

2–1–1 الرابطة الأيونية (*Ionic Bond*)

تتألف البلورات الأيونية من أيونات سالبة وأخرى موجبة، وتنشأ طاقة الربط بين هذه الأيونات عن القوى الكهربائية بينها. وتأخذ هذه الأيونات التوزيع الإلكتروني