



ORIGINAL RESEARCH PAPER

Investigating chemical bonds in crystal binding

Naser Karimi ¹, Marziyeh Yahyavi ^{2,*}

¹ Department of Physics Education, Farhangian University, P.O. Box 14665-889, Tehran, Iran

² Department of Theoretical Physics and Astrophysics, University of Tabriz, Tabriz 5166616471, Iran

* Corresponding author: (✉ m.yahyavi@tabrizu.ac.ir)

ABSTRACT

Keywords:

Ionic bond,
Covalent bond,
Van der Valence
bond,
Hydrogen bond,
Metallic bond.

The cohesive factor in solids is the electrostatic interaction of attraction between the negative charges of electrons and the positive charges of the nucleus. Solids are classified based on lattice symmetry and chemical bonds. On the other hand, based on the spatial distribution of electrons, chemical bonds can be classified into 5 categories: ionic bonds, covalent bonds, van der Waals or molecular bonds, hydrogen bonds, and metallic bonds. The coupling of two dipoles, one due to oscillations, and the other due to the electric field produced by the former, leads to an attracting force, which is called van der Waals force. The van der Waals bond is relatively weak. In contrast, ionic bonding results from the electrostatic interaction of oppositely charged ions. There is a strong attractive Coulomb interaction between nearest neighbor ions, which is responsible for ionic bonding. The ionic bond is very strong, and experimentally, this strength is characterized by a relatively high melting temperature. The covalent bond is another important bond that exists in many solids. A covalent bond between two atoms is usually formed by two electrons, one from each atom participating in the bond. Normally the covalent bond is strong. On the other hand, metals are characterized by their high electrical conductivity. Electrons that can move between crystals are called conduction electrons. The main characteristic of metallic bonding is the low energy of valence electrons in metals compared to free atoms. Some qualitative factors of this truth are explained in this article. Metallic bonding is weaker than ionic and covalent bonding. Due to the misunderstandings of school and university students, which is the result of their previous ideas in the field of chemistry and different types of interatomic bonds, the present article has tried to express the types of interatomic bonds in solids and compare the strength of each by calculating and drawing diagrams of cohesive energies.

Received: 16 December 2023

Revised: 13 January 2024


Accepted: 8 February 2024

Published online: 24 February 2024

PP: 43-56

ISSN (Online): [2717-2279](https://doi.org/10.2717/2279)

Citation: Karimi, N., Yahyavi, M. (2024). Investigating chemical bonds in crystal binding. *Research in Chemistry Education*, 5(4), 43-56.

 [https://doi.org/ 10.48310/CHEMEDU.2024.15427.1147](https://doi.org/10.48310/CHEMEDU.2024.15427.1147)



پژوهش در آموزش شیمی، سال پنجم، شماره چهارم، صفحات ۴۳-۵۶



پژوهش در آموزش شیمی

<https://chemedu.cfu.ac.ir>



مقاله پژوهشی

بررسی پیوندهای شیمیایی در اتصال کریستالی

ناصر کریمی^۱، مرضیه یحیوی^{۲*}

^۱ گروه آموزش فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، ۱۴۶۶۵-۸۸۹، تهران

^۲ ایران دانشکده فیزیک، گروه فیزیک نظری و اخترفیزیک، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

* نویسنده مسئول: m.yahyavi@tabrizu.ac.ir

چکیده

عامل انسجام در جامدات، برهم کنش الکتروستاتیکی جاذبه بین بارهای منفی الکترون‌ها و بارهای مثبت هسته است. جامدات براساس تقارن شبکه و پیوندهای شیمیایی دسته‌بندی می‌شوند. از طرفی براساس توزیع فضایی الکترون‌ها، پیوندهای شیمیایی را می‌توان به ۵ دسته پیوند یونی، پیوند کووالانسی، پیوند واندروالسی یا مولکولی، پیوند هیدروژنی و پیوند فلزی دسته‌بندی کرد. جفت‌شدگی دوقطبی، یکی به علت نوسانات، و دیگری ناشی از میدان الکتریکی تولید شده توسط اولی، منجر به نیروی جاذبه می‌شود که به آن نیروی واندروالسی می‌گویند. پیوند واندروالسی نسبتاً ضعیف است. در مقابل، پیوند یونی ناشی از برهم‌کنش الکتروستاتیکی یون‌هایی با بار مخالف است. یک برهم‌کنش کولنی جاذبه قوی بین یون‌های نزدیکترین همسایه وجود دارد، که عامل پیوند یونی است. پیوند یونی بسیار قوی است و از نظر تجربی، این استحکام با دمای ذوب نسبتاً بالا مشخص می‌شود. پیوند کووالانسی یکی دیگر از پیوندهای مهم است که در بسیاری از جامدات وجود دارد. پیوند کووالانسی بین دو اتم معمولاً توسط دو الکترون تشکیل می‌شود، که یکی از هر اتم در پیوند شرکت می‌کند. به طور معمول پیوند کووالانسی قوی است. از سوی دیگر فلزات با رسانایی الکتریکی بالای خود مشخص می‌شوند. الکترون‌هایی که قادر به حرکت در بین بلور هستند، الکترون‌های رسانش نام دارند. ویژگی اصلی پیوند فلزی، پایین بودن انرژی الکترون‌های ظرفیت در فلز نسبت به اتم‌های آزاد است. در مقاله برخی از عوامل کیفی این حقیقت توضیح داده شده است. پیوند فلزی نسبت به پیوند یونی و کووالانسی ضعیف‌تر است. به دلیل وجود کج‌فهمی‌های دانش‌آموزان و دانشجویان که حاصل از تصورات قبلی آن‌ها در زمینه علم شیمی و انواع مختلف پیوندهای بین‌اتمی است، در این مقاله سعی شده است به زبان صریح انواع پیوندهای بین‌اتمی در جامدات و مقایسه قدرت هر کدام از طریق محاسبه و رسم نمودارهای انرژی‌های هم‌چسبی مربوطه، مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی:

پیوند یونی،
پیوند کووالانسی،
پیوند واندروالسی،
پیوند هیدروژنی،
پیوند فلزی.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۲۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۰/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۹

تاریخ انتشار آنلاین: ۱۴۰۲/۱۲/۵

شماره صفحات: ۴۳-۵۶

شاپا الکترونیکی: ۲۷۱۷-۲۲۷۹



ارجاع: کریمی، ناصر؛ یحیوی، مرضیه (۱۴۰۲). بررسی پیوندهای شیمیایی در اتصال کریستالی. پژوهش در آموزش شیمی، ۵(۴)، ۴۳-۵۶.

doi <https://doi.org/10.48310/CHEMEDU.2024.15427.1147>

مقدمه

خواص مکانیکی مواد برای مدت طولانی به طور گسترده با روش های تجربی مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. پیشرفت در توسعه روش های اولیه در دهه گذشته به ما این امکان را می دهد که از جنبه نظری نیز به این موضوع جالب توجه کنیم. یک کمیت مهم که خواص مکانیکی ماده را توصیف می کند، استحکام پیوندهای شیمیایی بین اتمهاست که کنترل تعیین کننده ای روی طیف گسترده ای از پدیده های فیزیکی از جمله پایداری و ساختار ماده، سینتیک واکنش های شیمیایی، و انرژی مورد نیاز یا تولید شده در تشکیل آلیاژها و ترکیبات اعمال می کند (Zhao, 2019). استحکام پیوند معمولاً با عبارت هایی مانند انرژی تفکیک پیوند و آنتالپی پیوند تعیین می شود. در حالی که این مقادیر کاربرد گسترده ای دارند، آنها فقط برای مولکول هایی در حالت گازی تعریف و اندازه گیری می شوند و احتمالاً به طور قابل توجهی با استحکام پیوند بین اتمها در مایعات و جامدات تفاوت دارند. اولین و مهم ترین مدل برای پیوند شیمیایی توسط گیلبرت لوئیس در سال ۱۹۱۶ پیشنهاد شد (Lewis, 1916). با بررسی ساختارها، پایداری شیمیایی و شباهت ها، ترکیبات گروه اصلی ردیف اول جدول تناوبی ایجاد شد. این مدل بعدها توسط لانگمویر در سال ۱۹۲۱-۱۹۱۹ بیشتر توضیح داده شد (Langmuir, 1921). وی قاعده هشتایی را به همراه قواعد ۱۸ و ۳۲ الکترونی و اصطلاح «پیوند کوالانسی» در زمانی که هنوز نظریه کوانتومی مدرن توسعه نیافته بود، معرفی کرد. مدل جفت-الکترون یک پیوند کوالانسی، مدل بسیار ارزشمندی است، زیرا از نظر راحتی برای به تصویر کشیدن و نمایش ساختارها و واکنش های مولکولی بی نظیر است. این مدل در طول سالها تا حدودی اصلاح شده است و قوانین استفاده از ساختارهای لوئیس در طول زمان اندکی تغییر کرده است، اما ویژگی های اساسی تا به امروز ثابت باقی مانده است. این مورد شگفت آور است، زیرا منشا پیوند کوالانسی یک اثر کوانتومی است. این برای اولین بار توسط هایتلر و لندن در سال ۱۹۲۷ نشان داده شد (Heitler, 1927)، زمانی که آنها پیوند شیمیایی در H_2 را با استفاده از نظریه کوانتومی مدرن توسعه یافته توسط هایزنبرگ و شرودینگر (Heisenberg, 1985) تجزیه و تحلیل کردند.

لینوس پاولینگ اولین کسی بود که پلی بین مدل پیوند اکتشافی جفت-الکترون لوئیس و نظریه کوانتومی در کتاب "The Nature of the Chemical Bond" ارائه کرد که به سرعت به استاندارد مرجع برای توصیف پیوندهای شیمیایی تبدیل شد (Pauling, 1960). این کار در زمانی انجام شد که کامپیوترهای قدرتمند هنوز در دسترس نبودند و شیمی کوانتومی در مرحله اولیه خود بود. مطالعات بعدی نشان داد که ماهیت پیوند شیمیایی بسیار پیچیده تر از آنچه در ابتدا تصور می شد، است و ارتباط بین مدل لوئیس و ماهیت فیزیکی پیوند شیمیایی کاملاً پیچیده است. پیوند بین اتمها را نمی توان با استفاده از مکانیک کلاسیک توضیح داد. واضح است که مفاهیمی که برای اولین بار در قرن نوزدهم مطرح شد باید با تحولات مدرن تطبیق داده شود و درک ما از اصطلاحاتی مانند «ظرفیت» و «پیوند شیمیایی» بر این اساس تغییر کند. با این وجود، شیمیدانان توانستند از داده های تجربی موجود برای ایجاد تصاویری از جمله پیوند در بنزن (Wu, et al., 2022)، پیوند چهار وجهی در کربن و ساختار مولکول های آلی فلزی (Penzel, et al., 2022) استفاده کنند. این ایده ها قبل از کشف پراش اشعه ایکس بوده و با کاربرد آن اثبات شده اند. در حال حاضر، اکثر مواد مورد استفاده در ابزارهای الکترونیکی، به حالت جامد هستند. در مهندسی الکترونیک، لازم است تا جاذبه هایی که اتمها را کنار هم نگه می دارد، کشف شود، چون خواص مهندسی مواد به نیروهای بین اتمی وابسته است. نیرویی که دو اتم را کنار هم نگه می دارد، پیوند بین اتمی نام دارد که از جاذبه بین هسته با بار مثبت و الکترون های با بار منفی ناشی می شود. از طرف دیگر، فهم پیوند بین اتمی در مهندسی مواد ضروری است (Deringer, 2019). لازمه این امر درک ساختار، خواص، و عملکرد مواد مختلف که تحت اثر پیوند بین اتمی هستند، می باشد. نحوه پیوند این اتمها بر استحکام مکانیکی، رسانایی و چکش خواری مواد اثر می گذارد. نیروهای بین اتمی شامل هر دو نیروی جاذبه و دافعه می شود. نیروهای جاذبه بین ذرات با بارهای مثبت و منفی، و نیروهای دافعه بین ذرات با بارهای یکسان به وجود می آیند. به دلیل ساختار الکترونیکی اتمها، انواع مختلفی از پیوندها وجود دارند که باعث توزیع مجدد بار الکتریکی نسبت به برهم نهی ساده چگالی بار اتمی می شود. بسته به استحکام و جهت گیری، پیوندها به دو نوع تقسیم بندی می شوند: پیوندهای بین اتمی (پیوند کوالانسی، پیوند یونی و پیوند فلزی)، پیوندهای بین مولکولی (پیوند واندروالسی و پیوند هیدروژنی). پیوندهای بین مولکولی در مقایسه با پیوندهای بین اتمی ضعیف هستند. آنها در اکثر مواد یافت می شوند، اما اثرات آنها اغلب تحت اثر استحکام پیوند بین اتمی قرار می گیرد.

پیوندهای بین اتمی شامل به اشتراک‌گذاری یا انتقال الکترون بین اتم‌ها برای تشکیل پیکربندی الکترونی پایدارتر است. همه عناصر به جز گازهای بی اثر دارای لایه ظرفیت پر نشده هستند. به عنوان مثال، سدیم دارای هسته‌ای حاوی ۱۱ پروتون و لایه‌های در حال گردش حاوی ۱۱ الکترون است. لایه بیرونی یک الکترون ظرفیت دارد. پیوند بین اتمی زمانی اتفاق می‌افتد که الکترون‌ها از دست بروند یا به دست بیایند تا لایه بیرونی پر شود. به عنوان مثال، اگر یک اتم سدیم الکترون ظرفیت خود را از دست بدهد، با یک لایه بیرونی کامل از الکترون‌ها باقی می‌ماند و اگر یک اتم کلر که تنها هفت الکترون در لایه بیرونی دارد، یک الکترون به دست آورد، لایه بیرونی آن پر می‌شود. پیوندهای بین مولکولی، پیوندهایی با الکترون ظرفیتی نیستند که به اشتراک گذاشته یا انتقال داده می‌شوند. آنها معمولاً زمانی تشکیل می‌شوند که توزیع بار ناهموار رخ داده و ایجاد دوقطبی کند (در این حالت بار کل صفر است، اما بار مثبت یا منفی در یک انتهای اتم نسبت به طرف دیگر کمی بیشتر است).

این دوقطبی‌ها را می‌توان با نوسانات تصادفی الکترون‌ها در اطراف میدان متقارن الکترونی در اتم ایجاد کرد. هنگامی که یک دوقطبی تصادفی در یک اتم تشکیل شد، یک دوقطبی القایی در اتم مجاور تشکیل می‌شود. این نوع پیوندی است که در مولکول‌های N_2 وجود دارد و به پیوند واندوالس معروف است. در مقاله حاضر، می‌خواهیم پیوندهای شیمیایی موجود در جامدات و انرژی هرکدام را مورد بررسی قرار دهیم تا بتوانیم در آموزش بخشی از علم شیمی و رفع کج‌فهمی‌های احتمالی موجود در مورد این مفاهیم در بین دانش‌آموزان و دانشجویان (عظمت، ۱۳۹۸؛ احمدآبادی، ۱۳۹۹؛ لالمی، ۱۴۰۰) سهیم باشیم. در این مقاله، ما به طور صریح انواع پیوندهای بین اتمی و عامل به وجود آمدن هرکدام از پیوندها را تشریح می‌کنیم. جهت ملموس بودن انواع پیوندها، سعی می‌کنیم برای هرکدام مثالی مطرح کنیم و به محاسبه انرژی هم‌چسبی متناظر بپردازیم. این به نوبه خود، قدرت هر پیوند را مشخص خواهد کرد.

روش

در مقاله حاضر پیوندهای بین اتمی را که عامل اصلی انسجام در اجسام است، به طور کامل توضیح می‌دهیم و با استفاده از محاسبات و رسم نمودارهای مربوط به انرژی هم‌چسبی - که در واقع انرژی لازم برای جدا کردن بلور به اتم‌های آزاد است و به نوعی قدرت پیوندهای بین اتمی را نشان می‌دهد- به مقایسه قدرت این پیوندها می‌پردازیم.

یافته‌ها

نیروهای بین اتمی

همه مواد از اتم‌ها ساخته شده‌اند. این اتم‌ها توسط نیروهایی که در تعیین خواص مواد نقش فزاینده‌ای دارند، کنار هم نگه داشته می‌شوند. جامدات دارای ساختار پایدار هستند، بنابراین برهم‌کنش‌هایی وجود دارد که اتم‌ها را در یک بلور کنار هم نگه می‌دارد. برای مثال، بلور سدیم کلرید پایدارتر از مجموعه‌ای از اتم‌های آزاد Na و Cl است. این بدان معنی است که اتم‌های Na و Cl همدیگر را جذب می‌کنند، یعنی یک نیروی جاذبه بین اتمی وجود دارد که اتم‌ها را کنار همدیگر نگه می‌دارد. همچنین نشان می‌دهد که انرژی بلور کمتر از انرژی اتم‌های آزاد است. مقدار انرژی مورد نیاز برای جدا کردن بلور به مجموعه‌ای از اتم‌های آزاد، انرژی هم‌چسبی^۱ بلور نامیده می‌شود:

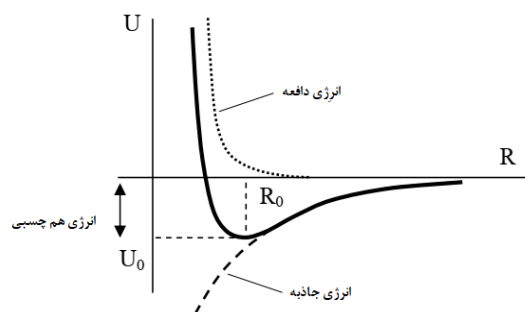
$$\text{انرژی بلور} - \text{انرژی اتم‌های آزاد} = \text{انرژی هم‌چسبی}$$

بزرگی انرژی هم‌چسبی برای جامدات مختلف دارای مقادیر متنوعی از ۱ تا 10 eV/atom می‌باشد، به جز گازهای بی‌اثر که انرژی هم‌چسبی آن‌ها از مرتبه 0.1 eV/atom است (جدول ۱ (Kittel, 2005)). در واقع انرژی هم‌چسبی دمای ذوب را کنترل می‌کند (جدول ۱ و جدول ۲ (Kittel, 2005)).

در شکل ۱، منحنی نوعی برای انرژی پتانسیل (انرژی بستگی) نشان داده شده است که برهم‌کنش بین دو اتم را مشخص می‌کند. این منحنی در فاصله $R=R_0$ دارای یک کمینه است. برای $R>R_0$ ، پتانسیل به تدریج افزایش

¹ Cohesive energy

می‌یابد، تا جایی که از مقدار صفر به بی‌نهایت می‌رسد. این در حالی است که برای $R < R_0$ ، پتانسیل به سرعت افزایش می‌یابد، به طوری که در $R=0$ به بی‌نهایت متمایل می‌شود. چون سیستم تمایل دارد که کمترین انرژی ممکن را داشته باشد، آن در $R=R_0$ پایدارترین است. این فاصله $R=R_0$ ، فاصله تعادل بین‌اتمی^۱ است. انرژی متناظر U_0 انرژی هم‌چسبی است.



شکل ۱- منحنی انرژی پتانسیل (انرژی بستگی).

مقدار نوعی فاصله تعادل از مرتبه چند آنگستروم (به طور تقریبی از ۲ تا ۳ آنگستروم) است، به طوری که نیروهای مورد بررسی برد کوتاهی دارند.

نیروی بین‌اتمی توسط گرادیان انرژی پتانسیل تعیین می‌شود، طوری که:

$$F(R) = -\frac{\partial U}{\partial R} \quad (1)$$

اگر این معادله را به منحنی شکل ۱ اعمال کنیم، مشاهده می‌کنیم که برای $R > R_0$ ، $F(R) < 0$ این بدان معنی است که برای جداسازی‌های بزرگ، نیرو جاذبه است و تمایل دارد اتم‌ها را به سمت هم بکشد. از طرف دیگر، برای $R < R_0$ داریم $F(R) > 0$ ، یعنی، در جداسازی‌های کوچک اتم‌ها، نیرو دافعه می‌شود و اتم‌ها تمایل دارند از هم دور شوند. نیروهای دافعه و جاذبه به طور دقیق همدیگر را در نقطه R_0 خنثی می‌کنند که همان نقطه تعادل است. نیروهای جاذبه بین اتمی منعکس‌کننده حضور پیوندهای بین اتم‌ها در جامدات است، که عامل پایداری بلور هستند. بسته به منشأ فیزیکی و ماهیت نیروی پیوند درگیر، انواع مختلفی از پیوند وجود دارد. چهار نوع مهم از این پیوندها عبارتند از: پیوند واندروالسی^۲ (مولکولی)، پیوند یونی، پیوند کوالانسی^۳ و پیوند فلزی^۴.

اگرچه ماهیت انرژی جاذبه در جامدات مختلف متفاوت است، منشأ انرژی دافعه در همه جامدات مشابه است. منشأ نیروی دافعه اساساً به علت اصل طرد پائولی^۵ است. جمله اول این اصل بیان می‌دارد که دو الکترون نمی‌توانند اوربیتال یکسانی را اشغال کنند. هنگامی که یون‌ها به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک می‌شوند، اوربیتال‌های الکترون‌ها شروع به همپوشانی می‌کنند (شکل ۲). یعنی بعضی از الکترون‌ها تلاش می‌کنند تا اوربیتال‌هایی را اشغال کنند که قبلاً توسط الکترون‌های دیگر اشغال شده است. اگرچه این طبق اصل طرد پائولی ممنوع است. در نتیجه، الکترون‌ها به حالت‌هایی با انرژی بالاتر اشغال‌نشده اتم‌ها برانگیخته می‌شوند. بنابراین، همپوشانی الکترون، انرژی کل سیستم را

¹ equilibrium interatomic distance

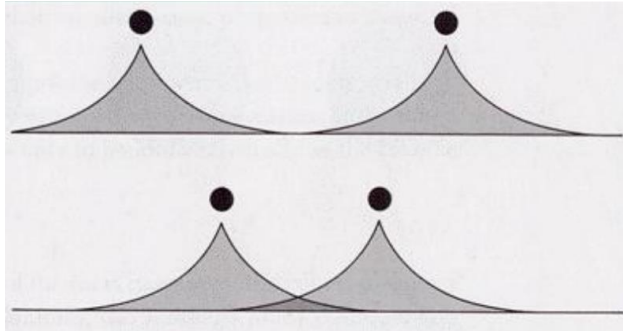
² Van der Waals bonding

³ covalent bonding

⁴ metallic bonding

⁵ Pauli exclusion principle

افزایش می‌دهد و سهم دافعه‌ای را در برهم‌کنش ایجاد می‌کند. برهم‌کنش دافعه‌ای برای بررسی تحلیلی از اصول اولیه آسان نیست. به منظور انجام برخی تخمین‌های کمی، اغلب فرض می‌شود که این برهم‌کنش را می‌توان با پتانسیل دافعه میدان مرکزی $\lambda \exp(-r/\rho)$ توصیف کرد، که در آن λ و ρ ثابت هستند یا به شکل A/R^n می‌باشند، که در آن n به حد کافی بزرگ و A ثابت است.



شکل ۲- همپوشانی الکترون‌ها

پیوند واندروالسی (مولکولی)

منشأ نیروهای واندروالس، دوقطبی‌های نوسان‌کننده هستند. اگر توزیع بار به طور کامل متقارن کروی باشد، هیچ میدان الکتریکی خارج از اتم خنثی وجود ندارد، و هیچ برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین اتم‌ها وجود ندارد. یک دوقطبی زمانی به وجود می‌آید که توزیع بار از ابر الکترونی موجود، به هم بریزد. چون دوقطبی یک میدان الکتریکی متناسب با $\frac{p}{r^3}$ القا می‌کند، آن می‌تواند اتم همسایه را قطبی نماید. توزیع بار حول توزیع متقارن کروی در حال نوسان است و دوقطبی‌های نوسان‌کننده موقت ایجاد می‌کند. اتم‌های نوسان‌کننده، گشتاورهای دوقطبی را در یکدیگر القا می‌کنند و گشتاورهای القایی باعث برهم‌کنش جاذبه بین اتم‌ها می‌شوند.

در ابتدا، بلورهای گازهای بی‌اثر را در نظر می‌گیریم، که با پیوند واندروالسی مشخص می‌شوند. توزیع الکترون در چنین بلورهایی مشابه توزیع الکترون در اتم‌های آزاد است. گازهای نجیب مانند نئون (Ne)، آرگون (Ar)، کریپتون (Kr)، و زنون (Xe) با لایه‌های الکترونی پر شده و یک توزیع کروی از ابرهای الکترونی در اتم‌های آزاد مشخص می‌شوند. در بلور گاز بی‌اثر، اتم‌ها با یک ساختار fcc مکعبی در کنار هم دیگر قرار می‌گیرند.

حال سؤال این است که چه چیزی اتم‌های یک گاز بی‌اثر را کنار هم نگه می‌دارد؟ اتم‌های دو گاز بی‌اثر (۱ و ۲) را در نظر بگیرید که در فاصله R از هم قرار دارند. توزیع میانگین بار در یک تک‌اتم متقارن کروی است، که بدین معناست

که میانگین گشتاور دوقطبی اتم ۱ صفر است ($\langle \vec{d}_1 \rangle = 0$). در اینجا براکت نشان‌دهنده میانگین زمانی گشتاور دوقطبی است. با این حال، در هر لحظه از زمان، ممکن است به علت نوسانات توزیع بار الکتریکی، گشتاور دوقطبی

غیر صفر وجود داشته باشد. ما این گشتاور دوقطبی را با \vec{d}_1 نشان می‌دهیم. براساس الکتروستاتیک، این گشتاور دوقطبی میدان الکتریکی تولید می‌کند، که یک گشتاور دوقطبی روی اتم ۲ القا می‌کند. این گشتاور دوقطبی با میدان الکتریکی (که به نوبه خود متناسب با d_1/R^3 است)، متناسب است:

$$d_2 \sim E \sim \frac{d_1}{R^3} \quad (2)$$

گشتاورهای دوقطبی دو اتم با همدیگر برهم کنش می کنند. بنابراین، انرژی بدلیل این برهم کنش کاهش می یابد. انرژی برهم کنش با حاصلضرب گشتاورهای دوقطبی و معکوس مکعب فاصله بین اتمها متناسب است،

$$-\frac{d_1 d_2}{R^3} \sim -\frac{d_1^2}{R^6} \quad (3)$$

بنابراین جفت شدگی دو دوقطبی، یکی به علت نوسانات، و دیگری ناشی از میدان الکتریکی تولید شده توسط اولی، منجر به نیروی جاذبه می شود که به آن نیروی واندروالس می گویند. پتانسیل میانگین زمانی از طریق مقدار میانگین

$$\langle d_1^2 \rangle \text{ تعیین می شود که صفر نیست، حتی اگر } \langle \bar{d}_1 \rangle \text{ صفر باشد.}$$

$$U \sim -\frac{\langle d_1^2 \rangle}{R^6} = -\frac{A}{R^6} \quad (4)$$

پتانسیل مربوطه با عکس توان ششم جدایی بین اتمها (R^6) متناسب است. پیوند واندروالسی نسبتاً ضعیف است و انرژی هم چسبی متناظر از مرتبه ۱۰ eV/atom است.

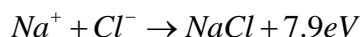
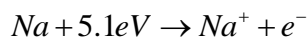
این برهم کنش جاذبه که توسط معادله (۱.۴) توصیف می شود، فقط برای جدایی نسبتاً بزرگ بین اتمها برقرار است. در جدایی های کوچک، نیروهای دافعه بسیار قوی ناشی از همپوشانی لایه های الکترونی داخلی شروع به غلبه می کنند. به نظر می رسد که برای گازهای بی اثر، این برهم کنش دافعه را می توان به خوبی با پتانسیلی به شکل B/R^{12} که در آن B یک ثابت مثبت است، تطبیق داد. با ترکیب این با معادله (۴)، انرژی پتانسیل کل دو اتم با جدایی R را می توان به صورت زیر به دست آورد:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (5)$$

که $4\epsilon\sigma^6 \equiv A$ و $4\epsilon\sigma^{12} \equiv B$. این پتانسیل به پتانسیل لnard-جونز^۱ معروف است.

پیوند یونی

پیوند یونی ناشی از برهم کنش الکتروستاتیکی یون هایی با بار مخالف است. به عنوان مثال، سدیم کلرید را در نظر بگیرید. در حالت بلورین، هر اتم Na تک الکترون ظرفیت خود را به اتم Cl همسایه خود می دهد، بنابراین یون های Na^+ و Cl^- تولید می شود که لایه های الکترونیکی را پر کرده اند. در نتیجه، یک بلور یونی حاوی یون های مثبت و منفی است که توسط برهم کنش الکتروستاتیکی قوی جفت شده اند.

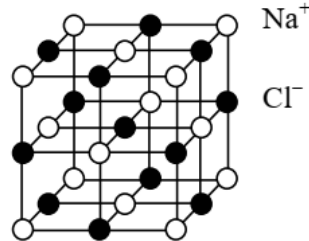


در واکنش های بالا، مقادیر ۵.۱ eV، ۳.۶ eV و ۷.۹ eV به ترتیب انرژی یونش، الکترون خواهی و انرژی الکتروستاتیکی را نشان می دهند. انرژی هم چسبی را می توان به صورت $7.9eV - 5.1eV + 3.6eV$ محاسبه کرد، به عبارت بهتر:



¹ Lennard-Jones potential

که 6.4 eV انرژی هم‌چسبی است. ساختار NaCl همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، دو شبکه fcc متقابل از یون‌های Na^+ و Cl^- است:



شکل ۳- ساختار NaCl

بنابراین، هر یون سدیم توسط ۶ یون کلر احاطه شده است و برعکس. این ساختار نشان می‌دهد که یک برهم‌کنش کولنی^۱ جاذبه قوی بین یون‌های نزدیکترین همسایه وجود دارد، که عامل پیوند یونی است. برای محاسبه انرژی بستگی، نیاز است که برهم‌کنش‌های کولنی همه اتم‌های جامد را در نظر بگیریم. همچنین، انرژی دافعه را هم باید لحاظ کرد، که ما فرض می‌کنیم یک تابع نمایی است. بنابراین برهم‌کنش بین دو اتم i و j در یک شبکه از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$U_{ij} = \lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm q^2 / r_{ij} \quad (6)$$

در اینجا، r_{ij} فاصله بین دو اتم و q بار الکتریکی اتم است. علامت (+) برای بارهای مشابه و علامت (-) برای بارهای غیرمشابه به کار می‌رود. انرژی کل بلور عبارت است از جمع روی i و j ، یعنی:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} = N \sum_j (\lambda e^{-r_{ij}/\rho} \pm q^2 / r_{ij}). \quad (7)$$

در این رابطه، ضریب $1/2$ به این علت است که هر جفت از برهم‌کنش‌ها باید فقط یک بار حساب شوند. تساوی دوم ناشی از این حقیقت است که در ساختار NaCl، جمع روی j به مثبت یا منفی بودن یون مرجع i که تعداد کل اتم‌ها را نشان می‌دهد، بستگی ندارد. دومی تقسیم بر دو، تعداد مولکول‌ها (N) را نشان می‌دهد که از یک یون مثبت و یک یون منفی تشکیل شده است. برای سادگی، ما فرض می‌کنیم که برهم‌کنش دافعه فقط برای نزدیکترین همسایه‌ها اتفاق می‌افتد (چون با افزایش فاصله بین اتم‌ها به سرعت کاهش می‌یابد). در این صورت، داریم:

$$U = N(z\lambda e^{-R/\rho} - \alpha q^2 / R) \quad (8)$$

در اینجا، R ، z و α به ترتیب، فاصله بین نزدیکترین همسایه‌ها، تعداد نزدیکترین همسایه‌ها و ثابت مادلونگ^۲ است. ثابت مادلونگ برابر است با:

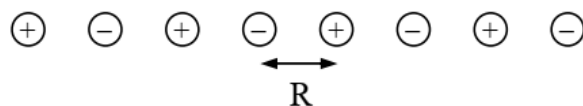
$$\alpha = \sum_{j \neq i} \frac{(\pm 1)}{P_{ij}}, \quad (9)$$

¹ Coulomb interaction

² Madelung constant

که p_{ij} به صورت $r_{ij} \equiv p_{ij}R$ تعریف می‌شود. مقدار ثابت مادلونگ نقش مهمی در نظریه بلورهای یونی بازی می‌کند. به طور کلی نمی‌توان ثابت مادلونگ را به صورت تحلیلی محاسبه کرد. یک روش قدرتمند برای محاسبه مجموع شبکه توسط اوالد^۱ توسعه داده شد که به آن جمع اوالد^۲ می‌گویند که می‌تواند برای ارزیابی عددی ثابت‌های مادلونگ در جامدات استفاده شود.

مثال: یک شبکه یک بعدی از یون‌ها با علامت‌های مشخص شده در شکل ۴ نشان داده شده است:



شکل ۴- مثالی از شبکه یک بعدی از یون‌ها

در این مورد:

$$\alpha = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \dots\right] = 2 \ln 2, \quad (10)$$

که از بسط لگاریتم به صورت $\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n}$ استفاده کرده‌ایم. محاسبه سه بعدی سری بسیار دشوارتر است و به این راحتی انجام نمی‌شود. روش‌های محاسبه مقادیر ثابت مادلونگ برای جامدات مختلف محاسبه، جدول‌بندی شده و در مقالات موجود است (Harrison, 2006).

اکنون فاصله تعادل بین نزدیکترین همسایگان را برای شبکه نوع NaCl با استفاده از معادله (۸) محاسبه می‌کنیم. در

تعادل، مشتق $\frac{dU}{dR}$ برابر صفر است، بنابراین:

$$-\frac{z\lambda}{\rho} e^{-R_0/\rho} + \frac{\alpha q^2}{R_0^2} = 0 \quad (11)$$

در نتیجه:

$$R_0^2 e^{-R_0/\rho} = \frac{\alpha \rho q^2}{z\lambda}. \quad (12)$$

این رابطه، جدایی تعادل R_0 را برحسب پارامترهای λ و ρ پتانسیل دافعه تعیین می‌کند. با استفاده از معادلات (۸) و (۱۲)، می‌توان انرژی هم‌چسبی در هر اتم از جامد یونی را به صورت زیر نوشت:

$$U_0 = \frac{\alpha N q^2}{R_0^2} - \frac{\alpha N q^2}{R_0} = -\frac{\alpha N q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right). \quad (13)$$

حال بزرگی انرژی هم‌چسبی در NaCl را تخمین می‌زنیم. ثابت مادلونگ برابر $\alpha = 1.75$ ، فاصله بین‌اتمی برابر $R_0 = a/2 \approx 2.8 \text{ \AA}$ و بار $q=e$ است. برهم‌کنش دافعه دارای محدوده بسیار کوتاه از مرتبه $\rho = 0.1 R_0$ است. از معادله (۱۳) داریم:

¹ Ewald

² Ewald summation

$$\frac{U_0}{N} \approx -\frac{\alpha}{(R_0/a_0)} \frac{e^2}{a_0} \left(1 - \frac{0.1R_0}{R_0}\right) \approx -\frac{1.8}{6} 27(0.9)eV \approx -8eV \quad (14)$$

مشاهده می‌کنیم که مقدار نوعی انرژی بستگی هر جفت اتم‌ها به طور تقریبی برابر ۸ الکترون‌ولت است. این نشان می‌دهد که پیوند یونی بسیار قوی است. از نظر تجربی، این استحکام با دمای ذوب نسبتاً بالا مشخص می‌شود. به عنوان مثال، دمای ذوب NaCl حدود ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد است، در حالی که برای فلز Na حدود ۴۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد.

پیوند کووالانسی

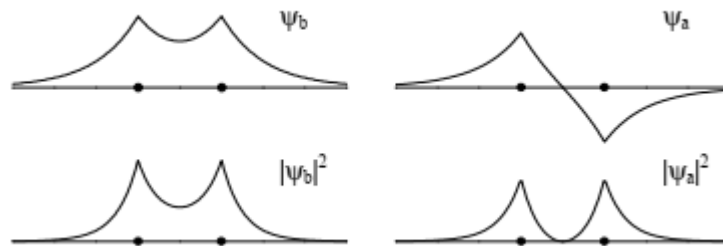
پیوند کووالانسی یکی دیگر از پیوندهای مهم است که در بسیاری از جامدات وجود دارد. پیوند کووالانسی بین دو اتم معمولاً توسط دو الکترون تشکیل می‌شود، که یکی از هر اتم در پیوند شرکت می‌کند. الکترون‌های تشکیل‌دهنده پیوند تمایل دارند تا حدی در ناحیه بین دو اتم که توسط پیوند به هم متصل شده‌اند، قرار بگیرند. به طور معمول پیوند کووالانسی قوی است: به عنوان مثال، پیوندی است که اتم‌های کربن را در الماس جفت می‌کند. پیوند کووالانسی همچنین مسئول عامل بلورهای سیلیکون و ژرمانیوم است.

شکل پیوند کووالانسی را با در نظر گرفتن دو اتم (مانند اتم‌های هیدروژن)، که توسط اوربیتال‌های ψ_1 و ψ_2 توضیح می‌دهیم. اوربیتال مولکولی دو اتم ترکیب خطی از دو اوربیتال است. با توجه به اینکه توزیع بار الکترون باید نسبت به دو اتم متقارن باشد، ملاحظات تقارن مانع از هرگونه ترکیب خطی دیگری می‌شود. بنابراین فقط دو احتمال وجود دارد،

$$\psi_b = \psi_1 + \psi_2 \quad (15)$$

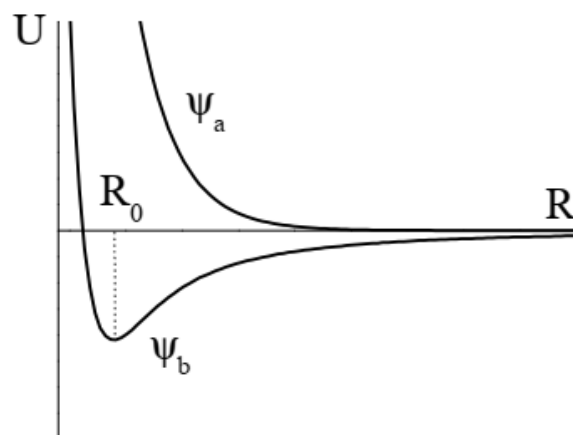
یا

$$\psi_a = \psi_1 - \psi_2 \quad (16)$$



شکل ۵- اوربیتال‌های مولکولی

اوربیتال‌های مولکولی در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل همچنین توزیع بار را نشان می‌دهد که توسط $|\psi_b|^2$ و $|\psi_a|^2$ به دست می‌آید. می‌توان دید که سهم قابل توجهی از چگالی بار در ناحیه بین هسته‌ها برای اوربیتال متقارن وجود دارد، در حالی که چگالی صفر بین هسته‌ها برای اوربیتال نامتقارن وجود دارد. مطابق شکل ۶ که انرژی را برحسب تابعی از فاصله بین‌اتمی نشان می‌دهد، دو اوربیتال انرژی‌های مختلف دارند.



شکل ۶- انرژی برحسب فاصله بین اتمی

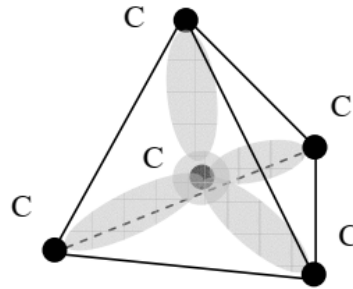
مشاهده می‌شود که اوربیتال متقارن دارای حداقل انرژی در فاصله مشخص و دارای انرژی پایین‌تر از اوربیتال نامتقارن است. بنابراین، این اوربیتال پیوندی^۱ است که منجر به حالت پایدار مولکول می‌شود. اوربیتال دیگر اوربیتال ضدپیوندی^۲ نام دارد، که دارای کمترین انرژی در جدایی بی‌نهایت اتم‌ها است. این مثال ساده‌ای از پیوند کووالانسی بین دو اتم بود.

توجه شود که اسپین‌های دو الکترون که در پیوند شرکت می‌کنند، غیرموازی هستند. این نتیجه اصل طرد پائولی است که مستلزم آن است که تابع موج کل سیستم الکترون‌ها با توجه به هرگونه تبادل مختصات دو الکترون، نامتقارن باشد. در مورد حالت پیوند، تابع موج اوربیتال متقارن است و بنابراین سهم اسپین باید نامتقارن باشد، به این معنی که اسپین‌ها غیرموازی هستند. از سوی دیگر، اسپین‌ها برای اوربیتال ضدپیوندی موازی هستند. می‌بینیم که اصل پائولی توزیع بار را بسته به جهت اسپین الکترون‌ها تغییر می‌دهد. این سهم از وابسته به اسپین به انرژی کولن، برهمکنش تبدالی نامیده می‌شود. ساده‌ترین مثال پیوند کووالانسی یک مولکول هیدروژن است.

پیوند کووالانسی در جامدات دارای خواص جهتی قوی است. برای مثال، کربن دارای چهار الکترون ظرفیت $1s^2 2s^2 2p^2$ است و پیوندهای چهاروجهی را با نزدیکترین همسایه‌ها می‌سازد، که منجر به ساختار نوع الماسی می‌شود. اتم کربن در مرکز چهاروجهی واقع است، اتم‌های کربن همسایه در رئوس چهاروجهی قرار دارند (شکل ۷). چون چهار پیوند متصل‌کننده اتم مرکزی به همسایه‌ها وجود دارد، هر اتم C خود را با هشت الکترون ظرفیت احاطه می‌کند که ساختار پایدار است، زیرا لایه دوم اکنون کاملاً پر است. چنین نظم چهاروجهی برای Si و Ge - این عناصر در ستون چهارم جدول تناوبی یافت می‌شوند - نیز رخ می‌دهد.

¹ bonding orbital

² antibonding orbital



شکل ۷- ساختار چهاروجهی

برای توضیح آرایش چهاروجهی در الماس، باید توجه داشت که هر اتم C دارای چهار الکترون در لایه دوم است: دو الکترون 2s و دو الکترون $2p$ ($2s^2 2p^2$). حالت‌های s متقارن کروی هستند، درحالی‌که حالت‌های p توزیع‌های بار واقع در امتداد x، y و z را نشان می‌دهند. تفاوت انرژی بین این حالت‌ها خیلی بزرگ نیست. این نشان می‌دهد که تحریک یکی از الکترون‌های s به حالت p از نظر انرژی ($2s^1 2p^3$) مطلوب است. می‌توان ترکیبات خطی اوربیتال‌های اتمی را به صورت زیر ساخت:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 1/2(s + p_x + p_y + p_z), \\ \psi_2 &= 1/2(s + p_x + p_y - p_z), \\ \psi_3 &= 1/2(s + p_x - p_y - p_z), \\ \psi_4 &= 1/2(s - p_x - p_y - p_z).\end{aligned}\tag{۱۷}$$

چگالی‌های مربوط به این اوربیتال‌ها در امتداد چهار وجهی قرار دارند. بنابراین، این اوربیتال‌ها نمایش بهتری از حالت الکترون‌ها با اوربیتال‌های قدیمی‌تر s، p_x ، p_y ، p_z را نشان می‌دهند. ترکیب حالت‌های s و p در معادله (۱۷) تحت عنوان هیبریداسیون sp نامیده می‌شود. نوع خاصی از هیبریداسیون در الماس تحت عنوان هیبریداسیون sp^3 شناخته می‌شود. هیبریداسیون sp^3 در Si و Ge نیز رخ می‌دهد. در Si یک 3s و سه حالت 3p هیبرید می‌شوند تا پیوندهای چهاروجهی تشکیل دهند. در Ge، هیبریداسیون sp^3 شامل یک الکترون 4s و سه الکترون 4p است. در پایان بحث پیوندهای یونی و کووالانسی، خاطرنشان می‌کنیم که محدوده پیوسته‌ای از بلورها بین حد یونی و کووالانسی وجود دارد. در بسیاری از موارد، تخمین میزان یونی یا کووالانسی بودن یک پیوند داده شده مهم است. روش‌های نظری مدرنی وجود دارد که به ما امکان می‌دهد درجه یونیتته و کووالانسی را در بسیاری از جامدات کمی کنیم.

پیوند فلزی

فلزات با رسانایی الکتریکی بالای خود مشخص می‌شوند، که اشاره به تعداد بسیار زیاد الکترون‌هایی دارد که در فلز برای حرکت آزاد هستند. الکترون‌هایی که قادر به حرکت در بین بلور هستند، الکترون‌های رسانش نام دارند. معمولاً الکترون‌های ظرفیت در اتم‌ها، الکترون‌های رسانش در جامدات هستند. ویژگی اصلی پیوند فلزی، پایین بودن انرژی الکترون‌های ظرفیت در فلز نسبت به اتم‌های آزاد است. در زیر، برخی از عوامل کیفی این حقیقت توضیح داده شده است.

¹ conduction electrons

طبق اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، نامشخص بودن مختصات و تکانه به همدیگر وابسته هستند، به طوری که $\Delta x \Delta p \sim \hbar$. در یک اتم آزاد، الکترون‌های ظرفیت با حجم نسبتاً کمی محدود می‌شوند. بنابراین، Δp نسبتاً بزرگ است که باعث می‌شود انرژی جنبشی الکترون‌های ظرفیت در یک اتم آزاد بزرگ باشد. از سوی دیگر، در حالت بلورین، الکترون‌ها برای حرکت در بین همه بلور که حجم آن زیاد است، آزاد هستند. بنابراین انرژی جنبشی الکترون‌ها به شدت کاهش می‌یابد، که منجر به کاهش انرژی کل سیستم در جامد می‌شود. این مکانیسم منبع پیوند فلزی است. به عبارت بهتر، الکترون‌های آزاد با بار منفی در یک فلز به عنوان چسب عمل نموده که می‌تواند یون‌های دارای بار مثبت را در کنار یکدیگر نگه دارد. پیوند فلزی نسبت به پیوند یونی و کوالانسی ضعیف‌تر است. برای مثال، دمای ذوب سدیم فلزی به طور تقریبی ۴۰۰ درجه سانتیگراد است که کوچکتر از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد در NaCl و حدود ۴۰۰۰ درجه سانتیگراد در الماس است. در فلزات واسطه مانند Fe، Ni، Ti و Co، مکانیسم پیوند فلزی پیچیده‌تر است. دلیل این امر آن است که علاوه بر الکترون‌های s که مانند الکترون‌های آزاد رفتار می‌کنند، الکترون‌های 3d هم هستند که بیشتر جایگزین شده‌اند. بنابراین الکترون‌های d تمایل دارند تا پیوندهای کوالانسی را با نزدیکترین همسایه‌ها ایجاد کنند. الکترون‌های d به طور معمول بیشتر از الکترون‌های s هیبرید شده هستند که منجر به تصویر پیچیده‌تر این پیوند می‌شود.

بحث و نتیجه‌گیری

پیوندهای بین اتمی نقش حیاتی در تعیین ویژگی‌ها و رفتار مواد مختلف بازی می‌کنند. نوع پیوندهای موجود در جامدات می‌تواند روی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها اثر زیادی بگذارد. بنابراین درک ماهیت پیوندهای موجود در جامدات برای پژوهشگران حوزه‌های مختلف بسیار حائز اهمیت است. در این مقاله، انواع پیوندهای بین اتمی موجود در جامدات را مرور کرده و به مقایسه قدرت انواع پیوندها پرداخته‌ایم.

مشارکت نویسندگان

تمامی نویسندگان به طور یکسان در تهیه این مقاله مشارکت داشته‌اند.

تشکر و قدردانی

مقاله ارسالی حاصل تحقیقات نویسندگان در منابع موجود است. از دانشگاه فرهنگیان جهت حمایت و همکاری و زمینه‌های تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌نماییم.

تعارض منافع

«هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است»

COPYRIGHTS



©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

منابع

- احمدآبادی، زهرا (۱۳۹۹). بررسی کج‌فهمی‌ها در پیوندهای شیمیایی براساس الگوی تفکر چندسطحی جانستون. پژوهش در آموزش شیمی، ۲(۱)، ۲۵-۴۰.
- اصغری لالمی، نسیم؛ امانی، وحید (۱۴۰۰). عوامل مؤثر در کج‌فهمی‌های دانش‌آموزان و دانشجویان در زمینه پیوند شیمیایی. پژوهش در آموزش شیمی، ۳(۲)، ۱۹-۳۶.
- عظمت، جعفر؛ خدایی، علیرضا (۱۳۹۸). بررسی کج‌فهمی‌های رایج دانش‌آموزان در مفاهیم مرتبط با پیوندهای شیمیایی. پژوهش در آموزش شیمی، ۱(۴)، ۷۳-۸۹.
- Deringer, V. L., Caro, M. A. (2019). Machine learning interatomic potentials as emerging tools for materials science. *Advanced Materials*, 1902765.
- Gavroglu, K., Simões, A. (2011). Neither physics nor chemistry: A history of quantum chemistry. *MIT Press*.
- Harrison, W. A. (2006). Simple calculation of Madelung constants. *Physical Review B*, 212103.
- Heisenberg, W. (1985). Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Springer Berlin Heidelberg*.
- Heitler, W., London, F. (1927). Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 455-472.
- Kittel, C. (2005). Introduction to solid state physics. *John Wiley & sons, inc*.
- Langmuir, I. (1921). Types of valences. *Science*, 59-67.
- Lewis, G. N. (1916). The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 762-785.
- Pauling, L. (1960). The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. Ithaca, *Cornell University Press*.
- Penzel, P., May, M., Hahn, L., Cherif, C. (2022). Tetrahedral Profiled Carbon Roving's for Concrete Reinforcements. *Solid State Phenomena*, 173-182.
- Wu, M., Zhao, Z., Cai, G. (2022). Adsorption behavior and mechanism of benzene, toluene and m-xylene solution onto kaolinite: Experimental and molecular dynamics simulation studies. *Separation and Purification Technology*, 120940.
- Zhao, L., Pan, S., Holzmann, N., Schwerdtfeger, P. (2019). Chemical bonding and bonding models of main-group compounds. *Chemical reviews*, 8781-8845.