Hadhramout University Journal of Natural & Applied Sciences

Volume 17 | Issue 2 Article 9

2020

Proving the Possibility of the Calculation of the Madeluag Constant for the Sodium Chloride Crystal using a Limited Number of the Terms of the Series giving the Expression of this Constant

Saleh Saeed Barbaid
College of Science, Hadhramout University

حساب قيمة ثابت ماديو لنك لبلورة كلوريد الصوديوم باستخدام عدد محدود من حدود السلسلة المكونة لهذا الثابت

صالح سعيد باربيد*

الملخص

في بحثنا هذا ، بعد القيام بالتذكير بأبرز سمات ومعالم نظرية طاقة الترابط (التماسك) في البلورات الأيونية، نستعرض البنية البلورية الخاصة بكلوريد الصوديوم ، مبرزين خصوصا ظهور سبعة وعشرين أيون كلور وصوديوم في كل واحدة من وحدات الخلية (in each unit cell) للشبيكة المكعبة المتمركزة الوجه لهذا المركب؛ ثم نقوم بتبيان الكيفية التي أدخل بها الباحث ماديو لنك (E. Made lung) هذا الثابت المعروف باسمه ، والذي يحدد قيمة طاقة الترابط ذات الأصول الكهروستاتيكية الخالصة في البلورات الأيونية، وتعد القيمة التي يأخذها هذا الثابت في بلورة معينة من أبرز السمات المميزة لهذه البنيه البلورية؛ وقد أبرزنا بصورة خاصة تعبير السلسلة العددية المكونة لثابت ماديو لنك والآلية المهمة التي اقترحها الباحث ايفجن (Evjen) لتسريع تقارب هذه السلسلة؛ بعدها نقوم بحساب ومناقشة عدة قيم تقريبية لثابت ماديو لنك وذلك في الحالة الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم، مستخدمين عددا محدودا جدا من حدود السلسلة المكونة لثابت ماديو لنك والناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية للأيونات التي تظهر في مكعبات صغيرة جدا داخل البلورة ومتمركزة حول نقطة الأصل للنظام الديكارتي وذلك بهدف الاقتراب شيئا فشيئا والوصول من القيمة المعتمدة لهذا الثابت ، الخاصة بكلوريد الصوديوم، في المراجع الكلاسيكية المتخصصة.

كلمات مفتاحية: البلورة، البنية البلورية، بلورة أيونية، طاقة ترابط البلورة الأيونية، ثابت ماديو لنك، الشبيكة البلورية، الاساس، التفاعلات الكهروستاتيكية، متسلسلة، بنية مكعبة متمركزة الوجه ، نقطة الأصل للنظام الديكارتي.

المقدمة:

تعد مسألة حساب طاقة ترابط (تماسك) البلورات من المسائل البالغة الأهمية في نظرية الجسم الصلب المتبلور، بكل ما يترتب على هذا الأمر من ضرورة المعرفة بالطاقات الكامنة وبالقوى العاملة بين مكونات هذا النوع من الأجسام. وقد أسهم العديد من العلماء والباحثين في وضع وتطوير عدد من النظريات الخاصة بحساب وإيجاد طاقة الترابط (التماسك) في البلورات، وبصورة خاصة ما يعرف من بينها بالبلورات الأيونية التي قام عدد من العلماء والباحثين بحساب طاقة الترابط الخاصة بعدد من البلورات الأيونية النموذجية، ولعل من أبرز هؤلاء العلماء: العالم ما ديو لنك (E.Made-lung) الذي كان أول من قام بحساب الثابت الذي يحدد الجزء الذي طابعه كولومي في طاقة ترابط البلورات الأيونية [11,12]، وقد عرف هذا الثابت فيما بعد باسم هذا الباحث. ولقد قام العالم أيوالد Ewald بتطوير طريقة عامة للقيام بحساب حدود السلسلة (the series) المكونة لثابت ماديو لنك أثبتت جدواها في حالة العديد من البلورات الأيونية [6,13,8] أما الباحث أيفجن Evjen وآخرين فقد اقترحوا طريقة سهلة نسبيا لتسريع تقارب السلسلة (the series) المكونة لثابت ماديو لنك، وذلك من خلال إعادة ترتيب حدود هذه السلسلة واستخدام خاصية المجموعات المتعادلة كهربائيا عند القيام بتجميع حدود السلسلة التي يتكون منها ثابت ماديو لنك، بما لذلك من أثر كبير في تسريع تقارب السلسلة التي يتكون منها ثابت ماديو لنك[3, 5,6,7,8,9,15]. وفي بحثنا هذا، وبعد أن نقوم بالتذكير بأبرز ملامح النظرية التي كان قد قام، ومنذ وقت مبكر، بوضع أبرز معالمها العالم

* قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة حضرموت.

تاريخ استلام البحث 2020/4/20 وتاريخ قبوله 2020/12/27

بورن Born وآخرون من أجل القيام بحساب طاقة الترابط في البلورات الأيونية [1,2,3,7,9,10]، وبعد التنويه بإسهامات كل من ماديو لنك وأيوالد وأيفجن في عملية حساب هذه الطاقة؛ نقوم باستخلاص التعبير الرياضي لثابت ماديو لنك [9,10,12] ؛ ومن ثم نقوم باستخدام هذا التعبير الرياضي للقيام بحساب عدة قيم تقريبية لهذا الثابت في الحالة الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم، وبسائر البلورات الأخرى التي لها ذات البنية البلورية التي لبلورة كلوريد الصوديوم وذلك بحيث نقترب – شيئا فشيئا – مع هذه القيم المتتابعة من القيمة المعتمدة لثابت ماديو لنك في جل المراجع الكلاسيكية الخاصة بفيزياء الجسم الصلب [4,9,10,11,13]. وللقيام بحساباتنا هذه سوف نقوم باستخدام مكعبات صغيرة في داخل البلورة، جميعها متمركزة حول نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي (0,0,0) وذات أحجام متزايدة شيئا فشيئا، (أطوال أضلاع هذه المكعبات التي سوف نستخدمها في حساباتنا المتعاقبة هي على التوالي: a , 2a , 4a, 6a ,…. etc ، حيث a هو بارامتر الشبيكة البلورية الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم). إن الامر الذي نطمح لإثباته من خلال هذه الحسابات أنه يكفينا استخدام عدد محدود جدا جدا00 من حدود السلسلة المكونة لثابت ماديو لنك و التي تتكون نظريا من عدد هائل من الحدود في حالة بلورة لا يتجاوز حجمها $1mm^3$، كي نحصل على القيمة المعتمدة لهذا الثابت الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم وذلك في المراجع الكلاسيكية الخاصة بفيزياء الجسم الصلب [4,9,10,11,13,15].

نظرية طاقة الترابط في البلورات الأيونية:

إن الفرضية الأساسية لنظرية طاقة ترابط البلورات الأيونية تنص على أن الجسم الصلب يتكون من عدد كبير جدا من الأيونات الموجبة والسالبة التي تتموضع في عقد الشبيكة البلورية وممكن أيضا في نقاط محددة أخرى في وحدة خليتها (in the unit cell) وأن هذا التموضع يتم دائما بصورة منتظمة ودورية في جميع وحدات الخلية، وأن شحنة كل واحد من هذه الأيونات تساوي الشحنة الألكترونية e (the electronic charge)، أي الشحنة التي يحملها الألكترون أو البروتون، أو تساوي ne حيث n عدد صحيح يساوي 1 ، 2 أو 3 ؛ أي أن الشحنات التي تحملها أيونات البلورة الأيونية هي عبارة عن مضاعفات صحيحة لمقدار الشحنة e التي يحملها كل واحد من الألكترونات أو البروتونات؛ أما حساب طاقة الترابط في البلورة الأيونية فيتم على أساس أنها ناتجة بالأساس عن التأثيرات الكهرو– ستاتيكية المتبادلة (electrostatic interactions) بين الأيونات العديدة المكونة للبلورة الأيونية. وأن تنفيذ عملية الحسابات هذه ينجز من دون النظر إلى البنية الداخلية لهذه الأيونات، حيث يمكن أن يتم فيما بعد – إذا اقتضت الحاجة ذلك في ضوء المعطيات التجريبية – إدخال التأثيرات الممكنة لهذه البنية الداخلية الخاصة بالأيونات، وذلك كتحسينات (refinements) على النظرية الخاصة بطاقة الترابط في البلورات الأيونية [1,2,3,6,7,9,12,13,14,15].

ومن أبرز فرضيات نظرية طاقة ترابط البلورات الأيونية أيضا، تلك الفرضية التي تنص على أن التوزيع الألكتروني في كل واحد من الأيونات الموجبة أو السالبة في البلورة الأيونية المثالية، يمتلك دائما التناظر الكروي، كما هو الحال في حالة التوزيع الألكتروني في ذرات الغازات الخاملة ؛ ولذلك فإن التأثير الكهرو–ستاتيكي لكل واحد من هذه الأيونات في البلورة الأيونية على كل ما يقع خارج هذا الأيون (أي على الأيونات الأخرى في البلورة) مكافئ تماما لتأثير شحنة نقطية مقدارها يساوي الشحنة الصافية للأيون ذاته وموضعها يقع في مركز هذا

الأيون بالضبط [3,7,9,14] ؛ وينتج عن هذه الفرضية أن التأثيرات الكهروستاتيكية المتبادلة بين كل أيونين من أيونات البلورة لا يعتمد على اتجاه موضع أحدهما بالنسبة للآخر وإنما يعتمد فقط على المسافة بين مركزيهما، أي أن التفاعلات الكهرو ستاتيكية لا تتأثر بالاتجاه الذي يوجد فيه أحد الأيونين المتفاعلين بالنسبة للآخر، ومن ثم فليس للاتجاه أي تأثير في عملية حساب الطاقة الكامنة الكلية U_0 للبلورة الأيونية [3,7,9,13,14,15].

ان التعبير الرياضي ، φ_{ij} ، لطاقة التأثير المتبادل بين الأيونين i و j ، أي تعبير الطاقة الكامنة للأيون i الناتجة عن وجوده في مجال تأثير الأيون j ، أو بالعكس تعبير الطاقة الكامنة للأيون j الناتجة عن وجوده في مجال تأثير الأيون i ، أن هذا التعبير يكتب عادة على الصورة:

$$\varphi_{ij} = \frac{\lambda}{r_{ij}^{n}} \pm k\frac{q^2}{r_{ij}} \qquad (1)$$

حيث: q هي مقدار الشحنة الصافية التي يحملها كل واحد من الأيونين المتفاعلين؛ ولدينا الإشارة الموجبة أمام الحد الأخير في العلاقة (1) إذا كانتا شحنتا هذين الأيونين المتفاعلين متماثلتي الإشارة، ولدينا الإشارة السالبة عندما تكون شحنتاهما مختلفتي الإشارة، اما k فهو عبارة عن الثابت الكهرو– ستا تيكي المعروف، والذي يسمى أيضا بثابت العزل الكهربائي: ($k = 1/4\pi\varepsilon_0 \simeq 9\text{x}10^9\ \text{Nm}^2\text{C}^{-2}$) و r_{ij} هي المسافة بين مركزي الأيونين المتفاعلين i و j ، أما n و λ فهما ثابتان مميزان للبنية البلورية التي ينتمي إليها الأيونان المتفاعلان؛ و تتحدد قيمتا هذين الثابتين المميزين للبنية البلورية من انضغاطية البلورة ومن ثابت الشبيكة البلورية [7,9,13,14]، أما ε_0 فهي السماحية الكهربائية للفراغ. وهكذا نلاحظ أن الحد التجاذبي في طاقة ترابط البلورة الأيونية (أي الحد الأخير في العلاقة (1) هو ذو طبيعة كولومية خالصة، بينما الحد التنافري (الحد الأول في ذات العلاقة) فهو يترجم استحالة تداخل الغيمتين الألكترونيتين للأيونين المتفاعلين أي استحالة تداخل لبي الأيونين i و j (the ions cores)؛ فالنظرة الكلاسيكية للنظرية تنظر إلى هاتين الغيمتين الألكترونيتين للأيونين المتفاعلين (the ions cores) على أنهما جسمان قاسيان لا يمكن تداخل الواحد منهما في الآخر، بينما النظرة الحديثة لذات النظرية تأخذ بالاعتبار أن جميع المدارات الألكترونية للأيونين المتفاعلين ممتلئة تماما ومن ثمَّ يستحيل تداخلهما وفقا لمبدا بأولي Pauli للانفراد (each ion core resists overlapping with the electron distribution of the neighboring ion cores)، ولذلك فإن تأثير الحد التنافري لطاقة الترابط في البلورة الأيونية لا يمتد إلا إلى عدد محدود جدا من الجيران (عمليا، يقتصر هذا التأثير على الجيران في الدرجة الأولى من الجوار في معظم الحالات العملية)، بينما تأثير حد التجاذب يمتد، نظريا، إلى كامل الأيونات الأخرى في البلورة الأيونية [7,9,13,14].

إن تعبير الطاقة الكامنة الكلية للأيون i الذي نأخذه كأيون إسناد (أو كأيون مرجع)، نفترض في هذا البحث أنه موجود باستمرار في نقطة الأصل (0,0,0) لنظام الإحداثيات الديكارتي (وذلك عند ما لا نذكر غير ذلك تحديدا)؛ إن تعبير هذه الطاقة الناتجة عن تأثيرات بقية أيونات البلورة، التي تتكون من N جزئ (إذن تتكون من 2N أيون) على الأيون المرجع i، يكتب على الصورة:

$$\varphi_i = \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{2N} \varphi_{ij} = \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{2N} \left(\frac{\lambda}{r_{ij}^{n}} \pm k\frac{q^2}{r_{ij}}\right) \qquad (2)$$

إن هذه الطاقة الكلية للأيون i الناتجة عن التأثيرات الكهروستاتيكية لأيونات البلورة الأخرى في هذا الأيون لا تعتمد على ما إذا كان هذا الأيون المرجع أيونا موجبا أو أيونا سالبا؛ فإذا استثنيا التأثيرات السطحية،

فإن كل واحد من ال : 2N أيون في البلورة الأيونية يمكن أخذه كأيون مرجع.

من الملائم دائما ادخال الكميات P_{ij} التي ترتبط بالمسافة R لأقرب مجاور في البلورة وبالمسافة r_{ij} بين الأيونين المتفاعلين j و i بالعلاقة المباشرة:

$$r_{ij} = RP_{ij} \qquad (3)$$

ويتضح من هذه العلاقة (3) أن الكميات P_{ij} هي عبارة عن أعداد خالصة، لا تمتلك أي أبعاد وليس لها أي وحدات.

وهكذا فإن الطاقة الكامنة الكلية φ_i للأيون المرجع i تكتب كدالة للكميات العددية p_{ij} على الصورة:

$$\varphi_i = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \left(\frac{\lambda}{R^n} \times \frac{1}{P_{ij}^n} \pm \frac{kq^2}{RP_{ij}} \right)$$

$$= \frac{\lambda}{R^n} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq i}}^{2N} \frac{1}{P_{ij}^n} + \frac{kq^2}{R} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \pm \frac{1}{P_{ij}}$$

$$= \frac{\lambda}{R^n} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} P_{ij}^{-n} - \frac{kq^2}{R} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \mp P_{ij}^{-1}$$

$$= \frac{\lambda}{R^n} B_n - \frac{kq^2}{R} A \qquad (4)$$

لقد تم إدخال الإشارة السالبة (−) أمام الحد الثاني (الأخير) للعلاقة (4) بهدف إبراز الطابع التجاذبي الثابت لهذا الحد من الطاقة الكامنة لأيون الإسناد i ، أما الكمية:

$$\mathbf{A} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \mp \boldsymbol{P_{ij}^{-1}} \qquad \mathbf{(5)}$$

فهي بالضبط ما نطلق عليه تسمية ثابت ماديو لنك، والذي هو عبارة عن عدد ثابت من دون أبعاد ولا وحدات. إن، قيمة الثابت A مميزة للبنية البلورية الأيونية التي ينتمي إليها الأيون i ولدينا الإشارة السلبة (−) أمام الكمية العددية:

$$P_{ij}^{-n}$$

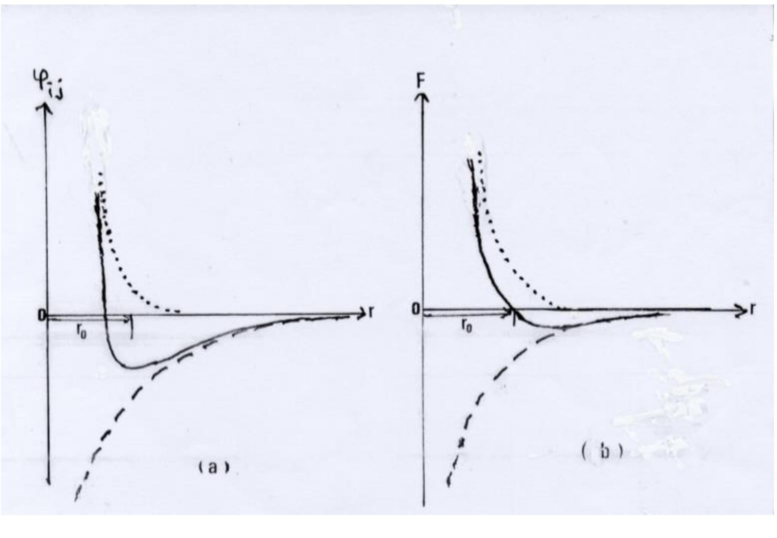
إذا كانت هذه الكمية ناتجة عن تفاعل أيون الإسناد مع أيون مماثل له في الإشارة، ولدينا الإشارة الموجبة (+) عندما تكون هذه الكمية ناتجة عن تفاعل أيون الإسناد مع أيون مخالف له فى الإشارة. أما المجموع:

$$B_n = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} P_{ij}^{-n}$$

فهو مقدار عددي يتقارب بصوره أسرع كلما كانت قيمة

العدد n أكبر. (هذه القيمة للعدد n كثيرا ما تكون قريبة من العدد 10 أو أكبر من 10 بقليل) [7,9,10,13,14,15]. إن هذا المجموع B_n المعطى بالعلاقة (6) يعبر عن الطابع التنافري للحد الأول في التعبير (4) للطاقة الكامنة الكلية لأيون الإسناد i ؛ فعند ما يتم الاكتفاء باستخدام القيمة المقاسة عمليا لثابت الشبيكة؛ فوفق النظرية السائدة المستخدمة في حساب الطاقة الكامنة للبلورات الأيونية والتي يستعرض ويذكر بحثنا هذا بأبرز سماتها ومعالمها [1,2,3,7,9,14]، ليست هناك حاجة حتى لمحاولة القيام بحساب حاصل الضرب: λB_n ؛ فإنجاز هذا الحساب يقتضي استخدام ميكانيك الكم في حساب الحد التنافري للطاقة الكامنة φ_i لأيون الإسناد (للأيون المرجع) i [3,7,9,13,14] بما يمثله كل ذلك من تعقيدات رياضية ولذلك لا توجد مبررات عملية تقتضي المباشرة في القيام بهذه الحسابات.

على الشكل 1 a: يظهر تغير طاقة الترابط، أي الطاقة الكامنة، φ_{ij} (the potential energy) بين الأيونين المتفاعلين i و j كدالة للمسافة r_{ij} بين مركزيهما؛ وذلك عند ما نفترض أن مركز احد هذين الأيونين (أيون الإسناد i) ثابت في نقطة الأصل (0,0,0) لنظام الإحداثيات، بينما يتحرك مركز الأيون الآخر على امتداد المحور r ؛ فيما يبين الشكل 1.b: تغير قوى التأثير F المتبادلة بين الأيونين مع المسافة r بين مركزيهما. فالمنحنى النقطي على الشكلين يظهر تغير الحد التنافري للطاقة الكامنة للأيون j (تغير قوة التنافر التي يتعرض لها الأيون j) المتحرك في مجال تأثير الأيون الساكن i مع المسافة r بين مركزيهما، والمنحنى المتقطع يعبر عن تغير حد التجاذب في الطاقة الكامنة للأيون (عن تغير قوة الجذب الكولومية التي يتعرض لها الأيون) المتحرك في مجال تأثير الأيون الساكن مع المسافة r بين مركزي الأيونين؛ بينما يظهر المنحنى المستمر تغير الطاقة الكامنة الكلية للأيون (تغير محصلة القوى التي يتعرض لها الأيون) المتحرك مع المسافة r بين مركزي الأيونين.



شكل 1. : (a) شكل تخطيطي لتغير الطاقة الكامنة φ_{ij} للأيون j و (b) شكل تخطيطي لتغير القوى F التي يتعرض لها الأيون j ، المتحرك في مجال تأثير الأيون الساكن i الثابت في نقطة الأصل، مع المسافة r الفاصلة بين مركزي الأيونين؛ المنحنى المستمر يمثل الطاقة الكامنة الكلية للأيون (محصلة القوى التي يتعرض لها الأيون) المتحرك j في مجال تأثير الأيون الساكن i ، بينما يمثل المنحنى النقطي الحد التنافري والمنحنى المتقطع الحد التجاذبي لهذه الطاقة (لهذه القوى)

عند مسافة التوازن (at the equilibrium distance r_0) التي تظهر على الشكل1. : بفرعيه (a) و (b) ، يتحقق التوازن بين الحدين التجاذبي والتنافري في تعبير الطاقة الكامنة في البلورة (في محصلة القوى بين مكونات البلورة) الأيونية؛ وعند ذلك لدينا:

$$\left[\frac{\partial \varphi_i}{\partial R}\right]_{R=r_0} = 0$$

وهكذا، فمن مفاضلة تعبير الطاقة الكامنة φ_i لأيون الإسناد i المعطى بالعلاقة (4)، ووضع R يساوي مسافة التوازن r_0 في التعبير الناتج عن عملية التفاضل ، فإننا نحصل على العلاقة التالية :

$$\left[\frac{nB_{n\lambda}}{r_0^{n+1}}\right] - \left[\frac{Aq^2}{r_0^2}\right] = 0 \qquad (7)$$

وهذه العلاقة تمكننا من التخلص من حاصل الضرب $B_n\lambda$ في تعبير الطاقة الكامنة الكلية φ_i لأيون الإسناد (للأيون المرجع) i عند مسافة التوازن r_0 في البلورة ، فمن العلاقة (7) نحصل على:

$$B_n\lambda = Aq^2 r_o^{n-1}/n$$

وبذلك، فإن الحد التنافري في الطاقة الكامنة الكلية للأيون المرجع i عند مسافة التوازن (at the equilibrium distance) r_0 في البلورة الأيونية يكتب على الصورة:

$$B_n\lambda / r_0^n = Aq^2/nr_0$$

وهكذا يتضح أنه، عند مسافة التوازن r_0 في البلورة فإن الطاقة الكامنة الكلية لأيون الإسناد i تعطى بالعلاقة :

$$\varphi_i = -\frac{Aq^2}{r_0}\left[1-\frac{1}{n}\right] \qquad (8)$$

عند حساب الطاقة الكلية لترابط البلورة التي تتكون من N أيون سالب ومن N أيون موجب يجب حساب كل زوج من التأثيرات المتبادلة بين أيونين معينين من أيونات البلورة مرة واحدة فقط we must count (each pair) of interactions only once، ولهذا فإن الطاقة الكامنة الكلية U_0 لترابط (لتماسك) البلورة الأيونية التي تتكون من N أيون موجب ومن N أيون سالب تساوي الطاقة الكامنة الكلية لأيون الإسناد i مضروبة في N وليس في 2N، وذلك لتجنب حساب كل واحدة من روابط البلورة مرتين. وهكذا، فعند مسافة التوازن r_0 ، فإن طاقة الترابط (التماسك) الكلية في البلورة الأيونية التي تتكون من 2N أيون موجب وسالب ، تعطى بالعلاقة:

$$U_0 = N\varphi_i = -\frac{NAq^2}{r_0}\left[1-\frac{1}{n}\right] \qquad (9)$$

وهي علاقة تظهر بوضوح، أنه عند مسافة التوازن r_0 للأيونات في البلورة، ومن ثمَّ عند جميع المسافات التي تكون أكبر من r_0 ، فإنه يمكننا أن نعزو طاقة الترابط (التماسك) الكلية U_0 في البلورة الأيونية التي تتكون من 2N أيون موجب وسالب، يمكننا أن نعزو هذه الطاقة الكلية الى منشأ ذي طابع كولومي أساسا. وتشير العلاقة ضمنيا أيضا إلى المدى القصير جدا لتأثيرات الحد التنافري الذي يظهر في التعبير (4) للطاقة الكامنة في البلورات الأيونية حيث يقتصر هذا التأثير عمليا على مدى المسافات الأصغر من مسافة التوازن r_0.

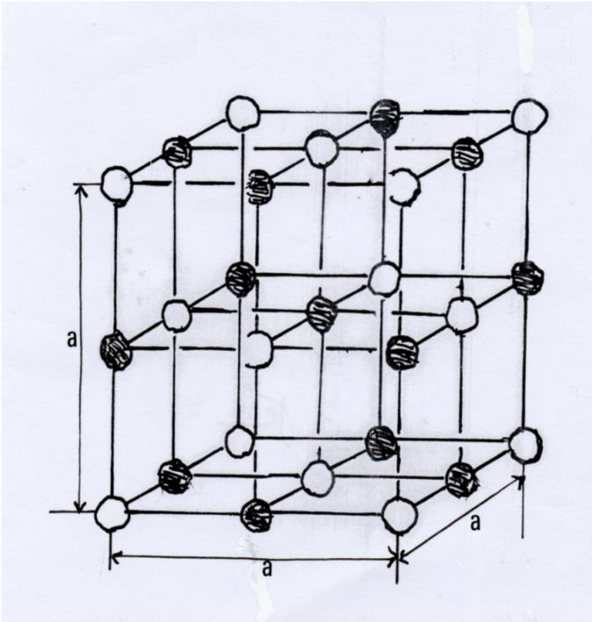
البنية البلورية لبلورة كلوريد الصوديوم:

يتبلور كلوريد الصوديوم NaCl في شبيكة مكعبة متمركزة الوجه فيها البارا متر a يساوي: 5.63×10^{-8} cm = 5.63 Å ؛ أما الأساس الذي يرتبط بكل واحدة من عقد الشبيكة البلورية فيتكون من جزئ كلوريد صوديوم ، أي من أيون صوديوم Na^+ وأيون كلور Cl^- [3,5,7,9,12,14,15] ؛ فإذا فرضنا أن أيونات الصوديوم Na^+ تحتل عقد الشبيكة البلورية فإن إحداثيات الأيونات Na^+ المستقلة في وحدة الخلية هي: (0,0,0)، (a/2, a/2, 0)، (a/2, 0, a/2) و (0 , a/2 , a/2)، وعند ذلك فإن إحداثيات

أيونات الكلور Cl^- المستقلة في وحدة الخلية هي: $(a/2 \;,\; a/2 \;,\; a/2)$ ، $(0,\; 0,\; a/2)$ ، $(0 \;,\; a/2 \;,\; 0)$ و $(a/2 \;,0 \;,\; 0)$ على التوالي ، وهكذا يتضح لدينا في هذه الحالة لبلورة كلوريد الصوديوم سيظهر ، في كل واحدة من خلايا الوحدة لشبيكة البلورة، ثلاث عشرة أيوناً من النوع الذي يحتل مركز وحدة الخلية وأنصاف الحواف الاثنتا عشرة لوحدة الخلية (أيون كلور وفق فرضيتنا التي أشرنا اليها بأعلاه في مطلع هذه الفقرة حين أخذنا أيون الإسناد i على أنه عبارة عن أيون صوديوم)؛ وكذلك سيظهر في واحدة من خلايا الوحدة اربع عشرة أيونا من النوع الآخر الذي يحتل الأركان الثمانية ومراكز الأوجه الستة في وحدة الخلية، أي يحتل عقد الشبيكة البلورية، وهو عبارة عن أيون صوديوم حسب فرضيتنا السابقة أعلاه. وبما أن كل واحد من الأيونات التي تحتل ركنا من الأركان الثمانية لوحدة الخلية يكون مشتركا بين ثمان وحدات خلية متجاورة، وكل أيون من الأيونات التي تحتل مركزاً واحداً من الأوجه الستة لوحدة الخلية يكون مشتركا بين وحدتي خلية متجاورتين؛ بينما كل أيون يحتل منتصف واحدة من الحواف الاثنتا عشرة لوحدة الخلية تتقاسمه أربع وحدات خلية متجاورة في حين أن الأيون الذي يحتل مركز وحدة الخلية يكون منتميا بالكامل لوحدة الخلية التي يحتل مركزها، فإن صافي نصيب كل واحدة من خلايا الوحدة (each one of the unit cells) للشبيكة البلورية لكلوريد الصوديوم ، من الأيونات التي تظهر فيها، يكون أربعة أيونات صوديوم Na^+ وأربعة أيونات كلور Cl^- .

على الشكل.2 الذي يظهر البنية البلورية لكلوريد الصوديوم نتبين كيف تظهر الأيونات السبع والعشرون في كل واحدة من وحدات الخلية لبلورة كلوريد الصوديوم. فقد مثلنا على هذا الشكل أيون الصوديوم بدائرة سوداء ومثلنا أيون الكلور بدائرة بيضاء، أما حجم هذه الأيونات المختلف فلم يؤخذ بالاعتبار على هذا الشكل.

إن كل أيون في بلورة كلوريد الصوديوم، وفي جميع البلورات التي لها ذات البنية البلورية مثل بلورات المركبات الكيميائية: KBr ، AgBr ، MgO ؛ PbS .. وغيرها، يكون محاطا بستة أيونات من النوع المخالف له وذلك في مرتبة أقرب (أول) مجاور له على مسافة $R = a/2$ ، ثم باثني عشر أيونا من النوع المماثل له في مرتبة ثاني مجاور له وذلك على مسافة $R\sqrt{2}$ ، ثم بثمانية أيونات من النوع المخالف له في مرتبة ثالث مجاور له وذلك على مسافة $R\sqrt{3}$ ، ثم بستة أيونات من النوع المماثل له في مرتبة رابع مجاور له وذلك على بعد $a = R\sqrt{4}$ ، ثم بأربعة وعشرين أيونا من النوع المخالف له في مرتبة خامس مجاور له وذلك على بعد $R\sqrt{5}$ ، ثم بأربعة وعشرين أيونا من النوع المماثل له في مرتبة سادس مجاور له وذلك على بعد $R\sqrt{6}$ ، وهكذا ... ومن الجدير بالتنويه أنه لا يوجد جيران لأيون الإسناد i في بلورة كلوريد الصوديوم، والبلورات الأخرى التي لها نفس، البنية البلورية على مسافة $R\sqrt{7}$ من أيون الإسناد (من الأيون المرجع)، حيث نذكر أن $R = a/2$ هي مسافة أقرب مجاور في هذا النوع من البلورات.



شكل .2 : شكل تخطيطي للبنية البلورية لبلورة كلوريد الصوديوم ؛ حيث مثلنا ايونات الصوديوم بدوائر بيضاء وأيونات الكلور ممثلة بدوائر سوداء

على الشكل 2. تظهر المواضع السبعة والعشرون أيونا التي تظهر في كل واحدة من وحدات الخلية في بلورة كلوريد الصوديوم وقد مثلنا أيونات الصوديوم التي نأخذ أحدها كـأيون إسناد i ، بـدوائر بيضـاء ومثلنـا أيونـات الكلـور بـدوائر سـوداء .. وعلـى الـرغم مـن أن الترتيـب الالكترونـي لأيـون الصـوديوم يكتـب: s22s22p61، والترتيـــب الألكترونـــي لأيـــون الكلـــور يكتـــب: s22s22p63s23p61 ، بمـا يترتـب علـى هـذين الترتيبين من أن حجم أيون الكلور أكبر من حجم أيون الصوديوم؛ إلا أننا لم نراعِ الفرق في حجم الأيونين عند تمثيلها بـدوائر علـى الشكل2. المذكور بـأعلاه ، وذلـك لأن المهم فـي التفاعلات الكهروستاتيكية لهذه الأيونـات هي المسافة rij بين مركزي كل أيونين متفاعلين وليس لحجميهما أي تأثير في تفاعلاتهما الكهرو– سثاتيكي.

حسابات تقريبية لقيم متعددة لثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم:

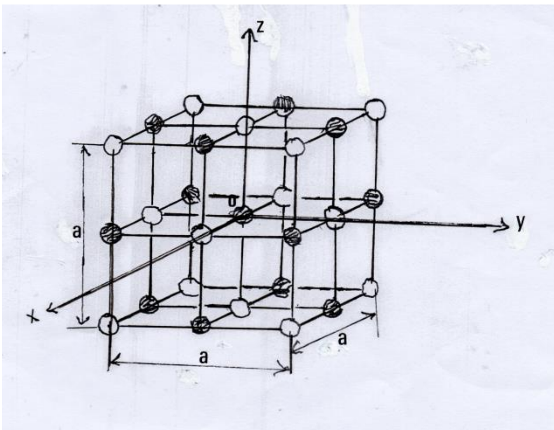
في بلورة كلوريد صوديوم حجمها يساوي $1mm^3$ فقط لدينا حوالي $5.6037x10^{18}$ وحدة خلية وكل واحدة من وحدات الخلية هذه تحتوي، في المتوسط، على 4 أيونات صوديوم وعلى 4 ايونات كلور؛ ومن ثمَّ ففي هذه البلـورة الصـغيرة لـدينا حـوالي $2.2415x10^{19}$ أيـون موجب ولـدينا أيضـا حـوالي $2.2415x10^{19}$ أيـون سـالب؛ وبمـا أن مـدى تـأثير التفـاعلات الكهروستاتيكية بين الشحنات النقطية يمتد نظريا إلى مـالا نهايـة فإن السلسلة (5) الناتجـة عن التفـاعلات الكهروستاتيكية في البلورات الأيونية، والتي ينتج عنها تعبيـر ثابـت مـاديو لنـك هـذا تتكـون نظريـا من $2x2.2415x10^{19}$ حدا في هذه البلورة الصغيرة جدا. ومن هذه الحسابات السريعة والبسيطة يتبين لنا العدد المهول مـن الحـدود التـي علينـا جمعهـا نظريـا للحصول على قيمة ثابت ماديو– لنك (الثابت A) المعطـى بالعلاقـة (5) لهـذه البلـورة الصـغيرة التـي لا يتجاوز حجمها $1mm^3$. إننا نود من بحثنا هذا أن نبـين أنـه يكفينـا جمـع عدة مئات (علـى الأكثـر عدة

آلاف فقط) من حدود السلسلة (5) للحصول على قيمة ثابت ماديو لنك الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم، وكذلك هي خاصة أيضا بالبلورات الأخرى التي تتبلور في نفس البنية البلورية، وهي القيمة التي يتم استخدامها واعتمادها في سائر الأدبيات والمراجع الكلاسيكية الخاصة بفيزياء الجسم الصلب كقيمة لثابت ماديو لنك خاصة بكلوريد الصوديوم، وسوف نلاحظ بصورة ملموسة كيف تقلص ، طريقة المجموعات المتعادلة كهربيا التي وضعها أيفن Evjen [5] لتسريع تقارب السلسلة (5) ، عدد الحدود اللازمة من هذه السلسلة للحصول على قيمة الثابت A الخاص بكلوريد الصوديوم.

فمن المعروف جيدا أن طاقة الوضع الكهروستاتيكية (the potential energy) الناتجة عن الشحنات النقطية، إذن طاقة التأثير المتبادل بين أيونات البلورة التي يكافئ كهربائيا كل واحد منها شحنة نقطية موجودة في مركز هذا الأيون كما أشرنا لذلك، وذلك بفضل أن التوزيع الألكتروني لهذه الأيونات التي يمتلك توزيعها الألكتروني للتناظر الكروي؛ إن طاقة الوضع هذه التي تولدها كل واحدة من هذه الشحنات النقطية عند النقطة التي تبعد عنها مسافة r (حيث يمكن أن تتواجد شحنة نقطية أخرى) تتناسب عكسيا مع المسافة r بين هذه الشحنة والنقطة المعنية (أي أن طاقة الوضع هذه تتناسب مع $1/r$)، بينما الجهد الكهربائي (the potential energy) الذي يولده المزدوج القطبي الكهربائي، والذي يعد مثالا نموذجيا للمجموعات الكهربائية المتعادلة كهربيا، عند نقطة تبعد عنه مسافة r (ومن ثم يوثر به في شحنة نقطية أو على مزدوج قطبي كهربائي آخر يمكن أن يكون موجودا عند هذه النقطة) هذا الجهد يتناسب عكسيا مع مربع هذه المسافة r (أي يتناسب مع $1/r^2$) .. وبذلك تتضح أهمية استخدام المجموعات المتعادلة كهربائيا لتسريع تقارب السلسلة (5) عند القيام بحساب ثابت ماديو – لنك ، فالسلسلة عند ما تتناسب حدودها مع $1/r^2$، تتقارب بصورة أسرع من السلسلة التي تتناسب حدودها مع $1/r$ ، وهو الأمر الذي ستظهره بوضوح من حساباتنا التالية.

قيمة تقريبية أولية للثابت A ناتجة عن تفاعلات أيون الإسناد i مع الأيونات التي تظهر كجيران لهذا الأيون في مكعب صغير جدا حجمه يساوي حجم واحدة فقط من خلايا الوحدة في بلورة كلوريد الصوديوم:

يظهر الشكل .3 مكعبا صغيرا حجمه يساوي حجم واحدة فقط من خلايا الوحدة في بلورة كلوريد الصوديوم، اذ طول ضلعه يساوي البارامتر a للشبيكة المكعبة لبلورة كلوريد الصوديوم التي يسعى بحثنا هذا لحساب ثابت ماديو لنك الخاص بها. ففي حسابنا لأول قيمة تقريبية للثابت A سنكتفي باستخدام حدود السلسلة (5) الناتجة عن التأثيرات المتبادلة للأيونات التي تظهر في هذا المكعب الصغير جدا مع أيون الإسناد i ، والذي نأخذه استثنائيا في هذه الفقرة على أنه الأيون الذي يظهر في مركز وحدة الخلية ؛ إذن في مركز المكعب الصغير.



شكل 3. : مكعب صغير في داخل بلورة كلوريد الصوديوم ، طول ضلعه يساوي البارامتر a لشبيكة البلورة ، نستخدمه في حساب أول قيمة تقريبية لثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم.

مستخدمين نظرية فيثاغورس والتناظرات الموجودة بين إحداثيات الأيونات التي تظهر في المكعب الصغير جدا للشكل.3 ، قمنا في الجدول.1 بتدوين مسافات وإعداد جيران أيون الإسناد i التي تظهر في هذا المكعب الصغير المبين على الشكل .3 داخل بلورة كلوريد الصوديوم؛ وذلك بعد توزيع هذه الأيونات على المسافات التي تبعدها عن أيون الإسناد؛ وقد استخدمنا، استثنائيا، في هذه الفقرة الأيون الذي يظهر في مركز وحدة الخلية، أي في مركز المكعب الذي طول ضلعه a ، كأيون إسناد i ؛ كما تظهر أيضا في هذا الجدول.1 نسب نصيب هذا المكعب الصغير المستخدم في هذه الفقرة من الأيونات التي تظهر في هذا المكعب كجيران لأيون الإسناد i من رتب مختلفة ومن ثم نسب نصيب المكعب أيضا من الشحنات التي تحملها هذه الأيونات أيضا، وهي النسب التي تجعل من مجموعة الأيونات التي تظهر في هذا المكعب الصغير مجموعة متعادلة كهربائيا (يتم ذلك عند ما نجمع مجموعة الأيونات التي تظهر في هذا المكعب كجيران لأيون الإسناد i بالشحنات التي تحملها مضروبة في النسب المنتمية إلى المكعب المستخدم، نجمعها مع أيون الإسناد بشحنته كاملة نحصل من عملية الجمع هذه على المجموعة المتعادلة كهربائيا).

وهكذا يمكننا استخدام هذا المكعب الصغير، وأي مكعب آخر سوف نقوم باستخدامه في الفقرات التالية كمجموعة كهربائية متعادلة؛ وذلك عبر جمع الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم بشحناتها مضروبة بنسبها المنتمية فعليا إلى المكعب وإضافة مجموع الشحنات المنتمية فعليا إلى المكعب المستخدم إلى شحنة أيون الإسناد كاملة للحصول على مجموعة متعادلة كهربائيا من مجموع أيونات المكعب المستخدم. لقد أطلق أيفجن Evjen على النسبة التي ينتمي بها أيون معين بشحنته إلى حجم معين في البلورة؛ وذلك عند ما تتقسم هذه الأيونات بشحناتها بين حجوم مختلفة في البلورة عند وقوع هذه الأيونات على الحدود الفاصلة بين حجوم مختلفة في البلورة، أطلق تسمية الوزن المرتبط من هذه الأيونات ومن شحناتها بالحجم المعني [5] ، ومن حساب الأوزان المرتبطة بمختلف المجموعات من الأيونات ومن الشحنات التي تحملها هذه الأيونات الواقعة في حجم معين من البلورة الأيونية (The weight attached to several charges) ، نتمكن من جعل مجموعة الأيونات التي تظهر في حجم معين (التي تنتمي إلى حجم معين) من البلورة الأيونية مجموعة متعادلة كهربائيا. في هذه الفقرة ، وفي الفقرات التالية، سوف نتعامل مع مجموعة

الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في الفقرة على هذا الأساس وذلك عند ما نعامل أيونات المكعب المعني كمجموعة متعادلة كهربائيا.

من الواضح أن كل أيون يظهر في ركن من أركان المكعب الصغير المستخدم الثمانية (إذن ركن من أركان وحدة الخلية) يتقاسمه المكعب مع سبعة مكعبات أخرى مماثلة له ومجاورة له في البلورة ؛ وكل أيون يظهر في واحد من الأوجه الستة للمكعب يتقاسمه مع مكعب آخر مماثل له ويجاوره في البلورة؛ وكل أيون يظهر في واحدة من حوافي المكعب الصغير يتقاسمه مع ثلاثة مكعبات أخرى مماثلة له وملاصقة له في البلورة. ولهذا فإن مجموعات الأيونات التي تظهر في مكعب هذه الفقرة والموزعة حسب مسافة بعدها عن أيون الإسناد، وأن الأوزان المرتبطة بهذه الأيونات وبشحناتها مبينة أمام كل واحدة من هذه المجموعات في الجدول .1 ادناه.

جدول.1 : مسافات وأعداد جيران أيون الإسناد i التي تظهر في مكعب صغير طول ضلعه يساوي بارامتر الشبكية a ونسبة انتماء هذه الأيونات وشحناتها إلى المكعب الصغير المستخدم في هذه الفقرة

الأيونات ذات الطبيعة المماثلة للأيون الإسناد i			الأيونات ذات الطبيعة المخالفة للأيون الإسناد i		
نسبة انتمائها إلى المكعب المستخدم	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i	نسبة انتمائها إلى المكعب المستخدم	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i
$1/4$	12	$R\sqrt{2}$	$1/2$	6	$\frac{a}{2} = R\sqrt{1}$
			$1/8$	8	$R\sqrt{3}$

إذا قمنا بحساب أول قيمة تقريبية للثابت A ، مستخدمين قيم وأعداد الكميات : ($1/p_{ij}$) التي تكون ستة وعشرين حدا من حدود السلسلة (5) المكونة لثابت ماديو لنك A والناتجة عن التفاعلات الكهرو–ستاتيكية لأيون الإسناد مع الستة والعشرين أيونا التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة والتي يتضمنها الجدول.1 ، وذلك من دون الاهتمام بنسبة انتماء هذه الأيونات إلى هذا المكعب الصغير المستخدم في هذه الفقرة، ومن ثمَّ من دون النظر إلى الأيونات التي تظهر في المكعب الذي طول ضلعه a كمجموعة متعادلة كهربائيا في هذه المرحلة الأولية من حساباتنا ؛ فإننا نجد القيمة التقريبية الأولية التالية لثابت ماديو لنك:

$$A = 6/\sqrt{1} - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} = 2.133521$$

وبمقارنة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة كقيمة لثابت ماديو لنك في حالة كلوريد الصوديوم، وذلك في جل المراجع الكلاسيكية المعتبرة الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة [4,9,10,11,13,15] ، نجد أن الخطأ النسبي في قيمتنا التقريبية هذه يكتب:

$$(2.133521 - 1.747558)/1.747558 = 0.2209$$

أي أن هذه الحدود الستة والعشرون من السلسلة (5) تعطي أقل قليلا من ثمانية وسبعين في المائة (78 %) من القيمة المعتمدة لثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم.

أما إذا اخذنا في الاعتبار النسب التي تنتمي بها هذه الأيونات بشحناتها إلى المكعب الصغير جدا المستخدم في هذه الفقرة والذي لا يتجاوز حجمه حجم واحدة فقط من وحدات الخلية للشبكية البلورية الخاصة بكلوريد الصوديوم، وبالتي النظر إلى مجموعة أيونات المكعب الصغير الذي نستخدمه في هذه الفقرة كمجموعة متعادلة كهربائيا [5] ، فإننا نجد القيمة التقريبية التالية لثابت ماديو لنك:

$$A = (6/\sqrt{1})x(1/2) - (12/\sqrt{2})x(1/4) + (8/\sqrt{3})x(1/8) = 3/\sqrt{1} - 3/\sqrt{2} + 1/\sqrt{3} = 1.45603$$

وبمقارنة هذه القيمة الجديدة بالقيمة المعتمدة للثابت في المراجع الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة، نجد أن الخطأ النسبي في قيمتنا التقريبية الأخيرة قد تقلص إلى:

$$(1.747558 - 1.45603)/1.747558 = 0.1668$$

أي أن هذا الخطأ النسبي لا يصل إلى سبعة عشر في المائة (% 17).

وهكذا نلاحظ أن الحدود الستة والعشرين الأولى من السلسلة (5) تعطي حوالي ثمانية وسبعين في المائة (% 78) من قيمة ثابت ماديو لنك وذلك حين لا نهتم بمسالة التعادل الكهربائي لمجوعة الأيونات التي تظهر في المكعب الصغير المستخدم؛ أما إذا عاملنا هذه المجموعة من الأيونات كمجموعة متعادلة كهربائيا فإننا نحصل على أكثر قليلا من ثلاثة وثمانين في المائة (% 83) من قيمة الثابت A المعتمدة ؛ كل ذلك عندما نقتصر في حساباتنا، في الحالتين، على جمع ستة وعشرين حدا فقط من السلسلة (5) التي تعطي قيمة الثابت A والناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية بين الأيونات التي تظهر في مكعب طول ضلعه a فقط مع أيون الإسناد i المستخدم في بلورة كلوريد الصوديوم (لا يتجاوز عدد الأيونات المتفاعلة السبعة والعشرين أيونا وهي أيون الإسناد بالإضافة إلى 26 أيونا واقعة بالقرب من هذا الأيون i (المجموعة المتعادلة كهربائيا تتكون من هذه الجيران الستة والعشرين زايد أيون الإسناد i).

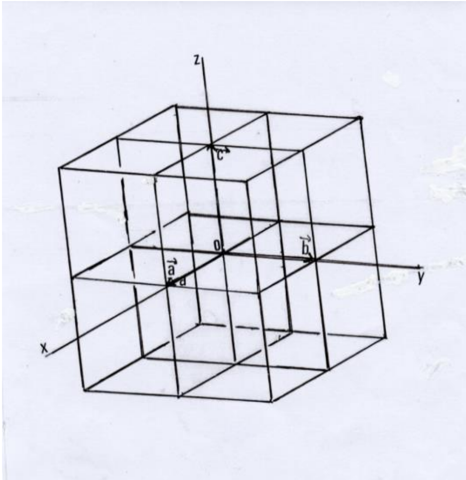
ثاني قيمة تقريبية للثابت A ناتجة عن تفاعلات أيون الاسناد i مع الايونات التي تظهر كجيران لهذا الأيون في مكعب صغير حجمه يساوي حجم ثمان فقط من وحدات الخلية في بلورة كلوريد الصوديوم:

على الشكل .4 يظهر مكعب صغير في داخل بلورة كلوريد الصوديوم يتكون من ثمان فقط من وحدات الخلية لهذه البلورة، بحيث ينطبق مركز هذا المكعب على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي؛ ولهذا فإن طول ضلع هذا المكعب الصغير هذه المرة يساوي 2a فقط، حيث نذكر بأن a هو بارامتر الشبيكة البلورية لبلورة NaCl . وللقيام بحساب ثاني قيمة تقريبية للثابت A سوف نفترض أن مركز هذا المكعب مشغول بواحد من أيونات الصوديوم في البلورة نأخذه كأيون إسناد i (كأيون مرجع i)، وسوف نقتصر في حساباتنا التالية مباشرة للقيمة التقريبية الثانية للثابت A على استخدام التأثيرات الكهروستاتيكية المتبادلة بين أيون الإسناد i والأيونات الأخرى التي تظهر في هذا المكعب الصغير فقط الذي لا يتجاوز حجمه:

$$8xa^3 = 8x(5.63)^3x10^{-30} = 1.42763x10^{-27}\ m^3 = 1.42763x10^{-21}\ cm^3$$

مستخدمين باستمرار نظرية فيثاغورس والتناظرات الموجودة بين إحداثيات الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم على الشكل.4؛ قمنا في الجدول.2 بجمع أعداد ومسافات الأيونات التي تظهر، في هذا المكعب المستخدم على الشكل.4، والذي طول ضلعه يساوي 2a فقط داخل البلورة وينطبق مركزه على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي؛ هذه الأيونات تظهر كجيران من رتب مختلفة لأيون الإسناد i ، وعلى هذا الجدول يظهر توزيع هذه الأيونات على المسافات التي تبعدها عن أيون الإسناد i .، وقد بينا أيضا في هذا الجدول طبيعة هذه الأيونات والأوزان المرتبطة بهذه الأيونات وبالشحنات التي تحملها والتي تجعل من المجموعة الناتجة عن عملية جمع هذه الأيونات – التي تظهر في المكعب المستخدم – مع أيون الإسناد المشار إليه مجموعة كهربائية متعادلة كهربائيا؛ علما بأنه في كل واحدة

من وحدات الخلية الثمان التي تشكل المكعب الذي طول ضلعه 2a يظهر سبعة وعشرون أيونا شاغلة نفس النقاط التي تحتلها على الشكل.2 في كل واحدة من وحدات الخلية في البلورة .



شكل 4.: مكعب صغير داخل بلورة كلوريد الصوديوم يتكون من ثمان من وحدات الخلية فقط في هذه البلورة وينطبق مركزه على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي

جدول.2 : مسافات وأعداد جيران أيون الإسناد i الجديد التي تظهر في مكعب طول ضلعه يساوي 2a ، ونسب انتماء هذه الأيونات وشحناتها إلى المكعب الصغير المستخدم في هذه الفقرة

الأيونات ذات الطبيعة المماثلة للأيون الإسناد i			الايونات ذات الطبيعة المخالفة للأيون الإسناد i		
نسبة انتمائها الى المكعب المستخدم في الفقرة	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i	نسبة انتمائها الى المكعب المستخدم في الفقرة	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i
1	12	$R\sqrt{2}$	1	6	$\frac{a}{2} = R\sqrt{1}$
$1/2$	6	$R\sqrt{4}$	1	8	$R\sqrt{3}$
$1/2$	24	$R\sqrt{6}$	$1/2$	24	$R\sqrt{5}$
$1/4$	12	$R\sqrt{8}$	$1/4$	24	$R\sqrt{9}$
$1/8$	8	$R\sqrt{12}$			

إذا قمنا بجمع قيم وأعداد الكميات : $(1/p_{ij})$ التي تظهر في الجدول.2 ، والتي لا يتجاوز عددها المائة والأربعة والعشرين حدا من الحدود المكونة للسلسلة (5) المكونة لثابت ماديو لنك A ؛ وإذا قمنا بذلك في هذه المرحلة الأولية من دون الاهتمام بمسالة التعادل الكهربائي للأيونات التي تظهر في المكعب الصغير المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه 2a فقط (نذكر أن a هو بارامتر الشبيكة البلورية) نجد القيمة التقريبية التالية لثابت ماديو لنك:

$$A = (6/\sqrt{1} + 8/\sqrt{3} + 24/\sqrt{5} + 24/\sqrt{9}\ ) \ - (12/\sqrt{2}\ + 6/\sqrt{4} + \frac{24}{\sqrt{6}} + \ 12/\sqrt{8} + 8/\sqrt{12}\ )$$
$$= \ 2\{\ 3/\sqrt{1} + 4/\sqrt{3} + 12(1/\sqrt{5} + 1/\sqrt{9}\ )\} - 2\{\ 3(2/\sqrt{2}\ + 1/\sqrt{4}\ ) + 6(\frac{2}{\sqrt{6}} + \ 1/\sqrt{8}\ ) + 4/\sqrt{12}\ \} = 29.35192845 - 27.83528211 = 1.51664634 \qquad \text{(a)}$$

وبمقارنة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة لثابت ماديو لنك في المراجع الكلاسيكية لفيزياء الحالة الصلبة [4,9,10,11,13,15]، نجد أن الخطأ النسبي في هذه القيمة التقريبية للثابت A يساوي:

$$(1.747558 - 1.51664634)/1.747558 = 0.13213$$

أي أن هذا الخطأ النسبي أكثر قليلا من ثلاثة عشر في المائة (13 %) فقط .

أما إذا استخدمنا القيم الموجودة في الجدول .2 ، للكميات : $(1/p_{ij})$ ، وعاملنا مجموعة الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة (المنتمية إلى مكعب الشكل.4 الذي طول ضلعه يساوي 2a فقط) كمجموعة متعادلة كهربائيا [5] ، فإننا نجد القيمة التقريبية التالية لثابت ماديو لنك:

$$A = \{(6/\sqrt{1})x1 + (8/\sqrt{3})x1 + (24/\sqrt{5})x(\tfrac{1}{2}) + (24/\sqrt{9})x(1/4)\} - \{(12/\sqrt{2})x1 + (6/\sqrt{4})x\left(\tfrac{1}{2}\right) + \left(\tfrac{24}{\sqrt{6}}\right)x\left(\tfrac{1}{2}\right) + (12/\sqrt{8})x(1/4) + (8/\sqrt{12})x(1/8)\} = \{6(1/\sqrt{1} + 1/3) + 4(2/\sqrt{3} + 3/\sqrt{5})\} - \{12(1/\sqrt{2} + \tfrac{1}{\sqrt{6}}) + 3(\tfrac{1}{\sqrt{8}} + \tfrac{1}{\sqrt{4}})\ 1/\sqrt{12}\} = 17.9853653 - 16.23359617 = 1.751769134 \qquad (b)$$

وبمقارنة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة لثابت ماديو لنك الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم في المراجع الكلاسيكية لفيزياء الحالة الصلبة [4,9,10,11,13,15] نجد أن الخطأ النسبي في هذه القيمة التقريبية للثابت A فد تقلص إلى:

$$(1.751769134 - 1.747558)/1.747558 = 2.41x10^{-3}$$

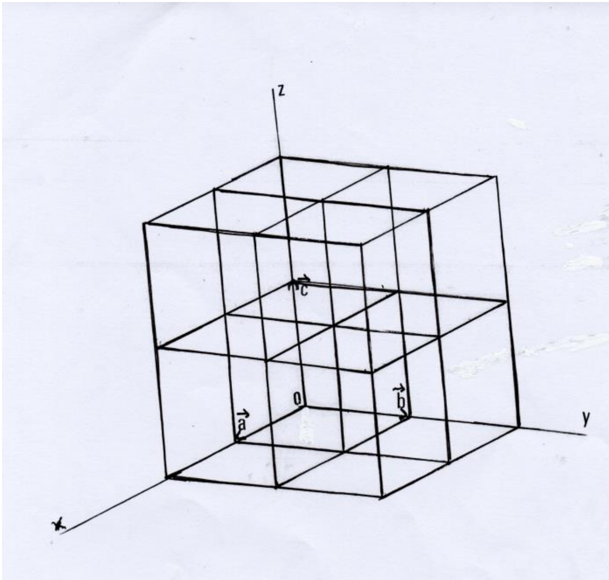
أي أكثر قليلا من اثنين فاصل أربعة في الألف (2.4/1000) أو اكثر قليلا من صفر فاصل أربعة وعشرون في المائة (0.24 %) فقط.

وهكذا نلاحظ أن الحدود المائة والأربعة وعشرين (124 = 62 + 62) من السلسلة (5) التي تعطي تعبير الثابت A ، والناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية بين أيون الإسناد والأيونات المائة والاربعة والعشرين الأخرى التي تظهر في مكعب الشكل .4 المستخدم في هذه الفقرة تعطينا حوالي سبعة وثمانين في المائة (87%) من قيمة ثابت ماديو لنك الخاص بالبلورة، وذلك حين لا نهتم بالتعادل الكهربائي لمجموعة الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة، والذي طول ضلعه 2a فقط؛ أما إذا نظرنا إلى مجموعة الأيونات التي تظهر في مكعب الشكل.4 كمجموعة كهربائية متعادلة كهربائيا [5]، فإن التفاعلات الكهروستاتيكية لهذه الأيونات التي تظهر في هذا المكعب مع أيون الإسناد i تعطينا حوالي تسعة وتسعين فاصل ستة وسبعين في المائة (99.76 %) من قيمة ثابت ماديو لنك المعتمدة في المراجع الكلاسيكية الخاصة بفيزياء الجسم الصلب.

القيمة التقريبية الثالثة للثابت A الناتجة عن تفاعلات أيون الإسناد i مع الأيونات التي تظهر كجيران لهذا الأيون في مكعب حجمه يساوي حجم 64 وحدة خلية من وحدات خلية البلورة (في مكعب طول ضلعه 4a فقط):

يظهر على الشكل.5 الثمن (1/8) فقط من المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه يساوي 4a وينطبق مركزه على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي، حيث a هو بارامتر الشبيكة البلورية لبلورة كلوريد الصوديوم. في هذا الثمن من المكعب المستخدم جميع إحداثيات جميع النقاط التي تظهر في هذا الثمن موجبة؛ وأما حجم مكعب الشكل.5 فهو يساوي حجم أربع وستين وحدة خلية من وحدات خلية بلورة كلوريد الصوديوم ذات الشبيكة المكعبة المتمركزة الوجه. من الواضح أن المكعب المستخدم في هذه الفقرة يحتوي

بداخله (حول مركزه) على المكعب المستخدم في الفقرة السابقة، وبذلك فإن جميع الأيونات التي ظهرت في المكعب السابق تظهر أيضا على ذات المسافات التي ظهرتها في المكعب السابق في مكعب الشكل.5 الجديد، وتصبح جميعها بداخل المكعب الجديد الخاص بالشكل.5 ، ومن ثم فإن الأوزان المرتبطة بالمائة وأربعة وعشرين أيونا وبشحنات هذه الأيونات لتي تظهر في هذه الثمان من وحدات الخلية المحيطة بمركز المكعب الجديد مباشرة، ستصبح جميع هذه الأوزان الخاصة بهذه المائة وأربعة وعشرين أيونا في المكعب الجديد تساوي الواحد (لأن هذه الأيونات تنتمي الآن بالكامل إلى المكعب الجديد الذي نستخدمه في هذه الفقرة لحساب قيمة الثابت A والذي طول ضلعه 4a).



شكل5. : الثمن (8/1) الذي جميع إحداثيات جميع النقاط الواقعة فيه موجبة من مكعب يتمركز حول نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي وطول ضلعه يساوي4a

كما هو الحال في الفقرتين السابقتين، مستخدمين نظرية فيثاغورس والتناظرات الموجودة بين إحداثيات الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة ، قمنا في الجدول3. بجمع مسافات وأعداد الأيونات التي تظهر، في وحدات الخلية الست والخمسين (56) المحيطة بوحدات الخلية الثمان المحيطة بمركز هذا المكعب، والتي تظهر كجيران من رتب مختلفة لأيون الإسناد i الذي يحتل نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي ، إذن يحتل مركز المكعب المستخدم في هذه الفقرة؛ أما مسافات وأعداد جيران أيون الإسناد i التي تظهر في وحدات الخلية الثمان المحيطة مباشرة بأيون الاسناد i والتي سبق وأن ظهرت في مكعب الشكل4. وفي الجدول2. (هذه الأيونات الأخيرة تتكون من اثنين وستين (62) أيونا موجبا واثنين وستين (62) أيونا سالبا) فقد استثنيت من الجدول3. لأنه سبق لنا وأن قمنا بحساب إسهامات تأثيراتها في تكوين ثابت ماديو لنك في الفقرة السابقة والتي أعطت القيمة: 1.51663634 لثابت ماديو لنك.

إن الجدول3. يبين أيضا طبيعة الأيونات التي تظهر في وحدات الخلية الست والخمسين (56) المشار اليها والأوزان المرتبطة بها وبشحناتها، أي نسب

انتمائها بشحناتها إلى المكعب الجديد الذي نستخدمه في هذه الفقرة، وهي النسب التي تجعل من مجموع الأيونات التي يحتويها المكعب المستخدم في هذه الفقرة (المكعب الذي يساوي حجمه xa364) مجموعة كهربائية متعادلة. (نذكر مرة أخرى بأن a هو بارامتر الشبيكة البلورية وأنه في كل واحدة من وحدات الخلية في البلورة يظهر سبعة وعشرون أيونا سالبا وموجبا، وهي تحتل ذات المواضع التي تحتلها على الشكل2. في وحدة خلية ، وأن العديد من هذه الأيونات تتقاسمها أكثر من وحدة خلية) .

وهكذا يتضح أن الكميات (pij/1) وأعدادها التي تظهر في الجدول 3. تسهم فقط في تصحيح (أو تحسين) القيمة التي تعطيها العلاقة (a) في الفقرة السابقة للثابت A الناتجة عن مجموع المائة واربعة وعشرين حدا السابقة من السلسلة (5) المكونة للثابت A الناتجة عن تفاعلات المائة وأربعة وعشرين أيونا السابقة حول مركز المكعب مع أيون الإسناد الذي يحتل مركز المكعب ؛ وذلك لأن هذه الأيونات تظهر أيضا بذات المواضع والمسافات في حالة المكعب الذي طول ضلعه 4a كما ظهرت في حالة مكعب الفقرة السابقة والذي طول ضلعه 2a . إن هذه المائة وأربعة وعشرين أيونات لا يظهر ما يدل عليها في الجدول.3 لأننا سبق وأن حسبنا إسهامات تأثيراتها في تكوين الثابت A في الفقرة السابقة والتي أعطتنا القيمة : 1.51663634 لثابت ماديو لنك.

جدول.3 : مسافات وأعداد جيران أيون الإسناد i الجدد التي تظهر في وحدات الخلية الست والخمسين المحيطة بوحدات الخلية الثمان المركزية في المكعب الذي طول ضلعه 4a ، والأوزان المرتبطة بهذه الأيونات وبشحناتها التي تجعل من مجموع ايونات المكعب الذي حجمه: $64a^3$ مجموعة كهربائية متعادلة

الأيونات ذات الطبيعة المماثلة للأيون الإسناد i			الأيونات ذات الطبيعة المخالفة للأيون الإسناد i		
نسبة انتمائها إلى المكعب المستخدم في هذه الفقرة	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i	نسبة انتمائها إلى المكعب المستخدم في هذه الفقرة	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i
1	24	$R\sqrt{10}$	1	6	$R\sqrt{9}$
1	48	$R\sqrt{14}$	1	24	$R\sqrt{11}$
$1/2$	6	$R\sqrt{16}$	1	24	$R\sqrt{13}$
$1/2$	24	$R\sqrt{18}$	1	24	$R\sqrt{17}$
$1/2$	24	$R\sqrt{20}$	1/2	24	$R\sqrt{17}$
$1/2$	24	$R\sqrt{24}$	1/2	48	$R\sqrt{21}$
1	12	$R\sqrt{18}$	1	24	$R\sqrt{19}$
1	24	$R\sqrt{22}$	1/2	24	$R\sqrt{25}$
1/2	48	$R\sqrt{26}$	1/2	48	$R\sqrt{29}$

$R\sqrt{33}$	24	1/4	$R\sqrt{32}$	12	1/4
$R\sqrt{27}$	8	1	$R\sqrt{36}$	24	1/4
$R\sqrt{41}$	24	1/4	$R\sqrt{34}$	24	1/2
			$R\sqrt{48}$	8	1/8

مستخدمين قيم وأعداد الكميات ($1/p_{ij}$) التي تظهر في الجدول.3 والتي تدخل في تكوين حدود السلسلة (5) المكونة للثابت A ، نجد أن التصحيح الذي تدخله الحدود الناتجة عن قيم هذه الكميات على قيمة الثابت A المعطاة بالعلاقة (a) في الفقرة السابقة حينما لا نهتم بمسالة التعادل الكهربائي لمجموعة الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة ونكتفي فقط بمجرد ظهور هذه الأيونات كجيران لأيون الإسناد i في المكعب الجديد الذي نستخدمه في هذه الفقرة والذي طول ضلعه 4a ، إن هذا التصحيح يعطى بالعلاقة:

$$\Delta A = \left(6/\sqrt{9} + 24/\sqrt{11} + 24/\sqrt{13} + 24/\sqrt{17} + 24/\sqrt{17} + 48/\sqrt{21} + 24/\sqrt{19} + 24/\sqrt{25} + 48/\sqrt{29} + 24/\sqrt{33} + 8/\sqrt{27} + 24/\sqrt{41} \right) - \left(24/\sqrt{10} + 48/\sqrt{14} + 6/\sqrt{16} + 24/\sqrt{18} + 24/\sqrt{20} + 24/\sqrt{24} + 12/\sqrt{18} + 24/\sqrt{22} + 48/\sqrt{26} + 12/\sqrt{32} + 24/\sqrt{36} + 24/\sqrt{34} + 8/\sqrt{48} \right)$$

$$= \{ 2 + 24(1/\sqrt{11} + 1/\sqrt{13} + 2/\sqrt{17} + 1/\sqrt{19} + 1/5 + 1/\sqrt{33} + 1/\sqrt{41} + 2/\sqrt{21} + 2/\sqrt{29}) + 8/\sqrt{27} \} - \{ 1.5 + 24(1/\sqrt{10} + 2/\sqrt{14} + 1/\sqrt{18} + 1/\sqrt{20} + 1/\sqrt{24} + 1/\sqrt{22} + 2/\sqrt{26} + 1/6 + 1/\sqrt{34}) + 12(1/\sqrt{18} + 1/\sqrt{32}) + 8/\sqrt{48} + \}$$

$$= 66.69383195 - 66.59120861 = 0.10262334$$

وبذلك فان القيمة التي تعطيها حدود السلسلة (5) الناتجة عن إسهامات الأيونات التي تظهر في المكعب الذي طول ضلعه 4a فقط، وذلك من دون الاهتمام بمسالة التعادل الكهربائي للمجموعة التي تكونها الأيونات التي تظهر في هذا المكعب، تعطى بالعلاقة:

$$A = 1.51664634 + 0.10262334 = 1.61926968 \quad (3a)$$

وبمقارنة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة كقيمة لثابت ماديو لنك في حالة بلورة كلوريد الصوديوم، وذلك في جل المراجع الكلاسيكية الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة [4,9,10,11,13,15] ، نجد ان الخطأ النسبي في هذه القيمة يساوي:

$$(1.747558 - 1.61926968)/1.747558 = 0.0734$$

أي أن هذا الخطأ النسبي يساوي حوالي سبعة وثلث في المائة (7.34 %).

أما اذا استخدمنا قيم واعداد الكميات ($1/p_{ij}$) التي تظهر في الجدول.3 والتي تدخل في تكوين حدود السلسلة (5) المكونة للثابت A ، وأخذنا بالاعتبار هذه المرة النسبة التي تنتمي بها هذه الأيونات بشحناتها إلى المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه يساوي 4a ، نجد أن التصحيح الذي تدخله هذه الحدود التي تظهر مكوناتها في الجدول.3 على القيمة التقريبية السابقة المعطاة بالعلاقة (a) في الفقرة السابقة، هذا التصحيح يعطى بالعلاقة:

$$\Delta A = \{ (6/\sqrt{9})x1 + (24/\sqrt{11})x1 + (24/\sqrt{13})x1 + (24/\sqrt{17})x1 + (24/\sqrt{17})x(1/2) + (48/\sqrt{21})x(\tfrac{1}{2}) + (24/\sqrt{19})x1 + (24/\sqrt{25})x(1/2) + (48/\sqrt{29})x(1/2) + (24/\sqrt{33})x(1/4) + (8/\sqrt{27})x1 + (24/\sqrt{41})x(1/4) \} - \{(24/\sqrt{10})x1 + (48/\sqrt{14})x1 + (6/\sqrt{16})x(1/2) + (24/\sqrt{18})(1/2) + (24/\sqrt{20})x(1/2) + (24/\sqrt{24})x(1/2) + (12/\sqrt{18})x1 + (24/\sqrt{22})x1 + (48/\sqrt{26})x(1/2) + 12/\sqrt{32})x(1/4) + (24/\sqrt{36})x(1/4) + (24/\sqrt{34})x(1/2) + (8/\sqrt{48})x(1/8)\}$$

$$= \{ 2 + 24/\sqrt{11} + 24/\sqrt{13} + 24/\sqrt{17} + 12/\sqrt{17} + 24/\sqrt{21} + 24/\sqrt{19} + 12/5 + 24/\sqrt{29} + 6/\sqrt{33} + 8/\sqrt{27} + 6/\sqrt{41} \} - \{24/\sqrt{10} + 48/\sqrt{14} + 3/4 + 12/\sqrt{18} + 12/\sqrt{20} + 12/\sqrt{24} + 12/\sqrt{18} + 24/\sqrt{22} + 24/\sqrt{26} + 3/\sqrt{32} + 6/\sqrt{36} + 12/\sqrt{34} + 1/\sqrt{48} \}$$

$$= \{ 2 + 24(1/\sqrt{11} + 1/\sqrt{13} + 1/\sqrt{17} + 1/\sqrt{21} + 1/\sqrt{19} + 1/\sqrt{29}) + 6(2/\sqrt{17} + 2/5 + 1/\sqrt{33} + 1/\sqrt{41}) + 8/\sqrt{27} \} - \{ 12(2/\sqrt{10} + 4/\sqrt{14} + 1/\sqrt{18} + 1/\sqrt{20} + 1/\sqrt{24} + 1/\sqrt{18} + 2/\sqrt{22} + 2/\sqrt{26} + 1/\sqrt{34}) + 3/\sqrt{32} + 1 + 3/4 + 1/\sqrt{48} \}$$

$$= 45.74496144 - 45.51388668 = 0.231074771$$

وبذلك فإن القيمة التي تعطيها حدود السلسلة (5) الناتجة عن إسهامات الأيونات التي تظهر في المكعب الذي طول ضلعه 4a فقط عند ما نعامل الايونات التي تظهر في هذا المكعب كمجموعة كهربائية متعادلة تعطى بالعلاقة:

$$A = 1.51664634 + 0.231074771 = 1.74772111 \qquad (3b)$$

وبمماثلة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة كقيمة لثابت ماديو لنك في حالة كلوريد الصوديوم ، وذلك في جل المراجع المعتبرة الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة [4,9,10,11,13,15]، نجد أن الخطأ النسبي في هذه القيمة قد تقلص إلى:

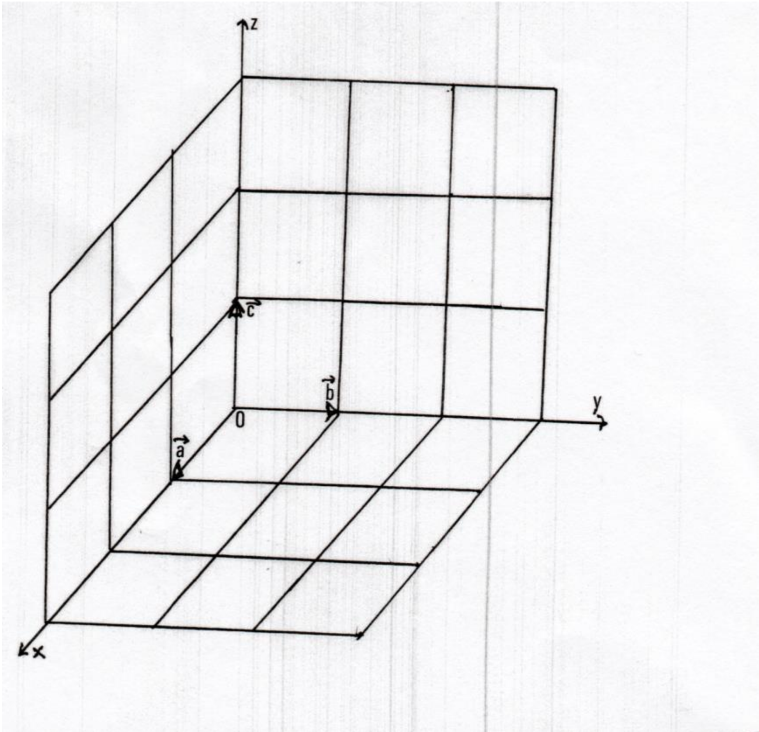
$$1.74772111 - 1.747558)/1.747558 = (9.3336x10^{-5}$$

اي حوالي (0.009334%)، اي حوالي (9.334/100000) تسعة من المائة الف.

القيمة التقريبية الرابعة للثابت A ناتجة عن تفاعلات أيون الإسناد i مع الأيونات التي تظهر كجيران لهذا الأيون في مكعب حجمه يساوي حجم مئتين وست عشرة وحدة خلية في البلورة (في مكعب طول ضلعه 6a فقط):

تظهر على الشكل.6 الأسطح الثلاثة التي تتقاطع في نقطة الأصل للنظام الديكارتي من ثمن (1/8) المكعب فقط المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه يساوي 6a وينطبق مركزه على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي، حيث a هو بارامتر الشبيكة لبلورة كلوريد الصوديوم، وفي هذا الثمن جميع إحداثيات جميع الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم موجبة؛ وأما حجم المكعب الخاص بالشكل.6 فهو يساوي حجم مئتين وست عشرة وحدة خلية من وحدات خلية بلورة كلوريد الصوديوم ذات الشبيكة المكعبة المتمركزة الوجه. من الواضح أن المكعب المستخدم في هذه الفقرة يحتوي بداخله (حول مركزه) على المكعب المستخدم في الفقرة السابقة، وبذلك فإن جميع الأيونات التي ظهرت في المكعب السابق الذي طول ضلعه: 4a تظهر أيضا وعلى ذات المسافات التي ظهرتها في المكعب الجديد الخاص بالشكل.6 والذي طول ضلعه: 6a ، وتصبح جميع هذه الأيونات بداخل المكعب الجديد الخاص بهذه الفقرة؛ ومن ثم فإن الأوزان المرتبطة بالسبع مائة وثمانية وعشرين أيونا وبشحنات هذه الأيونات التي تظهر في المكعب الذي حجمه يساوي حجم أربع وستين وحدة من وحدات الخلية المحيطة بمركز المكعب الجديد مباشرة والتي توجد جميعها بداخل المكعب الجديد تساوي واحداً لأن جميع هذه الأيونات ال: 728 تنتمي بالكامل إلى

المكعب الجديد الذي طول ضلعه 6a ؛ ومن ثم فإن التفاعلات الكهروستاتيكية لهذه الأيونات مع أيون الإسناد i تعطي القيمة التقريبية 1.61926968المعطاة بالعلاقة (3a) لثابت ماديو لنك.



شكل 6. : رسم تخطيطي للأسطح الثلاثة التي تتقاطع في نقطة الأصل للنظام الديكارتي من ثمن (8/1) المكعب الذي طول ضلعه a6 المستخدم في هذه الفقرة لحساب القيمة تقريبية الرابعة لثابت ماديو لنك

مستخدمين باستمرار نظرية فيثاغورس والتناظرات الموجودة بين إحداثيات الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي يبين الشكل .6 جانبا منه (يبين ثمن هذا المكعب تقريبا فقط)؛ قمنا في الجدول .4 بجمع أعداد ومسافات الأيونات الجديدة التي تظهر في المائة واثنتين وخمسين وحدة خلية من وحدات خلية المكعب الجديد الذي نستخدمه الآن والذي طول ضلعه يساوي 6a والتي تحيط بوحدات الخلية الأربع والستين التي سبق لها وأن ظهرت في مكعب الفقرة السابقة .على هذا الجدول.4 تظهر أعداد هذه الأيونات موزعة على المسافات التي تبعدها عن أيون الإسناد i ، وتظهر أيضا طبيعة هذه الأيونات والأوزان المرتبطة بها وبالشحنات التي تحملها والتي تجعل من مجموعة أيونات المكعب الذي طول ضلعه 6a مجموعة كهربائية متعادلة كهربائيا؛ علما بأنه في كل واحدة من وحدات الخلية المائتين والست عشرة التي تشكل المكعب الجديد يظهر سبعة وعشرون أيونا شاغلة ذات المواضع التي تحتلها على الشكل .2 ، ومن ثم فإن العديد من هذه الأيونات تتقاسمه أكثر واحدة من وحدات الخلية في البلور، واقعة في المكعب الجديد أو خارج المكعب الجديد الذي نستخدمه في هذه الفقرة والذي طول

ضلعه 6a ، حيث a هو بارامتر شبيكة البلورة. مستخدمين قيم وأعداد الكميات ($1/p_{ij}$) التي تظهر في الجدول.4 على الصفحة التالية والتي تدخل في تكوين حدود السلسلة (5) المكونة للثابت A ، نجد أن التصحيح الذي تدخله الحدود الناتجة عن قيم هذه الكميات ($1/p_{ij}$) على قيمة الثابت A المعطاة بالعلاقة (3a) في الفقرة السابقة حينما لا نهتم بمسالة التعادل الكهربائي لمجموعة الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه 6a ونكتفي فقط بمجرد ظهور هذه الأيونات كجيران لأيون الإسناد i من رتب مختلفة في نطاق المكعب الجديد الذي نستخدمه في هذه الفقرة (طول ضلعه 6a) ، نجد أن هذا التصحيح يعطى بالعلاقة التالية:

$$\Delta A = (6/\sqrt{25} + 24/\sqrt{27} + 24/\sqrt{29} + 24/\sqrt{33} + 24/\sqrt{37} + 48/\sqrt{41} + 48/\sqrt{35} + 24/\sqrt{45} + 48/\sqrt{49} + 24/\sqrt{41} + 48/\sqrt{45} + 48/\sqrt{53} + 24/\sqrt{51} + 24/\sqrt{61} + 48/\sqrt{65} + 24/\sqrt{73} + 24/\sqrt{43} + 48/\sqrt{61} + 24/\sqrt{57} + 24/\sqrt{59} + 48/\sqrt{77} + 24/\sqrt{81} + 8/\sqrt{75} + 24/\sqrt{97}) - (24/\sqrt{26} + 48/\sqrt{30} + 24/\sqrt{38} + 24/\sqrt{40} + 24/\sqrt{44} + 48/\sqrt{38} + 48/\sqrt{46} + 24/\sqrt{34} + 48/\sqrt{42} + 24/\sqrt{52} + 48/\sqrt{56} + 12/\sqrt{50} + 24/\sqrt{54} + 48/\sqrt{62} + 6/\sqrt{36} + 12/\sqrt{72} + 24/\sqrt{76} + 48/\sqrt{50} + 24/\sqrt{54} + 24/\sqrt{68} + 48/\sqrt{70} + 24/\sqrt{66} + 8/\sqrt{108} + 24/\sqrt{88} + 24/\sqrt{86})$$

$$= \{ 1.2 + 24(1/\sqrt{27} + 1/\sqrt{29} + 1/\sqrt{33} + 1/\sqrt{37} + 2/\sqrt{35} + 3/\sqrt{41} + 2/\sqrt{49} + 3/\sqrt{45} + 2/\sqrt{53} + 1/\sqrt{51} + 1/\sqrt{61} + 2/\sqrt{65} + 1/\sqrt{73} + 1/\sqrt{43} + 2/\sqrt{61} + zj1/\sqrt{57} + 1/\sqrt{59} + 2/\sqrt{77} + 1/\sqrt{81} + 1/\sqrt{97}) + 8/\sqrt{75} \} - \{ 1 + 24(1/\sqrt{26} + 2/\sqrt{30} + 3/\sqrt{38} + 1/\sqrt{40} + 1/\sqrt{44} + 1/\sqrt{34} + 2/\sqrt{46} + 2/\sqrt{42} + 1/\sqrt{52} + 2/\sqrt{56} + 2/\sqrt{54} + 2/\sqrt{62} + 1/\sqrt{76} + 2/\sqrt{50} + 1/\sqrt{68} + 1/\sqrt{66} + 2/\sqrt{70} + 1/\sqrt{88} + 1/\sqrt{86}) + 12(1/\sqrt{50} + 1/\sqrt{72}) + 8/\sqrt{108} \}$$

$$= 104.7432228 - 104.7037501 = 0.03947266$$

جدول.4 : مسافات وأعداد جيران أيون الإسناد i الجدد التي تظهر في وحدات الخلية المائة واثنتين وخمسين المحيطة بوحدات الخلية الأربع والستين المركزية في المكعب الذي طول ضلعه 6a ، والأوزان المرتبطة بشحنات هذه الجيران التي تجعل من أيونات المكعب الذي حجمه: $216a^3$ مجموعة كهربائية متعادلة

الأيونات ذات الطبيعة المماثلة للأيون الإسناد i			الأيونات ذات الطبيعة المخالفة للأيون الإسناد i		
نسبة انتمائها إلى المكعب المستخدم في هذه الفقرة	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i	نسبة انتمائها إلى المكعب المستخدم في هذه الفقرة	عددها	بعدها عن أيون الإسناد i
1	24	$R\sqrt{26}$	1	6	$R\sqrt{25}$
1	48	$R\sqrt{30}$	1	24	$R\sqrt{27}$
$1/2$	24	$R\sqrt{38}$	1	24	$R\sqrt{29}$

$R\sqrt{33}$	24	1	$R\sqrt{40}$	24	1/2
$R\sqrt{37}$	24	1/2	$R\sqrt{44}$	24	1/2
$R\sqrt{35}$	48	1	$R\sqrt{36}$	6	1/2
$R\sqrt{41}$	48	1/2	$R\sqrt{34}$	24	1
$R\sqrt{41}$	24	1	$R\sqrt{38}$	48	1
$R\sqrt{45}$	24	1/2	$R\sqrt{42}$	48	1
$R\sqrt{45}$	48	1	$R\sqrt{46}$	48	1/2
$R\sqrt{49}$	48	1/2	$R\sqrt{52}$	24	1/2
$R\sqrt{51}$	24	1	$R\sqrt{56}$	48	1/2
$R\sqrt{53}$	48	1/2	$R\sqrt{50}$	12	1
$R\sqrt{61}$	24	1/2	$R\sqrt{54}$	24	1
$R\sqrt{65}$	48	1/2	$R\sqrt{62}$	48	1/2
$R\sqrt{73}$	24	1/4	$R\sqrt{72}$	12	1/4
$R\sqrt{43}$	24	1	$R\sqrt{76}$	24	1/4
$R\sqrt{61}$	48	1/2	$R\sqrt{50}$	48	1
$R\sqrt{57}$	24	1	$R\sqrt{54}$	24	1/2
$R\sqrt{59}$	24	1	$R\sqrt{68}$	24	1/2
$R\sqrt{77}$	48	1/2	$R\sqrt{66}$	24	1
$R\sqrt{81}$	24	1/4	$R\sqrt{70}$	48	1/2
$R\sqrt{75}$	8	1	$R\sqrt{88}$	24	1/4
$R\sqrt{97}$	24	1/4	$R\sqrt{86}$	24	1/2
			$R\sqrt{108}$	8	1/8

ولهذا فإن قيمة ثابت ماديو لنك الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد i مع الأيونات التي تظهر حول أيون الإسناد في المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه 6a (إذن حجمه يساوي $216a^3$)، حين لا نهتم بمسالة التعادل الكهربائي لمجموعة الأيونات التي يحتويها المكعب المستخدم في هذه الفقرة، تعطى بالعلاقة:

$$A = 1.61926968 + 0.03947266 = 1.65874234$$

وبمماثلة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة لثابت ماديو لنك الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم في مراجع فيزياء الحالة الصلبة نجد أن الخطأ النسبي في هذه القيمة الجديدة المحسوبة يساوي:

$$(1.747558 - 1.658742341)/1.747558 = 0.050823$$

أي أكثر قليلا من خمسة في المائة (5%) فقط.

أما حين نعامل مجموعة الأيونات التي تظهر في المكعب الذي نستخدمه في هذه الفقرة حول أيون الإسناد i الذي يحتل مركز المكعب كمجموعة كهربائية متعادلة؛ فإن التصحيح الذي تدخله قيم الكميات $1/p_{ij}$ الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد مع الأيونات التي تظهر في هذه المائة واثنتين وخمسين وحدة خلية من وحدات الخلية المئتين والست عشرة التي يحتويها المكعب المستخدم في هذه الفقرة ، والتي دونت قيم نسب انتمائها بالشحنات التي تحملها في الجدول.4 ، فإن هذا التصحيح يعطى بالعلاقة:

$$\Delta A = \{(6/\sqrt{25})x1 + (24/\sqrt{27})x1 + (24/\sqrt{29})x1 + (24/\sqrt{33})x1 + (24/\sqrt{37})x(1/2) + (48/\sqrt{41})x(1/2) + (48/\sqrt{35})x1 + (24/\sqrt{45})x(1/2) + (48/\sqrt{49})x(1/2) + (24/\sqrt{41})x1 + (48/\sqrt{45})x1 + (48/\sqrt{53})x(1/2) + (24/\sqrt{51})x1 + (24/\sqrt{61})x(1/2) + (48/\sqrt{65})x(1/2) + (24/\sqrt{73})x(1/4) + (24/\sqrt{43})x1 + (48/\sqrt{61})x(1/2) + (24/\sqrt{57})x1 + (24/\sqrt{59})x1 + (48/\sqrt{77})x(1/2) + (24/\sqrt{81})x(1/4) + (8/\sqrt{75})x1 + (24/\sqrt{97})x(1/4)\} - \{(24/\sqrt{26})x1 + (48/\sqrt{30})x1 + (24/\sqrt{38})x(1/2) + (24/\sqrt{40})x(1/2) + (24/\sqrt{44})x(1/2) + (48/\sqrt{38})x1 + (48/\sqrt{46})x(1/2) + (24/\sqrt{34})x1 + (48/\sqrt{42})x1 + (24/\sqrt{52})x(1/2) + (48/\sqrt{56})x(1/2) + (12/\sqrt{50})x1 + (24/\sqrt{54})x1 + (48/\sqrt{62})x(1/2) + (6/\sqrt{36})x(1/2) + (12/\sqrt{72})x(1/4) + (24/\sqrt{76})x(1/4) + (48/\sqrt{50})x1 + (24/\sqrt{54})x(1/2) + (24/\sqrt{68})x(1/2) + (48/\sqrt{70})x(1/2) + (24/\sqrt{66})x1 + (8/\sqrt{108})x(1/8) + (24/\sqrt{88})x(1/4) + (24/\sqrt{86})x(1/2)\}$$

$$= \{1.2 + 24(1/\sqrt{27} + 1/\sqrt{29} + 1/\sqrt{33} + 2/\sqrt{35} + 2/\sqrt{41} + 1/\sqrt{49} + 2/\sqrt{45} + 1/\sqrt{53} + 1/\sqrt{51} + 1/\sqrt{65} + 1/\sqrt{43} + 1/\sqrt{61} + 1/\sqrt{57} + 1/\sqrt{59} + 1/\sqrt{77}) + 12(1/\sqrt{37} + 1/\sqrt{45} + 1/\sqrt{61}) + 6(1/\sqrt{73} + 1/\sqrt{81} + 1/\sqrt{97}) + 8/\sqrt{75}\} - \{0.5 + 24(1/\sqrt{26} + 2/\sqrt{30} + 2/\sqrt{38} + 1/\sqrt{34} + 1/\sqrt{46} + 2/\sqrt{42} + 1/\sqrt{56} + 1/\sqrt{54} + 1/\sqrt{62} + 2/\sqrt{50} + 1/\sqrt{66} + 1/\sqrt{70}) + 12(1/\sqrt{38} + 1/\sqrt{68} + 1/\sqrt{50} + 1/\sqrt{52} + 1/\sqrt{54} + 1/\sqrt{40} + 1/\sqrt{44} + 1/\sqrt{86}) + 3(2/\sqrt{88} + 2/\sqrt{76} + 1/\sqrt{72}) + 1/\sqrt{108}\} = \{1.2 + 64.85263992 + 5.29808478 + 1.978121244 + 0.92376043\} - \{0.5 + 58.45020399 + 13.39644877 + 1.681402741 + 0.096225044\} = 74.25260637 - 74.12428055 = 0.128325824$$

ولهذا فان قيمة ثابت ماديو لنك الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون السناد i مع الأيونات التي تظهر حوله في المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه 6a (إذن حجمه يساوي $216a^3$) ، حين نعامل مجموعة الأيونات التي يحتويها هذا المكعب كمجموعة كهربائية متعادلة كهربائيا ، تعطى بالعلاقة:

$A = 1.61926968 + 0.128325824 = 1.747595504$

وبمقارنة هذه القيمة بالقيمة 1.747558 المعتمدة لثابت ماديو لنك الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم في مراجع فيزياء الحالة الصلبة نجد أن الخطأ النسبي في هذه القيمة الجديدة قد تقلص إلى:

$(1.747595504 - 1.747558)/1.747558 = 2.1461\times10^{-5}$

أي أقل قليلا من 0.00215 في المائة (0.00215%) فقط، أي حوالي اثنين فقط من المائة ألف (2.15/100000).

وبهذه القيمة للثابت A الناتجة عن 2196 حدا فقط من حدود السلسلة (5) المكونة لثابت ماديو لنك نعتقد أنه بإمكاننا القول بأننا قد اثبتنا إمكانية حساب قيمة ثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم، وبسائر البلورات التي تتبلور في ذات البنية البلورية، باستخدام عدد محدود من الحدود المولدة لقيمة هذا الثابت وذلك بشرط المقدرة على معاملة الأيونات المولدة لهذا العدد المحدود من الحدود المستخدمة في هذه الحسابات كمجموعة كهربائية متعادلة كهربائيا وهو الامر الذي يبرز فعالية المجموعات المتعادلة كهربائيا في حساب قيمة ثابت ماديو لنك المميزة للبلورات الأيونية التي أدخلها إيفجن Evjen.

مناقشة لنتائج الحسابات وأبرز الاستنتاجات الممكن استخلاصها من حساباتنا السابقة:

أشرنا في فقرة سابقة من هذا البحث أن قيمة ثابت ماديو لنك A تعبر عن خاصية ذاتية (intrinsic) للبنية البلورية للبلورات الأيونية المختلفة، وقد بينا أن تعبير هذا الثابت ينتج مباشرة عن التفاعلات، أي عن (التأثيرات المتبادلة) الكهروستاتيكية (the electrostatic interactions) بين احد ايونات البلورة i ، الذي يؤخذ كأيون إسناد (كأيون مرجع)، مع بقية أيونات البلورة، وفي جميع حساباتنا التقريبية لقيمة الثابت A التي فصلناها في الفقرات السابقة افترضنا أن الأيون المرجع i يحتل – عمليا – مركز البلورة أو بتعبير أدق مركز الجزء الذي نستخدمه من البلورة في حساب القيمة التقريبية لهذا الثابت؛ وبالنظر لمقتضيات التناظر في الحسابات التي قمنا بها، استخدمنا في جميع هذه الحسابات لثابت ماديو لنك جزءا مكعبا من البلورة يحتوي عددا زوجيا من وحدات الخلية للشبيكة البلورية بحيث يحتل أيون الإسناد i مركز هذا المكعب (وذلك باستثناء حسابنا لأول قيمة تقريبية للثابت A حين اكتفينا من الحدود المكونة للثابت A بالحدود الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية للأيونات التي تظهر في واحدة فقط من وحدات الخلية البلورية مع أيون الإسناد i).

أخذا بالاعتبار أن مدى التفاعلات الكهروستاتيكية يمتد نظريا إلى ما لانهاية، فإن جميع أيونات البلورة تشارك، نظريا، في تكوين قيمة الثابت A . وقد بينا في فقرة سابقة أن كلوريد الصوديوم يتبلور في شبيكة مكعبة متمركزة الوجه بارامترها $a = 5.63\times10^{-10}$ m ، مع أساس يتكون من أيوني كلور Cl^- وصوديوم Na^+ . إذن ففي بلورة كلوريد صوديوم لا يتجاوز حجمها: $1\mu m^3 = 1\times10^{-18}\ m^3$ ، هناك أكثر من خمسة فاصل ستة مليار (5.6×10^9) وحدة خلية (unit cells) بها أكثر من 22.4 مليار أيون صوديوم و 22.4 مليار ايون كلور ومن ثم فإن تعبير ثابت ماديو لنك الخاص بهذه البلورة الضئيلة الحجم يتكون نظريا من أكثر من 44.8 مليار من الحدود (أكثر من 44.8×10^9 حدا)؛ إلّا أن حساباتنا لقيمة ثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم أظهرت الآتي:

a) عندما نكتفي في حساباتنا لثابت ماديو لنك باستخدام 26 حدا فقط من حدود السلسلة (5) التي تعطي تعبير هذا الثابت وهي الحدود الناتجة عن

التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد i مع الستة وعشرين ايونا التي تظهر حول هذا الأيون في مكعب طول ضلعه يساوي قيمة البارامتر a لوحدة خلية الشبكية البلورية، إذن حجمه يساوي الحجم a^3 لواحدة فقط من خلايا والوحدة للشبكية البلورية، نحصل على القيمة 2.133521 للثابت A ، وهي قيمة تساوي حوالي % 78 من القيمة المعتمدة لهذا الثابت في المراجع المعتبرة الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة . وبما أن مجموعة الأيونات السبعة والعشرين المولدة لهذه القيمة الأولية ليست متعادلة كهربائيا (فالحدود المولدة لهذه القيمة ناتجة عن 13 أيونا مماثلا لأيون الإسناد وعن 13 أيونا ذات طبيعة مخالفة لأيون الإسناد ولهذا فالمكعب المستخدم يحتوي شحنة صافية تساويe وهي الشحنة التي يحملها أيون الإسناد وبذلك فإن نسبة التعادل الكهربائي لأيونات المكعب المستخدم في هذه الفقرة تساوي 26/27 بالضبط)، حيث نذكر أن كل أيون الذي يظهر في ركن من أركان المكعب المستخدم ينتمي إليه بنسبة تساوي 1/8 فقط ، وكل أيون يحتل وجها من أوجه المكعب ينتمي إليه بنسبة تساوي 1/2 فقط، أما الأيون الذي يظهر على حافة من حواف المكعب المستخدم فهو ينتمي إليه بنسبة تساوي 1/4 فقط. وهكذا إذا عاملنا مجموعة أيونات المكعب المستخدم في هذه الفقرة كمجموعة كهربائية متعادلة كهربائيا فإننا نحصل من الستة والعشرين حدا من حدود السلسلة (5) المشار إليها في هذه الفقرة على القيمة 1.45603 لثابت ماديو لنك، وهي قيمة تساوي حوالي % 3 من قيمة هذا الثابت الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم.

b) عندما نكتفي في حساباتنا لثابت ماديو لنك باستخدام 124 حدا فقط من حدود السلسلة (5) التي تعطي تعبير الثابت A ، وهي الحدود الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد i مع المائة وأربعة وعشرين أيونا التي تظهر في مكعب طول ضلعه 2a فقط، إذن حجمه لا يتجاوز الحجم $8a^3$ الخاص بثمان من وحدات الخلية للشبكية البلورية، وينطبق مركزه على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي التي نفترض أن أيون الإسناد i يحتلها؛ عند ذلك نحصل من جمع ال: 124 حدا من للسلسلة (5) على القيمة 1.51664634 لثابت ماديو– لنك، وهي قيمة تساوي حوالي % 87 من القيمة المعتمدة لهذا الثابت الخاصة بكلوريد الصوديوم. وبما أن مجموعة الأيونات المائة وخمسة وعشرين المولدة لهذه القيمة الأولية الجديدة للثابت A ليست متعادلة كهربائيا (فهي تتكون من أيون الإسناد i ومن اثنين وستين أيونا مماثلا له بالإضافة إلى اثنين وستين أيونا ذات شحنة مخالفة لشحنة أيون الإسناد)؛ إذن فالمكعب المستخدم هذه المرة يحتوي على 63 أيونا من نوع أيون الإسناد وعلى 62 أيونا من النوع المخالف له، إذا فنسبة التعادل الكهربائي للمكعب المستخدم هذه المرة في حساب قيمة الثابت A تبلغ الآن124/125.

اذا أخذنا بالاعتبار النسب المبينة في الجدول.2 لانتماء ال: 124 أيونا التي تظهر في المكعب المستخدم إلى جانب أيون الإسناد والتي تجعل من مجموعة أيونات المكعب مجموعة كهربائية متعادلة، فإننا نحصل من جمع المائة والاربعة وعشرين حدا من حدود السلسلة (5)، الناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد مع أيونات المكعب المستخدم الأخرى، على القيمة 1.751769134 لثابت ماديو لنك، وهي قيمة تساوي حوالي% 99.76 من القيمة الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم المعتمدة في المراجع المعتبرة.

c) عندما نكتفي في حساباتنا لقيمة ثابت ماديو لنك باستخدام 728 حدا فقط من حدود السلسلة (5) التي تعطي تعبير هذا الثابت، والناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد i مع السبع مائة وثمانية وعشرين أيونا التي تظهر في مكعب طول ضلعه يساوي 4a ، إذن حجمه يساوي الحجم $64a^3$ الخاص بأربع وستين فقط من وحدات الخلية للشبيكة البلورية، والذي ينطبق مركزه على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي التي يحتلها أيون الإسناد i ، عند ذلك نحصل من جمع هذه الحدود على القيمة 1.61926968 للثابت A ، وهي قيمة تساوي حوالي % 92.66 من القيمة المعتمدة للثابت في المراجع الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة. وبما أن مجموعة ال: 729 أيونا التي تنتمي إلى المكعب الذي طول ضلعه 4a والمولدة لهذه القيمة الأولية الجديدة للثابت A ليست مجموعة متعادلة كهربائيا؛ فهي تتكون من أيون الإسناد i الذي يحتل مركز المكعب ومن ثلاث مائة وأربعة وستين أيونا مماثلا له بالإضافة إلى ثلاث مائة وأربعة وستين أيونا أخرى ذات شحنة مخالفة لشحنة أيون الإسناد؛ ولهذا فالمكعب الجديد يحتوي على 365 أيونا من نوع أيون الإسناد وعلى 364 أيونا من النوع المخالف لأيون الإسناد، إذن نسبة التعادل الكهربائي للمكعب المستخدم في حساب هذه القيمة الجديدة للثابت A تبلغ الآن 728/729.

ولذلك فحين تأخذ بعين الاعتبار نسب انتماء هذه الأيونات ال: 728 التي تظهر في المكعب المستخدم إلى المكعب المستخدم في هذه الفقرة والذي طول ضلعه 4a (انظر الجدول.3 الذي يبين انتماء الست مائة وأربعة أيونا التي تظهر في الست والخمسين وحدة خلية المحيطة بوحدات الخلية الثمان المحيطة مباشرة بأيون الإسناد i والتي تنتمي جميع ايوناتها الآن بالكامل إلى المكعب الجديد (حيث ظهر في هذه الثمان من وحدات الخلية الاخيرة 124 ايونا وذلك في المكعب الذي طول ضلعه 2a). ان نسب الانتماء المبينة في الجدول.3 تجعل من مجموعة أيونات المكعب الذي طول ضلعه 4a مجموعة كهربائية متعادلة . وهكذا، عندما نأخذ بالاعتبار نسب الانتماء هذه إلى المكعب الجديد، فإننا نحصل من جمع ال: 728 حدا من حدود السلسلة (5) الناتجة عن التفاعلات الكهرو–ستاتيكية لأيون الإسناد مع الأيونات التي تظهر في المكعب المستخدم في هذه الفقرة على القيمة 1.74772111 لثابت ماديو لنك، وهي قيمة تساوي حوالي 9.99067% من القيمة المعتمدة لهذا الثابت الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم.

d) إذا اكتفينا في حساباتنا لثابت ماديو لنك باستخدام 2196 حدا فقط من حدود السلسلة (5) التي تعطي هذا الثابت والناتجة عن التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد i مع الألفين ومائة وستة وتسعين أيونا التي تظهر في مكعب طول ضلعه يساوي 6a ، إذن حجمه لا يتجاوز الحجم $216a^3$ الخاص بمئتين وست عشرة من وحدات الخلية للشبيكة البلورية (يحتل أيون الإسناد i مركزه المنطبق على نقطة الأصل لنظام الإحداثيات الديكارتي)؛ عند ذلك نحصل من جمع هذه الحدود على القيمة 1.65874234 للثابت A ، وهي قيمة تساوي حوالي % 95 من قيمة هذا الثابت الخاصة ببلورة كلوريد الصوديوم المعتمدة في المراجع الكلاسيكية. ولكن مجموعة ال: 2196 أيونا هذه المنتمية إلى المكعب الذي طول ضلعه 6a والمولدة لهذه القيمة التقريبية الجديدة للثابت A ليست مجموعة متعادلة كهربائيا؛ فهي تتكون من أيون الإسناد i الذي يحتل مركز المكعب ومن 1098 أيونا مماثلا له بالإضافة إلى 1098 أيونا آخر ذا شحنة مخالفة لشحنة أيون الإسناد؛ ولهذا فالمكعب المستخدم يحتوي على 1099

أيونا من نوع أيون الإسناد i وعلى 1098 أيونا من النوع المخالف لأيون الإسناد، وبذلك فإن نسبة التعادل الكهربائي للمكعب المستخدم في حساب القيمة الجديدة للثابت A تبلغ الآن 2196/2197.

إذن، عندما نأخذ بالاعتبار نسب انتماء الأيونات ال: 2196 إلى المكعب الجديد الذي طول ضلعه 6a والذي يضم الآن 216 وحدة خلية، فإننا نلاحظ أن ال: 728 أيونا التي سبق لها وأن ظهرت حول أيون الإسناد في المكعب السابق تنتمي بالكامل الآن إلى المكعب الجديد، وتوضح النسب المبينة في الجدول.4 نسب الانتماء للأيونات الجديدة ال: 1468 التي ظهرت في المكعب المستخدم الآن والتي لم يسبق لها وأن ظهرت في مكعب الفقرة السابقة؛ وبذلك فعندما نأخذ بالاعتبار نسب انتماء الأيونات التي تظهر في مكعب هذه الفقرة إلى مكعب هذه الفقرة والتي تجعل من مجموعة أيونات المكعب المستخدم في هذه الفقرة مجموعة كهربائية متعادلة، فإننا نحصل من جمع الألفين ومائة وستة وتسعين حدا من حدود السلسلة (5) الناتجة عن التفاعلات الكهرو-ستاتيكية لأيون الإسناد مع الأيونات التي تظهر في المكعب الجديد الذي نستخدمه في هذه الفقرة على القيمة 1.7475955 لثابت ماديو لنك، وهي قيمة تساوي حوالي % 99.99785 من القيمة المعتمدة لهذا الثابت الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم في المراجع المعتبرة الخاصة بفيزياء الحالة الصلبة.

e) بالحصول على القيمة 1.7475955 للثابت A نستطيع القول بأننا قد قمنا حقا بإثبات إمكانية حساب قيمة ثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم، وبسائر البلورات الأيونية التي تتبلور في بنية مماثلة لبلورة كلوريد الصوديوم، وذلك باستخدام عدد محدود جدا من الحدود التي يتكون نظريا منها هذا الثابت. فليست هناك ضرورة، على ما نعتقد، لإثقال ورقة هذا البحث بالحسابات والجداول الخاصة بالقيم التي تعطيها لثابت ماديو لنك إضافة عدة آلاف من الحدود المكونة للسلسلة (5) الناتجة عن لتفاعلات الكهروستاتيكية للأيونات التي تظهر، على سبيل المثال لا الحصر، في مكعب طول ضلعه 8a ، إذن يتكون من 512 وحدة خلية لا غير من وحدات الخلية للشبكة البلورية وينطبق مركزه الذي يحتله أيون الإسناد i على نقطة الأصل للنظام الديكارتي.

f) يتبين من الحسابات في الفقرات السابقة ، الفعالية الواضحة لطريقة المجموعات المتعادلة كهربائيا التي اقترحها الباحث إفجن Evjen لتسريع تقارب السلسلة التي يتكون منها ثابت ماديو لنك.

g) قد يكون من بين العوامل المؤثرة في التقارب السريع جدا للسلسلة التي يتكون منها ثابت ماديو لنك الخاص ببلورة كلوريد الصوديوم ، والبلورات ذات البنية البلورية المماثلة لها، هو كثرة الأيونات في وحدات الخلية لهذا النوع من البلورات (إذن ارتفاع تركيز الأيونات في هذه البلورات) وإمكانية أن تحجب التأثيرات المتبادلة بين أيون الإسناد والأيونات المحيطة به مباشرة (في جواره القريب) التفاعلات الكهروستاتيكية لأيون الإسناد مع الأيونات الأخرى؛ ولكن الجزم بدور لهذه الفرضية يقتضي دراسة تفصيلية للسرعة التي تتقارب بها السلسلة التي تعطي ثابت ماديو لنك في بلورات أخرى تحتوي عددا أقل من الأيونات في وحدات خليتها وأبعاد وحدة الخلية فيها قريبة مما هو عليه الحال في بلورة كلوريد الصوديوم، فعلى سبيل المثال لا الحصر في بلورة كلوريد السيزيوم CsCl عدد الأيونات الموجودة في وحدة الخلية يساوي فقط ربع عدد الأيونات في وحدة خلية كلوريد الصوديوم وكلا البلورتين تتبلوران في بنية بلورية مكعبة قيمة البارامتر a فيهما متقاربة ($a = 5.63\text{x}10^{-10}$ m في حالة NaCl و $a = 4.11\text{x}10^{-10}$ m في حالة CsCl) [9,10,11,13,15].

References:

1- Born , Max , (1923) , Atomtheorie des festen Zustandes , Teubner , Leipzig .
2- Born , M. and Groppert , Mayer , (1933) , Handbuch der physik , vol. 24/2 , Springer , Berlin , pp. 723-794 .
3- Born , Max , (September 2012) , Atomic Physics , 8th. Ed. , Blackie & Son Ltd.
4- DAVID , R. LIDE , Editor-in-chief , (2000-2001) , HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS , Section 12 , 81st Edition , CRC PRESSES .
5- Evjen , H. M. , (15 february 1932) , On the stability of Certain Heteropolar Crystals , Phys. Rev. , 39 , 675 .
6- Ewald , P. P. , (1921) , Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentiale , Annalen der . Physik, Vol. 369, No. 3 , pp. 253-287 .
7- HOUSE , James E. , (2013) , Ionic Bonding and Structures of Solids , Inorganic Chemistry (Second Edition) .
8- Jenkins, H. , Donald , B. , (2005) , Thermodynamics of the Relationship between Lattice Energy and Lattice Enthalpy , Journal of chemical Education. Vol. 82, pp. 950-952, Coventry, West Midlands, UK : University of Warwick.
9- KITTEL , Charles , B. A. Ph. D. , (Nov. 2004) , Introduction to Solid State Physics , 8th edition , NEW YORK , JOHN WILEY and SONS <Inc. LONDON
10- Linderberg , Jan , (2017) , Advances in Quantum Chemistry , Chap. 1 , pp. 1-7 .
11- Madelung , E. , (1910) , Z. physik , 11 , 898 .
12- Madelung , E. , (1927) , Quantentheorie in Hydrodynamischer Form , Z. Physik , 40 (3-4):322-326.
13- Pauling , I . , (1945), Nature of the Chemical Bond , 2d ed. , C0rnell University Press .
14- Seitz , F. , (1940) , Modern Theory of Solids , McGraw – Hill, New York .
15- Singh , R. J. , (2012) , Solid State Physics , Pearson Education .

Proving the Possibility of the Calculation of the Madeluag Constant for the Sodium Chloride Crystal using a Limited Number of the Terms of the Series giving the Expression of this Constant

Saleh Saeed Barbaid

Abstract

In this research , after referring to basic assumption of the theory of the binding energy of the ionic crystals , we explained the Madelung constant and then , we show how the method of the neutral electric groups introduced by Evjen facilitates the convergent of the series showing the Madelung constant. Then , afterward we reviewed the principal points of the crystalline structure of the sodium chloride which crystalizes in a cubic faces centered lattice ; showing that the apparition 0f 27 ions in each unit cell of its space lattice ; afterward we calculate different values of the Madelung constant , showing how we can calculate the value of this constant for the sodium chloride by using only a limited number of the terms constituents the series of this constant .

Keywords: Lattice , crystal , crystalline structure , binding energy , ionic crystal, lattice energy of ionic crystal , lattice constant , basis , Madelung constant , face-centered cubic lattice , series , electrostatic interaction , potential energy .