



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : جسم صلب

المحاضرة : الاولى / نظري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الباب الثاني
التركيب البلوري

Crystalline Structure



الباب الثاني

التركيب البلوري

Crystalline Structure

المحتوى

- 1-2 الانتظام المحدود والانتظام الممتد للذرات.
- 2-2 الحالة المتبلورة.
- 3-2 تعريفات أساسية.
- 4-2 الأنظمة البلورية السبعة.
- 5-2 خلية فيجنر-زايترس الأولية.
- 6-2 عناصر التماثل في البلورات.
- 7-2 أنظمة المستويات المهمة في فصيلة المكعبى.
- 8-2 أدلة ميلر للمستويات البلورية.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادرا على:

- ☐ تعريف والمقارنة بين المادة غير المتبلورة والمادة المتبلورة.
- ☐ التمييز بين الشبكة البرافية والشبكة غير البرافية.
- ☐ التفريق بين الخلية الأولية وغير الأولية.
- ☐ تقسيم الأنظمة البلورات إلى سبعة أنظمة تتكون من أربع عشرة شبكة برافية مختلفة.
- ☐ تعريف وتعيين خلية فيجنر-زايترس الأولية.
- ☐ تعريف عناصر التماثل الداخلية والخارجية في البلورة.
- ☐ تحديد مجموعات المستويات المهمة في فصيلة المكعبى.
- ☐ وصف المستويات البلورية بواسطة أدلة ميلر.

تقديم

كما ذكرنا في الباب السابق، يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى نوعين: مواد صلبة متبلورة كما هو الحال في المعادن وأغلب المركبات الكيميائية والسبائك ومواد صلبة غير متبلورة كالزجاج والشمع. كما أن بعض المواد السائلة والغازية تتحول إلى مواد متبلورة عند تجمدها مثل الثلج والغازات الخاملة.

تتركب المواد الصلبة من وحدات أساسية محددة هي الذرات أو المجموعات الذرية. تتوزع هذه الذرات أو هذه المجموعات الذرية في التركيب البنائي للمواد غير المتبلورة بشكل عشوائي، بينما تكون الذرات أو المجموعات الذرية في المواد المتبلورة موزعة بشكل منتظم. يشار إلى كل مجموعة من الذرات أو المجموعات الذرية المرتبة في المواد المتبلورة بالبلورة والتي يمكن أن توجد على شكل منفصل. تتميز البلورات بأن لكل منها شكل هندسي منتظم وأسطح متشابهة ومتوازية وملساء. يوجد العديد من أنواع التراكيب البلورية يعتمد كل منها على هندسة الترتيب وانتظام الذرات في كل البلورة وهذا يؤثر بشكل كبير في الخصائص الفيزيائية المختلفة للجسم الصلب.

سنتعرف في هذا الباب، بشكل مفصل، على أنواع الانتظام الذري في المواد المتبلورة كما سنتعرف على معنى التركيب البلوري وعلى الأنظمة البلورية المختلفة وعناصر التماثل في التركيب البلوري وبعض التعبيرات الرياضية التي تستخدم في وصف هذه التراكيب البلورية. هذا بالإضافة إلى دراسة تعريف وكيفية تحديد خلية فيجنر-زايترس الأولية ووصف المستويات البلورية بواسطة أدلة ميلر وتحديد مجموعات المستويات المهمة في فصيلة المكعبى.

1-2 الانتظام الممتد والانتظام المحدود LONG RANGE AND SHORT RANG ORDER

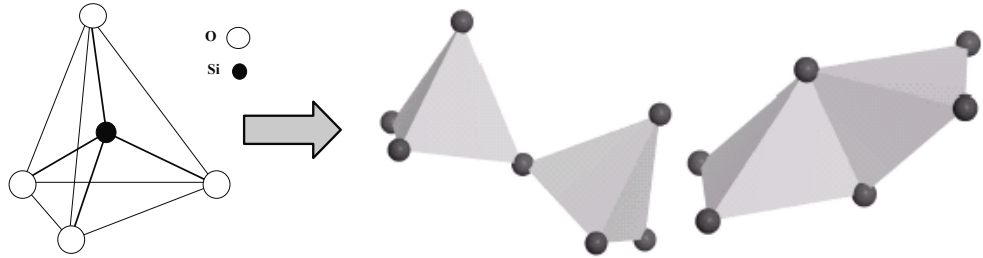
بشكل عام، تختلف المواد غير المتبلورة عن المواد المتبلورة في شكل انتظام

الذرات في المادة حيث يغيب الانتظام في النوع الأول (أي تتوزع الذرات بشكل

عشوائي)، بينما يوجد هذا الانتظام في النوع الثاني من المواد الصلبة. بالرغم أن هذا المفهوم صحيح إلى حد كبير إلا أنه يوجد في بعض المواد غير المتبلورة مزيج من العشوائية والانتظام للذرات. يوجد نوعان من الانتظام هما الانتظام من النوع المحدود (أي قصير المدى) والانتظام الممتد (أي طويل المدى). في الانتظام المحدود تكون الذرات أو المجموعات الذرية موجودة على هيئة مرتبة ومتكررة على المدى القصير، أما على المدى الطويل فإن التركيب البنائي يظهر توزيعاً غير منتظم ويغيب الانتظام الشامل وتسمى المادة الصلبة في هذه الحالة بمادة غير متبلورة (noncrystalline) أو أمورفية (amorphous)، ويسمى التركيب البنائي في مثل هذه المواد تركيباً ذا انتظاماً قصير المدى أو محدود.

على الجانب الآخر، إذا أبدت المادة الصلبة انتظاماً في توزيع الذرات أو المجموعات الذرية ويمتد هذا الانتظام إلى مدى طويل فإنه يقال أن تركيب المادة ذا انتظاماً ممتداً ويؤدي مثل هذا الانتظام إلى تكوين البلورات. يوجد الكثير من المواد الصلبة التي يمكن أن تتواجد على الحالة المتبلورة أو على الحالة غير المتبلورة ويعتمد ذلك على ظروف التحضير. المثال الجيد لمثل هذه المواد، والذي يمكن فيه عمل مقارنة بين الانتظام المحدود والانتظام الممتد هو رمل الصحراء المألوف لنا جميعاً. رمل الصحراء هو ثاني أكسيد السليكون، الذي بواسطته يمكن الحصول على أكثر من شكل للمادة الصلبة مثل الزجاج (وهو مادة غير متبلورة) أو الكوارتز (وهو مادة متبلورة).

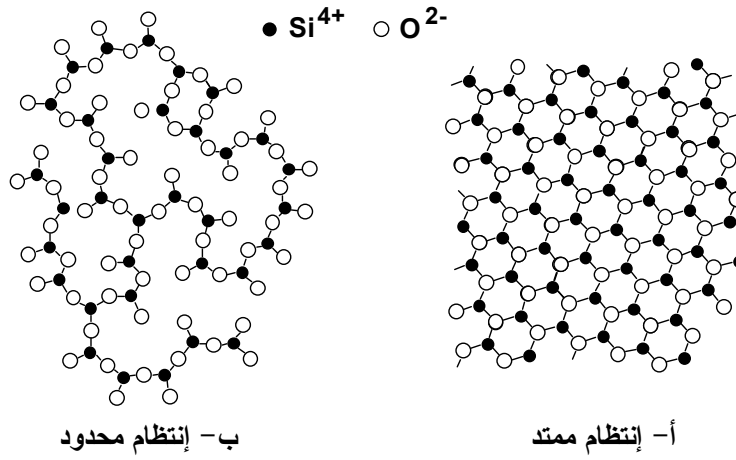
تتكون الوحدة البنائية لثاني أكسيد السليكون في الحالة الصلبة من ذرة سليكون رباعية التكافؤ ترتبط مع أربع ذرات أكسجين مكونة شكل هرمي يمثل وحدة التركيب البنائي للجسم الصلب. في هذه الوحدة البنائية تحتل ذرة السليكون قلب الهرم الثلاثي بينما تكون ذرات الأكسجين عند رؤوس الهرم، مكونة أربع روابط تساهمية مع ذرة السليكون. تتصل الوحدات البنائية بعضها مع بعض عند رؤوس الهرم أو الحواف فقط، كما هو موضح في الشكل 2-1.



الشكل 2-1 يتكون جزئ ثاني أكسيد السليكون من ذرة سليكون يحاط بها أربعة ذرات أكسجين مكونة هرم ثلاثي.

عند صهر ثاني أكسيد السيلكون وتبريده يتحول المصهور إلى مادة صلبة ذو تركيب بنائي يختلف باختلاف معدل التبريد، على النحو الآتي: 1- عند التبريد البطيء للمصهور تتكون مادة صلبة متبلورة وتعرف هذه المادة بالكوارتز، يكون لها تركيب بنائي منتظم وممتد على المدى الطويل، كما هو مبين في الشكل 2-2 (أ). 2- عند التبريد المفاجئ للمصهور تتكون مادة صلبة غير متبلورة، تعرف هذه المادة بالزجاج، يكون لها تركيب بنائي عشوائي يتخلله انتظام محدود أي قصير المدى، كما هو موضح في الشكل 2-2 (ب).

في ضوء ما سبق، يمكن تعريف الانتظام المحدود للذرات بأنه انتظام يكون موجوداً في المدى القصير ويغيب على المدى الطويل. يتواجد هذا النوع من الانتظام في المواد غير المتبلورة (الأمورفية). على الجانب الآخر، يكون الانتظام الممتد للذرات هو الترتيب الذي يتكرر على المدى الطويل ليشمل كل التركيب البنائي للمادة مكوناً ما يسمى بشبكة بلورية، ويتواجد هذا النوع من الانتظام في المواد المتبلورة.

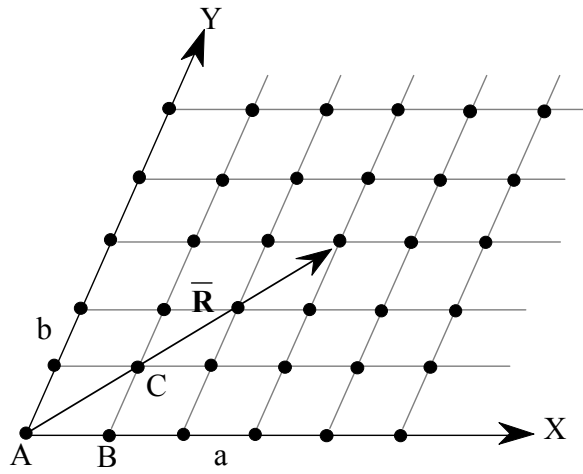


الشكل 2-2 التركيب البنائي للكوارتز والزجاج، حيث يظهر انتظاماً ممتداً أو انتظاماً محدوداً.

2-2 الحالة المتبلورة THE CRYSTALLINE STATE

بدأ الاهتمام الفعلي لدراسة البلورات عام 1912 على يد مجموعة من العلماء (لاو Lau، فريدريك Friedrich وكنبنج Knipping) والذين أكدوا إمكانية دراسة التركيب الداخلي للبلورات بواسطة تشتت الأشعة السينية. وبعد فترة وجيزة ظهر علم البلورات الذي يعرف بأنه العلم الذي يختص بدراسة التركيب الهندسي والخصائص الفيزيائية المختلفة للأجسام الصلبة المتبلورة وذلك بواسطة العديد من التقنيات على رأسها الأشعة السينية والأشعة الكهرومغناطية والنيوترونية وتقنيات أخرى.

يقال أن المادة الصلبة متبلورة عندما تكون فيها الذرات أو الجزيئات مرتبة بالشكل الذي يجعل أماكنها تتكرر بانتظام تام في نموذج ثلاثي الأبعاد طويل المدى (يسمى بالشبيكة)، بحيث تكون فيه كل ذرة أو جزيء أو مجموعة ذرات متواجدة في نقطة محددة وعلى بعد واتجاه محددين من جميع الذرات أو الجزيئات أو المجموعات الذرية الأخرى المحيطة به، كما يبين الشكل 2-3.



الشكل 2-3 تمثيل ثنائي البعد لتركيب صلب متبلور وفيه تظهر جميع الذرات مرتبة بشكل دوري.

في الشكل 2-3 يتضح المبدأ السابق، حيث تكون المسافة بين أي ذرتين متجاورتين على امتداد المحور X هي a وعبر المحور Y هي b وليس بالضرورة أن تكون المحاور متعامدة. تحافظ البلورة التامة على هذا الانتظام (بالتكرار) على مدى المحورين X و Y من $-\infty$ إلى $+\infty$. ينتج من هذا الانتظام أن تكون الذرات A و B و C متكافئة، ويمكن القول بأن البلورة تظهر للناظر كما هي تماماً عند النظر إليها من أي موضع من هذه المواضع الذرية. يمكن التعبير عن الفكرة نفسها بالقول بأنه يمكن تمثيل

البلورة بشبكة فراغية تظهر تماثل انتقالي في جميع الاتجاهات، بمعنى أنه إذا انتقلت البلورة بواسطة أي متجه ($\bar{R}$ مثلا) فإن البلورة تبدو تماما كما كانت قبل الانتقال، كما هو واضح في الشكل.

لا يمكن تجهيز بلورة تامة التبلور (نموذجية) نظرا للعديد من الصعوبات التي تواجه ذلك، فمثلا، يعتبر سطح البلورة نوع من أنواع التشوه وذلك بسبب تعطل التكرار عند السطح، حيث ترى الذرات القريبة من السطح بيئة محيطة مختلفة عن الذرات الموجودة في عمق البلورة وبالتالي تسلك سلوكا مختلفا. المثال الثاني لذلك هو الاهتزاز الحراري للذرات حول مواضع اتزانها عند درجة حرارة أكبر من الصفر المطلق، حيث يسبب هذا الاهتزاز تشوها للبلورة (على هيئة تغير مواضع الذرات بسبب الاهتزاز) بدرجة تعتمد على درجة الحرارة. والمثال الثالث هو وجود الشوائب. لاحظ أن البلورة غالبا تحتوى على بعض الذرات الغريبة (الشوائب) حتى عند تحضيرها بواسطة أفضل وسائل النمو البلوري تبقى بعض الشوائب (بتركيز $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) داخل البلورة وهذه الشوائب تجعل من الصعب تعيين التركيب البلوري.

2-3 تعريفات أساسية BASIC DEFINITIONS

لكي نتحدث بدقة عن التراكيب البلورية يجب أن ندخل بعض المفاهيم (التعريفات) الأساسية في هذا المجال والتي سوف تخدم الدراسة كنوع من المصطلحات اللغوية في علم البلورات. فيما يلي، نقدم هذه التعريفات بشئ من التفصيل.

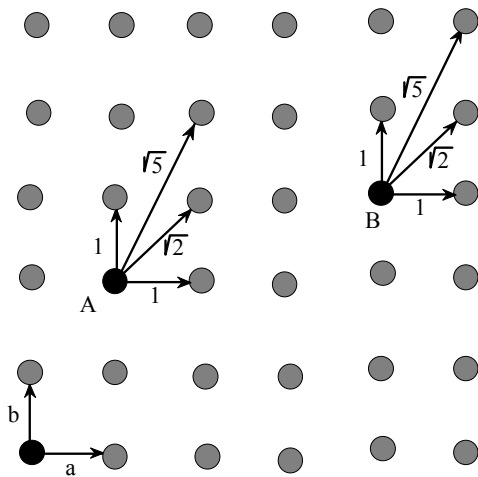
2-3-1 الشبكة الفراغية SPACE LATTICE

يكون التركيب الداخلي لكافة بلورات المواد المتبلورة عبارة عن توزيع فضائي للذرات أو الجزيئات أو تجمعاتها. فالذرة الواحدة أو الجزء الواحد أو التجمع الذري الواحد أو التجمع الجزيئي الواحد عند تكراره في الفضاء يكون طرازاً أو نموذجاً نطلق عليه التركيب البلوري. إن وحدة الطراز التي عند تكرارها تكون الطراز كله تسمى الأساس (أو القاعدة basis). يختلف شكل و تركيب الأساس من بلورة إلى بلورة أخرى. من الممكن للقاعدة أن تحتوى على ذرة واحدة كما في حالة بلورات المعادن مثل النحاس والذهب والفضة والغازات الخاملة. ومن الممكن أن يحتوى الأساس على عدد كبير من الذرات (قد تربو على الألف)، كما هو الحال في المواد الكيميائية والعضوية. على كل حال، يوجد الأساس في الفراغ عند نقاط محددة تسمى نقاط الشبكة الفراغية التي تتميز بخصائص تماثل تظهر فيما يلي. يوجد نوعين من شبكات النقاط الفراغية هما: شبكات برافيه (نسبة إلى العالم برافيه Bravais) و شبكات غير برافيه. يوصف التركيب البلوري للأجسام الصلبة في معظم الأحيان بشبكات برافيه.

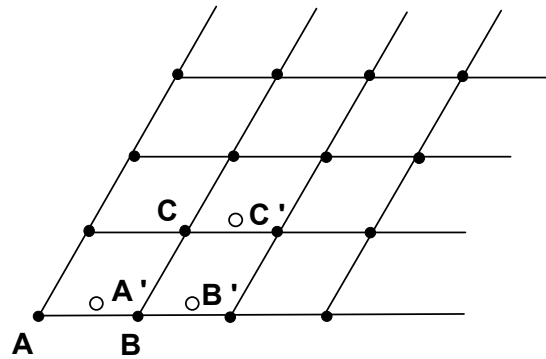
إذا ترتب في الفراغ عدد لانهائي من النقاط بحيث يكون لكل نقطة نفس الجيران فإنها تكون شبكة فراغية. في هذه الشبكة يكون لكل نقطة نفس عدد الجيران على نفس الأبعاد والاتجاهات. فمثلاً باعتبار ترتيب ثنائي الأبعاد من النقاط، كما هو موضح بالشكل 2-4، فإنه من الواضح أن النقطة A والنقطة B لهما نفس الجيران وهذا صحيح أيضاً

لكل النقاط الأخرى الموجود في هذا الترتيب ثنائي البعد وهذا يحقق التعريف السابق للشبكة الفراغية ولكن في بعدين. وبناء على ما سبق، يمكن تعريف الشبكة البرافية بأنها تركيب دوري لانهائي يتكون من عقد (نقاط فراغية) منفصلة موزعة في فضاء الشبكة بأسلوب منتظم. وبالتالي، في الشبكات البرافية تكون كل نقاط الشبكة متعادلة وبناء على كون كل الذرات المكونة للبلورة من نفس النوع. أما في الشبكة غير البرافية فتكون بعض نقاط الشبكة غير متعادلة، كما يتضح في الشكل 2-4.

في الشكل 2-4 نجد أن النقاط A و B و C تكون متكافئة فيما بينها وتكون شبكة برافية واحدة وبالمثل تكون النقاط A' و B' و C' متكافئة فيما بينها وتكون شبكة برافية أخرى. نلاحظ أن النقطتين A و A' غير متكافئة سواء كانتا عبارة عن ذرات مختلفة (مثل H و Cl مثلاً) أو كانتا من نفس نوع الذرات (ذرتين H مثلاً).



الشكل 2-5 شبكة برافية ثنائية البعد



الشكل 2-4 شبكة غير برافية ثنائية البعد.

يشار أحيان إلى الشبكة غير البرافية بالشبكة ذات الأساس. كما ذكرنا من قبل، يشير مصطلح "الأساس" إلى مجموعة الذرات التي توجد بالقرب من كل نقطة من نقاط الشبكة

البرافية. يمكن اعتبار أن الشبكة غير البرافية هي اتحاد شبكتين برافيتين أو أكثر لهما اتجاهات ثابتة بالنسبة إلى بعضهما بعض. يمثل الشكل 2-4 شبكة غير برافية مرسومة في بعدين، بينما يمثل الشكل 2-5 شبكة برافية مرسومة في بعدين، أيضا.

2-3-2 متجهات الأساس BASIS VECTORS

لتوضيح مفهوم متجهات الأساس، نفترض شبكة كالمبينة بالشكل 2-6. دعنا

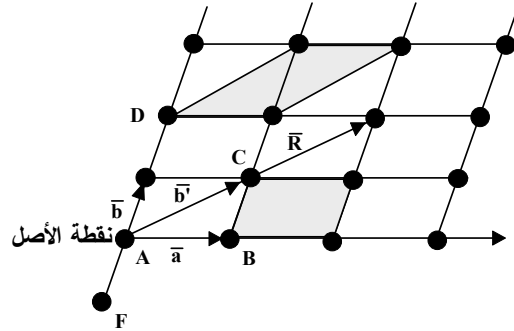
نختار نقطة أصل الإحداثيات عند نقطة معينة في الشبكة ولتكن النقطة A. الآن يمكن كتابة متجه الموضع لأي نقطة من نقاط الشبكة على الصورة:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \quad 1-2$$

حيث $\vec{a}$ و $\vec{b}$ هما متجهين، كما هو مبين بالشكل و (n_1, n_2) هما زوج أعداد تعتمد

قيمتها على هندسة الشبكة النقطية. هكذا تكون إحداثيات النقطة B هي $(n_1, n_2) = (1, 0)$

والنقطة D هي $(n_1, n_2) = (0, 2)$ والنقطة F هي $(n_1, n_2) = (0, -1)$.



الشكل 2-6 المتجهين $\vec{a}$ و $\vec{b}$ هما متجهان أساس.

يكون المتجهين $\vec{a}$ و $\vec{b}$ (الواجب عدم كونهما على استقامة واحدة) مجموعة من

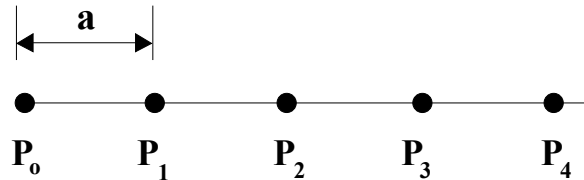
المتجهات تسمى متجهات الأساس في الشبكة، وبدلالتهما يمكن التعبير بشكل مناسب عن

مواضع كل نقطة من نقاط الشبكة باستخدام التعبير الرياضي كما في المعادلة 2-1.

ويقال عادة أن الشبكة لها تماثل انتقالي لكل الانتقالات الموصوفة بواسطة متجهات الشبكة $\bar{R}_n$. لا يكون اختيار متجهات الأساس السابق هو الاختيار الأوحى، ويمكن أخذ المتجهات $\bar{a}$ و $\bar{b}'$ بدلا من المتجهات $\bar{a}$ و $\bar{b}$ حيث $\bar{b}' = \bar{a} + \bar{b}$. من الواضح أن هذا الاختيار هو أحد الاختيارات الممكنة. عادة يكون الاختيار طبقا للصلاحيية والأكثر مناسبة.

3-3-2 الشبكة البلورية CRYSTAL LATTICE

غالبا، يوصف التركيب البلوري بواسطة شبكة بلورية عبارة عن شبكة برافية تتمتع بخاصيتين أساسيتين هما: الانتظام اللانهائي للعقد (للقط) في الفراغ، والتماثل الانتقالي. وفيما يلى توضيح لهذا المفهوم. تتركب البلورة المثالية من ذرات مرتبة في شبكة ويمكن تحديد كل ذرة بثلاث متجهات انتقالية أساسية هي $\bar{a}$ و $\bar{b}$ و $\bar{c}$. فعلى سبيل المثال نفترض أن المطلوب هو تحريك النقطة p_0 في الشكل 7-2 على امتداد خط مستقيم بمسافة انتقالية a إلى المواضع p_1 و p_2 و p_3 الخ، فإنه يمكن تمثيل المسافة الانتقالية a بمتجه له اتجاه محدد وقيمة عددية تساوى a وهذه القيمة العددية تسمى فترة الانتقال. من الواضح أن متجه الانتقال $\bar{a}$ يمكن استخدامه لتمييز انتقالات أخرى موازية مثل $2\bar{a}$ و $3\bar{a}$ و $n\bar{a}$ وهكذا.

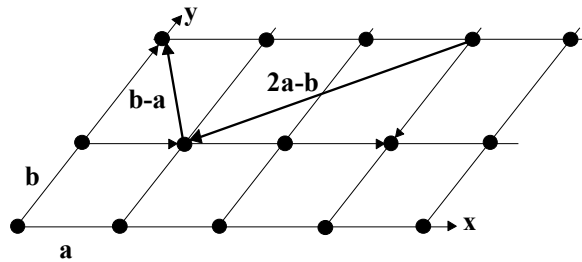


الشكل 7-2 انتقال في بعد واحد.

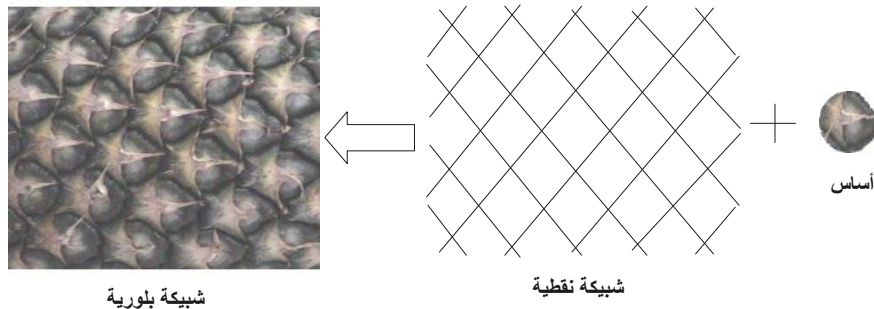
بنفس الأسلوب يمكن التأثير على النقطة p_0 بمتجهى انتقال $\bar{a}$ و $\bar{b}$ فنحصل على

الشبيكة المستوية (في بعدين)، كما هو موضح بالشكل 2-8، ويمكن تحديد موضع أي نقطة في الشبيكة بالمجموع الإتجاهي $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b}$ ، حيث n_1 و n_2 هي أعداد صحيحة تتضمن الصفر. وإذا كان التأثير على النقطة p_0 بثلاث متجهات انتقالية مختلفة مثل $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و $\vec{c}$ فإننا نحصل على شبيكة في الفراغ ويمكن تحديد موضع أي نقطة فيها بالمجموع الإتجاهي $\vec{T} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$.

إذا استبدلنا كل ذرة في الشبيكة البلورية بنقطة فإن كل هذه النقاط الناتجة تسمى بالشبيكة النقطية. يمكن الحصول على التركيب البلوري وذلك بوضع نفس الأساس (القاعدة) من الذرات عند كل نقطة من نقاط الشبيكة وبذلك يمكن كتابة العلاقة بين الشبيكة النقطية والأساس والتركيب البلوري على النحو الآتي: شبيكة نقطية + أساس = شبيكة بلورية (تركيب بلوري). يمكن توضيح هذا المفهوم من خلال الشكل 2-9 والمثال التالي.



الشكل 2-8 انتقال في بعدين (في مستوى واحد).



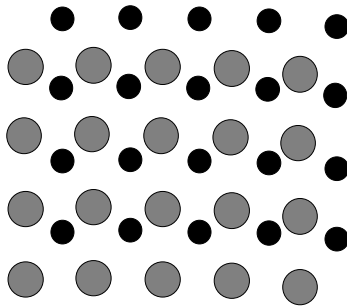
الشكل 2-9 مفهوم العلاقة بين الشبيكة النقطية والأساس والتركيب البلوري

مثال 1-2

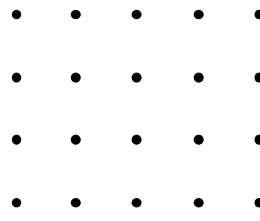
إذا كان الأساس عبارة عن أيونين مختلفين والشبكة النقطية المبينة بالشكل 10-2،
عين الشبكة البلورية التي تمثل هذا النظام (التركيب البلوري)؟

الحل

بتطبيق العلاقة السابقة التي تنص على " شبكة نقطية + الأساس = تركيب بلوري"
نحصل على التركيب البلوري كما هو موضح بالشكل 11-2.



الشكل 11-2 التركيب البلوري للشبكة
الموصوفة.



الشبكة النقطية



الأساس

الشكل 10-2

4-3-2 خلية الوحدة UNIT CELL

تسمى مساحة متوازي الأضلاع الذي له جوانب عبارة عن متجهات الأساس $\vec{a}$ و $\vec{b}$ (أو الشكل المجسم الذي نحصل عليه، في الأبعاد الثلاثة، بمتجهات الأساس: $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و $\vec{c}$) خلية الوحدة أو وحدة البناء البلوري وتكون هذه الوحدة، عادة، أصغر شكل هندسي يمكن بتكراره الحصول على الشبكة البلورية. لا يكون اختيار خلية الوحدة لنفس الشبكة الواحدة اختياراً وحيداً وذلك بسبب وجود أكثر من اختيار لمتجهات الأساس، كما ذكرنا من قبل. بالرجوع إلى الشكل 2-6 نجد أن أي من المناطق المظلمة في الشكل تصلح

كخلية وحدة. ولذلك توجد بعض الملاحظات يجب أخذها في الاعتبار عند اختيار خلية الوحدة نلخصها كالآتي: 1- كل خلايا الوحدة لها نفس المساحة، أي أن مساحة خلية الوحدة هو مقدار فريد حتى لو لم يكن الشكل وحيداً. 2- إذا كنت مهتماً بعدد نقاط الشبكة في خلية الوحدة، فإن خلية الوحدة المتكونة في بعدين تحتوى على أربع نقاط عند أركان الشكل وتشارك كل نقطة في أربع خلايا مجاورة أي أن كل خلية وحدة تحتوى على نقطة واحدة. (وكذلك، فإن خلية الوحدة المتكونة في ثلاثة أبعاد تحتوى على ثماني نقاط عند رؤوس متوازي المستطيلات وكل نقطة تشارك في ثماني خلايا مجاورة أي أن كل خلية وحدة تحتوى على نقطة واحدة أيضاً.)

2-3-5 الخلايا الأولية وغير الأولية PRIMITIVE AND NONPRIMITIVE CELLS

من الممكن أن تكون خلية الوحدة التي تمت مناقشتها من قبل خلية أولية أو غير أولية، حيث يكون من المفيد أحياناً اختيار خلية وحدة كبيرة تظهر بعض خصائص الشبكة (مثل التماثل) بشكل أوضح. في هذه الحالة، لا تكون خلية الوحدة هي الخلية الأولية. ولتوضيح ذلك نعتبر الشبكة البرافية المبينة في الشكل 2-12. تكون خلية الوحدة هي الخلية ذات متجهات الأساس $\bar{a}$ و $\bar{b}$ وتكون لها المساحة A . لاحظ أن هذه الخلية تحتوى على نقطة شبكة في المركز بالإضافة إلى النقاط عند الرؤوس (أي أن العدد الكلى للنقاط داخل الخلية لا يساوى واحد). وبالرغم أنه يتكرر هذه الخلية يمكن الحصول على الشبكة البرافية (أي أنها خلية وحدة) إلا إنها خلية غير أولية. وعند اختيار