كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : جسم صلب

المحاضرة : الرابعة /نظري/

الباب الثالث

خصائص البلورات

Crystals Properties

الباب الثالث

خصائص البلورات

Crystals Properties

المحتوى

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يكون الدارس قادراً على:-

- وصف الاتجاهات البلورية بواسطة أدلة ميلر.
- تعيين المسافة بين المستويات المتوازية بدلالة أبعاد الخلية.
- تعريف النطاق ومحور النطاق وحساب الزوايا بين النطاقات.
- حساب عدد الذرات في البلورة وتعيين نصف القطر الذرى.
- فهم معنى عدد التناسق للذرة وكيفية حسابه.
- معرفة خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم.
- شرح التركيب البلوري للعبوة المتراصة المكعبة والسداسية.
- شرح التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة وحساب كثافة الرص لها.
- استنتاج الصيغة الرياضية لطاقة الترابط فى البلورة الأيونية.

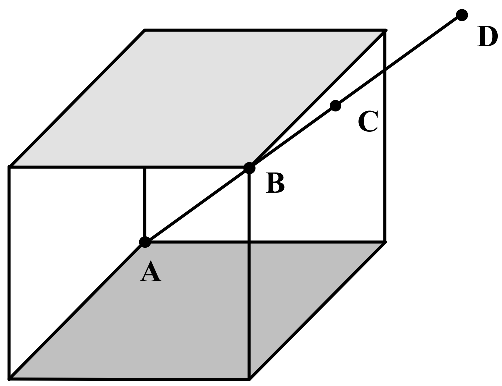
3-1 الاتجاهات البلورية CRYSTAL DIRECTIONS

نظرا لعدم تجانس الخواص الفيزيائية للبلورات في الاتجاهات البلورية المختلفة، فإنه من الواجب إيجاد طريقة لتعيين الاتجاهات في البلورة وتحديد مسميات لها. في الباب السابق، تم وصف المستويات البلورية بأدلة ميلر، وفى هذا الفصل سنعين أدلة ميلر للاتجاهات في البلورة.

يمكن تحديد الاتجاه في البلورة كما يلي. افترض أن خط مستقيم يمر عبر نقط الشبيكة **A** و **B** و **C**، كما هو مبين بالشكل 3-1. لتحديد هذه النقط، نختار نقطة من نقط الشبيكة ونعتبرها نقطة الأصل ولتكن النقطة **A**. ثم نختار متجه الشبيكة الذي يصل النقطة **A** بأي نقطة على الخط ولتكن النقطة **B**، وهكذا. يمكن التعبير عن هذا المتجه بواسطة متجهات الأساس على الصورة،

$$\vec{R} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \qquad 1-3$$

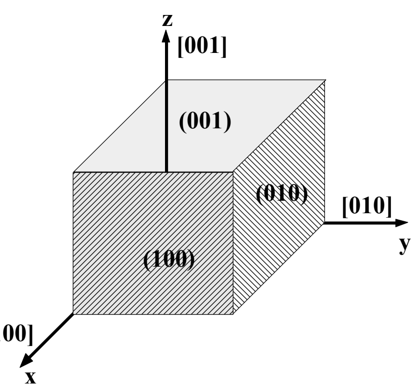
يتحدد الاتجاه، الآن، بمجموعة من الأعداد هي $[n_1, n_2, n_3]$. يجب حذف العامل المشترك بين هذه الأعداد إن وجد، بمعنى يجب أن تكون هذه المجموعة هي أصغر الأعداد التي لها نفس النسبة. وهكذا، يكون الاتجاه المبين في الشكل 3-1 ويرمز له بدلالة أدلة ميلر على النحو [111].



الشكل 3-1 المتجه البلوري.

يلاحظ أن أدلة الاتجاه لاتجاه معين هي نفسها أدلة ميلر للمستوى العمودي على هذا الاتجاه، فمثلا الأدلة[321] هي أدلة الاتجاه العمودي على المستوى (321).

عندما يتوفر لخلية الوحدة بعض التماثل الدورانى، فربما يوجد العديد من الاتجاهات غير المتوازية والتي تكون متكافئة من وجهه نظر التماثل، وبالتالي نجد أن الاتجاهات [100] و [010] و [001] في البلورة المكعبة متكافئة. يشار إلى جميع الاتجاهات المتكافئة مع الاتجاه $[n_1n_2n_3]$ بالرمز $\langle n_1n_2n_3\rangle$ ذي الأقواس الزاوية وهكذا، فإن الرمز $\langle 100\rangle$ في نظام المكعب يشير إلى الاتجاهات الستة التالية، [100]، [010]، [001]، $[0\bar{1}0]$، $[\bar{1}00]$، $[00\bar{1}]$. تدل الإشارة السالبة فوق العدد إلى القيمة السالبة للعدد، وبالمثل فإن الرمز $\langle 111\rangle$ يشير إلى أقطار المكعب، الذي لا يكافئ الاتجاه $\langle 100\rangle$ بالطبع. يبين الشكل 3−2 أدلة ميلر لثلاثة أوجه في المكعب وأدلة ميلر للاتجاهات العمودية عليها.



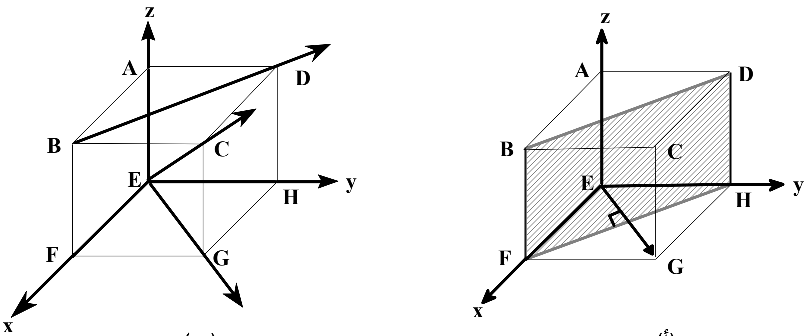
الشكل 3−2 الاتجاهات الأساسية في المكعب.

مثال 3−1

أرسم المستوى (110) والمتجه [110] في المكعب البسيط.

الحل

من الشكل 3-3 (أ) يكون المستوى BFHD هو المستوى (110) حيث تكون تقاطعات هذا المستوى مع المحاور هي $\frac{1}{1},\frac{1}{1},\frac{1}{0}$ أي $1,1,\infty$. المتجه $\overrightarrow{EG}$ هو المتجه العمودي على المستوى السابق وله الأدلة [110] ويكون مسقطه على محور x يساوى 1 وعلى المحور y هو 1 ومسقطه على محور z هو 0.



(ب) (أ)

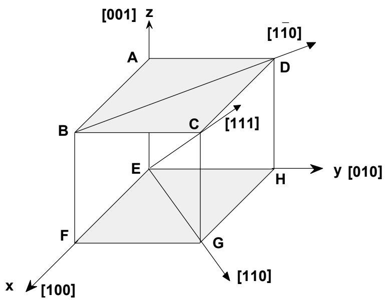
الشكل 3-3

مثال 3-2

عين أدلة ميلر للمتجهات المحددة في الشكل 3-3(ب).

الحل

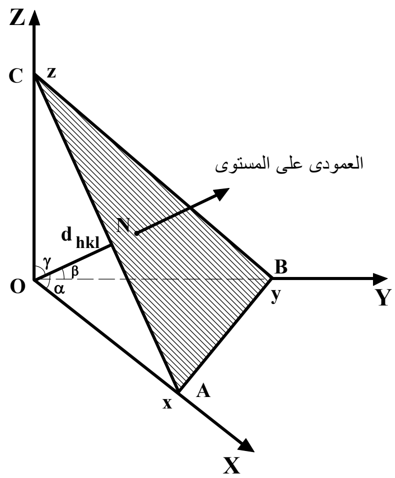
تكون أدلة ميلر للمتجهات المبينة بالشكل 3-3(ب) كما هو مبين بالشكل 3-4.



الشكل 3-4

3-2 المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية

في تشتت الأشعة السينية بواسطة البلورة يحتاج المرء لمعرفة المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية (التي يكون لها نفس أدلة ميلر، (hkl)). دعنا نرمز لهذه المسافة بين المستوى (hkl) و نقطة الأصل بالرمز d_{hkl}. تعتمد المعادلة الحقيقية التي تعبر عن هذه المسافة على التركيب البلوري، حيث سنعتبر فيما يلى فقط الحالة التي تكون فيها المحاور متعامدة، بهدف التبسيط (وسوف ندرس حالة المكعبى بالتفصيل في فصل لاحق). يمكننا حساب تلك المسافة وذلك بالرجوع إلى الشكل 3-5.



الشكل 3-5 إيجاد المسافة بين المستويات.

ينتمي المستوى المظلل إلى مجموعة المستويات $\langle hkl \rangle$. نتخيل مستوى أخر موازى للمستوى المظلل ويمر بنقطة الأصل. وهكذا فإن طول العمود ON المرسوم من نقطة الأصل على هذا المستوى يمثل المسافة d_{hkl} التي تفصل بين هذه المجموعة من المستويات المتوازية. نفترض أن هذا العمودي يصنع زوايا α و β و γ مع المحاور X و Y و Z وأن المستوى يقطع هذه المحاور في النقاط x و y و z، على وجه الترتيب.

يتضح من الشكل 3-5 أن:

$$d_{hkl} = x\cos\alpha = y\cos\beta = z\cos\gamma \quad 2\text{-}3$$

وحيث أنه طبقا لقانون جيب تمام الزاوية يكون

$$Cos^2\alpha + Cos^2\beta + Cos^2\gamma = 1 \quad 3\text{-}3$$

من المعادلتين السابقتين 3-2 و3-3 وبعد التعويض عن جيوب التمام للزوايا نحصل على تعبير للمسافة d_{hkl} التي تفصل بين المستويات المتوازية $\langle hkl \rangle$ على الصورة الآتية،

$$\therefore d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{x^2}+\frac{1}{y^2}+\frac{1}{z^2}}} \quad 4\text{-}3$$

وحيث أن المسافات المقطوعة **x** و **y** و **z** ترتبط بأدلة ميلر **h** و **k** و **l** بالعلاقة،

$$h = n\frac{a}{x},\ k = n\frac{b}{y},\ l = n\frac{c}{z} \quad 5\text{-}3$$

حيث n هو عامل مشترك يستخدم لاختزال الأدلة إلى أصغر أعداد ممكنة و a و b و c هي أبعاد الخلية. بالتعويض بهذه المعادلة في المعادلة 3-4 وبحذف **x** و **y** و **z** نحصل على العلاقة،

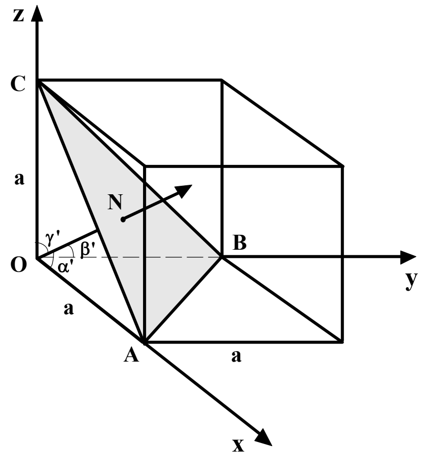
$$\therefore d_{hkl} = \frac{n}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}} \quad 6\text{-}3$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب المسافة بين المستويات بمعرفة أدلة ميلر وفواصل البلورة (أبعادها).

3-3 العلاقة بين المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية وثابت الشبيكة المكعبية

لتعيين العلاقة بين المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية (d) وثابت الشبيكة

للمكعب (a) نفرض أن المستوى المظلل في الشكل 3−6 ينتمي إلى مجموعة المستويات $\langle hkl \rangle$.



الشكل 3−6

يمثل العمود ON المرسوم من نقطة الأصل على هذا المستوى المسافة d التي تفصل بين هذه المجموعة من المستويات المتوازية. نفترض أن هذا العمودي يصنع زوايا α' و β' و γ' مع المحاور x و y و z على وجه الترتيب. وحيث أن مسافات تقاطع هذا المستوى مع المحاور هي $OA = \frac{a}{h}$ و $OB = \frac{a}{k}$ و $OC = \frac{a}{l}$ وحيث أن $ON = d$، إذن يتضح من الشكل 3−6 أن:

$$\text{Cos}\,\alpha' = \frac{d}{OA} = \frac{dh}{a}$$
$$\text{Cos}\,\beta' = \frac{d}{OB} = \frac{dk}{a}$$
$$\text{Cos}\gamma\alpha' = \frac{d}{OC} = \frac{dl}{a}$$

وحيث أنه طبقا لقانون جيب تمام الزاوية يكون

$$\text{Cos}^2\,\alpha' + \text{Cos}^2\,\beta' + \text{Cos}^2\,\gamma' = 1$$
$$\therefore \left(\frac{dh}{a}\right)^2 + \left(\frac{dk}{a}\right)^2 + \left(\frac{dl}{a}\right)^2 = 1$$

$$\therefore \frac{d^2}{a^2}\left(h^2+k^2+l^2\right)=1$$

أو

$$\therefore d^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2}$$

$$\therefore d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad 7-3$$

وهكذا، نجد أن المسافة بين المستويات (111) في بلورة المكعبى البسيط هي $d=\frac{a}{\sqrt{3}}$، حيث a هو طول ضلع المكعب.

مثال 3-3

إذا كان التركيب البلوري للرصاص هو FCC ونصف القطر الذرى للرصاص هو 1.746 وحدة ذرية (au) . أوجد المسافة بين مجموعة المستويات $\langle 200\rangle$.

الحل

كما سنبين لاحقا، أن العلاقة بين نصف قطر الذرة وطول ضلع المكعب المتمركز الأوجه، FCC، $a=\frac{4r}{\sqrt{2}}$ فإنه فى حالة بلورة الرصاص نحصل على،

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4x1.746}{\sqrt{2}} = 4.93 \text{ au}.$$

وحيث أن لمجموعات المستويات $\langle 200\rangle$ يكون لها قيم المعاملات $h=2$ و $k=0$ و $l=0$،

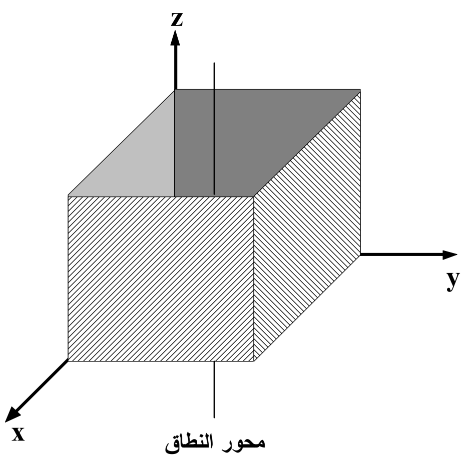
فإن المسافة بين هذه المستويات تكون،

$$\therefore d_{200} = \frac{4.93 \quad \text{au}}{\sqrt{2^2+0^2+0^2}} = 2.456 \quad \text{au}.$$

4-3 النطاق ومحور النطاق ZONE AND ZONE AXIS

تقع بعض أوجه البلورة غالبا في مجموعة ويقال أن هذه المجموعة من الأوجه موجودة في نطاق واحد والاتجاه الموازى لهذه المجموعة يسمى محور النطاق ويمر بمركز البلورة. فمثلا، المستويات الرأسية الأربعة في المكعب (جوانب المكعب) تقع في نطاق واحد (رأسي)، كما هو مبين بالشكل 3−7. وعندما يتلاقى مستويان يقعان في نطاق واحد ويكونان غير متوازيين فإن اتجاه تقاطعهما يكون موازيا لمحور النطاق[uvw] ومن ثم يمكن تعيين اتجاه محور النطاق باستخدام قانون فايس (Weiss) الأتي ذكره.

تعرف العلاقة بين أدلة ميلر (uvw) للمستوى وأدلة اتجاه محور النطاق [uvw] بقانون فايس. ينص قانون فايس على أنّه إذا كان [uvw] هو اتجاه محور النطاق وكانت (hkl) هي أدلة ميلر لمستوى في النطاق فإن $hu + kv + lw = 0$. يمكن استخدام هذا القانون لإيجاد أدلة الاتجاه لمتجه يقع في مستويين، كما يتبين في المثال التالي.



الشكل 3−7

مثال 3−4

بفرض أن المتجه[uvw] يقع في كل من المستوى $(h_1k_1l_1)$ والمستوى $(h_2k_2l_2)$

والمطلوب إيجاد أدلة هذا المتجه بدلالة أدلة ميلر للمستويين.

الحل

طبقا لقانون فايس وحيث أن المتجه $[uvw]$ يقع في المستوى $(h_1k_1l_1)$ فإن،

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0 \qquad 8-3$$

وبالمثل، بما أن المتجه $[uvw]$ يقع في المستوى $(h_2k_2l_2)$ نحصل على

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0 \qquad 9-3$$

بحل المعادلتين السابقتين يمكن الحصول على أدلة الاتجاه $[uvw]$.

من الواضح انه لا يمكن حل المعادلتين السابقتين بالطرق المعتادة نظرا لوجود معادلتين فقط وثلاثة مجاهيل ورغم ذلك يمكن تعيين الحل بطريقة مبسطة وذلك بكتابة أدلة ميلر للمستوى الأول مرتين في صف واحد وأدلة ميلر للمستوى الثاني مرتين في صف ثاني وبإجراء عملية الضرب تبعا للأسهم الموضحة في المعادلة التالية ويمكن إيجاد $[uvw]$.

$$\begin{array}{c|cccc|c} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \\ \hline \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} (k_1l_2 - k_2l_1) & (h_2l_1 - h_1l_2) & (h_1k_2 - h_2k_1) \\ u & v & w \end{array} \qquad 10-3$$

لاحظ أن قيمة أدلة الاتجاه لا تعتمد على أي من المستويين كتب أولا فإن ذلك لا يغير سوى إشارة أدلة الاتجاه من $[uvw]$ لتصبح $[\bar{u}\,\bar{v}\,\bar{w}]$ وهى نفسها أدلة تحقق (تصف) الاتجاه ذاته.

يمكن باستخدام قانون فايس أيضا إيجاد أدلة ميلر لمستوى بمعلومية اتجاهين

لمحوري نطاق يجمعهما ذلك المستوى، كما يتضح من المثال التالي.

مثال 3-5

إذا كان لدينا اتجاهين لمحوري نطاقين لهما أدلة ميلر $[u_1 v_1 w_1]$ و $[u_2 v_2 w_2]$،

أوجد أدلة ميلر للمستوى الذي يجمعهما (hkl).

الحل

نفرض أن أدلة ميلر للمستوى المذكور هي (hkl).

طبقا لقانون فايس يكون

$$
\begin{aligned}
hu_1 + kv_1 + lw_1 &= 0 \\
hu_2 + kv_2 + lw_2 &= 0
\end{aligned}
$$

وبحل المعادلتين نحصل على أدلة ميلر للمستوى المذكور كما يلى:

$$
\begin{array}{c|cccc|c}
u_1 & v_1 & w_1 & u_1 & v_1 & w_1 \\
u_2 & v_2 & w_2 & u_2 & v_2 & w_2 \\
\hline
\end{array}
$$

$$
\underset{h}{(v_1 w_2 - v_1 w_2)} \; \underset{k}{(w_1 u_2 - w_2 u_1)} \; \underset{l}{(u_1 v_2 - u_2 v_1)}
$$

مثال 3-6

أوجد أدلة ميلر للوجه المشترك مع النطاقين $[134,100]$ و $[010,323]$.

الحل

نعين اتجاه محور النطاق الأول كما يلى:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 3 & 4 & 1 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{array}$$

$$[\,0\ \ 4\ \ \bar{3}\,]$$

وبالتالي تكون أدلة ميلر لاتجاه محور النطاق الأول هي $[04\bar{3}]$.

بالمثل، نعين اتجاه محور النطاق الثاني كما يأتى:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 3 & 3 & 2 & 3 \end{array}$$

$$[\,3\ \ 0\ \ \bar{3}\,]$$

وبالتالي يكون اتجاه محور النطاق الثاني هو $[30\bar{3}]$. ثم نعين أدلة ميلر للوجه المشترك مع النطاقين كما يلى:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 0 & 4 & \bar{3} & 0 & 4 & \bar{3} \\ 3 & 0 & \bar{3} & 3 & 0 & \bar{3} \end{array}$$

$$[\,\overline{12}\ \ \bar{9}\ \ \overline{12}\,]$$

وعلى ذلك تكون أدلة ميلر للوجه المشترك مع النطاقين هي $[\overline{12}\,\bar{9}\,\overline{12}]$ وهذه الأدلة تكافئ $[434]$.

مثال 3-7

إذا علمت أن أدلة الشكل السداسي هي $(hkil)$. أوجد أدلة الوجه المشترك بين النطاقين $[12\bar{3}3, 20\bar{2}1]$ و $[01\bar{1}0, 32\bar{5}3]$.

الحل

بإهمال المعامل i (مؤقتاً) في السداسي يمكن إيجاد اتجاه محور النطاق الأول كما يلى:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 2 & 3 & 1 & 2 & 3 \\ 2 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$[2\ 5\ \bar{4}]$$

وبالتالي تكون أدلة اتجاه محور النطاق الأول هي $[25\bar{4}]$.

وبنفس الطريقة يمكن إيجاد اتجاه محور النطاق الثاني كما يلى:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 3 & 2 & 3 & 3 & 2 & 3 \\ \hline \end{array}$$

$$[3\ 0\ \bar{3}]$$

وبالتالي تكون أدلة اتجاه محور النطاق الثاني هي $[30\bar{3}]$.

ثم نعين الأدلة hkl للوجه المشترك بين الاتجاهين كالآتي:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 2 & 5 & \bar{4} & 2 & 5 & \bar{4} \\ 3 & 0 & \bar{3} & 3 & 0 & \bar{3} \\ \hline \end{array}$$

$$[\ \bar{15}\ \ \bar{6}\ \ \bar{15}\ ]$$

فتكون الأدلة hkl للوجه المشترك في حالة السداسي هي $\bar{15}\bar{6}\bar{15}$ التي هي $\bar{5}\bar{2}\bar{5}$ أو 525.

ولإيجاد المعامل i، الذي أجلناه في بداية الحل، نعلم انه في حالة السداسي يكون $h+k+i=0$ وبالتالي فإن $i=-(h+k)=-(5+2)$ ويكون $i=-7$. وعلى ذلك تكون أدلة ميلر للوجه المشترك بين النطاقين المذكورين في هذا المثال هي $(52\bar{7}5)$.

5–3 الزوايا بين النطاقات ANGLES BETWEEN ZONES

يمكن إيجاد الزاوية θ بين الاتجاهين $[u_1v_1w_1]$، $[u_2v_2w_2]$ بواسطة العلاقة الآتية،

$$\cos\theta=\frac{u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2}{\sqrt{u_1^2+v_1^2+w_1^2}\sqrt{u_2^2+v_2^2+w_2^2}} \qquad 11-3$$

وحيث أن أدلة الاتجاه للعمودي على المستوى الذي له الأدلة العددية (hkl) تكون $[hkl]$، فإنه يمكن إيجاد الزاوية بين المستويين $(u_1v_1w_1)$ و $(u_2v_2w_2)$ بالعلاقة السابقة.

مثال 3–8

في وحدة خلية المكعبى البسيط SC، أوجد الزاوية بين العمودين على الوجهين الذين لهما أدلة ميلر للوجهين هي (100) و (010).

الحل

باستخدام المعادلة 3–11 نحصل على

$$\mathrm{Cos}\theta=\frac{1x0+0x1+0x0}{\left(1^2+0^2+0^2\right)^{\frac{1}{2}}\left(0^2+1^2+0^2\right)^{\frac{1}{2}}}=0$$

$$\therefore \theta=\mathrm{Cos}^{-1}0=90^\circ$$