

كلية العلوم

القسم : المهنرياء

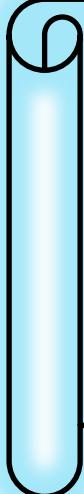
السنة : الثالثة



٩

المادة : حالة صلبة ١

المحاضرة: السادسة/نظري /



{{{ A to Z مكتبة }}}  
مكتبة A to Z

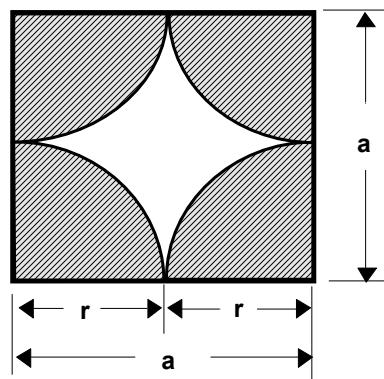
Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

2025

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

٩



الشكل 18-3

### 8-3 خصائص التركيب المكعبى المتمركز الأوجه والمتمركز الجسم

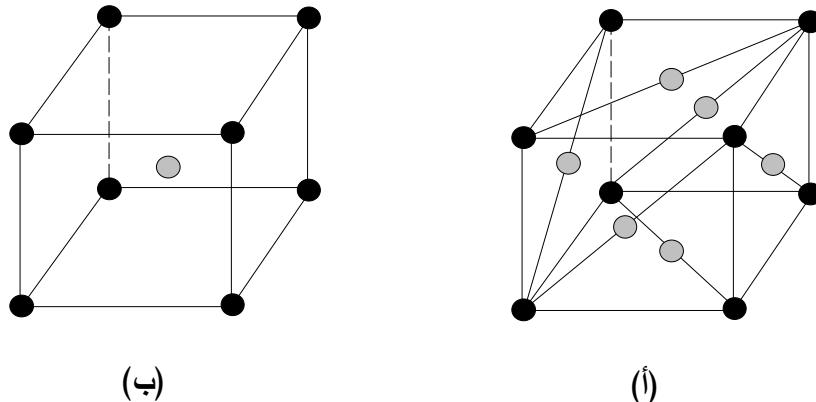
#### CHARACTERISTIC OF FCC AND BCC STRUCTURE

تتبلور معظم العناصر الكيميائية على هيئة شبكات غير معدقة في يوجد حوالي 20

عنصرًا على شكل المكعب المتمركز الأوجه (fcc). تحتوى وحدة الخلية في المكعبى

المتمركز الأوجه على 4 ذرات: ذرة واحدة مشاركة في الرؤوس الستة و3 ذرات مشاركة

في الأوجه الستة، كما هو مبين بالشكل 19-3 (أ).



الشكل 3-19 .BCC ، (ب) ، FCC ، (أ) شكل البناء :-

كما يتبلور حوالي 14 عنصر على شكل شبكة مكعبى متمركز الجسم (bcc).

تحتوى وحدة الخلية على ذرتين اثنتين: ذرة تشارك الرؤوس الستة وذرة في مركز

المكعب، كما هو مبين في الشكل 3-19 (ب). الجدول 3-2 يبين طول ضلع الخلية

المكعبية لبعض هذه العناصر.

الجدول 3-2 طول ضلع الخلية المكعبة (بالانجستروم) لبعض العناصر

عناصر تتبلور على شكل BCC				عناصر تتبلور على شكل FCC			
a	العنصر	a	العنصر	a	العنصر	a	العنصر
3.31	Ta	2.88	Cr	5.30	Ag	5.26	Ar
3.02	V	3.15	Mo	3.52	Ni	4.05	Al
3.16	W	2.87	Fe	4.95	Pb	5.58	Ca
5.02	Ba	3.30	Nb	3.92	Pt	3.61	Cu

### 9-3 التركيب البلوري لبعض البلورات البسيطة

#### STRUCTURE OF SOME SIMPLE CRYSTALS

يتبلور حوالي 28 من العناصر على شكل بناء العبوة السداسية المترادفة، hcp.

يبين الجدول 3-3 خصائص بعض هذه العناصر.

الجدول 3-3 أبعاد الخلية (بالانجستروم) ذات البناء hcp لبعض العناصر.

c	a	العنصر	c	a	العنصر
6.07	3.75	La	3.58	2.29	Be
5.21	3.21	Mg	5.62	2.98	Cd
5.27	3.31	Sc	4.07	2.51	a-Co
5.69	3.60	Tb	5.59	3.56	Er
5.73	3.65	Y	5.78	3.64	Gd
4.95	2.66	Zn	5.83	3.57	He
5.15	2.23	Zr	5.62	3.58	Mo

### (أ) تركيب بلورة كلوريد الصوديوم NaCl

يتبلور كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) على شكل شبكة مكعبية وفيها تتبادل

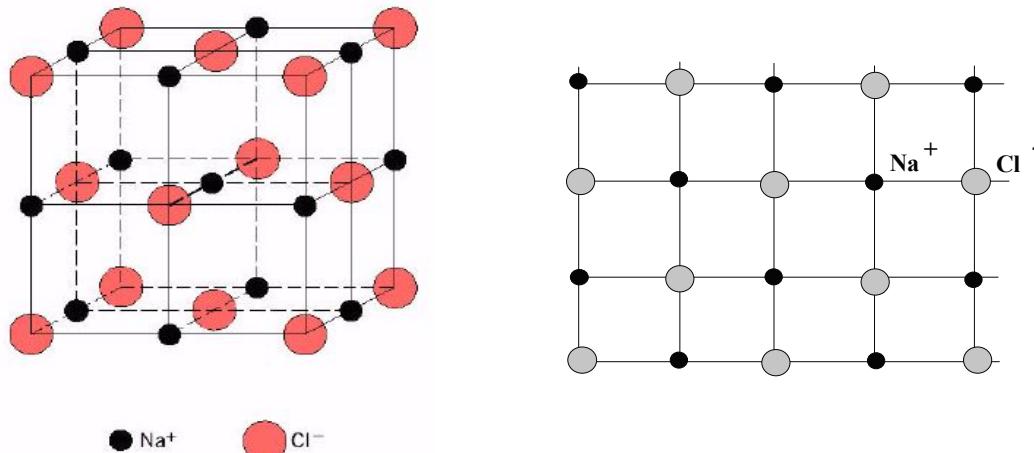
أيونات الصوديوم والكلور الأمانكن على امتداد الاتجاهات الأساسية، كما هو مبين بالشكل

3-20(أ). يبين الشكل 3-20(ب) خلية الوحدة في الأبعاد الثلاثة. نلاحظ أن الخلية تكون

من النوع المتمركز الأوجه وتكون مواضع أيونات الصوديوم الأربع هي 000 و  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$  و  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$

و  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$  و  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  و  $00\frac{1}{2}$  ، بينما تتوارد أيونات الكلور الأربع في المواقع  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$  و  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

و  $0\frac{1}{2}$  (تشير الأعداد إلى الإحداثيات بدلاً من سور ضلع المكعب).



ب- بلورتين متراكزتين الأوجه متداخلتين

أ- البلورة مرسومة في بعدين

الشكل 3-20 تركيب بلورة كلوريد الصوديوم.

يمكن القول بأن بلورة كلوريد الصوديوم هي شبكة غير برافية تتكون من

شبكتين جزيئتين متداخلتين من النوع fcc. تتكون الشبكة الأولى من أيونات الصوديوم

وتتكون الشبكة الأخرى من أيونات الكلور وتترافق أحد الشبكتين عن الأخرى بمقدار  $\frac{a}{2}$ .

ينطبق نفس التركيب السابق على العديد من البلورات الأيونية. يبين الجدول 3-4 أبعاد

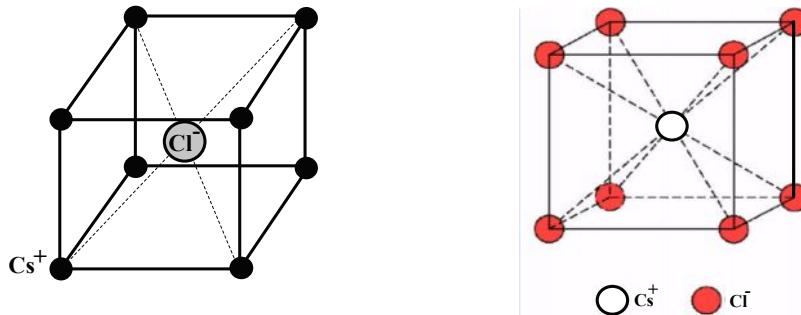
بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد الصوديوم.

الجدول 3-4 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد الصوديوم (بالانجستروم).

a	المركب	a	المركب
4.02	LiF	5.55	AgCl
5.64	NaCl	5.20	MgS
6.35	KF	5.91	CaSe
5.64	RbF	6.39	BaS
4.62	NaF	4.21	MgO

### ب) تركيب بلورة كلوريد السيلزيوم $\text{CsCl}$

يتبلور كلوريد السيلزيوم على شكل مكعبي وفيها تتبادل أيونات الكلور مواضعها على خطوط مستقيمة على امتداد أقطار المكعب الأربع، كما هو مبين بالشكل 3-21(أ).  
هكذا تكون وحدة الخلية على هيئة مكعبي متتركز الجسم، كما هو مبين بالشكل 3-21(ب).



ب- خلية الوحدة

أ- بلورة كلوريد السيلزيوم

الشكل 3-21 بلورة كلوريد السيلزيوم.

توجد في كل وحدة خلية أيون سيلزيوم واحدة موضوعة عند النقطة 000 وايون

كلور عند  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . ولهذا فإن بلورة كلوريد السيلزيوم هي بلورة غير برافية تتكون من

بلورتين مكعب بسيط تبعد كل منها عن الأخرى بمسافة تساوى نصف قطر المكعب.

يبين الجدول 3-5 أبعاد بلورة بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد السبيزيوم.

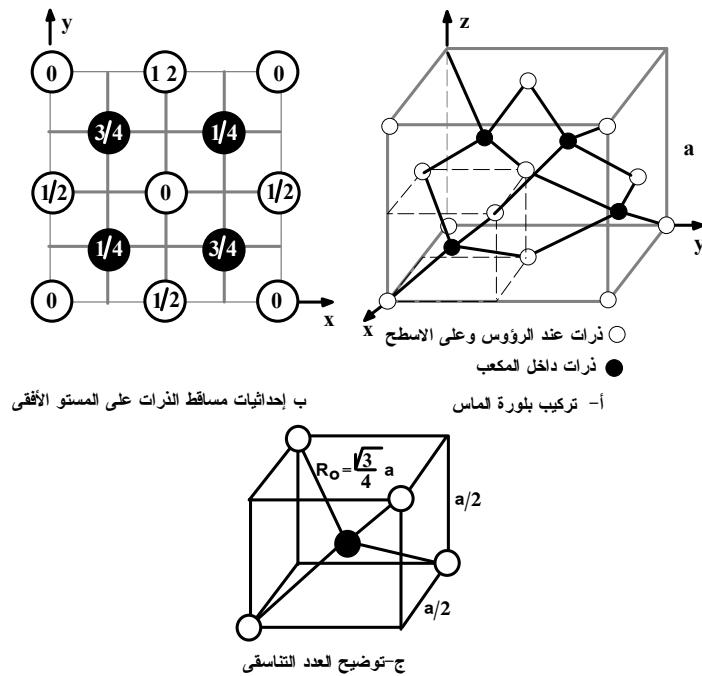
الجدول 3-5 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة كلوريد السبيزيوم (بالانجستروم).

a	المركب	a	المركب
3.83	TlCl	4.12	CsCl
3.97	TlBr	4.29	CsBr
4.20	TlI	4.57	CsI

### (ج) تركيب بلورة الماس

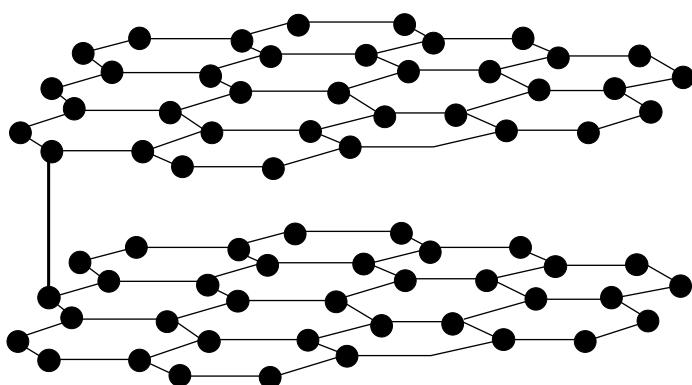
الماس هو كربون متبلور بسبب الضغط ودرجة الحرارة المرتفعين لفترات زمنية كبيرة. تكون شبكة الماس على هيئة معكبي وهي شبكة ليست برافية، كما يبين الشكل 3-22(أ). تحتوى الخلية الأولية على 8 ذرات، كما هو مبين في الشكل 3-22 (ب)، وفيها يتكون الأساس من ذرتين من الكربون مصححبتين لكل عقدة (نقطة) عند الإحداثيات  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ . ويمكن تصور شبكة الماس المكعبة على أنها تتكون من شبكيتين (fcc) متماثلتين ومترافقتين. تتكون الشبكة الأولى من الذرات المظللة في الشكل (ب) وتتكون الشبكة الثانية من الذرات غير المظللة. تكون هاتين الشبكيتين مزاحتان عن بعضهما باتجاه ربع القطر الجسمى للشبكة المكعبة بمقدار ربع قطر المكعب. تكون كل ذرة محاطة بأربع ذرات في الجوار على مسافات متساوية وواقعة على رؤوس شكل رباعي السطوح منتظم، كما يبين الشكل 3-22(ج). وحيث أن التوزيع الفضائي للذرات التي تحيط ذرة معينة يختلف من ذرة إلى أخرى لذلك نقول أن الشبكة ليست برافية، كما ذكرنا

من قبل.



الشكل 3-22 تركيب بلورة الماس.

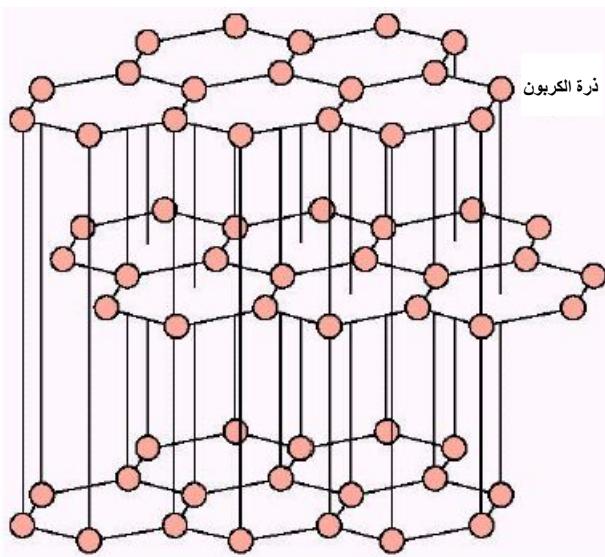
بالرغم أن عدد التناصق لذرة الكربون هو 4، كما يتضح من التركيب البلوري للماض، إلا أن الخلية الأولية للماض لا تنتهي إلى مجموعات التعبئة (الرص) المتراصة لأن كثافة الرص لها تساوى 0.34 فقط وهذه قيمة منخفضة. ورغم ذلك تظهر بلورة الماس خصائص ميكانيكية جيدة حيث تظهر مقاومة عالية للخدش ويرجع ذلك إلى دقة انتظام البلورة من ناحية وإلى قوة الروابط التساهمية بين ذرات الكربون من ناحية أخرى.



الشكل 3-23 تركيب الجرافيت (سداسي بسيط).

يمكن أن تتبادر ذرات الكربون أيضاً (كما في حالة الماس) لتعطى بلورة جرافيت

(سداسي بسيط)، كما هو مبين بالشكل 3-23.



الشكل 3-24 شبكة الجرافيت في الأبعاد الثلاثة.

تكون الشبكة البلورية للجرافيت غير برافية وتكون من شبكتي سداسي بسيط متداخلتين، كما هو مبين بالشكل 3-24. تختلف الخواص الفيزيائية لكل من الجرافيت

والماس اختلافاً كبيراً فاللناس صلب جداً وشفاف وكثافته تساوى  $3.5 \text{ جم}/\text{سم}^3$  ويعتبر

عازلاً جيداً للكهرباء. على الجانب الآخر، يكون الجرافيت: لين جداً وأسود وكثافته

تساوى  $2.1 \text{ جم}/\text{سم}^3$  وموصل جيد للكهرباء. وبذلك نلاحظ أن اختلاف التركيب البلوري

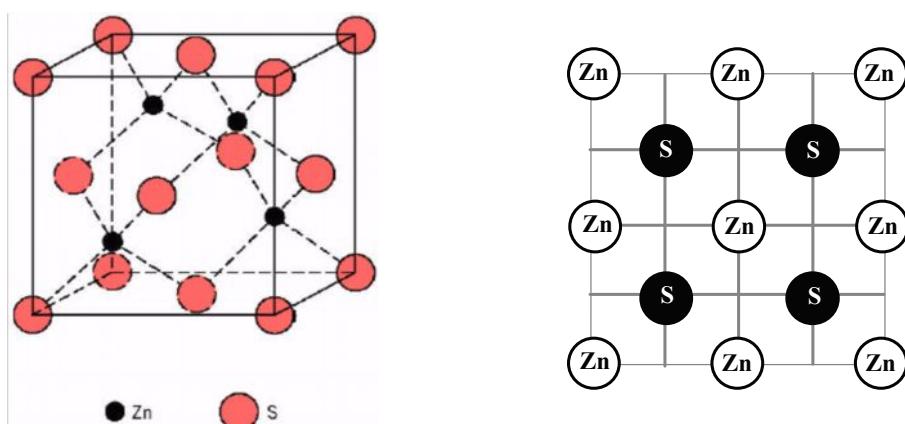
يعطي خواص فيزيائية متباعدة وتسمى هذه خاصية تعدد الإشكال (polymorphism).

#### (د) تركيب بلورة كبريتيد الزنك ZNS

يشبه تركيب بلورة كبريتيد الزنك تركيب بلورة الماس، التي سبق شرحه، مع

فارق وحيد وهو أن الذرتين اللتين تكونان الأساس هما ذرتان مختلفتان. هنا يكون الأساس

مكون من ذرة زنك وذرة كبريت. تحتوى كل خلية وحدة على أربعة جزيئات من كبريتيد الزنك ( $ZnS$ ) و توجد ذرة الزنك أو الكبريت في مركز شكل رباعي متكون من ذرات النوع المخالف، كما هو مبين بالشكل 3-25. تتبلور كثيراً من المواد شبه الموصلة على صورة بلورة كبريتيد الزنك. يبين الجدول 3-6 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة  $ZnS$ .



أ- التركيب مرسوم في الأبعاد الثلاثة

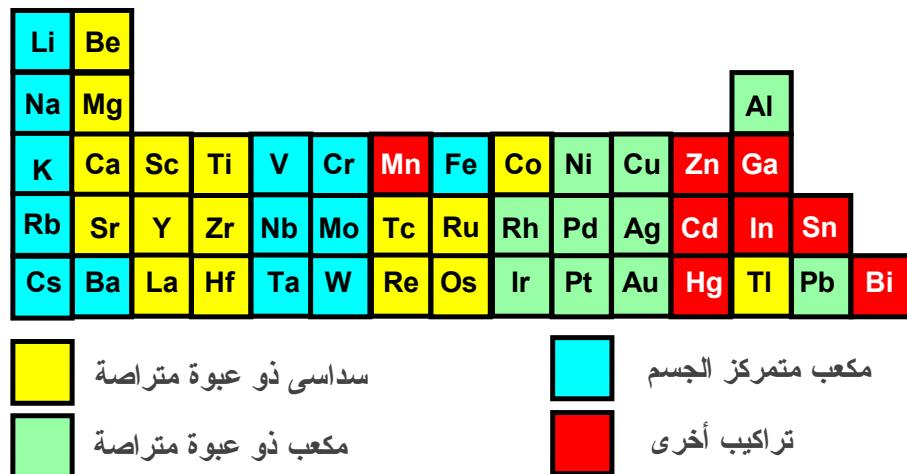
الشكل 3-25 تركيب بلورة كبريتيد الزنك.

الجدول 3-6 أبعاد بلورات بعض المركبات التي تتبلور على صورة  $ZnS$  (بالانجستروم).

a	المركب	a	المركب
5.41	$CuCl$	5.82	$CdS$
6.47	$AgI$	6.08	$HgSe$
5.07	$BeSe$	5.62	$AlSb$
5.41	$ZnS$	5.65	$GaAs$
6.09	$ZnTe$	4.35	$SiC$

يتضمن الشكل 3-26 جدول التركيب البلوري للعديد من العناصر الفلزية على

غرار الجدول الدوري للعناصر مما يسهل الكشف عن التركيب البلوري للفلزات.



الشكل 3-26 جدول التركيب البلوري للفلزات.

### 3-10 حول طاقة الترابط في البلورة الأيونية

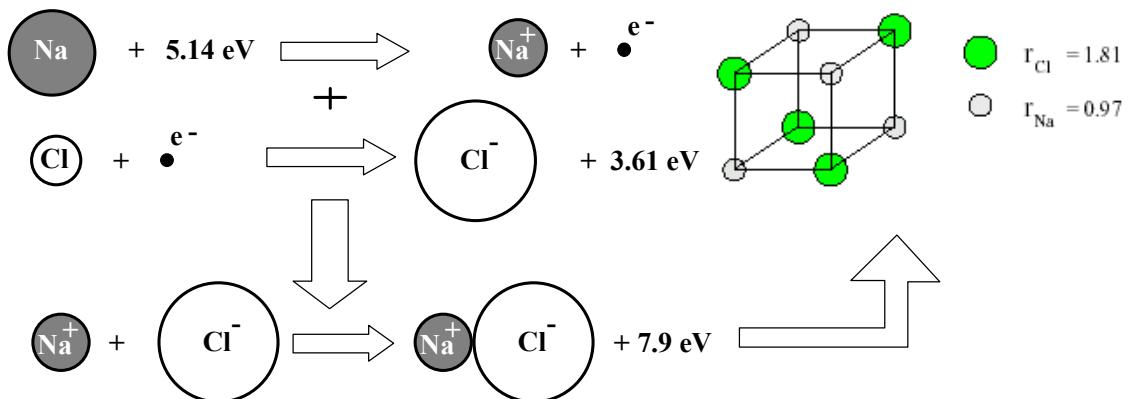
#### ABOUT THE BINDING ENERGY OF THE IONIC CRYSTAL

كما درسنا في الباب الأول، تحدث الرابطة الأيونية عند انتقال إلكترون بين ذرتين مختلفتين. قبل الإرتباط تكون المدارات الخارجية للذرات مفتوحة (أى غير ممتلئة) وبعد الارتباط تغلق هذه المدارات (أى تمتلئ وتصل الذرات إلى تركيب أقرب غاز خامل). تحدث الرابطة بواسطة طاقة الجذب الكولومي بين الأيونات (الموجب والسلاب) وتسمى الطاقة اللازمه لعمل مثل هذه الرابطة بطاقة الترابط. عند جمع طاقة الترابط مع طاقات التأين نحصل على الطاقة المنطلقة عندما يتكون الجزيء من الذرات المتعادلة. يمكن تعبيين طاقة الترابط بين ذرتين بطريقة تقريرية وذلك بواسطة أنصاف الأقطار أيونات الذرات. ولفهم هذه الطريقة نأخذ كلوريد الصوديوم كمثال. يبين الشكل 3-27 طريقة تكون جزئي كلوريد الصوديوم. تكون طاقة التأين (الترابط) في بلورة كلوريد الصوديوم طبقاً للمعادلة،

$$E_B = \frac{a_o}{r_{Na} + r_{Cl}} \frac{e^2}{a_o}$$

هي  $5.19 \text{ eV}$ . نلاحظ أن هذه القيمة لا تتفق مع الصوديوم طبقاً للمعادلة،

القيمة المقاسة عملياً  $6.4 \text{ eV}$ . يرجع سبب هذا الاختلاف الى عدم الدقة في قيم أنصاف قطرات الأيونات التي اسخدمت في الحسابات وكذلك الى التبسيط المفرط في المعالجة الرياضية.



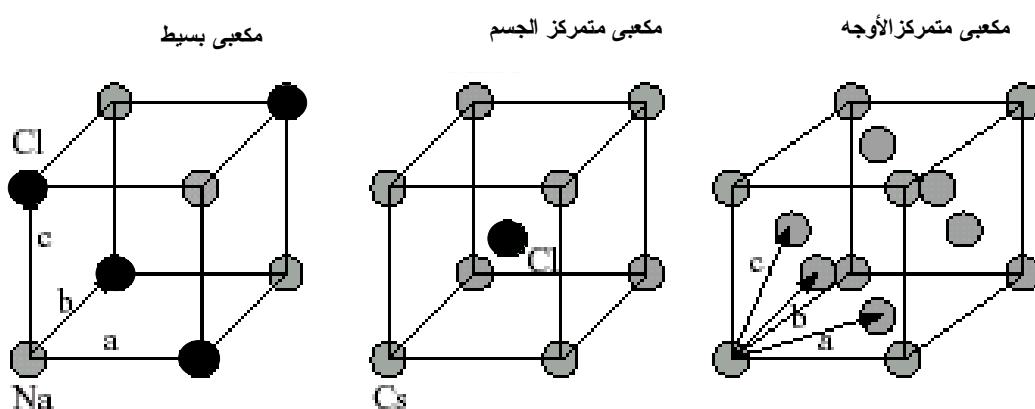
الشكل 3-27 تكون الطاقة لكل جزئ في بلورة كلوريد الصوديوم أقل من طاقة الذرات المتعادلة المنفصلة. تكون طاقة التماسك بالنسبة للأيونات المنفصلة  $7.9 \text{ eV}$  لكل وحدة جزئ. كل القيم المعطاة في الشكل هي قيم عملية.

على كل حال، تكون هذه الحسابات، في كثير من الأحوال، تكون كافية لتعيين طاقة الترابط. ومن الواضح أن المواد الصلبة الأيونية تكون عازلة كهربياً، حيث أن كمية الطاقة اللازمة لكي يتحرك الإلكترون بحرية تكون كبيرة جداً،  $\sim 10 \text{ eV}$ .

تتعين طاقة الترابط بشكل التركيب البلوري للبلورات الأيونية، أي بواسطة مسافت الاتزان بين الشحنات. في الأنظمة التي تكون فيها أنصاف قطرات الأيونات متقاربة (مثل كلوريد السيريوم، CsCl،  $r_{Cs} \approx 1.60 \text{\AA}$ ،  $r_{Cl} \approx 1.81 \text{\AA}$ ) يكون التركيب المكعبى المتمركز الجسم (bcc) هو المفضل فى الرص، انظر الشكل 3-28. على الجانب الآخر، في الأنظمة ذات أنصاف قطرات مختلفة مثل NaCl، يكون التركيب المكعبى

البسيط هو المفضل وذلك بسبب أن ذرات الكلور ذات حجم أكبر وتحتاج إلى متسع من المكان. فإذا اقتربت قلوب الذرات (قلب الذرة هو عبارة عن النواة والإلكترونات عدا الموجودة في المدارات الخارجية منها) بعضها من بعض لمسافة أقل من نصف الأقطار يحدث تداخل بين المدارات الخارجية وت تكون حينئذ رابطة تساهمية تتضمن كل من قوى التجاذب وتنافر.

يبين الشكل 3-28 الاحتمالات الممكنة لشكل بلورة الملح. في حالتي المكعبى البسيط والمكعبى المتمرکز الجسم تكون أقرب جيران لذرة ما عبارة عن ذرات من النوع المخالف لها ويكون تكوين هذه الشبيكات الأيونية مشجعة للتعبئة. على كل حال، نجد أنه من المستحيل تكوين شبكة مكعبية متمرکزة الأوجه باستخدام كميات متساوية من كل عنصر.



الشكل 3-28

عند تعين طاقة الترابط يجبأخذ جميع القوى بين الشحنات في الاعتبار. تكون طاقة الترابط الكلية للتركيب الأيوني على صورة مجموع ماديلونج (وهو عبارة عن قوى التجاذب الكولومي الناشئة بين الشحنات المختلفة + قوى التنافر الناشئة بين أنوبيات الذرات المتشابهة وبين الكترونات كل ذرة مع

الكترونات الذرة الأخرى).

تعتبر عملية حساب طاقة التنافر المشاركة في الطاقة الكلية عملية معقدة للغاية وتحتاج إلى ميكانيكا الكم، بينما، يمكن حساب طاقة التجاذب الكولومي بسهولة. للتسهيل، يمكن وضع صورة طاقة التنافر على صورة أسيّة. وباعتبار بلورة كلوريد الصوديوم (fcc)، يكون لكل أيون ستة جيران مخالفة و 12 جار من نفس النوع، كما هو مبين بالشكل 3-29. كما يمكن تقرير طاقة الوضع الكلية بين أيونين متجاورين  $i$  و  $j$  باستخدام معادلة مي (Mie). في هذه الحالة تكتب طاقة الوضع الكلية (طاقة الترابط) على الصورة،

$$\phi_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{B}{r_{ij}^n}, \quad 15-3$$

حيث يصف الحد الأول في هذه المعادلة الفعل الكولومي حيث تدل الإشارة نوع الفعل بين الشحنات المتشابهة والشحنات المختلفة. بينما يصف الحد الثاني في هذه المعادلة، بشكل تقريري، التنافر الناشئ عن تداخل السحابات الالكترونية ويحتوى على المتغيرين  $n$  و  $B$ . (يمكن تقرير الحد الثاني ووضعه على الصورة الأسيّة  $Be^{(-r_{ij}/\rho)}$ ، حيث  $\rho$  كثافة الشحنة الحجمية). وبفرض أن المسافة الفاصلة بين أقرب جiran هي  $a$  فإن المسافة بين أي أيونين تكون  $r_{ij} = ap_{ij}$  وبالتالي يمكن كتابة طاقة الوضع الكلية على الصورة،

$$\phi = N\phi_i = N \left[ -\frac{e^2}{a} \sum_{i \neq j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{B}{a^n} \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}^n} \right], \quad 16-3$$

حيث  $N$  هو عدد أزواج الأيونات في البلورة. يعرف المقدار  $A = \sum_{i \neq j} \frac{1}{p_{ij}}$  بثابت

ماديلونج (Madelung) وتعتمد قيمته على نوع الشبكة فقط (وليس على حجمها، فعلى سبيل المثال، يكون  $A_{CsCl} = 1.763$  و  $A_{NaCl} = 1.748$ ). ونظراً للمدى القصير للوضع  $p_n$  فإن الحد الثاني في المعادلة السابقة يمكن تقريبه بمجموع أقرب جار.

### مثال 15-3

إذا علمت أن طاقة الوضع بين ذرات جزئي ثانوي تتغير طبقاً للعلاقة  $\phi(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}}$  ، حيث  $r$  هي المسافة بين الذرتين و  $a$  ،  $b$  ثوابت، عين قيمة  $r$  عند طاقة الوضع الصفرية، وقيمة  $r$  عند أقل طاقة ووضع وقوة بين الذرتين ومقدار الطاقة اللازمة لتحلل الجزء.

### الحل

$$\phi(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}} = 0 \quad \text{عند طاقة الوضع الصفرية نجد أن}$$

وبالتالي تكون قيمة  $r$  عند طاقة الوضع الصفرية هي

$$r_{\phi=0} = \sqrt[6]{a/b}$$

وتكون طاقة الوضع أقل ما يمكن عندما تساوى المشتقية الصفر وبالتالي نحصل

على،

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = \frac{6b}{r_o^7} - \frac{12a}{r_o^{13}} = 0 \quad \& \quad \therefore r_o = \sqrt[6]{\frac{2a}{b}}$$

$$F = -\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} = -\frac{6b}{r^7} + \frac{12a}{r^{13}} \quad \text{تعرف القوة بين الذرتين على النحو التالي}$$

يتضح من هذه المعادلة أن القوة تساوى صفرًا عند مسافة تساوى ما لانهاية.

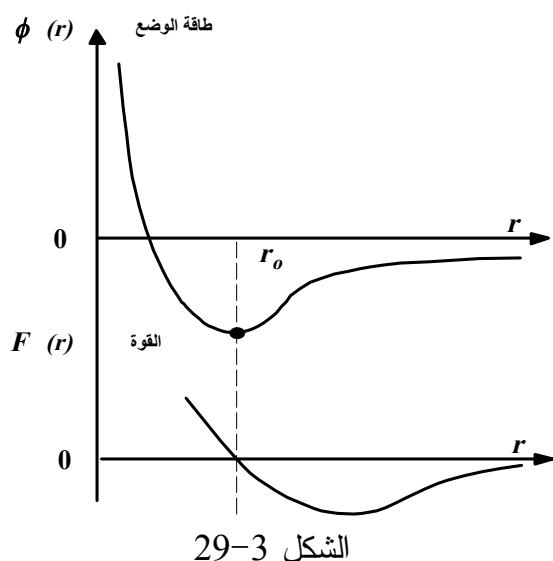
يبين الشكل 29-3 اعتماد كل من دالة طاقة الوضع والقوة بين الذرتين على المسافة بينهما. من الشكل السابق يتضح أن القوة تكون موجبة عندما تكون المسافة بين

الذرات أقل من  $\sqrt{\frac{2a}{b}}$  وتنتافر الذرتين، والعكس صحيح.

تعرف طاقة تحلجزي بأنها الشغل المبذول لفصل مكونات الجزيء إلى مسافة ملانهاية. وبالتالي يمكن كتابة طاقة التحلل على صورة الفرق بين طاقة الوضع عند ما لانهاية وعند النهاية الصغرى (بالتعويض عن  $r = (2a/b)^{1/6}$  في معادلة الطاقة)، أي على الصورة،

$$E_D = \phi_{\infty} - \phi_{\min} = 0 - \left( \frac{a}{4a^2/b^2} - \frac{b}{2a/b} \right) = \frac{b^2}{4a},$$

حيث يبدأ تحلجزي عندما تصل طاقة حركة الذرات في قاع البئر الجهدى إلى قيمة أكبر من  $E_D$ .



## ملخص الباب

☒ يمكن تحديد الاتجاه في البلورة بواسطة أدلة ميلر على النحو  $[n_1, n_2, n_3]$  وتكون أدلة الاتجاه لاتجاه ما في البلورة هي نفسها أدلة ميلر للمستوى العمودي على هذا الاتجاه.

☒ يشار إلى جميع الاتجاهات المتكافئة مع الاتجاه  $[n_1 n_2 n_3]$  بالرمز  $\langle n_1 n_2 n_3 \rangle$ .

☒ تكون المسافة بين المستويات التي لها أدلة ميلر  $\langle hkl \rangle$  في البلورة التي لها

$$\cdot d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

فواصل **a** و **b** و **c** هي

☒ تعرف العلاقة بين أدلة ميلر  $(uvw)$  للمستوى وأدلة اتجاه محور النطاق  $[uvw]$  بقانون فايس.

☒ تعين الزاوية  $\theta$  بين الاتجاهين  $[u_1 v_1 w_1]$  ،  $[u_2 v_2 w_2]$  بواسطة العلاقة

$$\cdot \cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

☒ لتعيين عدد الذرات في وحدة الخلية يجب معرفة الشكل الهندسي للخلية ونصف القطر الذري.

☒ يعرف نصف القطر الذري على انه نصف المسافة بين اقرب ذرتين متجاورتين في بلورة عنصر نقى مع مراعاة أن اقرب ذرتين متجاورتين يجب أن تلامس كل منهما الأخرى.

☒ تعرف الكثافة الذرية للمستوى البلوري بأنها عدد الذرات لوحدة المساحات في

مستوى بلوري معين.

☒ يعرف العدد التناصى بأنه عدد أقرب العقد في الشبكة بالنسبة لعقدة معينة،

أي أنه عدد أقرب العقد المجاورة لتلك العقدة.

☒ في المركبات الأيونية يزداد العدد التناصى مع زيادة نسبة نصف قطر الكاتيون

إلى نصف قطر الأنيون  $\left( \frac{r_{cation}}{r_{anion}} \right)$ .

☒ تعرف كثافة الرص بأنها النسبة بين الحجم المشغول بالذرات إلى حجم الخلية.

☒ يمكن تصور شبكة الماس المكعبة على أنها تتكون من شبكتين (fcc)

متمااثتين ومتدخلتين.

☒ يشبه تركيب بلورة كبريتيد الزنك تركيب بلورة الماس مع فارق وحيد وهو أن

الذرتين اللتين تكونان القاعدة (الأساس) تكونان مختلفتين.



A to Z مكتبة