الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministere de l'enseignement Superieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي–

Université d'El oued

محاضرات الكيمياء اللاعضوية

للسنة الثانية كيمياء عضوية

د. كراسع عائشة

أستاذ محاضر أ

كلية العلوم الدقيقة قسم الكيمياء

السنة الجامعية 2023-2024

الفهرس	الصفحة
المحور الأول: عموميات حول علم البلورات	
1. مقدمة	4
2. تعريفات عامة	4
3. الأنظمة البلورية وشبكات برافي (Bravais)	10
4. المستويات الشبكية	13
5. الفضاء العكسي (الشبكة العكسية)	15
المحور الثاني: تراص الذرات	
1. مقدمة	17
2. التراص غير المتلاصق	17
3. التراص المتلاصق	17
4. الفجوات	19
المحور الثالث: البنى المعدنية	
1. مقدمة	20
2. البنية المكعبة الممركزة	20
3. البنية المكعبة ممركزة الوجوه	22
4. البنية السداسية المتراصة	24
5. السبائك المعدنية (المحاليل المعدنية)	26
المحور الرابع: البنى البلورية الأيونية	
1. المركبات من الصنف AB	27
1.1. بنية من الصنف CsCl	27
2.1. بنية من الصنف NaCl	28
3.1. بنية من الصنف ZnS بلاند (Blend)	29
4.1. بنية من الصنف ZnS وورزيت (Wurtzite)	31
2. المركبات من الصنف AB_2	32
1.2. البنى من الصنف CaF_2 فيلورين (Fluorine)	32
2.2. البنى من الصنف TiO_2 الروتيل (Rutile)	33
المحور الخامس: الإشعاع البلوري	
1. مقدمة	35

2. توليد الأشعة السينية	35
3. إنعراج الأشعة السينية (قانون براغ) Bragg's law	36
4. خصائص طيف الأشعة السينية	37
5. امتصاص الأشعة السينية	39
6. الطرق التجريبية لحيود الأشعة السينية	39
المصادر	42

دراسي

المحور الأول: عموميات حول علم البلورات

Generalities about crystallography

1. مقدمة

يعتبر علم البلورات (Cristallography) كأحد العلوم التي تدرس ضمن مادة علم المواد كالفيزياء والكيمياء وهندسة المواد وعلم المعادن. يتم دراسة علم البلورات لارتباطه بعلم المعادن وذلك حسب تعريف المعدن انه مادة طبيعية، صلبة، غير عضوية، متبلورة وذات تركيب كيمياوي، حيث كل معدن يملك نظام بلوري خاص به. وهو كذلك علم وصفي يدرس شكل البلورات حيث نلاحظ هنالك اشكال متعددة للبلورات مثل شكل المكعب كبلورة ملح الطعام NaCl (mineral halite) او شكل موشور سداسي كمعدن البريل $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ او شكل معيني الوجه كبلورة الكلسايت $CaCO_3$ ...

2. تعريفات عامة

1.2. البلورة (Cristal):

البلورة عبارة عن جسم صلب له شكل هندسي معين هذه الأشكال محددة أو محاطة بسطوح تدعى بالأوجه (faces) والوجوه تتقاطع حسب خطوط مستقيمة تدعى بالأضلاع (Edges)، أما تقاطع الأضلاع فيكون في نقاط تدعى الزوايا البلورية (Angles)

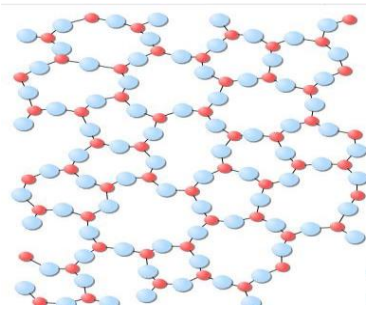
والبلورة عبارة عن جسم صلب، لها تركيب كيميائي محدد، تكونت بفعل عوامل طبيعية، تحت ظروف مناسبة من الضغط ودرجة الحرارة، لها أسطح خارجية مستوية تسمى الأوجه البلورية، تعكس الترتيب الذري الداخلي المنتظم.

2.2. الأجسام الصلبة والأجسام الأمورفية

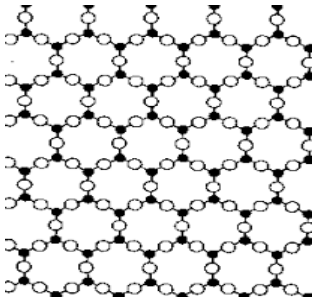
- ✓ **المواد الصلبة البلورية (Crystalline Solids)** : وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ بحيث تشكل نمطاً هندسيا دورياً .إذا امتدت صفة الدورية أو التكرارية خلال المادة المتبلورة، عندئذ نحصل على بلورة منفردة او احادية، أما اذا اضطربت التكرارية عند الحدود الحبيبة فسوف نحصل على تركيب متعدد التبلور.
- ✓ **المواد الصلبة غير البلورية (Non-Crystalline Solids)** : وتضم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعاً عشوائيا، عندما تتحول من الحالة المائعةً (الغازية أو السائلة) إلى الحالة الصلبة وتوصف هذه المواد الصلبة اللابلورية أيضاً بأنها "لا شكلية" أو "أمورفية Amorphous "بمعنى أنها لا تتخذ شكالا مميزاً كما توصف بالزجاجية نظرا لأنها تتشابه مع الزجاج في عشوائية ترتيب الذرات.

3.2. الشبكة البلورية crystal lattice

هي نوع من التمثيل الرياضي لنمط ترتيب الوحدة البنائية الأساسية للمادةً البلورية. وهذا التمثيل يكون بعدد لانهائي من النقاط الهندسية المرتبة ترتيبا شبكيا متوازيا ويتميز بالتماثل والتكرار المنتظم.



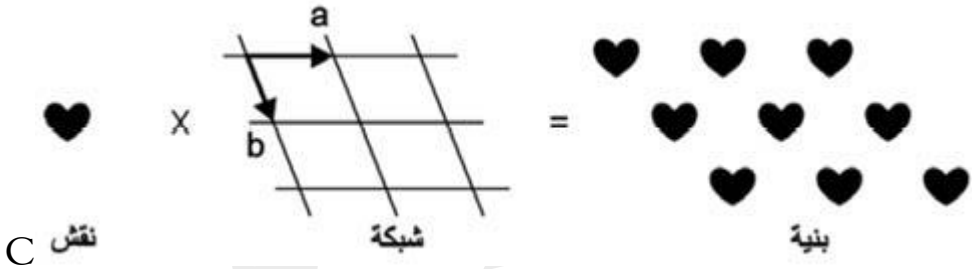
جسم أمورفي



جسم بلوري

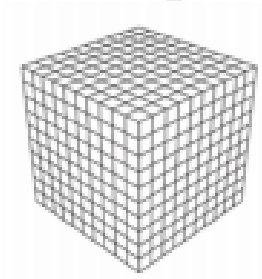
4.2. النموذج Motif

وهو أصغر عنصر كيميائي يتكرر بشكل دوري، ويمكن أن يكون النموذج ذرة أو ذرتين أو جزيء أو أيون او مجاميع من الذرات أو الجزيئات تلتصق مع نقاط الشبيكة البلورية وتمثل البناء البلوري الحقيقي، وللنموذج دور مهم في البناء البلوري بحيث يجب أن يكون متماثل في البنية والاتجاه والترتيب. مثل النموذج في الألماس هو الكربون

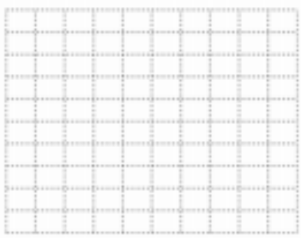


5.2. الشبكة النقطية (العقدية): lattice point

من أجل التبسيط نمثل النموذج بنقطة ، إذن الشبكة النقطية هي توزيع دوري للنقاط ، و يمكن أن تكون الشبكة أحادية أو ثنائية أو ثلاثية (ليس للنقاط معنى فيزيائي إنما رياضي فقط)



شبكة ثلاثية



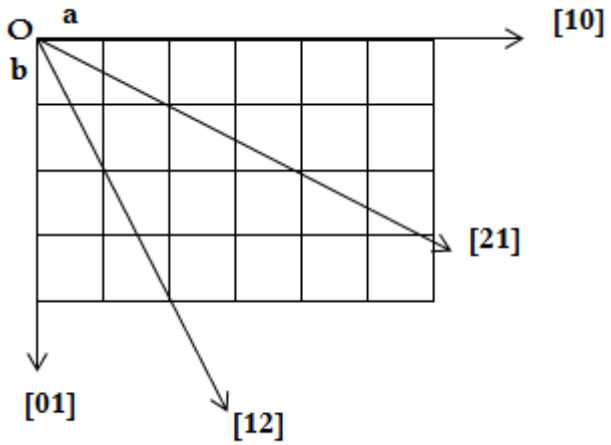
شبكة ثنائية

شبكة أحادية

6.2. الصف The row

و هو خط مستقيم ينطلق من المبدأ و يمر بمجموعة من عقد الشبكة ، و تسمى المسافة الفاصلة بين عقدتين متتاليتين في نفس الصف بالدور أو وسيط الصف

يعيين الصف بإحداثيات دوره و توضع بين عارضتن [uvw] حيث أن u و v و w أعداد أولية فيما بينها



7.2. الخلية البلورية unit cell

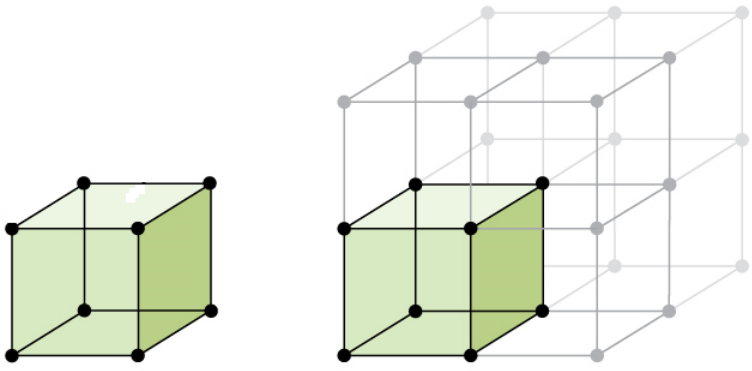
وهي أصغر حجم عنصري يمكنه أن يشكل شبكة بعمليات السحب في مختلف الإتجاهات، إذن الخلية عبارة عن متوازي الوجوه ، و لها ثلاثة أشعة لهم نفس المبدأ ولا ينتمون إلى نفس المستوي .

ويوجد هناك أربع أنواع خلايا بلورية

2-7-1- الخلية البلورية البسيطة : و يرمز لها بـــ S أو P

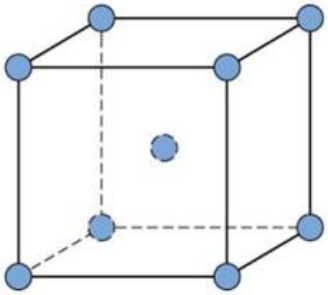
وهي عبارة عن متوازي الوجوه بحيث تكون العقد على الرؤوس فقط، حيث أن كل عقدة تشترك مع **ثمانية** خلايا بلورية بسيطة متجاورة

- في الشبكة الثنائية كل الخلايا البلورية البسيطة والتي تنتمي لنفس الشبكة لها نفس **المساحة** (الحجم في الشبكة الثلاثية).



2-7-2- الخلية البلورية المضاعفة : و يرمز لها بـــ I

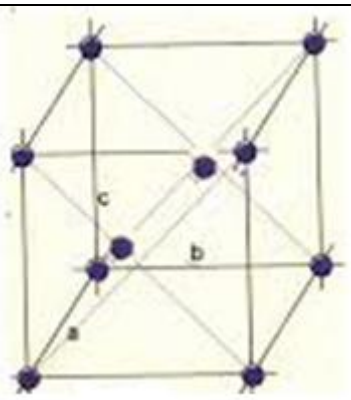
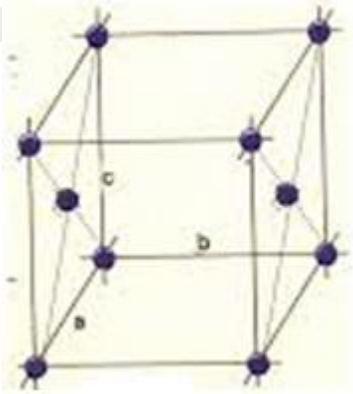
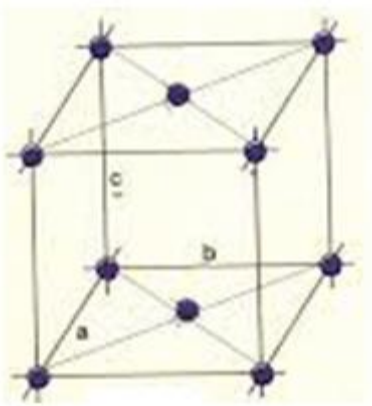
بالإضافة إلى كون العقد تحتل الرؤوس (قمم متوازي الوجوه) توجد عقدة أخرى في مركز المكعب عند الإحداثيات $(\frac{1}{2}، \frac{1}{2}، \frac{1}{2})$



2-7-3- الخلية البلورية المضاعفة A وB وC:

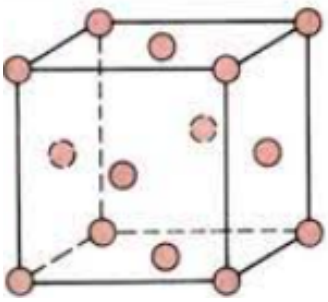
بالإضافة إلى كون العقد تحتل الرؤوس (قمم متوازي الوجوه) توجد عقدة أخرى على الأوجه وتسمى الشبكة بـــ

* A إذا كان الوجهان العموديين على الشعاع $\vec{a}$ يحتويان على نماذج.
* B إذا كان الوجهان العموديين على الشعاع $\vec{b}$ يحتويان على نماذج.
* C إذا كان الوجهان العموديين على الشعاع $\vec{c}$ يحتويان على نماذج.

		
الخلية البلورية المضاعفة A	الخلية البلورية المضاعفة B	الخلية البلورية المضاعفة C

2-7-4- الخلية البلورية المضاعفة F:

بالإضافة إلى كون العقد تحتل الرؤوس (قمم متوازي الوجوه) توجد عقد أخرى على **كل الأوجه**



8.2. حساب درجة المضاعفة (الوفرة):

درجة المضاعفة هي عدد النماذج في الخلية البلورية الواحدة.

و نحصل عليها بمعرفة عدد العقد الموجودة في الخلية البلورية الواحدة أو بمقارنة حجم هذه الخلية البلورية بالخلية البلورية البسيطة. وتُحسب مشاركة كل عقدة حسب موقعها:

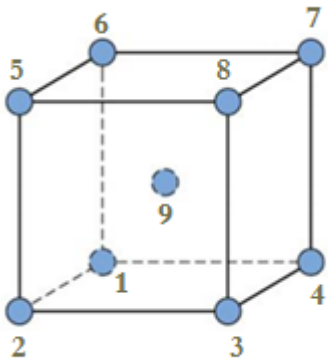
- إذا كانت العقد على **رؤوس** الخلية البلورية فهي تشارك بالثمن $(\frac{1}{8})$
- إذا كانت العقد على **وجوه** الخلية البلورية فهي تشارك بالنصف$(\frac{1}{2})$
- إذا كانت العقد على **أضلاع** الخلية البلورية فهي تشارك بالربع $(\frac{1}{4})$
- إذا كانت العقد في **مركز** الخلية البلورية فهي تشارك بواحد 1

مثال : حساب درجة المضاعفة للخلية F

$$n = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{النماذج الموجودة في الرؤوس}} + \underbrace{6 \times \frac{1}{2}}_{\text{النماذج الموجودة في مراكز الأوجه}} = 4$$

9.2. الإحداثيات المختزلة Reduced coordinates

تسمى الإحداثيات الكارتيزية (Cartesian coordinates) لذرة ما بالمختزلة عندما نقوم بتحويل الإحداثية 1 إلى 0، حيث أن اختيار المبدأ يكون عشوائيا. مثال: الإحداثيات المختزلة للخلية I



رقم الذرة	الإحداثيات الكارتيزية	الإحداثيات المختزلة
1	(0،0،0)	(0،0،0)
2	(0،0،1)	(0،0،0)
3	(0،1،1)	(0،0،0)
4	(0،1،0)	(0،0،0)
5	(1،0،1)	(0،0،0)
6	(1،0،0)	(0،0،0)
7	(1،1،0)	(0،0،0)
8	(1،1،1)	(0،0،0)

$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	**9**

إذن هناك إحداثياتان مختزلتان هما : $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

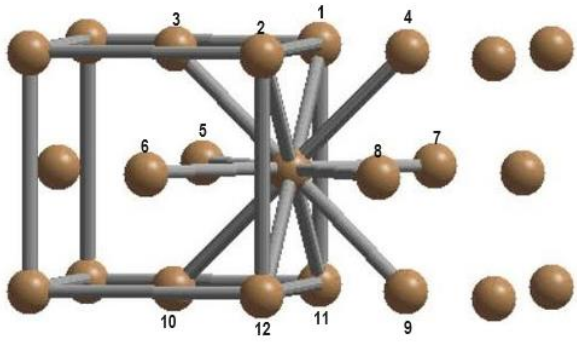
ولدينا أيضا عدد النماذج في الخلية I هو 2

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$$

ملاحظة: عدد النماذج يساوي دائما عدد الإحداثيات المختزلة

10.2. عدد التناسق coordination number:

هو عدد الذرات المحيطة والأقرب لذرة محددة



فمثلا عدد التناسق في الخلية FCC هو 12

و أقرب مسافة بين ذرتين هي $d = a\sqrt{2}/2$

11.2. معامل التعبئة τ Packing Factor :

يعرف معامل الرص بأنه أكبر نسبة من الحجم الذي يمكن أن تشغله الذرات الموجودة في الخلية الواحدة (الخلية البلورية) و يحسب بالعلاقة :

$$\tau = \frac{V_{occupé}}{V_{total}} \times 100$$

ولدينا أن

$$V_{occupé} = n\,v$$

- n عدد النماذج في الخلية
- V_{total} هو الحجم الكلي للخلية
- حيث لدينا في المعادن والبنى الصلبة: v حجم الذرات والتي نعتبرها كروية الشكل ويساوي

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3$$

12.2. الكتلة الحجمية Volumetric mass:

تحسب الكتلة الحجمية بالعلاقة التالية:

$$\rho = \frac{nM}{NV}$$

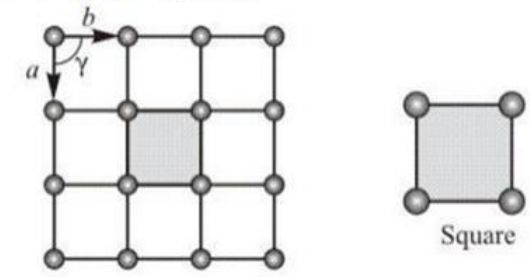
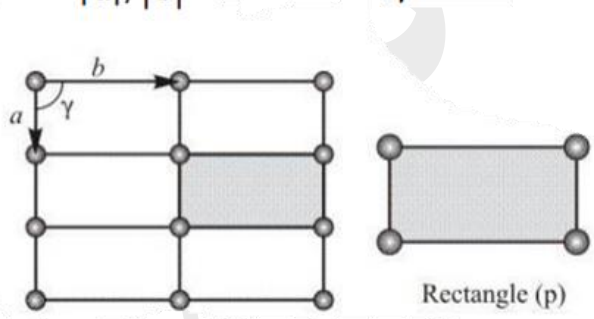
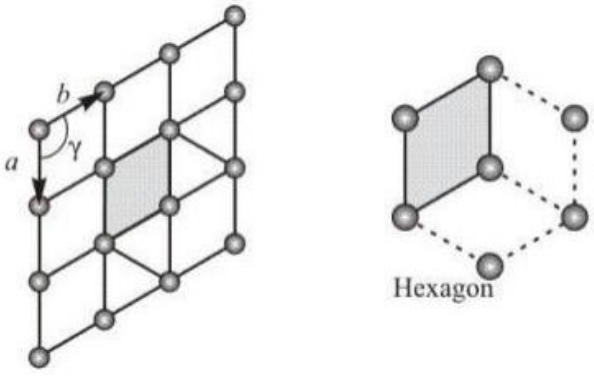
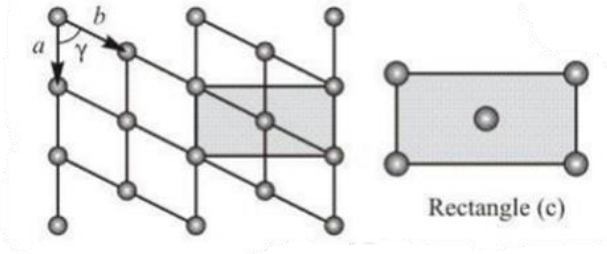
و تحسب بـ g/Cm^3

- n عدد النماذج في الخلية
- M الكتلة المولية
- N عدد أفوقادرو
- V حجم الخلية البلورية

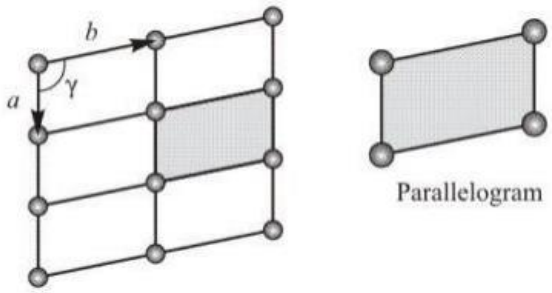
3. الأنظمة البلورية وشبكات برافي Bravais

إن الذي يمكننا من التفريق بين أنواع الشبكات النقطية هو التناظر، وبالتالي و بالاعتماد على هذا الأخير نخلص إلى أن انواع الشبكات محدودة.

✓ ففي الشبكة الثنائية يكون لدينا الشعاعان $\vec{a}$ و $\vec{b}$ و زاوية γ محصورة بينهما. وبالتالي يمكن أن نجد خمسة أشكال للشبكة $\gamma = 90°$

$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert$ $\gamma = 90°$ 	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert$ $\gamma = 90°$ 
الشبكة المربعة	الشبكة المستطيلة
$\lvert\vec{a}\rvert = \lvert\vec{b}\rvert$ $\gamma = 90°$ 	$\lvert\vec{a}\rvert \neq \lvert\vec{b}\rvert$ $\gamma = 90°$ 
الشبكة السداسية	الشبكة المستطيلة الممركزة

$|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ $\gamma = 90°$



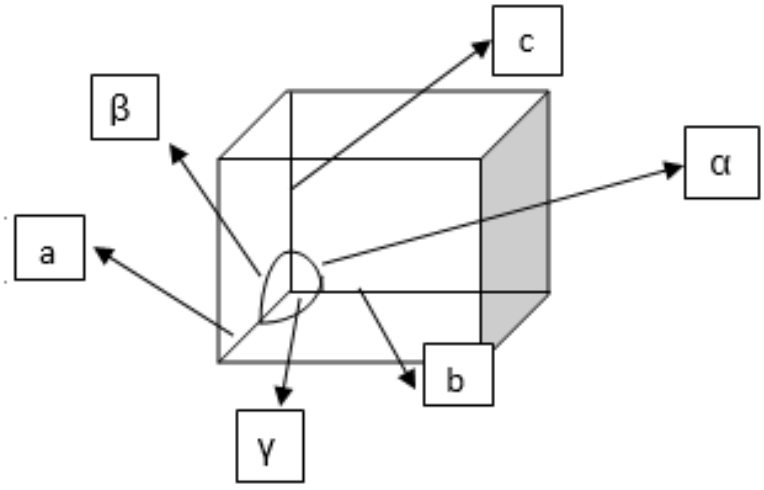
الشبكة المائلة

✓ أما بالنسبة للشبكة ثلاثية الأبعاد تبين أن هناك 14 شبكة ممكنة و تسمى بشبكات برافي الـــ 14 (الجدول 1) :

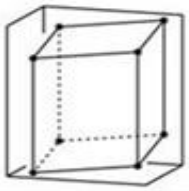
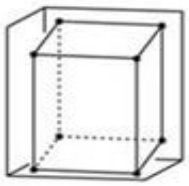
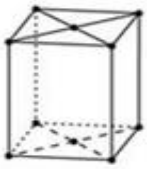
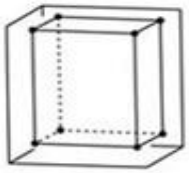
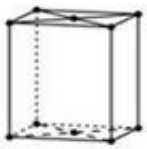
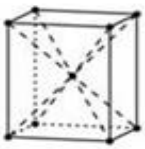
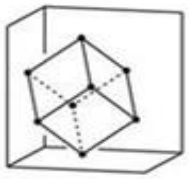
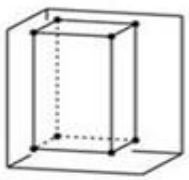
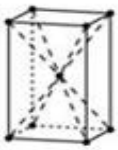
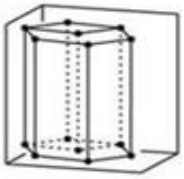
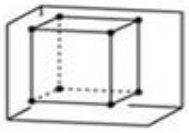
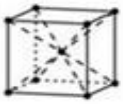
تُنسب إلى عالم البلورات الفرنسي " Bravais" الذي صنف الشبيكات البلورية إلى 14 شبيكة موزعة على سبعة أنظمة بلورية .

تعرف الشبكة إعتمادا على الخلية البلورية وتختص هذه الأخيرة بمايلي:

- الوسائط الخطية و هي الأضلع a, b, c
- الوسائط الزاوية و هي الزوايا $\alpha,\ \beta,\ \gamma$ بحيث أن : $\gamma = (a,b)\ ;\ \beta = (a,c);\ \alpha = (b,c)$
- درجة المضاعفة : عدد النماذج
- نوعية الشبكة: A, B, C, P, F, I



الجدول 1: شبكات برافي الـــ 14

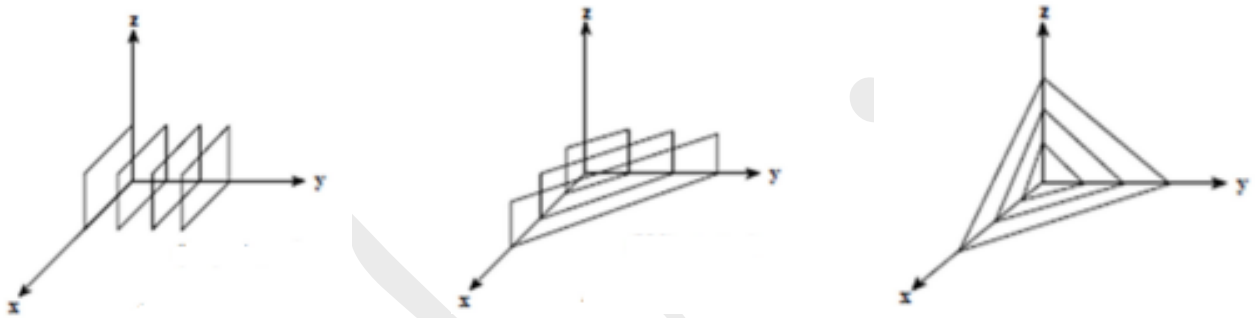
النظام البلوري System	شبكات بسيطة (p)	شبكات ممركزة القاعدتين (C)	شبكات ممركزة الجسم (I)	شبكات ممركزة الوجوه (F)
ثلاثي الميل Triclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$				
الوحيد الميل Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$				
المعيني القائم Orthorhombic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				
الثلاثي Trigonal Rhombohedral $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$				
الرباعي Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				
السداسي Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 120^{\circ}$				
المكعبي Cubic $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$				

4. المستويات الشبكية Crystal Planes:

يمكن وصف الشبكة العقدية بصفة أخرى وتتمثل في تجميع العقد على شكل مستويات متوازية ومتباعدة بمسافات متساوية وتسمى بالمستويات الشبكية. وبالتالي يمكننا الحصول على كل عقد الشبكة بعمليات سحب.

بالنسبة لشبكة ثلاثية الأبعاد نأخذ المستوي الذي يمر بالمبدأ و نطبق عليه عمليات سحب في الإتجاه الثالث

$\vec{r} = \mu\vec{a} + \vartheta\vec{b} + \omega\vec{c}$ حيث $\mu, \vartheta, \omega \in z$



عائلة المستويات (111) عائلة المستويات (110) عائلة المستويات (010)

1.4. معادلة المستويات الشبكية Equation of Crystal Planes :

إن معادلة المستوي الشبكي هي كالتالي: $hx + ky + lz = m$ بحيث أن m و h,k,l أعداد صحيحة.

- إذا كانت m=0 فإن المستوي يمر بالمبدأ
- إذا كانت m=1 فإنه أول مستوي بعد المستوي الذي يمر بالمبدأ

إن القرائن h,k,l تخص عائلة المستويات و تسمى بقرائن ميلر (Miller) أما المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة فتسمى بالمسافة الشبكية ويرمز لها بـ: $\mathbf{d_{hkl}}$

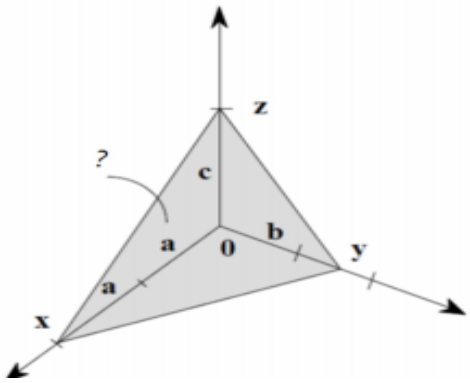
2.4. قرائن ميلر Indices Miller

تختلف الخواص الفيزيائية للمواد البلورية باختلاف اتجاهات البلورة أو مستويات البلورة نظرا لعدم تجانس خواص البلورة في الأبعاد الثلاثة. لذا أصبح من الضروري تحديد هذه الاتجاهات والمستويات البلورية عند دراسة الخواص الفيزيائية المختلفة. يمكن وصف هذه الاتجاهات والمستويات بواسطة إحداثيات معينة تدعى معاملات ميلر (Indices Miller) نسبة للعالم الإنجليزي ميلر. علما أن المستوي الشبكي هو المستوي الذي يقطع:

- المحور x عند النقطة a/h
- المحور y عند النقطة b/k
- المحور z عند النقطة c/l

يمكن تعيين قرائن ميلر عن طريق قلب نقاط التقاطع مع المحاور الثلاثة وإذا تحصلنا على أعداد كسرية نحولها إلى أعداد صحيحة و ذلك بضربها في أصغر مضاعف مشترك للمقام .

مثال عين قرائن ميلر للمستوي التالي:



- التقاطع عند المحور x يكون في النقطة 2a
- التقاطع عند المحور y يكون في النقطة $\frac{3}{2}$b
- التقاطع عند المحور z يكون في النقطة 1c

$\frac{a}{h}=2a$ ، $\frac{b}{k}=\frac{3}{2}b$ ، $\frac{c}{l}=1c$

$h=\frac{1}{2}$ ، $k=\frac{2}{3}$ ، $l=1$

وأخيرا نضرب هذه الأعداد الكسرية في أصغر مضاعف مشترك للمقام و هو الرقم 6 فنحصل على (hkl) (346)

3.4. المسافة الشبكية d_{hkl}

المسافة الشبكية هي المسافة الفاصلة بين مستويين متوازيين و متجاوريين من نفس العائلة أو هي المسافة بين المبدأ و أول مستوي من العائلة. وعبارة d_{hkl} لها علاقة بالوسائط الخطية و الزاوية و قرائن ميلر.

- علاقة d_{hkl} للنظام المكعبي

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

- النظام متعامد معيني

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

- النظام الرباعي

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + (\frac{a}{c})^2 l^2}}$$

- و للنظام السداسي تكون كالتالي:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}$$

- النظام وحيد الميل

$$d_{hkl} = \frac{\sin\beta}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2(sin\beta)^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac}\cos\beta}}$$

- النظام ثلاثي الميل

$$d_{hkl} = \frac{a(1 + 2\cos\alpha^3 - 3cos\alpha^2)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)sin\alpha^2 + 2(hk + kl + hl)(cos\alpha^2 - cos\alpha)}}$$

5. الفضاء العكسي (الشبكة العكسية):Reciprocal lattice

بفرض أننا ننظر إلى البلورة بطريقة مباشرة لنبحث عن ترتيب الذرات فيها فإننا نحصل على مسح للبنية البلورية الفعلية وهذا المسح يختلف عما نحصل عليه من الأشعة السينية المشتتة. في حالة الأشعة السينية المشتتة نستقبل الأشعة بعد حيودها عبر البلورة وتكون الصورة التي نحصل عليها في هذه الحالة عبارة عن مسح لما يسمى بالشبيكة العكسية أو الانقلابية، وخصائصها.ترتبط الشبيكة العكسية بالشبيكة الحقيقية ارتباطا وثيقا وتتحدد الشبيكة العكسية تماما بتحديد متجهات الأساس لها والتي تعتمد على متجهات الأساس للشبيكة البلورية الحقيقية.

الشبكة الحقيقية (المباشرة)	الشبكة العكسية
✓ النموذج ذرة أو جزئي	✓ فضاء أو صورة أتجاهات الإنعراج
✓ أي نقطة فيها معرفة كالآتي: $P = xa + yb + zc$	✓ أي نقطة فيها معرفة كالآتي: $P^* = xa^* + yb^* + zc^*$

1.5. إتجاهات معلم الشبكة العكسية

لتكن الشبكة المباشرة ذات الأشعة $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$, α, β, γ نرفق بها الشبكة العكسية ذات القاعدة, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$, $\vec{a}^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$

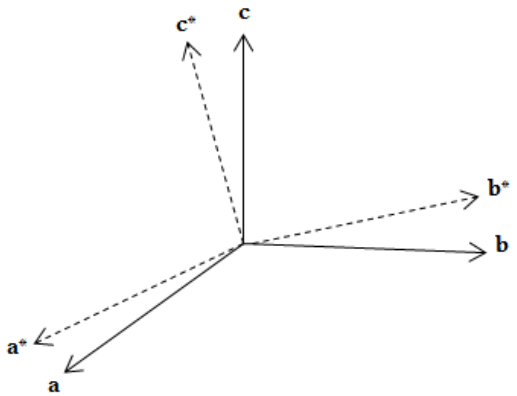
2.5. عبارة المسافة في الشبكة العكسية

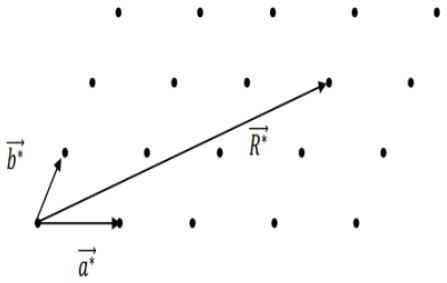
علما أن: $(\vec{a},\vec{b}) \perp \vec{c}^*;\ (\vec{c},\vec{b}) \perp \vec{a}^*;\ (\vec{a},\vec{c}) \perp \vec{b}^*$

$$a.b^* = 0$$
$$a.c^* = 0$$
$$b.a^* = 0$$
$$b.c^* = 0$$

و

$$\vec{a}.\vec{a}^* = 1$$
$$\vec{b}.\vec{b}^* = 1$$
$$\vec{c}.\vec{c}^* = 1$$





ليكن $\vec{R}$ شعاعا من الشبكة العكسية حيث أن

$$\vec{R^*} = \mathrm{h}\,\vec{a^*} + \mathrm{k}\,\vec{b^*} + \mathrm{l}\,\vec{c^*}$$

ولدينا :

$$|\vec{R}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} \Rightarrow d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{R}^*|}$$

و تعطى علاقة $|\vec{R}^*|$ كالتالي:

$$|\vec{R}^*| = \sqrt{\mathrm{h}^2a^{*2} + \mathrm{k}^2b^{*2} + \mathrm{l}^2c^{*2} + 2hka^*b^*cos\gamma^* + 2hla^*c^*cos\beta^* + 2klb^*c^*cos\alpha^*}$$

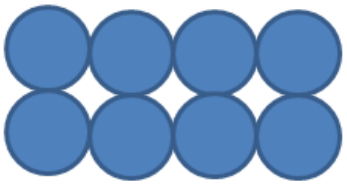
المحور الثاني: تراص الذرات

Packing of atoms

1. مقدمة

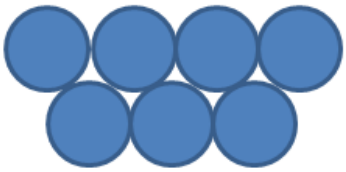
تراص الذرات في البلورات يشير إلى الترتيب الدوري والمتكرر للذرات في الشبكة البلورية. يحدث ذلك نتيجة لتكرار وترتيب الذرات في البلورة وفق نمط معين. يتم ترتيب الذرات في الشبكة البلورية وفق تركيب هندسي محدد. ولتراص الذرات أهمية كبيرة في فهم الخصائص المادية والكيميائية للمواد البلورية.

إذا اعتبرنا أن الذرات كرات صلبة ومتماثلة ومتمركزة حول عقد الشبكة، فإنه توجد طريقتان لتنظيمهما بحيث يكون حجم الفراغات المحصورة بينهم أقل ما يمكن فيكون لدين احتمالان كما هو موضح في الشكل:



تراص غير متلاصق

هذا النوع أكثر تباعدا و أصغر حجما مشغولا



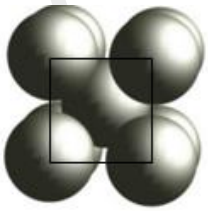
تراص متلاصق

هذا النوع أكثر تماسكا و أكبر حجما مشغولا

2. التراص غير المتلاصق

ويخص البنيتين: المكعبة الممركزة (CC) و المكعبة البسيطة (CS)

CS



CC

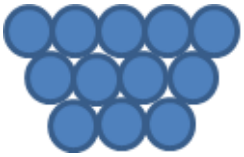
3. التراص المتلاصق

هناك نوعان من التراص في هذه الحالة و هما ABA و ABC

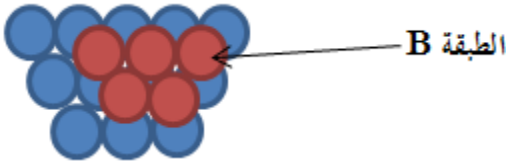
1.3. التراص ABA:

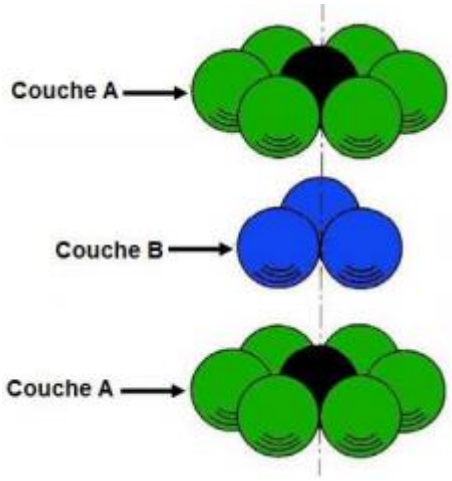
و يخص هذا النوع من التراص الشبكة السداسية المتراصة HC (Hexagonal Compact)

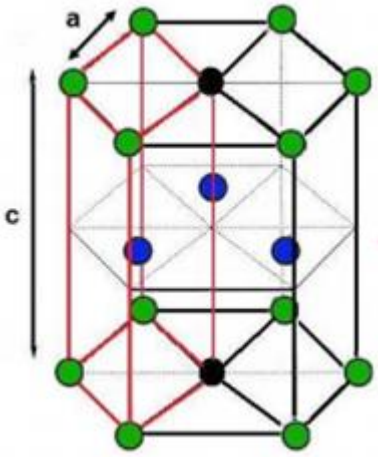
** الطبقة A: تتموضع الذرات بحيث تشكل فيما بينها فراغات بشكل مثلثات ذات رؤوس علوية و أخرى سفلية.



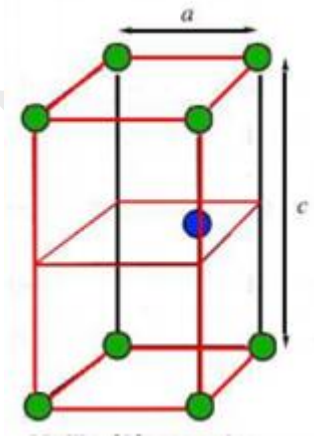
** الطبقة B: توضع ذرات هذه الطبقة فوق **أحد** أنواع مثلثات الطبقة A







الخلية السداسية حيث يمكن تقسيمها إلي ثلاث خلايا عنصرية



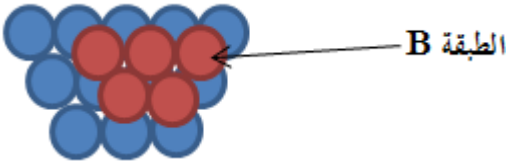
الخلية العنصرية للنظام السداسي

2.3. التراص ABC:

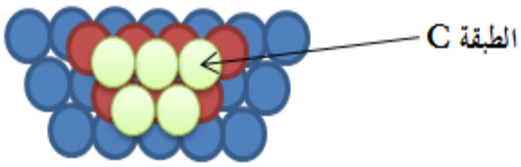
ويخص هذا النوع من التراص الشبكة المكعبة ممركزة الوجوه FCC (**Face–Centered Cubic**)

** الطبقة A: تتموضع الذرات بحيث تشكل فيما بينها فراغات بشكل مثلثات ذات رؤوس علوية وأخرى رؤوس سفلية

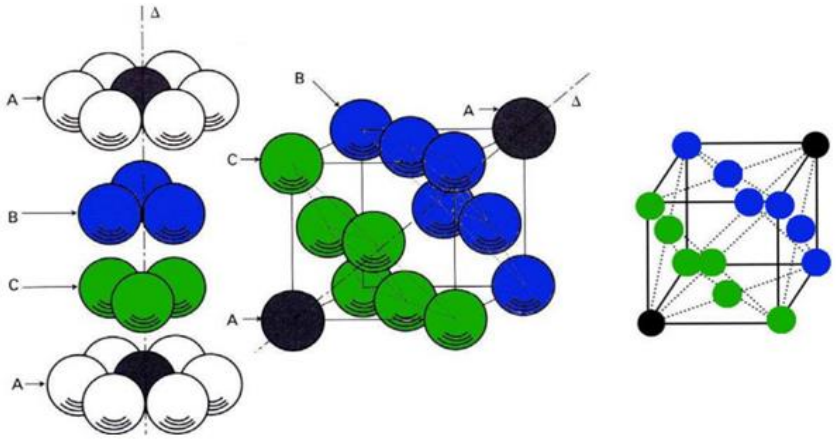
** الطبقة B: توضع ذرات هذه الطبقة فوق **أحد** أنواع مثلثات الطبقة A



** الطبقة C: تتموضع ذرات هذه الطبقة فوق فجوات كل من الطبقتين A و B ، بحيث تكون ذراتها منحازة عن ذرات الطبقتين السالفتين.



فيكون هذا التراص في الخلية CFC كمايلي:

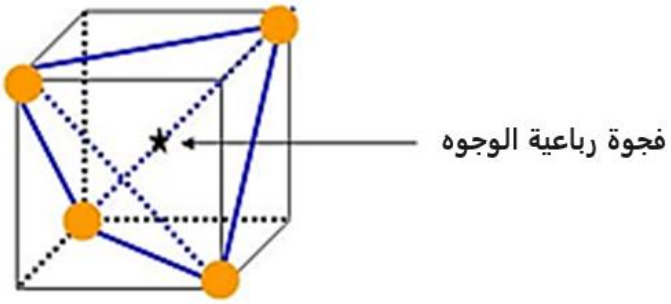


4. الفجوات The sites

و هي التجويف أو الفراغ الموجود بين الذرات المتجاورة . و يوجد نوعان من الفجوات : فجوات رباعية الوجوه (Tetrahedral Sites) و فجوات ثمانية الوجوه (Octahedral Sites)

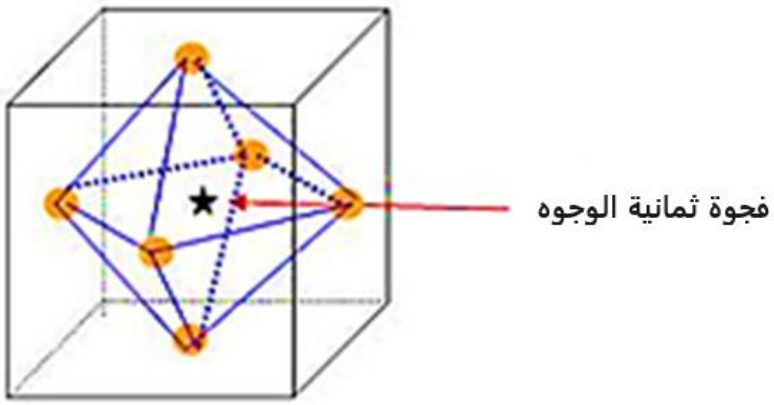
1.4. فجوات رباعية الوجوه Tetrahedral Sites:

نقول عن فجوة أنها رباعية إذا كانت محددة برباعي الوجوه مكون من أربع ذرات متجاورة، ثلاث ذرات في نفس المستوي والذرة الرابعة من المستوي المجاور



2.4. فجوات ثمانية الوجوه Octahedral Sites :

نقول عن فجوة أنها ثمانية إذا كانت محددة بثماني الوجوه مكون من 6 ذرات متجاورة، أربع ذرات في نفس المستوي و الذرة الخامسة من المستوي المجاور الأعلى و الذرة السادسة من المستوي المجاور الأدنى



المحور الثالث : البنى المعدنية

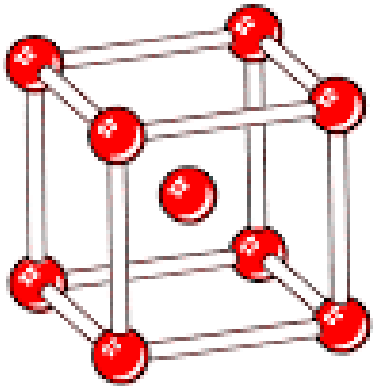
metallic crystals

1. مقدمة

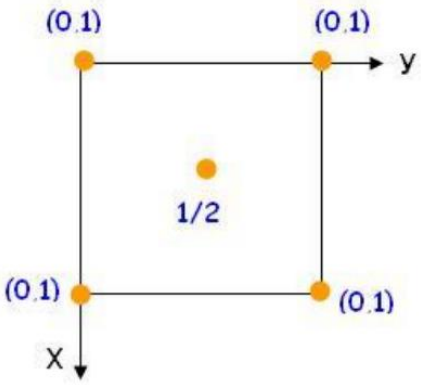
إن الوحدات الأساسية لبناء بلوراتها هي الأيونات الموجبة التي ترتبط بواسطة روابط فلزية حيث تتكون هذه االروابط عندما تفقد الذرات إلكتروناتها الخارجية وتتحول إلى ايونات موجبة، حيث ترص هذه الأيونات مع بعضها تاركة الالكترونات المحررة منتشرة بصوره حرة بين هذه الأيونات حيث تعمل على توليد التجاذب بينها، وتمتاز بدرجات انصهار وصلابة عاليتين، وهي ذات توصيلية كهربائية عالية جدا، ومن أمثلتها الصوديوم، الحديد، النحاس وغيرها.

2. البنية المكعبة الممركزة Centered Cubic

- ❖ وصف البنية : هذه البنية ناتجة عن تراص غير متلاصق ، حيث أن الذرات تشغل كل الرؤوس و مركز المكعب
- ❖ تمثيل البنية



- ❖ إسقاط الخلية على المستوي (xoy) أو $(\vec{a}, \vec{b})$



❖ الإحداثيات المختزلة (000) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

❖ عدد النماذج

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$$

❖ معامل التراص

$$\tau = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \quad ; \quad 4R = a\sqrt{3}$$

$$\tau = 68\%$$

❖ الفجوات

- **الفجوات الثمانية** : و تكون في مركز كل وجه من أوجه المكعب فيكون لدينا

$$n_{SO} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

و كذلك تكون في منتصف كل ضلع من أضلاع المكعب فيكون عددها

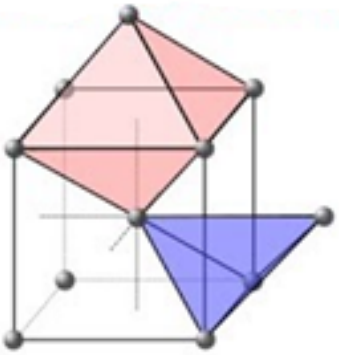
$$n_{SO} = 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

إذن العدد الإجمالي للفجوات الثمانية في الخلية CC هو 6

- **الفجوات الرباعية** :

كل وجه يحوي أربع فجوات رباعية ، لدينا 6 أوجه في المكعب أي يكون عدد الفجوات الرباعية كالتالي

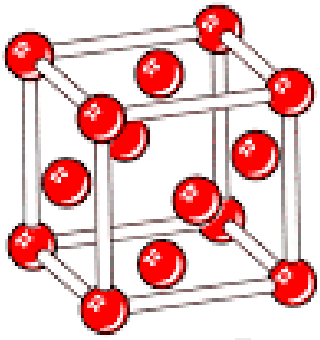
$$n_{ST} = 24 \times \frac{1}{2} = 12$$



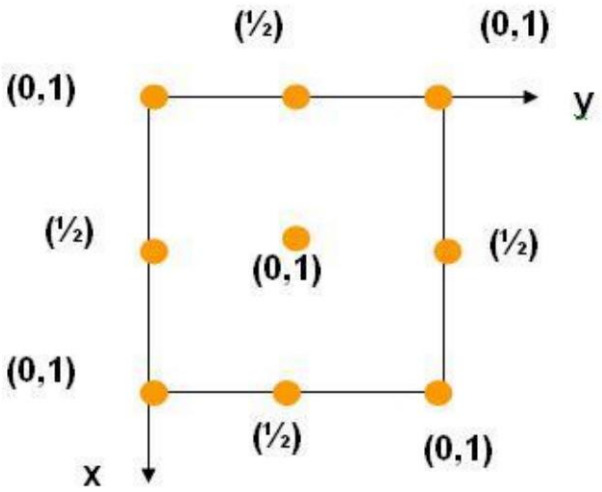
3. البنية المكعبة ممركزة الوجوه Face-Centered Cubic

❖ وصف البنية : هذه البنية ناتجة عن تراص من النوع ABC ، حيث أن الذرات تشغل كل الرؤوس الخلية و مراكز الأوجه

❖ تمثيل البنية



❖ إسقاط الخلية على المستوي (xoy) أو $(\overrightarrow{a}, \overrightarrow{b})$



❖ الإحداثيات المختزلة $(000)\quad (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})\quad (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})\quad (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$

❖ عدد النماذج

$$n = 8\ \times\frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

❖ معامل التراص

$$\tau = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} \times 100 \qquad ; \qquad 4R = a\sqrt{2}$$

$$\tau = 74\%$$

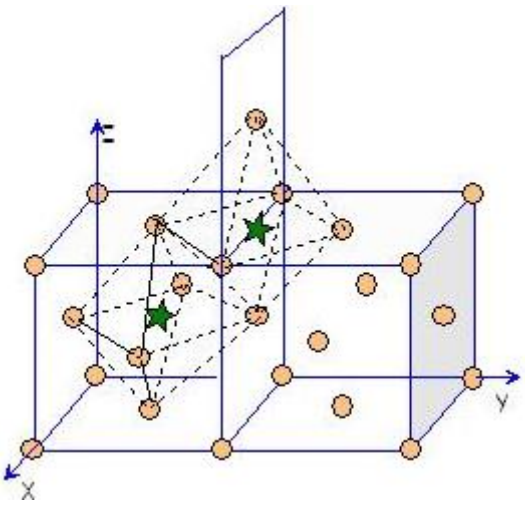
❖ الفجوات

الفجوات الثمانية : و تكون في مركز المكعب (الخلية)

و كذلك تكون في منتصف كل ضلع من أضلاع المكعب فيكون عددها

$$n_{SO} = 12 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 4$$

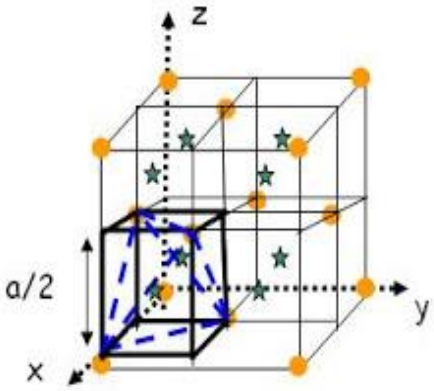
إذن العدد الإجمالي للفجوات الثمانية في الخلية CFC هو 4

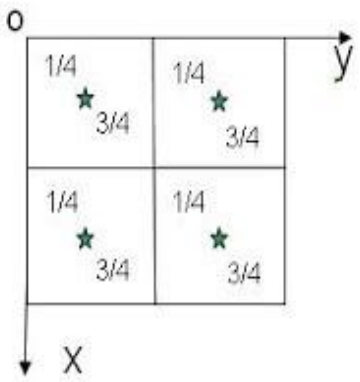


الفجوات الرباعية :

نقوم بتقسيم الخلية المكعبة إلى 8 مكعبات صغيرة بطول ضلع $\frac{a}{2}$ فيكون مركز كل مكعب صغير يمثل فجوة رباعية

$$n_{ST} = 8 \times 1 = 8$$





و تكون إحداثيات هذه الفجوات كالتالي:

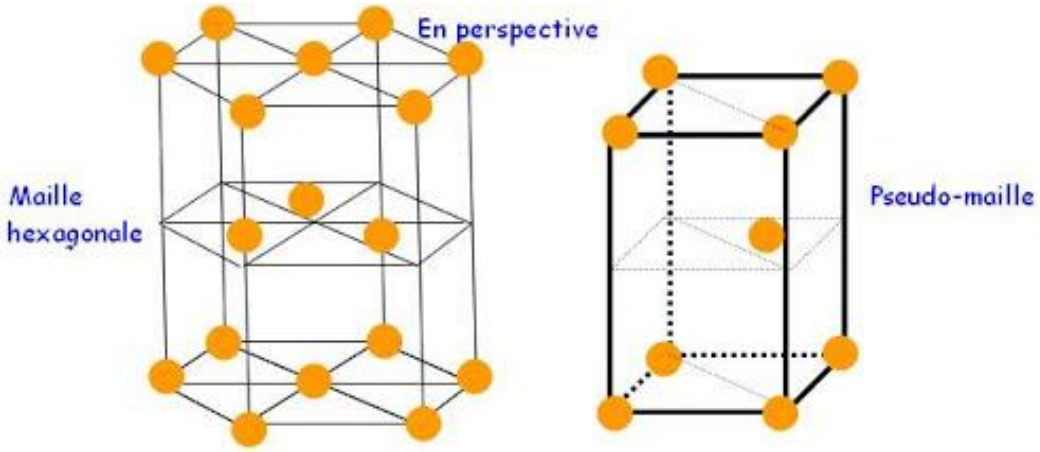
$$\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)\ \left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)\ \left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)\ \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$$

$$\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)\ \left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)\ \left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right)\ \left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}\right)$$

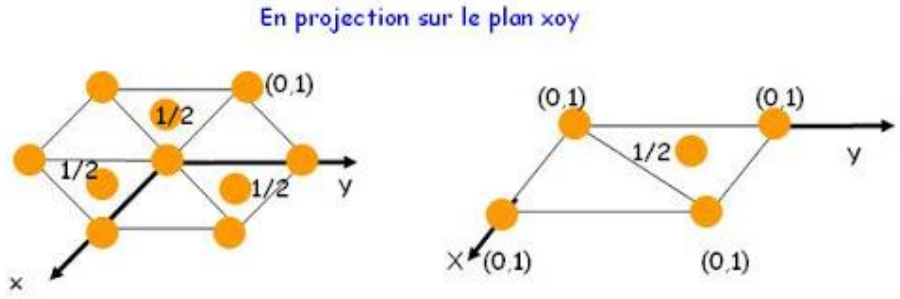
4. البنية السداسية المتراصة hexagonal compact

يمكن تمثيل هذه الخلية بواسطة الخلية الكبيرة أو جزء منها 1/3

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90°;\ \gamma = 120°$$



❖ إسقاط الخلية على المستوي (xoy) أو $(\overrightarrow{a,b})$



❖ الإحداثيات المختزلة

ذرات الرؤوس (000)

ذرة المركز $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2})$ أو $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$

❖ عدد النماذج

في الخلية الكبيرة $n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$

في الخلية الصغيرة $n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$

❖ معامل التراص

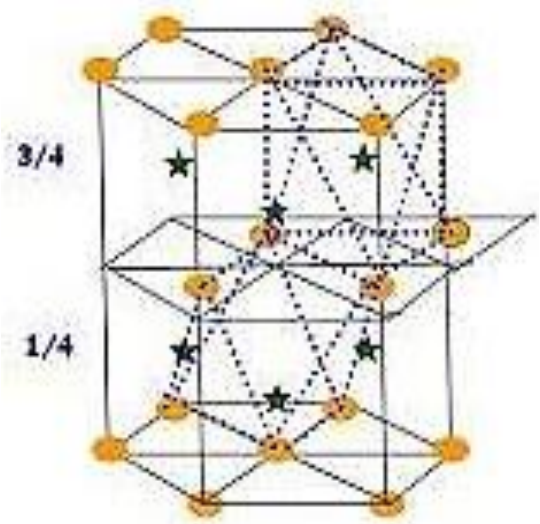
$$\tau = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{V} \times 100 \quad ; \quad 2R = a \quad ; \quad \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$$

$$V = a^2 \times c \times \sin 120 = a^3\sqrt{2}$$

$$\tau = 74\%$$

❖ الفجوات

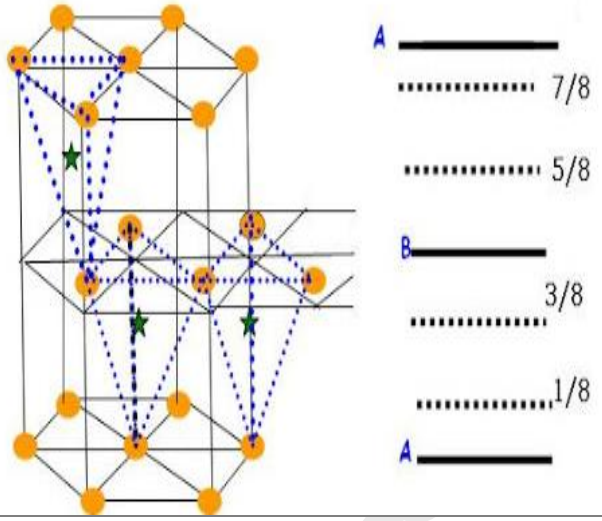
الفجوات الثمانية : نلاحظ وجود فجوتان ثمانيتان في الجانب غير الحاوي للذرة الوسطى في كل خلية صغيرة ، وإحداثياتهما كالتالي: $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4})$ $(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{4})$



إذن يكون عددهم الإجمالي في الخلية الكبيرة 6 فجوات ثمانية

الفجوات الرباعية : عددها في الخلية الصغيرة 4 ، و إحداثياتها كالتالي

$(\frac{2}{3}\frac{1}{2}\frac{7}{8})$ $(\frac{2}{3}\frac{1}{2}\frac{1}{8})$ $(00\frac{5}{8})$ $(00\frac{3}{8})$



إذن يكون عددهم الإجمالي في الخلية الكبيرة 12فجوات رباعية

5. السبائك المعدنية (المحاليل المعدنية)

السبائك المعدنية هي مزيج من عناصر معدنية مختلفة يتم تركيبها معًا لتحسين الخصائص الميكانيكية والكيميائية للمعدن النقي. تم تحقيق ذلك عن طريق إضافة عناصر مثل الكروم والنيكل والمولبيديوم والتيتانيوم والزركونيوم والنحاس والألومنيوم والحديد إلى المعدن النقي. يتم تحسين الخصائص الميكانيكية للمعدن النقي بإضافة العناصر المعدنية الأخرى، مثل الصلابة والمتانة والمقاومة للتآكل. ويتحصل عن السبائك المعدنية بالصهر أو التبلور.

في المحاليل الصلبة نحافظ على بنية أحد المكونات مع بعض التغيرات، وتصنف السبائك حسب بنيتها إلى:

1.5. محلول صلب (سبيكة) بالإستبدال

إذا كان نصف القطر الذري للمذيب والمذاب متقاربين فإن ذرات المذاب تحل مكان ذرات المذيب واحدة بواحدة (الإستبدال) وإذا كانت الشبكتان متماثلتين **فإن الإستبدال قد يكون كلي** مع وجود تغيير في وسيط الخلية.

على سبيل المثال بنية الذهب الخالص CFC فيمكن الحصول على سبيكة مكونة من الذهب والنحاس بإستبدال بعض الذرات

2.5. محلول صلب (سبيكة) بالإدخال

- على الرغم من أن معامل التعبئة كبير للشبكات البلورية CFC ;CC; HC أي أن حجم الفراغات صغير جدا إلا أننا نستطيع إدخال ذرات أخرى داخل هذه الفراغات بشرط أن يكون نصف قطرها صغير جدا بالنسبة لذرات الأصلية حتى لا تتشوه البنية.
- كما يمكننا الإدخال في الفجوات الرباعية أو الثمانية أو الإثنين معا.
- و تشمل الذرات الممكن استعمالها في هذا النوع من المحاليل الصلبة تتميز بصغر حجمها مقارنة و هم ....N,O,C,H

المحور الرابع: البنى البلورية الأيونية

Ionic crystals

تتكون البلورات الأيونية من أيونات موجبة وأيونات سالبة تحيط بعضها البعض، و القوى التي تربطها هي قوى تجاذب الكتروستاتيكي , وتمتاز هذه البلورات بدرجات الانصهار العالية وتتراوح صلادتها بين القوية إلى الضعيفة وتمتاز بأنها غير

موصله للكهرباء في حالتها الصلبة في حين تكون منصهراتها موصله جيدة ، ومن أمثلتها ملح الطعام , كربونات الكالسيوم وغيرها .

$$NaCl_S \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

2. المركبات من الصنف AB

2.1. بنية من الصنف CsCl

✓ **وصف الخلية**: أيونات Cl^- تشكل شبكة مكعبة بسيطة و أيونات Cs^+ تشغل مراكز الفجوات الثمانية أو بمفهوم أخر شبكتين مكعبتين بسيطتين واحدة مزاحة عن الأخرى بـ $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ بإتجاه قطر المكعب (الأقطار)

✓ **الإحداثيات المختزلة**

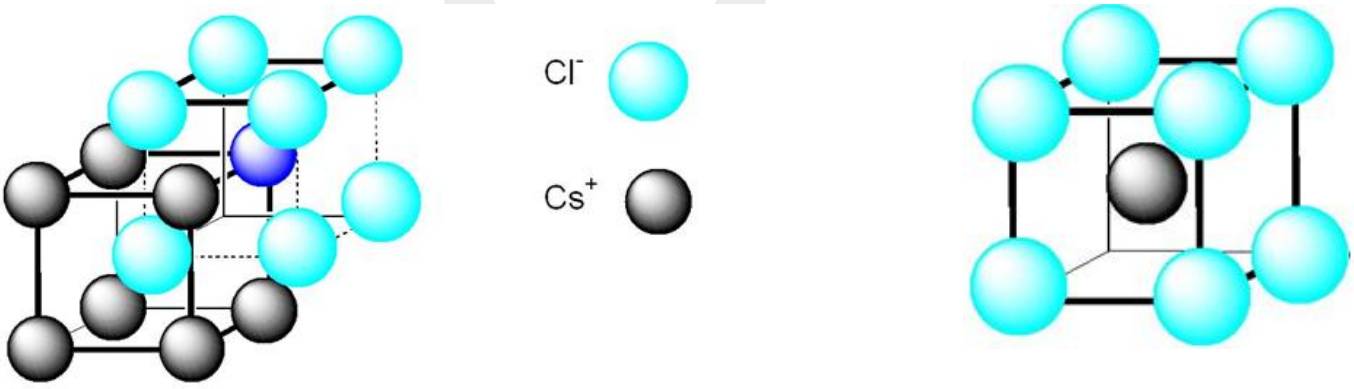
Cl^- (000) , Cs^+ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

✓ **عدد النماذج**

$$n_{Cl-} = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$
$$n_{Cs+} = 1 \times 1 = 1$$

إذن $n_{CsCl} = 1$

✓ **تمثيل الخلية**



✓ **عدد التناسق**

كل أيون من Cs^+ محاط بـ8 أيونات من Cl^- على مسافة $a\frac{\sqrt{3}}{2}$

وكل أيون من Cl^- محاط بـ8 أيونات من Cs^+ على مسافة $a\frac{\sqrt{3}}{2}$ إذن عدد التناسق 8 ـ 8

✓ **الشروط الهندسية لإستقرار البنية**

لتكن R^- و R^+ أنصاف الأقطار الذرية لكل من الشاردة السالبة و الموجبة على التوالي، لدراسة شروط الإستقرار لابدا من مراعاة تلامس الإيونات ، حيث يكون التلامس تاما بين الأيونات المتعاكسة و يكون غير تام بين الأيونات المتشابهة بمعنى أخر

** *تلامس الأيونات المتعاكسة يكون على مستوى قطر المكعب أي* $R^- + R^+ = a\frac{\sqrt{3}}{2}$ *.....(1)*

** *تلامس الأيونات المتشابهة (عادة السالبة) يكون* $a \geq R^- + R^-$ *.....(2)*

من (1) و (2) نجد: $\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{3} - 1$

ومن ناحية أخرى نعلم أن أنصاف أقطار الأيونات السالبة أكبر بكثير من أنصاف أقطار الأيونات الموجبة

$$R^+ <<<< R^-$$

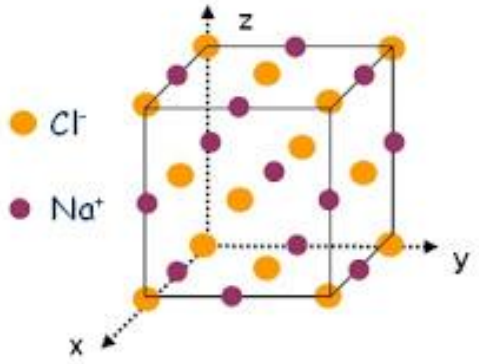
ومنه $1 > \frac{R^+}{R^-}$

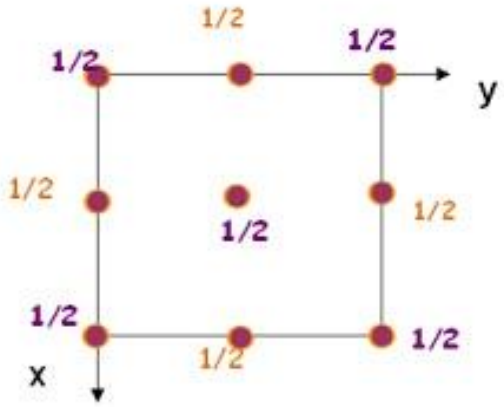
ومنه يكون لدينا شروط إستقرار البنية CsCl كالتالي: $1 > \frac{R^+}{R^-} \geq 0.732$

3.1. بنية من الصنف NaCl

✓ **وصف الخلية**: أيونات Cl^- تشكل شبكة مكعبة ممركزة الأوجه CFC و أيونات Na^+ تشغل مراكز الفجوات الثمانية أو بمفهوم آخر شبكة CFC واحدة مزاحة عن الأخرى بـ $\frac{a}{2}$ بإتجاه الضلع

✓ **تمثيل الخلية**





الإحداثيات المختزلة

Cl^- : (000) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$,

Na^+ : $(\frac{1}{2}00)$ $(0\frac{1}{2}0)$ $(00\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

✓ **عدد النماذج**

$$n_{Cl-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{Na^+} = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

إذن $n_{NaCl} = 4$

✓ **عدد التناسق**

كل أيون من Na^+ محاط بـ6 أيونات من Cl^- على مسافة $\frac{a}{2}$

و كل أيون من Cl^- محاط بـ6 أيونات من Na^+ على مسافة $\frac{a}{2}$

إذن عدد التناسق 6 ـ 6

✓ **الشروط الهندسية لإستقرار البنية**

لتكن R^- و R^+ أنصاف الأقطار الذرية لكل من الشاردة السالبة و الموجبة على التوالي، لدراسة شروط الإستقرار لابدا من مراعاة تلامس الإيونات ، حيث يكون التلامس تام بين الأيونات المتعاكسة و يكون غير تام بين الأيونات المتشابهة بمعنى أخر

** *تلامس الأيونات المتعاكسة يكون على مستوى ضلع المكعب أي* $2(R^- + R^+) = a$ *.....(1)*

** *تلامس الأيونات المتشابهة (عادة السالبة)يكون على مستوى قطر المكعب أي* $4R^- \leq a\sqrt{2}$ *.....(2)*

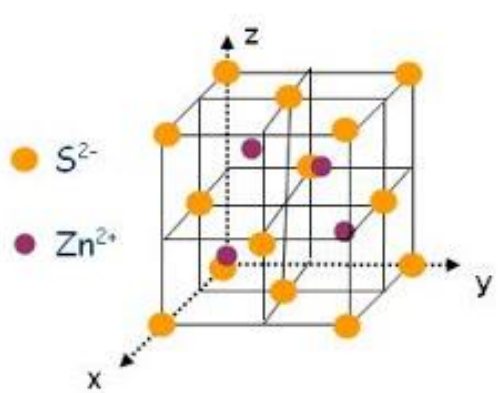
من (1) و (2) نجد: $\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{2} - 1$

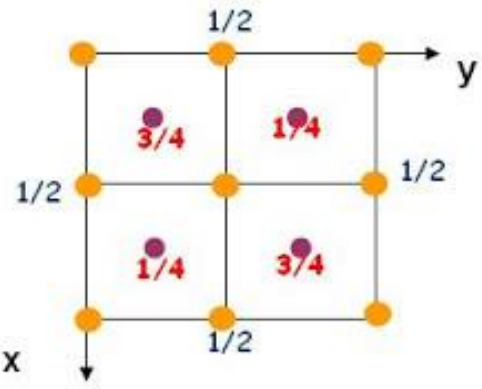
و بالأخذ بعين الإعتبار شروط استقرار CsCl نجد أن شرط إستقرار NaCl كالتالي: $0.732 > \frac{R^+}{R^-} \geq 0.414$

4.1. بنية من الصنف ZnS بلاند (Blend)

✓ **وصف الخلية**: أيونات s^{2-} تشكل شبكة مكعبة ممركزة الأوجه CFC و أيونات Zn^{2+} تشغل مراكز الفجوات الرباعية بالتناوب

✓ **تمثيل الخلية**





✓ **الإحداثيات المختزلة**

s^{2-} (000) $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, Zn^{2+} $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$

✓ **عدد النماذج**

$$n_{S-2} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$
$$n_{Zn^{+2}} = 1 \times 4 = 4$$

إذن $4 = n_{NaCl}$

✓ **عدد التناسق**

كل أيون من Zn^{2+} محاط بـ4 أيونات من s^{2-} على مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

و كل أيون من s^{2-} محاط بـ 4 أيونات م Zn^{2+} على مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

إذن عدد التناسق 4 ـ 4

✓ **الشروط الهندسية لإستقرار البنية**

لتكن R^- و R^+ أنصاف الأقطار الذرية لكل من الشاردة السالبة و الموجبة على التوالي، لدراسة شروط الإستقرار لابدا من مراعاة تلامس الإيونات ، حيث يكون التلامس تام بين الأيونات المتعاكسة و يكون غير تام بين الأيونات المتشابهة بمعنى أخر

*** تلامس الأيونات المتعاكسة يكون على مستوى قطر المكعب الصغير أي* $R^- + R^+ = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ *.....(1)*

***تلامس الأيونات المتشابهة (عادة السالبة)يكون على مستوى قطر الوجه للمكعب الكبير أي* $a\sqrt{2}$

$4R^- \leq$ .....(2)

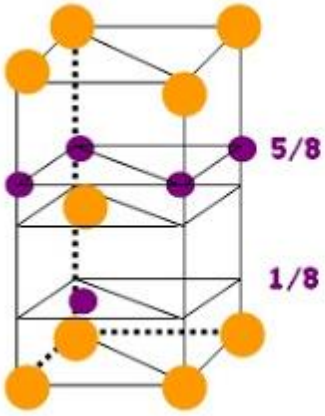
من (1) و (2) نجد: $\frac{R^+}{R^-} \geq \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{\sqrt{2}}$

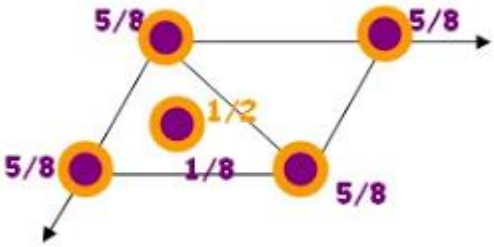
و بالأخذ بعين الإعتبار شروط استقرار NaCl نجد أن شرط إستقرار ZnS كالتالي: $0.224 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0.414$

4.1. بنية من الصنف ZnS وورزيت (Wurtzite)

✓ **وصف الخلية**: أيونات S^{2-} تشكل شبكة HC و أيونات Zn^{2+} تشغل مراكز الفجوات الرباعية أو بمفهوم أخر شبكتين من النوع HC واحدة لـ S^{2-} و أخرى لـ Zn^{2+} مزاحتين عن بعضهما بـ $C\frac{3}{8}$

✓ **تمثيل الخلية**





✓ **الإحداثيات المختزلة**

s^{2-} (000) , $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2})$ Zn^{2+} $(00\frac{5}{8})$ $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{8})$

✓ **عدد النماذج**

$$n_{s^{-2}} = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2$$

$$n_{Zn^{+2}} = 4 \times \frac{1}{4} + 1 \times 1 = 2$$

إذن $n_{NaCl} = 2$

✓ **عدد التناسق**

كل أيون من Zn^{2+} محاط بـ4 أيونات من S^{2-} على مسافة $C\frac{3}{8}$

و كل أيون من S^{2-} محاط بـ4 أيونات م Zn^{2+} على مسافة $C\frac{3}{8}$

إذن عدد التناسق 4 ـ 4

✓ **الشروط الهندسية لإستقرار البنية**

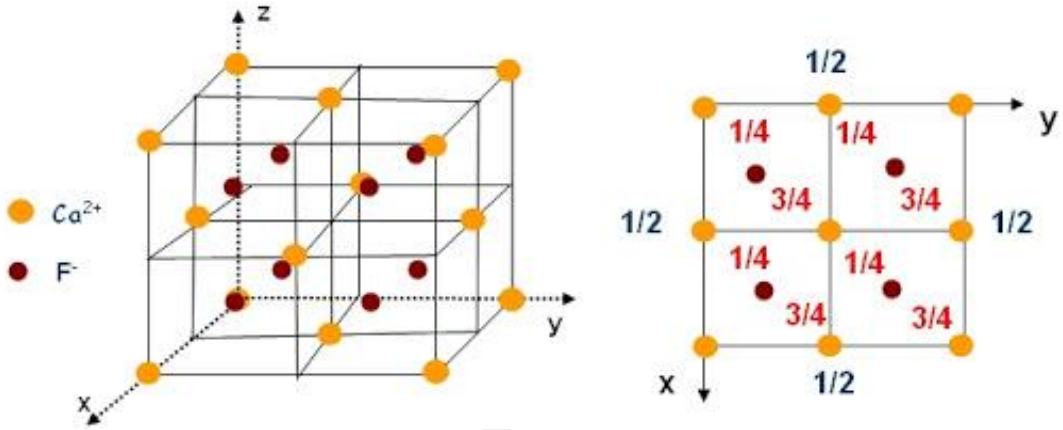
نفس شروط استقرار بنية بلاند (blend) $0.224 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0.414$

2. المركبات من الصنف AB_2

1.2. البنى من الصنف CaF_2 فيلورين Fluorine

✓ **وصف الخلية**: أيونات Ca^{2+} تشكل شبكة مكعبة ممركزة الأوجه CFC و أيونات F^- تشغل كل مراكز الفجوات الرباعية

✓ **تمثيل الخلية**



✓ **الإحداثيات المختزلة**

Ca^{2+} (000) $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ $(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3})$

F^- $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$

$(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$ $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$

✓ **عدد النماذج**

$$n_{F-} = 8 \times \frac{1}{8} = 8$$

$$n_{Ca^{2+}} = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$$

إذن $4 = n_{CaF_2}$

✓ **عدد التناسق**

كل أيون من Ca^{2+} محاط بـ8 أيونات من $F-$ على مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

و كل أيون من F^- محاط بـ 4أيونات Ca^{2+} على مسافة $\frac{a\sqrt{3}}{4}$

إذن عدد التناسق 8 ـ 4

✓ **الشروط الهندسية لإستقرار البنية**

** تلامس الأيونات المتعاكسة يكون على مستوى قطر المكعب الصغير أي $R^- + R^+ = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ .....(1)

** تلامس الأيونات المتشابهة (عادة السالبة)يكون على مستوى الأضلاع أي $4R^- \leq \frac{a}{2}$ .....(2)

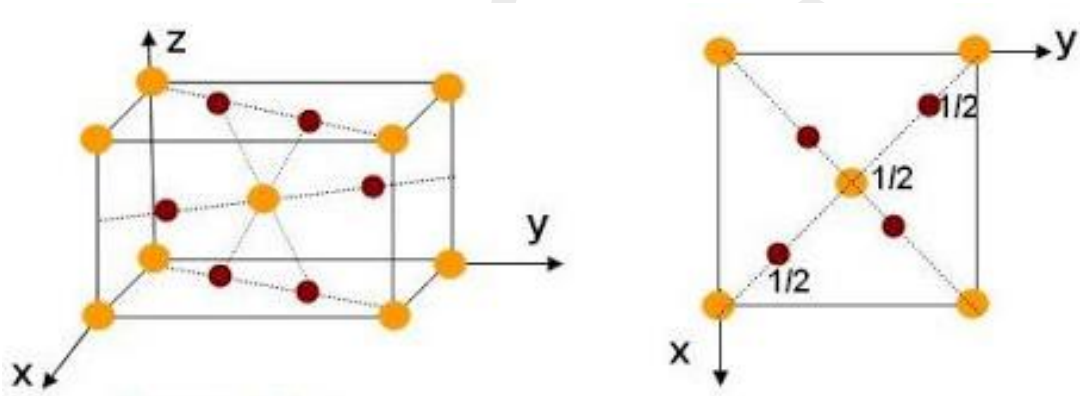
من (1) و (2) نجد: $\frac{R^+}{R^-} \geq \sqrt{3} - 1$

ومنه شرط إستقرار CaF_2 كالتالي: $1 \leq \frac{R^+}{R^-} \leq 0.732$

2.2. البنى من الصنف TiO_2 الروتيل Rutile

✓ **وصف الخلية**: : أيونات Ti^{4+} تشكل شبكة رباعية ممركزة وكذلك $a > c$ و أيونات O^{2-} رباعي الوجوه غير منتظم حول أيونات Ti^{4+}

✓ **تمثيل الخلية**



✓ **الإحداثيات المختزلة**

Ti^{4+} (000) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

O^{2-} $(x\text{x}0) \pm$ $\left(x + \frac{1}{2}, -\text{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \pm$ **مع x تساوي 0.305**

✓ **عدد النماذج**

$$n_{O^{2-}} = 1 \times 2 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$n_{Ti^{4+}} = 1 \times 1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$$

إذن $2 = n_{\mathbf{TiO_2}}$

✓ **عدد التناسق**

كل أيون من Ti^{4+} محاط بـ6 أيونات من O^{2-}

و كل أيون من O^{2-} محاط بـ3 أيونات م Ti^{4+}

إذن عدد التناسق 6 ـ 3

✓ **الشروط الهندسية لإستقرار البنية**

لا يمكن تحديد شروط الإستقرار لأن قيمة c غير معروفة بالنسبة لـ a $a > c$

دروس

المحور الخامس: الإشعاع البلوري

Crystal radiation

1. مقدمة

تتواجد البلورات من حولنا في كل مكان، كالمعادن الخام، الأحجار الكريمة، الألماس الطبيعي، السيليكات، وتتواجد أيضاً في أشكال أخرى مثل ندف الثلج، والأملاح وغيرها، وقد تعامل معها الانسان منذ آلاف السنين لكنه لم يكن له أي تصور عن مدى جمالية، وتعقيد البنى البلورية.

فلا يمكننا اليوم تخيل تطوير مواد جديدة كالخلائط المعدنية و السيراميك و الألياف البوليميرية، أو معرفة عمل الإنزيمات (نوع من البروتينات) في أجسامنا، أو معرفة المركب الكيميائي المصطنع هو المطلوب، و غيرها من التطبيقات الهامة، من غير دراسة البنى البلورية لهذه المواد، باستخدام الأشعة السينية X-Rays .

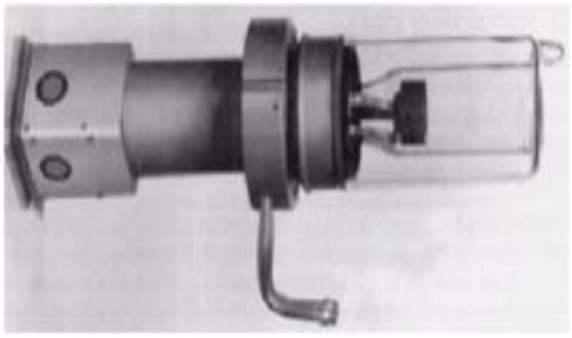
كان للعديد من العلماء مساهمات كبيرة من أجل ظهور علم البلورات، مثل رونتجن Wilhelm Röntgen الذي اكتشف الأشعة السينية وبراغ William Henry Bragg الذي وضع قانونه التجريبي الشهير في دراسة زوايا انعراج الأشعة.

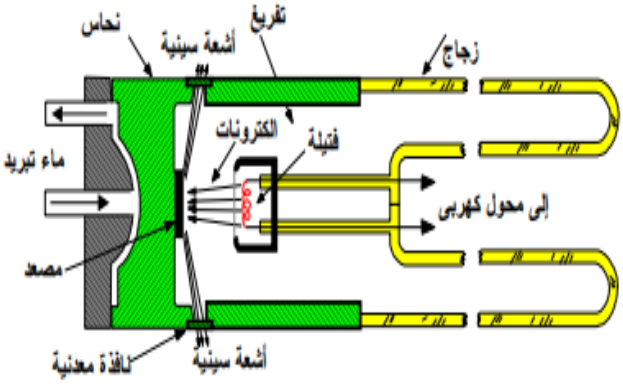
والعالم الألماني ماكس فون لاو Max Von Laue الذي حصل سنة 1914 على جائزة نوبل للفيزياء، لاكتشافه كيف يمكن للبلورات أن تحيد (تعرج) الأشعة السينية، وهي الظاهرة التي قادت لاكتشاف البلورات باستخدام الأشعة السينية. ومنذ ذلك الحين، استخدم العلماء الانعراج لدراسة البنى البلورية لجزيئات ذات بنى أكثر تعقيداً، بدءاً من المعادن البسيطة إلى المواد ذات التطبيقات التكنولوجية الراقية مثل الغرافين والبنى البيولوجية، من ضمنها الفيروسات.

2. توليد الأشعة السينية

يمكن توليد الأشعة السينية بواسطة جهاز عبارة عن أنبوبة مفرغة تحتوي على مصعد (هدف) ومهبط، كما هو مبين بالشكل 1 عند تسخين المهبط بواسطة فتيلة تنبعث منه إلكترونات يتم تسريعها نحو المصعد بواسطة فرق الجهد العالي المطبق بين المصعد والمهبط. تصطدم الالكترونات المسرعة بالمصعد وتتولد أشعة سينية تنبعث منه لتخرج من فتحة جانبية (نافذة) عبارة عن غشاء رقيق من معدن.

وبما أن معظم الالكترونات المسرعة تفقد طاقتها عند الاصطدام بالمصعد على شكل طاقة حرارية (99 % طاقة حرارية و1 % لتوليد أشعة) يجب أن يصنع المصعد من معدن له درجة انصهار عالية ويجب أن يكون ذا كتلة كبيرة لإطالة عمر التشغيل. يتم تبريد المصعد بواسطة دائرة تبريد (مائية) للتخلص من الحرارة المتولدة الزائدة. يكون فرق الجهد بين المهبط والمصعد كبيرا ويتراوح بين 1 و50 كيلو فولت (وأحيانا أكثر من ذلك).





الشكل 1: صورة و مخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية

3. إنعراج الأشعة السينية (قانون براغ) Bragg's law

تعتبر دراسة انعراج الأشعة السينية بواسطة البلورات ذات أهمية كبيرة، وذلك لأن لهذه الظاهرة تطبيقات هامة نذكر منها :

أ- نستفيد من هذه الطريقة في تحديد الشروخ التي تحدث في جناح طائرة مثلاً أو في سد يحتجز كمية من المياه

ب- أطباء الأسنان يستفيدون من هذه الطريقة في تحديد تسوس الأسنان والأضراس وتوضع الخراجات.

ت- دراسة التركيب للجزيئات وبشكل خاص الجزيئات ذات الأهمية البيولوجية (بروتينات، حموض أمينية، فيروسات).

ث- تحديد المسافة الفاصلة بين الذرات ضمن البنية البلورية

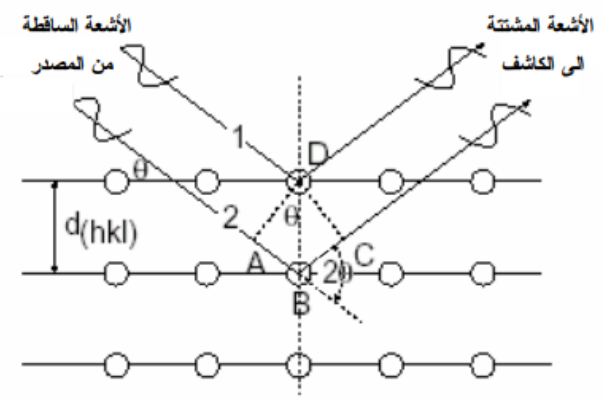
ج- معرفة أنواع الروابط بين الجزيئات وضمن الجزيئة الواحدة.

لقد تمكن العالم براغ Bragg من تحديد البنية البلورية لبعض الجزيئات وذلك اعتماداً على فرضية أن الذرات في الجزيئة تتوزع بشكل منتظم ضمن الشبكة البلورية على شكل مستويات متوازية يفصل بينها مسافة ثابتة تدعى بالبعد الشبكي البلوري. ولاحظ أنه عندما تسقط حزمة من الأشعة السينية على إحدى الذرات في أي من المستويات البلورية فإنها تعاني من ظاهرة الانعراج (التشتت.) وذلك اعتماداً على نظرية التداخل للأمواج وتوصل إلى وضع معادلة سميت باسمه وتعطى بالشكل التالي:

$$2d \sin\theta = n\,\lambda$$

حيث n تمثل عدد صحيح. n=1,2,3

أما الحد $2d\ sin\theta$ فهو يمثل فرق المسير بين شعاعين منعكسين ولكي يحدث تداخل بينهما يجب أن يساوي عدداً صحيحاً من أطوال الموجة .



الشكل2: قانون براغ بإفتراض أن المستويات الذرية تعمل كمستويات عاكسة

4. خصائص طيف الأشعة السينية

عند دراسة طيف الأشعة السينية وجد أنها تتكون من طيف متصل (يحتوى على جميع الأطوال الموجية للأشعة السينية) وطيف خطي (عبارة عن فوتونات ذات أطوال موجية محددة).

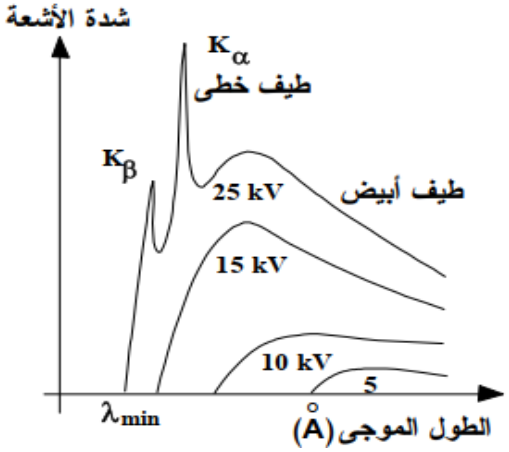
تتغير شدة الأشعة المتولدة للطيف المتصل مع الطول الموجي للفوتونات، كما هو مبين بالشكل3 ، الطيف الخطي هو طيف مميز لذرات مادة الهدف المستخدم في توليد الأشعة (أي يختلف باختلاف مادة الهدف) ، كما يتضح من (الشكل3) أن الطيف المتصل يبدأ بأقل طول موجي(λ_{min}) ويزداد الطول الموجي مع تناقص الجهد المطبق امتصاص الأشعة السينية بين المصعد والمهبط.

1.4. الطيف المتصل

يشار إلى الطيف المتصل بالطيف الأبيض (أو طيف الفرملة أو الكبح) ويكون منشأه كالآتي: تفقد الإلكترونات المسرعة طاقتها عند اصطدامها مع ذرات مادة الهدف الأمر الذي معه تثار الإلكترونات وتنتقل إلى مستويات طاقة أعلى.

على الجانب الأخر، عند مرور الإلكترون بالقرب من نواة ذرة الهدف فإنه يعاني من تأثير جذب مجال النواة له والذي يؤدي إلى تخفيض سرعته (كبحه) وفقد طاقة حركته بالتدريج وبشكل مستمر. تنبعث هذه الطاقة المفقودة في شكل فوتونات أشعة سينية تحتوي على جميع الأطوال الموجية في مدى معين.

مثال في الشكل التالي: اعتماد طيف الأشعة السينية لهدف من المولبديوم (Mo) على فرق الجهد المطبق بين المهبط والهدف



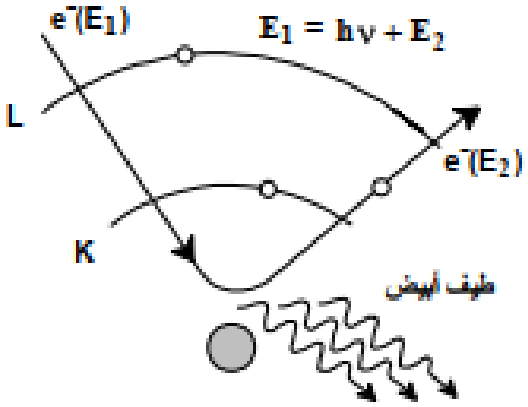
الشكل3: طيف الأشعة السينية

فرضا أن طاقة الإلكترون (المسرع) قبل التصادم هي E_1 وطاقة الإلكترون بعد التصادم هي E_2 فإن طاقة الفوتون المنبعث $h\upsilon$ تعطى بالعلاقة:

$$E_1 = h\upsilon + E_2$$

حيث υ تردد الفوتون.

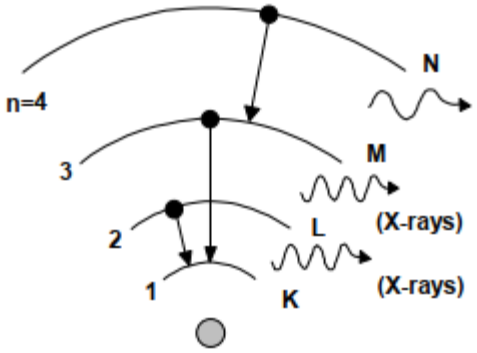
يكون تردد الفوتون أكبر ما يمكن (الطول الموجي أقل ما يمكن، λ_{min}) عندما تكون $E_1 = 0$ ويوضح الشكل 4 هذا المفهوم



الشكل 4:منشأ الطيف الأبيض

2.4. الطيف الخطي

فقد كان العالم كوسيل(W. Kossel)أول من اقترح تفسيرا لمنشئه طبقا لنظرية بوهر للمستويات الإلكترونية عام 1920 تفترض هذه النظرية أن الإلكترونات تترتب في مدارات (K،L ،M ، N) طبقا للعدد الكمي الرئيسي n=1,2,3,4.... تتنبأ هذه النظرية بأن فروق الطاقة بين المدارات المتتالية تتزايد مع تناقص العدد n وأن انتقال الإلكترون من المدار $n = 2$ إلى المدار $n = 1$ يصاحبه انطلاق إشعاع قوى (فوتون ذات طول موجي قصير)، كما هو مبين بالشكل5.



الشكل5: أشعة سينية متولدة بواسطة انتقالات الإلكترونات بين المدارات الداخلية

تولد الانتقالات بين المدرات الخارجية (على سبيل المثال من n = 5 إلى n = 4) إشعاعا ذا طاقة صغيرة أو ذا طول موجي طويل. وطبقا لمعادلة ريدبيرج (Rydberg) فإن طاقة الفوتون الناتج عن انتقال إلكترون من مستوى ابتدائي(n_i) إلى مستوى نهائي (n_f) تكون

$$\Delta E = \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) RZ^2$$

حيث R هو ثابت ريدبيرج (Rydberg constant) و Z هو العدد الذري (عدد الإلكترونات في الذرة). من المعادلة السابقة يتضح أن فرق الطاقة المصاحب لانتقالات الإلكترون تتزايد بشدة مع العدد الذرى وأن الطول الموجي للأشعة المنبعثة يزاح من 10^{-7} m إلى 10^{-10} m مع زيادة العدد الذري و يعرف هذا المدى الآن بمدى الأشعة السينية.

5. امتصاص الأشعة السينية

يعطى امتصاص الأشعة السينية لشعاع وحيد الطول الموجي I يجتاز مسافة x من المادة وذلك حسب العلاقة :

$$I = I_0 \times e^{-\mu x}$$

حيث I وI_0 تمثل شدتي الشعاع الوحيد الطول الموجي الوارد والنافذ بأخذ اللوغاريتم الطبيعي للطرفين :

$$\ln I = \ln I_0 - \mu x \ln e$$

$$\mu = \frac{\ln I_0 - \ln I}{x}$$

حيث μ تمثل معامل الامتصاص الخطي الكلي.

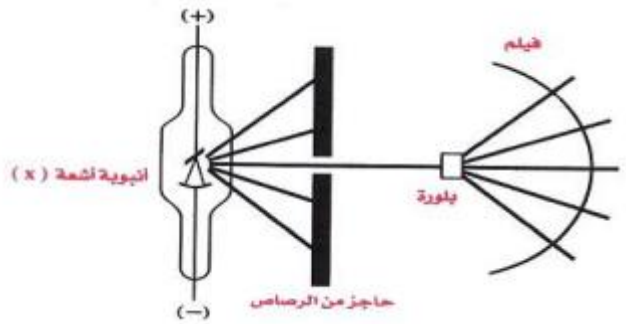
إن معامل الامتصاص الخطي الكلي للأشعة السينية يمكن أن يقسم إلى أجزاء مختلفة درست سابقاً ومنها معامل امتصاص تومسون–رايلي، وفيه يحدث تشتت في طول الموجة الواردة على سطح المادة، يسمى هذا المعامل بمعامل امتصاص رايلي، ويرمز له بالحد σ/ρ حيث ρ تمثل الكتلة الحجمية للمادة الممتصة للأشعةX .

6. الطرق التجريبية لحيود الأشعة السينية:

توجد طرق عديدة لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية تعتمد على الشكل الذي توجد عليه العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول

الموجي، ولا يحدث انعراج الأشعة السينية إلا إذا توافقت قيم θ و λ وحققت شرط Bragg، بمعنى أنه بصفة عامة لا تنعكس حزمة من الأشعة السينية إذا سقطت على بلورة بأي زاوية اختيارية. ومن الناحية التجريبية يجب أن يتوافر مدى متصل من قيم λأوθ.

1.6. طريقة لاوى (LAUE): تعتمد فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ ثبوت زاوية سقوط هذه الأشعة(θ) وتغير الطول الموجي(λ) (لتحقيق قانون براغ)



الشكل6: الترتيب التجريبي لأخذ صورة وفق طريقة LAUE

تستخدم طريقة LAUE لتحديد تناظر واتجاه البلورة الأحادية الساكنة التي تحتوي على تركيب معين، فعند سقوط حزمة من الأشعة X على بلورة وحيدة ثابتة فإنها تنحرف وتقع على لوح التصوير ولاستقبال هذه الأشعة المنعكسة نضع فيلما مثقوب ليمرر هذه الأشعة المنعكسة من المركز، ولمعرفة خصائص البلورة لابدا من اختيار طول موجي محدد لضمان تحقق قانون Bragg.

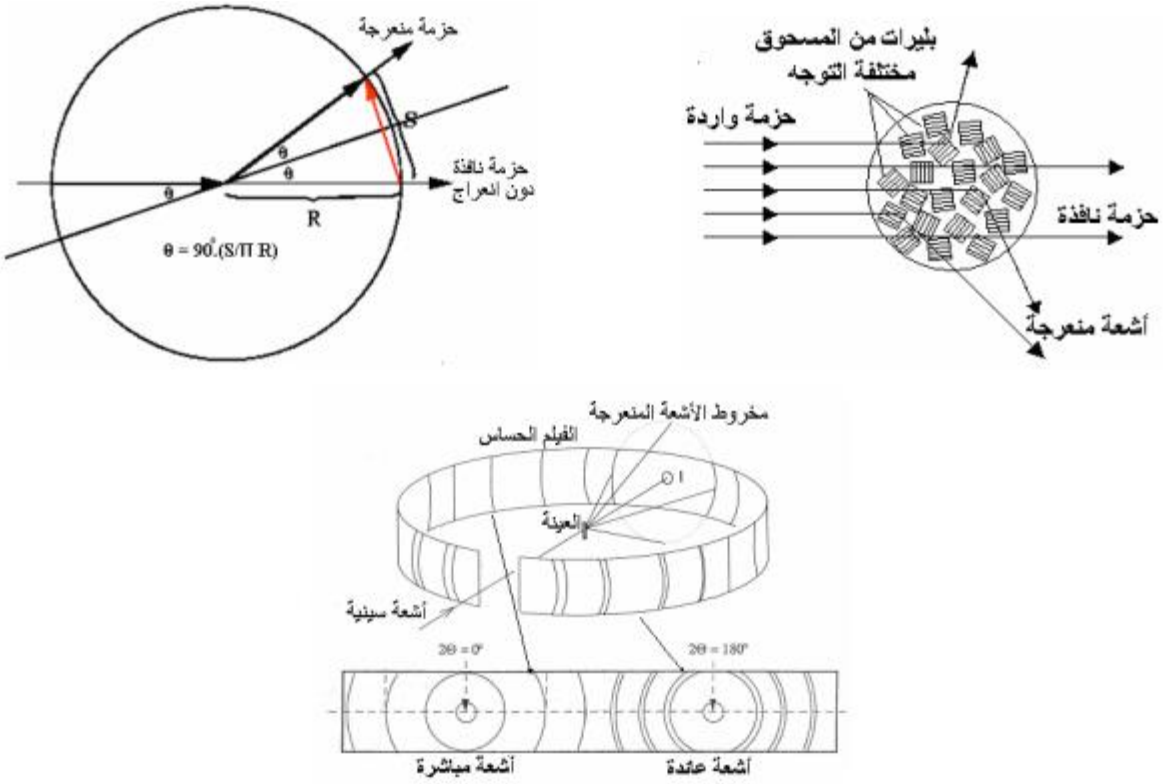
طريقة LAUE لا يمكن استخدامها في دارسة البنية البلورية للمواد الصلبة، و لكنها من الطرق السريعة والسهلة في التعرف على التماثل البلوري والاتجاهات البلورية وتحديد شكل وحدة الخلية غير أنها لا تمكننا من تحديد القيم العددية لحجمها.

2.6. طريقة المسحوق أو طريقة Debye-scherrer

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات أحادية ولو كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، ويكون المسحوق عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكون حبيبات المسحوق، ولتصوير حيود هذه المواد تطحن المادة حتى تصير حجم الحبيبات اقل ما يمكن ونكون منها عينة بخلطها بمادة لاصقة وتوضع في مركز كاميرا أو جهاز حيود الأشعة السينية من المساحيق. عند سقوط شعاع من الأشعة السينية أحادية اللون على العينة تكون بعض الحبيبات (البلورات الصغيرة) في وضع بحيث أن زاوية سقوط الأشعة على بعض مستوياتها يحقق قانون .Bragg .

بالنسبة لهذا النوع من الإنعراج يمكن اعتباره الأسلوب الأكثر شيوعا عندما يتم طحن المواد إلى مسحوق ناعم (الحبيبات من رتبة 0.01 مم) وهو أمر ممكن تقريبا.

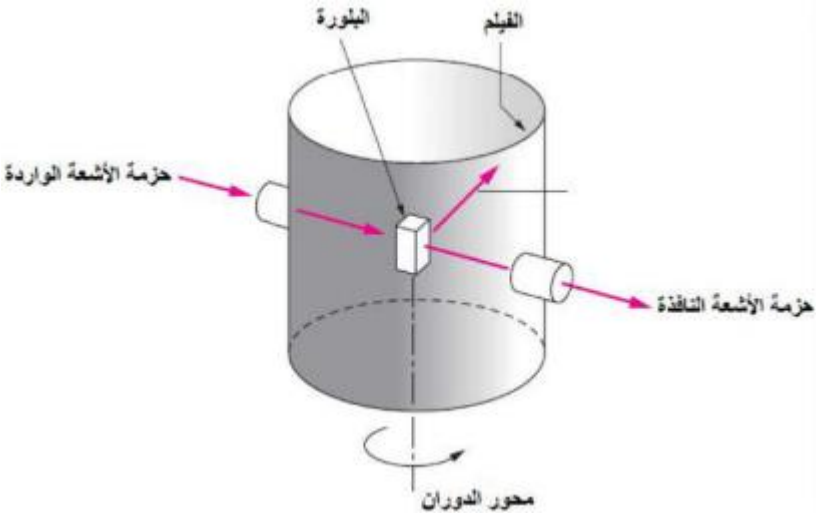
تكون صورة الانعراج في هذه الطريقة على شكل دوائر متمركزة على لوح الانعراج (الفيلم) ترسمها مخاريط الأشعة المنعرجة والتي تنتج من وجود عدد كبير من بليرات المسحوق المختلفة التوجه والتي تحقق قانون براغ لمستويات معينة أي لها نفس زاوية الانعراج وبالتالي يكون للأشعة المنعرجة تناظرا دورانيا حول الحزمة النافذة دون انعراج وبذلك ترسم مخروطا في الفراغ. ويستخدم أيضا مقياس الانعراج الذي يعطينا نتائج قابله لمقارنة الكمية المباشرة.



الشكل7 :صور و أشكال تشرح و تبين طريقة المسحوق أو طريقة Debye-scherrer

3.6. طريقة البلورة الدوارة:

في هذه الطريقة، تدور بلورة أحادية حول محورها داخل الفيلم الأسطواني، حيث يكون محور الدوران عمودي على حزمة الأشعة X وحيدة اللون ذات الطول الموجي λ . إن دوران البلورة يؤدي إلى تغير الزاوية بين المستويات البلورية و حزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج θ التي تحقق قانون Bragg



الشكل8 :يوضح طريقة البلورة الدوارة

المصادر

[1] الدكتور عبد الحميد خلف. المحاضرات في الكيمياء اللاعضوية. قسم الكيمياء. كلية العلوم الدقيقة . جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي .

[2] الدكتور مبروك غوقالي . سلسلة الدروس والمحاضرات. مدخل إلى فيزياء الحالة الصلبة. قسم الفيزياء. كلية العلوم الدقيقة . جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي .

[3] الدكتور عبد الفتاح أحمد الشاذلي . كتاب فيزياء الجوامد. الجزء الأول. قسم الفيزياء. كلية التربية .جامعة عين شمس.

[4] Abbas Belfar , Cours et exercices de cristallographie, Faculté de Physique, Département de Physique Energétique, USTO-MB.

[5] Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, DUNOD, 3e édition (2006).

[6] V.K. Pecharsky and P.Z. Zavalij, Fundamentals of Powder diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, 2nd edition (2008).

[7] R.E. Dinnebier and S.J.L. Billinge (ed.), Powder Diffraction: Theory and Practice, Royal Society of Chemistry (2008) .

[8] E.H. Kisi and C.J. Howard, Applications of Neutron Powder Diffraction, Oxford University Press, (2008).

[9] C. Giacovazzo et al, Fundamentals of Crystallography, Oxford University Press; 2nd edition (2002).

[10] Borchardt-Ott, Walter. Crystallography: an introduction. Springer Science & Business Media (2011)

[11] Sanat K. Chatterjee, Crystallography and the World of Symmetry, National Institute of Technology, Physics Department, Mahatma Gandhi Avenue, Durgapur-713209,West Bengal, India

[12] M.M. WOOLFSON, An introduction to X-ray crystallography, 2nd edition (2003)