الفصل 1

تذكير حول البنية البلورية

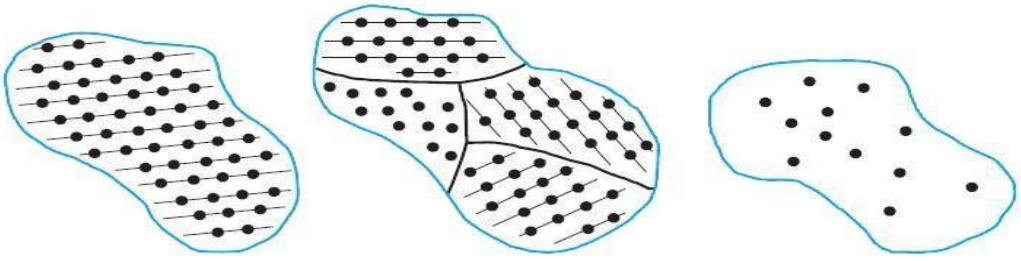
1- المقدمة:

توجد المادة (العناصر والمركبات) بثلاث حالات و هي الحالة الصلبة والسائلة والغازية وتختلف المادة في كونها تمتلك احدى هذه الحالات باختلاف المسافات البينية ومقدار قوة الترابط بين ذراتها. ويجب الاشارة هنا الى ان الضغط ودرجة الحرارة هما المسببان الرئيسان لتغير حالة المادة هناك حالة رابعة للمادة هي حالة البلازما والتي تكون فيها المادة عبارة عن غاز متأين، وحالة خامسة تظهر فيها المادة بشكل دقائق نووية ذات طاقة عالية

2- المواد الصلبة المتبلورة وغير المتبلورة:

- **المواد المتبلورة Crystalline:** هي المواد الصلبة التي تكون ذراتها مرتبة بشكل هندسي بحيث تكون مواقعها حدودية في هذا الشكل وتكون هذه الدورية بترتيب طويل المدى اما في بعدين للشبائك ثنائية االبعاد او ثالثة ابعاد للشبائك ثالثية البعاد. ان المواد المتبلورة تحوي صفوفا من الذرات المتجمعة والمرتبة بشكل دوري وتمتلك نوعا من التماثل Symmetry ويمكن اعتبار تركيبها تكرارا ألية خلية وحدة ومن هذه المواد هي الحديد والذهب وكلوريد الصوديوم وغيرها
- **المواد غير المتبلورة non–Crystalline:** وتسمى ايضا بالمواد العشوائية (Amorphous) : وهي المواد التي تتجمع ذراتها بصورة عشوائية وبدون ترتيب ومن هذه المواد الزجاج .

وهناك مواد متبلورة وغير متبلورة في آن واحد مثل السليكون والجرمانيوم والسبب يعود الى طريقة تحضيرها او كيفية تكونها.



3- انواع البلورات:

البلورة: عبارة عن جسم صلب يحتوي على عدد من الذرات مصطفة بشكل هندسي معين ويتكون من وحدات غاية في الصغر تكرر بانتظام في االبعاد الثالثة، تسمى خلايا الوحدة cell units .

ان اساس البناء البلوري هو التكرار وهناك أنواع من البلورات :

1 البلورات الحقيقية Real crystal وتمثل معظم البلورات الموجودة في الطبيعة وتحتوي على بعض العيوب والتشوهات

2- البلورات المثالية Perfect crystal وهي بلورت مفترضة حيث اننا نفرض وجود بلورة مثالية خالية من العيوب والتشوهات لغرض الدراسة ولا توجد بلورة مثالية في الطبيعة وهي تشبه فكرة الغاز المثالي وتمتاز البلورة المثالية:

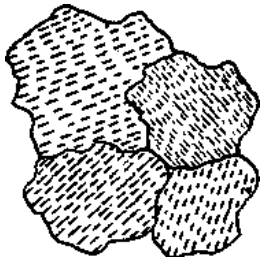
أ- بالدورية Periodicity المنتظمة ثالثية الابعاد حيث ان المجاميع المتماثلة من الذرات تكرر نفسها عند فواصل او فسح متساوية تماما.

ب- بانها يمكن ان تمتلك تشكيالت هائلة من التنظيمات او الترتيبات الدورية.

انواع البلورات الحقيقية:

أ -البلورة الاحادية : Single crystal حيث تمتد دورية التشكيلية او الانموذج البلوري الثلاثي الابعاد خلال البلورة بأكملها.

ب -البلورة متعددة التبلور Poly crystalline حيث لا تمتد دورية الانموذج خلال البلورة بأكملها بل تنتهي عند حدود داخل البلورة تدعى بحدود الحبيباتgrain boundaries



4- تعريفات أساسية

- تعرف البلورة بأنها تجمع لعدد لانهائي من الوحدات المتماثلة تتكرر بشكل دوري ومنتظم(إذا كانت مثالية) في جميع اتجاهات الفضاء.

- تدعى الوحدات بوحدات البناء البلوري أو القواعد(الأساسbase)

- تمثل كل قاعدة بنقطة هندسية(بالمعنى الرياضي)ندعوها عقدة ومجموعة العقد الموزعة بانتظام ودورية تشكل ما نسميه **شبيكة بلورية :وهي مفهوم رياضي يعبر عن هندسة البلورة.**

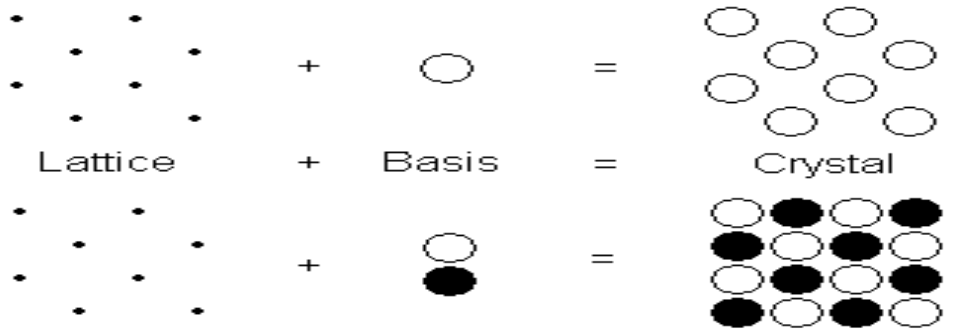
- أي ان البلورة تمثل تتابع منتظم للقاعدة المتموضعة في عقد الشبيكة البلورية الموزعة بشكل دوري في الفراغ(الفضاء)وبشكل مختصر:

شبيكة بلورية + قاعدة(أساس =)بنية بلورية

Basis + Lattice = Crystal Structure

يجب أن تكون كافة القواعد في كل شبيكة بلورية متماثلة في تركيبها وعددها ويمكن أن يكون العدد ذرة أو عدة مئات أو ألوف من الذرات شريطة أن تكون خاضعة لشروط الدورية.

- **التركيب البلوري : Crystal structure** ويمكن تعريفه من العلاقة التي تربط كل من الاساس Basis والشبكية lattice



- الاساس :عبارة ذرة او ايون او جزيئة او مجموعة من الذرات يطلق عليها نقطة وترتبط كل نقطة مع النقاط الأخرى لتشكيل هيئة معينة ويجب ان يمتاز الاساس المرافق لكل نقطة بان يكون:

1-متماثل الاجزاء من حيث التركيب والترتيب والتوجيه.

2-عدد الذرات في خلية الوحدة الاولية مساوٍ لعدد ذرات الاساس.

- **الشبيكة :**مجموعة من النقاط مرتبة بنظام معين وليست مجموعة من الذرات ولوصف التركيب البلوري يجب مرافقة ذرة او مجموعة من الذرات لكل نقطة من نقاط الشبيكة والتي تدعى بالأساس.

ما الفرق بين التركيب الذري Atomic structure والتركيب البلوري Crystal structure ؟

التركيب الذري يتعلق بعدد النيوترونات والبروتونات في نواة الذرة وعدد الالكترونات في المدارات الالكترونية. اما التركيب البلوري فيعنى بتركيب الذرات داخل المواد الصلبة البلورية بتشكيلات معينة.

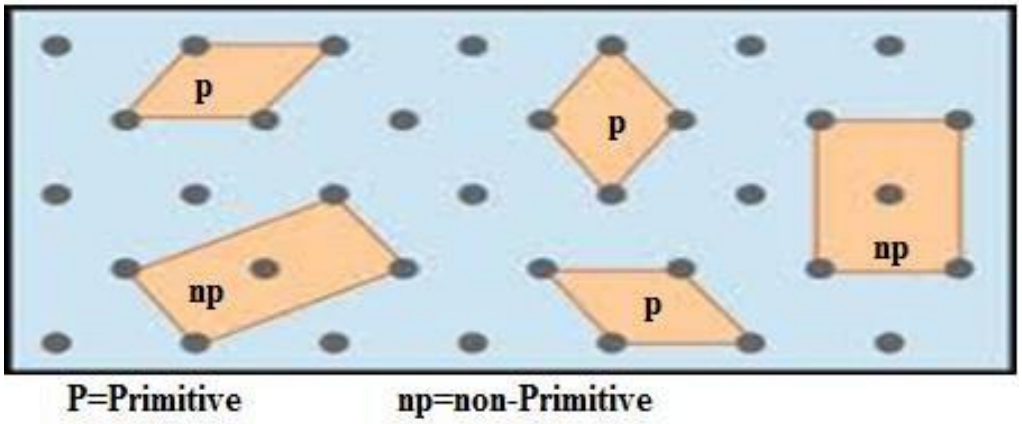
- **شبيكة برافيز Bravais والمتجهات االنتقالية في البلورة:**

هي مجموعة من النقاط المرتبة بنظام ما وتعيد نفسها بصورة دورية في الفضاء الثالثي االبعاد وتدعى عادة بالشبيكة البرافيزية Bravais Lattice نسبة الى مبتكرها برافيز عام 1848.

الشبيكة الثالثية االبعاد فيتم تحديدها بداللة المتجهات الثالثة a, b, c وتسمى بالمتجهات االنتقالية اما المتجه الذي يربط هذه المتجهات الثالثة فيدعى بالمؤثر االنتقالي (Translation vector $\vec{T}$)

$$T= n_1 a +n_2 b +n_3 c$$

- **الخلية الأساسية Primitive)** الخلية التي تحتوي على النقاط في اركانها فقط وتكون محاورها بأقصر طول ممكن .وهذه الخلية يمكن أن تملأ الفضاء بكامله عن طريق انسحابات ودورانات مناسبة تعيد الخلية إلى وضع مشابه للوضع الأول.
- **الخلية الاولية : Non-Primitive** هي الخلية التي تحتوي على نقاط شبيكة اخرى بالإضافة الى الاركان ولا تكون اطوال محاورها بأقصر طول ممكن .
-



P=Primitive np=non-Primitive

- **خلية الوحدة unit cell:** وهي أصغر وحدة في الشبيكة الفضائية، وهي الوحدة التي بتكرارها في االتجاهات الثالثة

ينتج عنها بلورة كبيرة من المادة الصلبة ولها نفس تماثل خلية الوحدة.

- **شبائك برافيز:Bravais Lattice**

هناك نوعان من الشبائك :برافيز Bravais وغير برافيزNon-Bravais

في شبيكة برافيز، تكون جميع نقاط الشبيكة متكافئة، وبالتالي من الضروري ان تكون جميع الذرات في البلورة من نفس النوع .اما في الشبيكة غير البرافيز فبعض نقاط الشبيكة تكون غير مكافئة.

5- **الشبائك الفضائية (3D) والانظمة البلورية** : هناك اربعة انواع اساسية من شبائك برافيزفي ثلاثة أبعاد

1- شبائك بدائية اولية Primitive Lattice

يرمز لها بالرمز (P) حيث تحتوي كل خلية وحدة على $^{1/8}$ نقطة في كل ركن من اركانها الثمانية وبذلك فانوبذلك فان كل خلية وحدة اولية تحتوي على نقطة شبيكة واحدة 8*1/8=1

2- شبائك ممركزة الوجوهFace Centered Lattice

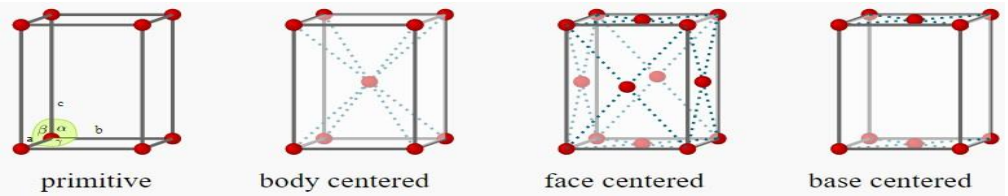
ويرم لها بالرمز (F) وهي تحتوي على1/8 نقطة شبيكة في اركانها الثمانية بالاضافة الى1/2 نقطة شبيكة في الوجوه الستة اي ان مجموع ما تحتويه هذه الشبائك هو 4 نقاط 8*1/8+6*1/2=4

3- شبائك ممركزة الجسمBody Centered Lattice

ويرمز لها بالرمز (I) وتحتوي1/8 نقطة شبيكة في اركانها الثمانية بالاضافة الى نقطة شبيكة واحدة في مركز الجسم اي ان مجموع ما تحتويه هذه الشبائك هو نقطتين 8*1/8+1=2

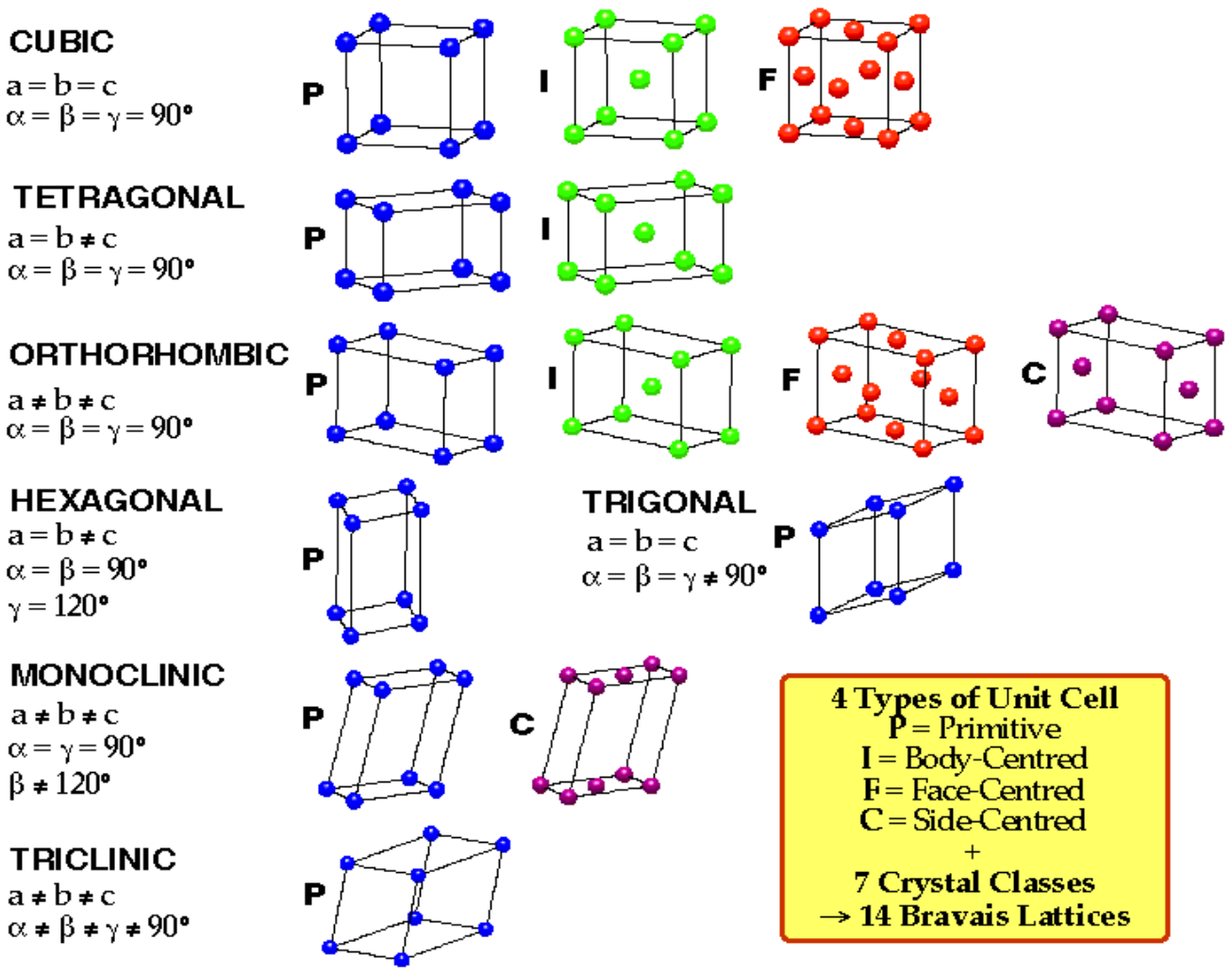
4- شبائك ممركزة الجانب او القاعدةBase or Side Centered Lattice

يمتاز هذا النوع باحتوائه على1/8 نقطة شبيكة في اركانه الثمانية بالاضافة الى1/2 نقطة شبيكة في وجهين متقابلين من وجوهه الستة وبالتالي فان مجموع ما يحتويه من نقاط هو نقطتين 8*1/8+2*1/2=2



توزع الانواع الاربعة من الشبائك الاساسية على سبعة أنظمة بلورية تتفرع منها أربع عشرة شبيكة برافيزية.

وفيما يلي الأنظمة البلورية السبعة والشبائك البرافيزية الاربعة عشر:

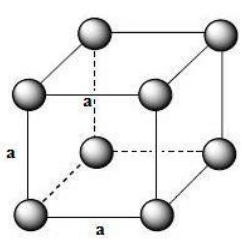


6- ميزات الشبائك المكعبة:

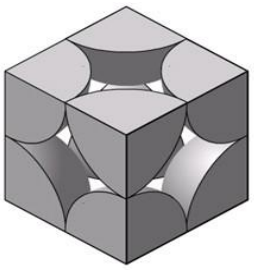
يتضمن نظام المكعب ثلاثة انواع من الشبائك هي:

1-مكعب بسيط (Simple Cubic SC)

وهو يحتوي على نقطة شبيكة واحدة اي1/8 نقطة في كل ركن من الاركان الثمانية ومتجهاته أي نقطة واحدة

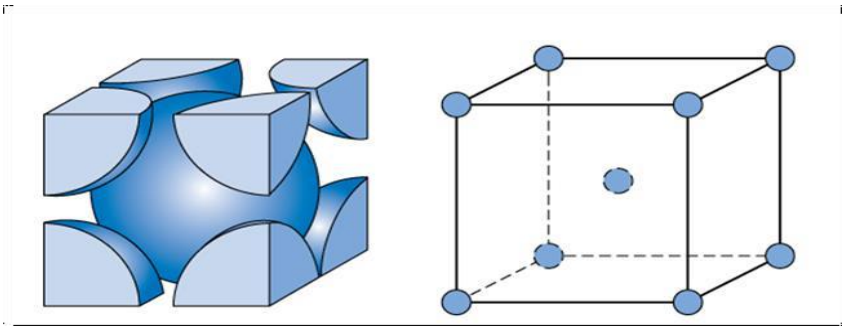


Simple Cubic



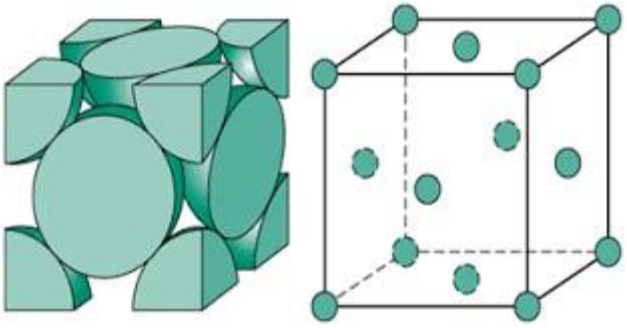
2 مكعب متمركز الجسم (Body Centered Cubic -BCC)

وهو يحتوي على نقطتين واحدة في الاركان وواحدة في مركز الخلية وهي من الشبائك غيرالاولية لان خلية الوحدة له غير اولية



3- **مكعب متمركز الاوجه Face Centered Cubic-FCC**

يحتوي على اربع نقاط شبيكة , نقطة من الاركان ونصف نقطة في كل وجه من الوجوه الستة .وهي ليست شبيكة اولية لان خلية الوحدة له ليست أولية



7- نسبة الملء Filling fraction او نسبة الرص Packing Fraction:

هي النسبة بين حجم الذرات الموجودة في خلية الى حجم تلك الخلية وتختلف الشبائك في نسبة ملء كل منها .ولغرض حساب نسبة الملء نفترض ان الذرات المتجاورة جدا في حالة تلامس , اي ان اقصر مسافة بين نقطتي شبيكة تمثل قطر الذرة (مسافة اقرب الجوار= 2r)

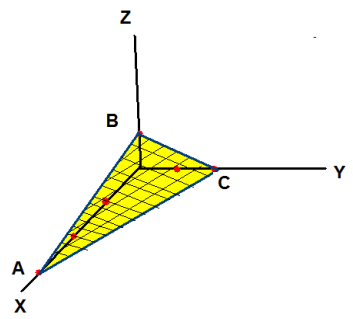
الجدول يمثل بعض مميزات شبائك نظام المكعب وهي SC , BCC , FCC حيث (a=L)

	sc	bcc	fcc
حجم الخلية االعتيادية	L^3	L^3	L^3
عدد نقاط الشبيكة لكل خلية اعتيادية	1	2	4
حجم الخلية الوحدة االولية	L^3	$L^3/2$	$L^3/4$
عدد نقاط الشبيكة لكل وحدة حجم	$1/L^3$	$2/L^3$	$4/L^3$
عدد الجوار أألول)العدد التناسقي)	6	8	12
مسافة الجوار االول	L	$\frac{\sqrt{3}}{2}L$	$\frac{L}{\sqrt{2}}$
عدد الجوار الثاني	12	6	6
مسافة الجوار الثاني	$\sqrt{2}L$	L	L
نسبة الملء	0.52	0.68	0.74
نسبة الجزء الفارغ	0.48	0.32	0.26

قرائن ميلر Mill indices

لوصف الحالة الفيزيائية للبلورات يجب تحديد مواضع واتجاه المستويات البلورية التي تتحدد من اجل أي مستوي بلوري بواسطة ثلاثة عقد ليست على استقامة واحدة يتحدد من خلالها إحداثيات المستوي البلوري شرط وقوع العقد على المحاور البلورية.

ولإيجادها نتبع الخطوات الاتية:



1- نختار نقطة اصل (0) وثلاثة محاور مرجعية (x , y , z)

2- نحدد تقاطع السطح مع كل محور من المحاور الثلاثة بالقيم (p , q , r)

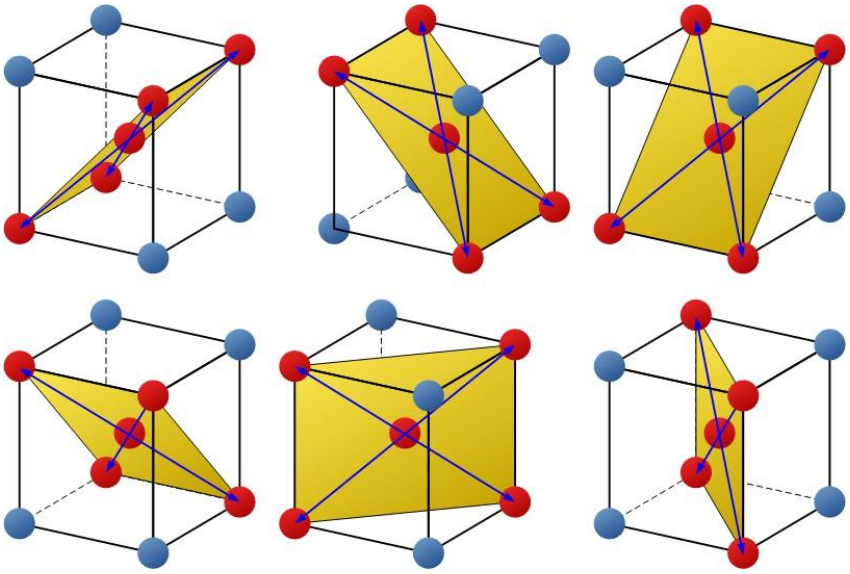
3-نقوم بقلب قيم التقاطعات p , q , r فاذا كانت جميعها اعداد صحيحة تمثل hkl واذا كان بعض منها او جميعها اعداد كسرية نقوم بضربها بالمضاعف المشترك الاصغر لتحويلها الى اعداد صحيحة للحصول على(hkl)

4- عند وضع معاملات ميلر بين قوسين (hkl) فهذا يعني مجموعة واحدة من السطوح المتوازية او المتساوية في السطح وليست معاملات ميلر لسطح معين واحد.

5- قد تكون معاملات ميلر جميعها موجبة او سالبة او اعداد مختلطة ولكنها دائما اعداد صحيحة.

6 -عندما يكون هناك سطحا موازيا لاحد المحاور البلورية مثل المحور x فان معاملات هذا السطح تكتب بالصيغة (0kl)لان هذا السطح يقطع المحور x في اللانهاية ومقلوب ∞ هو(∞) 0 .

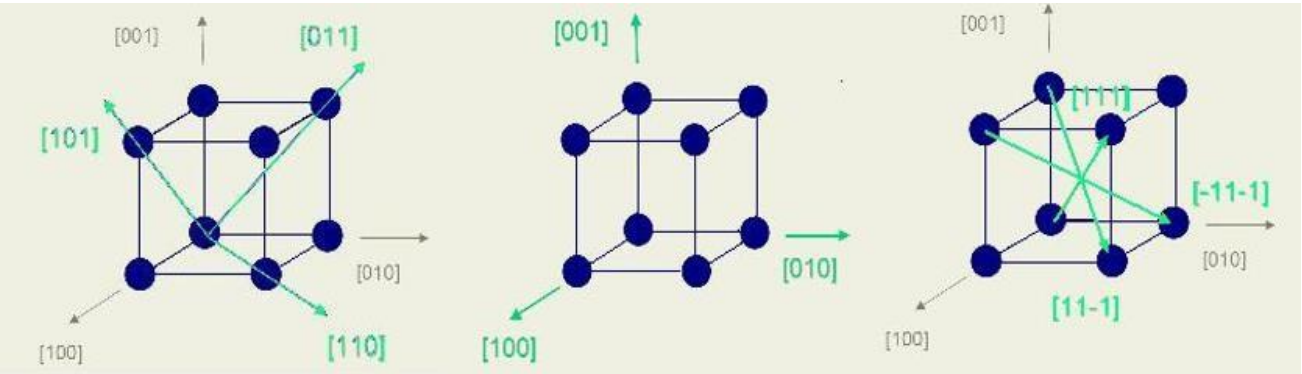
مثال حدد معاملات ميلر للسطوح البلورية الآتية :



8- الاتجاهات البلوريةCrystal Direction

نستخدم ثلاثة معاملات هي u v w وتكتب بالصيغة [uvw] وهي اعداد صحيحة ليس لها عامل مشترك اكبر من الواحد وهناك اتجاهات متكافئة في البلورة وللدلالة عليها تكتب بالصيغة <uvw> فعند كتابة <110> يقصد بها جميع الاتجاهات المتكافئة من نوع:

[011], [101], [110], [0$\bar{1}$1], [$\bar{1}$01], [01$\bar{1}$], [10$\bar{1}$] .....



9- فسحة السطوح dhkl

وهي تمثل المسافة العمودية بين اي سطحين متتاليين من مجموعة سطوح متوازية وتعطى d_{hkl} لاية مجموعة من السطوح المتوازية في بلورة مكعب طول ضلع خليتها االعتيادية L او a بالعلاقة االتالية :

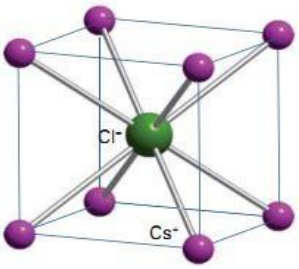
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

10-تراكيب بلورية بسيطة Simple Crystal Structure

1- Cesium Chlorid Structure (CsCl)تركيب كلوريد السيزيوم

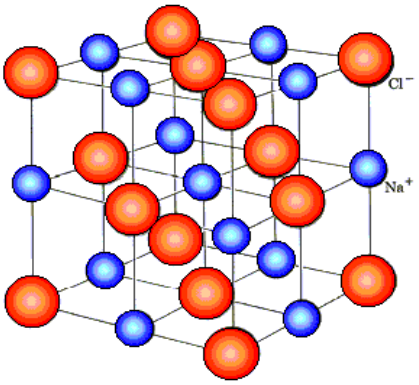
يمتلك كلوريد السيزيوم شبيكة برافيز مكعبة بسيطة Sc طول ضلعها 4.IIA واالساس مكون من ايونين هما Cl^- و Cs^+ واذا افترض ان

ايون السيزيوم يحتل احد اركان الشبيكة ولتكن نقطة الاصل للمكعب أي Cs^{+}(0,0, 0)فان ايون الكلور يحتل مركز المكعب اي الموقع Cl^{-}(1/2,1/2,1/2)



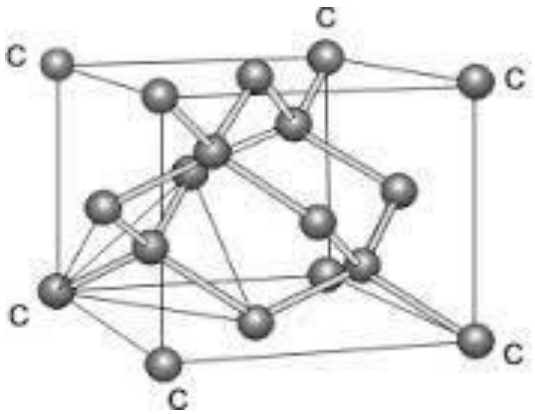
2 تركيب كلوريد الصوديوم Sodium Chloride NaCl

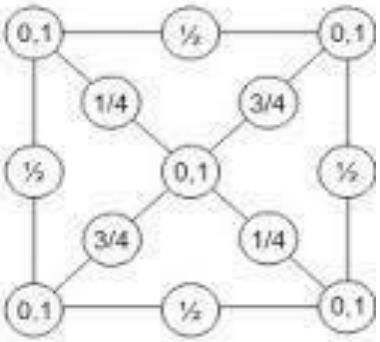
يمتلك شبيكة برافيز من نوع مكعب متمركز الوجوه fcc طول ضلعها 5.63Å الخلية الواحدة الاعتيادية تحوي اربع نقاط شبيكة يرافق كل منها اساس مكون من ايونين احداهما Na^{+} والاخر Cl^{-} تفصلهما مسافة قدرها نصف قطر خلية الوحدة المكعبة ولذلك تضم خلية الوحدة الاعتيادية اربعة ايونات صوديوم واربعة ايونات كلور اي اربعة جزيئات من كلوريد الصود



وهناك تراكيب مشابهة لتركيب كلوريد الصوديوم مثل : كلوريد البوتاسيوم وبروميد البوتاسيوم وبروميد الفضة ....الخ

3-تراكيب الماس Diamond Structure تركيب له شبيكة برافيز من نوع مكعبة متمركزة الوجوه fcc طول ضلعها 3.56Å والاساس يكون من ذرتين متشابهتين من الكاربون C والمسافة بينهما تقدر بربع قطر خلية الوحدة المكعبة وان خلية الوحدة المكعبة الاعتيادية تحوي 8 ذرات كاربون





ان كل ذرة كاربون مرتبطة باربع ذرات مجاورة(جوار اول)ارتباطا تساهميا وتكون محاطة باثنتي عشرة ذرة كجوار ثان وعلى الرغم من صلابة الماس العالية تكون نسبة الملء له لا تتجاوز34%