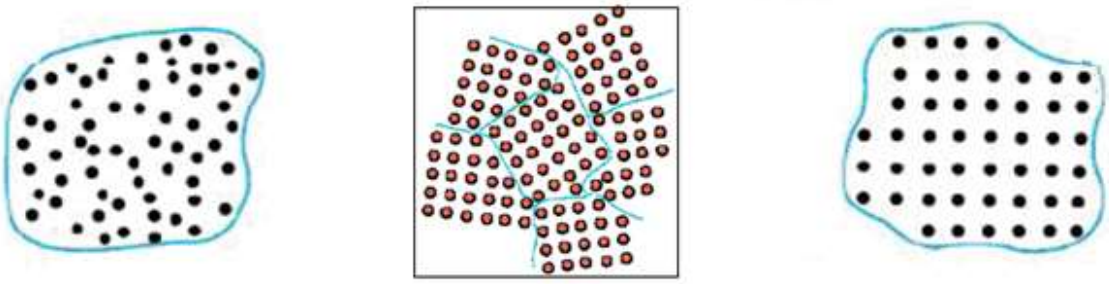
1. مقدمة

تعتبر الحالة الصلبة الحالة الفيزيائية التي تتمتع بها معظم المواد الكيميائية في الشروط الاعتيادية من الضغط الجوي والحرارة. ونميز بشكل أساسي حالتين للجسم الصلب هما:

أ) أجسام بلورية: وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا. وعندما ينتشر هذا النمط ليشغل كل أجزاء المادة، فإن هذا يعني أن لدينا "بلورة وحيدة" (الشكل 1.1.أ)، أما إذا توقفت دورية النمط الهندسي عند حدود الحبيبات فإن المادة حينئذ تكون "متعددة البلورات" (الشكل 1.1.ب) أي تتكون من مجموعات صغيرة جدا من الحبيبات أو البلورات الأحادية الصغيرة في إتجاهات مختلفة.

ب) أجسام غير بلورية: وتضم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعا عشوائيا (الشكل 1.1.ج) مثال الزجاج ، الشمع والبلاستيك.

يقوم علم البلورات بدراسة الشكل الخارجي، البنية الداخلية، الخواص الفيزيائية ونمو البلورات. إهتم الباحثون بشكل كبير بعلم البلورات خلال القرن التاسع عشر، حيث أعطى العالم برافي في سنة 1848 تصورا ووصفا دقيقا للبناء الهندسي للحالة البلورية قبل تطور الأساليب العلمية لدراسة المادة والذرة. ومع اكتشاف إنعراج الأشعة السينية في البلورات من قبل العالم فون لاوي عام 1912 وتصنيع مقياس لانعراج الأشعة السينية من قبل براغ في عام 1913 ثم التحقق المباشر للطبيعة الدورية للترتيب البلوري وبذلك أصبح تعيين البنية البلورية للمادة حقيقة ملموسة. وهكذا بمعرفة البنية البلورية أصبح بمقدورنا وصف الجسم البلوري من وجهة نظر كيميائية، كتحديد ماهية الروابط بين الذرات والجزيئات، كما أصبح المجال مفتوحا أما المختصين في دراسة الجسم الصلب لربط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الصلبة ببنيتها البلورية.



(أ) أحادي البلورة (ب) متعدد البلورات (ج) جسم غير بلوري

الشكل 1.1: حالات التبلور

2. تعاريف على البنية البلورية

يستخدم في لغة علم البلورات عدد من المفاهيم والمصطلحات التي تساعد على وصف وتحليل التركيب الداخلي للمادة. وسنقدم هنا بعض التعريفات الأساسية لأهم المفاهيم والمصطلحات البلورية.

1.2 البلور المثالي

هو ترتيب منتظم ودوري في الفضاء للذرات أو الجزيئات.

2.2 الشبكة البلورية

هي توزيع منتظم للنقاط (العقد) المماثل لتوزيع الذرات أو الجزئيات في البلورات أي باستبدال ذرات الجسم الصلب أو جزيئاته بعقد تتكون الشبكة البلورية.

3.2 القاعدة

هي الذرة أو مجموعة الذرات المكونة لوحدة البناء البلوري والمتواجدة في كل عقد الشبكة.

4.2 البنية البلورية

البنية البلورية تعبر عن تتابع منتظم للقاعدة المتوضعة في عقد الشبكة البلورية الموزعة بشكل دوري في الفضاء. وبشكل مختصر نكتب: شبكة بلورية + قاعدة = بنية بلورية (الشكل 2.1).

الشكل 2.1: بنية بلورية مستوية

5.2 أشعة أساس الشبكة

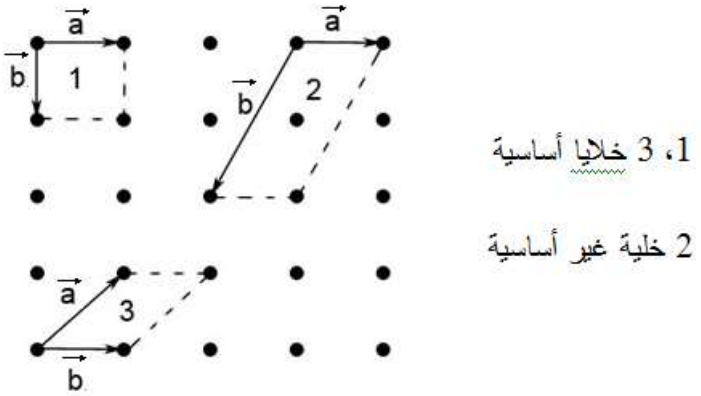
يتم الانتقال في الشبكة من عقدة إلى عقدة أخرى مكافئة باستعمال شعاع الانسحاب $\vec{T}$ المعرف كما يلي:

$$\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \qquad (1.1)$$

حيث: $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ أشعة مستقلة خطيا تسمى أشعة أساس الشبكة

m,n,p أعداد صحيحة.

نقول أن الأشعة $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ أنها أشعة انسحاب أساسية إذا كانت نهايات الشعاع $\vec{T}$ (بأخذ قيم صحيحة للأعداد m,n,p) تحدد كل عقد الشبكة.



الشكل3.1: أشعة أساس الشبكة

ملاحظة: توجد عدة طرق لتحديد أشعة الانسحاب الأساسية لشبكة معينة.

6.2 الخلية

1.6.2 تعريف الخلية

هي متوازي السطوح المتشكل من الأشعة $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ والذي نستطيع بتكراره توليد البنية البلورية. حجم الخلية يعطى بالعلاقة:

$$V = \left|(\vec{a} \wedge \vec{b}).\vec{c}\right| \qquad (2.1)$$

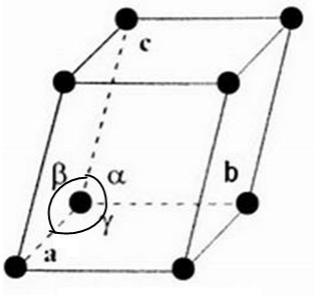
2.6.2 أنواع الخلايا

نميز نوعين من الخلايا:

أ) الخلية البسيطة: وتسمى أيضا خلية بدائية "maille primitive" يرمز لها بالرمز "P" وهي خلية متشكلة من الأشعة الأساسية $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ للشبكة البلورية ويعتبر حجمها أصغر حجم يمكن تشكيله في الشبكة. أبعادها الأساسية هي: a,b,c حيث: $|\vec{a}| = a, |\vec{b}| = b, |\vec{c}| = c$ وزواياها الأساسية هي α,β,γ حيث:

$$\alpha = \left(\widehat{\vec{b},\vec{c}}\right), \beta = \left(\widehat{\vec{a},\vec{c}}\right), \gamma = \left(\widehat{\vec{a},\vec{b}}\right)$$

تحتوي هذه الخلية عقدا عند الزوايا الركنية فقط (الشكل 4.1)، وينتسب للخلية البدائية عقدة واحدة وذلك لأن العقد الثمانية للخلية البدائية تشترك مع ثمانية خلايا بدائية متجاورة أي: عقدة $8 \times \frac{1}{8} = 1$



الشكل 4.1: خلية بسيطة

ب) الخلية المتعددة: هي خلية مختارة من الشبكة البلورية ترتكز على أشعة $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ غير أساسية، تحتوي إضافة إلى العقد عند الزوايا الركنية على عقد بداخلها أو على وجوهها. نختار هذا النوع من الخلية لكون تناظرها يماثل تناظر الشبكة والذي لا تمتلكه الخلية الأساسية.

حجم الخلية المتعددة يكون أكبر من حجم الخلية البدائية وتحتوي على أكثر من عقدة.

3.6.2 أنواع الخلية المتعددة

نميز ثلاث أنواع من الخلية المتعددة:

أ) الخلية الممركزة: يرمز لها بالرمز I، وتحتوي على عقد عند الزوايا الركنية وعقدة في وسط الخلية (الشكل 5.1.أ). عدد العقد=2 لأن: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

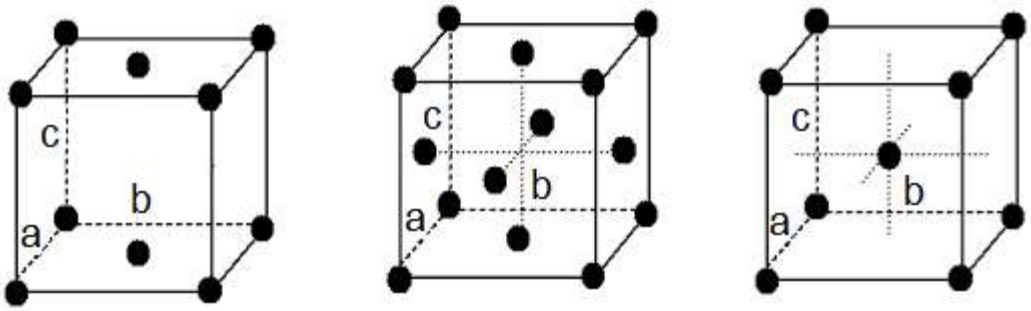
ب) الخلية الممركزة الوجوه: يرمز لها بالرمز F، تحتوي على عقد عند الزوايا الركنية وعقدة في وسط كل من وجوهها الستة (الشكل 5.1.ب). عدد العقد = 4 لأن: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

وذلك لأن كل عقدة من العقد الستة عند الوجوة تشترك مع خليتين متجاورتين.

ج) الخلية الممركزة القاعدتين: تحتوي على عقد عند الزوايا الركنية وعقدة في وسط وجهين متقابلين فقط وحسب الحالات الثلاثة الممكنة نصطلح التسميات التالية:

- الخلية ممركزة القاعدة نوع A: إذا كانت العقدة في الوجه المقابل للضلع a
- الخلية ممركزة القاعدة نوع B: إذا كانت العقدة في الوجه المقابل للضلع b
- الخلية ممركزة القاعدة نوع C: إذا كانت العقدة في الوجه المقابل للضلع c (الشكل 5.1.ج).

عدد العقد= 2 لأن: $8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$

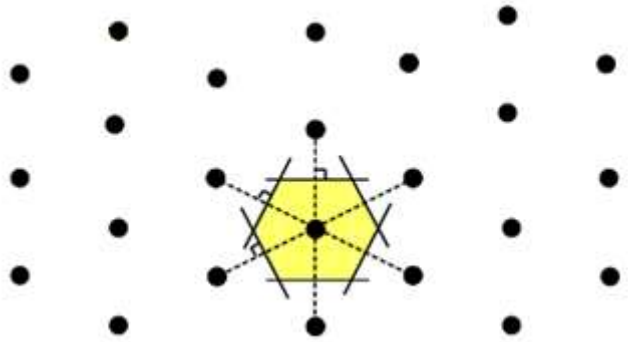


(أ) خلية ممركزة I (ب) خلية ممركزة الوجوه F (ج) خلية ممركزة القاعدتين C

الشكل 5.1: أنواع الخلية المتعددة

4.6.2 خلية فيكنر-زايتس

يمكن إختيار خلية أساسية لأي شبكة بطريقة فيكنر–زايتس، الخلية عبارة عن متعدد وجوه مقام حول عقدة ما من عقد الشبكة محدود بمستويات عمودية على منصفات المستقيمات الواصلة بين هذه العقد والعقد المجاورة لها. خلية فيكنر–زايتس لها نفس تناظر الشبكة التي هي جزء منها. الشكل 6.1 يمثل خلية فيكنر–زايتس في شبكة مستوية.



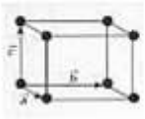
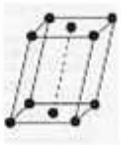
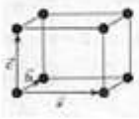
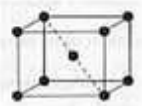
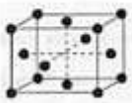
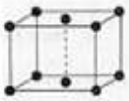
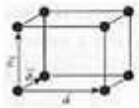
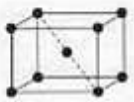
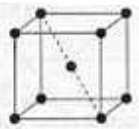
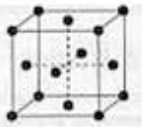
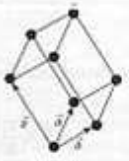
الشكل 6.1: خلية فيكنر–زايتس في شبكة مستوية

3. تصنيف الشبكات البلورية

ينتسب إلى عالم البلورات الفرنسي "برافي" تصنيف الشبكات البلورية إلى أربع عشرة شبكة موزعة على سبعة أنظمة بلورية (الجدول 1.1) هذه الشبكات والأنظمة البلورية محدد بعدد الطرق الممكنة لترتيب

النقاط أو العقد بحيث تكون البيئة المحيطة بأي نقطة منها مماثلة تماما للبيئة المحيطة بأي نقطة أخرى. وتكون بشبكة برافي بسيطة إذا كانت نقاطها عند الأركان فقط ويرمز لها بالحرف (P)، وعندما تشمل على نقاط إضافية في مواضع خاصة فإنها تكون ممركزة الأوجه (F) أو ممركزة الجسم (I) أو ممركزة القاعدتين (C).

جدول 1.1 : شبكات برافي

الفئة البلورية	بسيطة (P)	ممركزة الجسم (I)	ممركزة الأوجه (F)	ممركزة القاعدتين (C)
ثلاثية الميل Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$				
أحادية الميل Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$				
المعينية المستقيمة Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				
الرباعية Quadratique $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				
المكعبة Cubique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$				
الثلاثية المتساوية الأحرف Rhomboédrique $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$				
السداسية Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$				

1.3 دراسة الشبكة المكعبة

وهي الشبكة التي خليتها الاصطلاحية عبارة عن مكعب: $(\alpha = \beta = \delta = 90°، a = b = c)$

توجد ثلاث أنواع من هذه الشبكات:

1.1.3 الشبكة المكعبة البسيطة (CS)

تحتوي فقط على عقد عند الزوايا الركنية للمكعب أي أن المكعب هو خلية أساسية: حجم الخلية الأساسية $V = a^3$. عدد العقد المنسوبة للخلية المكعبة = 1، إحداثياتها: (0,0,0).

2.1.3 الشبكة المكعبة الممركزة (CC)

تحتوي على عقدة وسط المكعب بالإضافة للعقد الثمانية عند الزوايا الركنية، عدد العقد المنسوبة للخلية المكعبة = 2، إحداثياتها : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$، (0, 0, 0).

- إيجاد خلية أساسية للشبكة المكعبة الممركزة CC (الشكل 7.1).

أشعة الانسحاب الأساسية $(\vec{a'}, \vec{b'}, \vec{c'})$ للشبكة CC بدلالة الأشعة $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ (أشعة غير أساسية) المنطبقة على أحرف المكعب الذي طول ضلعه a هي:

$$\begin{cases} \vec{a'} = \frac{1}{2}(-\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \\ \vec{b'} = \frac{1}{2}(\vec{a} - \vec{b} + \vec{c}) \\ \vec{c'} = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} - \vec{c}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \vec{a'} = \frac{a}{2}(-\vec{\imath} + \vec{\jmath} + \vec{k}) \\ \vec{b'} = \frac{a}{2}(\vec{\imath} - \vec{\jmath} + \vec{k}) \\ \vec{c'} = \frac{a}{2}(\vec{\imath} + \vec{\jmath} - \vec{k}) \end{cases} \qquad (3.1)$$

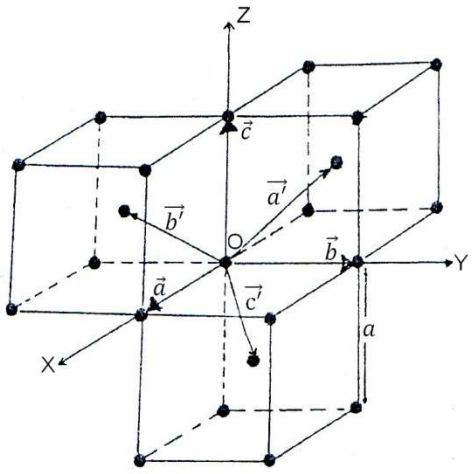
$(\vec{\imath}, \vec{\jmath}, \vec{k})$ أشعة الوحدة المنطبقة على المحاور (OX, OY, OZ) على الترتيب.

الخلية الأساسية للشبكة CC والتي ترتكز على الأشعة $(\overrightarrow{a'}, \overrightarrow{b'}, \overrightarrow{c'})$ هو متوازي سطوح طول ضلعه: $\left|\overrightarrow{a'}\right| = \left|\overrightarrow{b'}\right| = \left|\overrightarrow{c'}\right| = \frac{a}{2}\sqrt{3}$ (الشكل 1.8) وزاويته تحسب:

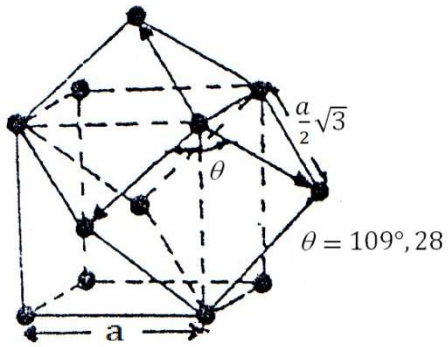
$$\cos\theta = \frac{\overrightarrow{a'}.\overrightarrow{b'}}{|\overrightarrow{a'}|.|\overrightarrow{b'}|} = \frac{\frac{a^2}{4}(-1-1+1)}{\frac{a}{2}\sqrt{3}.\frac{a}{2}\sqrt{3}} = \frac{-a^2/4}{\frac{3}{4}.a^2} = \frac{-1}{3} \rightarrow \theta = 109°,28$$

حجم الخلية الأساسية للشبكة CC: $V' = \left|(\overrightarrow{a'} \wedge \overrightarrow{b'}).\overrightarrow{c'}\right|$

نجد: $\frac{1}{2} = V' = \frac{a^3}{2}$ حجم الخلية الاصطلاحية (عقدتين)



الشكل 7.1: أشعة الانسحاب الأساسية للشبكة المكعبة الممركزة (CC)



الشكل 8.1: الخلية الأساسية للشبكة المكعبة الممركزة (CC)

3.1.3 الشبكة المكعبة الممركزة الوجوه (CFC)

تحتوي على عقدة وسط كل سطح من السطوح الستة للمكعب بالإضافة للعقد الثمانية عند زواياه الركنية. عدد العقد المنسوبة للخلية المكعبة = 4، إحداثياتها :

$$)(0,0,0),\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$$

- إيجاد خلية أساسية للشبكة (CFC) (الشكل 9.1).

أشعة الانسحاب الأساسية $(\vec{a'},\vec{b'},\vec{c'})$ بدلالة الأشعة $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ (أشعة غير أساسية) المنطبقة على أحرف المكعب:

$$\begin{cases}\vec{a'}=\frac{1}{2}(\vec{b}+\vec{c})\\ \vec{b'}=\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{c})\\ \vec{c'}=\frac{1}{2}(\vec{a}+\vec{b})\end{cases}\Rightarrow\begin{cases}\vec{a'}=\frac{a}{2}(\vec{j}+\vec{k})\\ \vec{b'}=\frac{a}{2}(\vec{i}+\vec{k})\\ \vec{c'}=\frac{a}{2}(\vec{i}+\vec{j})\end{cases}\qquad(4.1)$$

$(\vec{i},\vec{j},\vec{k})$ أشعة الوحدة في اتجاه المحاور (OX, OY, OZ) على الترتيب.

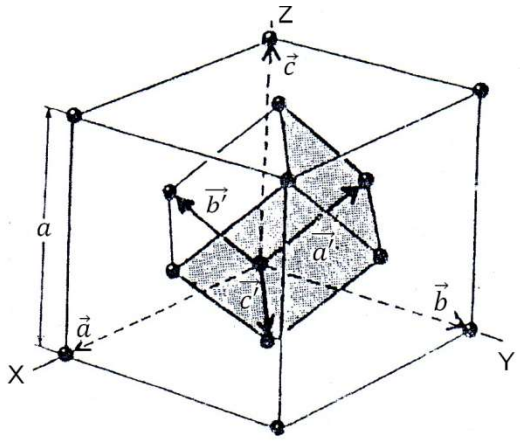
الخلية الأساسية للشبكة CFC المرتكزة على الأشعة $(\vec{a'},\vec{b'},\vec{c'})$ هو متوازي سطوح أضلاعه متساوية $\left|\vec{a'}\right|=\left|\vec{b'}\right|=\left|\vec{c'}\right|=\frac{a\sqrt{2}}{2}$ وزاويته تحسب من العلاقة:

$$\cos\theta=\frac{\vec{a'}.\vec{b'}}{\left|\vec{a'}\right|.\left|\vec{b'}\right|}=\frac{\frac{a^2}{4}}{\frac{a\sqrt{2}}{2}.\frac{a\sqrt{2}}{2}}=\frac{a^2/4}{\frac{a^2}{2}}=\frac{1}{2}\rightarrow\theta=60°$$

بنفس الطريقة نجد: $\left(\vec{b'},\vec{c'}\right)=\left(\vec{a'},\vec{c'}\right)=60°$

حجم الخلية الأساسية للشبكة CFC: $V'=\left|(\vec{a'}\wedge\vec{b'}).\vec{c'}\right|$

نجد: $V' = \frac{a^3}{4} = \frac{1}{4}$ حجم الخلية الاصطلاحية (تحتوي على 4 عقد)



الشكل 9.1: الخلية الأساسية للشبكة المكعبة الممركزة الوجوه (CFC)

2.3 مصطلحات

1.2.3 العدد التناسقي Z

يسمى أيضا عدد الحوار المباشر وهو عدد الذرات التي تقع في أقرب جوار بذرة ما في تركيب بلوري.

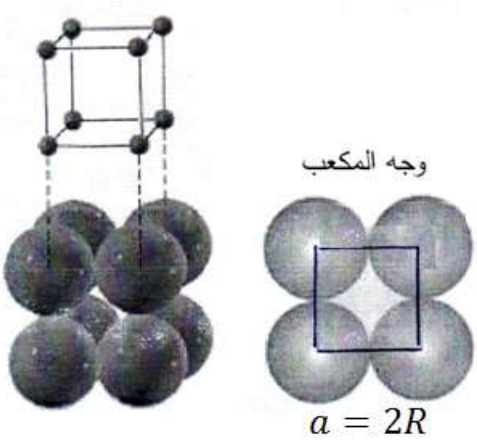
2.2.3 الشعاع الذري

نفترض أن الذرات عبارة عن كرات مصممة متماثلة وغير قابلة للانضغاط نصف قطرها R وأن مراكز هذه الكرات عقدا. ترتب هذه الكرات للحصول على شبكة مكعبة CS، CC وCFC. نحصل على ما يلي:

- **البنية CS:**

$$a = 2R \rightarrow R = \frac{a}{2} \qquad (5.1)$$

عند تعبئة البنية CS فإن الذرات تتلامس في اتجاه أحرف المكعب كما هو موضح في الشكل 10.1.

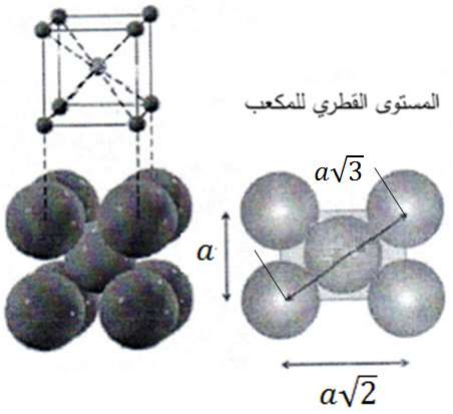


الشكل 10.1: تلامس الذرات في البنية CS

- **البنية CC:**

تتلامس الذرات في الاتجاه القطري للمكعب (الشكل 11.1)

$$4R = a\sqrt{3} \rightarrow R = \frac{a\sqrt{3}}{4} \quad (6.1)$$

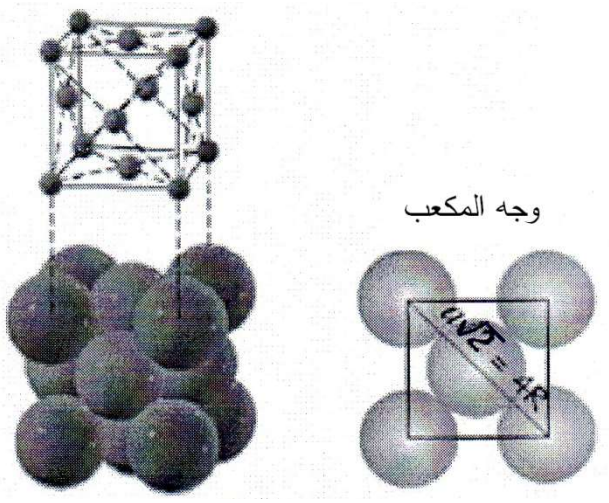


الشكل 11.1: تلامس الذرات في البنية CC

- **البنية CFC:**

عند تعبئة البنية CFC تتلامس الذرات الستة للمكعب كما هو موضح في الشكل 12.1.

$$4R = a\sqrt{2} \rightarrow R = \frac{a\sqrt{2}}{4} \quad (7.1)$$



الشكل 12.1: تلامس الذرات في البنية CFC

3.2.3 كثافة التعبئة

هي نسبة الحجم المعبأ من طرف ذرات الخلية على حجم الخلية.

$$c = \frac{\text{الحجم المشغول من قبل الذرات}}{\text{الحجم الكلي للخلية}} = \frac{nV_{atome}}{V_{maille}} = \frac{n.\frac{4}{3}\pi R^3}{V_{maille}} \qquad (8.1)$$

n: هو عدد الذرات في الخلية و V_{atome} حجم الذرة و R نصف قطرها

- **البنية CS:**

نجد $c = \frac{1\times\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(\frac{a}{2})^3}{a^3} = 0{,}52 = 52\%$

معنى هذا أن الذرات تشغل فقط 52% من حجم الخلية المكعبة.

- **البنية CC:**

$$c = \frac{2\times\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{2\times\frac{4}{3}\pi(\frac{a\sqrt{3}}{4})^3}{a^3} = 0{,}68 = 68\%$$

معنى هذا أن الذرات تشغل فقط 68% من حجم الخلية المكعبة.

- **البنية CFC:**

$$c = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{4\times\frac{4}{3}\pi(\frac{a\sqrt{2}}{4})^3}{a^3} = 0{,}74 = 74\%$$

الذرات تشغل 74% من حجم الخلية المكعبة.

الجدول 2.1 يلخص خواص الشبكة المكعبة.

الجدول 2.1: خواص الشبكة المكعبة

نوع الشبكة	CS	CC	CFC
حجم الخلية الاصطلاحية	a^3	a^3	a^3
حجم الخلية الأساسية	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
عدد العقد في الخلية الاصطلاحية	1	2	4
العدد التناسقي Z	6	8	12
المسافة بين أقرب عقدتين	a	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\frac{a}{\sqrt{2}}$
الشعاع الذري R	$\frac{a}{2}$	$a\frac{\sqrt{3}}{4}$	$a\frac{\sqrt{2}}{4}$
كثافة التعبئة (%)	52	68	74

4. أمثلة على بعض البنيات البلورية البسيطة والشهيرة

1.4 البنية CFC

تتبلور معظم العناصر الكيميائية بشبكات غير معقدة، فيوجد حوالي 20 عنصرا يتبلور مكونا شبكة CFC (قاعدتها ذرة واحدة) من بينها الغازات النادرة Ne, Ar, Kr, Xe وبعض المعادن مثل: Pt, ...

Pb, Ca, Feδ, Cu, Al

2.4 البنية CC

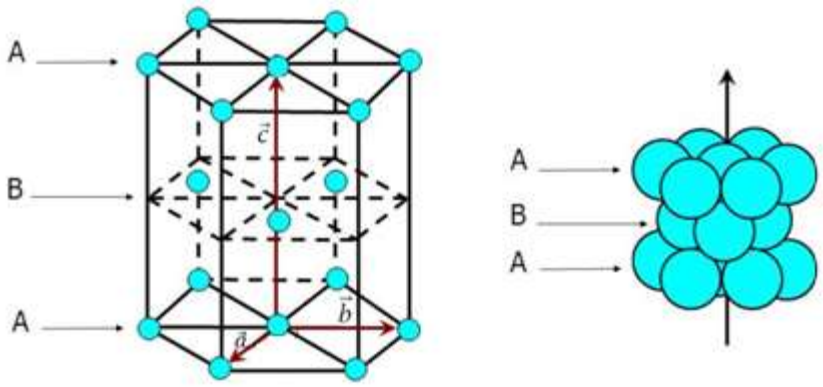
من بين العناصر المتبلورة في البنية CC نذكر المعادن القلوية: Li, Na, K, Rb, Cs ومن المعادن الانتقالية: Fe_{α}, Cr, V.

3.4 البنية السداسية المتراصة HC

البنية السداسية المتراصة **HC** عبارة عن تسلسل طبقات ... AB, AB. ففي الطبقة A تلامس كل ذرة ست ذرات أخرى تحيط بها، أما الطبقة B تكون بنفس الكيفية بشرط أن تلامس كل ذرة فيها ثلاث ذرات من الطبقة A (الشكل 13.1).

الخلية الموشورية السداسية تحتوي على ثلاثة خلايا أولية وعند أخذ القاعدة عبارة عن ذرة واحدة نتحصل على شبكة ليست برافية ولكن عند أخذ قاعدة تتكون من ذرتين إحداثياتها: $(0,0,0)(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$ تتكون شبكة سداسية بسيطة (شبكة برافية)، خليتها الأساسية مكونة من الأشعة الأساسية $(\vec{a},\vec{b},\vec{c})$ حيث $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$، $|\vec{c}| = c$ و $\left(\widehat{\vec{a},\vec{b}}\right) = 120°$ والشعاع $\vec{c}$ عمودي على المستوى المتكون من الشعاعين $\vec{a}$ و$\vec{b}$.

في البنية السداسية المتراصة، العدد التناسقي Z=12، كثافة التعبئة C=74% والنسبة $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$. من بين العناصر التي تتبلور في التركيب HC: Be, Mg, Zn, Cd.....



الشكل 13.1: البنية السداسية المتراصة HC

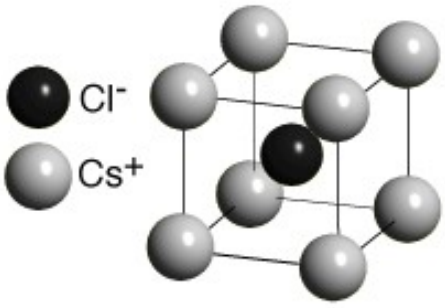
4.4 البنية من النوع CsCl

خلية التركيب البلوري لكلوريد السيزيوم مكعبة ثابتتها $a = 4{,}12\ A°$ ، تحتوي على أيونات Cs^+ في رؤوس المكعب وأيون Cl^- في مركز المكعب (الشكل 14.1). يحيط بكل أيون من نوع معين 8 أيونات من النوع الآخر (Z=8).

شبكة برافي لكلوريد السيزيوم مكعبة بسيطة قاعدتها مكونة من أيونين:

$$Cs^+(0,0,0), Cl^-(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$$

ومن المركبات التي لها بنية CsCl نذكر: BeNi, BeCo, CsI, LiHg, CsBr



الشكل 14.1 : بنية CsCl

5.4 البنية من النوع NaCl

خلية التركيب البلوري لملح الطعام (كلوريد الصوديوم) NaCl مكعبة ثابتتها $a = 5{,}64A°$ بحيث كل أيون Na^+ يكون محاطا بشكل متناظر بستة أيونات Cl^- والعكس بالعكس (Z=6) (الشكل 15.1).

تحتوي خلية التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم على 4 جزيئات NaCl أيوناتها تحتل المواقع التالية:

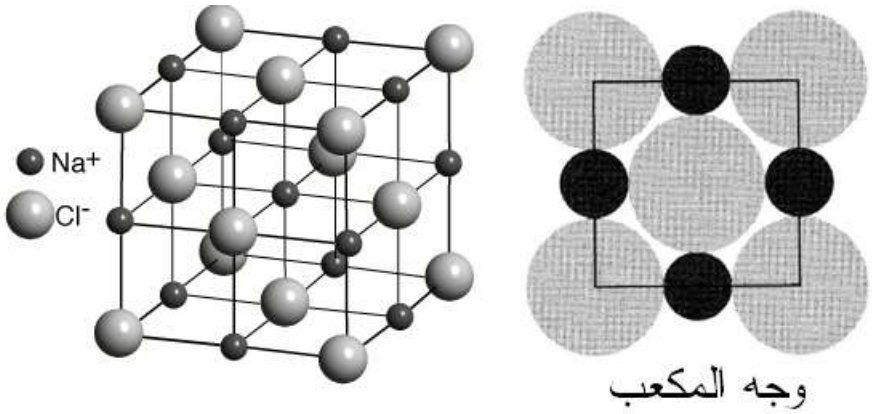
$$Cl^-(0,0,0),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$$

$$Na^+\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},0,0\right),\left(0,\frac{1}{2},0\right),\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$$

أما شبكة برافي لكلوريد الصوديوم فهي مكعبة ممركزة الوجوه CFC قاعدتها متكونة من أيونين:

$$Cl^-(0,0,0), Na^+\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$$

من بين المركبات الكيميائية التي تتبلور في صورة NaCl نذكر البلورات الأيونية: LiF, LiH, KCl .....MgO, CaO, PbS, KBr, AgBr



الشكل 15.1: بنية NaCl

6.4 بنية الماس

الماس هو كربون متبلور، الخلية الاصطلاحية للتركيب البلوري للماس مكعبة تحتوي على ثمانية ذرات كربون، حيث تشغل ذرات الكربون رؤوس المكعب ومراكز وجوهه قاسمة إياه إلى ثمانية مكعبات

صغيرة وتحتل أربع ذرات كربون مراكز أربعة من هذه المكعبات، وفي هذه الحالة تحاط كل ذرة كربون بأربع ذرات مجاورة (الشكل 16.1).

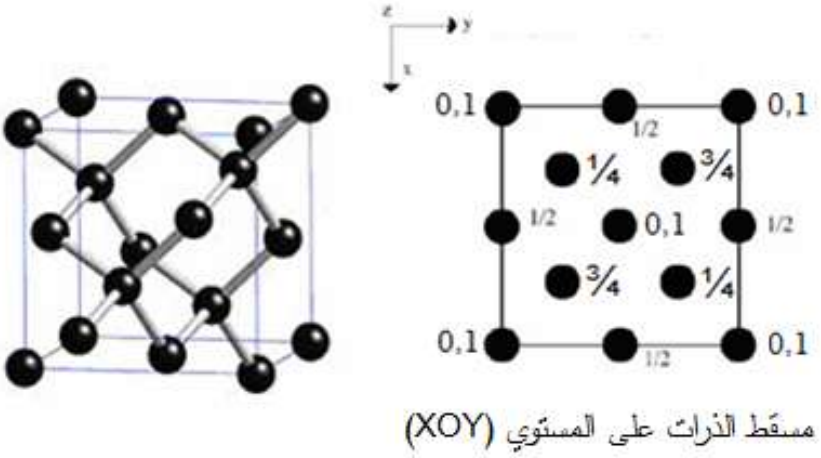
إحداثيات هذه الذرات :

$$(0,0,0),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$$

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

شبكة الماس ليست برافية عندما تستبدل كل ذرة بعقدة ولكن يمكن اعتبارها كشبكة برافي مع قواعد عقدية. شبكة برافي للماس هي CFC ومع كل عقدة ترتبط قاعدة متكونة من ذرتين إحداثياتهما: $(0,0,0),\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$.

من بين العناصر التي تتبلور في هيئة الماس: C (الكربون)، Si، Ge.



الشكل 16.1: بنية الماس

7.4 بنية ZnS

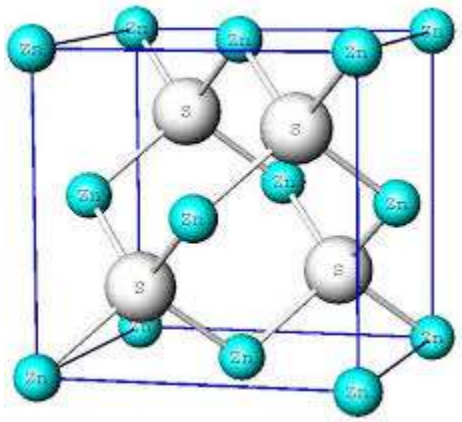
خلية التركيب البلوري (ZnS) مكعبة تحتوي على 4 ذرات من Zn و4 ذرات S (الشكل 17.1)

إحداثياتها: $Zn: (0,0,0),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$

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

بنية ZnS هي CFC مع قاعدة تتكون من ذرتين: $Zn\ (0,0,0), S\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$.

من بين المركبات ذات الصيغة AB التي تتبلور في هيئة الماس نذكر ZnS، CdS، InAs، SiC،... في هذه المركبات تصبح شبكة برافي هي CFC قاعدتها مشكلة من ذرتين: ذرة صنف A تقع في إحدى مواقع ذرات CFC وذرة من الصنف B تقع أحد مواقع شبكة CFC ثانية مزاحة بالنسبة للشبكة الأولى وبإتجاه قطرها بمقدار ربع القطر.



الشكل 17.1: بنية ZnS (blende)

ملاحظات:

تعرف ظاهرة التآصل في علم البلورات بوجود العنصر في أكثر من شكل بلوري.

- يتبلور المركب ZnS وفق شكلين بلوريين: blende ذو بنية مكعبة وفورتزيت (Wurtzite) ذو بنية سداسية.
- يتبلور الكاربون C وفق شكلين: الغرافيت ذو بنية سداسية والماس ذو بنية مكعبة.

5. الاتجاهات البلورية والمستويات البلورية

1.5 مقدمة

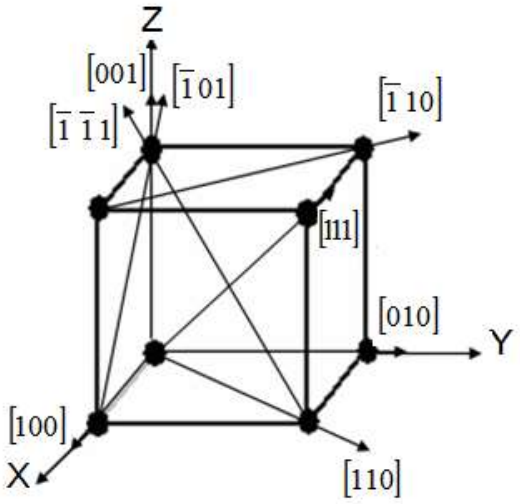
إن الخواص الفيزيائية ليست واحدة لجميع الاتجاهات لذلك كان من الضروري إيجاد طريقة لتعيين الاتجاهات ولتحديد المستويات البلورية. هذه الطريقة تعتمد على اختيار محاور بلورية (OX,OY,OZ) بحيث أن مبدأه منطبق على إحدى العقد منطبقة أو موازية إلى أحرف الخلية الاصطلاحية.

2.5 قرائن الاتجاهات (قرائن فيس)

يحدد اتجاه الشعاع البلوري الذي تقع بدايته في مبدأ المحاور بإحداثيات أول عقدة يمر بها. هذه الإحداثيات تسمى بقرائن الاتجاه أو الشعاع. إذا كانت إحداثيات العقدة (uvw) فإن الاتجاه يرمز له [uvw].

ملاحظات:

1. إذا تعامد الشعاع مع محور بلوري فإن معامل فيس الموافق له يساوي الصفر.
2. إذا كان مسقط الشعاع على محور معين سالبا يكون معامل فيس الموافق له سالبا.



الشكل 18.1: بعض الاتجاهات البلورية

3.5 عائلة الأشعة المتكافئة

هي الأشعة التي تنطبق على بعضها عند إجراء عملية تناظر خاصة بالبلورة المدروسة. ويستعمل الرمز <uvw> للإشارة إلى عائلة الأشعة المتكافئة.

مثال: العائلة <111> تحتوي على الاتجاهات:

$$\langle 111\rangle : [111],[\bar{1}11],[1\bar{1}1],[11\bar{1}],[\bar{1}\bar{1}1],[\bar{1}1\bar{1}],[1\bar{1}\bar{1}],[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

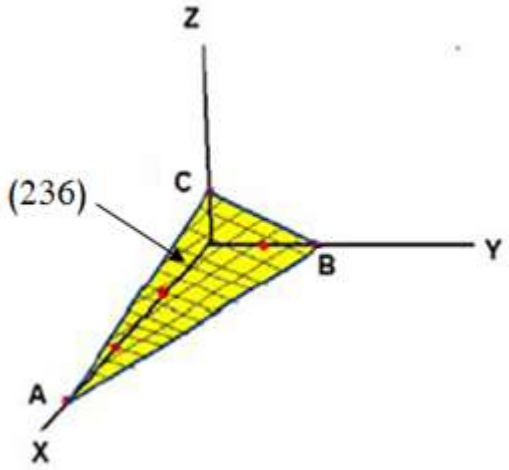
4.5 قرائن المستويات (قرائن ميلر)

معاملات ميلر هي طريقة رياضية وصفية لتوجه المستوى البلوري أو مجموعة المستويات البلورية ضمن الشبكة البلورية المتعلقة بخلية الوحدة والتي ابتكرتها العالم ميلر. هذه المعاملات مفيدة لفهم العديد من الظواهر في علم المواد مثال العيوب البلورية وحركتها التي تحدد الخواص الميكانيكية للمادة. تعين معاملات ميلر كما يلي:

1. تحدد تقاطع المستوى البلوري مع المحاور البلورية (OX,OY,OZ) ونعبر عن إحداثياتها كأعداد بواسطة أطوال المتجهات $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ولتكن هذه الإحداثيات (m,n,p).
2. نأخذ مقلوب هذه المقاطع $(\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{p})$ ثم نضربها بمضاعفها المشترك الأصغر والنتيجة تمثل قرائن ميلر (hkl) للمستوى البلوري.

مثال:

نقاط تقاطع المستوى مع المحاور (OX,OY,OZ) هي النقاط: A,B,C بنسب 3a, 2b, 1c نأخذ مقلوب هذه الأعداد: 1، $\frac{1}{2}$، $\frac{1}{3}$ وبضرب المقلوبات بمضاعفها المشترك الأصغر 6 نحصل على معاملات ميلر h=2, k=3, l=6 أي: (hkl)=(236) (الشكل 19.1).



الشكل 19.1: مثال لتعيين قرائن ميلر لمستوى بلوري

ملاحظات:

1. إذا وازى المستوى (hkl) محورا معينا فإن معامل ميلر الموافق لهذا المحور يساوي صفرا.
2. إذا قطع مستوى محور معين من جهته السالبة يكون معامل ميلر الموافق له سالبا ويكتب مثلا $\bar{h}$.
3. المستوى (200) هو المستوى الموازي لـ (100) ويقطع المحور X في $\frac{a}{2}$.
4. المستوى (hkl) هو مستوى عمودي على الاتجاه البلوري [hkl].

5.5 عائلة المستويات المتكافئة

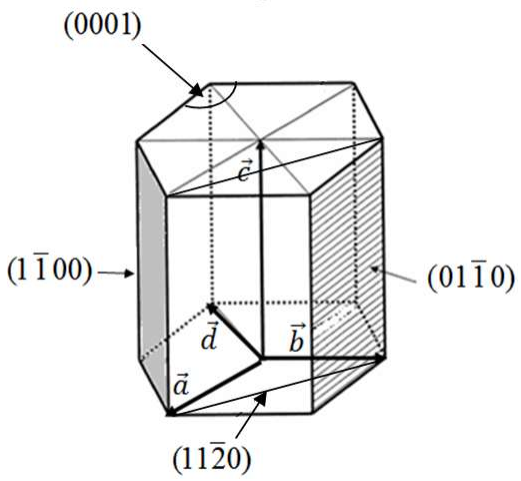
يستعمل الرمز {hkl} لعائلة المستويات المتكافئة (مستويات تشترك مع بعضها بعناصر تناظر خاصة بالبلورة).

مثال: أوجه المكعب تكون العائلة {100} وتشمل المستويات:

(100), (010), (001), (100), (010), (001)

6.5 معاملات ميلر للشبكات السداسية

تستعمل قرائن ميلر لكافة بلورات الشبكات ما عدا بلورات الشبكة السداسية فإنها توصف باستعمال أربعة قرائن (hkil) موافقة لاستعمال أربعة أشعة $(\vec{a},\vec{b},\vec{c},\vec{d})$ حيث الشعاع الإضافي $\vec{d}$ معرف كما يالي: $\vec{d} = -(\vec{a}+\vec{b})$ وتكون الزوايا بين الأشعة $(\vec{a},\vec{b},\vec{d})$ فيما بينها تساوي $120°$ أما الشعاع $\vec{c}$ فيبقى عمودي على المستوي الحامل $(\vec{a},\vec{b},\vec{d})$ (الشكل 20.1). أما المعاملات فتسمى هنا معاملات (ميلر–برافي) ونستخدم فيها نفس الطريقة السابقة في الحساب لإيجاد معاملات ميلر وقيمة i تكون بالمقابل $i = -(h+k)$.



الشكل 20.1: بعض المستويات البلورية في البنية السداسية

7.5. الاتجاه المكثف والمستوى المكثف

نسمي الاتجاه المكثف كل اتجاه يحتوي على أكبر عدد ممكن من العقد مقارنة مع الاتجاهات الأخرى وعادة ما يكون في الاتجاه المكثف تلامس للذرات. كما نسمي المستوى المكثف المستوى الحاوي على أكبر من العقد مقارنة بمستويات أخرى.

مثال: في الشبكة المكعبة الممركزة CC فإن <111> هي عائلة الاتجاه المكثف و{110} هي عائلة المستويات الأكثر كثافة.

6 .الشبكة المعكوسة

تتمتع الشبكات البلورية بخاصية الدورية الفضائية الناتجة من التناظر الانسحابي. هذه الفورية تشمل التوزيع الالكتروني لكل ذرة والتوزيع الذري وتوزيع الجهد الكهروستاتيكي داخل البلورة.

لنعتبر الدالة الدورية $f(\vec{r})$ داخل الشبكة والتي تصف خاصية التوزيع الذري، $\vec{r}$ يمثل موضع أي عقدة من العقد.

شروط التناظر الانسحابي للدالة $f(\vec{r})$ يعطى بالعلاقة:

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{T}) \qquad (9.1)$$

$\vec{T}$: شعاع الانسحاب.

حسب نظرية فوريه الفضائية فإن الدالة الدورية $f(\vec{r})$ يمكن أن تكتب على الشكل التالي:

$$f(\vec{r}) = \sum_G F_G e^{i\vec{G}\vec{r}} \qquad (10.1)$$

$\vec{G}$ شعاع في فضاء فوريه يسمى شعاع الشبكة المعكوسة وهو يحدد مواقع عقد شبكة معينة تسمى بالشبكة المعكوسة لشبكة برافي (الشبكة المباشرة) .

لدينا: $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{T})$

$$\sum_G F_G e^{i\vec{G}\vec{r}} = \sum_G F_G e^{i\vec{G}(\vec{r}+\vec{T})}$$

$$\Rightarrow e^{i\vec{G}.\vec{T}} = 1 \Rightarrow \vec{G}.\vec{T} = 2\Pi q \qquad (11.1)$$

q: عدد صحيح.

1.6 أشعة أساس الشبكة المعكوسة

أشعة أساس الشبكة المعكوسة تعطى بالعلاقات التالية:

$$\overrightarrow{a^*} = \frac{2\pi}{V}\left(\vec{b} \wedge \vec{c}\right) \quad (12.1)$$

$$\overrightarrow{b^*} = \frac{2\pi}{V}\left(\vec{c} \wedge \vec{a}\right) \quad (13.1)$$

$$\overrightarrow{c^*} = \frac{2\pi}{V}\left(\vec{a} \wedge \vec{b}\right) \quad (14.1)$$

حيث: $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ الأشعة الأساسية للشبكة المباشرة.

V: حجم الخلية الأساسية: $V = \left|\left(\vec{a} \wedge \vec{b}\right).\vec{c}\right|$

يكتب شعاع الشبكة المعكوسة $\vec{G}$ بدلالة أشعة الأساس:

$$\vec{G} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*} \quad (15.1)$$

حيث: h، k وl أعداد صحيحة

العلاقات: (12.1)، (13.1) و (14.1) تحقق:

$$\begin{cases} \vec{a}.\overrightarrow{a^*} = \vec{b}.\overrightarrow{b^*} = \vec{c}.\overrightarrow{c^*} = 2\pi & (16.1) \\ \vec{a}.\overrightarrow{b^*} = \vec{a}.\overrightarrow{c^*} = \vec{b}.\overrightarrow{c^*} = \vec{b}.\overrightarrow{a^*} = \overrightarrow{b^*}.\vec{c} = \vec{c}.\overrightarrow{a^*} = 0 & (17.1) \end{cases}$$

2.6. خواص الشبكة المعكوسة

1. الأشعة $(\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*}, \overrightarrow{c^*})$ تحدد الخلية الأساسية للشبكة المعكوسة (ينتسب لها عقدة واحدة من عقد الشبكة المعكوسة) حجمها:

$$\mathrm{v}^* = \frac{(2\pi)^3}{\mathrm{v}} \quad (18.1)$$

2. إذا كان $\vec{T}$ شعاع من الشبكة المباشرة و$\vec{G}$ شعاع من الشبكة المعكوسة فإن: $\vec{\mathrm{T}}.\vec{G} = 2\pi q$ (q: عدد صحيح)

البرهان: $\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$

$$\vec{G} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$$

$$\vec{T}.\vec{G} = (m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}).(h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*})$$

$$= 2\pi(m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}) = 2\pi q$$

وذلك بإستعمال العلاقات (16.1) و(17.1) وq: عدد صحيح.

3.الشعاع $\vec{G} = h\overrightarrow{a^*} + k\overrightarrow{b^*} + l\overrightarrow{c^*}$ من الشبكة المعكوسة عمودي على المستوى (hkl) من الشبكة المباشرة لجميع شبكات برافي.

4.طويلة الشعاع $\vec{G}_{(hkl)}$ تساوي $\frac{2\pi}{d_{hkl}}$ حيث d_{hkl} هي المسافة بين المستويات البلورية المتوازية (hkl) العمودية على $\vec{G}_{(hk\ )}$.

$$\left|\vec{G}_{hkl}\right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \qquad (19.1)$$

5.الشبكة المعكوسة للشبكة المعكوسة هي الشبكة المباشرة.

3.6 منطقة بريلوان

منطقة بريلوان هي خلية فيكنر–زايتس في فضاء الشبكة المعكوسة وهي خلية أساسية تصميمها يشبه تماما تصميم خلية فيكنر–زايتس في الشبكة المباشرة.

مثال تطبيقي: أوجد الشبكة المعكوسة للشبكة المكعبة الممركزة CC ثم عين منطقة بريلوان الأولى.

الأشعة الأساسية للشبكة المعكوسة تعطى بالعلاقات:

$$(*)\begin{cases} \overrightarrow{a^*} = \dfrac{2\pi}{v}(\vec{b}\wedge\vec{c}) \\ \overrightarrow{b^*} = \dfrac{2\pi}{v}(\vec{c}\wedge\vec{a}) \\ \overrightarrow{c^*} = \dfrac{2\pi}{v}(\vec{a}\wedge\vec{b}) \end{cases}$$

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ الأشعة الأساسية للشبكة CC و V حجمها:

$$\begin{cases} \overrightarrow{a'} = \dfrac{a}{2}(-\vec{\imath} + \vec{\jmath} + \vec{k}) \\ \overrightarrow{b'} = \dfrac{a}{2}(\vec{\imath} - \vec{\jmath} + \vec{k}) \\ \overrightarrow{c'} = \dfrac{a}{2}(\vec{\imath} + \vec{\jmath} - \vec{k}) \end{cases}$$

حجم الخلية الأساسية $V = \left|\left(\vec{a} \wedge \vec{b}\right).\vec{c}\right| = \frac{a^3}{2}$

بتعويض عبارات $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ في العلاقات (*) نجد:

$$\begin{cases} \overrightarrow{a^*} = \dfrac{2\pi}{v}(\vec{\jmath} + \vec{k}) \\ \overrightarrow{b^*} = \dfrac{2\pi}{v}(\vec{\imath} + \vec{k}) \\ \overrightarrow{c^*} = \dfrac{2\pi}{v}(\vec{\imath} + \vec{\jmath}) \end{cases}$$

الأشعة $\overrightarrow{a^*}, \overrightarrow{b^*}, \overrightarrow{c^*}$ هي الأشعة الأساسية لشبكة CFC ولكن طول ضلع خليتها الأولية (المكعبة) هو $\frac{4\pi}{a}$ ومنه الشبكة المعكوسة للشبكة CC هي شبكة CFC ثابتتها $\frac{4\pi}{a}$.

حدود منطقة بريلوان هي منتصفات الأشعة:

$$\frac{2\pi}{a}(\pm\vec{\imath}.\pm\vec{\jmath}), \frac{2\pi}{a}(\pm\vec{\jmath}.\pm\vec{k}), \frac{2\pi}{a}(\pm\vec{\imath}.\pm\vec{k})$$

يوجد 12 شعاع يحدد منطقة بريلوان للشبكة CC على هيئة اثني عشرة معيني (أي له 12 سطحا متشابها بهيئة معين).