

## الباب الثانى

### التركيب البلورى للمواد الصلبة Crystalline Structure of Solids

تمتلك البلورات ترتيبا هندسيا منتظما لانهاأيا للتركيب الداخلى فى الأبعاد الثلاثة ، أى يكون التركيب دوريا حيث يتكون ما يسمى بالشبكية البلورية (crystal lattice) وتمثل الذرات (الأيونات أو الجزيئات) عقد هذه الشبكية.

#### الشبكية الفراغية أو شبكية برافى Bravias Lattice

فى عام ١٨٤٨م أدخل برافى مفهوم الشبكية الفراغية لوصف تركيب أى جسم بلورى ، وتتميز شبكية برافى بالتركيب الدورى المتكون نتيجة تكرر عناصر البلورة (عقد البلورة) ، حيث يمكن أن تمثل كل عقدة من عقد البلورة ذرة مفردة ، مجموعة ذرات ، جزيء أو أيون. ومفهوم شبكية برافى يعكس فقط المواضع الهندسية لعناصر البلورة بغض النظر عن نوعية هذه العناصر.

#### تعريف الشبكية الفراغية

هناك تعريفان متكافئان لشبكية برافى الفراغية هما :

أ-هى التركيب الدورى اللانهائى المتكون من نقط منفصلة لكل منها نفس النظام الفراغى من حيث الموضع والاتجاه بغض النظر عن اختيار أى من هذه النقط كنقطة بداية.

ب-هى النظام الفراغى المتكون من كل النقط ذات نصف قطر المتجه  $\mathcal{R}$  المعطى

$$\mathcal{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 = \sum_{i=1}^3 n_i\mathbf{a}_i \quad (2-1)$$

بالعلاقة الآتية:

حيث  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  أى ثلاثة متجهات غير واقعة فى مستوى واحد وتسمى المتجهات

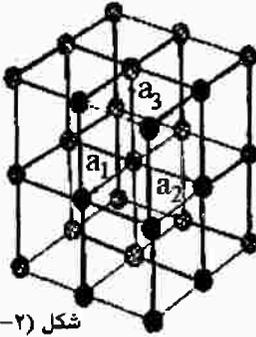
الأساسية،  $n_3, n_2, n_1$  تأخذ كل الأعداد الصحيحة الممكنة.

يبين شكل (١-٢) المتجهين الأساسيين  $a_1, a_2$  لجزء من شبكية برافى فى مستوى واحد، حيث يمكن بواسطتهما تمثيل نقط الشبكية  $\mathcal{R}$  بأخذ كل القيم المختلفة لكل من  $n_2, n_1$ ، فمثلا النقطة P تتصف بنصف قطر المتجه  $\mathcal{R} = a_1 + 2a_2$ ، ونصف قطر المتجه عند Q هو  $\mathcal{R} = -a_1 + a_2$ .

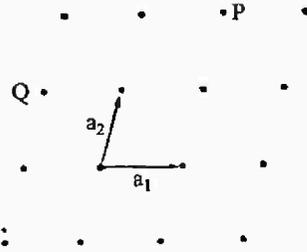
واضح أن هذه الشبكية تحقق كلا التعريفين السابقين لأن كل عناصرها متكافئة فراغيا من حيث الموضع واتجاه الانتقال.

يبين شكل (٢-٢) إحدى الشبكيات الفراغية المعروفة بالشبكية المكعبة البسيطة (simple cubic S.C.)، حيث يمكن اختيار المتجهات الأساسية الثلاثة لها بالصورة الآتية: ( $a_1 = a\hat{x}, a_2 = a\hat{y}, a_3 = a\hat{z}$ ).

٤



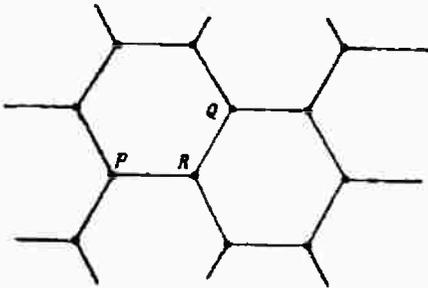
شكل (٢-٢)  
شبكية مكعبة بسيطة (S.C.)



شكل (١-٢)  
شبكية برافى فى مستوى واحد

وكما هو واضح، فإن كلا من الموضع الفراغية للعقد البلورية فى الشبكية واتجاه

المتجهات الأساسية فيها لا يتغيران، أى أن عناصرها متكافئة فراغيا وبالتالي فهى تحقق تعريف برافى للشبكية الفراغية. أما التركيب المكون من تقط متجاورة والذى يشبه خلية النحل Honey Comb (شكل ٣-٢) فإنه لا يحقق تعريف برافى رغم أن مواضع عناصره تبدو متشابهة. وهذا بسبب عدم تطابق اتجاهات المتجهات الأساسية، حيث



شكل (٣-٢) : تركيب خلية النحل لا يحقق شروط برافى

يلزم إدارة الشكل بزواوية قدرها  $180^\circ$  عند الانتقال من نقطة إلى أخرى مجاورة لها. وعموماً يتحقق التماثل الانتقالي Translational symmetry عندما تتراح البلورة (أو وحدة الخلايا) موازية لنفسها من موضعها الحالي إلى موضع آخر، فإذا كانا متجهها  $\mathfrak{R}$  قبل وبعد إجراء عملية الإزاحة هما  $\mathfrak{R}'$ ،  $\mathfrak{R}$ ، على الترتيب، فإن:

$$\mathfrak{R}' = \mathfrak{R} + \mathbf{T}$$

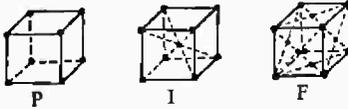
ويسمى  $\mathbf{T}$  متجه الانتقال أو الإزاحة الفراغية Space translational vector ويعبر عنه بمجموع مضاعفات المتجهات الأساسية  $a_1, a_2, a_3$ ، أي أن:

$$\mathbf{T} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

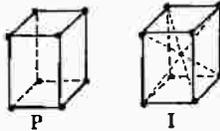
حيث  $m_3, m_2, m_1$  أعداد صحيحة.

ولقد بين برافى أنه لا يمكن أن يتواجد أكثر من ١٤ طريقة لترتيب النقاط في

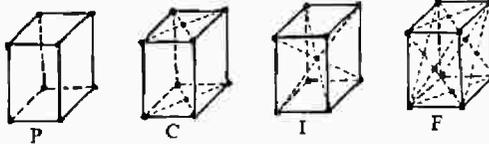
المكعبى  
Cubic  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



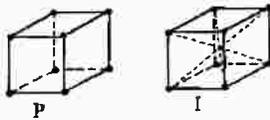
الرباعي القائم  
Tetragonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



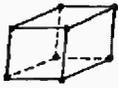
المحزى القائم  
Orthorhombic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



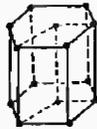
أحادي الميل  
Monoclinic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$



ثلاثي الميل  
Triclinic  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



السداسى  
Hexagonal  
 $a = b \neq c$   
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



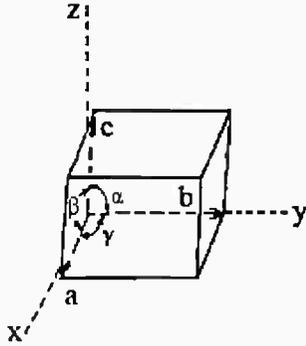
المعنى ثلاثي الميل  
Trigonal  
 $a = b = c$   
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



الفراغ بحيث تخضع لتعريف الشبكية الفراغية. شكل (٢-٤) يبين شبكيات برافى الأربع عشرة، حيث تسمى وحدات الخلايا التى تحتوى فقط على عقد عند الأركان بالخلايا البسيطة، أما وحدات الخلايا الأخرى فتسمى خلايا مركبة، وهى تحتوى على عقد إضافية فى مركز حجم الخلية أو فى مراكز الأوجه.

شكل (٢-٤) : شبكيات برافى.

ولتحديد نوع التنظيم للنقط في الخلية الفراغية يستخدم نظام المحاور كالمبين بشكل (٥-٢). وباختلاف أطوال المحاور والزوايا بينهم تنحصر الطرق الأربعة عشر في سبعة أنظمة فقط هي المكعب، المنشور الرباعي القائم، المنشور المعيني، المنشور أحادي الميل، المنشور متعدد الميول، المنشور السداسي القائم والمنشور ثلاثي التماثل. ويبين جدول (١-٢) الأنظمة السبعة وعناصر التماثل الأساسية الخاصة بها.



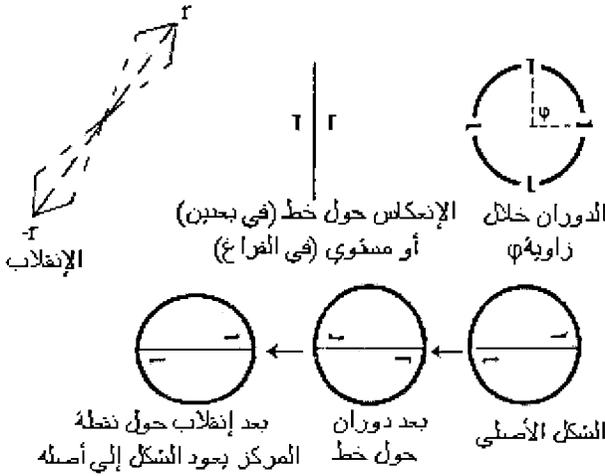
شكل (٥-٢) : نظام المحاور للشبكيات الفراغية

جدول (١-٢) : عناصر التماثل في الأنظمة السبعة للشبكية البلورية

نظام الشبكية	عناصر التماثل	أنواع الشبكية	خصائص الخلية الابتدائية
Triclinic منشور ثلاثي الميل	لا يوجد	P بسيطة	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinic أحادي الميل	محور دوراني $n = 2$	P I متمركز القاعدة	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Orthorhombic معيني قائم	ثلاثة محاور دورانية $n = 2$	P C I (متمركز الحجم) F (متمركز الأوجه)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal رباعي قائم	محور دوراني $n = 4$	P I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic مكعبي	أربعة محاور دورانية $n = 3$	P I F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal سداسي قائم	محور دوراني $n = 6$	P	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 120^\circ$
Trigonal (Rhombohedral) ثلاثي التماثل	محور دوراني $n = 3$	P	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

## عناصر التماثل في البلورة

يقال إن البلورة تملك محور تماثل دورانيا من النوع  $n$  عندما يعيد الدوران بزاوية  $\frac{360^\circ}{n}$  (حيث  $n$  عدد صحيح) البلورة لوضعها الأصلي. أما إذا رسم مستوى مار بمركز البلورة ليقسمها إلى نصفين متشابهين، حيث يعتبر هذا المستوى كمرآة ينعكس عليها أحد نصفي البلورة ليعطى النصف الآخر، فيقال حينئذ أن البلورة تملك مستوى تماثل. ويكون للبلورة مركز انقلاب إذا كانت كل نقطة موضوعة عند  $r$ . بالنسبة للمركز تملك نقطة مطابقة لها عند  $r$ . ويكون للبلورة محور دوران وانقلاب إذا أمكن إعادة البلورة لوضعها الأصلي بالدوران والانقلاب معا (شكل ٦-٢).



شكل (٦-٢) : الدوران والانعكاس والانقلاب كعناصر تماثل في التركيب البلوري

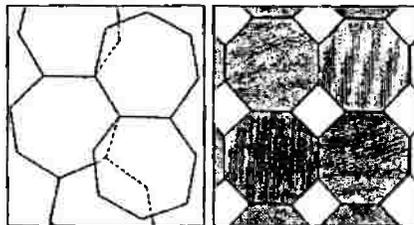
## زوايا الدوران المسموحة

كما ذكرنا، تملك البلورة محور تماثل دورانيا من الرتبة  $n$  (n-fold symmetry)  $n$  إذا كانت مواضع العقد لا تتغير بعد الدوران بزاوية قدرها  $\frac{2\pi}{n}$ . ولقد وجد أن ذلك يتحقق فقط عندما  $n = 1, 2, 3, 4, 6$  ولا يتحقق في حالة  $n = 5$  أو  $n < 6$ . ذلك لأن التماثل الانتقالي (translational symmetry) لا يتحقق إلا عندما  $n = 1, 2, 3, 4, 6$ . فكما يبين شكل (٧-٢) أن المضلعات الثلاثية والرباعية والسداسية يمكن رصها لتملأ فراغ الشبكية دون تداخل في المساحات أو ترك مساحات بينية، أي

تكون متماثلة فراغيا محققة بذلك تعريف برافى للشبكية الفراغية. في حين لا يتحقق ذلك للمضلعات الخماسية أو التي تمتلك أكثر من ستة أضلاع، وبالتالي فهي لا تحقق التماثل الانتقالي والدوراني. ويمكن التحقق من ذلك بمساعدة الشكل الهندسى البسيط الموضح فى شكل (٢-٨) لشبكية بللورية فى بعدين، حيث يتكون الصف A من الذرات ١، ٢، ...، (m-1)، m التي تبعد كل واحدة عن جاريتها بالمسافة a، وتكون المسافة بين الذرتين ١، m هي a (m-1). ولنفرض أن الدوران بزاوية  $\alpha$  يحقق التماثل فى هذه الشبكية. إذن بإجراء الدوران بزاوية  $\alpha$  ضد عقارب الساعة حول الذرة ٢ نجد أن الذرة ١ تنتقل إلى الموضع  $\bar{1}$ ، وبالمثل الدوران بزاوية  $\alpha$  مع عقارب الساعة حول الذرة (m-1) ينقل الذرة m إلى الموضع  $m'$ . واضح أن الذرتين  $m'$ ،  $\bar{1}$  تقعان فى الصف B وأن المسافة X بينهما لا بد أن تكون مضاعفات a مادام هذا الدوران يحقق تماثل تلك الشبكية، دعنا نعتبر أن  $X = pa$  حيث p عدد صحيح. فإذا كانت المسافة بين الذرتين (m-1)، 2 هي a (m-3) فإن المسافة X بين  $\bar{1}$ ،  $m'$  تكون هي:

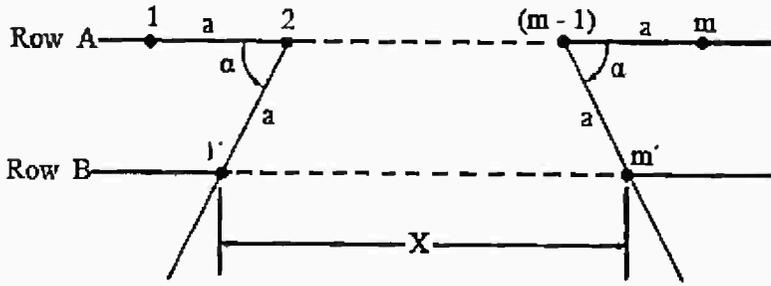
$$X = pa = (m - 3)a + 2a \cos \alpha$$

$$\therefore (p - m) = -3 + 2 \cos \alpha \quad (2 - 2)$$



شكل (٢-٧): التماثل الفراغى يتحقق للمضلعات الثلاثية، الرباعية، السداسية ولا يتحقق للمضلعات الخماسية أو للمضلعات ذات الأكثر من ستة أضلاع.

ولما كانت كل من m، p أعدادا صحيحة، فإن المقدار (p - m) هو عدد صحيح أيضا. وبما أن:  $-1 \leq \cos \alpha \leq 1$ ، فإن:  $-5 \leq p - m \leq -1$ .



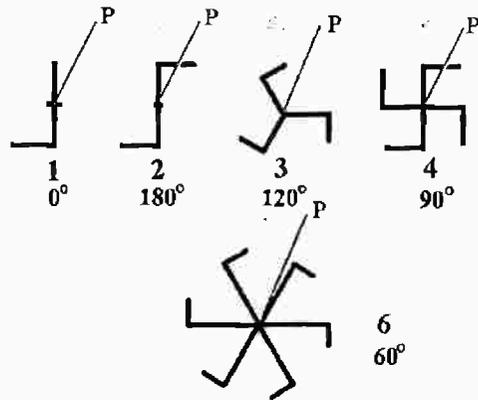
شكل (٨-٢): الدوران بزوايا  $\alpha$  لشبكية بللورية في بعدين

أى أن القيم المسموحة للمقدار  $(p - m)$  هي  $1, 2, 3, 4, 5$  فقط، وبالتالي تكون زوايا الدوران المسموحة هي فقط المدونة في جدول (٢-٢) والمحاور الخمسة المسموحة موضحة في شكل (٩-٢).

$p - m$	$\cos \alpha$	$\alpha$	n-fold
-1	1	0	1
-2	1/2	$2\pi/6=60^\circ$	6
-3	0	$2\pi/4=90^\circ$	4
-4	-1/2	$2\pi/3=120^\circ$	3
-5	-1	$2\pi/2=180^\circ$	2

جدول (٢-٢) : زوايا الدوران المسموحة لتحقيق تماثل الشبكية

شكل (٩-٢): محاور الدوران المسموحة، محور عمودي على مستوى الشكل



## شبكة لانهائية وبللورة محدودة

التعامل على مستوى نقط الشبكة ذات العدد الهائل يفترض امتدادا لانهاثيا للشبكة، رغم أن البللورة فى الحقيقة محدودة الأبعاد حتى لو كان حجمها كبيرا بدرجة كافية. كما أن تأثير محدودية البللورة على امتداد الشبكة اللانهاثى وعلى تماثل نقطها يكون مهماً لأن الجزء الأعظم من هذه النقط يقع بعيداً عن السطح. وعليه، فإن البللورات الحقيقية تعامل على أنها محدودة الحجم ولانهاثية الشبكة الفراغية.

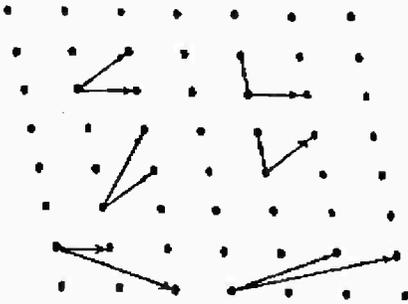
### أنواع التركيب البللورى البسيط

رغم سهولة استخدام التعريف الثانى لشبكة برفافى بسبب صياغته الرياضية، فإنه يرتبط بالصعوبات التالية:

١- لأى شبكة فراغية يمكن اختيار المتجهات الأساسية بعدد لانهاثى من الطرق غير المتكافئة (شكل ٢-١٠)، وبالتالي فإن الاختيار يكون أحيانا غير موفق.

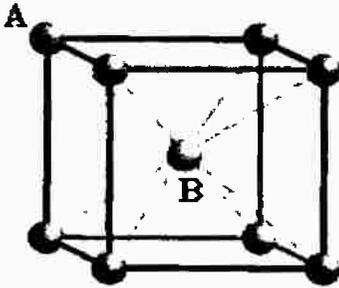
٢- عادة من مجرد النظر إلى التركيب الدورى لنقط الشبكة يمكن تحديد ما إذا كان التعريف الأول لشبكة برفافى يتحقق أم لا، وفى نفس الوقت فإنه غاية فى الصعوبة أن نقرر مباشرة هل توجد ثلاثية المتجهات الأساسية أم أنها غير موجودة. لذلك، دعنا نستعرض المثالين الهامين التاليين:

مثال ١: التركيب متمركز الحجم (B.C.C): لو تصورنا أن عقد الشبكة الفراغية الممثلة للتركيب البسيط هى من النوع A، فلو أضفنا عقدة من النوع B فى مركز كل خلية، فإن الشكل الناتج يعطى الشبكة الفراغية B.C.C كما فى شكل (٢-١١).



شكل (٢-١٠): طرق عديدة لاختيار المتجهات الأساسية

ويبدو لأول وهلة أن نقط المركز B ربما ترتبط مع التركيب الكلى للشبكية بعلاقة مختلفة عنها لعقد الأركان A، إلا أنه يمكن النظر لنقط المركز B على أنها عقد أركان لشبكية مكعبة بسيطة أخرى في مركزها عقدة من النوع A. ولذلك فإن الشبكية من النوع B.C.C يمكن اعتبارها على أنها إما شبكية من النوع البسيط تمثل عقدها النقط A مضافا إليها في مركز كل خلية عقدة من النوع B، أو أنها شبكية بسيطة عقدها من النوع B ويمثل عقدة المركز نقطة من النوع A، أى أن كل نقطة من نقط الشبكية يمكن أن تكون ركنية ويمكن أن تكون مركزية، لذلك فإن كل نقط الشبكية لها مواضع واتجاهات متطابقة، وهذا يحقق تعريف شبكية برفاي.



شكل (١١-٢) : الخلية الابتدائية للتركيب B.C.C

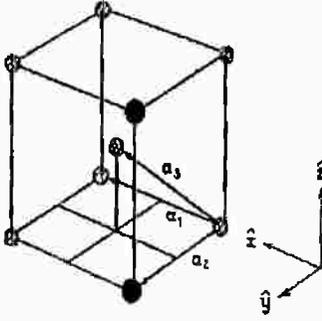
ويمكن اختيار المتجهات الأساسية الثلاثة للشبكية B.C.C كما في شكل (١٢-٢) كالتالي:

$$a_1 = a\hat{x} \quad , \quad a_2 = a\hat{y} \quad , \quad a_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (2-3)$$

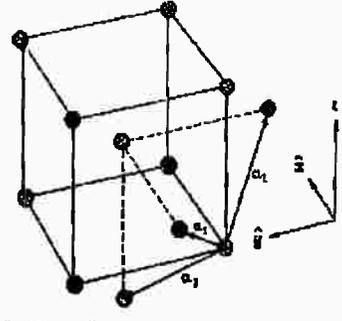
حيث اعتبرت إحدى عقد الأركان كبدية ثم أخذت المتجهات بينها وبين عقدتين ركنيتين وعقدة المركز. إلا أنه يوجد اختيار آخر يعطى تماثلا أكثر لثلاثية المتجهات الأساسية، وفيه تؤخذ المتجهات بين إحدى العقد الركنية وثلاثة من العقد المركزية الأربعة المحيطة بها شكل (١٣-٢)، وفي هذه الحالة تعطى المتجهات الأساسية للشبكية B.C.C بالصورة الآتية:

$$a_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \quad , \quad a_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \quad , \quad a_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (2-4)$$

ويحقق كلا الاختيارين تعريف برفاي للشبكية الفراغية المعطى بالعلاقة (١-٢)، حيث يمكن الحصول على كل نقط الشبكية بأخذ كل القيم الممكنة للأعداد  $n_1, n_2, n_3$ .



شكل (١٢-٢) المتجهات الأساسية للشبكية B.C.C.



شكل (١٣-٢) مجموعة متماثلة للمتجهات الأساسية للشبكية B.C.C

مثال ٢: التركيب متمركز الأوجه (F.C.C) Face Centered Cubic:

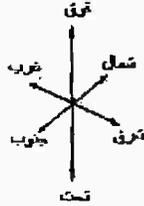
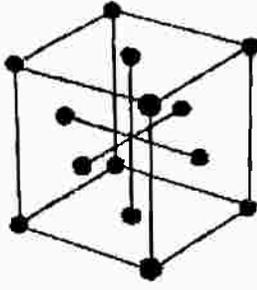
يمكن الحصول عليه بإضافة عقدة في مركز كل وجه من أوجه الخلية المكعبة لشبكية برافى البسيطة شكل (١٤-٢). ولإثبات أن كل النقط متكافئة، نعتبر الشبكية المكعبة البسيطة المكونة فقط من النقط الواقعة في مركز الأوجه الأفقية، نلاحظ أن النقط الركنية أصبحت تمثل عقدا مركزية لهذه الشبكية الجديدة، وبالمثل لكل أوجه الخلية الابتدائية، حيث يمكن إثبات أن كل العقد فى الشبكية F.C.C يمكن أن تكون عقدا مركزية أو عقدا ركنية، وبالتالي فإن الشبكية F.C.C تحقق تعريف برافى للشبكية الفراغية.

شكل (١٥-٢) يبين مجموعة متماثلة للمتجهات الأساسية فى حالة الشبكية F.C.C

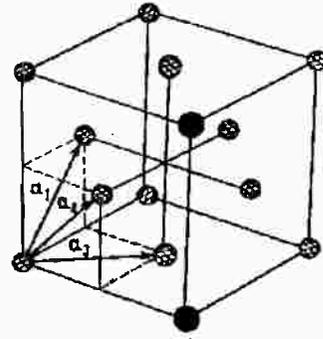
حيث:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \quad , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}) \quad , \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}) \quad (2-5)$$

ومما هو جدير بالذكر، أن الكثير من العناصر بالجدول الدورى تمتلك شبكيات بللورية إما من النوع F.C.C أو النوع B.C.C. جدول (٣-٢) يعطى بعضا من هذه العناصر والثابت البلورى  $a$  (Å) لها عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوى العادى



شكل (٢-١٤) الخلية الابتدائية للشبكية F.C.C



شكل (٢-١٥) التجهيزات الأساسية للشبكية F.C.C

## العدد التناسقي Coordination Number

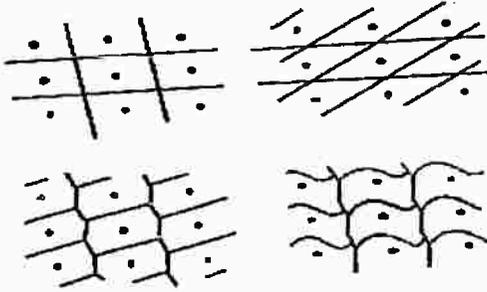
نقط الشبكية التي تقع أقرب ما يمكن وتكون على مسافة ثابتة من نقطة ما فيها تسمى أقرب الجيران (nearest neighbors). وفي شبكية برفافي عدد أقرب الجيران يكون واحدا لكل نقط الشبكية بسبب تماثل كل النقط، وتعتبر خاصية مميزة للشبكية، ويطلق عليه العدد التناسقي، وقيمه للشبكية المكعبة البسيطة تساوي ٦ وللشبكية من النوع B.C.C تساوي ٨ وللشبكية F.C.C تساوي ١٢.

جدول (٢-٣) : بعض العناصر ذات التركيب البللوري B.C.C أو F.C.C

عناصر ذات شبكية من النوع F.C.C				عناصر ذات شبكية من النوع B.C.C			
العنصر	a (Å)	العنصر	a (Å)	العنصر	a (Å)	العنصر	a (Å)
Ag	4.09	Pt	3.92	Ba	5.2	Na	4.23(5K)
Al	4.05	La	5.30	Cr	2.88	Nb	4.30
Au	4.08	Sr	6.08	Cs	6.78(K)	Rb	5.59(5K)
Ca	5.58	Ni	3.52	Fe	2.87	Ta	3.31
Ce	5.16	Pb	4.95	K	5.23(5K)	Tl	3.88
Cu	3.61	Pd	3.89	Li	3.49(78K)	V	3.02
Ir	3.84	Pr	5.16	Mo	3.15	W	3.16

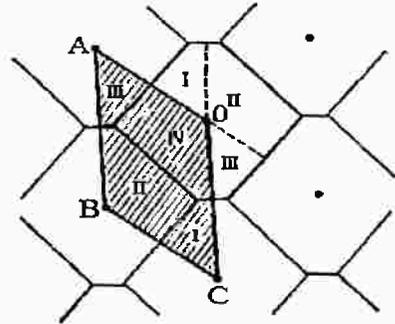
## الخلية الأولية primitive cell

تعرف الخلية الأولية بأنها أصغر حجم فراغي من الشبكية البلورية الذى لو طبقت عليه كل عمليات الانتقال الممكنة لامتلاً كل فراغ الشبكية دون حدوث تداخل أو دون ترك فراغات بينية. ويمكن اختيار هذه الخلية بطرق عدة، كما يتضح من شكل (٢-١٦). وتحتوى الخلية الأولية على نقطة واحدة (وذلك إذا اختيرت بحيث لا تحوى نقطا على السطح)، وبالتالي فإذا كانت هى كثافة نقط الشبكية (عدد النقط فى وحدة الحجم)،  $V$  هو حجم الخلية فإن  $nV=1$ ، أو  $V=1/n = \text{const}$ ، أى أن حجم الخلية الأولية ثابت ولا يتوقف على طريقة اختيارها. فإذا اختيرت خليتان بطريقتين مختلفتين، فإنه يمكن إثبات أن حجميهما متساويان، وذلك بتقسيم إحداهما إلى أجزاء، ثم بإزاحة كل جزء منها فى اتجاه المتجه الأساسى المقابل يمكننا الحصول على شكل مطابق للخلية الأخرى. (شكل ٢-١٧) يبين أنه بإزاحة أجزاء الخلية المظلة I, II, III بالإزاحات AO, BO, CO على الترتيب وبإزاحة الجزء IV بقيمة تساوى صفراً، نحصل على الشكل السداسى الممثل للخلية الأولية الأخرى.



شكل: (٢-١٦) طرق مختلفة لاختيار الخلية الأولية

شكل (٢-١٧): حجم الخلية الأولية ثابت رغم استخدام طريقتين لاختيارها

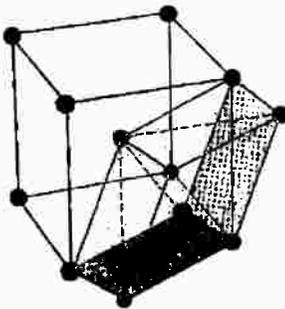


## الخلية الابتدائية Elementary Cell

الخلية الابتدائية أو خلية الوحدة (unit cell) هي تلك المنطقة الفراغية التي يمكن أن تملأ كل الفراغ المكون للشبكية البلورية دون تداخل ودون ترك فراغات بينية إذا طبقت عليها كل عمليات التماثل. وعادة تكون أكبر من الخلية الأولية وتعكس الخصائص المطلوبة لتماثل شبكية برفاي. فعند وصف الشبكية B.C.C تستخدم خلية ابتدائية مكعبة شكل (٢-١٨) حجمها يساوي ضعف حجم الخلية الأولية، وفي حالة الشبكية F.C.C تستخدم خلية ابتدائية مكعبة حجمها يساوي أربع أمثال حجم الخلية الأولية. (جدول ٢-٤) يعطى بعض الخصائص الهامة لهذه الشبكيات البلورية.

الخاصية	S.C	B.C.C	F.C.C
حجم الخلية الابتدائية	$a^3$	$a^3$	$a^3$
عدد العقد في الخلية الابتدائية	1	2	4
عدد العقد في وحدة الحجم	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
نسبة حجم الخلية الابتدائية إلى الأولية	1	2	4
المسافة بين الذرات المتجاورة	$a$	$\frac{\sqrt{3}}{2} a$	$\frac{1}{\sqrt{2}} a$
عدد الذرات المتجاورة (CO.NO)	6	8	12
المسافة حتى جار الجار	$\sqrt{2} a$	$a$	$a$
عدد جيران الجار	12	6	6

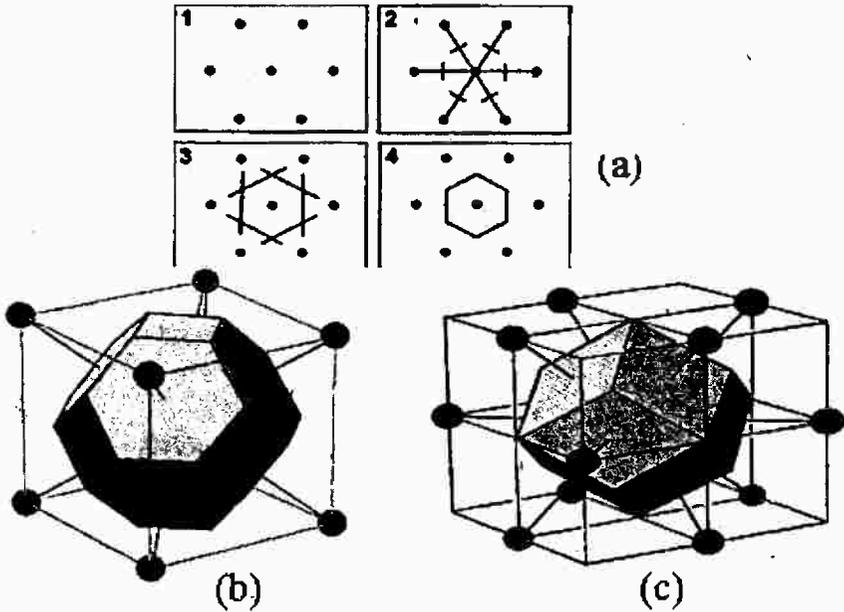
(جدول ٢-٤): بعض  
خصائص الشبكيات  
المكعبة



شكل (٢-١٨) : حجم الخلية الأولية يساوي نصف  
حجم الخلية الابتدائية للتركيب B.C.C

## الخلية الأولية لويجنر- زايترز Wigner- Seitz Primitive. Cell

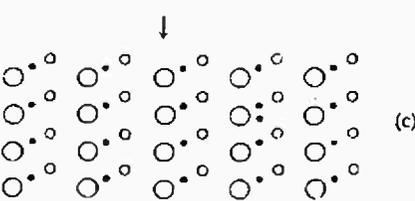
من المعروف أنه يمكن دائما اختيار خلية أولية بحيث يكون لها التماثل التام لشبكية برافى، وأشهر هذه الخلايا هي تلك المعروفة بخلية ويجنر- زايترز. واختيارها يتم (وليكن فى مستوى واحد) بأخذ إحدى النقط كمرکز، ثم بتوصيل النقط المجاورة لها بخطوط مستقيمة تمر بنقطة المركز (شكل ٢-١٩. a)، وبتنصيف هذه الخطوط فإن الشكل الناتج من تقاطع النصفات يعطى خلية ويجنر- زايترز. شكل (٢-١٩. b&c) يعطى خليتى ويجنر زايترز فى الفراغ للشبكيتين F.C.C & B.C.C. ومن التماثل الانتقالى لشبكية برافى يتضح أنه إذا أزيحت خلية ويجنر- زايترز فى اتجاه متجه الشبكية الذى يربط بين نقطة مركز الخلية ونقطة أخرى مجاورة تنتج خلية ويجنر- زايترز أخرى مركزها النقطة الأخيرة، وبالتالي فإنه إذا طبق على خلية ويجنر- زايترز عمليات الانتقال الخاصة بكل المتجهات المحددة للشبكية، فإن كل فراغ الشبكية يمتلئ دون تداخل أودون ترك أى فجوات بينية. وبالتالي فإن خلية ويجنر - زايترز تعتبر خلية أولية لها صفات تماثل شبكية برافى.



شكل (٢-١٩) خلية ويجنر زايترز فى بعدين (a) وفى الفراغ للشبكيتين (b) B.C.C & (c) F.C.C.

## الشبكية والأساس البللورى

مما سبق نعلم أن الشبكية البللورية تتكون من تركيب لا نهائى من النقط (العقد) المتماثلة، التى قد تحتوى كل منها على أكثر من ذرة (أيون- جزيء -.... إلخ)، حيث يطلق عليها حينئذ أساس الشبكية أو الأساس البللورى (Base of lattice). شكل (٢-٢٠) يبين أن التركيب البسيط الذى تتكون كل عقدة فيه من ذرة واحدة يمكن أن يتحول إلى تركيب بللورى معقد ذى أساس مكون من ثلاث ذرات. ومن جهة أخرى، فإنه يمكن التعامل مع التركيب البللورى عديد الذرات على أنه مكون من عقد تمثل أساسا بللوريا مكونا من أكثر من ذرة. هذه المجموعات من الذرات (الأيونات.... إلخ) المكونة لأساس الشبكية يجب أن تكون متكافئة من حيث المكونات والموضع والاتجاه حتى تعكس التركيب البللورى وتحقق التماثل الخاص بشبكية برفاى.



تركيب نو أسف من ثلاث ذرات

شكل: (٢-٢٠)  
التركيب البللورى = الشبكية + الأساس

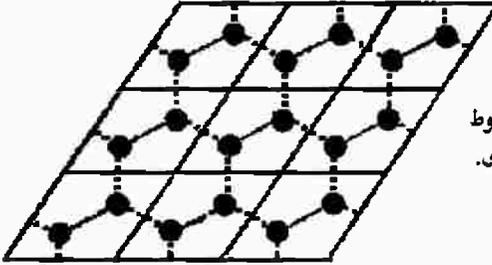
وباستخدام مفهوم الأساس البللورى يمكن تبسيط الشبكيات الأكثر تعقيدا وتحويلها إلى شبكيات من النوع البسيط. فمثلا، بينا أن تركيب خلية النحل فى بعدين لا يحقق شروط شبكية برفاى على اعتبار أن كل نقطة تمثل إحدى عقد هذا التركيب، بينما إذا اعتبرنا أن كل نقطتين من هذه النقط والمتصلتين معا عن طريق خط تمثلان عقدة مركبة (أساس الشبكية)، فإن مجموعة العقد (الأساسات) تعطى تركيبا مطابقا لشروط شبكية برفاى شكل (٢-٢١).

كذلك، إذا اعتبرنا أن الأساس البللوري (العقدة المركبة) للتركيبين F.C.C ، B.C.C مكون من ذرتين وأربع ذرات على الترتيب، فإنه يمكن وصف التركيبين كأنهما شبكيتان مكعبتان بسيطتان. فإذا كانت هذه الشبكية البسيطة لها المتجهات  $a\hat{x}, a\hat{y}, a\hat{z}$  فإن إحداثيات ذرتي الأساس للتركيب B.C.C هي:

$$O \ \& \ \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad (2-7)$$

وإحداثيات ذرات أساس التركيب F.C.C هي:

$$O \ \& \ \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}), \ \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}), \ \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x}) \quad (2-8)$$



شكل (٢-٢١) : خلية الفحل تحقق شروط برفاي بعد استخدام مفهوم الأساس البللوري.

## أمثلة التركيب ذى الأساس البللوري

### ١- التركيب الماسى Diamond or Tetrahedral

إذا أخذنا خليتين عنصريتين للشبكية البللورية F.C.C وأزحنا إحداهما على القطر الرئيسى ( $d = \sqrt{3} a$ ) للأخرى بمسافة تساوى ربع هذا القطر، فإننا نحصل على التركيب المسمى بالتركيب الماسى شكل (٢-٢٢). وللحصول على شكل الخلية الابتدائية لهذا التركيب فى شكل بسيط نعتبر الخلية الابتدائية لأحد التركيبين F.C.C ونتبع الخطوات الآتية:

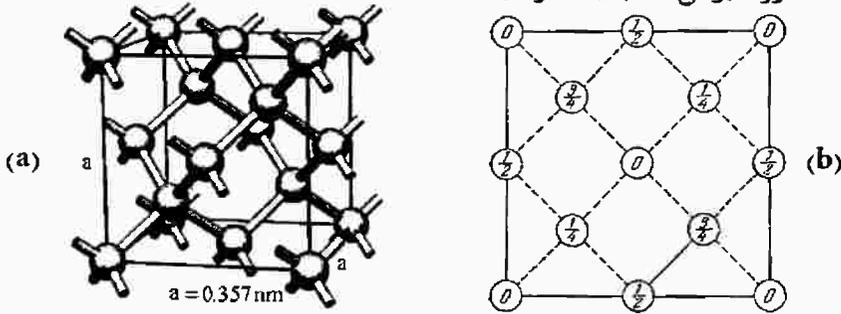
١- نأخذ الوجه الأمامى ونعكس عليه ارتفاع كل نقط الخلية الابتدائية (قيمة الإحداثى  $y$ )، وتتمثل نقط الوجه الخلفى بنفس قيم نقط الوجه الأمامى (وهى نقط الأركان والمركز والتي لها إحداثى  $y = 0$ ) كما فى الشكل (٢-٢٢). (b).

٢- تمثل عقد مراكز الوجهين العلوى والسفلى والجانبين والتي لها إحداثى  $y = \frac{1}{2}$  فى منتصف الأضلاع.

٣- بعد ذلك يمكن تمثيل عقد التركيب F.C.C الآخر وذلك بوضع جوار كل عقدة

من عقد التركيب الأول عقدة أخرى تبعد عنها مسافة تساوى  $\frac{1}{4}d$  فى اتجاه القطر الأساسى (أى بمسافة قدرها  $\frac{a}{4}$  فى اتجاه  $y$ ). وبذلك تكون العقد المثلثة بالإحداثيات  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  خاصة بالتركيب الثانى، ويصبح الشكل (٢-٢٢.ب) ممثلاً للخلية الابتدائية للتركيب الماسى.

ولما كان جوار أى نقطة فى هذه الشبكية يختلف من حيث الاتجاه عن جوار جوارها، فإن هذه الشبكية لا تعتبر نوعاً من أنواع شبكية برفافى. أما إذا اعتبرنا أن الأساس البللورى لهذا التركيب مكون من ذرتين إحداثياتهما (000)،  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، فإنه يمكن معاملة هذا التركيب على أنه تركيب شبكى من النوع F.C.C، وبالتالي يصبح محققاً لشروط برفافى للشبكية الفراغية.



شكل (٢-٢٢): الخلية الابتدائية للتركيب الماسى فى الفراغ (a) وشكل بسيط لها (b)

ومن أمثلة العناصر التى تمتلك التركيب الماسى كل من الكربون، الجرمانيوم، السيليكون حيث لها ثوابت بللورية تساوى على الترتيب ٣,٥٦، ٥,٦٥، ٥,٤٣ أنجستروم. ويبين الجدول (٢-٥) بعض الخصائص الهندسية للخلية الابتدائية للتركيب الماسى.

حجم الخلية الابتدائية	$a^3$
عدد العقد فى الخلية الواحدة	8
المسافة بين الذرات المتجاورة	$a/4$
عدد أقرب الجيران	4
المسافة حتى جار الجار	$a/2$
عدد جيران الجار	12

جدول (٢-٥): بعض خصائص الخلية الابتدائية للتركيب الماسى

## ٢- التركيبان السداسى والمكعبى محكما الرص

### Hexagonal and cubic close-packed Structures

عملية رص كرات صلبة متشابهة فى الفراغ بحيث تكون المسافات بينها أقل ما يمكن تتحقق بطريقتين. إحدى هاتين الطريقتين تؤدي إلى التركيب ذى التماثل المكعبى وخاصة التركيب F.C.C، أما الطريقة الثانية فإنها تعطى التركيب ذا التماثل السداسى. فإذا رصت الكرات رصا مكثفا لتكوين الطبقة الأولى A (شكل ٢-٢٣) بحيث تتلامس كل كرة مع ست كرات أخرى، فإنه يمكن رص كرات الطبقة التالية بحيث تتلامس كل كرة منها مع ثلاث كرات من الطبقة الأولى، وفى هذه الحالة يؤخذ إما الوضع B أو الوضع C (حيث أنهما متكافئان).

ويمكن رص الكرات فى الطبقة الثالثة بإحدى طريقتين، إذا أخذنا الوضع B على أنه يمثل الطبقة الثانية وبرص كرات الطبقة الثالثة فوق فراغات الطبقة الأولى التى لم تنشغل بكرات الطبقة الثانية ( وهو الوضع C)، ثم بتكرار ما سبق بالكيفية ABCABC.....، فإننا نحصل على شبكية التركيب المكعبى F.C.C. أما إذا وضعت كرات الطبقة الثالثة مباشرة فوق كرات الطبقة الأولى، أى فوق الوضع A، ثم كررنا ذلك (الوضع A فالوضع B فالوضع A..... وهكذا) فإننا نحصل على شبكية التركيب السداسى والذى يكون فيه الرص بالكيفية ABAB.....، ويتخذ التركيب شكلا كالمبين بشكل (٢-٢٤).a.

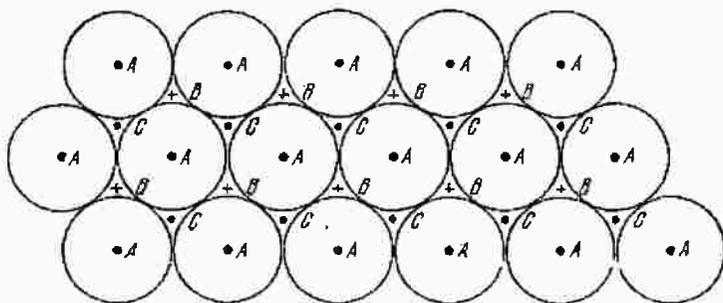
ولما كانت اتجاهات النقط المحيطة لنقطة ما فى شبكية هذا التركيب تتغير من طبقة إلى أخرى، لذلك فإن شبكية التركيب السداسى هذه لا تحقق شروط شبكية برافى. بينما التركيب السداسى البسيط الناتج من رص الكرات بالطريقة (AAA....)، أى بوضع كرات الطبقات الثانية والثالثة.... إلخ فوق كرات الطبقة الأولى يعطى وصفا متمائلا لنقط الشبكية ويحقق شروط شبكية برافى (شكل ٢-٢٥)، وتعطى المتجهات الأساسية لها بالصورة الآتية:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad , \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{z} \quad (2-9)$$

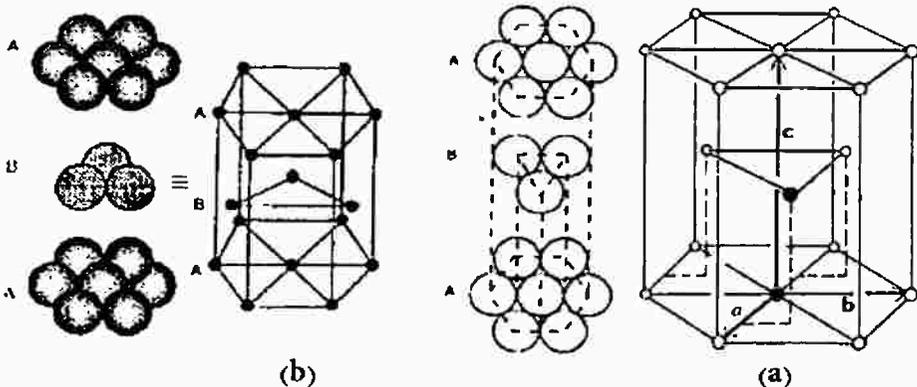
حيث C هو طول محور الخلية الابتدائية والذى يكون موازيا لاتجاه رص الكرات. كذلك، نلاحظ أن الشبكية السداسية من النوع ABA.... مكونة من شبكيتين سداسيتين بسيطتين مزاحة إحداهما بالنسبة للأخرى فى اتجاه المحور C بالقيمة C/٢،

ومزاخة في الاتجاه الأفقي بحيث كل عقدة تقع في مركز المثلث المصنوع بواسطة العقد الثلاثة للطبقة التي أسفلها (شكل ٢-٢٤.أ). يبين شكل (٢-٢٤.ب) الخلية الابتدائية للتركيب السداسي ABA.... حيث طول المتجه  $a =$  طول المتجه  $b$  والزاوية بينهما  $120^\circ$  درجة. ومحور الخلية  $C$  عمودي على المستوى الذي يحوى كلا من المتجهين  $b, a$  والنسبة  $C/a$  للتركيب السداسي المثالي تساوي  $\sqrt{8/3} = 1,633$  والأساس للشبكية يتكون من ذرتين (الكرتين السوداءين)، إحداهما تقع في مركز المحاور (نقطة الأصل) وإحداثياتها  $(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ ،  $O$ ، والأخرى ترتبط معها بمتجه نصف القطر كالتالي:

$$\mathbf{r} = \frac{2}{3} \mathbf{a} + \frac{1}{3} \mathbf{b} + \frac{1}{2} \mathbf{c} \dots\dots (2-10)$$



شكل (٢-٢٣): الحصول على التركيبين المكعبين F.C.C والسداسي باستخدام الرص المكثف للكرات

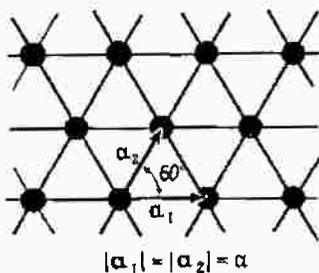


شكل (٢-٢٤): التركيب السداسي ABA... (a)، والخلية الابتدائية للتركيب السداسي (b)

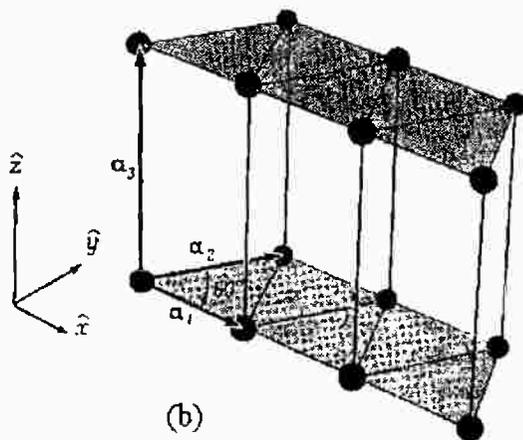
وينتمي لهذا التركيب بللورات أكثر من ٣٠ عنصرا. الجدول (٢-٦) يعطى النسبة  $c/a$  لبعض هذه البللورات.

(جدول ٢-٦): النسبة  $c/a$  للتركيب السداسى لبعض العناصر.

البللورة	c/a	البللورة	c/a	البللورة	c/a	البللورة	c/a
He	1.633	Mg	1.623	Zn	1.861	Y	1.57
Be	1.581	Ti	1.586	Cd	1.886	Co	1.622



(a)



(b)

شكل (٢-٢٥) : شبكية سداسية بسيطة AAA... في مستوى واحد (a) وفى الفراغ (b)

### ٣- التركيب البللورى لمركبات الزنك والمشابه له Zinc Blend

عندما يكون التركيب الماسى خاصا بمركب مكون من عنصرين ، حيث تتمركز ذرات كل عنصر فى مواضع أحد التركيبين F.C.C ، فإن هذا التركيب يسمى Zinc Blend ، وذلك لأن مركبات الزنك ZnS ، ZnSe ، ZnTe تنتمى لهذا النوع من التركيب. كما ينتمى لهذا التركيب بللورات أخرى عديدة منها :

CuF, CuCl, BeS, BeTe, CdS, CdTe, GaP, GaAs, GaSb & InP.

### ٤- التركيب البللورى لكلوريد الصوديوم

التركيب البللورى لكلوريد الصوديوم شكل (٢-٢٦) يتكون من عدد متساو من أيونات الصوديوم Na<sup>+</sup> وأيونات الكلور Cl<sup>-</sup> موضوعة على هيئة نقط متتابعة فى شبكية مكعبة بسيطة ، بحيث يكون عدد أقرب الجيران لأى أيون يساوى ٦ أيونات من النوع الآخر. هذا التركيب ينتمى إلى التركيب متمركز الأوجه F.C.C ، ويتكون الأساس

البللوري له من أيون صوديوم في النقطة (000) وأيون كلور في النقطة  $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ .  
جدول (٧-٢) يعطي بعض البلورات التي تنتمي لهذا التركيب.

جدول (٧-٢): بعض المركبات التي تنتمي للتركيب NaCl

البللورة	a (A°)						
LiF	4.02	LiI	6.00	KF	5.35	CaS	5.69
LiCl	5.13	NaF	4.62	KCl	6.29	CaSe	5.91
LiBr	5.50	NaCl	5.64	KBr	6.60	CaTe	6.34

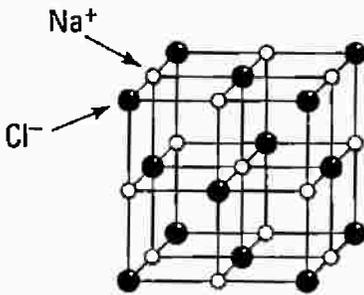
### ٥- التركيب البللوري لكلوريد السيزيوم

التركيب البللوري لكلوريد السيزيوم يتكون من عدد متساو من أيونات  $Cs^+$  وأيونات الكلور  $Cl^-$  موضوعة في نقط شبكية من النوع B.C.C بحيث يكون عدد أقرب الجيران مساويا ٨ أيونات من النوع الأخر (شكل ٢٧-٢). التماثل الانتقال لهذه الشبكية هو نفسه كما في الشبكية المكعبة البسيطة ليرافي، حيث يتكون الأساس البللوري لها من أيون سيزيوم في نقطة البداية (000) وأيون كلور في مركز الخلية المكعبة.

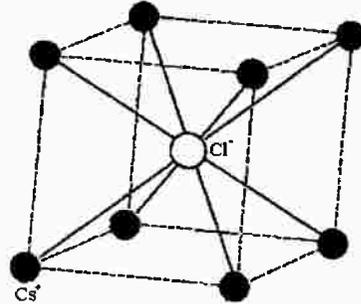
$\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ . (جدول ٨-٢) يعطي بعض الأمثلة لهذا التركيب.

جدول (٨-٢): بعض المركبات التي تنتمي للتركيب  $CsCl$

البللورة	a (A°)	البللورة	a (A°)
$CsCl$	4.12	$TlCl$	3.83
$CsBr$	4.29	$TlBr$	3.97
$CsI$	4.57	$TlI$	4.20



شكل (٢٦-٢) التركيب البللوري  
لكلوريد الصوديوم



شكل (٢٧-٢) التركيب البللوري  
لكلوريد السيزيوم