الباب الثانى

التركيب البللورى للمواد الصلبة
Crystalline Structure of Solids

تمتلك البللورات ترتيبا هندسيا منتظما لانهائيا للتركيب الداخلى فى الأبعاد الثلاثة، أى يكون التركيب دوريا حيث يتكون ما يسمى بالشبكية البللورية (crystal lattice) وتمثل الذرات (الآيونات أو الجزيئات) عقد هذه الشبكية.

الشبكية الفراغية أو شبكية برافى Bravias Lattice

فى عام ١٨٤٨م أدخل برافى مفهوم الشبكية الفراغية لوصف تركيب أى جسم بللورى، وتتميز شبكية برافى بالتركيب الدورى المتكون نتيجة تكرار عناصر البللورة (عقد البللورة)، حيث يمكن أن تمثل كل عقدة من عقد البللورة ذرة مفردة، مجموعة ذرات، جزىء أو آيون. ومفهوم شبكية برافى يعكس فقط المواضع الهندسية لعناصر البللورة 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 المكون من كل النقط ذات نصف قطر المتجه $\mathcal{R}$ المعطى

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

بالعلاقة الآتية:

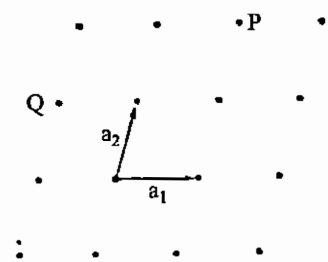
حيث a_3, a_2, a_1 أى ثلاثة متجهات غير واقعة فى مستوى واحد وتسمى المتجهات

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

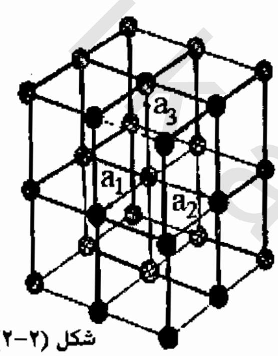
يبين شكل (٢-١) المتجهين الأساسيين a_1، a_2 لجزء من شبكية برافى فى مستوى واحد، حيث يمكن بواسطتهما تمثيل نقط الشبكية $\mathscr{R}$ بأخذ كل القيم المختلفة لكل من n_1، n_2، فمثلا النقطة P تتصف بنصف قطر المتجه $\mathscr{R}= a_1+2a_2$، ونصف قطر المتجه عند Q هو $\mathscr{R}= -a_1+ a_2$.

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: $(a_1 = a\hat{x}, a_2 = a\hat{y}, a_3 = a\hat{z})$.



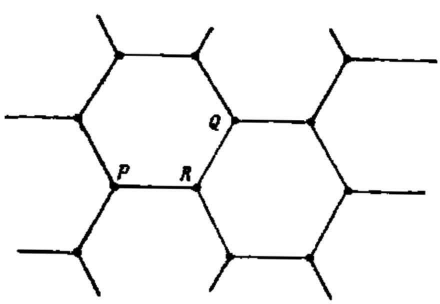
شكل (٢-١)
شبكية برافى فى مستوى واحد



شكل (٢-٢)
شبكية مكعبة بسيطة (S.C)

وكما هو واضح، فإن كلا من المواضع الفراغية للعقد البللورية فى الشبكية واتجاه المتجهات الأساسية فيها لا يتغيران، أى أن عناصرها متكافئة فراغيا وبالتالى فهى تحقق تعريف برافى للشبكية الفراغية.

أما التركيب المكون من نقط متجاورة والذى يشبه خلية النحل Honey Comb (شكل ٢-٣) فإنه لايحقق تعريف برافى رغم أن مواضع عناصره تبدو متشابهة. وهذا بسبب عدم تطابق اتجاهات المتجهات الأساسية، حيث



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

يلزم إدارة الشكل بزاوية قدرها ١٨٠° عند الانتقال من نقطة إلى أخرى مجاورة لها.

وعمومـا يتحقق التماثل الانتقـالى Translational symmetry عندما تزاح البللورة (أو وحدة الخلايا) موازية لنفسها من موضعها الحالى إلى موضع آخر، فإذا كانا متجها الموضع قبل وبعد إجراء عملية الإزاحة هما $\mathfrak{R}$ ، $\mathfrak{R}'$ ، على الترتيب، فإن:

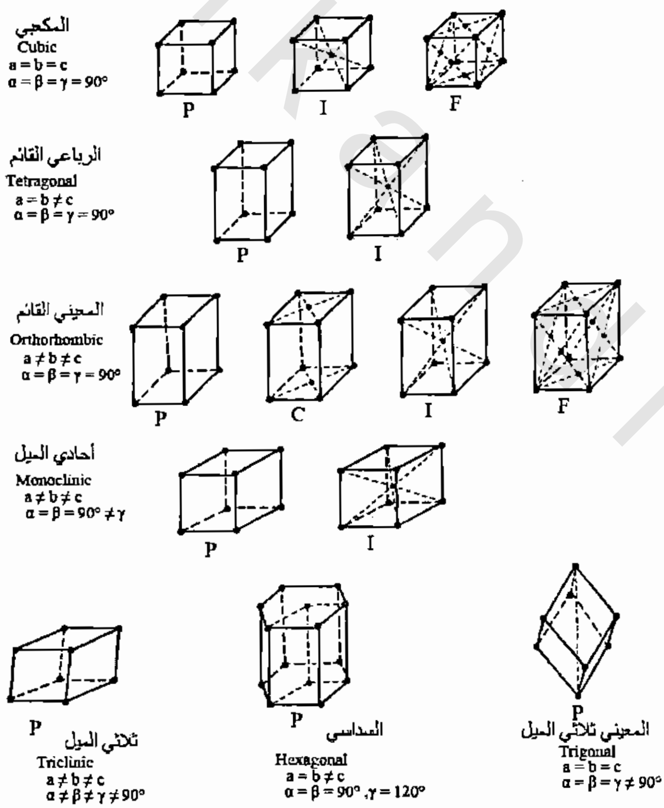
$$\mathfrak{R}' = \mathfrak{R} + \mathbf{T}$$

ويسـمى T متجه الانتقال أو الإزاحة الفراغـى Space translational vector ويعبر عنه بمجموع مضاعفات المتجهات الأساسية a_1, a_2, a_3، أى أن:

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

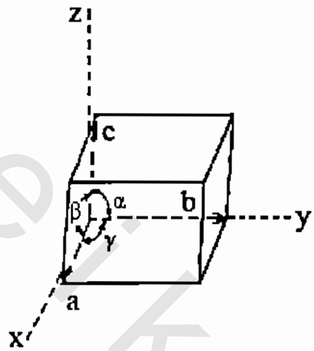
حيث m_1، m_2، m_3 أعداد صحيحة.

ولقـد بين برافـى أنه لا يمكن أن يتواجـد أكثر من ١٤ طريقـة لترتيب النقط فى الفـراغ بحيـث تخضـع لتعريـف الشـبكية الفراغيـة. شـكل (٢-٤) يبيـن شـبكيـات برافـى الأربع عشـرة، حيث تسـمـى وحـدات الخلايـا التـى تحتوى فقط على عقد عند الأركـان بالخلايا البسيطة، أما وحدات الخلايـا الأخـرى فتسمى خلايا مركبة، وهى تحتوى على عقد إضافيـة فـى مركـز حجـم الخليـة أو فى مراكز الأوجه.



شكل (٢-٤) : شبكيات برافى.

ولتحديد نوع التنظيم للنقط فى الخلية الفراغية يستخدم نظام للمحاور كالمبين بشكل (٢-٥). وباختلاف أطوال المحاور والزوايا بينهم تنحصر الطرق الأربعة عشر فى سبعة أنظمة فقط هى المكعب، المنشور الرباعى القائم، المنشور المعينى، المنشور أحادى الميل، المنشــور متعدد الميول، المنشــور السداسى القائم والمنشــور ثلاثى التماثل. ويبين جدول (٢-١) الأنظمة السبعة وعناصر التماثل الأساسية الخاصة بها.



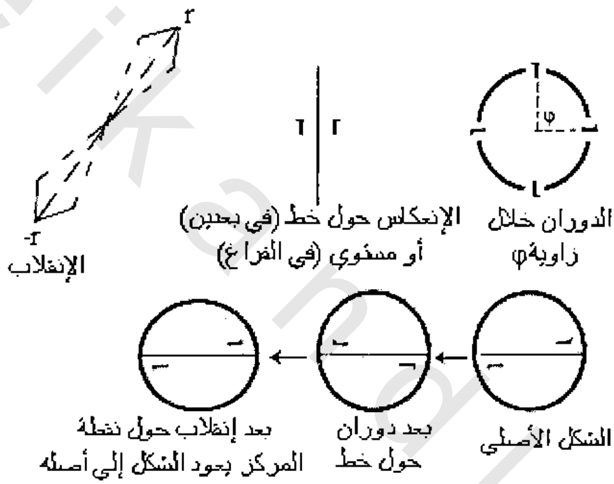
شكل (٢-٥) : نظام المحاور للشبكيات الفراغية

جدول (٢-١) : عناصر التماثل فى الأنظمة السبعة للشبكية البللورية

خصائص الخلية الابتدائية	أنواع الشبكية	عناصر التماثل	نظام الشبكية
$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P بسيطة	لا يوجد	Triclinic منشور ثلاثى الميل
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	P I متمركز القاعدة	محور دورانى $n = 2$	Monoclinic أحادى الميل
$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P C I (متمركز الحجم) F (متمركز الأوجه)	ثلاثة محاور دورانية $n = 2$	Orthorhombic معينى قائم
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I	محور دورانى $n = 4$	Tetragonal رباعى قائم
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I F	أربعة محاور دورانية $n = 3$	Cubic مكعبى
$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ، \gamma \neq 120^\circ$	P	محور دوراني $n = 6$	Hexagonal سداسى قائم
$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P	محور دوراني $n = 3$	Trigonal (Rhombohedral) ثلاثى التماثل

عناصر التماثل فى البللورة

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



شكل (٢–٦) : الدوران والانعكاس والانقلاب كعناصر تماثل فى التركيب البللورى

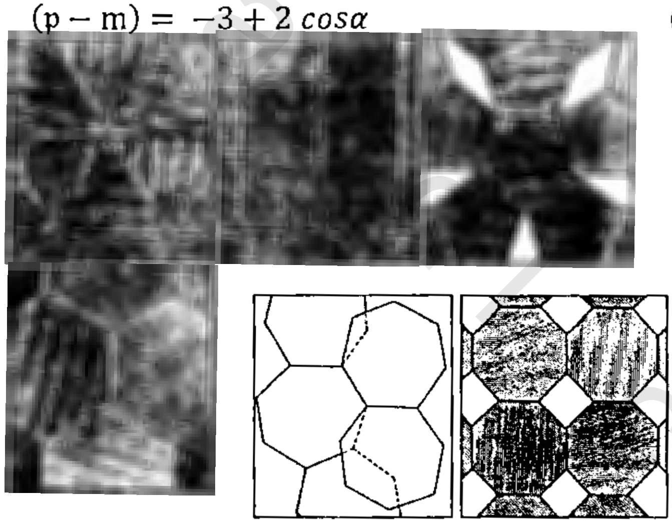
زوايا الدوران المسموحة

كما ذكرنا، تملك البللورة محور تماثل دورانيا من الرتبة n (n-fold symmetry axis) إذا كانت مواضع العقد لاتتغير بعد الدوران بزاوية قدرها $\frac{2\pi}{n}$. ولقد وجد أن ذلك يتحقق فقط عندما n = ١،٢،٣،٤،٦ ولا يتحقق فى حالة n = ٥ أو n > ٦. ذلك لأن التماثل الانتقالى (translational symmetry) لا يتحقق إلا عندما n = ١،٢،٣،٤،٦. فكما يبين شكل (٢–٧) أن المضلعات الثلاثية والرباعية والسداسية يمكن رصها لتملأ فراغ الشبكية دون تداخل فى المساحات أو ترك مساحات بينية، أى

تكون متماثلة فراغيا محققة بذلك تعريف برافى للشبكية الفراغية. فى حين لا يتحقق ذلك للمضلعات الخماسية أو التى تمتلك أكثر من ستة أضلاع، وبالتالى فهى لا تحقق التماثل الانتقالى والدورانى. 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 التى تبعد كل واحدة عن جارتها بالمسافة a، وتكون المسافة بين الذرتين ١، m هى a (m-1). ولنفرض أن الدوران بزاوية α يحقق التماثل فى هذه الشبكية. إذن بإجراء الدوران بزاوية α ضد عقارب الساعة حول الذرة ٢ نجد أن الذرة ١ تنتقل إلى الموضع ١َ، وبالمثل الدوران بزاوية α مع عقارب الساعة حول الذرة (m-1) ينقل الذرة m إلى الموضع ´m. واضح أن الذرتين ´m، ´1 تقعان فى الصف B وأن المسافة X بينهما لابد 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 هى a (m-3) فإن المسافة X بين ´1، ´m تكون هى:

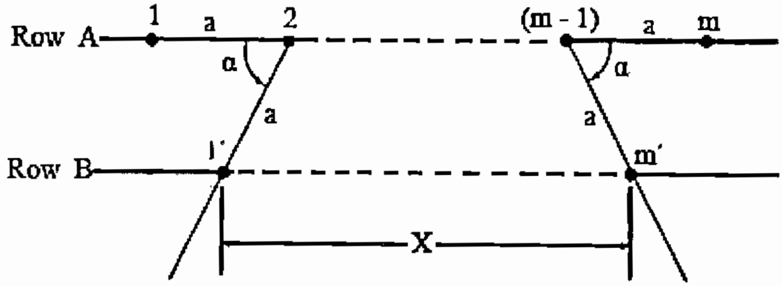
$$X = pa = (m-3)a + 2a\,cos\alpha$$

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



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: $-1 \le cos\alpha \le 1$، فإن: $-5 \le p - m \le -1$.

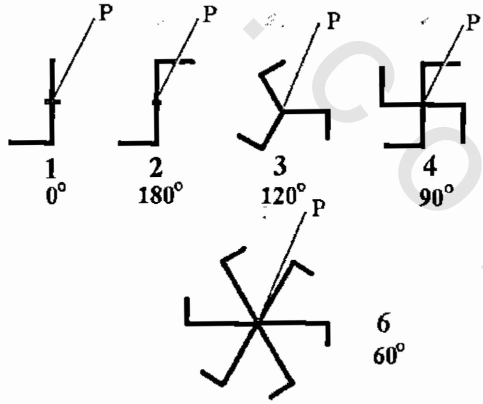


شكل (٢-٨): الدوران بزاوية α لشبكية بللورية فى بعدين

أى أن القيم المسموحة للمقدار (p – m) هى -١ ،-٢ ،-٣ ،-٤ ،-٥ فقط، وبالتالى تكون زوايا الدوران المسموحة هى فقط المدونة فى جدول (٢-٢) والمحاور الخمسة المسموحة موضحة فى شكل (٢-٩).

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

p - m	cos α	α	n-fold
-1	1	0	1
-2	1/2	2π/6=60°	6
-3	0	2π/4=90°	4
-4	-1/2	2π/3=120°	3
-5	-1	2π/2=180°	2



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

شبكية لانهائية وبللورة محدودة

التعامل على مستوى نقط الشبكية ذات العدد الهائل يفترض امتدادا لانهائيا للشبكية، رغم أن البللورة في الحقيقة محدودة الأبعاد حتى لو كان حجمها كبيرا بدرجة كافية. كما أن تأثير محدودية البللورة على امتداد الشبكية اللانهائي وعلى تماثل نقطها يكون مهملا لأن الجزء الأعظم من هذه النقط يقع بعيدا عن السطح. وعليه، فإن البللورات الحقيقية تعامل على أنها محدودة الحجم ولانهائية الشبكية الفراغية.

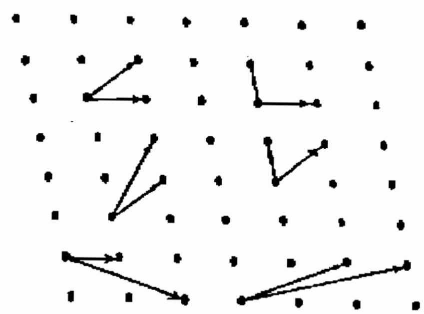
أنواع التركيب البللورى البسيط

رغم سهولة استخدام التعريف الثانى لشبكية برافى بسبب صياغته الرياضية، فإنه يرتبط بالصعوبات التالية:

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

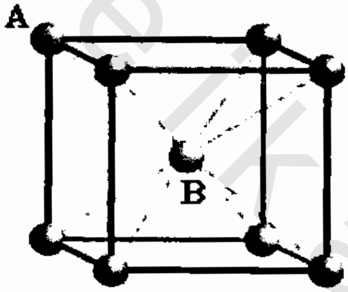
٢- عادة من مجرد النظر إلى التركيب الدورى لنقط الشبكية يمكن تحديد ما إذا كان التعريف الأول لشبكية برافى يتحقق أم لا، وفى نفس الوقت فإنه غاية فى الصعوبة أن نقرر مباشرة هل توجد ثلاثية المتجهات الأساسية أم أنها غير موجودة. لذلك، دعنا نستعرض المثالين الهامين التاليين:

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



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

ويبـدو لأول وهلـة أن نقط المركز B ربما ترتبط مع التركيب الكلى للشـبكية بعلاقة مختلفـة عنهـا لعقد الأركان A، إلا أنه يمكن النظر لنقط المركز B على أنها عقد أركان لشـبكية مكعبة بسـيطة أخرى فى مركزها عقدة من النوع A. ولذلك فإن الشـبكية من النوع B.C.C يمكن اعتبارها على أنها إما شـبكية من النوع البسـيط تمثل عقدها النقط A مضافا إليها فى مركز كل خلية عقدة من النوع B، أو أنها شـبكية بسـيطة عقدها مـن النـوع B ويمثل عقدة المركز نقطة من النوع A، أى أن كل نقطة من نقط الشـبكية يمكن أن تكون ركنية ويمكن أن تكون مركزية، لذلك فإن كل نقط الشـبكية لها مواضع واتجاهات متطابقة، وهذا يحقق تعريف شبكية برافى.



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

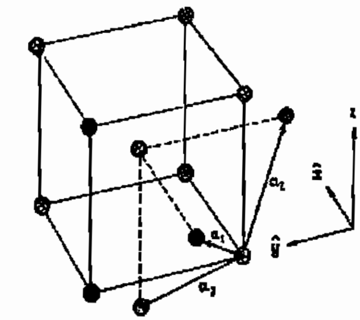
ويمكن اختيار المتجهات الأساسـية الثلاثة للشبكية B.C.C كما فى شكل (٢-١٢) كالتالى:

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

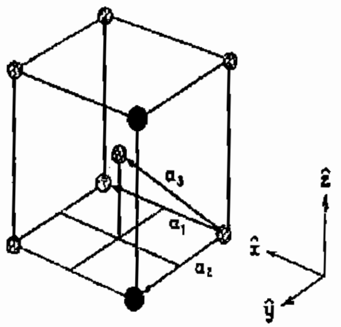
حيـث اعتبرت إحدى عقد الأركان كبداية ثم أخذت المتجهات بينها وبين عقدتين ركنيتـين وعقدة المركز. إلا أنه يوجد اختيار آخـر يعطى تماثلا أكثر لثلاثية المتجهات الأساسـية، وفيه تؤخـذ المتجهات بين إحدى العقد الركنية وثلاثـة من العقد المركزية الأربعـة المحيطة بها شـكل (٢-١٣)، وفـى هذه الحالة تعطى المتجهات الأساسـية للشبكية B.C.C بالصورة الآتية:

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

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



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



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

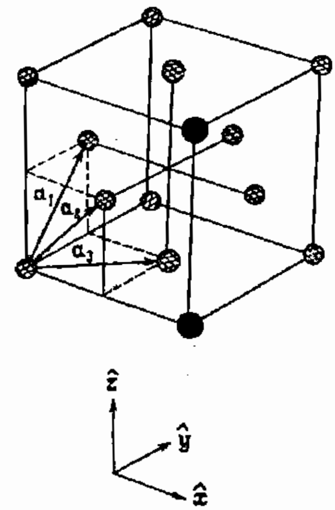
مثال ٢: التركيب متمركز الأوجه Face Centered Cubic (F.C.C):

يمكن الحصول عليه بإضافة عقدة فى مركز كل وجه من أوجه الخلية المكعبة لشبكية برافى البسيطة شكل (٢-١٤). ولإثبات أن كل النقط متكافئة، نعتبر الشبكية المكعبة البسيطة المكونة فقط من النقط الواقعة فى 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 أوعقدا ركنية، وبالتالى فإن الشبكية F.C.C تحقق تعريف برافى للشبكية الفراغية.

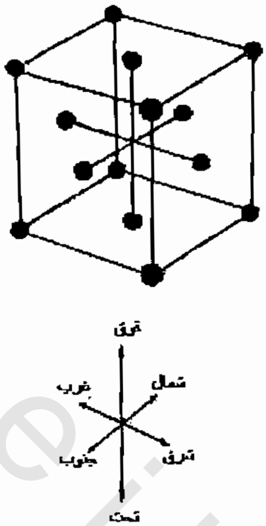
شكل (٢-١٥) يبين مجموعة متماثلة للمتجهات الأساسية فى حالة الشبكية F.C.C حيث:

$$a_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \quad , \quad a_2 = \frac{a}{2}(\hat{z}+\hat{x}) \quad , a_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}) \qquad (2\text{-}5)$$

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 (٢-٣) يعطى بعضا من هذه العناصر والثابت البللورى a (Å) لها عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوى العادى



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



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

العدد التناسقى Coordination Number

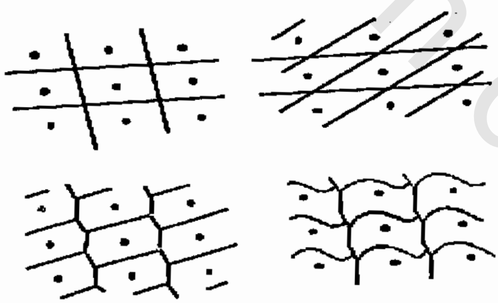
نقط الشــبكية التى تقع أقرب ما يمكن وتكون على مســافة ثابتة من نقطة ما فيها تســمى أقرب الجيران (nearst neighbors). وفى شبكية برافى عدد أقرب الجيران يكون واحدا لكل نقط الشبكية بسبب تماثل كل النقط، وتعتبر خاصية مميزة للشبكية، ويطلق عليه العدد التناســقى، وقيمته للشــبكية المكعبة البسيطة تساوى ٦ وللشبكية من النوع B.C.C تساوى ٨ وللشبكية F.C.C تساوى ١٢.

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

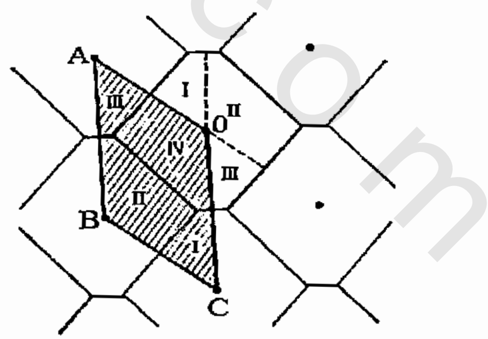
عناصر ذات شبكية من النوع F.C.C				عناصر ذات شبكية من النوع B.C.C			
العنصر	a (Å)	العنصر	a (Å)	العنصر	a (Å)	العنصر	a (Å)
Ag	4.09	Pt	3.92	Ba	5.2	Na	4.23(5K)
Al	4.05	La	5.30	Cr	2.88	Nb	4.30
Au	4.08	Sr	6.08	Cs	6.(78K)	Rb	5.59(5K)
Ca	5.58	Ni	3.52	Fe	2.87	Ta	3.31
Ce	5.16	pb	4.95	K	5.23(5K)	Tl	3.88
Cu	3.61	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 فراغى من الشبكية البللورية الذى لو طبقت عليــه كل عمليــات الانتقال المكنة لامتلأ كل فراغ الشــبكية دون حــدوث تداخل أو دون تــرك فراغــات بينية. ويمكن اختيار هذه الخلية بطرق عدة، كما يتضح من شــكل (٢– ١٦). وتحتــوى الخليــة الأولية علــى نقطة واحدة (وذلــك إذا اختيرت بحيث لا تحوى نقطا على الســطح)، وبالتالى فإذا كانت هى كثافة نقط الشــبكية (عدد النقط فى وحدة الحجوم)، V هو حجم الخلية فإن $nV=1$، أو $V= 1/n = const$. ، أى أن حجم الخلية الأوليــة ثابت ولا يتوقف على طريقة اختيارها. فإذا اختيرت خليتان بطريقتين مختلفتين، فإنه يمكن إثبات أن حجميهما متساويان، وذلك بتقسيم إحداهما إلى اجزاء، ثم بإزاحة كل جزء منها فى اتجاه المتجه الأساســى المقابل يمكننا الحصول على شــكل مطابق للخلية الأخرى. (شكل ٢–١٧) يبين أنه بإزاحة أجزاء الخلية المظللة I،II،III بالإزاحــات AO ،BO ،CO على الترتيب وبإزاحة الجزء IV بقيمة تســاوى صفرا، نحصل على الشكل السداسى المثل للخلية الأولية الأخرى.



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



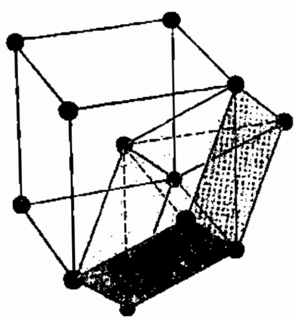
شــكل (٢–١٧): حجــم الخلية الأولية ثابت رغم استخدام طريقتين لاختيارها

الخلية الابتدائية Elementary Cell

الخليـــة الابتدائية أو خلية الوحدة(unit cell) هى تلك المنطقة الفراغية التى يمكن أن تمــلأ كل الفراغ المكون للشــبكية البللوريــة دون تداخل ودون تــرك فراغات بينية إذا طبقــت عليهــا كل عمليــات التماثل. وعادة تكون أكبر من الخليـــة الأولية وتعكس الخصائص المطلوبة لتماثل شــبكية برافي. فعند وصف الشبكية B.C.C تستخدم خلية ابتدائية مكعبة شــكل (٢-١٨) حجمها يساوى ضعف حجم الخلية الأولية، وفى حالة الشبكية F.C.C تستخدم خلية ابتدائية مكعبة حجمها يساوى أربع أمثال حجم الخلية الأولية. (جدول ٢-٤) يعطى بعض الخصائص الهامة لهذه الشبكيات البللورية.

الخاصية	S.C	B.C.C	F.C.C
حجم الخلية الابتدائية	a^3	a^3	a^3
عدد العقد فى الخلية الابتدائية	1	2	4
عدد العقد فى وحدة الحجوم	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
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

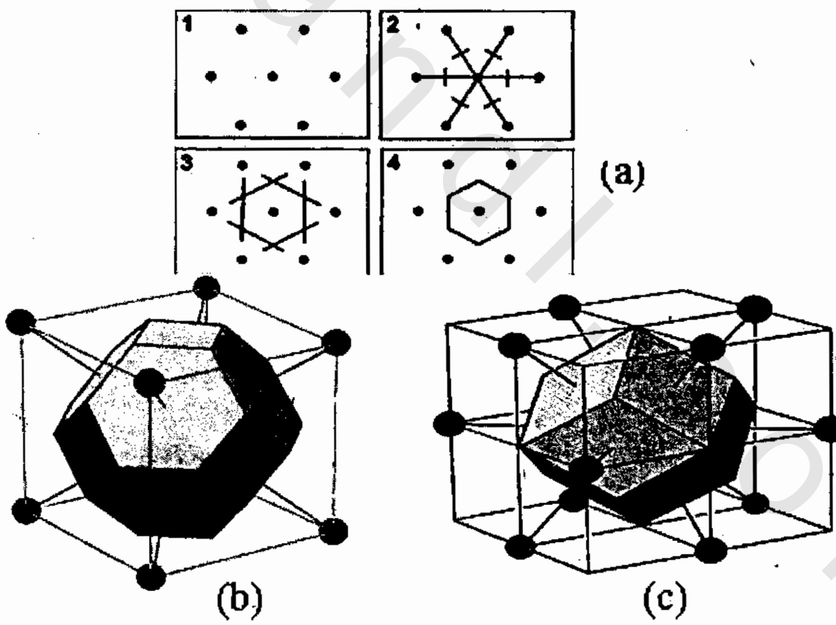
(جدول ٢-٤): بعض خصائص الشبكيات المكعبة



شــكل (٢-١٨) : حجم الخلية الأولية يساوى نصف حجم الخلية الابتدائية للتركيب B.C.C

الخلية الأولية لويجنر- زايتز Wigner- Seitz Primitive. Cell

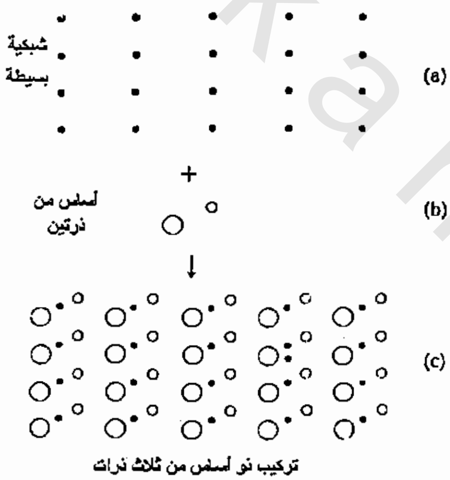
مــن المعــروف أنه يمكن دائما اختيــار خلية أولية بحيث يكون لهــا التماثل التام لشــبكية برافى، وأشهر هذه الخلايا هى تلك المعروفة بخلية ويجنر- زايتز. واختيارها يتم (وليكن فى مستوى واحد) بأخذ إحدى النقط كمركز، ثم بتوصيل النقط المجاورة لها بخطوط مستقيمة تمر بنقطة المركز (شكل ٢-a.١٩)، وبتنصيف هذه الخطوط فإن الشكل الناتــج من تقاطع المنصفــات يعطى خلية ويجنر- زايتز. شــكل (٢-b&c.١٩) يعطى خليتــى ويجنر زايتز فى الفراغ للشــبكيتين F.C.C & B.C.C. ومن التماثل الانتقالى لشبكية برافى يتضح أنه إذا أزيحت خلية ويجنر- زايتز فى اتجاه متجه الشبكية الذى يربــط بين نقطة مركز الخليــة ونقطة أخرى مجاورة تنتج خليــة ويجنر- زايتز أخرى مركزها النقطة الأخيرة، وبالتالى فإنه إذا طبق على خلية ويجنر- زايتز عمليات الانتقال الخاصة بكل المتجهات المحددة للشــبكية، فإن كل فراغ الشــبكية يمتلئ دون تداخل أو دون ترك أى فجوات بينية. وبالتالى فإن خلية ويجنر - زايتز تعتبر خلية أولية لها صفات تماثل شبكية برافى.



شكل (٢-١٩) خلية ويجنر زايتز فى بعدين (a) وفى الفراغ للشبكيتين F.C.C & (b) B.C.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 (آيون- جزىء -....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 (الآيونات.... الخ) المكونة لأساس الشبكية يجب أن تكون متكافئة من حيث المكونات والموضع والاتجاه حتى تعكس التركيب البللورى وتحقق التماثل الخاص بشبكية برافى.



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

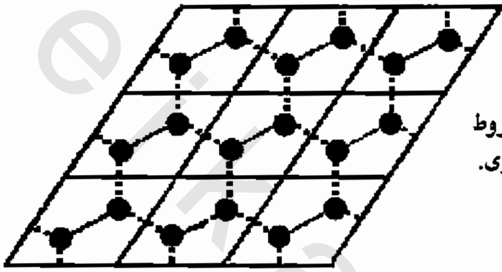
وباستخدام مفهوم الأساس البللورى يمكن تبسيط الشبكيات الأكثر تعقيدا وتحويلها إلى شبكيات من النوع البسيط. فمثلا، بينا أن تركيب خلية النحل فى بعدين لا يحقق شروط شبكية برافى على اعتبار أن كل نقطة تمثل إحدى عقد هذا التركيب، بينما إذا اعتبرنا أن كل نقطتين من هذه النقط والمتصلتين معا عن طريق خط تمثلان عقدة مركبة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

كذلك، إذا اعتبرنا أن الأساس البللورى (العقدة المركبة) للتركيبين B.C.C، F.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 ذرتى الأساس للتركيب B.C.C هى:

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

وإحداثيات ذرات أساس التركيب F.C.C هى:

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



شكل (٢-٢١) : خلية النحل تحقق شروط برافى بعد استخدام مفهوم الأساس البللورى.

أمثلة التركيب ذى الأساس البللورى

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.a). وللحصول على شكل الخلية الابتدائية لهذا التركيب فى شكل بسيط نعتبر الخلية الابتدائية لأحد التركيبين F.C.C ونتبع الخطوات الآتية:

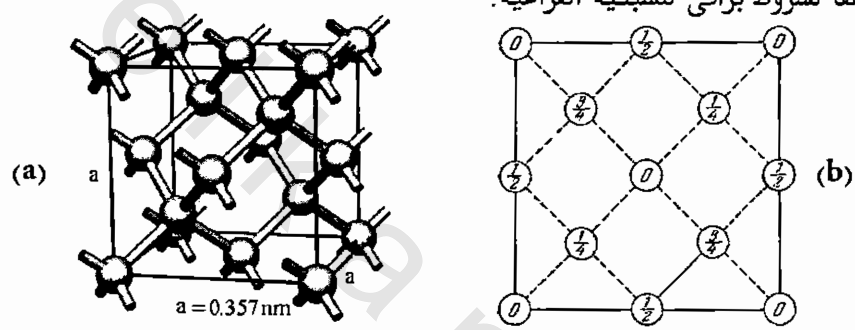
١- نأخذ الوجه الأمامى ونعكس عليه ارتفاع كل نقط الخلية الابتدائية (قيمة الإحداثى y)، وتتمثل نقط الوجه الخلفى بنفس قيم نقط الوجه الأمامى (وهى نقط الأركان والمركز والتى لها إحداثى y = ٠) كما فى الشكل (٢-٢٢.b).

٢- تمثل عقد مراكز الوجهين العلوى والسفلى والجانبين والتى 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

مـن عقـد التركيـب الأول عقدة أخرى تبعد عنها مسـافة تسـاوى ¼d فى اتجاه القطر الأساسـى (أى بمسـافة قدرها $a/4$ فى اتجاه y). وبذلك تكون العقد الممثلة بالإحداثيـات ¼، ¾ خاصة بالتركيب الثانى، ويصبح الشـكل (٢-٢٢.b)ممثلا للخلية الابتدائية للتركيب الماسى.

ولـما كان جـوار أى نقطـة فى هذه الشـبكية يختلف من حيث الاتجـاه عن جوار جوارها، فإن هذه الشـبكية لا تعتبر نوعا من أنواع شـبكية برافـى. أما إذا اعتبرنا أن الأسـاس البللورى لهذا التركيب مكون من ذرتين إحداثياتهما (000)، (¼ ¼ ¼)، فإنه يمكن معاملة هذا التركيب على أنه تركيب شبكى من النوع F.C.C، وبالتالى يصبح محققا لشروط برافى للشبكية الفراغية.



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

ومـن أمثلة العناصـر التى تمتلك التركيب الماسـى كل من الكربـون، الجرمانيوم، السيليكون حيث لها ثوابت بللورية تساوى على الترتيب ٣,٥٦، ٥,٦٥، ٥,٤٣أنجستروم. 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

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

٢- التركيبان السداسى والمكعبى محكما الرص

Hexagonal and cubic close-packed Structures

عمليـــة رص كـــرات صلبة متشـــابهة فى الفـــراغ بحيث تكون المســـافات بينها أقل مـــا يمكـــن تتحقق بطريقتين. إحـــدى هاتين الطريقتين تـــؤدى 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 ســـت كرات أخرى، فإنـــه يمكن رص كرات الطبقة التالية بحيث تتلامـــس كل كـــرة منها مع ثلاث كرات من الطبقة الأولى، وفـــى 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 السداســـى البســـيط الناتج من رص الكرات بالطريقة (....AAA) ،أى بوضع كـــرات الطبقـــات الثانية والثالثة.....إلخ فوق كرات الطبقـــة الأولى يعطى وصفا متماثلا لنقط الشـــبكية ويحقق شروط شـــبكية برافى(شكل ٢-٢٥)، وتعطى المتجهات الأساسية لها بالصورة الآتية:

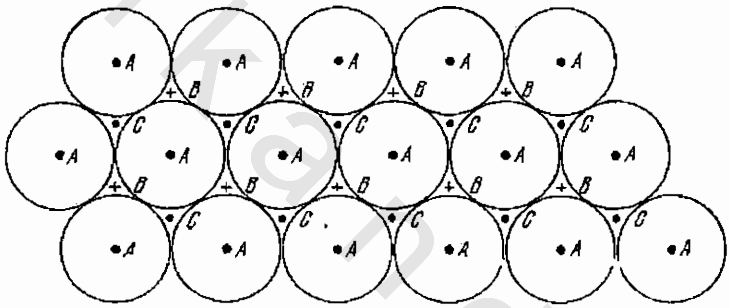
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad , \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{z} \qquad (2\text{-}9)$$

حيث c هو طول محور الخلية الابتدائية والذى يكون موازيا لاتجاه رص الكرات.

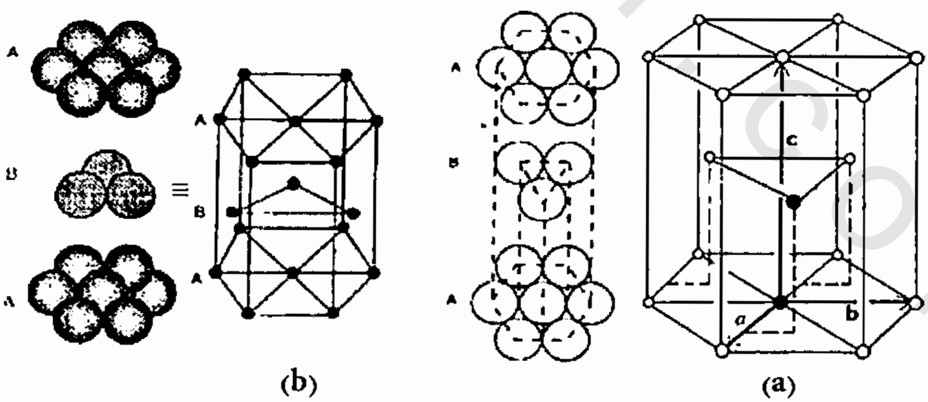
كذلك، نلاحظ أن الشـــبكية السداســـية مـــن النوع ....ABA مكونة من شـــبكيتين سداسيتين بسيطتين مزاحة إحداهما بالنسبة للأخرى فى اتجاه المحور C بالقيمة c/٢،

ومزاحة فى الاتجاه الأفقى بحيث كل عقدة تقع فى مركز المثلث المصنوع بواسطة العقد الثلاثة للطبقة التى أسفلها (شكل ٢–a.٢٤). يبين شكل (٢–b.٢٤) الخلية الابتدائية للتركيب السداســى ABA.... حيث طول المتجه a = طــول المتجه b والزاوية بينهما ١٢٠ درجــة. ومحور الخلية C عمودى على المســتوى الذى يحــوى كلا من المتجهين b،a. والنســبة c/a للتركيب السداســى المثالى تســاوى $\sqrt{8/3}$ = ١,٦٣٣ والأســاس للشــبكية يتكون من ذرتين (الكرتين السوداوين)، إحداهما تقع فى مركز المحاور(نقطة الأصــل) وإحداثياتهــا ($\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}$) O، والأخرى ترتبط معها بمتجه نصف القطر r كالآتى:

$$r = \frac{2}{3}\,\mathbf{a} + \frac{1}{3}\,\mathbf{b} + \frac{1}{2}\,\mathbf{c} \;..... \qquad (2\text{-}10)$$



شكل (٢–٢٣) : الحصول على التركيبين المكعبى F.C.C
والسداسى باستخدام الرص المكثف للكرات

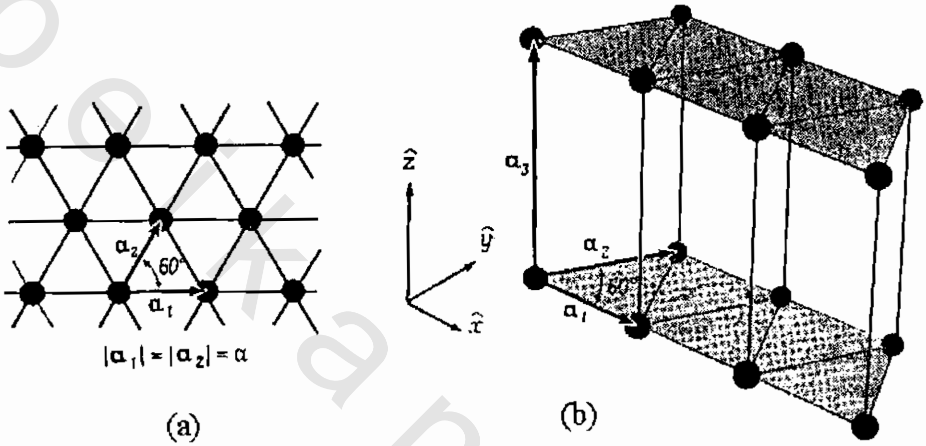


شكل (٢–٢٤) : التركيب السداسى ... ABA (a)، والخلية الابتدائية للتركيب السداسى (b)

وينتمى 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



شكل (٢-٢٥) : شبكية سداسية بسيطة ...AAA فى 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 ZnTe، ZnSe، ZnS 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 آيونات الصوديوم Na^+ وآيونات الكلور $C\ell^-$ موضوعة على هيئة نقط متتابعة فى شبكية مكعبة بسيطة، بحيث يكون عدد أقرب الجيران لأى آيون يساوى ٦ آيونات من النوع الآخر. هذا التركيب ينتمى إلى التركيب متمركز الأوجه F.C.C، ويتكون الأساس

البللورى له من آيون صوديوم فى النقطة (000) وآيون كلور فى النقطة $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$. جدول (٢-٧) يعطى بعض البللورات التى تنتمى لهذا التركيب.

جدول(٢-٧): بعض المركبات التى تنتمى للتركيب NaC

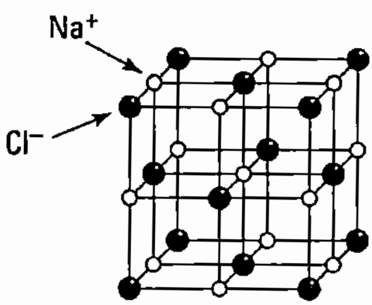
البللورة	a (A°)	البللورة	a (A°)	البللورة	a (A°)	البللورة	a (A°)
LiF	4.02	LiI	6.00	KF	5.35	CaS	5.69
LiCℓ	5.13	NaF	4.62	KCℓ	6.29	CaSe	5.91
LiBr	5.50	NaCℓ	5.64	KBr	6.60	CaTe	6.34

٥- التركيب البللورى لكلوريد السيزيوم

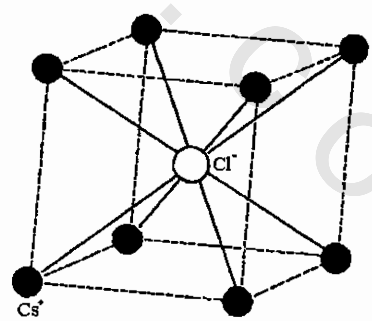
التركيب البللورى لكلوريد السيزيوم يتكون من عدد متساو من آيونات Cs^+ وآيونات الكلور Cl^- موضوعة فى نقط شبكية من النوع B.C.C بحيث يكون عدد أقرب الجيران مساويا ٨ آيونات من النوع الأخر (شكل ٢-٢٧). التماثل الانتقالى لهذه الشبكية هو نفسه كما فى الشبكية المكعبة البسيطة لبرافى، حيث يتكون الأساس البللورى لها من آيون سيزيوم فى نقطة البداية (000) وآيون كلور فى مركز الخلية المكعبة $\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$. (جدول ٢-٨) يعطى بعض الأمثلة لهذا التركيب.

(جدول ٢-٨): بعض المركبات التى تنتمى للتركيب CsCℓ

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



شكل (٢-٢٦) التركيب البللورى لكلوريد الصوديوم



شكل (٢-٢٧) التركيب البللورى لكلوريد السيزيوم