

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر / الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم: الفيزياء



رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة
من إعداد: لزهر بن عمر

الموضوع

دراسة البنية البلورية للسيليكات $Na(Lu, Y)SiO_4$

نوقشت يوم: 2019/06/22

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا
مناقشا
مؤطرا

أستاذ مساعد صنف أ
أستاذ محاضر صنف ب
أستاذ محاضر صنف أ

ميموني مراد
مختاري ماجدة
محبوب محمد الصادق

الموسم الجامعي 2018/2019

إهداء

أهدي نتاج جهدي هذا إلى من حملتني وسهرت عني الليالي " أمي الغالية "

إلى روح والدي الكريم وأختي الكريمة - رحمهما الله-

إلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها. إخوتي وأخواتي أنر الله دربهم.

إلى جميع أساتذتي وكل من علمني حرفا

إلى جميع أصدقاء الدراسة ومن تقاسمت معهم حلاوة الجامعة

إلى جميع من قرأ مذكرتي وذكرني بخير

لزهر

شكر و عرفان

قال ﷺ: « لا يَشْكُرُ اللهُ مَنْ لا يَشْكُرُ النَّاسَ »

هي سنة الحياة فلكل بداية نهاية فها هو مشوارنا الدراسي شارف على النهاية فالحمد لله الذي أكرمني بجميع هذا وبعد:

قبل أن نمضي أتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير لجميع الذين وهبوا حياتهم من أجل إيصال وتقديم المعلومات لنا ولم يدخروا أي جهد في ذلك أساتذتي الأفاضل وأخص بالتقدير والامتنان والشكر لأستاذي الفاضل " محبوب محمد الصادق " على سعه صدره وصبره معي وعلى جميع مجهوداته ونصائحه خلال إشرافه وإعداد هاته المذكرة. كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها مناقشة هذه العمل بداية برئيس اللجنة " ميموني مراد " وكذلك الأستاذة المناقشة "مختاري ماجدة"

كما نتوجه بجزيل الشكر إلى الأساتذة الأفاضل: " ريحية غاني " "غوقالي مبروك" على امدادهم لي بجميع النصائح والتوجيهات

كما نتقدم بآيات الشكر والعرفان أ. د: بوبا ديسمكايا (POBEDIMSKAYAE.A) جامعة لومونوسوف-موسكو-روسيا و أ.د: مولود سبائيس جامعة الإخوة منتوري-قسنطينة- على مساهمتها في انجاز هذا العمل.

وكذلك نشكر طاقم مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية "LEVRES" جامعة الوادي، ونتقدم أيضا بالشكر إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد وأفادنا ولو بكلمة.

وما توفيقني إلا بالله

الفهرس

I	الإهداء
II	شكر و عرفان
III	الفهرس
VII	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
X	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة

الجزء النظري

الفصل الأول: لمحة حول السيليكات

5	1-I- مقدمة
5	2-I- تعريف السيليكات
5	3-I- عائلة السيليكات
6	1-3-I- عائلة النيروسيليكات: (Nesosilicates)
7	2-3-I- عائلة السوروسيليكات: (Sorosilicates)
8	3-3-I- عائلة الأينوسيليكات: (Inosilicates)
10	4-3-I- عائلة السيليكات الحلقية: (Inosilicates)
11	5-3-I- عائلة الفيلوسيليكات: (phyllosilicates)
12	6-3-I- عائلة التكتوسيليكات: (Tectosilicates)
13	الخلاصة
14	قائمة المراجع

الفصل الثاني: انعراج الأشعة السينية في أحاديات البلورة

16	1-II- الأشعة السينية
16	1-1-II- الأشعة السينية تاريخيا
16	2-1-II- طبيعتها
17	3-1-II- خصائص الأشعة السينية
18	4-1-II- مبدأ انتاج الأشعة السينية

18 II-1-5- انتاج الأشعة السينية
18 II-1-5-1- الآلية -1-.....
18 II-2-5-1- الآلية -2-.....
19 II-3-5-1- الطيف المستمر:
19 II-4-5-1- الطيف المميز
20 II-2- أنواع الأشعة السينية
20 II-1-2- أشعة سينية بيضاء (الطيف غير المتقطع)
20 II-2-2- أشعة سينية خاصة بكل معدن.
20 II-3- كواشف الأشعة السينية
20 II-1-3- الشاشة الفلورية
21 II-2-3- الأغشية الفوتوغرافية
21 II-3-3- العدادات الغازية
21 II-1-3-3- عداد جيجر- مولر (Geiger – Muller)
21 II-2-3-3- العداد التناسبي
22 II-3-3-3- عدادات الوميض
22 II-4- انعراج الأشعة السينية
22 II-1-4- مفهوم الانعراج
23 II-2-4- تعريف البلورة
23 II-3-4- نظرة بسيطة عن الشبكة البلورية
24 II-4-4- قرائن ميلر
24 II-5-4- مبدأ انعراج الأشعة السينية X
24 II-1-5-4- قانون براغ
25 II-5- الطرق التجريبية لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية
25 II-1-5- انعراج من البلورات الأحادية
26 II-1-1-5- طريقة لاوي: (Laue method)
26 II-2-1-5- طريقة البلورة الدوارة: (Rotating Cristal)
27 II-2-5- جهاز الانعراج الآلي

28الخلاصة
29قائمة المراجع
الجزء التطبيقي	
الفصل الثالث: تعيين البنية البلورية لمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$	
321-III تحضير العينة
322-III تسجيل البيانات البلورية
323-III معالجة الشدات المنعرجة
334-III تحديد البنية
355-III وصف البنية البلورية
42الخلاصة
43قائمة المراجع
45الخاتمة العامة
46الملاحق
48قائمة المراجع

قائمة الأشكال

- 6 الشكل (1-I): شكل توضيحي لرباعي السطوح
- 6 الشكل (2-I): بنية تركيبية لعائلة النيوزوسيليكات
- 6 الشكل (3-I): صورة لمعدن الأولفين
- 7 الشكل (4-I): البنية التركيبية لعائلة السوروسيليكات
- 8 الشكل (5-I): صورة توضح معدن الأبيدوت
- 9 الشكل (6-I): البنية التركيبية لعائلة الأينوسيليكات
- 9 الشكل (7-I): صورة تبين معدن الأوجيت
- 10 الشكل (8-I): البنية التركيبية لعائلة السيليكات الحلقية
- 10 الشكل (9-I): صورة تبين معدن البيرل
- 11 الشكل (10-I): البنية التركيبية لعائلة الفيلوسيليكات
- 11 الشكل (11-I): صورة تبين معدن الكاولنيت
- 12 الشكل (12-I): البنية التركيبية لعائلة التكتوسيليكات
- 12 الشكل (13-I): صورة لمعدن الفلدسبار
- 17 الشكل (1-II): طيف الموجات الكهرومغناطيسية
- 18 الشكل (2-II): رسم تخطيطي لأنبوب كوليديج
- 19 الشكل (3-II): توضيح مصدر الطيف المستمر
- 19 الشكل (4-II): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية
- 20 الشكل (5-II): طيف الأشعة السينية
- 21 الشكل (6-II): رسم يوضح عداد لحيجر - مولر
- 22 الشكل (7-II): اتحاد الطور (تداخل بناء)
- 22 الشكل (8-II): عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام)
- 23 الشكل (9-II): مخطط يوضح شبكات برافيه ال 14
- 24 الشكل (10-II): نقاط تقاطع المستوي البلوري (632) مع المحاور البلورية لشبكة بلورية
- 25 الشكل (11-II): رسم يبين انعكاس الأشعة السينية وتطبيق قانون براغ
- 26 الشكل (12-II): الترتيب التجريبي لحيود الأشعة السينية بطريقة لاوي
- 27 الشكل (13-II): رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة

- 27 الشكل (II-14): رسم تمثيلي لجهاز الانعراج الأشعة السينية
- 32 الشكل (III-1): جهاز الإنعراج الآلي رباعي الدوائر (4-CERCLES)
- الشكل (III-2): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (bc)
- 36 الشكل (III-3): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ac)
- 36 الشكل (III-4): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ab)
- 37 الشكل (III-5): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في مظهر جانبي
- 37 الشكل (III-6): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (bc)
- 38 الشكل (III-7): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ac)
- 38 الشكل (III-8): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ab)
- 39 الشكل (III-9): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في مظهر جانبي
- 39 الشكل (III-10): رسم توضيحي لطريقة إرتباط المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 وثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ على طول المحور c
- 40 الشكل (III-11): رسم توضيحي لطريقة توزيع ذرات الصوديوم Na داخل القنوات المتشكلة في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ على طول المحور c
- 41

قائمة الجداول

- 34 الجدول (1-III): النتائج التجريبية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$
- 35 الجدول (2-III): المواقع الذرية وعوامل الإهتزاز الحراري المتناحية المكافئة
- الجدول (3-III): المسافات البينية (بالـ Å) بين الذرات المشكلة المتعددة السطوح في المركب
- 35 $Na(Lu, Y)SiO_4$

قائمة الرموز

• الحروف اللاتينية:

a	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å]
b	أحد وسائط الشبكة البلورية [Å]
c	العينة وأحد وسائط الشبكة البلورية. [Å]
K	الطبقات ذات الرتبة 1 في الذرة.
L	الطبقة ذات الرتبة 2 في الذرة.
M	الطبقة ذات الرتبة 3 في الذرة.
X	أنيون ويمثل كذلك الأشعة السينية.
E	طاقة الفوتون. [ev]
h	ثابت بلانك. $h = 6.62 \times 10^{-34}$ [j.s]
C	سرعة الضوء (m/s). الكاشف
d	المسافة الشبكية بين المستويات البلورية. [Å]
n	عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.
T	مصدر الأشعة السينية.
S	العينة.

V	الحجم
Dx	الكتلة الحجمية
U	معامل الإهتزاز
x	الإحداثية الأولى لموضع الذرات في الشبكة البلورية
y	الإحداثية الثانية لموضع الذرات في الشبكة البلورية
z	الإحداثية الثالثة لموضع الذرات في الشبكة البلورية

• الحروف اليونانية:

λ	الطول الموجي للأشعة السينية. [Å]
α	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية b و c . [°]
β	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية a و c . [°]
γ	الزاوية بين ثوابت الشبكة البلورية a و b . [°]
θ	زاوية الانعراج لبراغ. [°]
θ_{min}	أصغر زاوية انعراج لبراغ أثناء عملية تسجيل البيانات [°].
θ_{max}	أكبر زاوية انعراج لبراغ أثناء عملية تسجيل البيانات [°].
μ	عامل الامتصاص

• المؤشرات (الدالات) :

hkl قرائن ميلر.

• الاختصارات:

$S.o.f$ عامل اشتغال الموقع

المقدمة العامة

المقدمة العامة

لقد شهد العالم نهضة في العديد من المجالات وخاصة التكنولوجيا والفيزيائية منها، وذلك بفضل تضافر جهود العلماء ومحاولاتهم إلى الوصول إلى الكثير من الاكتشافات ومحاولاتهم للتخلص من بعض العوائق.

إن عالم وسائل الاتصال والأجهزة التي تجعل من البطارية مصدر تشغيلها، قد أخذ نصيبا كبيرا واهتماما وافرا في مجال الاكتشافات العلمية ولم يخلو من بعض الصعوبات التي من بينها أن للبطارية عمرا معيناً وتنفذ شحنتها وأن لها مدة شحن محددة فتساءل العلماء على احتمالية إيجاد بطارية تعمل لمدة أكبر؟ فبعد أبحاث عديدة وجد بعض الباحثين الحل في مركبات السيليكات التي تجعل من عمر البطارية في الشحن أكبر بفضل خاصية النقل الأيوني لديها، وهو موضوع مذكرتنا هذه.

فالسيليكات هي عبارة عن مركبات تحتوي على الأكسجين والسيليكون ولها العديد من العائلات التي تنضوي تحتها من بينها عائلة النيوزوسيليكات التي ينتمي تحتها مركبنا $Na(Lu, Y)SiO_4$.

وقد تطرقنا في مذكرتنا إلى عدة فصول وهي:

الفصل الأول: تحدثنا فيه عن تعريف السيليكات وعائلاتهما مع ذكر مثال لكل عائلة وذكر خصائصه الفيزيائية واهم استخداماته.

الفصل الثاني: تطرقنا إلى انعراج الأشعة السينية في أحاديات البلورة حيث بدأنا بنبذة تاريخية عنها، خصائصها ثم قمنا بشرح مفصل حول ظاهرة الانعراج.

الفصل الثالث: في هذا الفصل قمنا بتوضيح كيفية تحضير البلورات للمركب محل دراستنا $Na(Lu, Y)SiO_4$ ، تحديد بنيته البلورية ثم قمنا بوصفها كما عرّجنا على دراسة إمكانية النقل الأيوني بواسطة كاتيونات الصوديوم Na^+ خلالها.

الجزء النظري

الفصل الأول:

لمحة حول السيئيات

I-1- مقدمة:

تعتبر المعادن مواد صلبة متجانسة غير عضوية تحدث طبيعياً ولها بناء بلوري محدد وتركيب كيميائي معين وفي عام 1955 وضعت منظمة المعادن العالمية تعريفاً آخر يقول "أن المعدن هو عبارة عن عنصر أو مركب كيميائي بلوري بطبيعته متكون كنتاج عمليات جيولوجية" [1].

ومن خلال ملاحظة هاته المعادن في الطبيعة احتار العلماء حول وضع تصنيف معين لهاته المعادن فمنهم من صنفها من حيث تركيبها (بناء) البلوري ومنهم من صنفها من حيث تركيبها الكيميائي ومن بين هذه التصنيفات الكيميائية نجد السيليكات والتي تكون 90% من صخور القشرة الأرضية [2]. وتتكون أساساً من الأكسجين والسيليكون.

I-2- تعريف السيليكات:

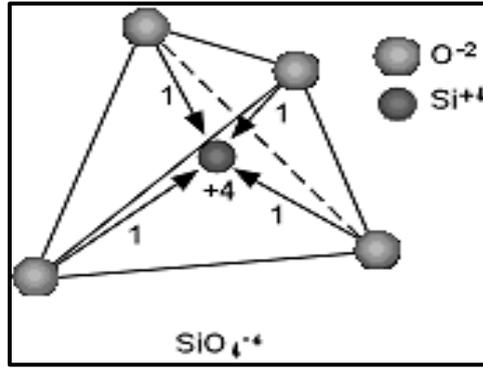
هي مركبات كيميائية تدخل في تركيبها أيونات عنصري الأكسجين والسيليكون وهي أكبر أصناف المعادن والأكثر تعقيداً وغنى في قشرة الأرض على الإطلاق فيقدر الجيولوجيون أن 30% من جميع أنواع المعادن هي سيليكات وأن 90% من القشرة الأرضية مؤلفة من السيليكات، ولهذا فعنصر الأكسجين والسيليكون هما أكثر العناصر وفرة في قشرة الأرض [3].

تتكون غالبية السيليكات في الأصل من الصهارة البركانية وتتحول هذه الصهارة إلى السيليكات عندما تصعد إلى السطح وتبرد، ويوجد عاملان رئيسيان يحددان نوع المعدن الذي ستتحوّل إليه الصهارة بعد ذلك، وهما تركيبها الكيميائي وطريقة تبلورها فلكل معدن من السيليكات تركيب كيميائي وبنية بلورية مميزة يبينان الظروف التي تكون فيها [4].

I-3- عائلة السيليكات:

بسبب عدد السيليكات الهائل وتنوعها الكبير فقد قسمها العلماء بناءً على بنيتها الذرية المعقدة، حيث إن المكون الرئيسي للسيليكات هو صيغة رباعي السطوح " SiO_4 " (ذرة سيليكون وأربع ذرات أكسجين) (أنظر الشكل I-1). رباعيات السطوح " SiO_4 " تشكل مع جزيئات أو رباعيات السطوح الأخرى ما يسمى بمعادن السيليكات [3]. وتملك كل عائلة من السيليكات صيغة أساسية للسيليكون والأكسجين، تصنف بناءً عليها واعتماداً على هذه البنية فإن السيليكات تقسم إلى العائلات التالية:

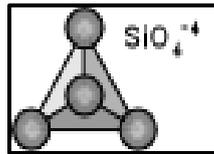
- عائلة النيروسيليكات (Nesosilicates).
- عائلة السوروسيليكات (Sorosilicates).
- عائلة الأينوسيليكات (Inosilicates).
- عائلة السيليكات الحلقية (Cyclosilicates).
- عائلة الفيلوسيليكات (phyllosilicates).
- عائلة التكتوسيليكات (Tectosilicates).



الشكل (1-I): شكل توضيحي لرباعي السطوح [7].

1-3-I عائلة النيوزوسيليكات: (Nesosilicates)

تضم هذه المعادن جميع البنيات الرباعية الأوجه المنفصل، وترتبط رباعيات الأوجه ببعضها البعض عن طريق البنية وهو أبسط مجموعات السيليكات تتضمن جميع السيليكات التي تملك رباعي سطوح أساسي "SiO₄" غير مرتبط برباعيات سطوح أخرى ونسبة الأكسجين فيها 4:1 (أنظر الشكل 2-I) من أمثلة هذا النوع نذكر: الجارنت، السليمينيت والأولفين. [3] وكمثال سنركز على معدن الأولفين.



الشكل (2-I): بنية تركيبية لعائلة النيوزوسيليكات [7].

والأولفين أو الزبرجد الزيتوني ($MgFe_2SiO_4$) يشتق اسمه من لونه الأخضر الزيتوني المميز (أنظر الشكل 3-I) ويتركب المعدن كيميائيا من سيليكات المغنيزيوم والحديد ويتواجد هذا المعدن بكثرة في القشرة الأرضية والنيازك والشهب الساقطة على الأرض. [6]



الشكل (3-I): صورة لمعدن الأولفين [5].

أ- الخصائص الفيزيائية: ويتميز هذا النوع بـ:

النظام البلوري:- المعيني متعامد المحاور (*Orthorhombic*).

اللون:- أخضر زيتوني .

البريق:- زجاجي .

المخدش:- أبيض .

الصلادة :- 6,5 - 7 .

الوزن النوعي:- 3,2 - 4,5 .

ب- أهم إستخداماته:

- يستخدم كعامل مساعد للصهر ومكثف للخبث (سماد قلوي يفيد التربة الحامضة أو المتعادلة) في أفران صهر الصلب .

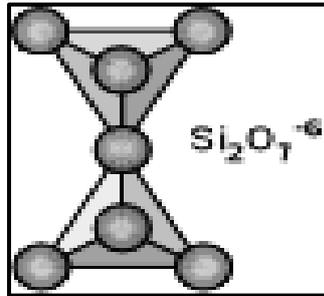
- يستخدم كرمل سبك في قوالب صب الفولاذ الخاصة .

- يستخدم في تصنيع الطوب الحراري كما أن صلابته تجعله مناسباً كمادة كاشطة لتفتيت الرمال .

- عند وجود الأولفين في شكل بلورات كبيرة يستخدم كحجر شبه كريم (زبرجد) [8].

I-3-2- عائلة السوروسيليكات (*Sorosilicates*) :

تمتلك سيليكات هذه المجموعة رباعي سطوح سيليكاتيين متصلين بأيون أكسجين واحد، وبهذا فإن صيغتها الكيميائية الأساسية (Si_2O_7) حيث نسبة السيليكون إلى الأكسجين 7:2 (أنظر الشكل I-4) من أمثلة هذه العائلة معدن الأبيدوت [4].



الشكل (I-4): البنية التركيبية لعائلة السوروسيليكات [7].

تشمل مجموعة معادن الأبيدوت $Ca_2(Al, Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$ ما يقارب إثني عشر معدن هيدروكسيد سيليكات لكن الأبيدوت هو الشائع ويشق اسمه من كلمة *epidos* باليونانية وتعني "زيادة" لأن أحد جانبي البلورة أكثر طولاً من الجانب الآخر (أنظر الشكل I-5) [6].



الشكل (I-5): صورة توضح معدن الأبيدوت. [9].

أ- الخصائص الفيزيائية: ويتميز هذا النوع بـ:

النظام البلوري: - أحادي الميل (Monoclinic).

اللون: - أخضر فستقي.

البريق: - زجاجي.

المخدش: - أبيض إلى رمادي.

الصلادة: - 6 - 7.

الوزن النوعي: - 3,3 - 3,5 [6].

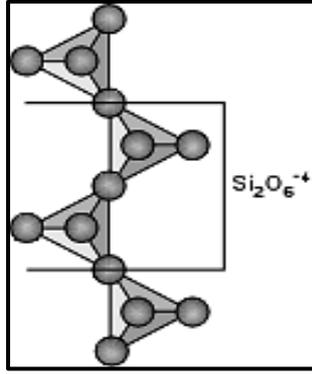
ب- أهم إستخداماته:

يستخدم في صناعة الأحجار الكريمة [6].

I-3-3- عائلة الأينوسيليكات (Inosilicates) :

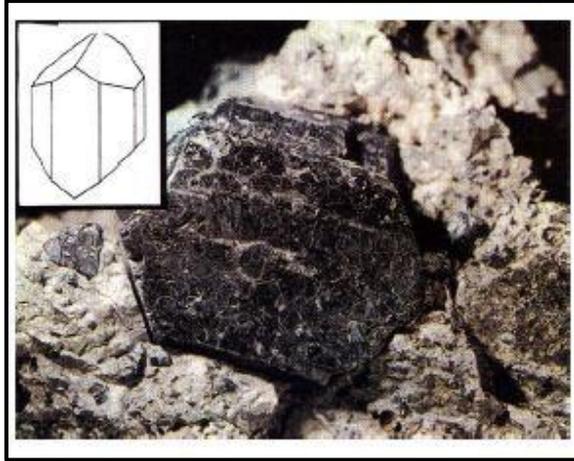
وتضم هاته العائلة مجموعتين أخرتين هي السلسلة المفردة والسلسلة المزدوجة في الأولى تتشارك رباعيات السطوح ذرتا أوكسجين مع رباعي سطوح أخر مشكلة سلسلة لا نهائية ظاهريا والصيغة العامة لها (Si_2O_6) (أنظر الشكل I-6) ومن أشهر معادن هاته المجموعة " مجموعة معادن البيروكسين ".

أما في الثانية فإن سلسلتين منفصلتين يقعان جنبا إلى جنب بحيث يتصلان معا بالأوكسجين وتكون الصيغة العامة لهذه المجموعة Si_4O_{11} وتحتوي على 60 معدن ومن أبرزها مجموعة الاكتنوليت والريبيكيت والأوجيت [10].



الشكل (6-I): البنية التركيبية لعائلة الأينوسيليكات [7].

فالأوجيت مثلا ذو الصيغة الكيميائية $(Ca, Na)(Mg, Fe, Al)(Al, Si)_2O_6$ يشتق اسمه من كلمة بريق باللغة اليونانية بسبب المعان الذي يضيفه على سطح الصخور الغنية بالأوجيت وهو المعدن البيروكسيني الأكثر شيوعا ومكون هام لكثير من الصخور النارية القاعدية الداكنة اللون (أنظر الشكل 7-I) [9].



الشكل (7-I): صورة تبين معدن الأوجيت [6].

أ- الخصائص الفيزيائية: ويتميز هذا النوع بـ:

النظام البلوري:- أحادي الميل (Monoclinic).

اللون:- أخضر داكن، بني، أسود.

البريق:- زجاجي ، كامد.

المخدش:- أبيض مخضر.

الصلادة:- 5 - 6.

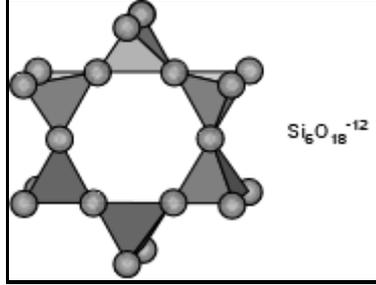
الوزن النوعي:- 3,2 - 3,6 [9].

ب- أهم إستخداماته:

يستخدم في صناعة الأحجار الكريمة [9].

4-3-I- عائلة السيليكات الحلقية (Cyclosilicates) :

تؤلف هذه السيليكات سلاسل مثل الأينوسيليكات لكنها تختلف عن ذلك بأن السلاسل فيها تتصل بنفسها مكونة حلقات ونسبة الأوكسجين إلى السليكون فيها هو عموماً نفس التي عند الأينوسيليكات (3:1) (أنظر الشكل I-8) ومن أشهر معادن هاته العائلة نذكر معدن البيرل. $BL_2AL_2Si_6BO_{18}$ [4].



الشكل (I-8): البنية التركيبية لعائلة السيليكات الحلقية [7].

وهذا الأخير يعتبر نوعاً معدنياً منفرداً وهو سيليكات الألمنيوم البيرليوم، والبيرل عبارة عن بلور متين (أنظر الشكل I-9) يتشكل في عمق الأرض وهو مشتق من كلمة بريلوس اليونانية أي الحجر الكريم [6].



الشكل (I-9): صورة تبين معدن البيرل [10].

أ- الخصائص الفيزيائية: ويتميز هذا النوع بـ:

النظام البلوري :- سداسي (Hexagonal).

اللون :- نطاق عريض ويشمل الأخضر والأصفر والذهبي والأحمر والوردي وعديم اللون.

البريق :- زجاجي.

المخدش :- أبيض.

الصلادة :- 7,5 - 8 .

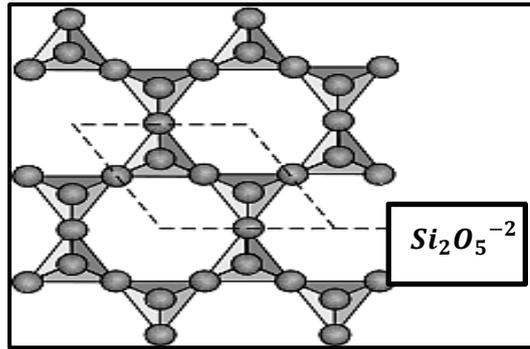
الوزن النوعي :- 2,6 - 2,9 [6].

ب- أهم إستخداماته:

إن البيرل هو المصدر الرئيسي لعنصر البيرليوم الذي يستخدم في صناعة السبائك النحاسية وكذلك في أغراض الطاقة الذرية [8].

I-3-5- عائلة الفيلوسيليكات (phyllosilicates):

في هذه العائلة تتصل حلقات رباعيات السطوح ببعضهما عن طريق الأوكسجين ضمن سطح ثنائي الأبعاد مكونة بنية أشبه بالغطاء (أنظر الشكل I-10). من أشهر معادن هاته العائلة الأنتيجوريت، اللزردايت، الميكا والكاولنيت $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [4].



الشكل (I-10): البنية التركيبية لعائلة الفيلوسيليكات. [7]

والكاولنيت هو هيدروكسيد سليكات الألمنيوم، ويعطي هذا المعدن اسمه إلى مجموعة من المعادن تضم الكاولين وتشمل التكريت والديكريت والهالويست بالإضافة إلى الكاولينيت وجميعها ذات تركيبة كيميائية متطابقة ولكن بهيئة بلورية مختلفة، وهو المشتق من الكلمة الصينية (كاولنج) (أنظر الشكل I-11) [9].



الشكل (I-11): صورة تبين معدن الكاولنيت [6].

أ- الخصائص الفيزيائية: ويتميز هذا النوع بـ:

النظام البلوري:- ثلاثي الميل أو أحادي الميل (Triclinic / Monoclinic).

اللون :- أبيض ، عديم اللون ، مخضر وأصفر .

البريق :- ترابي .

المخدش :- أبيض .

الصلادة :- 1,5 - 2 .

الوزن النوعي :- 2,6 [9].

كذلك له خصائص أخرى:

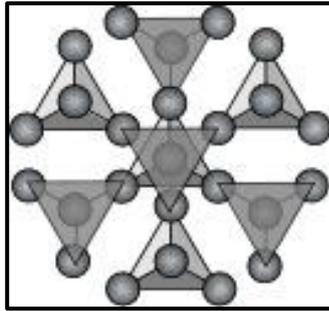
- له قدرة كبيرة عن امتصاص الماء حيث يصبح في تلك الحالة لدنا وسهل التشكيل .
- توصيله الكهربائي والحراري ضعيف [9].

ب- أهم استخداماته:

- يستخدم كمادة عازلة (كهربائية وحرارية) .
- يستخدم في صناعة الورق والطلاء والمطاط والبلاستيك [9].

I-3-6- عائلة التكتوسيليكات (Tectosilicates) :

وهي تتكون من مجموعه من رباعيات سطوح تتصل ببعضها البعض داخليا وتمتد إلى الخارج بجميع الاتجاهات مشكلة بنية معقدة (أنظر الشكل I-12) ونسبة السيليكون إلى الأوكسجين فيها (1 : 2) ، ومن أشهر معادن هاته العائلة هو الفلدسبار [4].



الشكل (I-12): البنية التركيبية لعائلة التكتوسيليكات [7].

ومعدن الفلدسبار أو حجر القمر هو مجموعة من المعادن المشكلة للصخور والتي تشكل نحو 60% من القشرة الأرضية (أنظر الشكل I-13) وما هو إلا سيليكات تحتوي على عنصر البوتاسيوم، الصوديوم أو الكالسيوم ولها تنوع هاته المجموعات من خلال تركيبها الكيميائي $Na Al Si_3 O_8$ ، $Na Al Si_3 O_8$ أو $Ca Al_2 Si_2 O_8$ [9]



الشكل (I-13): صورة لمعدن الفلدسبار [11].

أ- الخصائص الفيزيائية: ويتميز هذا النوع بـ:

النظام البلوري :- أحادي الميل أو ثلاثي الميل (Triclinic / Monoclinic).

اللون :- وردي ، أبيض ، رمادي ، بني.

البريق :- زجاجي.

المخدش :- أبيض.

الصلادة :- 6 - 6,5.

الوزن النوعي:- 2,55 - 2,76 [9].

ب- أهم إستخداماته:

- صناعة الزجاج والسيراميك كما يستعمل كمعجون فعال في صناعة الدهانات والبلاستيك والمطاط.

- صناعة الخزف ومواد الكشط.

- تستخدم في صناعة العوازل الكهربائية [9].

الخلاصة:

نظرا للأهمية البالغة التي تملكها معادن السيليكات منذ القدم فقد تطرقنا إليها في الفصل الأول ،حيث ذكرنا تعريفها ثم العائلات التي تنطوي تحتها مع ذكر بعض أهم معادنها مع تحديد خصائصها الفيزيائية واستخداماتها، ونظير تواجدتها الكبير على مستوى القشرة الأرضية فقد اهتم العلماء بها كثيرا ولا تزال الدراسة والبحث حول أهميتها إلى يومنا هذا.

قائمة المراجع

مراجع اللغة العربية:

- [2] "مؤسسة الكويت للتقدم العلمي"، ترجمة أ. د. عبد الله الغنيم.
- [4] تاربوك ولوتنغر، "مقدمة الجيولوجيا الطبيعية" ص 64، 65 تأليف ترجمة د. عمر حمودة والبهلول اليعقوبي ومصطفى سالم. منشورات مجمع الفاتح للجامعات. طرابلس.
- [6] المؤسسة العلمية للصخور والمعادن. 2009.
- [8] طلال بن مصطفى القاضي. "التطبيقات الصناعية لبعض الصخور والمعادن". جامعة الملك عبد العزيز.
- [9] "الموسوعة الجيولوجية الأولى". مؤسسة الكويت للتقدم العلمي. 1998.

مراجع اللغة الأجنبية:

- [1] <http://ar.wikipedia.org/wiki/>.
- [3] <http://www.galleries.com/minerales/Sillicate/inosilic.htm>.
- [5] <http://www.Webmineral.com>.
- [7] Pr. Stephen A.Nelso. "Structures Silicate, Formule structurale". Université de Tulane. 16/11/2014.
- [10] <http://www.gams.com>.
- [11] <http://www.Shutterstone.com>.

الفصل الثاني:

انعراج الأشعة السينية في
أحاديات البلورة

1-II- الأشعة السينية

1-1-II- الأشعة السينية تاريخيا :

في سنة 1895 كان ويلهام رونتنغن (wilhelm röntgen) أستاذ الفيزياء بجامعة " فورتسبورغ الألمانية " يعمل على وشيعة التحريض بين قطبين معدنيين موجودين في زجاجة أفرغ الهواء منها. حيث كان يهدف إلى دراسة الأشعة المهبطية ومعرفة طبيعتها وقد غطى الأنبوبة بالورق الأسود، واستطاعت عينا رونتنغن بشيء من الدهشة رؤية لوحة معدنية موجودة على مسافة غير بعيدة من أنبوبة كروكس وقد أصبحت شديدة اللمعان واستنتج بأن الأنبوبة تبعث إشعاعا غير مرئي إخترقت الأوراق السوداء وأحدثت فلورة في اللوحة المعدنية سماها الأشعة X نظرا لأن حرف الأشعة X يرمز رياضيا إلى شيء مجهول. حيث أعطى له هذا الإكتشاف شهرة كبيرة وكانت في بداية تطبيقاتها على مستوى البلورات [1] .

2-1-II- طبيعتها :

إن الأشعة السينية هي عبارة عن موجات كهرومغناطسية محصورة بين الأشعة غاما وفوق بنفسجية (انظر الشكل 1-II) ترددها كبير وطول موجتها صغير ويعبر عنه بالأنغستروم في حدود 0,01 إلى 100 Å وتجر الإشارة إلى أن كل ما قيل حول ازدواجية طبيعية الضوء (موجية وجسمية) يبقى صحيحا في الأشعة السينية [2].

وتحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية بالعلاقة التالية :

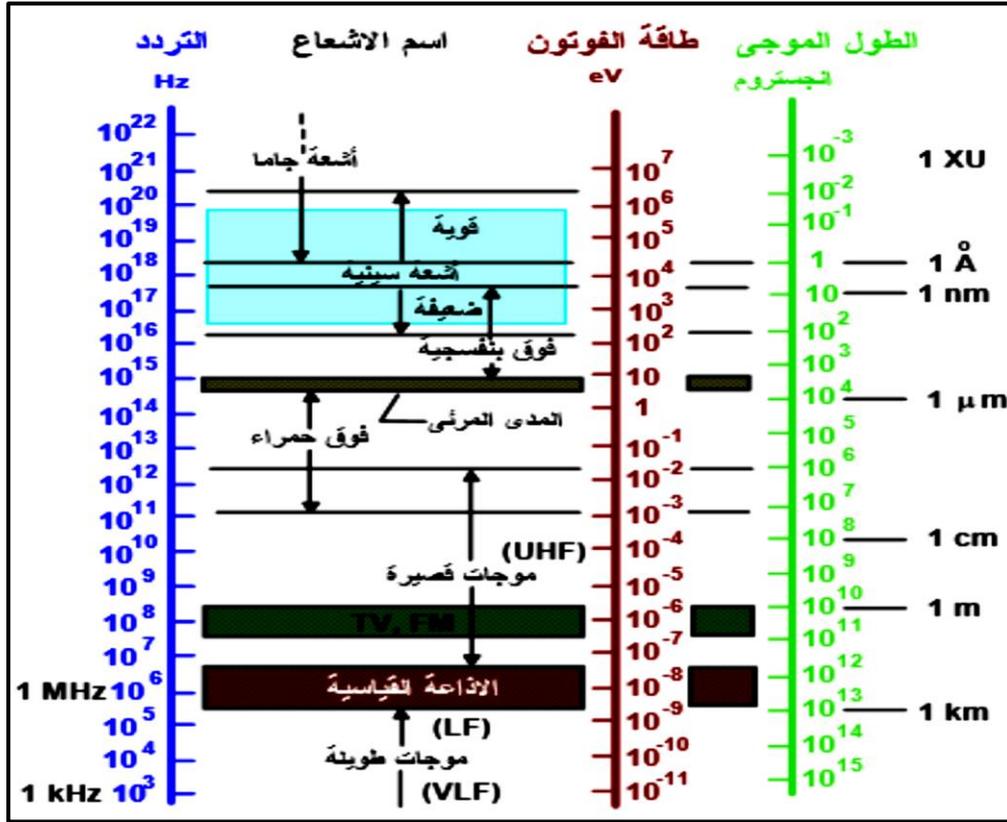
$$E = \frac{hc}{\lambda(m)} \quad 1-II$$

حيث: $C = 3 \times 10^8 m/s$ ، $h = 6,626 \times 10^{-34} J.S$ ثابت بلانك.

بالتعويض في المعادلة السابقة نجد:

$$E = \frac{12398}{\lambda(\text{Å})} \quad 2-II$$

حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0,5Å إلى 2,5Å [2].



الشكل (1-II): طيف الموجات الكهرومغناطيسية [10].

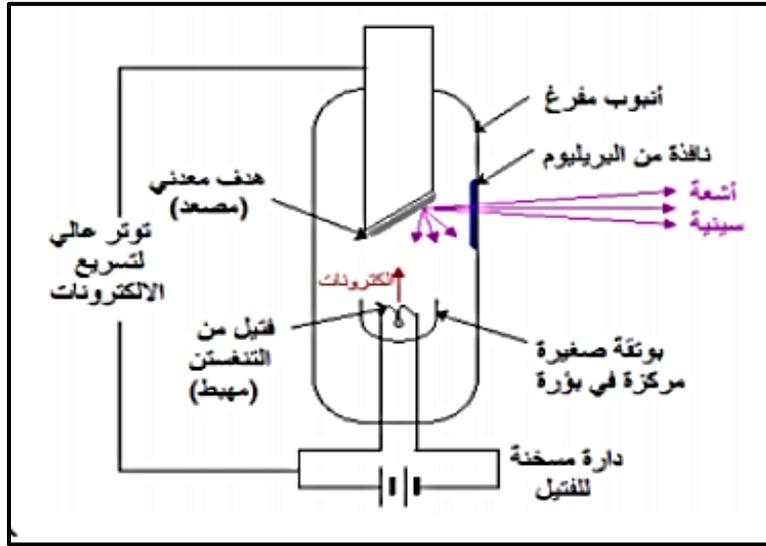
3-1-II- خصائص الأشعة السينية :

إن الأشعة السينية (X) لها خصائص عديدة سنذكر باختصار البعض منها:

- لا تتأثر الأشعة السينية بوجود حقل مغناطيسي أو حقل كهربائي، وهذا ما يدل على أنها لا تحمل أي شحنة كهربائية.
- تحدث تغيرات بيولوجية في جسم الإنسان.
- الأشعة السينية تنساب أو تسير بخط مستقيم وبسرعة مساوية لسرعة الضوء.
- تؤثر على أفلام التصوير، وتتسبب في اسوداد مستحلبات التصوير الضوئي
- تتمتع كالضوء بازواجية الطبيعية بحيث تبدو أحيانا كالموجة وفي بعض الأحيان كجسم.
- لها القدرة على التأيين وتؤدي إلى تأين الغازات التي تعبرها.
- لها القدرة على النفاذ خلال الأجسام بكميات تتناسب وسمك الأجسام [1].

II-1-4- مبدأ إنتاج الأشعة السينية :

يطلق على جهاز إنتاج الأشعة السينية بـ أنبوب (كوليدج Coolidge) نسبة للعالم الذي قام بتصنيعه.



الشكل (II-2): رسم تخطيطي لأنبوب كوليدج [13].

ويتكون هذا الأنبوب من:

أ / **المهبط:** - وهو سلك من التنغستن يتم تسخينه بتيار كهربائي شدته بضعة أمبيرات وتوتره عشرة فولتات إلى توليد غمامة الكترونية كما يمكن التحكم بعدد هاته الإلكترونات [1].

ب/ **المصعد:** - يمثل الهدف المعدني الذي يحمل داخل الأنبوب العادي، ومن أجل سلامة الأنبوبة وكفاءة عملها نختار جهد الفيل سالباً مقارنة بالمصعد (موجب) كما أن معظم القدرة الكهربائية تتحول إلى طاقة حرارية قد تؤدي إلى انصهار مادة المصعد وتدميره ولهذا كان من الواجب تدوير المصعد حتى تتوزع الحرارة عليه، ويبرد الهدف بواسطة أنابيب دقيقة يمر خلالها ماء التبريد [2].

ج/ **نوافذ المرشحات:** - تسمح المرشحات باستبعاد بعض الأطوال الموجبة والسماح للبعض الأخر، بالإضافة إلى بوقة صغيرة مركزة للإلكترونات في بؤرة تحوي المهبط (أنظر الشكل II-2).

II-1-5- إنتاج الأشعة السينية:

يتم توليد الأشعة السينية من خلال اصطدام الكترون مسرع في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة معدنية (المصعد) فتنبعث الأشعة السينية ولها آليتين هما:

II-1-5-1- الآلية -1- :

آلية كبح الإلكترونات من طرف ذرات الهدف وينشأ عنها إشعاع مستمر.

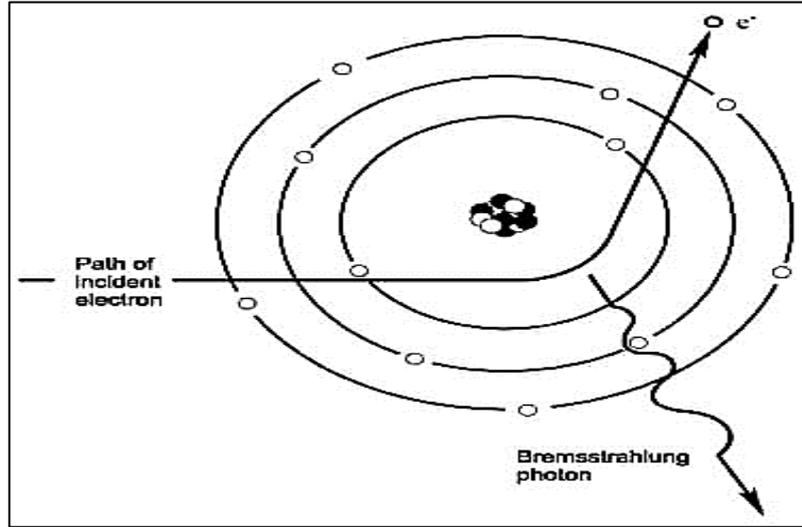
II-1-5-2- الآلية -2- :

تملك الإلكترونات المسرعة طاقة كافية لإثارة بعض ذرات الهدف فتضطرب طبقاتها الإلكترونية الداخلية، هذه الذرات المثارة تصدر أشعة سينية لترجع إلى الحالة الأساسية. ويسمى هذا الانبعاث بالانبعاث المميز لأنه يتعلق بتركيب مادة المصعد [3].

- إذا فمن خلال هاته الدراسة نستنتج أن للأشعة X طيفين مختلفين هما طيف مستمر وطيف مميز.

II-1-5-3- الطيف المستمر:

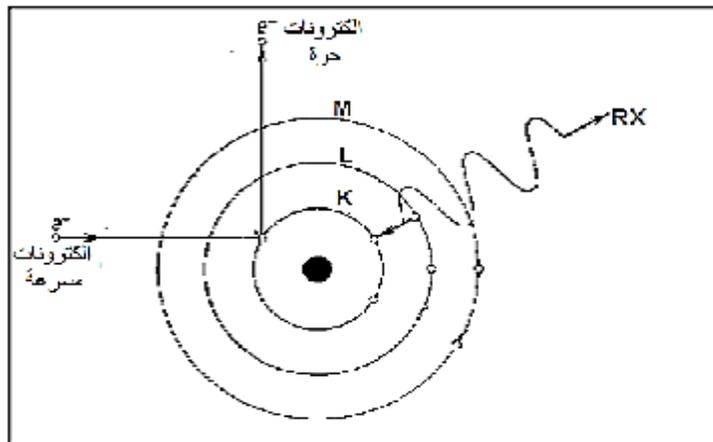
إن العدد الأكبر من الإلكترونات التي تصطدم مع هدف أنبوب الأشعة السينية لا تعاني تصادمات رأسية مع ذرات الهدف وإنما تشترك في تصادمات جزئية تكون نتيجتها فقدان جزء من الطاقة الحركية لهذه الإلكترونات مما يحدث تباطؤاً سريعاً في حركتها (أنظر الشكل II-3)، ونتيجة لهذا التباطؤ تنبعث من الإلكترونات نبضة طاقية من الأشعة السينية وبقيّة الطاقة تظهر على شكل حرارة [4].



الشكل (II-3): توضيح مصدر الطيف المستمر [4].

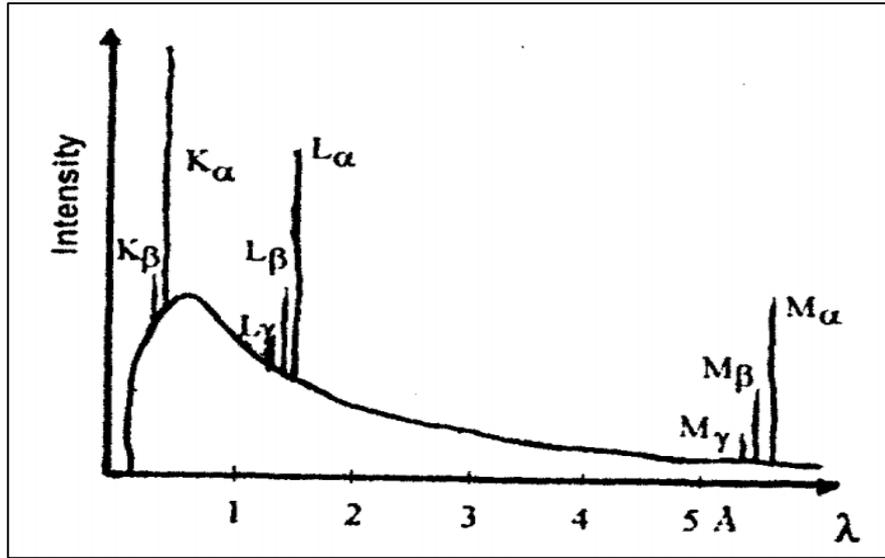
II-1-5-4- الطيف المميز:

ويطلق عليه أيضاً بالطيف الخطي لأنه يميز مادة المصعد وهو ناتج عن انتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة الذرية لمادة المصعد، ويكون لفوتونات الإشعاع المستمر ما يكفي من الطاقة لجعل الإلكترونات التي تشغل مدارات داخلية للذرات أن ترتفع من حيث الطاقة لتشغل مستويات أعلى. ويحدث بعد ذلك أن ترتد تلك الإلكترونات إلى الحالة المستقرة، ويصاحب ذلك انبعاث ناتج من الانتقالات بين مستويات الطاقة المختلفة (انظر الشكل II-4) والمميز لهذا الطيف من الأشعة السينية أنه لديه مجموعة من الخطوط تسمى بسلسلة من الحروف K، M، L ... الخ تأخذ أطوال موجية محددة وخاصة بكل عنصر [2].



الشكل (II-4): الانتقال الإلكتروني في مادة المصعد لإنتاج الأشعة السينية [5].

والشكل (5-II) يوضح التوزيع الطيفي للأشعة السينية المكون من الطيفين المميز والمستمر.



الشكل (5-II): طيف الأشعة السينية [2].

2-II- أنواع الأشعة السينية:

هناك نوعان من الأشعة السينية يمكن الحصول عليها الآن، والتفريق بين هذين النوعين يعود بشكل أساسي إلى طريقة الحصول على كل منهما:

1-2-II- أشعة سينية بيضاء: (الطيف غير المتقطع)

كلمة بيضاء لا تعني اللون الأبيض وإنما تعني احتواء هذا الطيف على أشعة سينية مختلفة الذبذبة وطول الموجة. ويمكن الحصول على الأشعة السينية البيضاء بإخضاع أنبوبة الأشعة لتوتر منخفض نسبياً.

2-2-II- أشعة سينية خاصة بكل معدن:

وهذا النوع من الأشعة يتكون من عدة أضواء، كل منها أحادي طول الموجة، تجتمع في عدة مجموعات، وطول موجة كل ضوء منها يتعلق بالعدد الذري للعنصر الذي ولده [1].

3-II- كواشف الأشعة السينية:

1-3-II- الشاشة الفلورية:

من المعروف أن الأشعة السينية لا ترى بالعين إلا أنه يمكن جعلها تدرك بالعين وذلك بفضل (الظاهرة الفلورية) فعندما تسقط الأشعة السينية على مادة مثل كبريتيد الزنك ZnS فإن الأخيرة تصدر ضوءاً مرئياً.

وكلما زادت شدة حزمة الأشعة السينية كان الضوء المنبعث من شاشة رسبت عليها تلك المادة أكثر سطوعاً. وقد كان هذا أساس نشأة علم الأشعة الطبي ولا زالت مثل هذه الشاشات تستخدم لتحديد مواقع حزم الأشعة أثناء عمليات ضبط الأشعة [2].

II-3-2- الأغشية الفوتوغرافية:

تستخدم لتحديد مواقع وشدة الخطوط في أنماط الانعراج. وقد كانت المستحلبات الفوتوغرافية المستخدمة ذات حبيبات كبيرة من مادة بروميد الفضة، فإذا وقع عليها فوتون من الأشعة السينية فإنه يحول أيون الفضة Ag^+ إلى ذرة فضة متعادلة فتتكون صورة دائمة لنمط الانعراج في المستحلب ثم تأتي بعد ذلك عملية إظهار الصورة حيث تتحول كل أيونات الفضة Ag^+ في حبيبات المستحلب إلى ذرات فضة Ag [2].

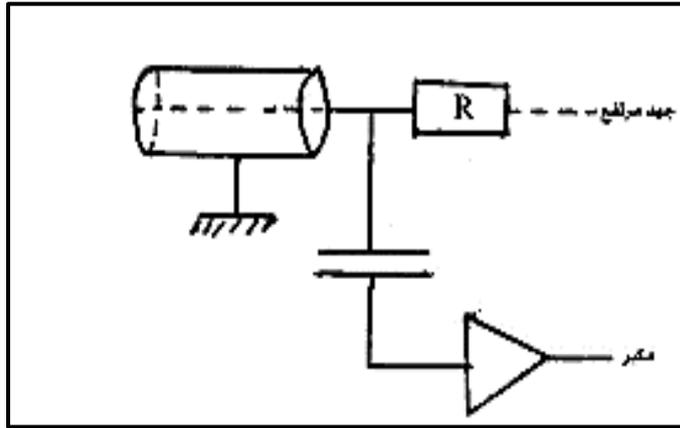
II-3-3- العدادات الغازية:

ونذكر منها :

- عداد جيجر- مولر (Geiger – Muller).
- العداد التناسبي.
- عدادات الوميض.

II-3-3-1- عداد جيجر- مولر (Geiger – Muller):

عند دخول شعاع مؤين إلى غرفة الغاز يعمل على فصل بعض إلكترونات ذرات الأرجون Ar الذي يصطدم بها في مساره حتى يفقد طاقة حركته فتتجذب الإلكترونات الحرة بسبب المجال الكهربائي نحو المصعد وتتزايد سرعتها كلما اقتربت من المصعد فتصطدم بذرات أخرى في طريقها وتؤين بعضها منها وبذلك ينتج شلال من الإلكترونات ينزل على المصعد فيحدث تيارا كهربائيا قصير المدة بين المصعد والمهبط ويتحول هذا التيار بواسطة مقاومة في الدائرة الكهربائية إلى نبضة في الجهد وتضخم تلك النبضة في الجهاز الإلكتروني ويظهرها كصوت متردد أو يظهرها بمؤشر يتحرك على لوح مقسم لأخذ القراءات (انظر الشكل (6-II) [6].



الشكل (6-II): رسم يوضح عداد لجيجر - مولر [2].

II-3-3-2- العداد التناسبي:

لقد وجد أن استخدام مجال كهربائي أقل شدة ومعامل تكبير أقل من 10^5 يجعل سعة نبضة الجهد متناسبة مع طاقة الفوتون وعلينا في مقابل ذلك أن نستخدم مكبرا أقوى من الذي يستخدم في عداد جيجر- مولر وإن كان الوقت الميت أقصر بكثير حيث أن سعة النبضة قد أصبحت تتناسب مع طاقة الفوتونات لذا يصبح من الممكن تمييز الفوتونات المطلوبة، وهكذا فإن الفوتونات المسموح لها بالنفوذ هي تلك التي تناظر نبضات محصورة بين حدين واضحين ومعلومين [2].

II-3-3-3 عدادات الوميض:

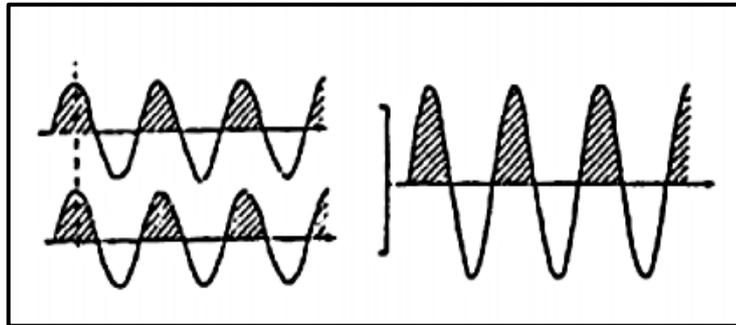
تتحول طاقة الفوتون في هذا النوع من العدادات إلى طاقة كهربائية من خلال عمليتين. فيتحول فوتون الأشعة السينية في الأول إلى فوتون مرئي (العملية الفسفورية) وذلك حين يخترق بلورة من مادة أيوديد الصوديوم NaI المطعمة بعنصر الثاليوم Th، وعندئذ تصدر من البلورة ومضة ضوئية ذات طول موجي مقداره 4100Å ، ثم تتحول طاقة الفوتون المرئي إلى طاقة كهربائية بواسطة ما يسمى بالمضاعف الضوئي، الذي يضخم الإشارة الكهربائية [2].

II-4-2 انعراج الأشعة السينية:

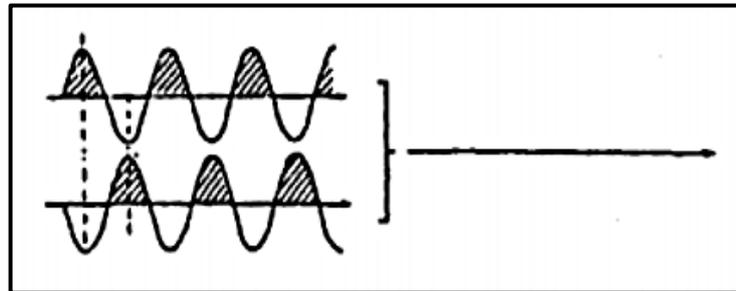
II-4-1-1 مفهوم الانعراج:

يعبر عن الانعراج عندما تنطلق موجة في خط مستقيم في وسط متجانس ثم يحدث لمسارها ما يجعله يغير من اتجاهه ويجب الإشارة إلى أن هذا يختلف عن الانكسار الذي يعرف على أنه انحناء الضوء الحادث عندما تتغير طبيعة الوسط.

إن حدوث ظاهرة الانعراج تكون بالضرورة نتيجة وجود اختلاف في الطور بين موجتين أو أكثر ويقال أن شعاعين متحدي الطور إذا كانت قيمة المجال الكهربائي لهما نفس القيمة والاتجاه في نفس اللحظة عند نفس النقطة في اتجاه سير الموجه وتكون الأشعة غير متحدة الطور إذا كان الفرق في المسار يساوي نصف طول الموجه وفي هذه الحالة يكون المتجه الكهربائي أشعة أما يساوي الصفر أو يكون لهما متساو في القيمة ومتضاد في الاتجاه هذا ما يجعل أحدهما يلغي الآخر [2].



الشكل (II-7): اتحاد الطور (تداخل بناء) [2].



الشكل (II-8): عدم اتحاد تام في الطور (تداخل هدام) [2].

وقبل التطرق إلى ظاهرة انعراج الأشعة السينية على بلورة سنقوم بتقديم لمحة موجزة عن البلورة.

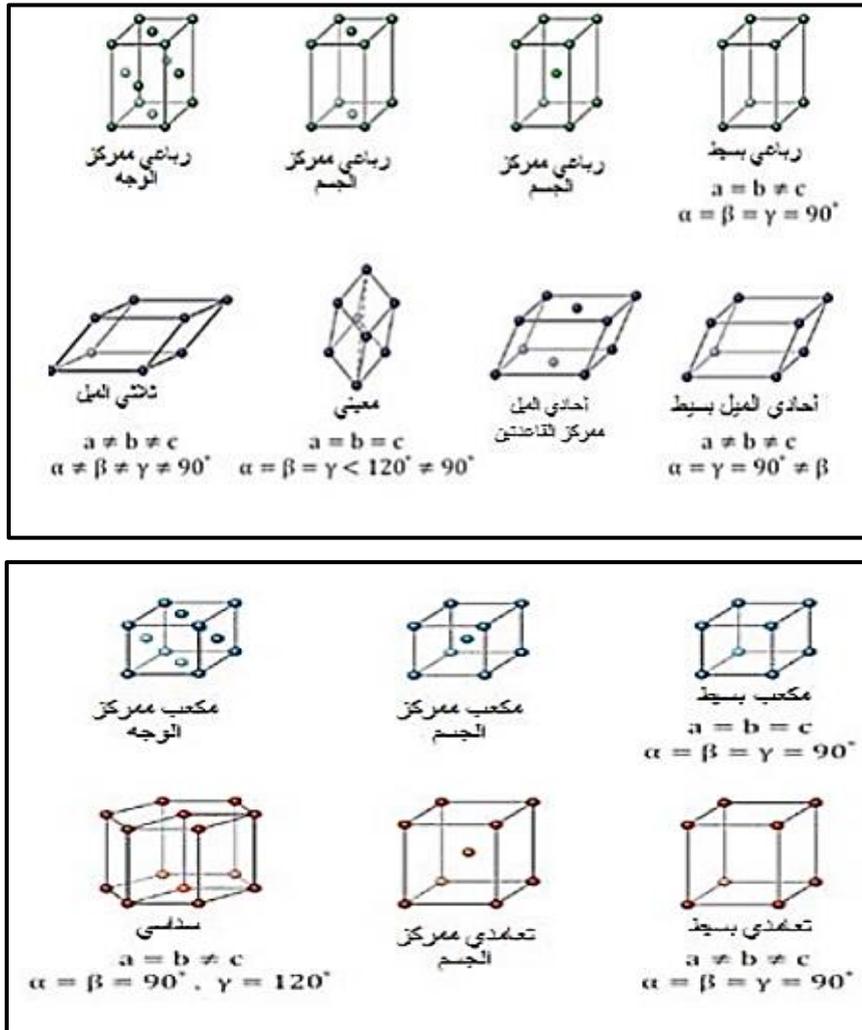
II-4-2- تعريف البلورة:

هي عبارة عن جسم متجانس لها تركيب كيميائي تكونت بفعل عوامل طبيعية تحت ظروف مناسبة من الضغط ودرجة الحرارة، يحدها خارجيا أسطح مستوية تسمى أوجه بلورية تعكس الترتيب الذري الداخلي المنتظم [7].

II-4-3- نظرة بسيطة عن الشبكة البلورية:

تتكون أي بلورة نموذجية من تكرار منتظم لا نهائي في الفراغ لوحدات بنائية متماثلة وقد تحتوي على ذرة واحدة وفي مرات عدة ذرات وجزئيات. كما يوصف تركيب جميع البلورات شبكية بلورية حيث ترتبط بكل نقطه من نقط الشبكة مجموعة من الذرات كما يمكن أن ترتبط هذه المجموعة بمتوازي السطوح الأولي ويطلق على المجموعة اسم خلية الوحدة وهي تتكرر في الفراغ مكونة البلورة [2].

ويقصد بخلية الوحدة أبسط تركيبية إذا ما تكررت في الاتجاهات الثلاثة وفق متجهات الوحدة لكل منهما تكونت البلورة، حيث برهن عالم البلورات الفرنسي برافيه (Auguste Bravais) سنة 1848 أنه لا توجد سوى أربعة عشرة نوعا من الشبكات البلورية (الشكل II-10) [8].



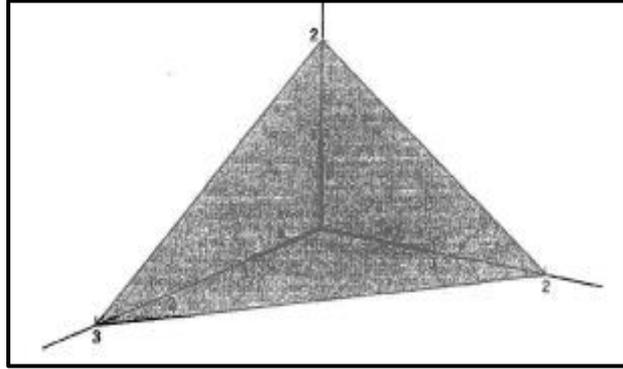
الشكل (II-9): مخطط يوضح شبكات برافيه ال 14 [9].

ومن خلال ملاحظة شبكات برافيه نجد أنه يميزها نوع من القرائن تدعى قرائن ميلر.

II-4-4-4- قرائن ميلر:

إن المحاور البلورية هي تلك المحاور المنطبقة على الأشعة الأولية للشبكة البلورية (a, b, c) وتكون في نفس الوقت أشعة أولية لهذه المحاور والزوايا بين هذه المحاور هي (α, β, γ) ، وهذه الزوايا ليست بالضرورة قائمة [8].

يمكن تحديد المستويات البلورية بإحداثيات نصلح عليها بقرائن ميلر كما ذكرنا آنفا وتكتب على الصورة (h k l) والشكل II-10 يوضح المستوى البلوري المحدد بقرائن ميلر (632) كمثال .



الشكل (II-10): نقاط تقاطع المستوى البلوري (632) مع المحاور البلورية لشبكة بلورية [9].

II-4-4-5- مبدأ انعراج الأشعة السينية X:

II-4-5-1- قانون براغ:

تمكن العالمان براغ (W.L. Bragg) و (W.H. Bragg) سنة 1912 من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه الأشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها وفي هذا النموذج افترض أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية [2]. ويبين (الشكل II-11) الطريقة التي استنتج بها براغ الأب والأبن قانونهما.

إذا كانت الزيادة في طول المسار لكل مستوى من الذرات يساوي بالضبط عددا صحيحا من أطوال الموجات فإن كل الموجات المنعكسة تصبح في نفس الطور ثانية على طول الجهة DC والموجات من كل مستوى تقوي بعضهما بعضا.

من الواضح أن الزيادة في طول المسار للشريحة رقم 2 هو FGH وهذا يجب أن يساوي عدد صحيح من أطوال الموجات فإذا كان n هو عدد صحيح نتحصل على العلاقة:

$$n\lambda = FGH \quad \text{3-II}$$

وحيث أن المسار AGC هو شعاع منعكس وأن الشعاع الساقط والمنعكس كليهما يماثل و يساوي الآخر كذلك فالزيادة في المسار يمكن أن تقسم إلى نصفين:

$$\frac{n\lambda}{2} = FG \quad \text{4-II}$$

وواضح من (الشكل II-11) أن الطول FG يرتبط بالمسافة البينية d وزاوية الميل θ بالعلاقة:

$$\sin \theta = \frac{FG}{d} \quad \text{5-II}$$

وبالتعويض عن قيمة FG من العلاقة (4-II) في (5-II) نحصل على العلاقة العامة:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad \text{6-II}$$

وهذا ما يسمى بقانون براغ

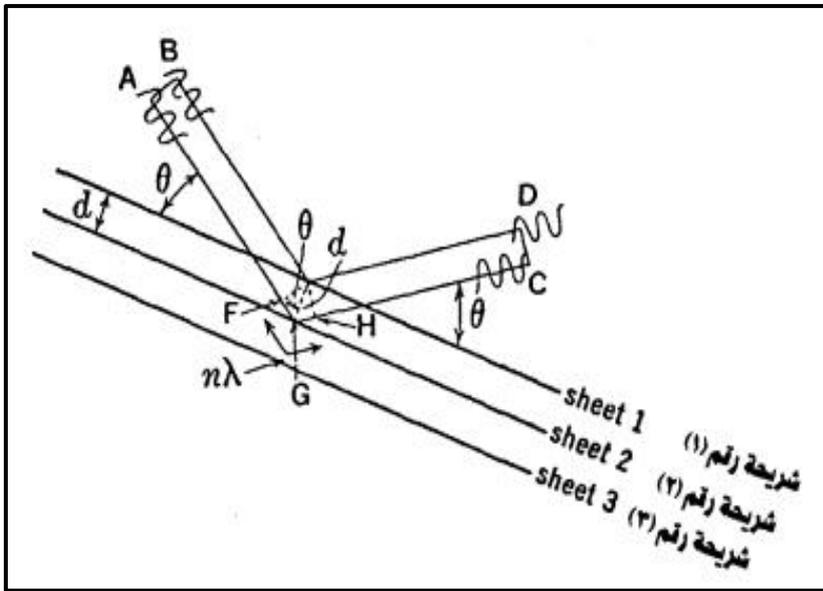
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{7-II}$$

حيث:

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .

θ : زاوية سقوط الأشعة وتسمى زاوية براغ.

λ : طول الموجة. [2].



الشكل (11-II): رسم يبين انعكاس الأشعة السينية وتطبيق قانون براغ [2].

من العلاقة السابقة نجد أنه لحدوث انعكاسات براغ لا بد أن يتحقق شرطا أساسيا هو: $\lambda \leq 2d$ وهذا ما يفسر عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري.

5-II- الطرق التجريبية لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية:

هناك طرق عديدة لتسجيل شكل انعراج الأشعة السينية والتي تعتمد على الشكل التي توجد فيه العينة إذا كانت بلورة أحادية أو على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت الأشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الموجة. سنهتم بدراسة ظاهرة الانعراج من البلورات الأحادية فقط.

1-5-II- انعراج من البلورات الأحادية:

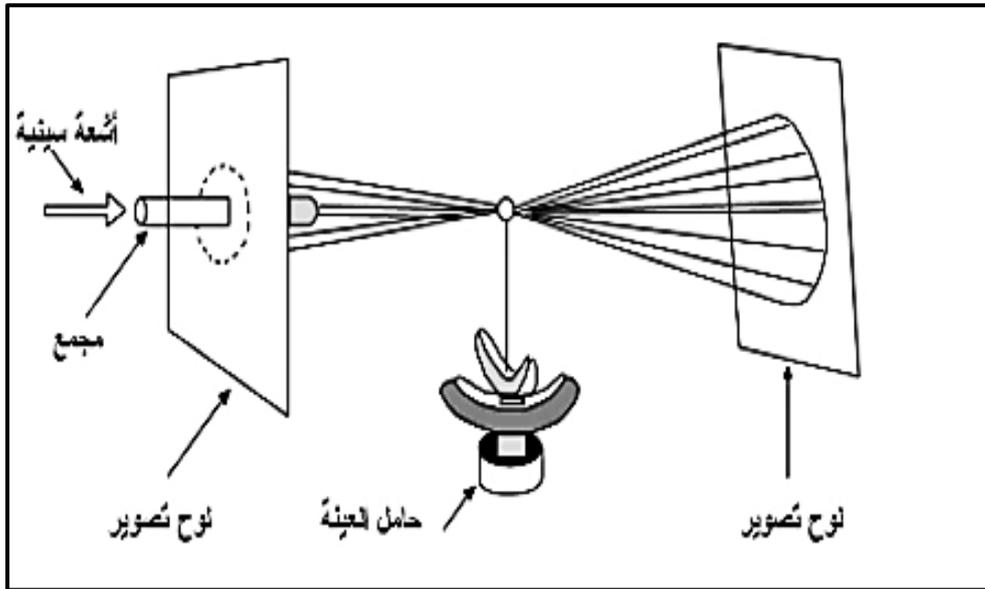
يقصد بالبلورة الأحادية هي البلورة التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني أي انقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية) ومن بين هاته الطرق المستعملة:

II-1-1-5-1- طريقة لاوي: (Laue method)

تستخدم في هذه الطريقة بلورات أحادية وتكون الأشعة المستخدمة هي أشعة ذات الطيف المستمر واتجاهها بالنسبة للبلورة اتجاه ثابت وكذلك تكون البلورة ثابتة في مكانها وإذا افترضنا أن الأشعة المستخدمة يختلف الطول الموجي لها بين λ كنهاية صغرى، 2λ كنهاية عظمى.

يوضح الشكل (II-12) تركيب آلة تصوير لاوي وتبقى فكرة عمل هذه الطريقة على سقوط حزمة من الأشعة السينية البيضاء تقع على خط مستقيم فتخرج منها على هيئة حزمة ضيقة كما تنعكس هذه الحزمة على بلورة أحادية قد تزيد أبعادها على مليمتر واحد وتوجد طريقتان لتصوير الانعراج بهذه الطريقة تعتمد على وضع المصدر بالنسبة للبلورة وفيلم وفي كلتا الطريقتين يكون الفيلم مستويا ويوضع عموديا على الشعاع الساقط وهما كالتالي:

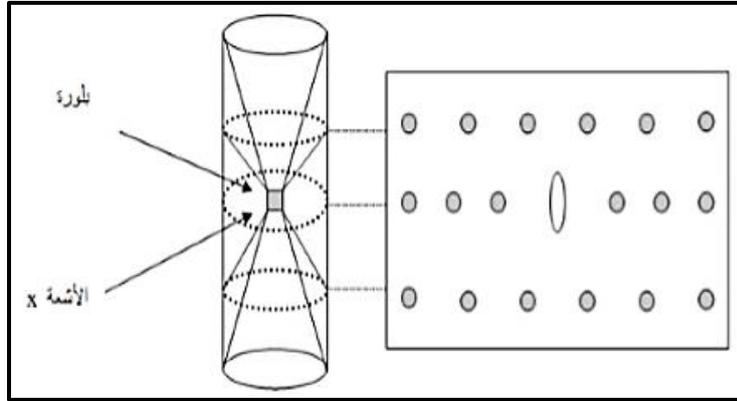
- في طريقة النافذ يوضع الفيلم خلف البلورة حتى يمكن تسجيل الأشعة المنعكسة في الاتجاه الأمامي، وتسمى هذه الطريقة بالطريقة النافذة لأن الأشعة تنفذ نسبيا خلال البلورة.
 - أما في طريقة الانعكاس الخلفي فيوضع الفيلم بين البلورة ومصدر الأشعة حيث يمر الشعاع الساقط خلال ثقب في الفيلم حيث تسجل الانعكاسات التي تحدث في الاتجاه الخلفي.
- وتتكون عندئذ الصورة الناتجة عن الانعراج على هيئة مجموعة نقط وبما أن المستويات العارضة بالبلورة تنتقي الطول الموجي الذي يحقق قانون براغ فإن الصورة لاوي توضح تماثل البلورة بالنسبة للأشعة الساقطة عليه [2].



الشكل (II-12): الترتيب التجريبي لحيود الأشعة السينية بطريقة لاوي [10].

II-2-1-5-1- طريقة البلورة الدوارة: (Rotating Cristal)

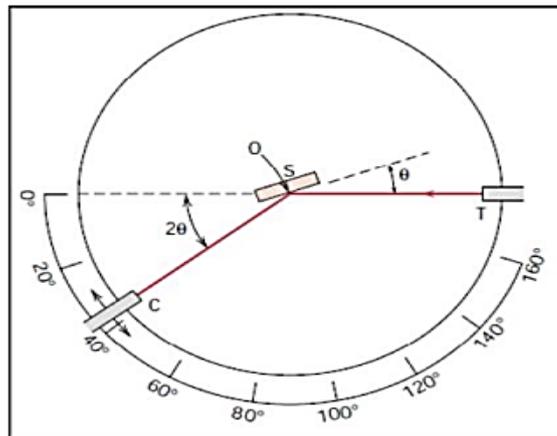
في هذه الطريقة تعلق البلورة واحد محاورها عموديا على الأشعة السينية التي تكون وحيدة الموجة ويحيط بالبلورة فيلم على هيئة أسطوانة حيث تدور البلورة حول محورها ويكون محور الفيلم متحدا مع محور دوران البلورة، وكلما زادت البلورة يحدث أن بعض المستويات تكون لحظيا في وضع بحيث أن زاوية براغ تكون مناسبة لطول موجة الأشعة الساقطة، حيث يحدث انعكاس لحظي من هذه المستويات. (أنظر الشكل (13-II) [2].



الشكل (13-II): رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة [11].

II-5-2 جهاز الانعراج الآلي:

يتكون جهاز الانعراج بصفة عامة من أجزاء عدة وهي مصدر للأشعة X، جهاز للحصول على شعاع أولي حامل للعينة ووحدة للكشف وإجراء عملية العد لقياس شدة الأشعة المنعكسة من العينة، ومن الضروري أيضا وجود وحدة لقياس زوايا (المنقل أو غونيو متر Goniometre) وذلك لقياس تموضع الشعاع الساقط والعينة واتجاه أشعة الانعراج ويكون الجهاز مزودا بمكشاف للأشعة يلتقط الأشعة المنعكسة (أنظر الشكل II-14) [12].



الشكل (14-II): رسم تمثيلي لجهاز الانعراج الأشعة السينية [12].

حيث:

T : مصدر الأشعة السينية.

S : العينة .

C : الكاشف .

O : المحور الذي تدور حوله العينة والكاشف.

الخلاصة:

لقد تم التطرق في الفصل هذا إلى ظاهرة انعراج الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية وأكثرها شيوعاً لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة الأحادية البلورة وهي محور بحثنا هذا، حيث تعتمد التقنية في مبدأ انعراجها على قانون براغ الذي تم التطرق له سابقاً. لقد قمنا كذلك بعرض عدة مفاهيم أساسية لهذه الطريقة بداية بالتعريف بها ثم طرق توليدها وأخيراً انعراجها على البلورات ويبقى العلم يتطور في هذا المجال.

قائمة المراجع

مراجع باللغة العربية:

- [1] د. هشام إبراهيم الخطيب، "مبادئ الإشعاع والوقاية الإشعاعية"، دار اليازوري للنشر والتوزيع سنة 2005
- [2] أ - د نعيم عبد القادر أحمد، أ - د محمد أمين سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي سنة 2005.
- [3] سعيدة حريز بلقاسم " تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المسحوق المركب من $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ "مذكرة ماستر جامعة الوادي 2013.
- [4] د سمير نتو، "كتاب الإشعاع والعلاج الإشعاعي"، دار الخوارزمي العلمية 2004.
- [6] أ - د عبد العزيز بن عبد الرحمن الصالح، "كتاب علم الخلية"، دار الخريجي للنشر سنة 1996.
- [8] خضير محمد "دراسة القنوات المحتملة للنقل الأيوني للأنيونات O^{2-} في المركب $Ca_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر جامعة الوادي 2018.
- [9] ف - عوض - ع - الزغبي "الفيزياء العلمية " منشورات دمشق (2013-2014).
- [10] أ - د يسرى مصطفى "فيزياء الحالة الصلبة" الجزء الأول. منشورات دار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر ليبيا (2007).
- [12] م . تكني " المواد البلورية خواص ومفاهيم " (2011).

مراجع باللغة الأجنبية:

- [5] F. Bruker, "Introduction to powder X-ray diffraction", (2001)
- [7] [www.geologyo.fmesopotamia.com/rock & minerals/rock.crystal.htm](http://www.geologyo.fmesopotamia.com/rock%20&%20minerals/rock.crystal.htm)
- [11] I. BOUDRAA, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixtes des métaux à valences II, III et V", Mémoire de magister, université mentouri, Constantine, Algérie, (2010).

الجزء التّطبيقي

الفصل الثالث

تعيين البنية البلورية لمركب

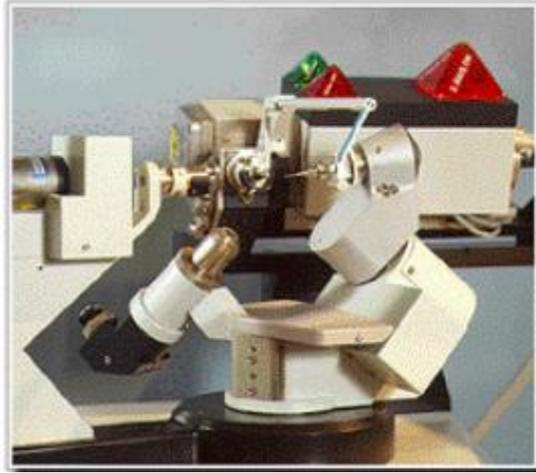


III-1- تحضير العينة:

لقد تم إنماء البلورات الأحادية (Single Crystals) للمركب بواسطة طريقة التوليف الحراري المائي (Hydrothermal Method) في النظام: $Na_2O - Lu_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_4 - H_2O$ تحت ضغط يقدر بـ 1000 atm ودرجة حرارة تساوي $450^\circ C$ لمدة 10 أيام. نذكر هنا أن عملية إنماء البلورات تمت بالتعاون مع مختبر قسم علم البلورات والكيمياء البلورية في جامعة لومونوسوف (V Lomonosov) بموسكو (روسيا).

III-2- تسجيل البيانات البلورية:

لقد تم تسجيل شدة الأشعة المنعرجة، والتي كانت بمثابة بيانات بلورية أساسية في درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز الإنعراج الآلي رباعي الدوائر (4-CERCLES) من النوع ENRAF-NONIUS-CAD4 [1] بجامعة قسنطينة 1 (الإخوة منتوري) باستخدام إشعاع $K\alpha(Mo)$ المعزول بواسطة موحد اللون ذو شفرة الغرافيت. إن البحث التلقائي لثوابت الشبكة وكذلك تحسينها قد تم على أساس 25 إنعكاسا شديدا تم جمعها أثناء عملية التسجيل، ويلخص الجدول I-III شروط التسجيل وجميع المعلومات اللازمة المتعلقة بالبلورة المدروسة.



الشكل (III-1): جهاز الإنعراج الآلي رباعي الدوائر (4-CERCLES) [2].

III-3- معالجة الشدات المنعرجة:

لقد تم تصحيح الشدات المسجلة بواسطة تصحيحات لورانتز وتأثيرات الاستقطاب (Lorentz-Polarization effect) وذلك باستعمال برنامج xcad4 ضمن مجموعة البرامج WinGX-v1.80.05 [3]. بعد معالجة المعطيات تحصلنا على 650 انعكاس مستقل مسجل بواسطة البلورة الأحادية ذات نصف القطر المتوسط $R=0,005cm$ استعملناها في تعيين البنية البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$. إن تفحص الانعكاسات المختلفة من بين الانعكاسات المسجلة، بينت أن هذه البنية بإمكانها أن تنتمي إلى الزمرة الفضائية I-4 للنظام رباعي الزوايا (Tetragonal). كما تحصلنا على ثوابت الشبكة التالية: $a=b=11,5729\text{\AA}$ ، $c=5,4049\text{\AA}$ مع $Z=8$.

III-4- تحديد البنية:

إن تحديد البنية البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ قد تم على عدة مراحل بواسطة مجموعة البرامج WinGX-v1.80.05.

في البداية استعملنا البرنامج DIRDIF-2008 [4] الذي سمح لنا بتحديد موقع الذرة الثقيلة Lu، أما الذرات الأخف (Si, Na, O) فقد حددت باستعمال سلاسل فورييه (Fourier Difference) للفروقات ثلاثية الأبعاد المتتالية باستعمال برنامج SHELXL [5]. فتحصلنا على عوامل الثقة التالية:

$$R1 = 14,87\% \text{ و } wR2 = 36,35\%$$

لقد كررنا نفس مراحل التحسين السابقة من أجل الذرة Y بدلا من Lu فتحصلنا على نتائج مشابهة، ثم قمنا بعملية التحسين لعامل الانشغال لهذا الموقع من أجل هاتين الذرتين باستعمال برنامج SHELXL، فتحصلنا على قيمة 0,73 في حالة الذرة Lu لوحدها و 1,23 في حالة الذرة Y لوحدها.

كما لاحظنا أيضا أن عوامل الثقة قد وصلت إلى القيم $R1 = 13,99\%$ و $wR2 = 33,66\%$ في حالة Lu و $R1 = 14,32\%$ و $wR2 = 34,38\%$ في حالة Y.

من خلال النتائج التي تحصلنا عليها لاحظنا أن موضع الذرة الثقيلة يعرف فائضا في عدد الإلكترونات إذا استعملنا الذرة Lu (71 إلكترون) ونقصا في حالة Y (39 إلكترون).

هذه الوضعية جعلتنا نفكر في أننا أمام حالة بنية غير منتظمة (Disorder Structure)، ممثلة في ظاهرة الإحتلال الإحصائي (Statistique Disorder) للذرتين Lu و Y لنفس الموقع البلوري.

إن التحسين النهائي للمواقع الذرية، عوامل الإهتزاز الحراري متناحية الخواص، معاملات الانشغال الإحصائية مع مراعاة مخطط الترجيح (Weighting Scheme) المقترح للبرنامج وإدخال معامل الإنطفاء (Extinction Factor) كل هذا في حالة الذرتين معا جعلتنا نتحصل على عوامل الثقة التالية: $R1 = 14,01\%$ و $wR2 = 33,77\%$ مع $Goof = 1,701$ و $x = 0,5$ و عدد إجمالي المتغيرات يساوي 42. وفي هذه الحالة يمكننا كتابة الصيغة الكيميائية النهائية للمركب المدروس وهي: $NaLu_{0,5}Y_{0,5}SiO_4$.

ويجمع الجدول III-1 النتائج التجريبية المتحصل عليها خلال عملية تحديد البنية البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ ، أما الجدول III-2 فيوضح المواقع الذرية النهائية وعوامل الإهتزاز الحراري المتناحية المكافئة كما تم تفصيل ذكر المسافات البينية بين الذرات في الجدول III-3.

الجدول 1-III النتائج التجريبية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$

أ- معطيات البلورة:

$NaLu_{0,5}Y_{0,5}SiO_4$	الصيغة الكيميائية
I-4	الزمرة الفضائية
11,5729	a(Å)
11,5729	b(Å)
5,4049	c(Å)
723,89	V(Å ³)
8	Z
4,928	Dx(Mg/m ³)

ب- قياس الشدة:

0,71073	$\lambda(MoK_{\alpha})(\text{Å})$
3,5	$\theta \text{ min}(\text{°})$
30,4	$\theta \text{ max}(\text{°})$
24,79	$\mu(\text{mm}^{-1})$

ج- الإنعكاسات المقاسة:

-16 → 0	h
-16 → 0	K
-7 → 0	l
650	الإنعكاسات

د- نتائج التحسين:

	المعاملات المنتقاة	
14,02%	R1	عوامل الثقة من اجل جميع الإنعكاسات
33,77%	ω_R	
1,701	Goof	
w=1/σ (F)	مخطط الترجيح	

الجدول III-2: المواقع الذرية وعوامل الإهتزاز الحراري المتناحية المكافئة للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$

	x	y	z	s.o.f	$U(\text{Å}^2)$
Lu(Y)	0,883361	0,684442	0,772724	0,5(0,5)	0,00612
Si	0,745039	0,897129	0,740000	1	0,00028
O(2)	0,704031	0,966661	0,488205	1	0,00394
O(3)	0,686735	0,947542	0,988832	1	0,00287
O(4)	0,882549	0,891872	0,762986	1	0,00311
Na	1,089745	0,894062	0,761036	1	0,01144
O(1)	0,699336	0,765069	0,685927	1	0,00117

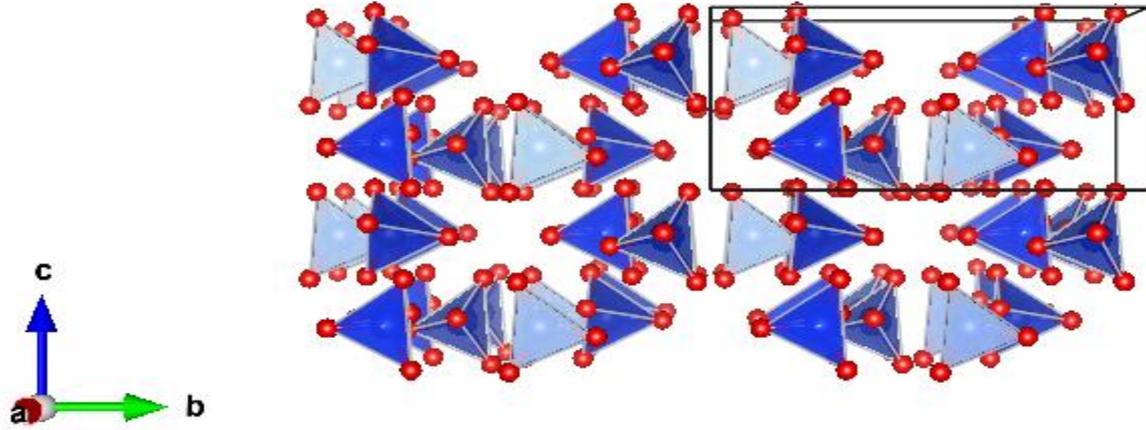
الجدول III-3: المسافات البينية (بالـ Å) بين الذرات المشكلة لمتعددات السطوح في المركب $Na(Lu, Y)SiO_4$

رباعي السطوح SiO_4	ثماني السطوح $(Lu, Y)O_6$	ثماني السطوح NaO_6
Si-	$(Lu, Y)-$	Na-
O(1) 1,644	O(2) 2,332	O(1) 2,319×2
O(2) 1,650	2,249	O(4) 2,449×2
O(3) 1,615	O(3) 2,316	O(3) 2,395×2
O(4) 1,599	2,339	
	O(4) 2,402	
	O(1) 2,368	

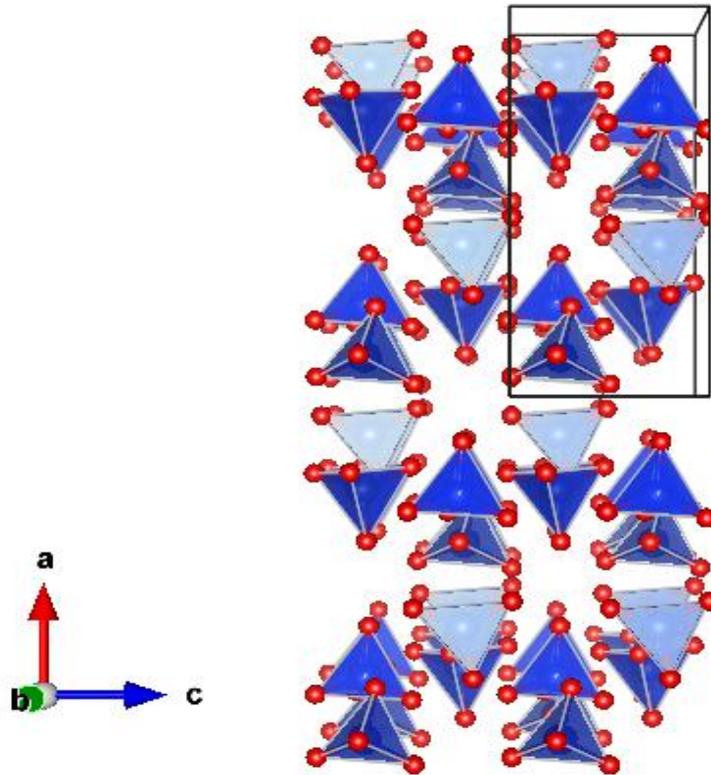
III-5- وصف البنية البلورية:

لقد وجدنا ان المركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ يتبلور في النظام رباعي الزوايا (Tetragonal) مع الزمرة الفضائية I-4 ، z=8 ، وثوابت الشبكة $a=b=11,5729 \text{ Å}$ ، $c=5,4049 \text{ Å}$ وحجم يساوي $723,89 \text{ Å}^3$.

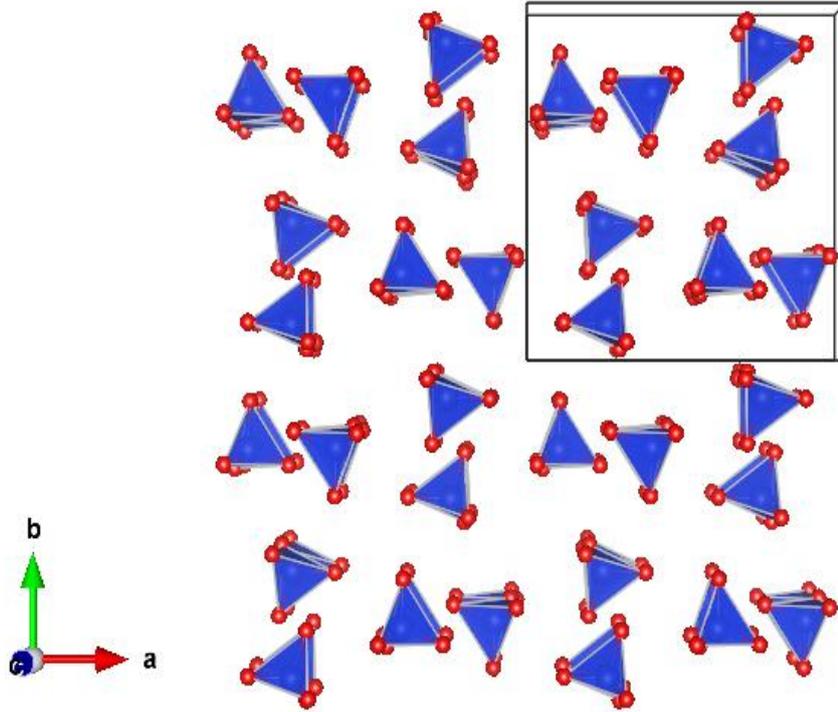
إن البنية البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ تتكون من رباعيات الوجوه SiO_4 وثمانية الوجوه $(Lu, Y)O_6$ وذرات الصوديوم Na . تتوزع رباعيات الوجوه SiO_4 على طول الاتجاه [001] بشكل متناظر حول مركز التناظر $\bar{1}$ الذي يمر بالنقطة $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. (انظر الشكل III-4).



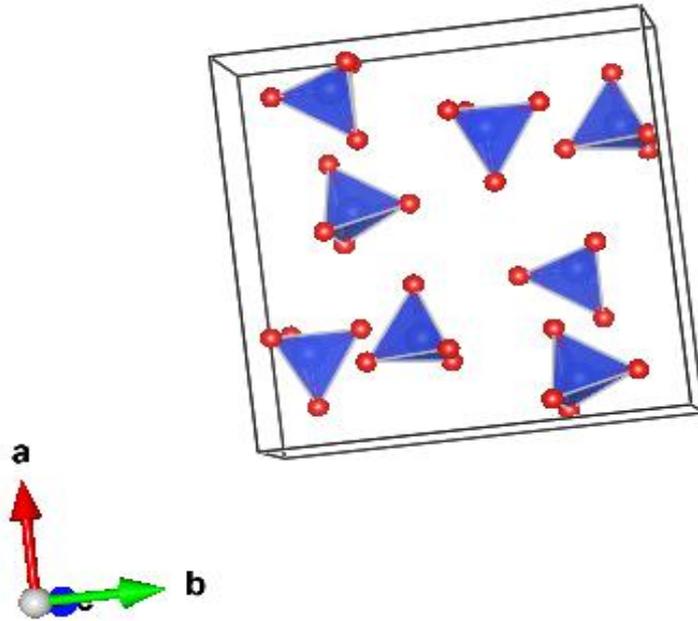
الشكل (III-2): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (bc).



الشكل (III-3): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ac).

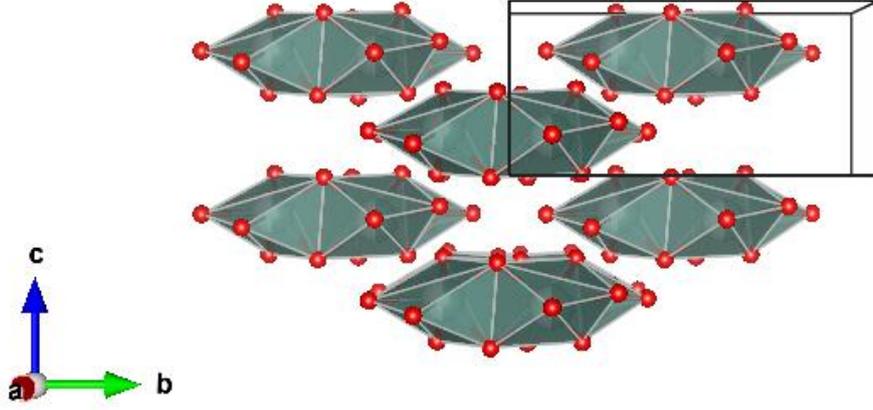


الشكل (III-4): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ab).

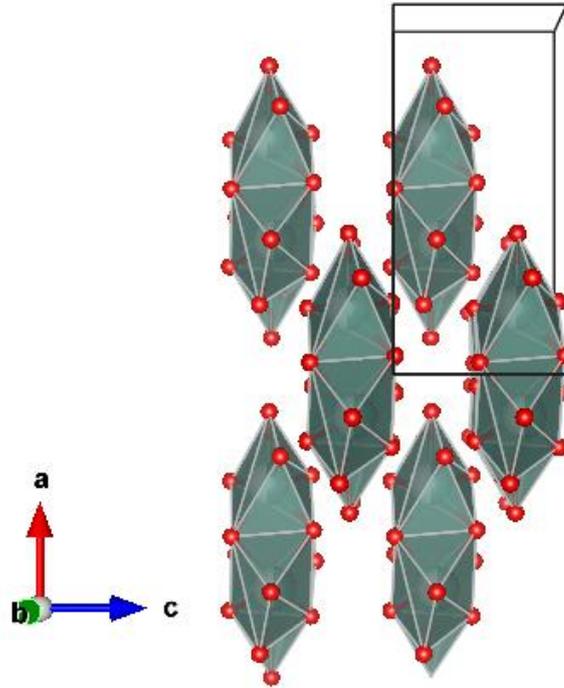


الشكل (III-5): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في مظهر جانبي.

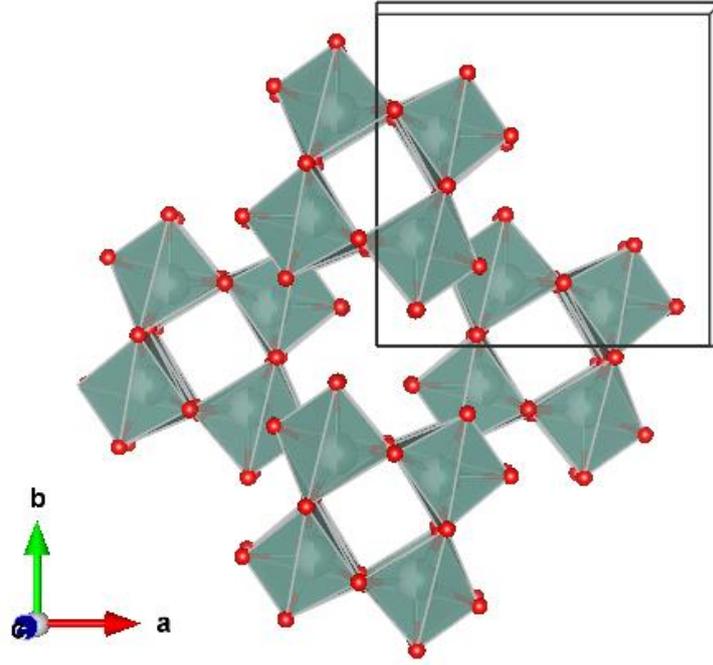
كذلك تشترك كل 4 ثمانية وجوه $(Lu, Y)O_6$ بواسطة حافة واحدة مثنى مثنى على شكل حلقات Na_4O_{16} . هذا الترتيب يجعل من هذه الحلقات تشكل نوعين من القنوات على طول الاتجاه البلوري $[001]$ ، الأول داخل الحلقات Na_4O_{16} نفسها عند $y = \frac{1}{2}$ و $x = \frac{1}{2}$ أما النوع الثاني فينشأ بين الحلقات عند $x = y = 0$. (انظر الشكل 8-III).



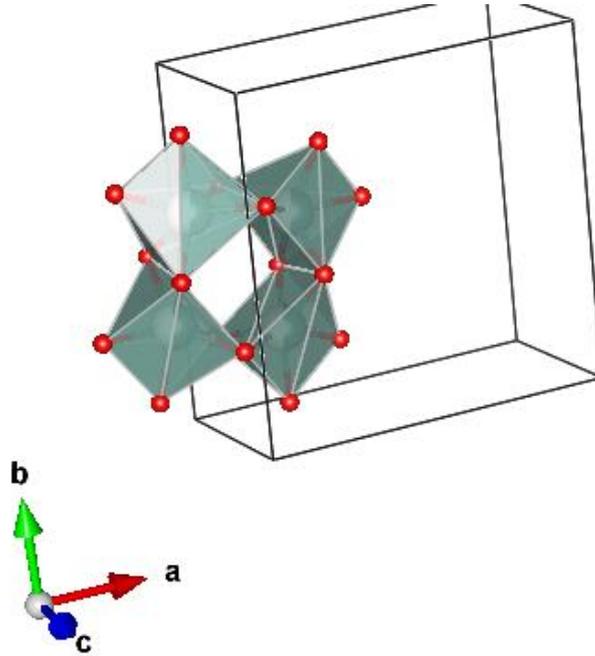
الشكل (6-III): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (bc).



الشكل (7-III): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ac).



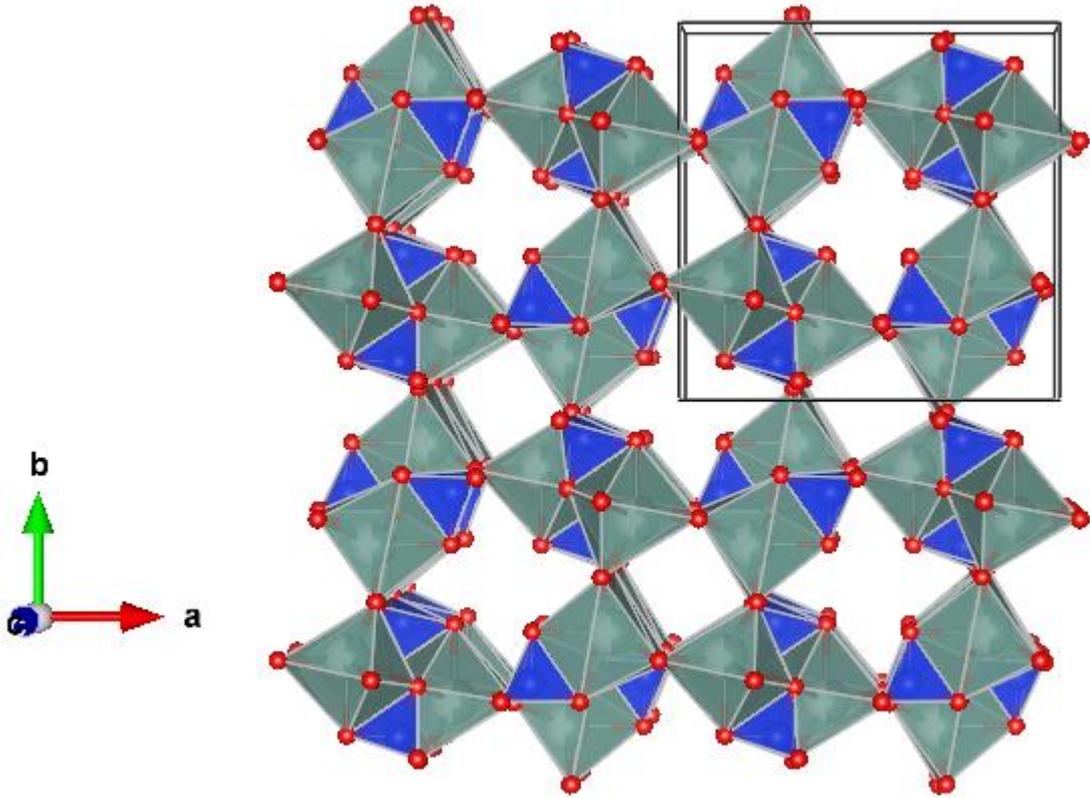
الشكل (8-III): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في المستوي (ab).



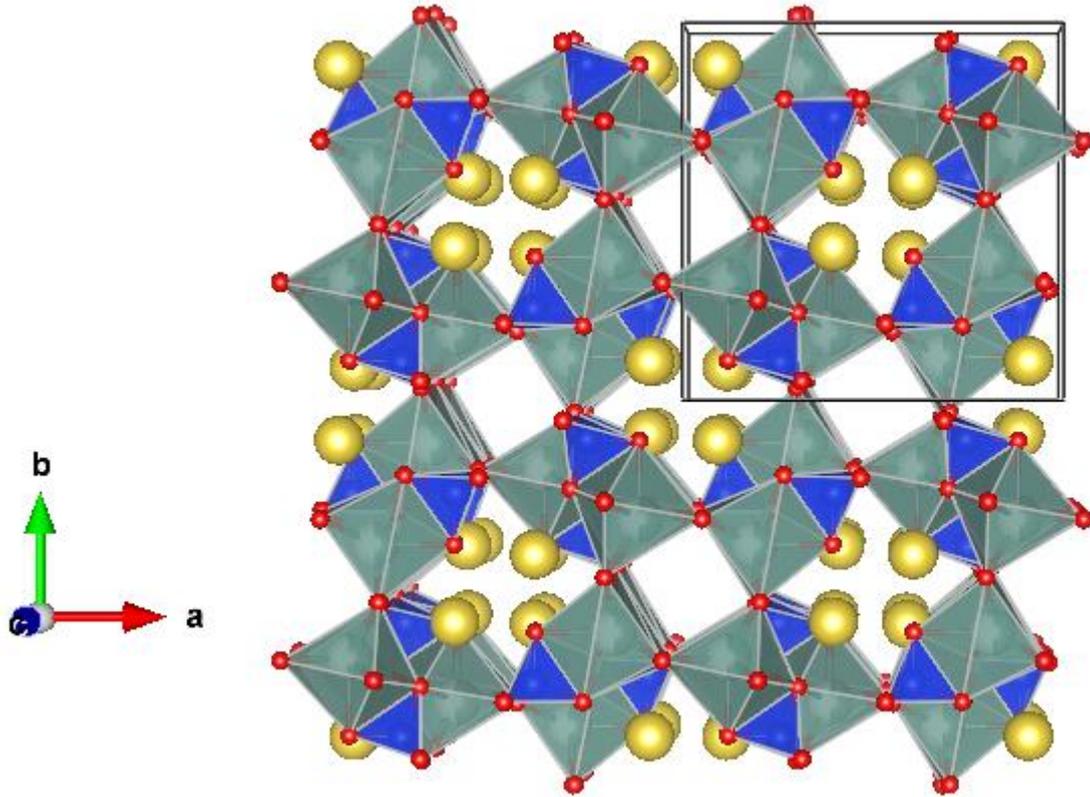
الشكل (9-III): رسم توضيحي لطريقة توزيع المجسمات ثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ في مظهر جانبي.

نتيجة لهذا التوزيع ترتبط ثمانيةات الوجوه $(Lu, Y)O_6$ مع رباعيات الوجوه SiO_4 بالرؤوس والحواف لتكون قنوات نجمية الشكل وفق الإتجاه [001] تنتشر فيها ذرات الصوديوم Na (انظر الشكل III-11). وقوع هذه الذرات بين ذرات الأوكسجين O يجعل إحصالية النقل الأيوني بواسطة كاتيونات الصوديوم Na^+ ضئيلة حسب توقعنا.

لقد بينت الحسابات ان المسافات $Si-O$ تتراوح من $1,599\text{\AA}$ إلى $1,650\text{\AA}$ مع متوسط يساوي $1,627\text{\AA}$ كما تتغير المسافات $(Lu, Y) - O$ ما بين $2,249\text{\AA}$ و $2,402\text{\AA}$ مع متوسط يقارب $2,318\text{\AA}$ وتتطابق مع النتائج المذكورة في المراجع [8-6].



الشكل (III-10): رسم توضيحي لطريقة ارتباط المجسمات رباعية الأسطح SiO_4 وثمانية الأسطح $(Lu, Y)O_6$ في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ على طول المحور c .



الشكل (III-11): رسم توضيحي لطريقة توزيع ذرات الصوديوم Na داخل القنوات المتشكلة في الشبكة البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ على طول المحور c.

حيث:

الذرات الملونة بالأصفر: ذرات الصوديوم Na

الذرات الملونة بالأحمر: ذرات الأكسجين O

اللون الأزرق: يوضح شكل رباعي الوجوه SiO_4

اللون الرمادي: يوضح شكل ثماني الوجوه $(Lu, Y)O_6$

ان البحث في المراجع أثبت لنا أن المركب $NaLuSiO_4$ يتبلور في الزمرة الفضائية المعينية متعامدة المحاور ($Pnma$ Orthorhombic) [6]، من ناحية أخرى يتبلور المركب $NaYSiO_4$ في الزمرة المعينية متعامدة المحاور ($Pbn2_1$ Orthorhombic) [7]. في حين وجدنا أن المركبات التي تتبلور في بنية مشابهة للبنية البلورية لمركبنا هي $NaRESiO_4$ ($RE = Sm, Gd$) التي تتبلور في الزمرة الفضائية رباعية الزوايا $I4/m$ [8]. بالنظر إلى ان المركبين $NaLuSiO_4$ و $NaYSiO_4$ يتبلوران في زمرتين فضائيتين مختلفتين لذلك يمكننا أن نتوقع سلفا أن تغير البنية البلورية الملاحظ للمركب $NaLu_{0,5}Y_{0,5}SiO_4$ يرجع إلى كمية Lu في $NaYSiO_4$ أو العكس (كمية Y في $NaLuSiO_4$).

هذه الكمية التي يساهم كل من النوعين Y ($R = 1,80\text{Å}$) و Lu ($R = 1,75\text{Å}$) تلعب دورا كبيرا في تحديد الزمرة الفضائية وتشكيل الوحدة غير المتماثلة المسماة بالطراز (Motif) وبالتالي تكوين البنية

البلورية، لكن الذي جلب انتباهنا هو أنه بالرغم من أنصاف الأقطار المتقاربة لنوعي الذرتين Lu و Y إلا أن المركب المتحصل عليه غير نظامه البلوري تماما من المعيني متعامد المحاور إلى رباعي الزوايا، لكن يمكن ملاحظة بأن ثوابت الشبكة a و b للمركبين الأم $NaYSiO_4$ و $NaLuSiO_4$ متقاربان نوعا ما مما يعني أن البنيتان تتبلوران في نظام شبه - رباعي الزوايا (Quasi-Tetragonal) مما يسهل عملية انتقال البنى البلورية بين النظامين المعيني متعامد المحاور و رباعي الزوايا.

نذكر هنا أن الأشكال الموضحة للبنية البلورية للمركب $NaLu_{0,5}Y_{0,5}SiO_4$ في المذكرة قد رسمناها باستعمال بالبرنامج [9] VESTA v-3.2.1.

الخلاصة:

إن فحوى الدراسة في هذا الفصل تتمحور حول تحضير عينة من مركب السيليكات $Na(Lu, Y)SiO_4$ ثم دراستها ومعالجتها. لقد تمكنا من التعرف على وسائط الشبكة البلورية للمركب للمدرّوس: $a=b=11,5729\text{Å}$ ، $c=5,4049\text{Å}$ مع $Z=8$. وذلك بعد معالجة النتائج المتحصلة عليها بواسطة مجموعة البرامج WinGX-v1.80.05 وتوصلنا إلى أن المركب المدرّوس يتبلور في زمرة فضائية **I-4** في نظام رباعي الزوايا. حيث ترتبط ثمانية الوجوه مع رباعيات السطوح بالرؤوس والحواف لتكون قنوات نجمية الشكل فيها ذرات الصوديوم Na وقوع هذه الذرات بين ذرات الاوكسجين O يجعل احتمالية النقل الايوني بواسطة كاتيونات الصوديوم ضئيلة حسب توقعنا.

قائمة المراجع

- [1] CAD4 express.ENRAF-NONIUS delf instruments X-Ray diffraction Delf ; Netherlands (1992).
- [2] O. BRIHI, mémoire de magister de l'université de Constantine (2002).
- [3] L.J. Farrugia (1999) *J. Appl. Cryst* 32, 837-838.
- [4] P.T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, S. Garcia-Granda, R.O.Gould, and J.M.M. Smits (2008). The DIRDIF2008 program system 'Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELXL97 program, *Acta Cryst A*, 2008, A64, 112-122.
- [6] B. A. Maksimov, V. V. Ilyukhin, and N. V. Belov, Crystal structure of the Na-Y orthosilicate $NaYSiO_4$ (in english translation), *Soviet Physics-Crystallography*, Vol.11, N°. 4, Jan.-Feb., 1967.
- [7] B.A. Maksimov, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov, *Kristallografiya* 11 (1966) 681.
- [8] E.I. Avetisyan, A.V. Chichagov, N.V. Belov, *Kristallografiya* 15 (1970) 1066.
- [9] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).

الخاتمة العامة

الخاتمة

يعتبر علم البلورات من أهم العلوم التي أعطت نتائج ملموسة في خدمة العديد من المجالات والتطبيقات كمجال الطاقات ووسائل الإعلام والاتصال وغيرها من المجالات، ويعود الفضل في هذا التطور إلى تطور التقنيات التجريبية للكشف عن البنيات البلورية كتقنية إنعراج الأشعة السينية.

إن العلم الحديث وجميع الأبحاث تسعى إلى إيجاد ما تم طرحه في بداية عملنا وهو إيجاد مركبات ذات نقل أيوني جيد يخدم الغرض أو المشكل الذي كان عالقا وهو ما جعلنا نختار احد هذه المركبات التي نتوقع ان تفي بهذا الغرض وهي مركبات السيليكات ومنه المركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ المنبثق عن عائلة النيزوسيليكات.

فقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى معلومات عامة حول السيليكات باستهلال الدراسة بتعريف عنها ثم عائلاتها التي تنطوي تحتها وكذلك الخواص الفيزيائية لبعض معادنها، ومن بين الطرق المستخدمة لمعرفة هاته المركبات هي طريقة انعراج الأشعة X وهو ما تطرقنا إليه في الفصل الثاني من المذكرة فهي تعد من أبرز الطرق وأكثرها شيوعا لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة منها أحادية البلورة حيث عرجنا إلى مفهومها ثم خصائصها و الإنعراج وأهم طرقه على أحاديات البلورة. انتقلنا في ما بعد إلى كيفية تحضير مركبنا ثم كيفية معالجة نتائجه بمجموعة البرامج WinGx-v1.80.05 من أجل تحديد البنية البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ الذي وجدناه يتبلور في الزمرة الفضائية I-4 في النظام رباعي الزوايا. ان البنية البلورية لهذا المركب ترتبط فيها ثمانيات الوجوه $(Lu, Y)O_6$ مع رباعيات الوجوه SiO_4 بالرؤوس والحواف لتكون قنوات نجمية الشكل تنتشر فيها ذرات الصوديوم Na . وقوع هاته الذرات بين ذرات الأوكسجين O جعلنا نتوقع ان احتمالية النقل الأيوني بواسطة ذرات الصوديوم ستكون ضئيلة.

الملاحق

A الملحق

المجموعة

المحضرة صناعيا (صلبة)

صلبة

سائلة

غازية

IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

1 2 3 4 5 6 7

1 2 3 4 5 6 7

العدد الذري

رمز العنصر

الوزن الذري

إسم العنصر

التوزيع الذري

لافلزات

أشباه فلزات

فلزات

1	2											10					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية للمندليف [1]

قائمة المراجع

[1] <http://www.nokiamoon.com/vb/showthread.php>.

المخلص

إن الهدف من هذا العمل يتلخص في تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $Na(Lu, Y)SiO_4$. بعد إنماء البلورات بطريقة التوليف الحراري المائي تحت ضغط 1000 atm ودرجة حرارة $450\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 10 أيام. معالجة بيانات إنعراج الأشعة السينية سمح لنا بالتوصل إلى أن المركب $Na(Lu, Y)SiO_4$ يتبلور في الزمرة الفضائية I-4 (رقم 82) في النظام رباعي الزوايا. لقد أفضت النتائج إلى ثوابت الشبكة البلورية التالية: $a=b=11,5729\text{ \AA}$ ، $c=5,4049\text{ \AA}$ مع $Z=8$. كما تمكنا من تحديد نسبة تواجد نوعي الذرتين Lu و Y، مما ساعدنا للتعرف على الصيغة الكيميائية النهائية لهذا المركب وهي $NaLu_{0.5}Y_{0.5}SiO_4$. تتكون البنية البلورية لهذا المركب من ثمانية الوجوه $(Lu, Y)O_6$ ورباعيات الوجوه SiO_4 التي ترتبط مع بعضها البعض بالرؤوس والحواف لتشكل قنوات نجمية الشكل تنتشر فيها ذرات الصوديوم Na. وقوع هاته الذرات بين ذرات الأوكسجين O يجعل احتمالية النقل الأيوني بواسطة ذرات الصوديوم ضعيفة حسب توقعنا.

الكلمات المفتاحية: إنعراج الأشعة السينية، أحاديات البلورة، السيليكات، $Na(Lu, Y)SiO_4$ ، النقل الأيوني.

Abstract

The objective of this work can be summarized in synthesis and crystal structure determination of $Na (Lu, Y) SiO_4$ compound. Single crystals of $Na (Lu, Y) SiO_4$ compound have been synthesized at 1000 atm and 450°C for 10 days using the hydrothermal synthesis method. The crystal symmetry by single-crystal X-ray diffraction analysis is tetragonal, space group I-4 (No. 82), with $a = b = 11,5729\text{ \AA}$ ، $c=5,4049\text{ \AA}$ ، $Z=8$. The ratio of the two types of atoms Lu and Y have been determined, which helped us to identify the final chemical formula of this compound which was $NaLu_{0.5} Y_{0.5} SiO_4$. Crystal structure of this compound consisted of $(Lu, Y)O_6$ Octahedra and SiO_4 -Tetrahedra, which were connected to each other by the heads and edges to form star channels in which sodium atoms were spread. The occurrence of these atoms between O atoms makes us expect that the probability of the ionic conductivity by Na atoms will be weak.

Keywords: X-ray diffraction, *Single crystal*, silicate, $Na(Lu, Y)SiO_4$, ionic conductivity.