



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش معدنی

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس های Hg(II) با لیگاندهای

۴،۷- دی فنیل-۱،۱۰- فنانترولین و ۶،۶'-دی متیل-۲،۲'-بی پیریدین

توسط:

آزاده خسروجردی

استاد راهنما :

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه ۱۳۸۹

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش معدنی

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس های Hg(II) با لیگاندهای
4،7- دی فنیل-1،10- فنانترولین و 6،6'-دی متیل-2،2'-بی پیریدین

توسط:

آزاده خسروجردی

استاد راهنما:

دکتر ربابه علیزاده

بهمن ماه 1389

چکیده

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های Hg(II) با لیگاندهای 4، 7-دی فنیل-1، 10- فنانترولین و 6، 6'-دی متیل-2، 2'-بی پیریدین

توسط:

آزاده خسروجردی

در این کار تحقیقاتی کمپلکس‌های جدیدی از جیوه (II)، $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ ، (1) و $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ ، (2) از واکنش $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ به ترتیب با 4، 7-دی فنیل-1، 10- فنانترولین (Ph_2phen) و 6، 6'-دی متیل-2، 2'-بی پیریدین (dmbpy)، در متانول سنتز شد. کمپلکس (1) پلیمر کوئوردیناسیونی و (2) کمپلکسی تک هسته‌ای می باشد. هر دو کمپلکس به وسیله روش‌های آنالیز عنصری، طیف بینی IR، $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و پراش پرتو - X از تک بلور شناسایی شدند. کمپلکس‌های (1) و (2) به ترتیب در گروه فضایی $P2_1/c$ از سیستم مونوکلینیک و $P\bar{1}$ از سیستم تری کلینیک متبلور می‌شوند. هر دو کمپلکس شامل چهار مولکول در سلول واحد هستند و ابعاد سلول واحد به ترتیب برابر $a = 11.0883(12) \text{ \AA}$ ، $b = 27.632(3) \text{ \AA}$ ، $c = 7.6506(8) \text{ \AA}$ و $\beta = 91.120(9)^\circ$ برای کمپلکس (1) و $a = 8.4579(6) \text{ \AA}$ ، $b = 13.0833(10) \text{ \AA}$ ، $c = 15.3869(10) \text{ \AA}$ ، $\alpha = 72.119(5)^\circ$ ، $\beta = 87.910(6)^\circ$ و $\gamma = 88.558(6)^\circ$ برای کمپلکس (2) می‌باشد. عدد کوئوردیناسیون جیوه (II) در این کمپلکس‌ها به ترتیب برابر پنج، (1) و چهار، (2) و شکل هندسی اطراف Hg^{+2} ، دوهرمی مثلثی واپیچیده برای (1) و چهاروجهی انحراف یافته برای (2) است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه
2	1-1 بلورنگاری
2	2-1 بلورها و پرتو ایکس
3	3-1 بلورشناسی
4	4-1 بلور و شبکه‌ی فضایی
6	5-1 قوانین اصلی بلورشناسی
6	1-5-1 قانون ثابت بودن زاویه‌ها در بلور
6	2-5-1 اصل تقارن
7	6-1 ساختار داخلی بلورها
7	1-6-1 سلول اولیه (واحد شبکه‌ی تبلور)
7	1-1-6-1 محورهای بلورشناسی
8	7-1 هفت سیستم بلورشناسی
10	8-1 شبکه برآوه
10	9-1 تشکیل بلورها
12	10-1 تبلور و رشد و جداسازی بلورها
12	1-10-1 تبلور
13	2-10-1 روش‌های اصلی رشد بلورها
13	3-10-1 جداسازی بلورها
14	11-1 مفاهیم مهندسی بلور
14	12-1 پیوند هیدروژنی

17	13-1 برهم کنش $\pi-\pi$
19	14-1 عناصر گروه IIB (روی، کادمیم و جیوه)
19	15-1 کمپلکس‌های جیوه (II)
19	16-1 لیگاند 2، 2'-بی‌پیریدین و مشتقات آن
22	17-1 لیگاند 10.1- فنانترولین و مشتقات آن
26	18-1 لیگاند $[\text{SCN}]^-$ و برخی پلیمرهای کوئوردیناسیونی حاصل از آن
37	19-1 پلیمرهای کوئوردیناسیونی

41	فصل دوم: تجربی
42	1-2 مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
42	1-1-2 مواد مورد استفاده
42	2-1-2 دستگاه‌های مورد استفاده
42	2-2 روش سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
44	3-2 نتایج آنالیز و داده‌های طیفی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
44	الف- نتایج نقطه‌ی ذوب
44	ب- داده‌های تجزیه عنصری
44	ج- داده‌های طیف IR
45	د- داده‌های طیف $^1\text{H NMR}$
45	ه- داده‌های طیف $^{13}\text{C NMR}$
45	و- داده‌های طیف الکترونی (UV)
45	4-2 روش سنتز کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
47	5-2 نتایج آنالیز و داده‌های طیفی کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
47	الف- نتایج نقطه‌ی ذوب
47	ب- داده‌های تجزیه عنصری
47	ج- داده‌های طیف IR
47	د- داده‌های طیف $^1\text{H NMR}$

47	ه- داده‌های طیف ^{13}C NMR
47	و- داده‌های طیف الکترونی (UV)
48	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
49	1-3 بررسی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
49	1-1-3 نتایج نقطه‌ی ذوب و داده‌های تجزیه عنصری
49	2-1-3 بررسی طیف IR
52	3-1-3 بررسی طیف ^1H NMR
52	4-1-3 بررسی طیف ^{13}C NMR
57	5-1-3 آنالیز پراش پرتو-X از تک بلور
67	6-1-3 بررسی طیف الکترونی (UV)
70	2-3 بررسی کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
70	1-2-3 نتایج نقطه‌ی ذوب و تجزیه عنصری
70	2-2-3 بررسی طیف IR
73	3-2-3 بررسی طیف ^1H NMR
73	4-2-3 بررسی طیف ^{13}C NMR
78	5-2-3 آنالیز پراش پرتو-X از تک بلور
86	6-2-3 بررسی طیف الکترونی (UV)
87	3-3 نتیجه‌گیری
89	مراجع
100	پیوست

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل 1-1 حالت‌های مختلف اجسام همگن.....	4
شکل 2-1 الف - مقطعی از یک شبکه‌ی فضایی ب- نمایش یک سلول اولیه با پارامترهای آن.....	5
شکل 3-1 نمایش جهات و زوایای بین محورهای بلورشناسی.....	8
شکل 4-1 چهارده شبکه براوه.....	11
شکل 5-1 پیوند هیدروژنی NH \cdots O و برهم کنش O \cdots O در کمپلکسی از (Hpyterpy)	17
شکل 6-1 شمایی از برهم کنش π - π وجه به وجه.....	18
شکل 7-1 شمای کمپلکس [Zn(C $_6$ H $_5$ COO) $_2$ (dmbpy)].C $_6$ H $_5$ COOH.....	21
شکل 8-1 ساختار بلوری کمپلکس [Zn(C $_6$ H $_5$ COO) $_2$ (dmbpy)].C $_6$ H $_5$ COOH.....	22
شکل 9-1 (الف) ساختار بلوری و (ب) بخش‌های کاتیونی و آنیونی کمپلکس [AuCl $_2$ (C $_24$ H $_{16}$ N $_2$)] [AuCl $_4$].....	23
شکل 10-1 ساختار بلوری کاتیون $trans$ -[Ru(DIP) $_2$ (MeOH) $_2$] $^{2+}$	24
شکل 11-1 ساختار بلوری کمپلکس [HgI $_2$ (C $_24$ H $_{16}$ N $_2$)].....	25
شکل 12-1 نمودار انباشتگی کمپلکس [HgI $_2$ (C $_24$ H $_{16}$ N $_2$)].....	26
شکل 13-1 رزونانس در لیگاند تیوسیانات.....	26
شکل 14-1 ممانعت فضایی در لیگاند تیوسیانات.....	27
شکل 15-1 (الف) ساختار بلوری کمپلکس و (ب) شمایی از شبکه بلوری {Cu(L)(NCS) $_2$ } $_n$	28
شکل 16-1 ساختار بلوری کمپلکس [($\mu_{N,S}$ -NCS) $_2$ {Ni(ampy)}] $_n$	29
شکل 17-1 انواع کوئوردیناسیون لیگاند تیوسیانات.....	29
شکل 18-1 ساختار بلوری کمپلکس {catena-[Cu(bipy)($\mu_{N,S}$ -NCS) $_2$]}.....	30

- شکل 1-19 شمایی از دیمرهای $K_2[Cu_2(Sal-\alpha-ala)_2(\mu-NCS)_2]$ و $K_2[Cu_2(Sal-DL-Phen)_2(\mu-NCS)_2]$ 31
- شکل 1-20 ساختار مولکولی کمپلکس $K_2[Cu_2(Sal-\alpha-ala)_2(\mu-NCS)_2]$ 31
- شکل 1-21 ساختار بلوری $K_2[Cu_2(Sal-\alpha-ala)_2(\mu-NCS)_2]$ 32
- شکل 1-22 ساختار مولکولی کمپلکس $K_2[Cu_2(Sal-DL-Phen)_2(\mu-NCS)_2]$ 33
- شکل 1-23 ساختار بلوری کمپلکس $[Hg(SCN)_2(Hpyterpy)]_2(MeSO_4)_2$ 34
- شکل 1-24 ساختار بلوری کمپلکس $[Hg(4-bpdb)(SCN)_2]_n$ 35
- شکل 1-25 ساختار بلوری کمپلکس $[Hg(3-bpdb)(SCN)_2]_n$ 35
- شکل 1-26 ساختار زنجیری کمپلکس $\{CuLHg(SCN)_2\}_n$ 36
- شکل 1-27 واحدهای $LCuHg(SCN)_2$ در ساختار مولکولی کمپلکس $\{CuLHg(SCN)_2\}_n$ 36
- شکل 1-28 ساختار بلوری دimer $[Hg(SCN)_2(C_6H_5)P(C_{12}H_8)]_2$ 37
- شکل 1-29 ابعاد شبکه‌های فلز-آلی 39
- شکل 2-1 شمای واکنش تشکیل پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(Ph_2phen)(SCN)_2]_n$ 43
- شکل 2-2 بلورهای پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(Ph_2phen)(SCN)_2]_n$ 43
- شکل 2-3 عکس‌برداری از بلورهای پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(Ph_2phen)(SCN)_2]_n$ توسط میکروسکوپ الکترونی 44
- شکل 2-4 شمای واکنش تشکیل کمپلکس $[Hg(dmbpy)(SCN)_2]$ 46
- شکل 2-5 بلورهای کمپلکس $[Hg(dmbpy)(SCN)_2]$ 46
- شکل 2-6 عکس‌برداری از بلورهای کمپلکس $[Hg(dmbpy)(SCN)_2]$ توسط میکروسکوپ الکترونی 46
- شکل 3-1 طیف IR لیگاند $[Ph_2phen]$ 50
- شکل 3-2 طیف IR پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(Ph_2phen)(SCN)_2]_n$ 51
- شکل 3-3 انواع هیدروژن‌های موجود در لیگاند $[Ph_2phen]$ 51
- شکل 3-4 طیف 1H NMR لیگاند $[Ph_2phen]$ 53
- شکل 3-5 طیف 1H NMR پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(Ph_2phen)(SCN)_2]_n$ 54
- شکل 3-6 انواع کربن موجود در لیگاند $[Ph_2phen]$ 55
- شکل 3-7 طیف ^{13}C NMR لیگاند $[Ph_2phen]$ 55
- شکل 3-8 طیف ^{13}C NMR پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(Ph_2phen)(SCN)_2]_n$ 56

- شکل 3-9 شیمای پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 59
- شکل 3-10 ساختار بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 60
- شکل 3-11 نمایش ساختار زنجیری در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 61
- شکل 3-12 (الف) پیوند هیدروژنی ضعیف (خطوط بریده) (ب) ساختار نردبانی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 64
- شکل 3-13 نمودار انباشتگی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 65
- شکل 3-14 برهم کنش π - π در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 66
- شکل 3-15 ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Hg}(\text{Bathocuprine})(\text{SCN})_2]$ 67
- شکل 3-16 طیف جذبی (UV) (الف) لیگاند SCN^- (ب) لیگاند $[\text{Ph}_2\text{phen}]$ 69
- شکل 3-17 طیف‌های جذبی لیگاند $[\text{Ph}_2\text{phen}]$ و پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 69
- شکل 3-18 طیف IR لیگاند $[\text{dmbpy}]$ 71
- شکل 3-19 طیف IR کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 72
- شکل 3-20 انواع هیدروژن موجود در لیگاند $[\text{dmbpy}]$ 73
- شکل 3-21 طیف ^1H NMR لیگاند $[\text{dmbpy}]$ 74
- شکل 3-22 طیف ^1H NMR کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 75
- شکل 3-23 انواع کربن موجود در لیگاند $[\text{dmbpy}]$ 76
- شکل 3-24 طیف ^{13}C NMR لیگاند $[\text{dmbpy}]$ 76
- شکل 3-25 طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 77
- شکل 3-26 شیمای کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 80
- شکل 3-27 ساختار کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 81
- شکل 3-28 نمایش پیوند هیدروژنی در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 83
- شکل 3-29 برهم کنش π - π در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 84
- شکل 3-30 نمایش سلول واحد کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 85
- شکل 3-31 طیف جذبی (UV) لیگاند $[\text{dmbpy}]$ 86
- شکل 3-32 طیف‌های جذبی (UV) لیگاند $[\text{dmbpy}]$ و کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 87

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
9	جدول 1-1 هفت سلول واحد یک شبکه سه بعدی
9	جدول 2-1 سی و دو گروه نقطه‌ای
49	جدول 1-3 نتایج تجزیه عنصری پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
58	جدول 2-3 داده‌های بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
62	جدول 3-3 طول پیوندها (Å) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
62	جدول 4-3 زاویه‌های پیوندی ($^\circ$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
62	جدول 5-3 زاویه‌های پیچشی ($^\circ$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
63	جدول 6-3 میزان انحراف پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ از آرایش هرم مربعی
63	جدول 7-3 برهم‌کنش پیوند هیدروژنی ضعیف موجود در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
65	جدول 8-3 انواع برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
70	جدول 9-3 نتایج تجزیه عنصری کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
79	جدول 10-3 داده‌های بلوری کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
81	جدول 11-3 طول پیوندها (Å) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
82	جدول 12-3 زاویه‌های پیوندی ($^\circ$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
82	جدول 13-3 زاویه‌های پیچشی ($^\circ$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
83	جدول 14-3 برهم‌کنش پیوند هیدروژنی ضعیف در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
85	جدول 15-3 انواع برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$
101	جدول 1-4 طول پیوندها (Å) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$
102	جدول 2-4 زاویه‌های پیوندی ($^\circ$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$

- جدول 3-4 زاویه‌های پیچشی ($^{\circ}$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 104
- جدول 4-4 مختصات اتمی ($\times 10^4$) و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتروپی هم ارز ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 107
- جدول 5-4 پارامترهای جابه‌جایی آنیزوتروپی ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 108
- جدول 6-4 مختصات اتمی هیدروژن ($\times 10^4$) و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتروپی ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{Ph}_2\text{phen})(\text{SCN})_2]_n$ 109
- جدول 7-4 طول پیوندها (\AA) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 110
- جدول 8-4 زاویه‌های پیوندی ($^{\circ}$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 111
- جدول 9-4 زاویه‌های پیچشی ($^{\circ}$) در ترکیب کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 115
- جدول 10-4 مختصات اتمی ($\times 10^4$) و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتروپی هم ارز ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 117
- جدول 11-4 پارامترهای جابه‌جایی آنیزوتروپی ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 118
- جدول 12-4 مختصات اتمی هیدروژن ($\times 10^4$) و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتروپی ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})(\text{SCN})_2]$ 120

1-1 بلورنگاری

بلورنگاری علم بلورهاست که بررسی به وجود آمدن، رشد و مطالعه ساختمان داخلی و خواص فیزیکی بلورها را شامل می شود. یکی از موارد استفاده بلورها، کاربرد آنها با استفاده از خواص فیزیکی آنهاست که در صنعت الکترونیک به طور وسیعی از آن استفاده می شود. این دسته از بلورها معمولاً به طور مصنوعی تهیه می گردند. از جمله خواص مهم فیزیکی بلورها می توان به نیمه هادی بودن، عایق¹ بودن و خواص نوری، حرارتی و مغناطیسی اشاره کرد.

به عنوان تعریف، بلور یک جامد همگن است که در سه جهت فضایی، در امتدادی طولانی از نظر ساختمان داخلی منظم باشد [1].

به طور کلی در بین ذرات سازنده ی مواد (اتمها، یونها و ...) نیروهای جاذبه و دافعه وجود دارد. مثل نیروی کلمبی² ($F_c = kq_1q_2/a^2$) که سبب جذب ذرات به دلیل وجود بارهای غیر هم نام می گردد. نیروی دافعه معمولاً بین میدانهای الکترونی دو اتم مجاور بوجود می آید و عامل آن چرخش و توزیع بار الکترونها در امتداد شعاع اتم می باشد. این نیروی دافعه را با رابطه ی ($F_r = -nb/a^{n+1}$) نشان می دهند. در این رابطه n و b ضرایب ثابت بوده و a فاصله ی بین دو اتم می باشد.

با وجود دو نیروی جاذبه و دافعه ذکر شده در بالا فاصله ی بین ذرات سازنده ی مواد به اندازه ای خواهد بود که برآیند این دو نیرو در این فاصله صفر گردد. با مساوی قرار دادن دو نیروی $F_r = F_c$ می توان مقدار a که فاصله ی تعادلی است را محاسبه نمود. در این فاصله انرژی اتصال بین ذرات نیز کمترین مقدار خواهد شد.

2-1 بلورها و پرتو ایکس

فرضیات و تصورات ساختمان ظریف بلورها به وسیله دانشمندانی چون شون فلیز³، براوه⁴، سون چه⁵، فدرو⁶ از نظر تئوری به حد کمال رسید و هیچ گونه شک و شبهه ای از نظر نظام ساختمان ظریف بلورها وجود نداشت. ولی تمام این نظریه ها درباره ی شبکه های بلوری فقط

1 Dielectric

2 Coulombic force

3 Schonflies

4 Bravais

5 Sohnche

6 Federow

یک تئوری محض بود و هیچ‌گونه نقطه اتکا و دلیلی برای اثبات این نظریه‌ها وجود نداشت؛ تا این‌که در سال 1912 لاهه¹ فیزیک‌دان آلمانی ثابت نمود که در حقیقت بلورها دارای چنین نظام اتمی (شبکه) می‌باشند.

1-3 بلورشناسی

چگونه می‌توان بلور و یا کریستال را تعریف کرد؟ در اینجا بیان یک تعریف کلی با مفهوم جامع و روشن لازم است: به طور کلی بلورها موادی همگن هستند، یعنی دارای ساختمان مادی و فیزیکی یکنواخت می‌باشند. منظور از همگن بودن فیزیکی این است که در یک بلور، در جهتی معین و جهات موازی با آن، اختصاصات فیزیکی جسم از قبیل هدایت حرارت، سرعت سیر نور، سختی و ... همواره مشابه و یکسان است. اگر یکی از این خواص مثلاً هدایت حرارت را در دو یا چند جهت یک جسم همگن بررسی کنیم، یکی از حالت‌های زیر درباره نحوه‌ی انتشار حرارت در جسم مزبور مشاهده خواهد شد [2]:

الف- ممکن است هدایت حرارت نه فقط در یک جهت بلکه در تمام جهات غیر موازی آن نیز به طور مشابه انجام گیرد. این جسم را جسم همگن و ایزوتروپ² می‌نامیم.
ب- اگر هدایت حرارت در جهات مختلف جسم متفاوت باشد، جسم مزبور را جسم همگن و آنیزوتروپ³ می‌نامیم.

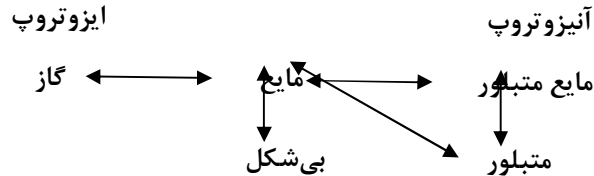
مفهوم ایزوتروپی و آنیزوتروپی را می‌توان با آزمایش ساده‌ای روشن کرد:
سطح خارجی جسمی را با قشر نازکی از موم و یا شمع می‌پوشانیم و سیم فلزی هادی گرما را به طور قائم در روی آن قرار می‌دهیم، به تناسب شدت حرارتی که به وسیله‌ی سیم فلزی به جسم می‌رسد، قشر موم از نقطه‌ی مرکزی حرارت (محل اتکاء سیم به جسم) شروع به ذوب شدن می‌کند و چنانچه بعد از مدتی جسم را سرد کنیم، اثر ذوب به صورت هاله‌ی برجسته‌ای باقی می‌ماند که این هاله در واقع منحنی هم‌گرما^ی نقاط مختلف آن را نشان می‌دهد. اگر انتقال حرارت از نقطه‌ی مرکزی در تمام جهات به طور مشابه انجام گرفته باشد، یعنی سرعت سیر آن در تمام جهات یکسان باشد، منحنی هم‌گرما به صورت یک دایره و در حالتی که سرعت در جهات مختلف نامساوی باشد، این منحنی به شکل یک بیضی تشکیل می‌گردد. در روی شیشه این منحنی به صورت دایره و در روی یک بلور معمولاً به شکل یک بیضی است.

1 Laue

2 Isotrop

3 Anisotrop

شیشه جسمی است ایزوتروپ و بلور معمولاً آنیزوتروپ است. وجود سطوح مختلف بلور که در نتیجه نمو آزاد آن به وجود می‌آید، خود دلیل بارزی بر آنیزوتروپی آن می‌باشد و از این جهت باید گفت که شکل نهایی نمو بلور نتیجه‌ای از خاصیت آنیزوتروپی جسم است و گرنه هر بلوری (چنانچه نمو آن در تمام جهات یکسان بود) به شکل کره ظاهر می‌شد. تعریف بلور با توجه به نکات مذکور در بالا به این صورت کامل‌تر است: بلور جسمی همگن و معمولاً آنیزوتروپ است. اجسام همگن به طور کلی دارای دو حالت هستند. عده‌ای از آنها، مانند مواد گازی و اجسام بی-شکل 1، ایزوتروپ هستند. مایعات (به استثنای فازهای مایعات متبلور) نیز ایزوتروپ هستند و فاز مایع - متبلور آنیزوتروپ می‌باشد. این فاز یک حالت واسط بین مایع و بلور را نشان می‌دهد [2]. حالات مختلف اجسام همگن در شکل 1-1 ارائه شده است.



شکل 1-1 حالت‌های مختلف اجسام همگن [2]

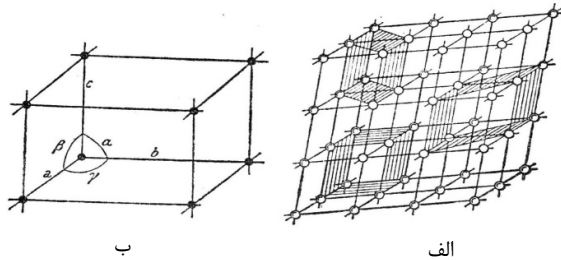
4-1 بلور و شبکه‌ی فضایی

در اجسام ایزوتروپ در تمام جهات خاصیت مشابه وجود دارد. این اجسام اصولاً شکل مشخصی ندارند؛ عده‌ای به صورت گاز فضاهاى خالی را پر می‌کنند و عده‌ای دیگر تحت تأثیر قوه‌ی جاذبه‌ی زمین پخش می‌شوند و یا تحت تأثیر کشش سطحی، شکل ویژه ظرف خود را موقتاً می‌گیرند (مایعات). این اجسام نه فقط از نظر نظم کوچک‌ترین ذرات تشکیل دهنده، بلکه از نظر خواص فیزیکی مانند انکسار نور، رنگ، سختی و سایر اختصاصات مستقل از جهت می‌باشند. چنین اجسامی را اجسام بی‌شکل می‌نامیم. در بین مواد جامد و سخت، چنین حالتی به ندرت دیده می‌شود. این حالت بیشتر مربوط به اجسام بی‌شکل مانند گازها و مایعات است. می‌توان گفت شبکه‌ی فضایی از تقاطع سه دسته سطوح شبکه‌ای ایجاد می‌شود که در آن فاصله سطوح در هر جهت معین و مشخص است. در چنین شبکه‌ای تمام جهات موازی، هم‌ارزش است و چنین حالتی را از نظر فیزیکی و شیمیایی همگن می‌نامیم. لیکن جهات متفاوت نه فقط از نظر هندسی بلکه از نظر فیزیکی نیز ممکن است هم‌ارزش نباشد و در چنین حالتی جسم را آنیزوتروپ می‌نامیم. در اجسام آنیزوتروپ خواص جسم تابع جهات مختلف آن است.

یک شبکه‌ی فضایی در صورتی همگن است که در تمام جهات بی‌انتهای تصور شود؛ ولیکن اگر شبکه حدی داشته باشد، در این صورت نقاط آن به خصوص در مورد همین حد شبکه با همدیگر مشابه نیست. زیرا محیط بخش‌های مختلف شبکه متفاوت است. این تغییر در حالت بی‌انتهای بودن قابل اغماض است. از آنجا که فواصل شبکه‌ای بسیار کم است و با مقیاس آنگستروم سنجیده می‌شود، تعداد اتم‌هایی که یک بلور را تشکیل می‌دهد، بسیار زیاد است (در یک سانتی متر یال یک بلور 10^8 عدد اتم ممکن است وجود داشته باشد) و بنابراین می‌توان شبکه‌ی بلور را بی‌نهایت تصور کرد.

با در نظر گرفتن تقاطع سه دسته سطوح شبکه‌ای که یک شبکه‌ی فضایی ایجاد می‌کند، متوازی‌السطوح‌هایی در این میان در بین آن‌ها تشکیل می‌گردد که سه یال آن‌ها با سه نوع فاصله‌ی سطوح شبکه‌ای منطبق می‌شود. به یکی از این متوازی‌السطوح‌ها که در هر نوع شبکه دارای ابعاد معینی است، سلول اولیه 1 گفته می‌شود. بدیهی است در یک شبکه‌ی فضایی، سلول اولیه سلولی است که یال‌های آن با ردیف نقاط واحد دارای کم‌ترین فاصله مشخص می‌شود (شکل 1-2 الف).

یال‌های این سلول را با حروف a ، b و c و زوایای بین آن‌ها را با α ، β و γ معرفی می‌کنند (شکل 1-2 ب).



شکل 1-2 الف- مقطعی از یک شبکه‌ی فضایی که در آن امکان تشکیل سه نوع سلول اولیه نشان داده شده است. (ب) نمایش یک سلول اولیه با پارامترهای آن ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

5-1 قوانین اصلی بلور شناسی

1-5-1 قانون ثابت بودن زاویه‌ها در بلور

زاویه‌های بین سطوح مشابه در بلورهای متعدد یک جسم مشخص، در درجه‌ی حرارت معین همواره ثابت است. این زاویه‌ها معمولاً با تغییر درجه‌ی حرارت به مقدار کم تغییر می‌کند؛ این

تغییر در حرارت‌های مختلف، نتیجه‌ی خاصیت آنیزوتروپی بلورهاست؛ زیرا انبساط حرارتی بلورها مانند سایر خواص فیزیکی آن‌ها، تابع جهات مختلف می‌باشد. لیکن این تغییر به مقدار بسیار کم ایجاد می‌شود.

اگر محلولی را که در آن بلورهای زاج به طور آزاد نمو می‌کند مورد مطالعه قرار دهیم، مشاهده می‌کنیم که بلورهای هشت وجهی آن به طور منظم تشکیل می‌شود. عده‌ای از نطفه‌ی بلورهای آن که در کف ظرف قرار گرفته‌اند، به آن صورت آزادانه نمو نمی‌کنند، زیرا در این محل یک نوع کمبود مادی در جهتی از بلور که به ته ظرف است، ایجاد می‌شود و از آنجا نقطه‌ی انتهایی بلور در این جهت به صورت یک سطح می‌گردد که در نتیجه شکل ظاهری بلور به هیچ وجه شباهتی به هشت وجهی یعنی شکل ایده‌آل بلور مزبور ندارد. این شکل را "شکل طبیعی" می‌نامیم. بلورها غالباً نه به شکل ایده‌آل خود بلکه به شکل طبیعی ظاهر می‌شوند [2]. سنجش زوایای دو سطحی با توجه به نکات فوق وسیله‌ی مهمی برای تشخیص و تمیز بلورهای مختلف می‌باشد.

1-5-2 اصل تقارن

باید در نظر داشت که در بعضی بلورها به واسطه‌ی نمو طبیعی آنها وجود تقارن در مشاهده‌ی عادی بارز نیست؛ ولیکن به وسیله‌ی سنجش می‌توان در آنها نیز به وجود تقارن پی برد. از این موضوع نتیجه گرفته می‌شود که انتشار سطوح، زوایا و یا یال‌های یک بلور به صورت قرینه‌سازی معین انجام می‌گیرد و جهاتی که از نظر تقارن در مقابل هم قرار گرفته‌اند، دارای ارزش مساوی می‌باشند.

تکرار اجزاء محدود کننده‌ی بلور از قبیل سطوح، یال‌ها، گوشه‌ها (که به طور کلی آن‌ها را موتیف 1 یا واحدهای تکراری می‌نامیم) تحت زاویه‌ی معین، تأثیر عامل یا عناصر تقارن را در ساختمان آن‌ها نشان می‌دهد. مطالعه‌ی دقیق در ساختمان ظاهری و شبکه‌ی تبلور بلورها نشان می‌دهد که تقارن در تشکیل بلورها عامل بسیار مهمی محسوب می‌شود و همان‌طور که بعداً خواهیم دید تشخیص انواع مختلف بلورها عملاً با تعیین و تشخیص عناصر تقارن آنها انجام پذیر است.

1-6 ساختار داخلی بلورها

اگر یک شبکه فضایی را بی انتها فرض نماییم، متوجه خواهیم شد که از تعداد بی شماری شبکه-های کوچک تر تشکیل گردیده است. همان طور که ذکر شد، کوچک ترین شبکه را در این مجموعه سلول اولیه می نامیم که از قرار گرفتن آنها پهلو ی یکدیگر در سه جهت، شبکه فضایی اصلی بوجود می آید. همان طور که از ساختمان شبکه ها پیداست، آنها همگن می باشند. یعنی از نقاط متشابه تشکیل شده اند و فواصل بین نقاط در جهات مختلف متفاوت است. در حقیقت شبکه، آنیزوتروپ می باشد و به این ترتیب شبکه تعریف اصلی بلور را در بردارد. چون بلور جسمی است همگن و آنیزوتروپ.

اکنون اگر به جای نقاط متشابه در شبکه، اتم، یون و یا مولکول قرار دهیم، یک شبکه متبلور به وجود خواهد آمد و می توان گفت: بلور عبارت است از اجتماع اتم ها، یون ها و یا مولکول هایی که با نظم و ترتیب خاص در کنار یکدیگر قرار گرفته اند.

1-6-1 سلول اولیه (واحد شبکه تبلور)

سلول اولیه دارای تمام اختصاصات فیزیکی و کلیه عناصر تقارن بلور کامل می باشد. یک بلور کامل از اجتماع تعداد زیادی از این سلول های اولیه تشکیل شده است.

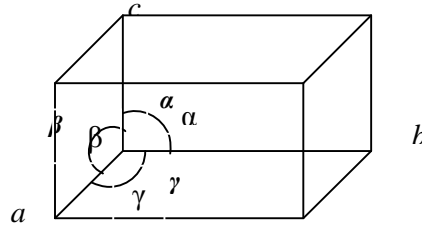
از آن جا که سیستم تبلور بلورها تابع شکل سلول اولیه می باشد، برای معرفی انواع سیستم های تبلور، کافی است که حالت های مختلف یک سلول اولیه شرح داده شود. اما قبل از شرح این حالت ها لازم است که محورهای بلورشناسی را معرفی نماییم.

1-1-6-1 محورهای بلورشناسی

جهت تعیین موقعیت اجزاء تشکیل دهنده سلول اولیه و در نتیجه شبکه تبلور که یک جسم فضایی است، احتیاج به محورهای مختصات یا محورهای بلورشناسی می باشد. محورهای بلورشناسی را نمی توان به طور دلخواه انتخاب نمود بلکه چنین محورهایی باید به نحوی انتخاب گردند که سه محور آن در جهت سه یال سلول اولیه قرار گیرند.

در بلورها، محوری که از مرکز بلور در راستای محور X رسم می گردد با حرف a ، محوری که از مرکز بلور در راستای محور Y کشیده می شود با حرف b و بالاخره محوری که از مرکز بلور در راستای محور Z رسم می شود با حرف c مشخص می گردد. کلیه محورهای نامبرده در قسمت های پشت، چپ و پایین از مبدأ مختصات دارای علامت منفی (-) و در قسمت های جلو، راست و بالا دارای علامت مثبت (+) می باشند.

زوایایی که سه محور بلورشناسی با یکدیگر تشکیل می‌دهند با حروف α ، β ، γ نشان داده می‌شوند؛ بدین ترتیب که زاویه بین محورهای Y و Z با حرف α ، زاویه بین محورهای X و Z با حرف β و زاویه بین محورهای X و Y با حرف γ مشخص می‌گردد (شکل 3-1).



شکل 3-1 نمایش جهات و زوایای بین محورهای بلورشناسی [2]

7-1 هفت سیستم بلورشناسی

مواد متبلور می‌توانند در طبیعت فقط به هفت شکل آراستگی اتمی حاصل نمایند. به عبارت دیگر سلول‌های اولیه می‌توانند هفت حالت را که در زیر شرح داده می‌شود به خود بگیرند و بیش از این هفت حالت امکان‌پذیر نخواهد بود. در واحدهای سه بعدی رابطه بین ثابت‌ها و پارامترهایی که شرح داده می‌شود، تغییر می‌کند و بر اساس آن‌ها واحدهای سلولی سیستم‌های مختلف بلورشناسی تشکیل می‌شود که در جدول 1-1 ذکر شده است [3]. امروزه به کمک پرتو ایکس که دارای طول موج کوتاه و قابلیت نفوذ زیاد است، می‌توان سیستم تبلور و اندازه پارامترهای a و b و c را محاسبه نمود [2].

8-1 شبکه‌ی براوه

در سلول‌های اولیه هفت گانه فقط گوشه‌های سلول‌ها به وسیله اتم‌ها اشغال شده‌اند. براوه دانشمند فرانسوی (1850 میلادی) ثابت نمود که علاوه بر این هفت سلول اولیه، هفت سلول اولیه‌ی دیگر نیز وجود دارد که علاوه بر گوشه‌ها؛ مرکز سلول، مرکز قاعده‌ها و یا مرکز سطوح نیز به وسیله اتم‌ها اشغال شده‌اند؛ بدون این که در وضع تقارن هر یک از سلول‌های اولیه تغییری حاصل شود (شکل 4-1) [3].

از سوی دیگر عناصر و اعمال تقارن نیز بر روی این هفت سیستم نقش موثری را ایفا می‌کنند. از جمله عناصر تقارن می‌توان صفحه تقارن، مرکز تقارن، محور دوران محض مرتبه n ، محور

دوران مرکب مرتبه n ، یا محور دوران - انعکاس را نام برد. از اثر این عناصر و اعمال تقارن بر روی سیستم هفت گانه بلوری، 32 گروه نقطه‌ای حاصل می‌شود (جدول 1-2) که خود این 32 گروه نیز تحت تاثیر عناصر تقارن دوران - انتقال و انعکاس - انتقال قرار گرفته و 230 گروه فضایی را ایجاد می‌نمایند [4]. هفت سلول اولیه ساده و هفت شکل دیگر آن مجموعاً 14 شبکه براوه را تشکیل می‌دهند.

9-1 تشکیل بلورها

بلورها معمولاً از حالت‌های مذاب، بخار و محلول مواد شکل می‌گیرند. در این حالت‌ها اتم‌ها نامنظم می‌باشند و با تغییر درجه حرارت، فشار و یا غلظت، اتم‌ها در آرایشی منظم به هم مربوط شده و شکل بلور را می‌سازند. به عنوان مثال محلول آب نمک را در نظر بگیرید: اگر بر اثر حرارت، آب آن تبخیر گردد، به نقطه‌ای می‌رسد که دیگر محلول پایدار نبوده و نمک طعام جامد از محلول رسوب می‌کند. اگر سرعت تبخیر آب بسیار کم باشد، بلورهای درشتی از نمک نتیجه خواهد شد و در صورت تبخیر سریع آب، بلورها ریز می‌شوند.

جدول 1-1 هفت سلول واحد یک شبکه سه بعدی [3]

مکعبی	Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
تتراگونالی	Tetragonal	$c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ = b \neq a$
اورتورومبیک	Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
رومبوهدرال (تری گونال)	Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
هگزاگونال (تری گونال)	Hexagonal (Trigonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
مونو کلینیک	Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
تری کلینیک	Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$