

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی - گرایش معدنی

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های $Hg(II)$ با لیگاندهای ۶،۶-دی
متیل-۲،۲-بی پیریدین و ۴،۷-فنانترولین

توسط:

سارا سیفی

استاد راهنما:

دکترربابه علیزاده

بهمن‌ماه ۱۳۸۹



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی - گرایش معدنی

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های Hg(II) با لیگاندهای ۶، ۶' - دی
متیل - ۲، ۲' - بی پیریدین و ۴، ۷ - فنانترولین

توسط:

سارا سیفی

استاد راهنما:

دکترربابه علیزاده

بهمن‌ماه ۱۳۸۹

به نام خدا

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های $Hg(II)$ با لیگاندهای
۶،۶-دی متیل - ۲،۲-بی پیریدین و ۴،۴-فنانترولین

به وسیله ی:

سارا سیفی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی


از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

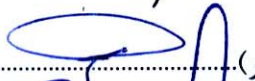
در رشته ی:

شیمی (گرایش معدنی)


از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

دکتر ربابه علیزاده، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما).....


دکتر غلامحسین گریوانی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....


دکتر فرخزاد محمدی زنونز، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه سبزوار (استاد داور).....


دکتر حسین چراغچی، استادیار دانشکده فیزیک (نماینده تحصیلات تکمیلی).....


بهمن ماه ۱۳۸۹

سپاس خدایی را که نیکویی های آفرینش برای ما برگزید و سپاس خدایی را که سیاهی ندانستن را از من زدود

مادرم

دریای سیکران فداکاری و عشق، که وجودم برایت همه رنج بود و وجودت برایم همه مهر

پدرم

به همت والای او، که بزرگواریش تکیه گاهم شد

صفورا و سمیرا می عزیزم آنانکه آفتاب مهرشان در آستانه قلمم همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد

امیدم بر آنم که وجودش گواهی است بر عظمت پروردگار

سپاس و قدر دانی از راهبهای دلسوز و فرزانه، سرکار خانم دکتر علنیراده به پاس همراهی بی ادعای مسیری منتهای علم

و تقدیر و تشکر از اساتید محترم جناب آقای فرزاد محمدی ز نوز و جناب آقای دکتر غلامحسین گریوانی که زحمت مطالعه، ارزیابی

و داوری پایان نامه را قبل نمودند و سپاس فراوان از جناب آقای دکتر حسین چراغی ناظر جلد دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی.

چکیده

تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های Hg(II) با لیگاندهای
۶،۶-دی‌متیل-۲،۲-بی‌پیریدین و ۷،۴-فنانترولین

سارا سیفی

در این کار تحقیقاتی کمپلکس‌های جدیدی از جیوه (II)، $[\text{Hg}(4,7\text{-phen})\text{Br}_2]_n$ (I) و $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$ (II) از واکنش HgBr_2 با ۴،۷-فنانترولین [phen] و HgI_2 با ۶،۶-دی‌متیل-۲،۲-بی‌پیریدین (dmbpy)، در متانول سنتز شد. کمپلکس (I) پلیمر کوئوردیناسیونی و (II) کمپلکسی تک هسته‌ای می‌باشد. 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 (I) و (II) در گروه فضایی $P2_1/n$ از سیستم مونوکلینیک متبلور می‌شوند. هر دو کمپلکس شامل چهار مولکول در سلول واحد هستند و ابعاد سلول واحد برای کمپلکس (I) برابر $a = 7.9364(6) \text{ \AA}$ ، $b = 12.025(2) \text{ \AA}$ ، $c = 13.1454(11) \text{ \AA}$ ، $\beta = 94.806(7)^\circ$ و برای کمپلکس (II) برابر $a = 8.8096(18) \text{ \AA}$ ، $b = 12.1504(10) \text{ \AA}$ ، $c = 14.693(3) \text{ \AA}$ ، $\beta = 101.88^\circ$ می‌باشد. عدد کوئوردیناسیون جیوه (II) در کمپلکس‌ها (I) و (II) برابر چهار و شکل هندسی اطراف Hg^{+2} در هر دو کمپلکس چهاروجهی انحراف یافته است.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

۱	فصل اول: مقدمه	۱
۲	۱-۱ مقدمه‌ای بر بلور شناسی	۲
۳	۲-۱ فرایند رشد بلور	۳
۴	۳-۱ روش‌های رشد بلور از محلول	۴
۴	۴-۱ ساختمان داخلی بلورها	۴
۴	۱-۴-۱ تشکیل بلورها	۴
۵	۵-۱ رشد بلور و جداسازی	۵
۶	۱-۵-۱ نوع حلال انتخابی	۶
۶	۲-۵-۱ نوع ظرف انتخابی	۶
۷	۳-۵-۱ دما و فشار	۷
۷	۴-۵-۱ محیط اطراف	۷
۷	۵-۵-۱ حلال برای شستشو و خشک کردن	۷
۷	۶-۱ خواص بلور	۷
۸	۱-۶-۱ کاربرد آنیزوتروپ	۸
۸	۲-۶-۱ نیم رسانایی	۸
۹	۷-۱ خواص ساختاری	۹
۹	۸-۱ هفت سیستم بلوری	۹
۹	۹-۱ چهارده شبکه براوه	۹
۱۱	۱۰-۱ ترکیبات کوئوردیناسیون فلزات d^{10}	۱۱
۱۲	۱۱-۱ برخی خصوصیات ۲،۲-بی‌پیریدین و ۴،۴-بی‌پیریدین	۱۲
۱۲	۱۲-۱ برخی خصوصیات مشتقات فنانتروپین	۱۲
۱۳	۱۳-۱ معرفی پلیمر کوئوردیناسیونی	۱۳
۱۳	۱۴-۱ خواص پلیمرهای کوئوردیناسیونی	۱۳
۱۳	۱-۱۴-۱ خاصیت رسانایی	۱۳
۱۴	۲-۱۴-۱ خاصیت نوری غیر خطی	۱۴
۱۵	۱۵-۱ انواع پیوند ها در ساختار پلیمرهای کوئوردیناسیونی	۱۵
۱۵	۱-۱۵-۱ پیوند کوئوردیناسیونی	۱۵
۱۶	۲-۱۵-۱ پیوند هیدروژنی	۱۶
۱۶	۳-۱۵-۱ پیوند هیدروژنی متقارن	۱۶
۱۷	۴-۱۵-۱ برهم کنش $\pi-\pi$	۱۷

۱۸ ۵-۱۵-۱ برهم کنش فلز- آروماتیک (لیگاند)
۱۹ ۶-۱۵-۱ بر هم کنش فلز- فلز
۱۹ ۷-۱۵-۱ برهم کنش های π - فلز
۲۰ ۱۶-۱ انواع پلیمرهای کوئوردیناسیونی
۲۲ ۱۷-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی جیوه
۲۶ ۱۸-۱ برخی کمپلکس های تهیه شده با مشتقات بی پیریدین و ۷،۴-فنانترولین
۳۱ ۱۹-۱ شیمی ابر مولکولی
۳۲ ۲۰-۱ روش های تهیه ی بلور از پلیمرهای کوئوردیناسیونی
۳۲ ۲۱-۱ کاربردهای پراش پرتو ایکس از تک بلور

فصل دوم: بخش تجربی ۳۳

۳۴ ۱-۲ مواد و دستگاه های مورد استفاده
۳۴ ۱-۱-۲ مواد شیمیایی و حلال های مصرفی
۳۴ ۲-۱-۲ دستگاه های مورد استفاده
۳۵ ۲-۲ روش سنتز کمپلکس ها
۳۵ ۱-۲-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]_n$
۳۵ ۱-۱-۲-۲ نتایج نقطه ذوب و تجزیه عنصری کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]_n$
۳۵ ۲-۱-۲-۲ داده های طیف IR
۳۶ ۳-۱-۲-۲ داده های طیف $^1\text{H NMR}$
۳۶ ۴-۱-۲-۲ داده های طیف $^{13}\text{C NMR}$
۳۶ ۲-۲-۲ سنتز کمپلکس $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۳۷ ۱-۲-۲-۲ نتایج نقطه ذوب و تجزیه عنصری کمپلکس $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۳۷ ۲-۲-۲-۲ داده های طیف IR
۳۷ ۳-۲-۲-۲ داده های طیف $^1\text{H NMR}$
۳۷ ۴-۲-۲-۲ داده های طیف $^{13}\text{C NMR}$

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری ۳۸

۳۹ ۱-۳ ویژگی سنتزی کمپلکس های جیوه (II)
۳۹ ۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۰ ۳-۳ بررسی طیف IR کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۱ ۴-۳ بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۲ ۵-۳ بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۴ ۶-۳ بررسی پراش پرتو X- از تک بلور پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۰ ۷-۳ بررسی طیف الکترونی (UV) پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۰ ۸-۳ تهیه و شناسایی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۱ ۹-۳ بررسی طیف IR پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۲ ۱۰-۳ بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$

۵۵.....	^{13}C NMR طیف پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۶.....	بررسی پراش پرتو X- از تک بلور پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۶۳.....	بررسی طیف الکترونی (UV) پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۶۴.....	نتیجه گیری
۶۷.....	مراجع
۷۶.....	پیوست

فهرست جدول‌ها

عنوان و شماره صفحه

۱۰.....	جدول ۱-۱ هفت سلول واحد یک شبکه سه بعدی.....
۴۰.....	جدول ۱-۳ نتایج حاصل از آنالیز عنصری بر مبنای فرمول تجربی $(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Hg}_1\text{I}_2)$
۴۸.....	جدول ۲-۳ داده‌های بلوری کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۹.....	جدول ۳-۳ طول پیوندها (Å) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۹.....	جدول ۴-۳ زاویه‌های پیوندی در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۹.....	جدول ۵-۳ زاویه‌های پیچشی ($^\circ$) در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۴۹.....	جدول ۶-۳ انواع برهم کنش‌های $\pi-\pi$ در کمپلکس $[\text{Hg}(\text{dmbpy})\text{I}_2]$
۵۱.....	جدول ۷-۳ نتایج آنالیز عنصری بر مبنای فرمول تجربی $(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{Hg}_1\text{N}_2)$
۵۸.....	جدول ۸-۳ داده‌های بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۹.....	جدول ۹-۳ طول پیوندها (Å) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۹.....	جدول ۱۰-۳ زاویه‌های پیوندی ($^\circ$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۹.....	جدول ۱۱-۳ زاویه‌های پیچشی ($^\circ$) در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۵۹.....	جدول ۱۲-۳ پیوند هیدروژنی ضعیف در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$
۶۰.....	جدول ۱۳-۳ انواع برهم کنش‌های $\pi-\pi$ در پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$

فهرست شکل‌ها

عنوان صفحه

۳.....	شکل ۱-۱ بلور نمک NaCl.....
۱۱.....	شکل ۲-۱ چهارده شبکه براوه.....
۱۲.....	شکل ۳-۱ شمای لیگاند مسطح ۲،۲'-بی‌پیریدین.....
۱۴.....	شکل ۴-۱ پلیمر تیتانیم دارای خاصیت رسانایی.....
۱۶.....	شکل ۵-۱ (الف) شبکه دو بعدی $\{[\text{Cd}(\text{3-(2-(4-pyridyl)ethenyl)benzoate})_2]\}_n$ با سه حلقه مستقل رومبوهدرال به هم پیوسته (ب) شبکه سه بعدی به هم پیوسته $\{[\text{Cd}_2(4,4'\text{-bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$
۱۷.....	شکل ۶-۱ برهم کنش لبه به وجه حلقه‌های آروماتیک پیریدیل.....
۱۸.....	شکل ۷-۱ شمایی از برهم کنش $\pi-\pi$ وجه به وجه.....
۱۸.....	شکل ۸-۱ برهم کنش لیگاند آروماتیک- فلز.....

- شکل ۹-۱ برهم کنش فلز نقره با لیگاند N-donor..... ۱۹
- شکل ۱۰-۱ برهم کنش فلز- فلز..... ۲۰
- شکل ۱۱-۱ نمودار دامنه انرژی برهم کنش های ابرمولکولی در نتیجه برهم کنش های درون مولکولی غیر کووالانسی در حالت جامد..... ۲۰
- شکل ۱۲-۱ زنجیر تک رشته ای..... ۲۱
- شکل ۱۳-۱ پلیمر یک بعدی با ساختار زیگزاگی .. ۲۱
- شکل ۱۴-۱ انواع اتصال دهنده مورد استفاده در سنتز پلیمر های کوئوردیناسیونی..... ۲۲
- شکل ۱۵-۱ ساختار حاصل از $HgCl_2$ با 4,4'-bipy..... ۲۳
- شکل ۱۶-۱ پلیمر کوئوردیناسیونی حاصل از HgI_2 با bpp..... ۲۴
- شکل ۱۷-۱ پلیمر کوئوردیناسیونی حاصل از $HgBr_2$ با bpp..... ۲۴
- شکل ۱۸-۱ پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(\mu-py)(\mu-Br_2)]_n$ ۲۵
- شکل ۱۹-۱ شبکه پلیمری منظم کمپلکس $[Hg(\mu-py)(\mu-Br_2)]_n$ ۲۵
- شکل ۲۰-۱ کمپلکس دوهسته ای $[Hg_2Br_4(5,5'-dmpy)_2]$ ۲۶
- شکل ۲۱-۱ شمای از کمپلکس $[Hg(4,4'-dmbpy)I_2]$ ۲۷
- شکل ۲۲-۱ کمپلکسی با ساختار Y-انحراف یافته (سه کوئوردیناسیونی) با فرمول مولکولی $(2THF)$ ۲۸
- $[Cu_3(phen)_4(PPh_3)](BF_4)_3$ ۲۸
- شکل ۲۳-۱ برهم کنش $\pi-\pi$ stacking میان دو لیگاند فنانترویلین را بر روی زنجیره های مجاور..... ۲۸
- شکل ۲۴-۱ ساختار کمپلکس $\{[Cu_2(O_2CC_6H_5)_4](C_{12}N_2H_8)(C_8H_{10})\}_n$ ۲۹
- شکل ۲۵-۱ انباشتگی مولکولی $\{[Cu_2(O_2CC_6H_5)_4](C_{12}N_2H_8)(C_8H_{10})\}_n$ ۲۹
- شکل ۲۶-۱ شمای از کمپلکس $[ZnBr_2(6,6'-dmbpy)]$ ۳۰
- شکل ۲۷-۱ ساختار پیچ خورده تک بعدی کمپلکس $\{[HgBr_2(2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4o-oxadiazole)]\}_n$.. ۳۱
- شکل ۱-۳ روش تهیه کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ ۴۰
- شکل ۲-۳ طیف IR لیگاند ۶،۶- دی متیل ۲،۲- بی پیریدین، [dmbpy]..... ۴۱
- شکل ۳-۳ طیف IR کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ ۴۱
- شکل ۴-۳ انواع هیدروژن و کربن های موجود در کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ ۴۲
- شکل ۵-۳ طیف 1H NMR کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ ۴۳
- شکل ۶-۳ طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ ۴۴
- شکل ۷-۳ ساختار بلوری کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ ۴۶
- شکل ۸-۳ نمودار انباشتگی کمپلکس $[Hg(dmbpy)I_2]$ در سلول واحد..... ۴۶
- شکل ۹-۳ طیف های جذبی (UV) لیگاند ۶،۶- دی متیل ۲،۲- بی پیریدین، $[Hg(dmbpy)I_2]$.. ۵۰
- شکل ۱۰-۳ روش تهیه کمپلکس $[Hg(phen)Br_2]_n$ ۵۱
- شکل ۱۱-۳ طیف IR لیگاند ۷،۴- فنانترویلین..... ۵۲
- شکل ۱۲-۳ طیف IR پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(phen)Br_2]_n$ ۵۲
- شکل ۱۳-۳ انواع هیدروژن و کربن های موجود در لیگاند ۷،۴- فنانترویلین..... ۵۳
- شکل ۱۴-۳ طیف 1H NMR لیگاند ۷،۴- فنانترویلین..... ۵۳
- شکل ۱۵-۳ طیف 1H NMR پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(phen)Br_2]_n$ ۵۴
- شکل ۱۶-۳ طیف ^{13}C NMR پلیمر کوئوردیناسیونی $[Hg(phen)Br_2]_n$ ۵۵

- شکل ۳-۱۷ ساختار بلوری پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$ ۶۱
- شکل ۳-۱۸ نمودار انباشتگی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$ ۶۲
- شکل ۳-۱۹ نمودار انباشتگی پلیمر کوئوردیناسیونی $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$ در سلول واحد ۶۳
- شکل ۳-۲۰ طیف‌های جذبی (UV) لیگاند ۴،۷-فنانترولین، $[\text{Hg}(\text{phen})\text{Br}_2]_n$ ۶۴

فصل اول

مقدمہ

۱-۱ مقدمه‌ای بر بلور شناسی

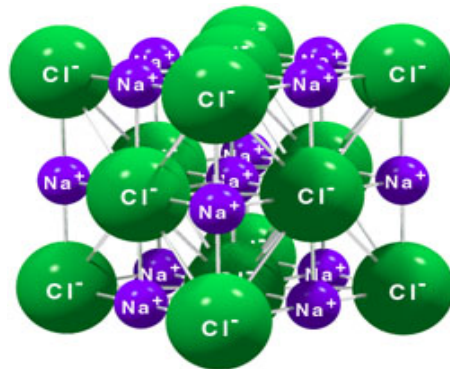
به عنوان تعریف، بلور شکلی از ماده جامد است که در آن مولکول‌ها، اتم‌ها و یون‌ها با آرایش منظم در کنار یکدیگر قرار دارند. تکرار این آرایش منظم در سه جهت فضایی سبب بزرگتر شدن بلور می‌شود. واژه بلور نیز از ریشه تبلور^۱ است [۱]. نظم بیرونی بلورها بر اثر نظم درونی آنهاست به دلیل همین نظم، سطح‌های خارجی بلورها صاف و هموار هستند. این سطح‌های صاف با یکدیگر زاویه‌هایی می‌سازند که اندازه‌های آنها در بلورهای یک ماده همواره ثابت است. یکی از راههای تشخیص بلورها از یکدیگر اندازه‌گیری زاویه بین سطح‌های آنهاست. بلورها به شکل‌های مکعب، منشور و هرم چندوجهی هستند و معمولاً سطح‌ها و زاویه‌های هر شکلی از آنها مشابه و قرینه یکدیگرند [۲].

بدین ترتیب بلورها تفاوت بنیادین با گازها و مایعات دارند، زیرا آرایش اتمی در گازها و مایعات الزاماً تکرار آرایش منظم در سه جهت فضایی نیست. به هر حال تمام اجسام جامد نیز متبلور نیستند، برخی از آنها مانند شیشه بی‌شکل بوده و ترتیب درونی منظمی از اتم‌ها ندارند [۳].

آشنایی و مطالعه‌ی ساختمان بلوری، بسیاری از واکنش‌های مکانیکی و فیزیکی را تشریح می‌کند و دانستن آن برای افرادی که خواص مواد را مطالعه می‌کنند ضروری است [۴]. بلورها بر اثر تغییر دما یا فشار در محلول‌ها، مواد مذاب، مواد جامد و بخار به وجود می‌آیند. شکل ۱-۱ بلور NaCl را نشان می‌دهد. به فرایند تشکیل بلورها، تبلور گفته می‌شود. هنگامی که دما یا فشار تغییر می‌کند و یا تبخیر روی می‌دهد، شرایط مناسب تبلور ایجاد می‌شود و اتم‌های مواد به یکدیگر می‌پیوندند. این اتم‌ها معمولاً در اطراف ذرات موجود در محیط یا هسته تبلور جمع می‌شوند. هسته تبلور از ذرات ناخالص یا بلورهای خرد شده یک ماده تشکیل می‌شود. گاهی نیز شماری از اتم‌های ماده اصلی کنار هم قرار می‌گیرند و هسته تبلور را می‌سازند.

¹. Crystallizaion

سازند. اتم‌های دیگر نیز به تدریج در اطراف این هسته جمع می‌شوند و با آرایشی منظم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند [۵].



شکل ۱-۱ بلور نمک NaCl [۶].

۲-۱ فرایند رشد^۱ بلور

پیشرفت طراحی و توسعه عملیات فرایندهای تبلور نیاز به اطلاعات سرعت رشد بلور و نیز فهم هر چه بیشتر تاثیر شرایط عملیاتی بر روی سرعت نرخ رشد بلور دارد [۷].

فرایند رشد بلور به وسیله نیلسن^۳ با مراحل متوالی انتقال جرم (به وسیله نفوذ یا جابه‌جایی) مولکول‌های مواد حل شده از محلول به سطح بلور، جذب مواد روی سطح بلور و ائتلاف و تثبیت آن‌ها در نوع قرارگیری‌شان توصیف شده است. هر یک از این مراحل می‌تواند به صورت سری و پشت سر هم اتفاق افتد و چنانچه یکی از آن‌ها با سرعت کمتری روی دهد در آن صورت آن مرحله، مرحله کند کننده فرایند رشد بلور محسوب می‌گردد و کل فرایند رشد بلور را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد [۸]. نرخ رشد بلور به میزان فوق اشباع^۴ بودن محلول (نیروی محرکه) بستگی دارد [۹]. افرمن^۵ و آلریچ^۲ تاثیر اندازه ذرات بر روی نرخ رشد مواد مختلف را

Growth.¹

2. Nielsen

3. Supersaturation

1. Offermann

آزمایش کرده و گزارش نمودند که بلورهای بزرگ (بزرگتر از ۵۰۰ میکرومتر)، حدود ۱۰۰ برابر سریع‌تر از بلورهای کوچک (کوچکتر از ۱۵ میکرومتر) رشد می‌نمایند [۱۰].

۳-۱- روش های رشد بلور از محلول

روش‌های مختلفی برای رشد بلور وجود دارد که رایج‌ترین آن‌ها روش‌های زیر می‌باشند:

- استفاده از ضد حلال‌ها^۳

این روش بیشتر برای تولید محصولاتی که دارای اندازه‌ی ذرات بسیار ریز باشند (با کاربرد در صنایع داروسازی و مهندسی شیمی) استفاده‌ی گسترده‌ای دارد. در این روش از یک حلال دوم به عنوان آنتی حلال استفاده می‌شود، وجود حلال دوم منجر به کم شدن حلالیت املاح در حلال اصلی و تشکیل محصول فوق اشباع می‌شود [۱۱].

- کم کردن دما و رساندن محلول به حالت فوق اشباع

- کلوخه کردن و استفاده از دستگاه گریز از مرکز [۲].

۴-۱ ساختمان داخلی بلورها

۴-۱-۱ تشکیل بلورها

بلورها معمولاً از حالت مذاب، بخار و محلول مواد تشکیل می‌گردند. در این حالت‌ها اتم‌های نا-منظم با تغییر درجه حرارت، فشار و یا غلظت اتم‌ها، در آرایشی منظم به هم مرتبط شده و شکل بلور را می‌سازند. به عنوان مثال اگر محلول آب نمک در اثر حرارت تبخیر گردد، به نقطه-ای 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 تشکیل خواهد شد و در صورت تبخیر سریع آب، بلورها دارای اندازه ریز می‌شوند. اگر ماده‌ای را در حلالی حل کنیم با پایین آمدن درجه حرارت، محلول مذکور، اشباع شده و امکان رسوب جامد پیش می‌آید. با ازدیاد

2. Alrich

3. Anti-Solvent

فشار نیز، محلول مذکور اشباع می شود و از هر دو طریق، فاز جامد از مایع رسوب می کند. در تشکیل بلورها، اتم‌ها در فواصلی منظم از یکدیگر در شرایطی که نیروهای جاذبه و دافعه بین آن‌ها برآیند صفر دارند، قرار می گیرند. واحدی که بدین ترتیب ساخته می شود و شکلی هندسی دارد را "واحد شبکه" می نامیم. این شکل به تعداد و نوع اتم‌های سازنده بستگی دارد، زیرا نیروهای جاذبه و دافعه بین اتم‌های مختلف ایجاد می شود. ابعاد این اشکال هندسی در حدود یک آنگستروم می باشد و با کنار هم قرار گرفتن این واحدهای شبکه، بلورهای قابل رویت ساخته می شود، در نتیجه معمولاً واحد شبکه در سه جهت به طور نامحدود تکرار می شود. اگر نقطه‌ای را مبداء در نظر بگیریم ملاحظه می شود که با تکرار این نقطه و رعایت فاصله‌های مساوی در سه جهت، شکل بلور ساخته می شود. سه جهتی که به آن اشاره شد، می توانند سه جهت متعامد و یا سه جهت با زوایه‌های مختلف نسبت به هم باشند. فاصله‌ها نیز می توانند در سه جهت، سه مقدار مختلف داشته باشند که هر کدام در یک جهت تکرار شوند (منظور از رعایت فواصل مساوی که در بالا گفته شد همین عبارت است) این فاصله‌ها و زوایه‌ها را a ، b ، c ، α ، β ، γ ثابت‌های شبکه می نامند. اولین شکل هندسی فضایی که با انتقال مکرر مبداء در سه جهت درست می شود و کوچکترین واحد است را سلول واحد می نامند. منظور از انتقال مکرر، برای مثال، رسیدن به یک شکل مکعبی از طریق انتقال یک نقطه و رسیدن به هشت گوشه مکعب است [۱۲، ۱۳].

۱-۵ رشد بلور و جداسازی

در این بخش به بررسی عواملی که در رشد و جداسازی بلور موثر است می پردازیم:

۱-۵-۱ نوع حلال انتخابی

از عوامل تاثیر گذار در حلالیت، موارد زیر می باشد:

- خصوصیات حلال (قطبی یا غیرقطبی)
- حجم حلال
- دمای حلال (حلالیت با افزایش دما افزایش می یابد)

انتخاب حلال مناسب نکته اساسی و مهم در عمل تبلور محسوب می شود. حلال مناسب حلالی است که در دمای معمولی جسم را به مقدار جزئی در خود حل کند، ولی در گرما و به ویژه در دمای جوش، این انحلال به آسانی صورت گیرد. عامل دیگر در انتخاب حلال مناسب، توجه به قطبیت آن است که با توجه به ساختمان ماده مورد نظر انتخاب می شود، زیرا ترکیبات قطبی در حلال های قطبی و ترکیبات غیر قطبی در حلال های غیر قطبی حل می شوند. به هنگام انتخاب حلال مناسب برای تبلور، به نکات زیر باید توجه کرد:

الف- حلال در دمای معمولی (دمای آزمایشگاه) نباید ترکیب را حل کند، اما در نقطه جوش خود باید حداکثر ترکیب یا تمام آن را در خود حل کند.

ب- نقطه جوش حلال نباید از نقطه ذوب ترکیب مورد نظر بیشتر باشد. زیرا در این صورت، پیش از این که دمای حلال به نقطه جوش آن برسد، جسم در حلال ذوب می شود (در پدیده تبلور، جسم باید در حلال حل شود).

ج- حلال و جسم حل شده نباید با هم واکنش بدهند.

د- نقطه جوش حلال تا حد امکان پایین باشد تا به آسانی تبخیر شود [۱۴].

۱-۵-۲ نوع ظرف انتخابی

ظرف تبلور باید تا حد ممکن نو، بدون خراش و در طول مدت زمان رشد بلور کاملاً ساکن و بی حرکت باشد.

۱-۵-۳ دما و فشار

این دو عامل در کنترل سرعت عمل تبخیر حلال بسیار مهم می باشند.

۱-۵-۴ محیط اطراف

انتخاب محیط تبلور کار ساده ای نیست. محیط اطراف ظرف تبلور باید کاملاً تمیز و عاری از گرد و غبار باشد. نفوذ آلودگی هوا درون ظرف نمونه موجب افزایش تعداد هسته‌های بلوری و ریز شدن آنها می‌گردد.

۱-۵-۵ حلال برای شستشو و خشک کردن

حلالی که برای شستشو مورد استفاده قرار می‌گیرد، نباید موجب خوردگی سطوح و ایجاد ترک و شکستگی در بلور گردد [۱۴].

۱-۶-۱ خواص بلور

در بلورها پراکندگی و فاصله اجزا، دارای نظم هندسی ویژه‌ای است که معمولاً در تمام جهتها یکسان نیست. برخلاف [بلورها](#) در جامدهای بی‌شکل یا غیر بلورین پراکندگی و فاصله اجزای سازنده آنها در همه جهتها یکسان است. از اینرو بعضی از خواص فیزیکی جامدهای غیر بلورین، مانند رسانایی گرمایی، انتشار نور و رسانایی الکتریکی نیز در همه جهتها یکسان است. به این جامدهای غیر بلورین ایزوتروپ^۶ می‌گویند. چون خواص فیزیکی بیشتر جامدهای بلورین در جهتهای مختلف متفاوت است به آنها آنیزوتروپ^۷ می‌گویند. تنها بلورهایی که در دستگاه مکعبی متبلور می‌شوند مانند اجسام غیر بلورین عمل می‌کنند، چون در سه جهت فضایی دارای ابعاد مساوی هستند [۱۵].

۱-۶-۱ کاربرد آنیزوتروپ

پدیده آنیزوتروپ سبب پیدایش خواصی در بلورها می‌شود که کاربردهای مختلف و مهمی در صنعت دارند. مثلاً اگر بلورهایی مانند [کوارتز](#) و یا [تورمالین](#) را از دو طرف بکشیم و یا فشار دهیم در جهت عمود بر فشار یا کشش دارای [بار الکتریکی](#) مخالف یکدیگر می‌شوند. اگر جهت این فشار یا کشش را عوض کنیم نوع بار الکتریکی تغییر می‌کند، به این پدیده پیزوالکتریک^۸

^۶. Isotropic
^۷. Anisotropic
^۸. Piezoelectric

می‌گویند. گرما در بعضی از بلورها الکتریسته ایجاد می‌کند و سبب می‌شود یک سوی آنها بار مثبت و سوی مقابل بار منفی بیابد. در نتیجه میان این دو سو اختلاف پتانسیل الکتریکی به وجود می‌آید. همچنین اگر به این بلور جریان الکتریکی متناوب وصل کنیم، بلورها به تناوب منبسط و منقبض می‌شوند و بر اثر ارتعاش، صوت تولید می‌کنند. از این خاصیت برای تولید صوت، ماورای صوت، نوسان‌های الکتریکی، ساختن میکروفون‌های بلوری و سوزن گرامافون استفاده می‌شود [۱۵].

۱-۶-۲ نیم رسانایی

بعضی از بلورها مانند بلور عنصرهای ژرمانیم، سیلیسیم و کربن خاصیت نیم رسانایی دارند و تا اندازه‌ای جریان الکتریکی را از خود عبور می‌دهند. اگر بلورهای نیم رسانا را گرما دهیم و یا در مسیر تابش نور قرار دهیم، مقاومت الکتریکی آنها کم می‌شود و الکتریسیته را بهتر عبور می‌دهند. نیم‌رساناها در صنایع الکترونیک و مخابرات بصورت دیود و ترانزیستور و قطعه‌های دیگر الکترونیکی به کار می‌روند. دیود یا یکسو کننده از دو قطعه بلور نیمه رسانا ساخته می‌شود و برای یکسو کردن جریان‌های متناوب بکار می‌رود. ترانزیستور از سه قطعه بلور نیم رسانا تشکیل می‌شود و برای تقویت جریان‌های ضعیف و یکسو کردن جریان متناوب به کار می‌رود. دیودها و ترانزیستورها از قسمت‌های اصلی گیرنده‌ها و فرستنده‌های رادیو و تلویزیون هستند [۱۵].

۱-۷ خواص ساختاری

بعضی از ویژگی‌های بلورها به نوع و موقعیت پیوند بین مولکول‌های آنها بستگی دارد. مثلاً هر چه پیوند اجزای یک بلور قوی‌تر باشد نقطه ذوب آن بالاتر و سختی و مقاومت آن بیشتر است. بعضی از بلورها به سبب شکل پیوندهای داخلی، در امتدادهای معینی به آسانی می‌شکنند، (بلور نمک طعام) و بعضی به آسانی ورقه ورقه می‌شوند، (بلورهای میکا). از خاصیت سختی و

مقاومت بلورها در ساختن انواع کاغذها و تیغه‌های سمباده و همچنین در ساعت سازی استفاده می‌کنند [۱۵].

۸-۱ هفت سیستم بلوری

تقسیم بندی هفت گانه بلور، خلاصه ترین و ساده ترین گروه بندی در علم بلورشناسی است جدول ۱-۱. همان طور که در شبکه‌های چهارده گانه براوه ملاحظه می‌شود اشکال، منشعب از هفت شکل ساده می‌باشند که اینجا به بررسی شبکه مونوکلینیک می‌پردازیم [۱۶]. چنانچه به سیستم بلوری تری کلینیک، محور تقارن مرتبه ۲ یا صفحه‌ی آینه‌ای افزوده شود، سیستم بلوری مونوکلینیک به دست می‌آید. محور چرخشی مرتبه‌ی ۲ $[C_2]$ یا صفحه‌ی آینه‌ای، عنصرهای تقارن مهم این سیستم بلوری اند [۱۷].

۹-۱ چهارده شبکه براوه^۹

ضمن آشنایی با هفت سیستم بلوری مشاهده می‌شود که در این سلول‌ها، اتم‌ها و یا اجزاء تشکیل دهنده سلول‌ها، فقط در رئوس و گوشه‌ها قرار دارند. گاهی تعداد دیگری از این اجزاء در مرکز سلول و یا در روی وجوه بعضی از این سلول‌های اولیه قرار می‌گیرند. شبکه براوه آرایه نامحدودی از نقاط گسسته در فضا است که چینش و جهت آن مستقل از نقطه‌ی مبدا باشد. از این گونه شبکه‌ها به منظور مدل‌سازی شبکه‌های بلوری استفاده می‌شود. از لحاظ هندسی در سه بعد تنها ۱۴ گونه شبکه براوه مستقل می‌تواند وجود داشته باشد [۱۹]. براوه دانشمند فرانسوی در سال ۱۸۴۸ اثبات کرد که با اضافه شدن نقاط یا گره‌هایی به مرکز سلول یا به مرکز بعضی وجوه آن، هفت سلول جدید ایجاد می‌شود که با هفت سلول اولیه جمعاً ۱۴ شبکه را به وجود می‌آورد. این ۱۴ شبکه به شبکه‌های براوه مشهورند (شکل ۱-۲) [۱۲].

جدول ۱-۱ هفت سلول واحد یک شبکه سه بعدی [۱۸].

مکعبی	Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	lattice
تتراگونالی	Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
اورتورومبیک	Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	