

۱۸۸۸۵۷۰
۹۶۰/۳.



مبانی بلورشناسی و تعیین ساختار بلوری

دکتر محمدرضا حلواگر

عضو هیأت علمی پژوهشگاه

شیمی و مهندسی شیمی ایران



نویردان

این اثر، مشمول قانون حمایت مولفان و مصنفان و هنرمندان مصوب ۱۳۴۸ است. هرکس تمام یا قسمتی از این اثر را بدون اجازه ناشر، نشر یا پخش کند، مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

سرشناسه : حلواگر، محمدرضا، ۱۳۵۵-

عنوان و نام پدیدآور : مبانی بلورشناسی و تعیین ساختار بلوری /تألیف محمدرضا حلواگر.

مشخصات نشر : تهران: نوپردازان، ۱۳۹۵.

مشخصات ظاهری : چهارده، ۲۵۰ص:، مصور، جدول، نمودار.

شابک : 978-964-975-273-0

وضعیت فهرست نویسی : فیا

یادداشت : کتابنامه.

یادداشت : نمایه.

مو، ع : بلورشناسی

سوع : Crystallography

موة، ع : بلورشناسی یا اشعه ایکس

موضوع : X-ray crystallography

موضوع : اشعه ایکس-- پراش

موضوع : X-rays--Diffraction

رده‌بندی کنگره : ۵۴۸ ۱۳۵۲ ح/۵/۲ QD۹۰۵

رده‌بندی دیویی : ۵۴۸

شماره کتابشناسی ملی : ۴۶۱ ۴۵۳



نوپردازان

مبانی بلورشناسی و تعیین ساختار بلوری

تألیف : دکتر محمدرضا حلواگر

ناشر : نوپردازان

قطع : وزیری

نوبت چاپ : اول

تاریخ چاپ : ۱۳۹۶

تیراژ : ۱۰۰۰

صفحات : ۲۶۴

۱۸۰۰۰ تومان

شابک : ۹۷۸-۹۶۴-۹۷۵-۲۷۳-۰

دفتر انتشارات : تهران، خیابان کارگر جنوبی، خیابان لبافی‌نژاد غربی، پلاک ۲۱۵

تلفن : ۶۶۵۶۸۰۹۶ - ۸

مرکز بخش کتابیران: تهران، خیابان لبافی‌نژاد، بین اردیبهشت و فروردین، پلاک ۲۳۸

تلفن: ۶۶۴۱۴۴۷۴ - ۶۶۴۱۴۵۱۵ - ۶۶۴۱۱۱۷۳ - ۶۶۴۹۴۴۰۹

آنچه که در کتاب پیش رو به تألیف در آمده است، نتیجه پروژه‌ای ست که سال‌ها پی‌گیر آن بوده‌ام و آن تهیه کتابی جامع و مناسب برای تدریس در رشته بلورشناسی مدرن و تعیین ساختار بلوری در ایران می‌باشد. این کتاب با توجه به زمینه‌های آموزشی دانشجویان کارشناسی ارشد و دکترای رشته شیمی در داخل کشور پایه‌ریزی شده است. آموزش مبانی بلورشناسی، با هدف تعیین ساختار بلوری توسط دستگاه پراش تک-بلوری پرتو ایکس را دنبال می‌کند. با این حال، به دلیل اشتراک مبانی نظری، می‌تواند برای دانشجویان شاخه زمین‌شناسی، مهندسی مواد، فیزیک و دیگر علوم مرتبط با آنالیز بلورها به روش پرتو ایکس نیز مناسب باشد. از این دیدگاه و با توجه به رشد روزافزون نیاز به ارائه ساختارهای بلوری در مجلات معتبر علمی و هم به عنوان قوی‌ترین روش آنالیز ساختار مولکولی مواد، آموزش و فراگیری مبانی تئوری بلورشناسی بیش از پیش ضرورت یافته است. متأسفانه، به رغم سالیان متعددی که از عمر این شاخه علمی گذشته است و اهمیت فراگیر این علم، جایگاه آموزش شیمی مدرن در ایران با کاستی‌های فراوان روبرو ست. اگرچه بعضی روش‌های پراش پودری پرتو ایکس در کشور ما کاربرد فراگیری یافته است، با این حال به دلیل دسترسی ناچیز به منابع مطالعاتی در زبان فارسی، کاربرد آن و آموزش آن در حد انتقال تکنیک‌ها و مهارت‌های صرفاً تجربی، محدود مانده است. این دارایی به ویژه در زمینه تعیین ساختارهای بلوری به روش پراش تک-بلوری پرتو ایکس بسیار توسعه نیافته‌تر است. ایده حرکت عمیق‌تر در زمینه آموزش این شاخه هنگامی در من جدی‌تر شد که چندی پیش برای تعمیر و راه‌اندازی دستگاه پراش تک-بلوری پرتوی ایکس به پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران دعوت شدم. در طول چند ماه پیش از راه‌اندازی این دستگاه، بارها به درهای بسته تحریم‌های شرکت سازنده دستگاه، در پاسخ‌گویی به سوال‌هایی برخورددم که اصولاً پاسخ به آنها بر عهده فروشندگان دستگاهی ست که صدها هزار دلار برای فروش این دستگاه دریافت کرده‌اند و البته این تلاش‌ها هر بار ناامید کننده‌تر از قبل به این نتیجه منتهی شد که چاره‌ای جز تکیه بر دانش داخلی نیست. در این مسیر البته از راهنمایی اساتید محترم داخلی که سخاوتمندانه با بنده همکاری نمودند و همچنین اساتیدم در خارج از کشور بهره‌ها بردهم و در نهایت به لطف و عنایت خداوند و همکاری صمیمانه مسئولین پژوهشگاه شیمی و

مهندسی شیمی ایران، موفق به راه‌اندازی این دستگاه و ارائه خدمات آن به پژوهشگران داخل کشور شدیم. در نهایت، نتیجه این تلاش‌ها قوت گرفتن این خواست درونی برای تألیف کتابی بود که خواننده عزیز در پیش رو دارد. در این مسیر البته یک دشواری جدی وجود داشت و آن دست و پنجه نرم کردن با ساخت برابرنهاده‌های (معادل‌های) مناسب واژگانی، برای انتقال مفاهیم و واژگان مرسوم در این رشته به زبان فارسی بود. در این کتاب، این مسیر تا آنجا طی شد که به صورت فردی می‌توانست طی شود، با این همه، هم‌اندیشی اساتید و صاحب نظران بلورشناسی داخل کشور برای پربارتر کردن ذخایر واژگانی فراگیرتر در زمینه بلورشناسی مدرن، به خصوص در زمینه تعیین ساختار بلوری به روش پراش تک بلوی، بیش از پیش ضروری می‌نماید.

در به انجام رسیدن این کار، وامدار همکار دانشور سرکار خانم دکتر سمیرا باهمت هستم که بنده را از نظرهای بریک بینانه خویش در مورد متن و جزییات علمی و نوشتاری آن بهره‌مند نمودند. در این جا شایسته است حمایت‌های بی‌دریغ همکارانم در پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سپاس‌گزارانه یاد آنم.

محمدرضا حلواگر

تهران

بخش بزرگی از دعو پدیده‌های مشاهده شده در جهان وابسته به ساختار متنوع مولکولی مواد است. شناخت ساختار مولکول‌ها در ابعاد اتمی به معنای دستیابی به اطلاعات ارزشمندی در زمینه طول و زاویه پیوندی اتم‌های، درگیر در آن مولکول و آرایش فضایی و تقارن و انباشتگی سه بعدی آنها در فضا ست. این فضا، آمادای در حدود آنگستروم ($\text{\AA}$) را شامل می‌شود. دستاورد چنین مشاهداتی در ساختار تشکیل دهنده مواد، چنان اهمیتی برخوردار است که امروزه کمتر گزارش علمی را در رشته‌های بیوشیمی مولکولی و شیمی پلیمری می‌توان یافت که بدون بهره‌گیری مستقیم و یا غیر مستقیم از داده‌های ساختار بلوری، به دست سیه باشند.

آنالیز نمونه‌های بلوری، خواه در ابعاد تک، خواه در اندازه‌های پودری با ابزار پراش پرتو ایکس، پیشرفت قابل توجه‌ای در سی سال اخیر داشته است. این روش در دو بعد دستگاهی و نرم‌افزاری توسعه پیدا کرده است.

امروزه، تعیین ساختار فضایی درشت-مولکول‌هایی مانند پپتیدها و حتی ویروس‌ها، با استفاده از روش پراش تک-بلوری پرتو ایکس مرکز توجه این روش شناسایی ست. تعیین ساختار مولکولی بر پایه داده‌های پراش پودری پرتو ایکس، میدان دیگری در زمینه پژوهش‌های مربوط به بلورشناسی مدرن است که تلاش‌های تئوری و دستگاهی بسیاری را به خود مشغول داشته است. در اغلب دانشگاه‌های بنام، بلورشناسی در سر فصل دروس دانشجویان رشته‌های شیمی آلی و شیمی معدنی و بیوشیمی مولکولی گنجانده شده است.

تدریس این رشته معمولاً برای دانشجویان کارشناسی ارشد و دکتری، و اغلب در دو ترم متوالی توصیه می‌شود. ترم نخست، در برگزیده مبانی تئوری این رشته و ترم دوم کاربرد آن مقدمات تئوری در کار با دستگاه‌ها و تعیین ساختارهای بلوری با استفاده از نرم‌افزارهای مربوطه است.

مقدمات تئوری فراهم شده در این کتاب، راه را برای فهم و به کارگیری روش پراش پرتو ایکس، در دو بخش جمع‌آوری داده‌های پراش توسط دستگاه‌های پراش سنج و فهم اصول اولیه تعیین ساختارهای بلوری و تفسیر طرح پراش پودری هموار می‌کند و به این ترتیب برای تدریس مقدمات تئوری این رشته

توصیه می‌شود.

دانشجویان رشته‌های شیمی با پشت‌سر گذاشتن دروس دوره کارشناسی و آشنایی با مبانی تقارن در شیمی، واجد شرایط لازم برای آغاز دروس بلورشناسی می‌باشند.

این کتاب، جستاری (فصل) مجزا را برای ساخت و آماده‌سازی تک-بلورها تهیه دیده است که می‌تواند به عنوان روش-کاری مجزا در اختیار آزمایشگاه‌های قرار گیرد که نیازمند تهیه تک-بلور مناسب برای آنالیز پراش تک-بلوری پرتو ایکس هستند.

در همین ایستا نویسنده تألیف کتاب دیگری را در دست دارد که به شرح کامل استفاده از نرم‌افزارهای استاندارد برای حل کردن (بهسازی) ساختارهای بلوری و همچنین استفاده از بانک‌های داده‌های بلورشناسی می‌پردازد.

امید است که مجموعه این دو کتاب بتواند در هموار کردن مسیر توسعه این رشته در ایران مفید فایده قرار گیرد.

فهرست مطالب

جستار اول تقارن در بلورشناسی..... ۱

۱-۱ مقدمه..... ۱

۲-۱ تقارن..... ۲

۳-۱ عناصر تقارنی..... ۶

۱-۳-۱ عناصر تقارنی غیر انتقالی (ماکروسکوپیک)..... ۷

۱-۱-۳-۱ عنصر تقارن چرخشی (n)..... ۷

۲-۱-۳-۱ صفحه تقارنی (σ)..... ۹

۳-۱-۳-۱ مرکز وارنگی (I)..... ۱۰

۴-۱-۳-۱ محور چرخشی نامرئی یا محور چرخش-وارونگی ($\bar{n}$)..... ۱۱

۲-۳-۱ عناصر تقارنی-انتقالی (میکروسکوپیک)..... ۱۴

۱-۲-۳-۱ صفحه تقارنی گلاید (a, b, c, d, e)..... ۱۴

۲-۲-۳-۱ عنصر تقارنی پیچشی (n_m)..... ۱۶

۴-۱ ماتریکس تقارن..... ۱۸

جستار دوم ویژگی‌های تک-بلورها..... ۲۱

۱-۲ ویژگی‌های تک-بلورها..... ۲۱

۱-۱-۲ ویژگی‌های فیزیکی..... ۲۱

۲-۲ شکل ظاهری یک تک-بلور..... ۲۲

۱-۲-۲ عوامل تعیین‌کننده شکل ظاهری یک تک-بلور..... ۲۴

۲-۲-۲ رابطه انرژی آزاد سطح و انباشتگی (دانسیته) صفحه بلوری..... ۲۴

۳-۲ نامگذاری صفحه‌ها..... ۲۵

۱-۳-۲ شاخص‌های میلر..... ۲۷

۲-۳-۲ صفحه‌های تشکیل‌دهنده سطح یک بلور..... ۳۰

۴-۲ قانون پایبندی زوایای بین صفحه‌ای..... ۳۱

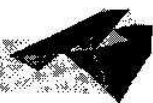
۵-۲ قانون شاخص‌های گویا..... ۳۱

۶-۲ شکل ایده‌آل یک بلور..... ۳۲

۳۴	۷-۲ شبکه وارونه
۳۵	۱-۷-۲ سل‌های-واحد وارونه
۳۶	۸-۲ تفاوت طرز رشد و ریخت یک بلور
۳۸	۹-۲ سیستم‌های بلوری
۴۱	۱۰-۲ طبقات بلوری یا گروه‌های نقطه‌ای
۴۴	۱۱-۲ گروه‌های تقارنی لائو
۴۵	۱۲-۲ قانون فریدل
۴۶	۱۳-۲ چهارده شبکه براویس
۴۹	۱۴-۲ گروه‌های-فضایی
۴۹	۱-۴-۲ ماد گروه‌های-فضایی
۵۱	۱-۱۴-۲ بر ساختن گروه‌های فضایی
۵۲	۳-۱۴-۲ گروه‌های فضایی معروف
۵۴	۴-۱۴-۲ گروه‌های فضایی در «جدول بین‌المللی بلورشناسی»
۵۵	۱-۴-۱۴-۲
۵۷	۲-۴-۱۴-۲ واحد تقارنی
۵۷	۳-۴-۱۴-۲ عملگرهای تقارن
۵۷	۴-۴-۱۴-۲ مولدها
۵۸	۵-۴-۱۴-۲ جایگاه‌ها
۶۰	۵-۱۴-۲ تعیین گروه فضایی
۶۱	۱-۵-۱۴-۲ تعیین گروه لائو
۶۴	۲-۵-۱۴-۲ غیاب‌های-نظام‌وار

جستار سوم پرتو ایکس و پراش تک-بلورها

۷۱	۱-۳ پرتو ایکس
۷۵	۱-۱-۳ تکفام ساز
۷۵	۲-۳ پراش پرتو ایکس
۷۵	۱-۲-۳ مقدمه
۷۸	۲-۲-۳ آنالیز پرتو ایکس و معادلات لائو
۸۰	۳-۲-۳ قانون براگ
۸۴	۴-۲-۳ فرم کامل معادله براگ
۸۵	۵-۲-۳ تعداد چشم‌داشتی بازتاب‌ها
۸۶	۶-۲-۳ تفاوت شاخص لائو و شاخص میلر
۸۷	۳-۳ کره بازتابی ایوالد
۹۰	۴-۳ فاکتور پراکندگی اتمی

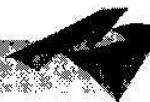


۹۲	۵-۳	فاکتورهای حرارت یا جابجایی اتمی
۹۵	۶-۳	فاکتور ساختار
۱۰۴	۷-۳	فاکتورهای موثر بر شدت پراش
۱۰۴	۱-۷-۳	فاکتور قطبش
۱۰۴	۷-۲-۳	فاکتور ساختار
۱۰۴	۳-۷-۳	فاکتور لورنز
۱۰۵	۴-۷-۳	چندگانگی
۱۰۵	۵-۷-۳	فاکتور دمایی
۱۰۵	۶-۷-۳	شور جذب
۱۰۵	۷-۷-۳	حالت گیری های ارجح
۱۰۵	۸-۷-۳	تضعیف
۱۰۷		جستار چهارم روش های تناسلی و شناسایی و نگهداری تک-بلور
۱۰۷	۱-۴	روش های تجربی
۱۰۷	۲-۴	رشد و انتخاب و سوار کردن تک-بلورها
۱۱۰	۳-۴	رشد تک-بلورهای مناسب
۱۱۰	۱-۳-۴	سرعت رشد تک-بلور
۱۱۱	۲-۳-۴	شرایط کلی رشد تک-بلور
۱۱۲	۳-۳-۴	حلال مناسب برای رشد تک-بلور
۱۱۳	۴-۳-۴	غلظت محلول اولیه
۱۱۳	۵-۳-۴	روش تهیه تک-بلور
۱۱۳	۱-۵-۳-۴	سرمایش
۱۱۴	۲-۵-۳-۴	تبخیر آهسته
۱۱۶	۳-۵-۳-۴	نفوذ
۱۱۷	۴-۵-۳-۴	تصعید
۱۱۸	۵-۵-۳-۴	همرفت
۱۲۱	۶-۵-۳-۴	نفوذ واکنشی
۱۲۱	۷-۵-۳-۴	هم-بلورها
۱۲۲	۸-۵-۳-۴	هیدروترمال
۱۲۲	۹-۵-۳-۴	یون مخالف
۱۲۳	۱۰-۵-۳-۴	یونیزه کردن مواد خنثی
۱۲۳	۶-۳-۴	مزایای استفاده از دو یا سه حلال
۱۲۴	۷-۳-۴	علل اصلی بلورینه نشدن نمونه
۱۲۴	۱-۷-۳-۴	نمونه مورد نظر می بایست خالص شود

۱۲۴	استفاده از روش هسته‌گذاری	۲-۷-۳-۴
۱۲۵	نقش عوامل جانبی	۳-۷-۳-۴
۱۲۵	مراقبت از تک-بلور	۴-۴
۱۲۶	سوارکردن بلور	۵-۴
۱۲۸	متمرکز کردن	۶-۴

جستار پنجم طرح پراش پرتو ایکس

۱۲۹	اندازه‌گیری طرح پراش یک تک-بلور	۱-۵
۱۳۰	روش لائو	۱-۱-۵
۱۳۳	روش وایزنبرگ	۱-۵
۱۳۵	تکنیک تقدیمی	۳-۱-۵
۱۳۷	روش نوسان	۴-۱-۵
۱۳۹	انواع پراش سه‌بعدی	۲-۵
۱۳۹	پراش سه‌بعدی چهار حلقه‌ای	۱-۲-۵
۱۴۱	پراش سه‌بعدی سه حلقه‌ای	۲-۲-۵
۱۴۲	تعیین ماتریکس جهت‌گیری	۳-۵
۱۴۵	نمایه بازتاب	۴-۵
۱۴۶	اثر موزایک	۵-۵
۱۴۸	داده‌های بایسته اندازه‌گیری	۶-۵
۱۴۹	بازتاب‌های کنترل	۷-۵
۱۴۹	انواع آشکارسازها	۸-۵
۱۴۹	آشکارسازهای سطحی (آشکارسازهای مکان-سانس)	۱-۸-۵
۱۴۹	آشکارساز صفحه-تصویری	۱-۱-۸-۵
۱۵۱	دوربین «جفت‌کننده بار» (CCD)	۲-۱-۸-۵
۱۵۲	فرایند جمع‌آوری داده‌ها	۹-۵
۱۵۲	زمان پرتودهی	۱۰-۵
۱۵۳	فاصله آشکارساز تا بلور	۱۱-۵
۱۵۳	محدوده چرخش بلور	۱۲-۵
۱۵۳	نمو یا مقدار افزایش زاویه چرخش	۱۳-۵
۱۵۳	انتگرال‌گیری داده‌ها	۱۴-۵
۱۵۴	تصحیح داده‌ها	۱۵-۵
۱۵۵	تصحیح لورنز $L(0)$	۱-۱۵-۵
۱۵۵	تصحیح قطبیدگی $p(0)$	۲-۱۵-۵
۱۵۵	تصحیح جذب	۳-۱۵-۵



۱۵۶	۱-۳-۱۵-۵ تصحیح عددی جذب
۱۵۷	۲-۳-۱۵-۵ تصحیح جذب نیمه تجربی براساس یک سری بازتاب‌های معادل
۱۵۸	۴-۱۵-۵ تصحیح خاموشی
۱۵۸	۵-۱۵-۵ تصحیح تخریب
۱۵۸	۱۶-۵ چندگانگی
۱۵۸	۱۷-۵ تکمیل فرایند جمع‌آوری داده‌ها

۱۵۹	جستار ششم تعیین ساختار بلوری
۱۵۹	۱-۶ تعیین ساختار بلور
۱۵۹	۲-۶ تبدیل‌های فوریه
۱۶۳	۳-۶ تفکیک فووه به درازر ناس
۱۶۶	۴-۶ مدل ساختار
۱۶۸	۵-۶ سنتز فوریه تفاضل
۱۶۸	۶-۶ وزن در سنتز فوریه
۱۶۸	۷-۶ روش‌های تشکیل مدل ساختار اولیه
۱۷۰	۱-۷-۶ روش پترسون
۱۷۴	۲-۷-۶ روش مستقیم
۱۷۶	۸-۶ توسعه داده‌های فاز
۱۷۶	۱-۸-۶ فاکتورهای یگانه- ساختار (Unit)
۱۷۷	۲-۸-۶ فاکتور ساختار نرمال شده (E)
۱۷۹	۳-۸-۶ معادله بیر
۱۸۰	۴-۸-۶ بازتاب‌های سه‌گانه یا رابطه سیگما-۲ (Σ_2)
۱۸۴	۵-۸-۶ تثبیت مبدأ
۱۸۸	۹-۶ روش‌های استخراج فاز
۱۸۸	۱-۹-۶ فازهای آغازگر
۱۸۹	۱۰-۶ روش‌های تکمیلی استخراج داده‌های فاز
۱۸۹	۱-۱۰-۶ روش نمادگذاری
۱۹۱	۲-۱۰-۶ روش راه‌حل‌های چندگانه

۱۹۳	جستار هفتم بهسازی ساختار بلوری
۱۹۳	۱-۷ بهسازی ساختار بلوری
۱۹۴	۱-۱-۷ بهسازی مربع‌های کمینه
۱۹۵	۲-۱-۷ بهسازی بر اساس F^2 یا F
۱۹۵	۳-۷ مقادیر R-بلورشناسیک یا فاکتور باقیمانده

۱۹۸.....	۳-۷ پارامترها
۱۹۸.....	۴-۷ بهسازی واداشتی
۱۹۹.....	۱-۴-۷ فاکتورهای اشغال جا
۱۹۹.....	۲-۴-۷ واداشتهای مکان ویژه
۲۰۰.....	۵-۷ اتمهای هیدروژن
۲۰۱.....	۶-۷ مهار کردن
۲۰۳.....	۷-۷ نتایج
۲۰۵.....	۸-۷ فایل «سی آی اف»
۲۰۶.....	۹-۷ دشوار، های مربوط به بهسازی
۲۰۶.....	۹-۷ احراف ساختاری
۲۰۷.....	۲-۹-۷ ساختارهای دو قلو
۲۱۰.....	۱-۳-۹-۷ طبقه بندی انواع دو قلوها
۲۱۳.....	۲-۹-۷ تست حضور دو قلو
۲۱۴.....	۳-۹-۷ تقارن واده
۲۱۷.....	پیوستها
۲۳۵.....	منابع
۲۳۷.....	برابرنامه
۲۴۳.....	نمایه