



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم  
قسم الفيزياء

دراسة بعض خصائص بلورة كبريتات ثلاثي  
الكلايسين النقية والمطعمة المنماة بطريقة التبخر  
البطيء

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم / جامعة بغداد  
كجزء من متطلبات نيل درجة ماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

ماهر جبار إبراهيم  
(بكالوريوس 2012)

بإشراف

أ.م.د. تغريد مسلم مريوش

2019 م

1440 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(( اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا  
مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ  
يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مَبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَشَرْقِيَةٍ وَلَا غَرْبِيَةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا  
يَضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ نَارٌ نُورٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ  
يَشَاءُ وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ ))

صدق الله العظيم

سورة النور آية ﴿ 35 ﴾

## اقرار المشرف على الرسالة

اقر أن أعداد هذه الرسالة الموسومة (دراسة بعض خصائص بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية والمطعمة النماة بطريقة التبخر البطيء) التي قدمها الطالب (ماهر جبار إبراهيم) تم بإشرافي في قسم الفيزياء - كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

المشرف

التوقيع

الاسم: د. تغريد مسلم مريوش

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: قسم الفيزياء - كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) - جامعة بغداد

التاريخ: 2019/ 4 / 7

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناء إلى التوصية المقدمة من قبل أ. م. د. تغريد مسلم مريوش احيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع

ع / الاسم : د. سمير عطا مكي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان: كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) / جامعة بغداد

التاريخ: 2019/ 4 / 7

## إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نشهد أننا قد اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة " دراسة بعض خصائص بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية والمطعمة المنماة بطريقة التبخر البطيء" المقدمة من قبل الطالب (ماهر جبار إبراهيم). وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم في الفيزياء بتقدير (امتياز) ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة



التوقيع:

الاسم: د. عماد خضير عباس

الدرجة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة النهرين/كلية العلوم /قسم الفيزياء

التاريخ: 7 / 7 / 2019 م

عضو اللجنة



التوقيع:

الاسم: د. سعاد حامد لعبيبي

الدرجة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم

الصرفة - ابن الهيثم / قسم الفيزياء

التاريخ: 7 / 8 / 2019 م

عضو اللجنة



التوقيع:

الاسم: د. وداد حمدي جاسم

الدرجة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم

الصرفة - ابن الهيثم / قسم الفيزياء

التاريخ: 7 / 8 / 2019 م

عضو اللجنة (المشرف)



التوقيع:

الاسم: د. تغريد مسلم مريوش

الدرجة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم / قسم الفيزياء

التاريخ: 7 / 8 / 2019 م

مصادقة عميد كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم/ جامعة بغداد



التوقيع:

الاسم: د. حسن احمد حسن

الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم / جامعة بغداد

التاريخ: 7 / 8 / 2019 م



## الإهداء

الى من كان نوراً، اضاء لي ظلمات الحياة

(والدي)

الى من كانت نهرأ من احب والدفء واكفان

(والدتي)

الى من يسر لي سبيل العلم درأ

الى من علني حرفاً وملكني عبداً

(أساتذتي الفاضلين)

الى من كانوا فرحتي في السراء، وعوني في الضراء

(أخوتي وأخواتي)

الى من كلامهم دعاء، ويستهم دواء

(زوجتي واولادي عباس وزهراء)

الى جميع من أحببتهم وأحبوني

أهدي ثمرة جهدي المتواضع

ماهر

## الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خير خلق الله محمد وعلى آل بيته  
الطيبين الطاهرين ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين، وبعد ...

فإني اشكر الله تعالى على فضله إذ أتاح لي انجاز هذا العمل بفضلته، فله الحمد أولاً  
وآخرأً.

كما أتوجه بالشكر الجزيل الى استاذتي الفاضلة أ.م.د. تغريد مسلم مريوش، لاقتراحها  
موضوع الرسالة ولجهداتها المتميزة ونصائحها المستمرة لتذليل الصعوبات التي  
واجهتني خلال مدة العمل في سبيل إنجاح هذه الرسالة وارشاداتها القيمة، فلها مني كل  
التقدير والاحترام الخالص، حفظها الله ومتعها بتمام الصحة والعافية.

ويطيب لي ان أتقدم بالشكر والتقدير الى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة-ابن الهيثم،  
ورئاسة قسم الفيزياء والى جميع اساتذتي لما أبدوه من مساعدة طيلة مدة البحث، ولا  
يفوتني ان أتقدم بالشكر الى زملائي الذين كانوا خير عون لي خلال هذه المدة، فلهم  
مني كل الحب والتقدير.

والشكر الجزيل الى عائلتي الكريمة، فإلى والدي ووالدتي كل معاني الحب والثناء،  
وإلى اخوتي كل التقدير والامتنان لوقوفهم الدائم بجانبي، فجزاهم الله خير الجزاء.  
واختم قلبي بالدعاء لكل من ذكرتهم، ولكل من فاتني ذكرهم بالتوفيق والسداد، والله  
ولي التوفيق.

ماهر

## الخلاصة

تم في البدء تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين (Triglycine sulphate) عن طريق إذابة 25.5g من glycine في محلول 8.5 mL من  $H_2SO_4$  في 50 mL من الماء اللابوني وتم تسخينه عند درجة حرارة  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . وبعد هذه العملية تم الحصول على بلورات ليست شفافة وغير نامية بشكل جيد من كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS). تم استعمالها لاحقا لانماء البلورات المطلوبة.

تم انماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين في ثلاث مجموعات مختلفة من خلال تقنية التبخر البطيء (Slow Evaporation Method) باستعمال الماء اللابوني كمذيب في درجة حرارة الغرفة. تضمنت المجموعة الاولى انماء بلورات TGS النقية بخمسة تراكيز مولارية مختلفة هي (0.5,1,1.25,1.5,2M). أما المجموعة الثانية فتضمنت انماء بلورات TGS النقية مع تغيير الوسط الحامضي للمحلول إذ كانت دالة الحامضية (3,4,5,6 pH). أما المجموعة الثالثة فتضمنت انماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين TGS مطعمة بأيوني المنغنيز والالومنيوم بنسب تطعيم مختلفة هي (0.001,0.003,0.005,0.007,0.01M) كل على انفراد، وفي كل الحالات تم انماء بلورات TGS النقية والمنمأة في أوساط حامضية والمطعمة بنجاح وكانت عديمة اللون شفافة وذات ابعاد جيدة. وتم التحقق من معدل الانماء الشامل لجميع البلورات المنمأة، ووجد ان هناك علاقة بين نسبة تركيز المولارية ومعدل الانماء، إذ لوحظ ان مدة الانماء تقل مع زيادة التركيز المولارية كما لوحظ أيضا وجود علاقة بين معدل الانماء ونسبة التطعيم إذ يزداد معدل الانماء بزيادة نسب التطعيم اما البلورات المنمأة في وسط حامضي فلوحظ ان معدل الانماء وجوده البلورات يعتمد بصورة واضحة على الرقم الهيدروجيني (pH).

تم التأكد من التركيب البلوري لبلورات (TGS) اعتمادا على أنماط حيود الاشعة السينية ووجد أن جميع البلورات النقية والمنمأة في وسط حامضي والمطعمة تنتمي لنظام احادي الميل (monoclinic) وان قيم معاملات الشبكة البلورية تتفق مع بطاقة (0947 – 15) JCPDS. القياسية وكان حجم اكبر بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية ( $32.37 \times 24 \times 5.11\text{ mm}^3$ ) ومعلمات الشبكة لها ( $a=9.167\text{ \AA}$ ,  $b=12.652\text{ \AA}$ ,  $c=5.728\text{ \AA}$ ). اما بلورات TGS المطعمة بأيون المنغنيز فكان حجم اكبر البلورات هو ( $31.80 \times 23.33 \times 3.91\text{ mm}^3$ ) ومعلمات الشبكة لها ( $a=9.161\text{ \AA}$ ,  $b=12.664\text{ \AA}$ ,  $c=5.759\text{ \AA}$ ). اما بلورات TGS المطعمة بأيون الالومنيوم فقد كان حجم اكبر البلورات هو ( $30.87 \times 12.47 \times 5.89\text{ mm}^3$ ) ومعلمات الشبكة

لها (a=9.168Å, b=12.757Å, c=5.742Å) اما بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المنمأة في وسط حامضي فكان حجم اكبر البلورات هو (39.32×22.49×5.14 mm<sup>3</sup>) وكانت معلمات الشبكة لها (a=9.234Å, b=12.624Å, c=5.726Å)، إذ لوحظ بان حجم خلية الوحدة قد ازداد بزيادة نسبة التطعيم.

تمت دراسة الخواص البصرية باعتماد تحليل (UV-Vis) وأظهرت النتائج ان زيادة التركيز المولاري قد ادت الى زيادة النفاذية للبلورات النقية، اما البلورات النامية في وسط حامضي فلوحظ زيادة النفاذية بنقصان الرقم الهيدروجيني، اما البلورات المطعمة فقد وجد ان قيم الامتصاصية ازدادت عند زيادة نسب التطعيم، وقد أظهرت جميع البلورات امتصاصية للأشعة تحت الحمراء وشفافية عالية على طول المنطقة المرئية. وتمت دراسة الأنماط الاهتزازية للبلورات المنمأة بتقنية FTIR وتم الكشف عن قمم تعود لأواصر (Mn<sup>2+</sup>) كما وجد أن أطيايف الأشعة تحت الحمراء لبلورات TGS المطعمة تشبه تلك للبلورات غير المطعمة مع حدوث تحول طفيف (shift) مما يشير إلى أنها تتشابه في التركيب البلوري.



# المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	الفقرة
<b>الفصل الأول</b>		
1	مقدمة	1-1
3	نظرة تاريخية لتكنولوجيا الانماء البلورات	2-1
4	البلورات الاحادية	3-1
5	الانماء البلوري	4-1
6	الكيمياء الفيزيائية للانماء البلوري	5-1
6	أساسيات انماء البلورات	6-1
6	شروط الانماء البلورات	7-1
7	تقنيات الانماء البلوري	8-1
9	الانماء البلوري من المحاليل	9-1
9	طريقة التبخير البطيء	10-1
10	مزايا تقنية الانماء من المحلول	11-1
11	اهم تطبيقات كبريتات ثلاثي الكلايسين	12-1
11	الدراسات السابقة	13-1
19	هدف الدراسة	14-1
19	منهجية البحث	15-1
<b>الفصل الثاني</b>		
<b>الجانب النظري</b>		
20	المقدمة	1-2
20	عملية التبلور	2-2
21	التنوي والانماء البلوري	3-2
23	التنوية على السطوح	4-2

26	العوامل الخارجية المؤثرة في انماء البلورات	5-2
26	وضعية البلورة وعدم تجانس المحلول	1-5-2
27	درجة تركيز محاليل الانماء	2-5-2
27	اختلاف درجة حرارة المحاليل	3-5-2
28	التطعيم	6-2
30	التعبير عن التشبع الفائق	7-2
31	خصائص وتركيب بلورة TGS	8-2
33	حيود الأشعة السينية	9-2
34	حساب معلمات الشبكة البلورية وفهرستها وتصنيفها	10-2
34	حساب معلمات الشبكة البلورية	1-10-2
35	تصنيف معلمات الشبكة	2-10-2
37	برنامج Fullprof لتصنيف البنية البلورية	3-10-2
38	مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فورير	11-2
39	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	12-2
40	انواع الاهتزازات الجزيئية	1-12-2
42	الخواص البصرية	13-2
42	معامل الامتصاص ( $\alpha$ )	1-13-2
43	الانتقالات الالكترونية	2-13-2
44	الثوابت البصرية	14-2
<b>الفصل الثالث</b>		
<b>الجزء العملي</b>		
45	المقدمة	1-3
45	المواد الأولية	2-3
47	الأجهزة المستخدمة	3-3
47	الهزاز المغناطيسي	1-3-3

47	الميزان الالكتروني الحساس	2-3-3
48	تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين TGS	4-3
48	الانماء البلوري لكبريات ثلاثي الكلايسين بطريقة التبخر البطيء	5-3
50	الانماء البلوري لكبريتات ثلاثي الكلايسين في وسط حامضي pH بطريقة التبخر البطيء	6-3
50	الانماء البلوري لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز بطريقة التبخر البطيء	7-3
52	الانماء البلوري لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألمنيوم بطريقة التبخير البطيء	8-3
53	القياسات التركيبية	9-3
53	تقنية حيود الأشعة السينية	1-9-3
53	مطياف الأشعة تحت الحمراء	2-9-3
54	قياس الخصائص البصرية	10-3
54	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية	1-10-3

### الفصل الرابع

#### النتائج والمناقشة والاستنتاجات

55	المقدمة	1-4
55	ظروف التبلور وحجم بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين	2-4
55	حجم البلورات وظروف تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين باستعمال الماء اللايوني كمدب	1-2-4
57	حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية	2-2-4
59	حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين في وسط حامضي باستعمال الماء اللايوني كمدب.	3-2-4
60	حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز باستعمال الماء اللايوني كمدب.	4-2-4
63	حجم البلورات وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم باستعمال الماء اللايوني كمدب.	5-2-4

65	الدراسات التركيبية حيود الأشعة السينية	3-4
65	نتائج حيود الأشعة السينية لطيف البلورات TGS النقية.	1-3-4
69	نتائج حيود الأشعة السينية لطيف البلورات TGS النقية المنمأة في وسط حامضي.	2-3-4
73	نتائج حيود الأشعة السينية لبلورات TGS المطعمة بأيونات المنغنيز	3-3-4
77	نتائج طيف حيود الأشعة السينية لبلورات TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم	4-3-4
82	نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء المزودة بمحول فورير	4-4
87	نتائج اختبار الأشعة فوق البنفسجية UV-visible	5-4
87	تحليل طيف الامتصاصية	1-5-4
90	تحليل طيف النفاذية	2-5-4
93	فجوة الطاقة البصرية	3-5-4
98	الاستنتاجات	6-4
98	التوصيات والمقترحات	7-4
99	المصادر	

### قائمة الجداول

رقم الصفحة	الفصل الثاني عنوان الجدول	الفقرة
32	معلمت الشبكة لإعدادات الخلايا البديلة من TGS في درجة حرارة الغرفة	1-2
<b>الفصل الثالث عنوان الجدول</b>		
45	بعض صفات المواد الأولية المستعملة	1-3
49	الكتل، والمولارية ودرجات الحرارة الانماء لبلورات TGS النقية.	2-3
51	الكتل لكبريتات ثلاثي الكلايسين وكبريتات المنغنيز	3-3



52	الكتل لكبريتات ثلاثي الكلايسين وكبريتات الالومنيوم	4-3
<b>الفصل الرابع</b> <b>عنوان الجدول</b>		
56	الكتل ودرجات الحرارة وظروف التحضير وحجم بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين	1-4
58	المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة لمركب كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية	2-4
60	المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة نمماة في وسط حامضي لمركب كبريتات ثلاثي الكلايسين النقي.	3-4
62	المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز.	4-4
64	المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم.	5-4
68	ثوابت الشبيكة للبيانات العملية لبلورة TGS النقية.	6-4
69	اعلى ثلاث قمم للبلورات النقية المنماة بتراكيز مولارية مختلفة.	7-4
72	معلمات ثوابت الشبيكة لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي	8-4
72	اعلى ثلاث قمم للبلورات النقية المنماة في وسط حامضي.	9-4
76	ثوابت الشبيكة لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز.	10-4
76	اعلى ثلاث قمم للبلورات المطعمة	11-4
80	ثوابت الشبيكة للبيانات العملية لبلورة TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم.	12-4
80	اعلى ثلاث قمم حيود لبلورات TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم	13-4
84	الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS النقية المنماة بنسب مولارية مختلفة	14-4
85	الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات لبلورات TGS النقية المنماة في اوساط حامضية مختلفة.	15-4
85	الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون Mn	16-4
86	الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون Al	17-4

# الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

***Introduction  
And  
Literature Review***

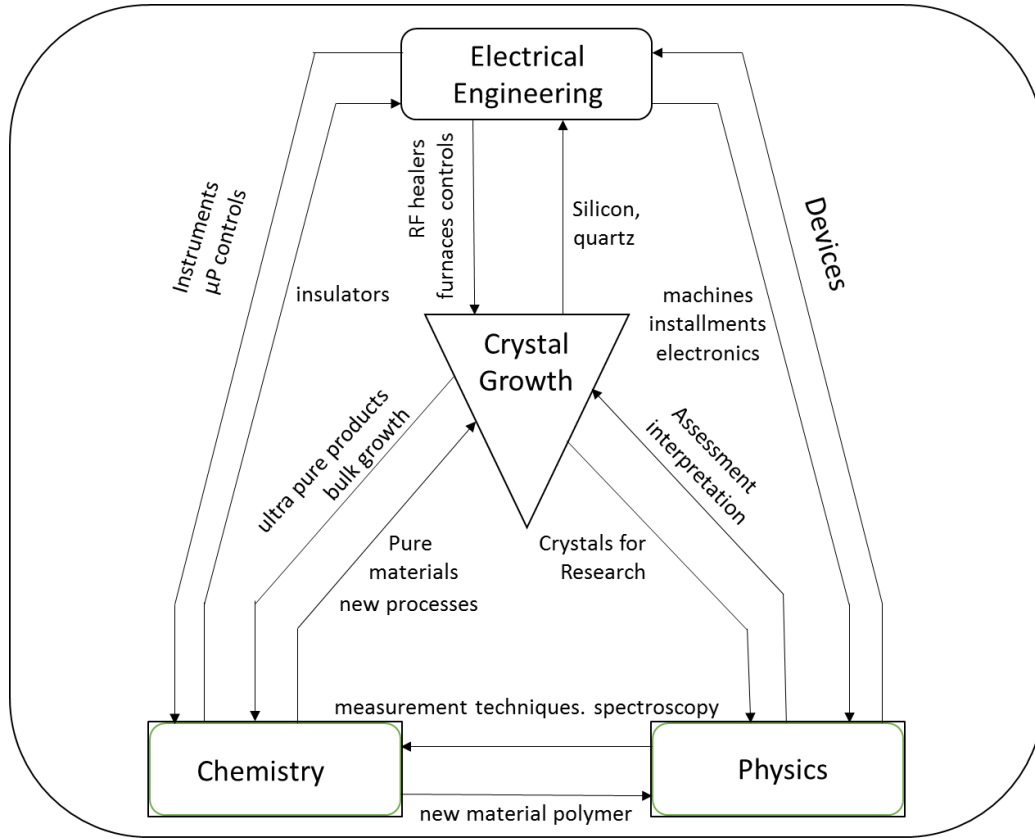
## (1-1) مقدمة

## Introduction

يكن جمال البلورات في الألوان الساحرة والأسطح الناعم المصقولة ذات الانعكاس والتلألأ للضوء والأشكال المحددة والمتنوعة ذات الحواف الحادة والشفافية العميقة لبعض البلورات المثالية أثارت معاً الحس الجمالي للإنسان في العصور القديمة الذي استعمل ذلك للزينة والزخرفة، وقد تم فهم خيال جمال البلورات الخارجي بشكل أكثر شمولاً من خلال القوانين الطبيعية للرياضيات والفيزياء والكيمياء. إذ تم استكشاف محتويات البلورات ودواخلها وتحليلها وفهمها بواسطة الطرائق الحديثة للحيود وكذلك بمساعدة تقنيات التحليل الطيفي. وارتبطت الأشكال الخارجية والمستويات والألوان مع المحتوى الذري الداخلي وترتيباتها في مصطلح لا لبس فيه، وهو "الانماء وتوصيف البلورات" [1].

تعد البلورات عمود التكنولوجيا الحديثة إذ تستعمل الآن على نطاق واسع في الإلكترونيات الدقيقة والكهروضوئية والأدوات الطبية وأنظمة الرادار ونظام الاتصالات ومصادر الليزر حتى في الفضاء في الأقمار الصناعية وكاشفات الإشعاع ومكبرات الصوت ومحولات الطاقة وليزر الحالة الصلبة [2, 3].

وهذا أحد الأسباب التي دفعت الجمعية العامة للأمم المتحدة (اليونسكو) إلى إعلان سنة 2014 عام دولي لعلم البلورات. وتُصادف خلال عام 2014 الذكرى السنوية لانطلاق دراسة البلورات بالأشعة السينية بفضل جهود ويليم هنري، وويليم لورنس براك (الأب والابن)، وماكس فون لاوي الذي فاز بجائزة نوبل في علم الفيزياء في عام 1914 لاكتشافه حيود الأشعة السينية بواسطة البلورات. وبعد مضي قرن من الزمن، تُسلط سنة 2014 الضوء على الأهمية المستمرة والمتزايدة لعلم البلورات وعلى دوره في معالجة مسائل التنمية في المدة ما بعد عام 2015 مثل الأمن الغذائي، ومياه الشرب الآمنة والرعاية الصحية والطاقة المستدامة ومعالجة البيئة. ويرتبط الانماء البلوري بالعلوم الأخرى مثل الهندسة الكهربائية والفيزياء والكيمياء وغيرها من العلوم والمخطط (1-1) يوضح أهمية الانماء البلوري وارتباطه مع هذه العلوم [4].



الشكل (1-1) مخطط يوضح ارتباط الانماء البلوري بالعلوم الأخرى [4].

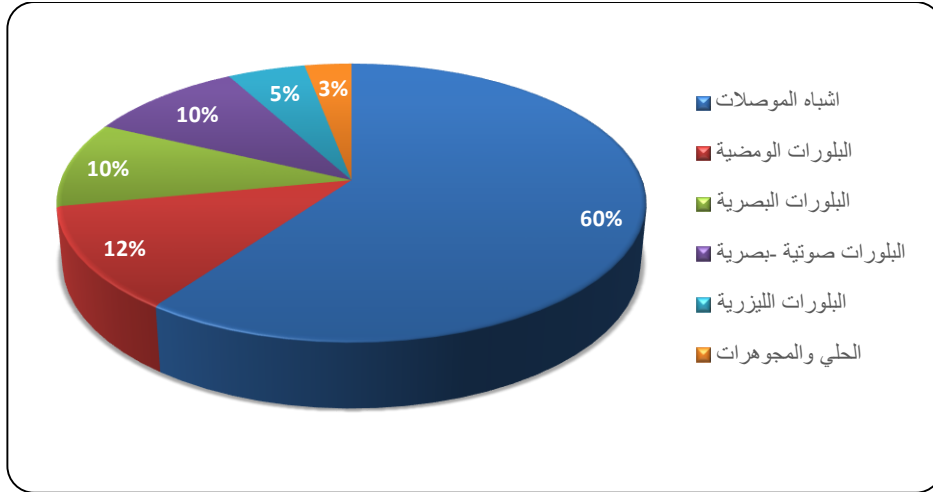
إن أهمية البلورات الأحادية لا يمكن تجاهلها إذ تدخل البلورات في الكثير من الصناعات الإلكترونية والضوئية واتصالات الألياف الضوئية، التي تعتمد على البلورات مثل أشباه الموصلات والموصلات الفائقة [5, 4]. فالتكنولوجيا العصرية بحاجة لمهندسي كهرباء وفيزيائيين وكيميائيين واختصاص معادن وخبراء في مجال الانماء البلوري لمساعدة أحدهم الآخر وفي المجالات المختلفة [4].



## (2-1) نظرة تاريخية لتكنولوجيا الانماء البلورات History View of crystal Growth Technology

يعد الانماء البلوري موضوعا قديما والعلماء buckley في 1951 و Van Hook في 1961 و Elwell في 1975 اول من اهتموا بصناعة البلورات الحديثة لذلك أصبحوا مصدر للعمل المبكر في هذا المجال إذ أشير إلى أن العمل بها يرجع الى 2500 قبل الميلاد عندما كان الانسان يقوم بتنقية الملح بوساطة عملية التبلور وكانت جميع المحاولات لإنتاج بلورات أحادية مرتكزة على افتراضات الانماء البلوري من المحاليل، وعدت طريقة الانصهار باللهب هي نقطة البداية لا نتاج بلورات تجارية مثل الياقوت الأحمر الداكن التي استعملت في البدء كمجوهرات واحجار كريمة ثمينة ومن ثم صنعت الملايين من الأحجار الصغيرة لإنتاج الكثير من الأجهزة الحديثة. ولأهمية التطبيقات التي تمتلكها البلورات، فقد درس العديد من العلماء طرائق انماءها. ولعل العمل المنظم في هذا المجال يعود الى الأعوام 1600 حيث عُرف الانماء من المحلول المائي وعام 1800 انماء من محلول مرتفع درجة الحرارة وعام 1850 الانماء من المنصهر والانماء من البخار. وابتكرت التقنيات الانماء من المحاليل من قبل Sauver في عام 1912 و Pintsch في عام 1922 و Kossel في 1927 و Stransk في 1928 اذ اجرى العديد من البحوث والدراسات للانماء البلوري من المحاليل [6]. وقد خضع علم البلورات إلى العديد من التغييرات في مسار تطوره [7]. ويعد الانماء البلورات أحد المجالات المهمة في علم المواد، والذي يتضمن التحكم في التحولات الطورية [8].

ويقدر الإنتاج العالمي للبلورات بأكثر من 20.000 طن في السنة، والذي يمثل أكبر جزء منه حوالي 60% من أشباه الموصلات مثل السيليكون وارسين الغاليوم (GaAs) وفوسفور الغاليوم (GaP) وتيلوريد الكاديوم (CdTe)، اما البلورات الوميضية 12% والبلورات البصرية والبلورات الصوتية البصرية لها حصص متساوية 10% في حين أن البلورات الليزرية وغير البصرية والبلورات للمجوهرات وصناعة الساعات لها حصص بنسب قليلة [9]. وكما مبين في الشكل (2-1).



الشكل (1-2) الحصص التقديرية لإنتاج البلورات العالمي في عام 1999 [10].

## Single Crystals

### (3-1) البلورات الاحادية

تعرف البلورة الأحادية أو (البلورة المفردة) بانها تمتلك ترتيباً ذرياً طويلاً المدى يمتد الى العديد من الأقطار الذرية، ولها بنية بلورية متكررة. ونتيجة لذلك، فإن البلورات تتسم بالصلابة والشكل الثابت والقوة الميكانيكية [11].

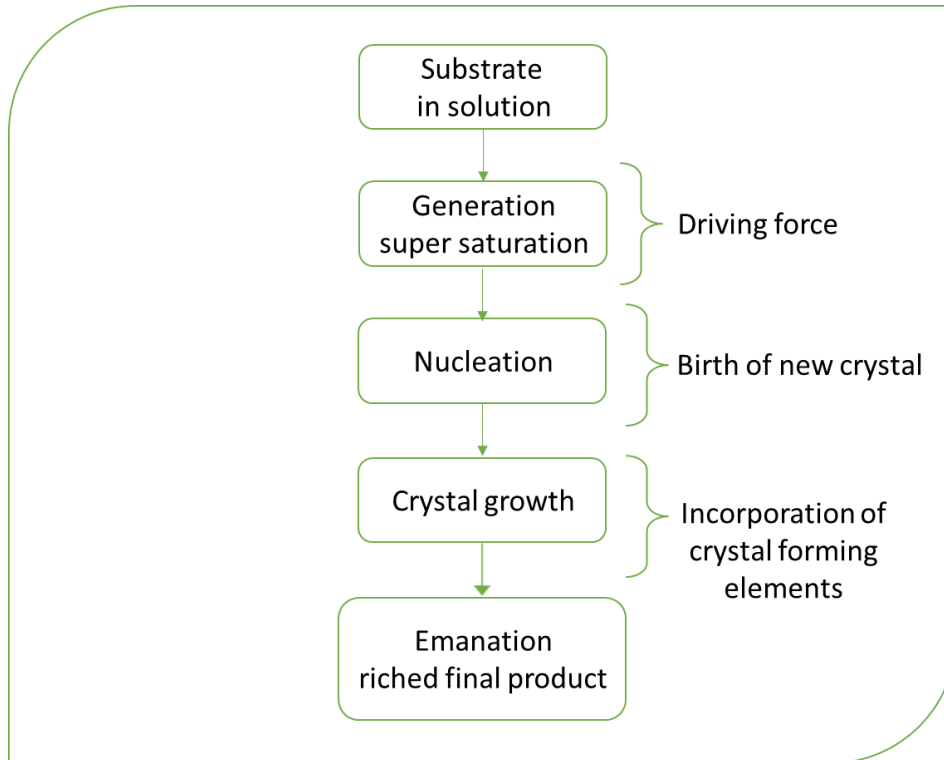
يحدث الانماء البلورة الاحادية نتيجة لتفاعلات معقدة من الظواهر الفيزيائية [12]. وميزة البلورات الاحادية مقارنة مع متعددة التبلور هو عدم وجود حدود حبيبية وغالبا مع وجود كمية قليلة من الشوائب، كما ان البلورات الأحادية تعد متباينة الخواص الاتجاهية في الطبيعة وتعتمد على اتجاه القياس [13].

تمتلك معظم البلورات الاحادية خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية متميزة، إذ تصنع من البلورات الاحادية عناصر رئيسة في معظم الأجهزة التقنية الحديثة، اذ يمكن استعمالها كعدسات أو موشورات أو في الأجهزة البصرية أو الفلاتر في X-Ray او في الاجهزة الطيفية، أو الموصلات وأشباه الموصلات في الصناعات الإلكترونية والحواسيب. وعلاوة على ذلك، يتم استخدام البلورات الاحادية في أجهزة محول الطاقة، إذ تعد عناصر ضرورية في تكنولوجيا الليزر [5]. كما يتم استعمال البلورات الاحادية في تطبيقات متنوعة مثل المستحضرات الصيدلانية وأجهزة الكشف بالأشعة تحت الحمراء ومقاييس التردد والأجهزة الكهروضغية ومجموعة متنوعة من الأجهزة عالية التقنية وأجهزة الاستشعار [8].

(4-1) الانماء البلوري

Crystal Growth

الانماء البلوري هي مرحلة رئيسة من عملية التبلور تتضمن اضافة ذرات جديدة الى الترتيب المميز (شبيكة بلورية)، وعملية الانماء البلوري تتبع عملية التنوية (Nucleation) في حالة عدم وجود بذرة بلورية (Crystal seed) تعد اساساً لبدء عملية الانماء البلوري. ويحصل الانماء البلوري بتوافر احدى العمليتين، اما عملية عكسية بين الطور المائع (محلول ومنصهر وبخار) والطور الصلب او حركية عالية للذرات او الجزيئات او الايونات الموجودة عند السطح او الكتلة الداخلية في الطور الصلب. عند توافر أحد هذين الشرطين تتمكن الذرات (جزيئة او ايون) بالتحرك الى المواضع الصحيحة في الشبيكة البلورية، وتتبلور المواد الصلبة الجزيئية والايونية من المحلول عند درجة حرارة اقل من 473K بسبب انحلال تراجع الجزيئية او الايونية بواسطة المذيبات المائية او المذيبات العضوية المتعارفة وتحدث عند التبلور عمليتان رئيستان تحددان الخصائص الحركية؛ العملية الاولى هي التنوية والأخرى هي الانماء البلوري وهاتان العمليتان تعتمدان على عدد كبير من المتغيرات [3]. والشكل (3-1) يوضح المخطط الرئيس لتفسير عملية التبلور.



الشكل (3-1) المخطط لتفسير عملية التبلور [3]

## (5-1) الكيمياء الفيزيائية للانماء البلوري The Chemical Physics of Crystal Growth

إذا كانت البلورة في حالة توازن ديناميكي مع طورها الأم، تكون الطاقة الحرة عند حدها الأدنى ولن يحدث أي الانماء. ولكي يحدث هذا الانماء، يجب أن يتأثر هذا التوازن بتغيير في أحد العوامل مثل درجة الحرارة والضغط، الإمكانية الكيميائية، الإمكانية الكهروكيميائية، أو الإجهاد. وقد يقوم النظام بعد ذلك بنشر الطاقة إلى المناطق المحيطة به للتعويض عن الانخفاض في الإنتروبي الناجم عن ترتيب الذرات في البلورة وتطور حرارة التبلور. في عملية الانماء مصممة تصميمًا جيدًا، واحدة من هذه المعايير تبقى بعيدة عن قيمة توازنها لتوفير قوة دافعة للانماء. إذ إن الانماء البلورات هو عملية غير متوازنة ويجب أن نستبدل في درجة الحرارة والتركيز. وفي الوقت نفسه، يجب أن تبقى عملية الانماء البلورات قريبة من التوازن وقريبة من حالة ثابتة قدر الإمكان. وهذا هو السبب في أن السيطرة على بيئة نمو البلورات والنظر إلى حركية الانماء على كل من المستوى المجهرى والذري لها أهمية كبيرة لنجاح تجربة الانماء البلورات [14].

## (6-1) أساسيات انماء البلورات Basics of Crystal Growth

إن الشرط الأساسي للانماء البلورات، الذي يجب تحقيقه هو حالة التشبع الفائق، تليها عملية التنوي والمعلومات من التشبع الفائق والتنوي تشكل أساس عملية الانماء البلوري [15].

## (7-1) شروط انماء البلورات Conditions for Crystal Growth

يمكن الانماء البلورات من المحاليل السائلة والغازية والسوائل النقية والغازات النقية إذا تم تحقيق درجة ما من التشبع الفائق أو التبريد الفائق في نظام، وإن تحقيق حالة التشبع الفائق أمر ضروري لأي عملية تبلور ودرجة التشبع الفائق أو الانحراف عن حالة الإشباع المتوازن هو العامل الرئيس الذي يتحكم في عملية الترسيب. ولتحقيق الانماء البلورات يجب الأخذ بالحسبان الخطوات الآتية [15].

1. تحقيق التشبع الفائق أو التبريد الفائق.
2. تشكيل نواة البلورة ذات الحجم المجهرى.
3. الانماء المتعاقب للبلورات لإعطاء وجوه متميزة.



## Crystal Growth Techniques

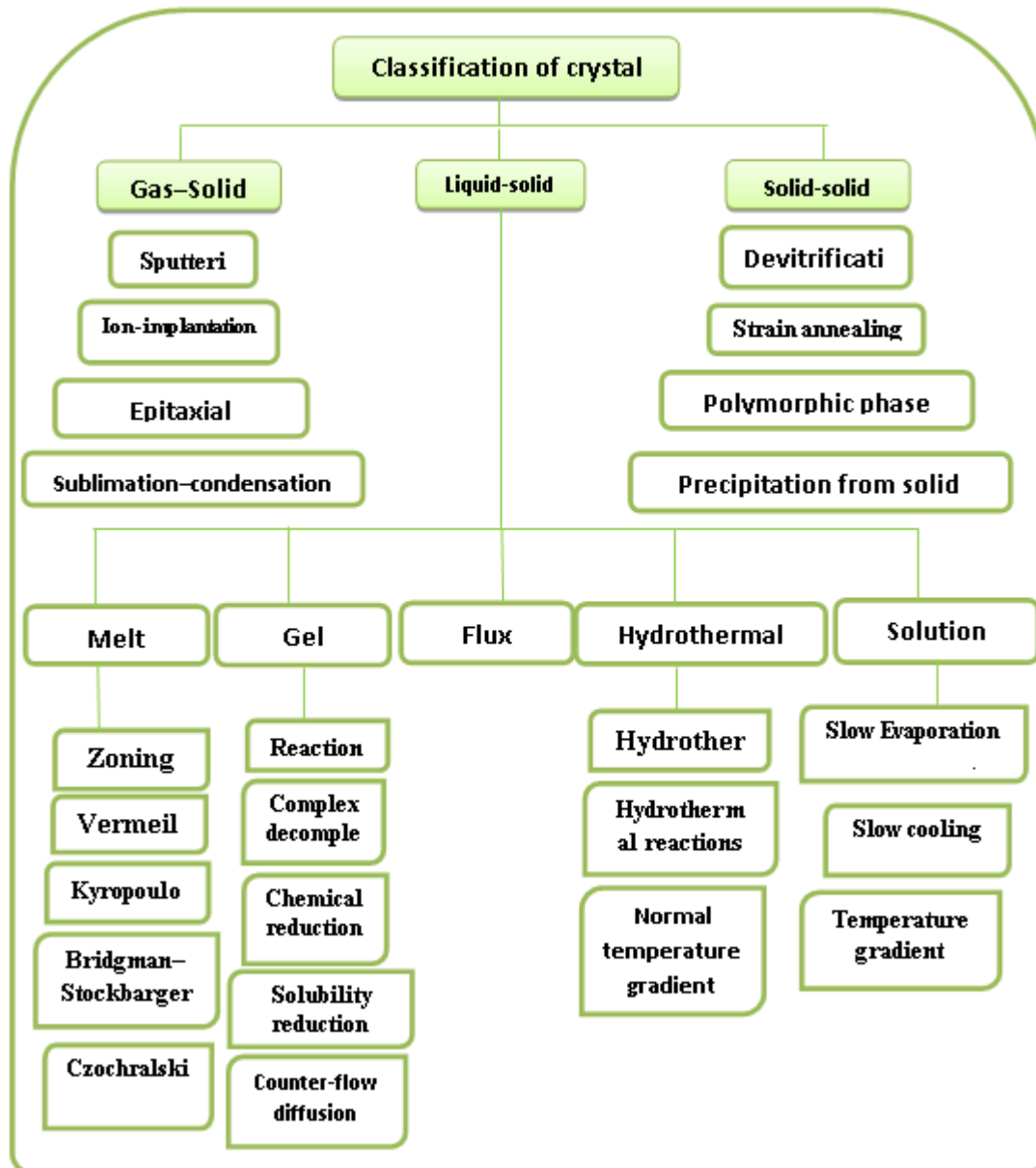
## (8-1) تقنيات الانماء البلوري

تختلف تقنيات الانماء البلوري المستعملة باختلاف الظروف التي يتم فيها الانماء وكذلك باختلاف التغيرات الطورية المرافقة لعملية الانماء، إذ إن اختيار طريقة الانماء للمادة تعتمد على الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة المراد انماؤها من حيث الاستقرارية الحرارية وقابلية الذوبان في المذيبات المختلفة ونقطة الانصهار (Melting point) وغيرها من الخصائص الأخرى. ويمكن انماء المادة بأكثر من تقنية [16]. إذ إن تقنيات الانماء البلورات واسعة جداً، وبشكل أساس يجب أن تكون الطاقة الحرة للبلورة النامية أقل من مرحلة البدء في النظام وهذا هو الشرط المشترك لجميع عمليات الانماء البلوري [17]. قد تتراوح طريقة الانماء البلورات من تقنية صغيرة غير مكلفة إلى عملية مكلفة معقدة، ويتراوح وقت التبلور من دقيقة إلى عدة شهور [18].

يمكن تصنيف طرائق او تقنيات الانماء البلورات إلى ثلاث فئات رئيسية [8]:

- الانماء صلب (صلبة - صلبة) Solid growth (solid solid)
- الانماء بخار (بخار - صلبة) Vapour growth (vapour solid)
- الانماء السائل (سائلة - صلبة) Liquid growth (liquid solid)

والشكل (4-1) يوضح تصنيف تقنية البلورات.



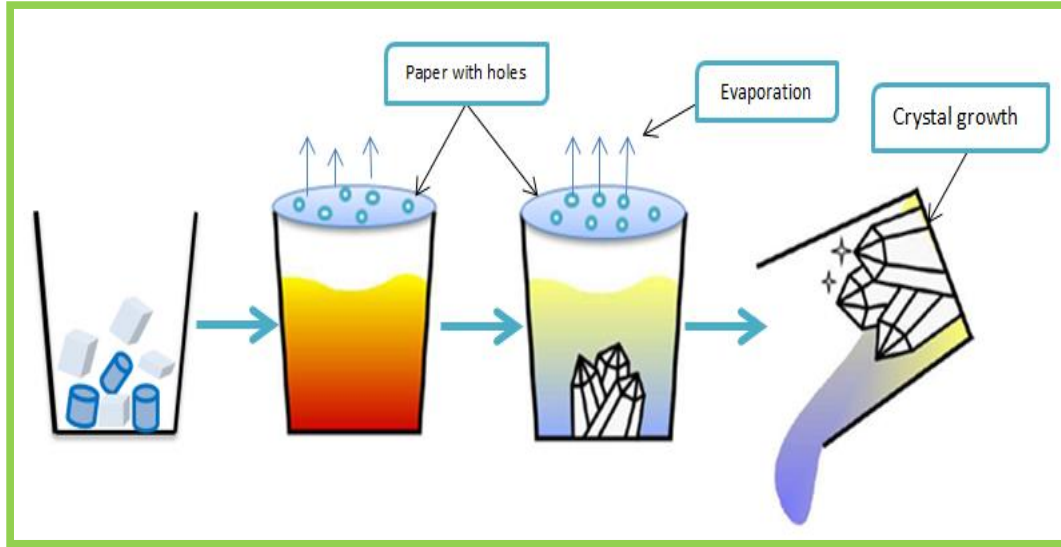
الشكل (4-1) يوضح تصنيف التقانات المختلفة لانماء البلورات [19,20].

**(9-1) الانماء البلوري من المحاليل: Crystal Growth from Solution**

ان الانماء البلورات من المحاليل هو العملية التي تكون فيها المادة المراد إنمائها مذابة في مادة أخرى إذ تتبلور على شكل بلورة أحادية عند استخراج المذيب بالتبخير أو تبريد المحلول. ويمكن للمذيب أن يكون مواد عضوية أو ماء أو حامض وغيرها. والمذيب المستعمل في بعض الأحيان يؤدي إلى الهيئة غير المرغوبة للمذاب وأيضا تفاعل المذيب المحدد يؤثر في البنية الداخلية للبلورة أو التنوية، فبعض بلورات متعددة التبلور تتأثر بالمذيب المستعمل. كما يمكن تقسيم الانماء من المحاليل فمنها البسيطة كتقنية التبخر البطيء عند درجة حرارة الغرفة وأخرى معقدة تتم تحت ضغوط مرتفعة ودرجات حرارة عالية. [5, 21]

**(10-1) طريقة التبخير البطيء Slow Evaporation Method**

تؤكد هذه الطريقة على مراعاة ثبات درجة حرارة المحلول المشبع في وعاء الانماء وهي من شروط الانماء المثالية حيث يبدأ الانماء البلورة عندما يصل المحلول المائي الى حالة التشبع في الماء (المذيب) وان اي كمية اضافية للمادة الذائبة لا يمكن ان تذوب في المحلول، وان قابلية الذوبان تتغير بتغير درجة الحرارة [22]. ان تقنية التبخير البطيء لها ميزة الانماء البلورات عند درجة حرارة ثابتة. ولكن، لا يزال هناك نواحي قصور في نظام التحكم في درجة الحرارة لها تأثير كبير في معدل الانماء. يمكن استعمال هذه الطريقة بشكل فعال للمواد ذات معامل درجة الحرارة المنخفضة جداً للذوبان، وتميل هذه البلورات إلى أن تكون أقل نقاوة من البلورات التي تنتجها تقنية التبريد البطيء، لأنه كلما زاد حجم البلورة يزداد عدد الشوائب في وجوه البلورة. إذ ان تبخير المذيب من سطح المحلول ينتج تشبع فائق كما يؤدي الى تشكيل نوى غير مرغوب فيها. كما تتشكل بلورات صغيرة على جدران الوعاء بالقرب من سطح السائل من المادة المتبقية بعد التبخر. وهذه البلورات الصغيرة تقع بعض الأحيان في المحلول وتعوق الانماء البلورة. كما ان هناك عيباً آخر يكمن في السيطرة على معدل التبخر المتغير الذي قد يؤثر في جودة البلورة. وعلى الرغم من كل هذه العيوب، فهي تعد طريقة بسيطة ومريحة لانماء البلورات الاحادية ذات الحجم الكبير. كما يمكن الانماء البلورة في درجة حرارة ثابتة عن طريق تبسيط نظام التحكم في درجة الحرارة. وإن البلورات ذات النوعية الممتازة للمواد الفيروكهربائية والبيزوكهربائية مثل فوسفات هيدروجين الأمونيوم (ADP)، وفوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم (KDP) و كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) تنمو بواسطة تقنية الانماء المحاليل منخفضة الحرارة [23]. وهي التقنية المعتمدة في موضوع الدراسة الحالي.



الشكل (5-1): عرض تخطيطي لانماء البلورات من المحاليل بواسطة تقنية التبخر البطيء [13].

### (11-1) مزايا تقنية الانماء من المحلول Growth Technique Advantages of Solution

هناك العديد من المزايا لانماء البلورات من المحاليل، اذ تجعل هذه التقنية من الممكن الانماء بلورات غير مستقرة عند درجة انصهارها أو تلك الموجودة في عدة أشكال بلورية تعتمد على درجة الحرارة وتوفر التحكم في درجة حرارة الانماء [24]. عادةً ما يكون لبلورات الانماء من المحلول وجوه محددة بشكل جيد مقارنةً بالوجوه المنمأة من الذوبان كما ان تقنية الانماء من المحاليل غير مكلفة نسبياً. ويمكن فحص الانماء البلورات من المحاليل بصرياً. وقد استعملت هذه الطريقة على نطاق واسع لدراسة معايير الانماء. ومع ذلك فإن تقنيات الانماء المحاليل تكون أبطأ نسبياً، وتتطلب مذيبات عالية النقاء وكثيراً من التصميم والإعداد لانماء بلورات جيدة [25].

## (12-1) اهم تطبيقات بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين

لبلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين TGS تطبيقات واسعة في عدد كبير من المجالات منها [26]:

1. حساس البصر (Visions) الطبي.

2. أجهزة FTIR.

3. الأنظمة العسكرية.

4. كاميرات مراقبة الأرض.

5. التلسكوبات الفلكية.

كما يتم استعمالها في تصنيع، المكثفات ومحولات الطاقة وأجهزة الاستشعار وفي تقنيات الكشف بالأشعة تحت الحمراء إذ تؤدي بلورة TGS دوراً رئيساً في أجهزة FT-IR وكاشف الأشعة تحت الحمراء [27]. كما يمكن استعمالها في العديد من التطبيقات المهمة في الإلكترونيات البصرية [29,28].

## Literature Review

## (13-1) الدراسات السابقة:

لاقت بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) اهتماماً واسعاً لدى الباحثين لاسيما في الآونة الأخيرة لما تميزت بها من خصائص فريدة وتطبيقات واسعة، وقد تضمنت تلك الدراسات خصائص مختلفة بما فيها التركيبية والبصرية والميكانيكية والكهربائية وغيرها، ونورد فيما يأتي بعضاً منها:

- قام الباحث (Jiann-Min Chang) وجماعته في عام 1996 بأنماء بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة باليوربا ( $CH_4N_2O$ ) من خلال عملية التبخير البطيء للمحلول المائي، ودراسة خصائصها الكهربائية والميكانيكية، وأظهرت دراسة الخصائص الكهربائية للبلورة النامية بان ثابت العزل الكهربائي يمكن زيادته بشكل كبير عن طريق إضافة اليوربا. كما أظهرت نتائج اختبار الصلادة بان قيمة الصلادة لبلورة TGS المطعمة باليوربا تزداد عند نسبة تطعيم % 10 wt إلى حوالي ثلاثة أضعاف قيمتها مقارنة مع بلورة TGS النقية [30].

- قام الباحث (Aravazhi) وجماعته في عام 1997 بدراسة بانماء ودراسة بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية والمطعمة بالأحماض الأمينية (L-alanine and L-valine). اذ قاموا بأنماء بلورات احادية عالية الجودة باستعمال تقنية التبريد البطيء ولاحظوا من خلال دراسة الخصائص التركيبية باستخدام حيود أشعة السينية بان جميع البلورات النقية والمطعمة تنتمي لنظام بلوري أحادي الميل (monoclinic) مع مجموعة الفضاء  $P2_1$ ، وأشاروا بان الاحماض الامينية المضافة تزيد من قابلية الذوبان [31].
- درست الباحثة (Emilia Mihaylova) في عام 1998، التوصيلية الحرارية لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بكبريتات اللوتيشيوم  $Lu_2(SO_4)_3$ ، وأجرت قياسات على مدى درجة حرارة واسعة من (5K إلى 300K) ورفعت درجة الحرارة بمقدار 0.5K و10K. وظهرت النتائج بانه لا يوجد أي شذوذ في المدى من 10K إلى درجة حرارة الغرفة، ولذلك فمن المحتمل أنه لا توجد تحولات طورية عند درجات الحرارة القليلة في بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) المطعمة [32].
- قام الباحث (Genbo Su) وجماعته في عام 2000 بأنماء بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين مطعمة باللايسين ( $C_6H_{14}N_2O_2$ ) بتقنية تبريد المحلول. ودرسوا خصائصها التركيبية والكهرحرارية، وظهرت نتائج حيود الاشعة السينية للبلورة النامية بانها تنتمي لنظام أحادي الميل، كما لاحظوا ان التطعيم لا يؤثر في بنيتها البلورية. ومن خلال دراسة الخصائص الكهرو حرارية للبلورة النامية أشاروا بان لها خصائص كهروحرارية جيدة [33].
- قام (S.Kalainathan) وجماعته في عام 2002 بدراسة التغييرات التي تطرأ على هيئة (Morphology) بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) نتيجة التطعيم بالأسباراجين L- Asparagine ( $C_4H_8N_2O_3$ ). وتم انماء البلورة بتقنية الانماء المحاليل بالتبريد لبطيء، وظهرت النتائج بان بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة حدثت لها تغييرات بارزة في هيئة المستويات (101) و (001). ووجدوا من خلال حيود الأشعة السينية للبلورات النامية النقية والمطعمة بانها تتبلور في بنية أحادية الميل كما لاحظوا اندماج مادة التطعيم مع بلورات TGS وتم تأكيد ذلك من خلال أطياف (FTIR) [34].



• درس الباحث (K. Meera) وجماعته في عام 2004 الانماء البلوري وخصائص بلورات TGS المطعمة بثلاثة تراكيز مختلفة من الثيوريا ( $CH_4N_2S$ ) المذابة في محلول مائي باعتماد تقنية التبريد البطيء، وظهرت نتائج حيود الأشعة السينية بان بلورات TGS المطعمة تنتمي للنظام البلوري أحادي الميل، وتم تقدير التحليل الطيفي لوجود الثيوريا في البلورات المطعمة عن طريق تقنية FTIR. كما اجراء دراسة الصلادة باعتماد اختبار صلادة (Leitz Weitzler hardness) في درجة حرارة الغرفة اذ أظهرت النتائج ان بلورة TGS النقية تزداد صلابتها مع زيادة الحمل المسلط، اما البلورات المطعمة فكانت صلابتها تتناقص مع زيادة الحمل ومع زيادة التركيز. كما تم دراسة خصائص العزل الكهربائي للبلورات النامية التي أظهرت تحولا في  $T_c$  مقارنة مع بلورة TGS النقية من  $49^\circ C$  الى  $51^\circ C$  [35].

• قام الباحث (K. Meera) وجماعته في عام 2005 بأنماء ودراسة بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بثنائي أمين الإيثيلين رباعي حمض الأسيستيك ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ )، وتم الانماء البلورة من محلول مائي باستخدام تقنية التبريد البطيء. كما درسوا خصائصها، وظهرت الدراسة بان إضافة مادة التطعيم الى محلول TGS تؤدي زيادة معدل الانماء البلورة. كما أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية تغيراً طفيفاً في قيم معاملات الشبكة، ووجدوا أن البلورات النامية النقية والمطعمة تتبلور في بنية أحادية الميل، ومعلمات الشبكة لبلورة TGS النقية والمطعمة على التوالي  $a = 9:15 \text{ \AA}$  ,  $b = 12:64 \text{ \AA}$  ,  $c = 5:72 \text{ \AA}$  ,  $\beta = 106^\circ$  ,  $\beta = 106^\circ$  ,  $a = 9:346 \text{ \AA}$  ,  $b = 12:476 \text{ \AA}$  ,  $c = 5:74 \text{ \AA}$  . وتناولت هذه الدراسة التحقق من الخصائص البصرية إذ أظهرت النتائج بان البلورة المطعمة لها نفاذية بصرية حوالي 95% . وأشاروا من خلال الدراسات الدقيقة التي أجريت باعتماد اختبار الصلادة (Leitz–Weitzler hardness tester) بان بلورة TGS المطعمة كانت اقل صلادة من البلورة النقية [36].

• قام الباحث (N. Balamurugan) وجماعته في عام 2007 بأنماء بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين باعتماد طريقة المحلول أحادي المحور Sankaranarayanan -Ramasamy (SR method). كما درسوا خصائصها البصرية باستعمال (UV-Visible)، وظهرت نتائج الدراسة بان لطيف بلورة TGS النامية ذروة امتصاص قوية تطابق الامتصاص الأساسي عند الطول الموجي 235nm، وأشاروا بان البلورة النامية لها نفاذية بنسبة 92% مما يثبت الجودة البصرية لها [37].

• كما درس الباحث (Krishnakumar) وجماعته في عام 2008، تأثير التطعيم بالنيوريا ( $CH_4N_2S$ ) في بلورات TGS الاحادية. كما قاموا بأنماء البلورة من محلول مائي بطريقة التبخر البطيء، وأظهرت نتائج دراسة الخصائص التركيبية للبلورة النامية باستعمال حيود الأشعة السينية، بانها تنتمي للنظام البلوري أحادي الميل مع مجموعة الفضاء  $P2_1$ ، وكانت معاملات الشبكة للبلورة النامية  $a=9.16 \text{ \AA}$  ,  $b=12.57 \text{ \AA}$  ,  $c=5.70 \text{ \AA}$   $\beta 110^\circ$ ، ولاحظوا ان التطعيم لا يؤثر في البنية البلورية. كما تمكنوا من دراسة الطبيعة البصرية وحساب فجوة الطاقة للبلورة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، اذ أظهرت النتائج بان البلورة لها نفاذية واسعة في المنطقة المرئية حوالي 98% [38].

• قام الباحث (N. Theresita Shanthi) وجماعته في عام 2009 بدراسة بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) النقية والمطعمة ببروميديوم الصوديوم (NaBr)، وتم انماء البلورة النقية والمطعمة عن طريق تقنية التبخر البطيء. وأظهرت نتائج حيود الاشعة السينية أن جميع البلورات النامية تتبلور في بنية أحادية الميل Monoclinic. كما أجريت دراسة الصلادة للبلورات النقية والمطعمة بتسليط احمال مختلفة من (5g) الى (25g) ، وجدوا ان الصلادة لبلورة النقية تزداد بشكل طفيف مع زيادة في الحمل حتى 25g، وبالنسبة للبلورات المطعمة فهي أكثر صلادة من بلورة TGS النقية في جميع الأحمال حتى 25g، كما تم قياس الكثافة لبلورات النامية اذ أظهرت النتائج ان الكثافة تزداد مع زيادة نسبة التطعيم حيث ان كثافة بلورة TGS النقية  $1.675 \text{ g/cm}^3$  قد ازدادت الى  $1.708 \text{ g/cm}^3$  للبلورة المطعمة عند نسبة تطعيم 1 mole [39].

- درس الباحث (S. SURESH) وجماعته في عام 2010 الانماء والتوصيلية الضوئية (photoconductivity) وخصائص العزل الكهربائي لبلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) النقية التي تم انمائها عن طريق تقنية التبخر البطيء عند درجة حرارة الغرفة. كما تم دراسة الخصائص التركيبية للبلورة TGS النقية باستخدام حيود الأشعة السينية، وأظهرت النتائج ان البلورة النامية لها نظام بلوري أحادي الميل مع مجموعة الفضاء  $P2_1$ ، وكانت معالم الشبكة لبلورة النقية  $a=9.293 \text{ \AA}$ ,  $b=12.713 \text{ \AA}$ ,  $c=5.732 \text{ \AA}$ ,  $\beta=110.45^\circ$ . كما اشارت الدراسة أن ثابت العزل الكهربائي وفقدان العزل الكهربائي يتناقصان مع زيادة التردد في درجة حرارة الغرفة. كما اكدت الدراسة التوصيلية ضوئية سلبية الصورة التي تجريها طبيعة البلورة والتي تؤكد على درجة عالية من شفافية البلورة. وتمكنوا من حساب معامل الانكسار لبلور TGS ووجدت أنها 1.534 [40].
- قام الباحث (Farhana Khanum) وجماعته في عام 2011 بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية لبلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) النقية والمطعمة بنسب مختلفة من بروميد البوتاسيوم (KBr). وتم انماء من محلول مائي بطريقة التبخر البطيء. وأجريت الدراسات التركيبية للبلورات النامية بتقنية حيود الأشعة السينية، ووجدوا أن البلورات النامية تتبلور في بنية أحادي الميل، ومعلمات الشبكة لبلورة النقية كانت  $a = 9.601 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.560 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.450 \text{ \AA}$ . ومن خلال الدراسة الطيفية للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء، أشاروا الى أن البلورات النامية لديها شفافية بصرية واسعة في المنطقة المرئية بالكامل [41].
- درس الباحث (Sanjay V. Soni) وجماعته في عام 2012 التحليل الوزني الحراري (TGA) لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) النقية والمطعمة بأيون  $Na^+$ . تم انماء بلورات TGS النقية والبلورات المطعمة بتركيزين مختلفين من ايون  $Na^+$  من محلول مشبع بوساطة تقنية التبخر البطيء. ولاحظوا من خلال التحليل الوزني الحراري بان زيادة تركيز ايون  $Na^+$  تؤدي الى خفض درجة الانصهار للبلورة النقية [42].

- وفي العام نفسه قام الباحث (A. T. Ravichandran) وجماعته بدراسة الخصائص الميكانيكية والتركيبية والبصرية لبلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة باللايسين (L-Lysine)، المنماة بتقنية التبخر البطيء. وأظهرت نتائج دراسة الخصائص التركيبية، ان البلورة النامية لها نظام بلوري أحادي الميل مع مجموعة الفضاء  $P2_1$ ، وكانت معلمات الشبكة للبلورة المطعمة هي  $a=9.148 \text{ \AA}$ ,  $b=12.247 \text{ \AA}$ ,  $c=5.829 \text{ \AA}$ . كما قاموا بدراسة الطبيعة البصرية وحساب فجوة الطاقة للبلورة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، وأظهرت النتائج ان البلورات النامية لها نفاذية حوالي 79.1% وقيمة فجوة الطاقة 2.68 eV ، وأشاروا بان البلورة النامية تكون مناسبة للتطبيقات الإلكترونية البصرية [43].
- قام الباحث (N. Neelakanda Pillai) وجماعته في عام 2013 بدراسة الخصائص الحرارية لبلورات TGS المطعمة بالكالسيوم (Ca) واللانثانوم (La) بنسب تطعيم مختلفة والمنماة من المحاليل المائية بتقنية التبخر البطيء. واطهرت نتائج التحليل الحراري (TGA) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA)، بأن إضافة مواد التطعيم (dopant) لبلورة TGS النقية له تأثير غير خطي في درجة انصهار البلورة [44].
- درس الباحث (N.Kartheeswari) وجماعته في عام 2014 الخصائص التركيبية والبصرية لبلورات TGS النقية والمطعمة بحامض الفوسفوريك ( $H_3PO_3$ ) وكلوريد الزنك ( $ZnCl_2$ )، وتم الانماء جميع هذه البلورات بتقنية التبخر البطيء، ولاحظوا من خلال نتائج حيود الأشعة السينية للبلورات النامية، بان جميع البلورات تنتمي لنظام أحادي الميل. وأثبتت الدراسات الطيفية للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء ان طيف الامتصاص للبلورات النقية والمطعمة، الحد الأقصى لامتصاص قطعت حوالي  $\lambda_{max}=232.5nm$  للبلورة النقية و  $\lambda_{max}=233.5nm$  للبلورة المطعمة بحامض الفوسفوريك و  $\lambda_{max}=233nm$  للبلورة المطعمة بكلوريد الزنك، وأن جميع هذه البلورات لها نسبة نفاذية أعلى من 90% وتم إجراء دراسات FTIR و Raman لتحديد وجود مجموعات نشطة مختلفة موجودة في البلورات النامية [45].

• كما قام الباحث (Sinha. N) وجماعته في عام 2015 بدراسة أداء بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بصبغة بنفسجية (violet dye) للتطبيقات البصرية، واعتمد الباحث تقنية التبخر البطيء لانماء البلورات الاحادية من TGS مع نسبة تطعيم % 0.01 و %0.02 بالصبغة البنفسجية. كما تناولت هذه الدراسة الخصائص التركيبية والبصرية والحرارية للبلورات النامية، واطهرت نتائج حيود الاشعة السينية للبلورات النامية بانها تنتمي لنظام احادي الميل وتم الحصول على أنماط التلوين وتغيير الشكل مع تركيز الصبغة، وأشاروا الى حدوث زيادة في النفاذية وزيادة في فجوة الطاقة من 5.61 eV إلى 6.11 eV نتيجة التطعيم. واطهرت نتائج الخصائص الحرارية للبلورات النامية، زيادة كبيرة في درجة حرارة كوري من 50 °C إلى 55°C [46].

• كما درس الباحث (P. R. Deepthi) وجماعته في عام 2016 الخصائص البصرية والعزل الكهربائي والفيرو كهربائية لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) المطعمة بالأحماض الأمينية (L-Alanine, L-Histidine, L-Arginine). وتم انماء البلورات عن طريق تقنية التبخر البطيء في درجة حرارة الغرفة. وأشارت الدراسات الطيفية للأشعة فوق البنفسجية للبلورات النامية، بان البلورة النقية لها نفاذية بصرية حوالي %80 وفجوة الطاقة 5.54 eV، ولاحظوا ان النفاذية البصرية تزداد عند التطعيم بالارجنين (L-Arginine) لتصل الى حوالي %90. وتم اجراء فحص لسلوك العزل الكهربائي عند ترددات مختلفة، واطهرت النتائج انخفاض قيمة ثابت العزل الكهربائي مع زيادة التردد. كما توصلت الدراسة الى ان بلورة TGS المطعمة بالارجنين (L-arginine)، تمتلك معامل عزل كهربائي منخفض ومعامل الكهرضغطية مرتفع  $d_{33} = 5$ ، مما يوحي بأنه من الممكن أن تكون مادة مناسبة لأجهزة الكشف بالأشعة تحت الحمراء [47].

• قام الباحث (Xiaodong Feng) وجماعته في عام 2017 بدراسة الخصائص الحرارية والباراكهربائية لمركب كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) - polyvinylidene difluoride (PVDF) المطعم بالكرافين (graphene) لتطبيق الأشعة تحت الحمراء. وقد وجدوا أن الكرافين يمكن أن يحسن بشكل فعال كفاءة الخصائص للمركب بحيث يمكن تحسين أداء كاشفة الأشعة تحت الحمراء بشكل ملحوظ، وذلك بإضافة حوالي 0.83 % من الكرافين، وأشاروا أيضًا إلى أن حجم الكرافين يؤدي دورًا مهمًا في تحسين خصائص المركب، إذ ان الكرافين الصغير الحجم الذي تم إعداده بطريقة ultrasonic exfoliation (UE) أكثر فعالية من الكرافين الكبير الحجم الذي أعد بطريقة electrochemical exfoliation (EE)[48].

• قام الباحث (Hussain) وجماعته في عام 2018 بأنماء ودراسة خصائص بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية (TGS) والمطعمة بحمض الماليك ( $C_4H_4O_4$ ) ودراسة خصائصها. ولاحظوا من خلال دراسة الخصائص التركيبية باعتماد حيود الأشعة السينية بان جميع بلورات TGS النقية والمطعمة تنتمي لنظام أحادي الميل مع مجموعة الفضاء  $P2_1$ ، وكانت معلمات الشبكة لبلورة TGS النقية هي ( $a=5.76 \text{ \AA}$ ,  $b=12.73 \text{ \AA}$ ,  $c=9.221 \text{ \AA}$ ). كما تم تحديد الاستقرار الحراري ونقطة انصهار البلورات النامية باعتماد تقنية التحليل الحراري (TG-DTA). وتم فحص الاستقرار الميكانيكي للبلورات باستخدام تقنية (nanindentation) ومعايير مختلفة مثل الصلابة والصلادة ومعامل يونك، وأظهرت النتائج أن كل من البلورات لديها قدرة كبيرة على تحمل التشوه الناجم عن تطبيق الأحمال المختلفة، ومع ذلك، لوحظ أن القوة الميكانيكية للبلورة المطعمة أفضل من البلورة النقية [49].

• في العام نفسه درس الباحث (Ayarine.G. Dhas) وجماعته تأثير تطعيم 10% mol من حمض الجلوتاميك ( $C_5H_9NO_4$ ) في خصائص بلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين، وقد تم نمائها من المحاليل المائية باعتماد طريقة نمو المحاليل ذات درجة الحرارة المنخفضة. وظهرت النتائج بان الاستبدال لجزء نشط بصريا في مكان جزيء الكلايسين يجعل البلورة مستقطبة بشكل دائم. كما أجريت دراسة العزل الكهربائي لتحديد درجة حرارة التحول الطوري وظهرت النتائج بان التحول في درجة حرارة كوري من  $49^\circ C$  إلى  $51^\circ C$  للبلورات النامية [50].

## (14-1) هدف الدراسة

## The Aim of the Present Work

1. انماء بلورات أحادية لكبريتات ثلاثي الكلايسين نقية ومطعمة.
2. دراسة تأثير التركيز المولاري ودرجة حموضة الوسط والتطعيم بأيوني المنغيز والالومنيوم في خصائص البلورة العامة من حيث زمن الانماء والحجم والسطوح والشفافية والخصائص التركيبية والبصرية.

## (15-1) منهجية البحث

## Research Methodology

- 1- تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية (TGS) بتفاعل الكلايسين مع حامض الكبريتيك المركز.
- 2- انماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية (TGS) بتراكيز مولارية مختلفة واختيار التركيز الأفضل.
- 3- انماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية بأوساط ذات درجات حموضة مختلفة.
- 4- انماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) المطعمة بأيوني المنغيز والالومنيوم كل على انفراد.
- 5- إجراء فحص XRD للبلورات النقية والمطعمة لدراسة الخصائص التركيبية والتعرف على معلمات الشبكة والتركيب البلوري لهذه البلورات.
- 6- دراسة الأنماط الاهتزازية عن طريق إجراء المسح الطيفي للبلورات المنمأة بتقنية الأشعة تحت الحمراء بمحول فورير (FTIR).
- 7- دراسة مميزات هذه البلورات المطعمة الناتجة من عملية التطعيم من حيث الانماء والهيئة والأبعاد.
- 8- دراسة الخصائص البصرية باعتماد تقنية UV-Visible.
- 9- مناقشة النتائج وادراج اهم الاستنتاجات.



الفصل الثاني  
الجانب النظري

*Theoretical Part*

## (1-2) المقدمة

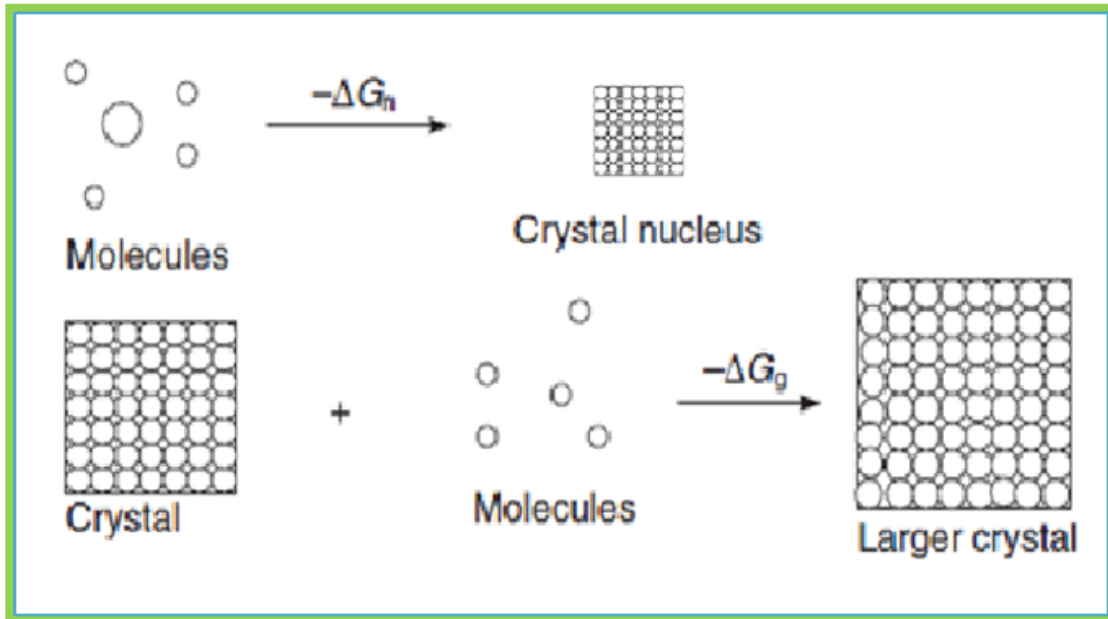
## Introduction

يحتوي هذا الفصل على النظريات والمفاهيم الأساسية لعملية انماء البلورات الاحادية من حيث المبادئ الفيزيائية والعلاقات والقوانين الرياضية والإيضاحات العلمية التي من خلالها يمكن تفسير النتائج التي يتم الحصول عليها بطريقة عملية.

## (2-2) عملية التبلور

## Crystallization Process

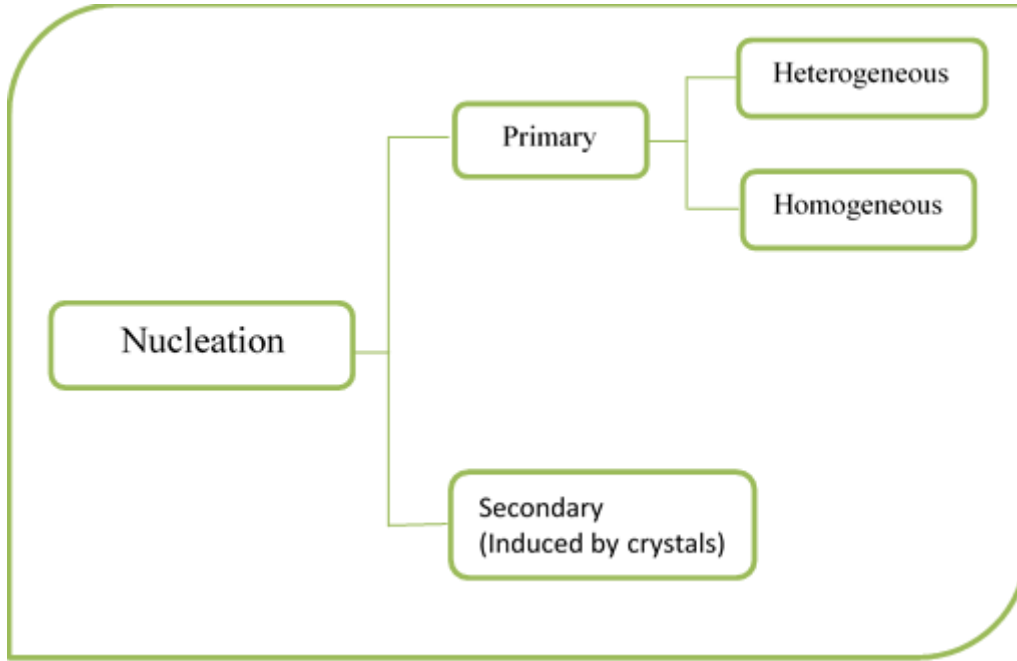
عملية التبلور هي ظاهرة الترتيب الدوري للجزيئات او الذرات او الايونات المكونة لمادة معينة تحصل على حالة بلورية [51] وهي مكونة من خطوتين، الخطوة الأولى هي التنوي الذي يحدد التكوين الأولي للبلورة، والخطوة الثانية هي انماء البلورات التي تحدد حجمها النهائي. وتتطلب هذه الخطوات تغييراً في الطاقة الحرة كما هو موضح في الشكل (1-2) [52]. والخطوات على حد سواء، التنوي والانماء البلوري لا تقل أهمية عن عملية التبلور [51].



الشكل (1-2): مخطط يوضح عملية التبلور [52].

## (3-2) التنوي والانماء البلوري Nucleation and Crystal Growth

يعد التنوي خطوة مهمة في انماء البلورات، وهي سريعة نسبياً ويمكن أن تحدث في غضون ثوان. وتعد عاملاً رئيساً في السيطرة على العديد من الخصائص مثل مظهر طور التبلور [53,54]. والقدرة على التحكم في هذه المرحلة الأولية من انماء البلورات إذ يسمح بالتحكم في تعدد الأشكال وحجم البلورات وتوزيعها [55]. ان عملية التبلور هي إنشاء طور جديد يتضمن مرحلتين هما التنوية والانماء. ان عملية التنوية هي توليد طور جديد من الطور القديم الذي يمتلك طاقة حرة أعلى من الطور الناشئ الجديد وعملية التنوي تحدث عن طريق تشكل اجنة صغيرة من الطور الجديد داخل حجم كبير من الطور القديم [56,16] وبمعنى اخر إنه عملية تتضمن عادة تكوين جسيم صغير مستقر من الطور الجديد وله المقدرة على استمرارية الانماء، أما مرحلة الانماء بكل بساطة هي الزيادة في حجم الطور الجديد وهذه تؤدي إلى توليد كيان بلوري جديد، وهي تعرف بأنها سلسلة من الأحداث الذرية أو الجزيئية التي تسبب أعاده تنظيم الجزيئات أو الذرات في عنقيد، وهذه المجموعة تعرف باسم النواة أو النواة الحرجة و يلزم أن يكون لديها القدرة على انماء إلى حجم ظاهري كبير، إذ إن الظروف الداخلية لوسط التبلور تحدد حجم النوى الحرجة. وان التنوي الذي يحدث في حالة غياب الشوائب (Impurity) في وسط التبلور يعرف بالتنوي المتجانس (Homogeneous)، وبالمقابل التنوي غير المتجانس (Heterogeneous) يحدث عند وجود الشوائب التي يمكن أن تحفز على تشكل النوى في المحلول فوق التشبع اقل من التنوي المتجانس [57]. ومن المتوقع إن يحدث التنوي غير المتجانس لأنه من المستحيل عملياً إجراء تجارب بلورة خالية من الجسيمات الغريبة ويتبين مما سبق إن كلا النوعين يشير إلى التنوي الابتدائي وتشكل البلورات الجديدة، وقد يكون التنوي ناشئ عن وجود بلورات تدعى بذور (Seeds) في وسط التبلور التي تكون من نفس المادة وهذه الحالة تسمى بالتنوي الثانوي، وهو أكثر ملاءمةً من التنوي الابتدائي المتجانس وغير المتجانس لذا فانه يحدث في محلول اقل من فوق التشبع. ولقد صنف (Strickland-constable) عملية التنوية إلى تنوية ابتدائية (أساسية) التي تحدث بغياب البذور (Seeds) والتنوية الثانوية التي تحدث بوجود البذرات [58]. والشكل (2-2) يوضح أنواع التنوي.



الشكل (2-2) مخطط يوضح انواع التنوي [23].

تستمر البلورات في الانماء بعد مرحلة التنوية حتى تصل إلى حجم مرئي، إذ يحصل الانماء عندما تغادر كمية من الذرات وسط انماء والدخول إلى سطح البلورة، بحيث تكون أكبر من كمية الذرات التي تترك سطح البلورة والعودة إلى وسط الانماء [56]. إن القوة الدافعة لانماء البلوري هو نقصان الطاقة الحرة التي ترافق عملية التبلور بموجب القوانين الترموداينميكية، وهذا يعني إن نقصان الطاقة الحرة الذي يرافق عملية التبلور يعزز انماء البلورات ويعطى هذا النقصان بدلالة الجهد الكيميائي إذ ان الفرق بين الجهد الكيميائي  $(\mu_m)$  للوسط النامي (محلول، منصهر، بخار) والجهد الكيميائي  $(\mu_c)$  لطور التبلور ويعرف  $(\Delta\mu)$  بأنه القوة الدافعة لانماء ويعطى بالعلاقة [56].

$$\Delta \mu = \mu_m - \mu_c \dots\dots\dots (1-2)$$

إذ ان:

$\Delta\mu$ : القوة الدافعة لانماء.

$\mu_m$ : الجهد الكيميائي للوسط النامي (محلول، منصهر، بخار).

$\mu_c$ : الجهد الكيميائي لطور التبلور.

## Nucleation on Surface

## (4-2) التنوية على السطوح

الطاقة البينية بين نواة البلورة والمادة في كثير من الأوقات هي أقل من البلورة عند اتصالها مع المحلول ويعود ذلك إلى إن الجزيئات في البلورة تكون أواصر مع تلك المتواجدة في المادة الأساس التي تكون أقوى من أواصر المذيب (Solvation) لأن الطاقة الحرة المشاركة من الانتالبي (Enthalpic) تأتي في المقام الأول من الروابط الكيميائية وعندما تكون الروابط أقوى تؤدي إلى طاقة حرة بينية أصغر للبلورة. ومن الواضح إن قوة الترابط للسطح البيني يعتمد بشدة على التركيب والعمليات الكيميائية للسطح الأساس (المادة)، فإذا كان هناك توافق بدرجة كبيرة لمستوى معين في مرحلة التنوي مع التركيب الذري للسطح الأساس بحيث يتم التقليل من إجهاد الشبكة، فضلا عن مجموعة من الوظائف الكيميائية للمادة الأساس التي تزيد الترابط القوي مع النواة ثم مساهمة الانتالبي للطاقة البينية الحرة تصبح صغيرة والتنوي يحصل بشكل أفضل على مستوى البلورة [59]. يمكننا تحديد هذه المفاهيم بناء على ما سبق مناقشته من خلال النظر في اعتماد التغيير في الطاقة الحرة، إذ يرتبط تشكل النواة النقية، الخالية من الشوائب سواء من الطور السائل أو الغازي، بتغير الطاقة الحرة الكلية  $\Delta G$  [58,5] إذ يعبر عن التغيير لكل مول بالطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) تعطى بالطاقة الحجمية ( $\Delta G_v$ ) وبدلالة الطاقة السطحية ( $\Delta G_s$ ) وباعتبار النواة كروية وإهمال تأثير المرونة بالعلاقة: [60, 59,5]

$$\Delta G = - \Delta G_v + \Delta G_s \dots\dots\dots (2-2)$$

$$\Delta G = \left\{ \frac{- \left[ \frac{4}{3} \pi r^3 \right]}{\Omega} \right\} \Delta \mu + 4 \pi r^2 \alpha \dots\dots\dots (3 - 2)$$

إذ إن

$\Omega$ : الحجم لكل مول

$\alpha$ : الطاقة الحرة البينية (الشدة السطحي للنواة).

$r$ : نصف قطر النواة .

$\Delta \mu$ : الجهد الكيميائي (Chemical Potential).

ان الحد الأول ( $\Delta G_V$ ) في معادلة (3-2) يشير الى التغير في الطاقة المرتبط بتغير حجم النواة ويأخذ قيمة سالبة دوماً إذ يتناسب مع مكعب نصف قطر النواة  $V \sim r^3$ . اما الحد الثاني ( $\Delta G_S$ ) الذي يتناسب مع مربع نصف قطر النواة  $S \sim r^2$  والذي يكون موجباً دائماً ويمثل تغير الطاقة المرتبط بتغير سطح النواة. وبموجب هذا فان تغير الطاقة الناشئ عن عملية التحول الطوري لا يؤدي إلى تغير حجم النواة فقط بل أيضاً يغير أشكالها والوجوه ومساحات السطوح المحددة للبلورة، وهذه الحقيقة تبرر تأخر التحول الطوري عند تجاوز منحنى الإشباع للمجال شبه المستقر إن مجموع الحدين يكون الحد الأقصى عندما ( $d\Delta G/dr = 0$ ) وقيمة نصف قطر النواة ( $r$ ) في هذه النقطة يمكن إيجادها بإيجاد المشتقة للمعادلة (3-2) بالنسبة لنصف القطر ( $r$ ) ومساواتها للصفر، ونصف القطر في هذه الحالة يعرف بنصف القطر الحرج ( $r_c$ ) ويعطى بالمعادلات الآتية [57]:

$$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{\Delta\mu} \dots\dots\dots (4-2)$$

$$r_c = \frac{2\Omega\alpha}{KT\sigma} \dots\dots\dots (5-2)$$

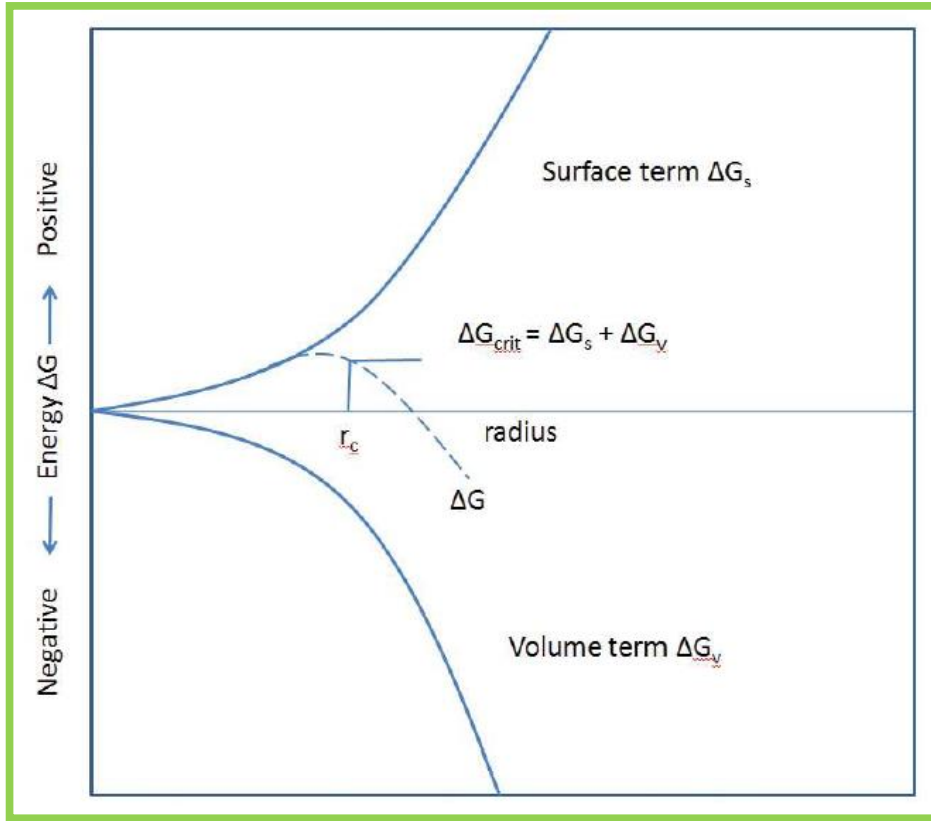
$$\Delta G_n = \left[ \frac{16}{3} \right] \pi\alpha^3 \left[ \frac{\Omega}{K_B T \sigma} \right]^2 \dots\dots\dots (6-2)$$

وبتعويض المعادلة (5-2) في معادلة (3-2) نحصل على :

إذ ان :

$\sigma$  : تمثل مقدار التشبع للمحلول

$\Delta G_n$  : تمثل كمية الطاقة الحرجة اللازم بذلها لتشكيل النواة [2,56] . والشكل (2-3) يوضح العلاقة بين تغيرات الطاقة الحرة ونصف قطر النواة.



الشكل (2-3) يوضح العلاقة بين تغيرات الطاقة الحرة، ونصف قطر النواة المتشكلة [61].

ونظرا لكون  $(\Delta G_s)$  موجبة و  $(\Delta G_v)$  سالبة فان قيم  $\Delta G$  الكلية تزداد في المراحل الأولى لنماء النواة مع تزايد نصف قطرها  $r$ ، تحقيقا إلى قيمة عظمى لتتناقص بعدها، إذ تتوافق مع نصف القطر الحرج  $r_c$  الذي يمثل اقل حجم للنوى المستقرة، فالنوى ذات أنصاف الأقطار الأصغر من  $r_c$  مع القيمة العظمى للطاقة الكلية  $\Delta G$  ( $r_c > r$ ) فإنها تكون غير مستقرة وتتحل حال تشكلها، والنوى ذات أنصاف أقطار أكبر من  $r_c$  ( $r > r_c$ ) فإنها تستمر في انماء وتكبر [5].

عند تزايد فرط التبريد  $\Delta T$ ، يتناقص نصف قطر النواة الحرجة حسب العلاقة رقم (2-5) وتزداد بذلك إمكانية تشكل عدد كبير من النوى تعيق عملية نمو البلورة الأحادية. إن معدل التنوية (Nucleation rate)  $J$  الذي هو عدد النوى المتشكلة في وحدة الحجم في وحدة الزمن الذي يمكن أن يعبر عنه بمعادلة Arrhenius الشائعة [60].



$$J_n = A \exp (-\Delta G_n/KT) \dots\dots\dots(7-2)$$

إذ ان:

A: ثابت يعتمد على الكثير من المعلمات (يحدد تجريبياً)

T : درجة الحرارة (K)

$K_B$  : ثابت بولتزمان (J/K)

ويمكن كتابتها بصيغة أخرى بتعويض قيمة  $\Delta G_n$  بالمعادلة (7-2) نحصل على :

$$J_n = A \exp (-B\alpha^3 / \sigma^2) \dots\dots\dots(8-2)$$

إذ تم تجميع جميع العوامل الأخرى من دون طاقة السطح البيني والتشبع فائقة والتعبير عنها بمعامل B. ومعادلة (8-2) تظهر شدة اعتماد معدل الانماء على الطاقة البينية والتشبع والتي تكون مرفوعة للقوة الثانية والثالثة على التوالي [60].

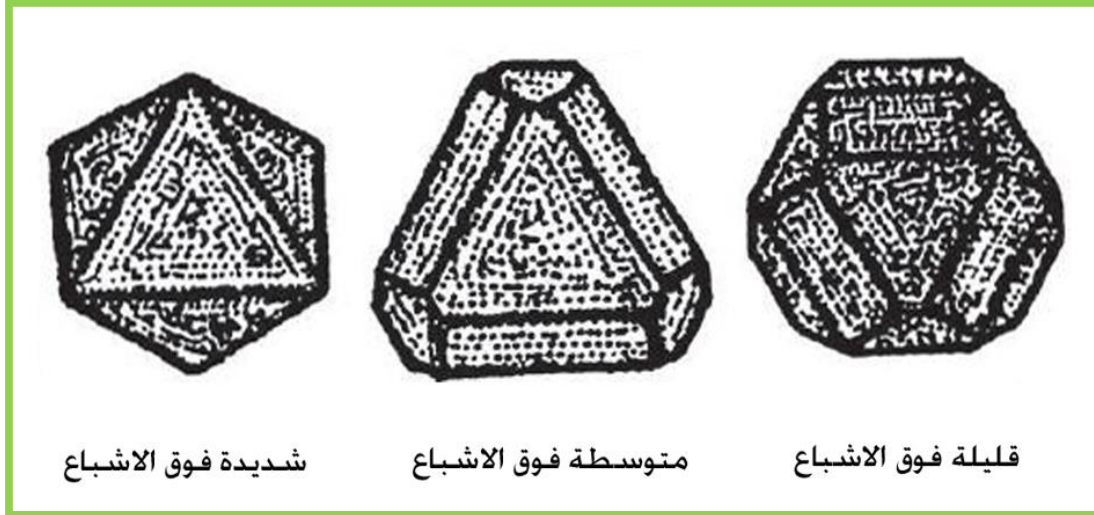
## (5-2) العوامل الخارجية المؤثرة في انماء البلورات

### (1-5-2) وضعية البلورة وعدم تجانس المحلول

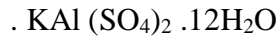
عندما تنمو البلورات في قعر الاناء الذي يحتوي المحلول فان الوجه التي يمس الاناء سوف يحرم من النمو الطبيعي. ان عملية نمو البلورات تترافق بأحداث تغييرات في المحلول الذي تنمو فيه لاسما في المنطقة القريبة من الجسم البلوري إذ يلاحظ تشكل حيز تتناقص فيه درجة الاشباع للمحلول يدعى ساحة التبلور كما يلاحظ ارتفاع درجة حرارة المحلول. وتؤدي هاتان الظاهرتان الى تناقص كثافة ساحة التبلور وتحرك محلول هذه المنطقة الى اعلى ليحل محله محلول أكثر كثافة. وتتم هذه الحركة الترحزحية على شكل تيارات تدعى تيارات التركيز التي تعمل على عدم تجانس المحلول الملامس لسطح البلورة الأخذة بأنماء مما يؤثر في سرعة نموها وعندما تقترب البلورات النامية من بعضها البعض فأنها تؤدي أيضا لتشوه الشكل البلوري النظامي [62].

## (2-5-2) درجة تركيز محاليل الانماء

تتبلور بعض المواد مثل بلورة  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  بأشكال مختلفة تبعا لتركيز محلول انماء فتعطي المحاليل شديدة فوق الاشباع بلورات ثمانية الوجوه، وتعطي المحاليل متوسطة فوق الاشباع بلورات تحتوي على وجوه ثالمة للزوايا والاضلاع، وتعطي المحاليل قليلة فوق الاشباع بلورات ذات اشكال قريبة من الكروية كما في الشكل (4-2) [62].

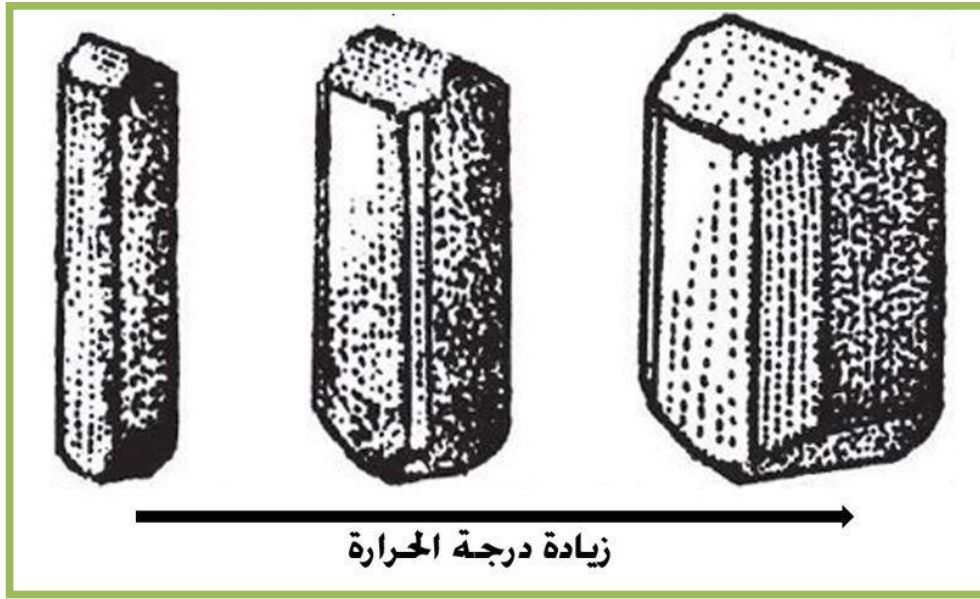


الشكل (4-2) يوضح تأثير درجة تركيز محلول انماء في شكل البلورة لمركب



## (1-5-2) اختلاف درجة حرارة المحاليل

يبدو تأثير درجة الحرارة واضحا للبلورة  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  إذ يزداد سمك هذه البلورة بازدياد درجة حرارة المحلول (مع ثبات التركيز) نتيجة لانماء الوجوه الجانبية الطويلة كما مبين في الشكل (2-5) [62].



الشكل (5-2) تأثير درجة الحرارة المحلول في شكل بلورة  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ .

## Doping

## (6-2) التطعيم:

التطعيم هو عملية تحسين خصائص المادة عن طريق إضافة كمية قليلة من مادة غنية بمزايا معينة أو تنقصها صفات معينة تضاف للمادة الأساس، بعد سحب نفس المقدار وإضافة المادة المشوبة، وذلك لتبديل طاقة الأواصر للمادة، أو استبدال نصف قطر أيوني لمادة بدل نصف القطر الأيوني لمادة أخرى للحصول على مادة ذات خصائص أو ميزات مصممة خصيصاً لهدف معين. إذا كان وجود كمية صغيرة بحدود (ppm) من الشوائب يؤثر على حركية انماء البلورة بسبب احتواء الشوائب على سطح الانماء وهذا يؤثر بشكل كبير على خصائص البلورة. إن التفاعل بين الشوائب والمادة الأساس يعتمد على الطبيعة الكيميائية لمركب البلورة وكذلك الشوائب. ويمكن تصنيف الشوائب لعدة أنواع، فهي قد تكون أيونات أو ذرات أو غيرها حيث إن توزيع الشوائب في داخل البلورة المشوبة أو المطعمة يمكن أن يعتمد على تركيز الشوائب [63]. وتتشكل ما يسمى بالبلورات المطعمة (Doped Crystal) وهي بلورات أحادية تستقبل كمية صغيرة محددة من مادة أخرى، تتوزع في شبكتها البلورية بشكل متجانس [64]. إن المبادئ الأساسية في التطعيم تتضمن ثلاث قواعد أساسية [65]:

1. إثر مستوى فيرمي.
2. تأثير الأواصر للعيوب الموضعية.
3. تأثير الجهد الكيميائي للعناصر المختلفة.

وهذه التأثيرات الثلاثة يمكن إجمالها بمعادلة تتمثل الانتالبي ( $\Delta H$ ) [65]:

$$\Delta H^{(D, q)}(\mu, E_F) = q E_F + n_D (\mu_D - \mu_H) + \Delta E_b \dots \dots \dots (9-2)$$

إذ ان:

$\mu_H, \mu_D$ : تمثل الجهد الكيميائي للمادة المطعمة والمضيفة على التوالي.

$n_D$ : عدد المشوبات (Number of Dopants).

$E_F$ : الطاقة الكهرو كيميائية (طاقة فيرمي).

$$\Delta E_b = E(\text{host} + \text{defect}) - E(\text{host}) \dots \dots \dots (10-2)$$

إذ ان:

$\Delta E_b$ : هي مقدار الزيادة في طاقة الاواصر الكيميائية الموضعية حول الشائبة.

$E$ : الطاقة الكلية الخاصة بالذرات الحرة.

إن العيوب البلورية تعمل على تغيير الخواص الفيزيائية كالتوصيل الحراري والكهربائي وكذلك لها تأثير في تغيير الخواص الميكانيكية والبصرية للمواد الصلبة. فعلى الرغم من طموح العلماء المختصين في فيزياء الحالة الصلبة للحصول على بلورة نقية لا يوجد فيها عيوب، إلا إن الفوائد الكثيرة للعيوب في البلورات في مختلف المجالات جعلتهم يعملون على خلق العيوب في البلورات النقية. وقد تمكن الباحثون من إضافة ذرات شائبة من المغنيسيوم (Mg) الى البنية البلورية لبلورة فلوريد الليثيوم (LiF) إذ استعملت هذه البلورة (LiF: Mg) لقياس جرعات التألق الحراري (TLD) Thermoluminescence dosimetry، وايضا تستعمل كمجس لقياس كمية الأشعة التي يتعرض لها العاملون في مجال الإشعاعات. إن عملية التطعيم لبنية البلورة تتم بعدة طرائق أهمها طريقة النمو البلوري Crystal Growth وهي الطريقة المعتمدة في البحث الحالي، أو باعتماد طريقة الانتشار (Diffusion) وهناك طريقة متقدمة ودقيقة جدا وهي طريقة الغرس الأيوني (Ion Implantation). إن الذرة الإضافية يمكن أن تحتل موقعين في داخل الشبكة، فإذا احتلت الذرة الإضافية موقعاً بين الذرات فإنها تدعى بالذرة البينية Interstitial atom أما إذا احتلت موقع الذرة الأصلية فإنها تدعى بالذرة الاستبدالية [66] Substitution atom.

## Expression of Super Saturation (7-2) التعبير عن التشبع فائق

يتم التعبير عن التشبع الفائق للنظام بعدة طرائق، ويجب في البدء تحديد الوحدات الأساسية للتركيز وكذلك درجة الحرارة، ويمكن تحقيق فرط التشبع المطلوب إما عن طريق التبريد / التبخر أو إضافة مواد كرواسب، وإن تحقيق فرط الاشباع لا يكفي لبدء التبلور، إذ إن تكوين الأجنة أو النوى مع عدد من الجسيمات الصلبة الدقيقة الموجودة في المحلول، والتي يطلق عليها غالباً مراكز التبلور، هو شرط أساس لذلك. ترتبط القوة الدافعة للتركيز ( $\Delta C$ )، ونسبة التشبع الفائق ( $S$ ) والتشبع الفائق النسبي ( $\sigma$ ) ببعضها البعض على النحو التالي [23]:

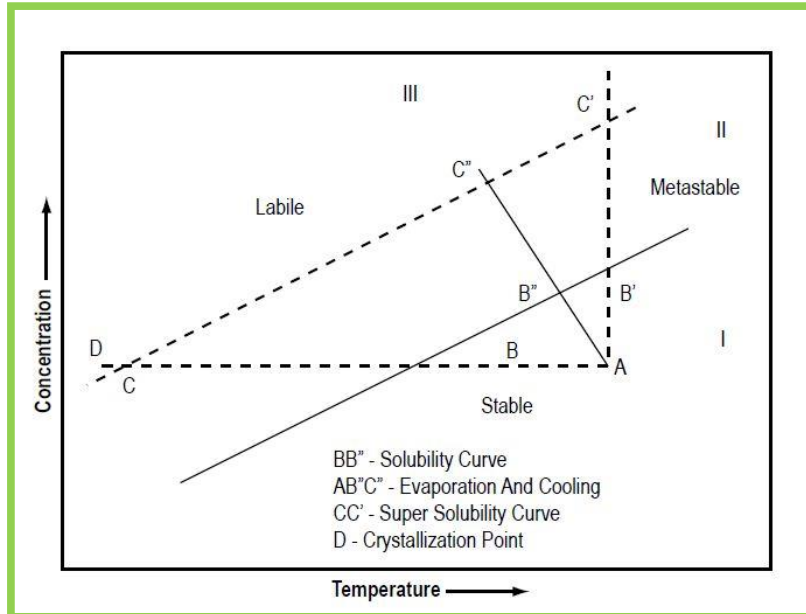
$$\Delta C = C - C^* \quad \text{القوة الدافعة للتركيز}$$

إذ  $C$  هو تركيز المحلول و  $C^*$  هو تشبع التوازن عند درجة الحرارة المعطاة.

$$S = C / C^* \quad \text{نسبة التشبع الفائق}$$

$$\sigma = (C - C^*) / C^* \quad \text{التشبع الفائق النسبي}$$

وتخضع كل عمليات الانماء من المحلول الى المنحنيات المبينة في الشكل (6-2) الذي يعرف بمخطط مايرز (Meirs).



الشكل (6-2) يوضح مخطط مايرز (Meirs) للذوبانية [67].

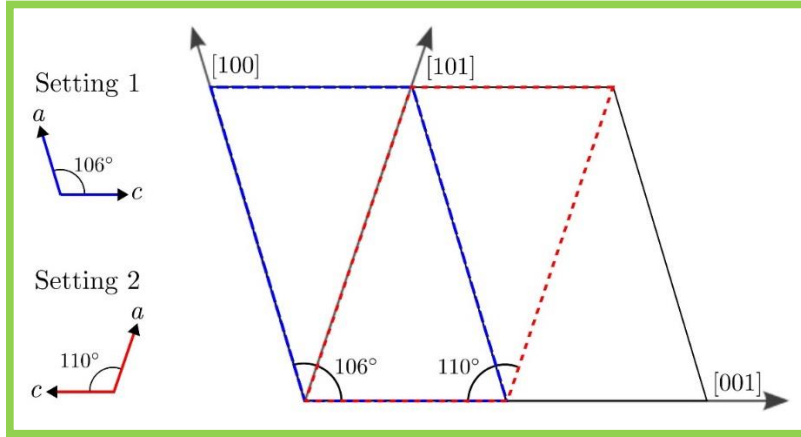
يمثل المنحني (الغامق) كل عمليات الذوبانية الاعتيادية المكونة من (مذيب / مذاب) أما المنحني المنقط العلوي فيمثل حالة فوق الإشباع. وتمثل المسافة الفاصلة بين المنحنيين الحيز شبه المستقر الذي يحدث عنده كل عمليات الانماء البلوري. وعليه يمكن تقسيم منحنيات الشكل (2-6) على ثلاث مناطق مميزة هي [68]:

- I - المنطقة المستقرة (Stable) وتمثل المنطقة تحت التشبع التي لا يحدث فيها عملية انماء بلوري.
- II - المنطقة شبه المستقرة (Metastable) التي لا يحتمل ان تحصل فيها عملية تبلور تلقائي وانما فقط يحصل انماء بلوري من خلال بذرة.
- III - منطقة فوق التشبع (Labile) التي يحصل فيها تبلور تلقائي دائما.

## (8-2) خصائص وتركيب بلورة TGS Properties and structure of TGS

Triglycine sulphate (TGS) هي بلورة فيرو كهربائية (ferroelectric) اكتشفت في عام 1956 من قبل Mathias Miller and Remeika [69]. وتعد عديمة اللون، والرائحة، حامضية، كثافتها  $1.65-1.68 \text{ g/cm}^3$ . يتم الحصول عليها عن طريق تفاعل الحامض الأميني ألفا ( $\alpha$ -amino acid) مع حامض الكبريتيك. وتنتمي هذه البلورة إلى النظام أحادي الميل (monoclinic) مع مجموعة الفضاء  $P2_1$ ؛ عدد وحدات الصيغة لكل وحدة خلية هو 2 [70]. قام Wood وجماعته في عام 1957 [70] بحساب معالمات خلية الوحدة ( $a = 9.47 \text{ \AA}$ ،  $b = 12.6 \text{ \AA}$ ،  $c = 5.71 \text{ \AA}$  و  $\beta = 110^\circ$ ). Hoshino وجماعته (1957) [71] اختار مجموعة مختلفة من المحاور وحدد معالمات الشبكة لتكون  $a = 9.15 \text{ \AA}$ ،  $b = 12.69 \text{ \AA}$ ،  $c = 5.78 \text{ \AA}$  و  $\beta = 105^\circ$ . فوق درجة حرارة كوري Curie temperature ( $T_c = 49^\circ \text{C}$ ) وعلى العموم فان بلورت TGS يكون لديها نظام أحادي الميل وتنتمي إلى فئة بلورات متماثل المركزية  $P2_1 / m$  اما عند درجة اقل من درجة حرارة كوري يختفي مستوى التناظر (مرآة) وتنتمي البلورة إلى المجموعة النقطة القطبية  $P2_1$  لنظام أحادي الميل [71].

ويلاحظ في كل من الطورين ferroelectric and paraelectric، تكون خلية الوحدة لبلورة TGS تنتمي إلى النظام احادي الميل ولديه إعدادان بديلان، تتحول زاوية أحادية الميل من  $\beta = 106^\circ$  للأعداد 1 إلى  $\beta = 110^\circ$  للأعداد 2. يتم توضيح العلاقة بين إعدادات خلية الوحدة لبلورة TGS في الشكل (7-2) ومعلمات الشبكة عند درجة حرارة الغرفة للإعدادين مدرجة في الجدول (8-2)[72].



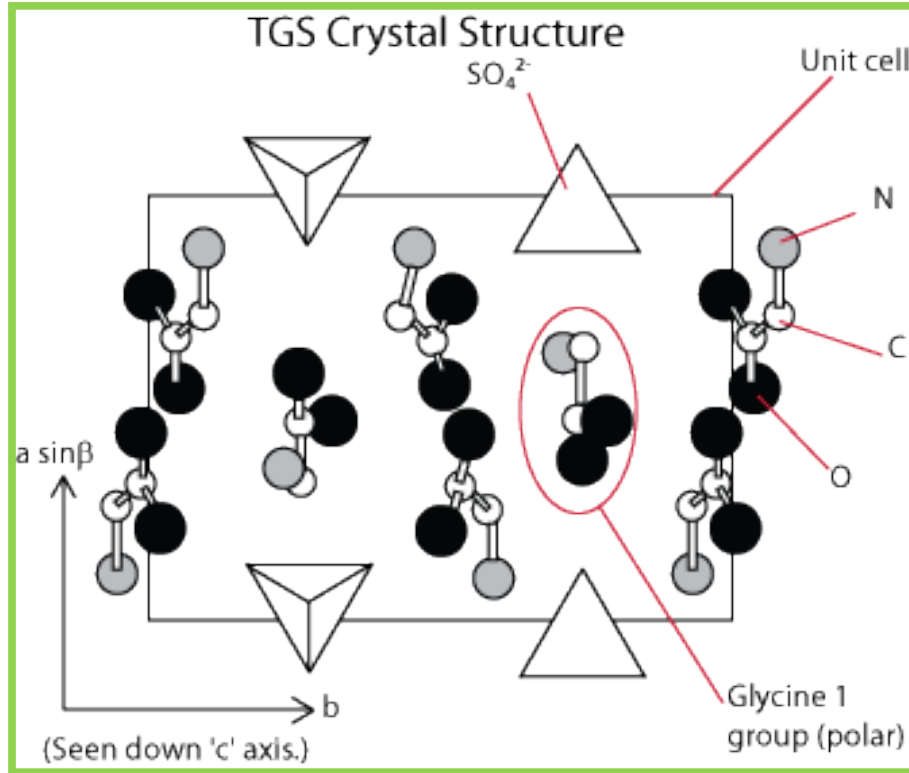
الشكل (7-2): يوضح إعدادات خلية الوحدة لبلورة TGS [72].

الجدول (1-2) معلمات الشبكة لإعدادات الخلايا البديلة من TGS في درجة حرارة الغرفة

Setting	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ °
1	9.15	12.69	5.73	105.67
2	9.40	12.69	5.73	110.33

ونجد ان تركيب TGS على طول المحور c-axis كما يظهر في الشكل (8-2) يتكون من المجموعة الجزيئية من الكلايسين ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) ويتبلور في شكلين مختلفين، في واحدة من التراكيب، ذرتي الكربون واثنين من ذرات الأوكسجين متقاربتين في حين أن ذرات النيتروجين تكون مزاحة بشكل كبير عن هذا المستوى. وتكون ذرة الكربون والنيتروجين والأوكسجين قريبة من مستوي في التركيب الآخر. كما توجد في بلورة TGS ثلاث مجموعات من الكلايسين وهي G1 و G2 و G3 [23].





الشكل (8-2) تركيب بلورة TGS على طول المحور c.

## (9-2) حيود الأشعة السينية

## X-ray diffraction

يعدّ حيود الأشعة السينية (XRD) من التقنيات المهمة في مجال توصيف المواد، وهي واحدة من أكثر الطرائق المعروفة لدراسة البنية البلورية للمواد وكما معروف فان الأشعة السينية هي أشعة كهرومغناطيسية ذات طاقة عالية تتراوح من 200 eV إلى 1 MeV، مما يجعلها بين أشعة كاما (أشعة γ) والأشعة فوق البنفسجية (UV-rays) في الطيف الكهرومغناطيسي. وتحتوي الأشعة السينية على أطوال موجية تتراوح بين (0.01- 10) nm [73]. ويعتمد قانون Bragg على التداخل بين الأشعة المنعكسة [74]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots (11-2)$$

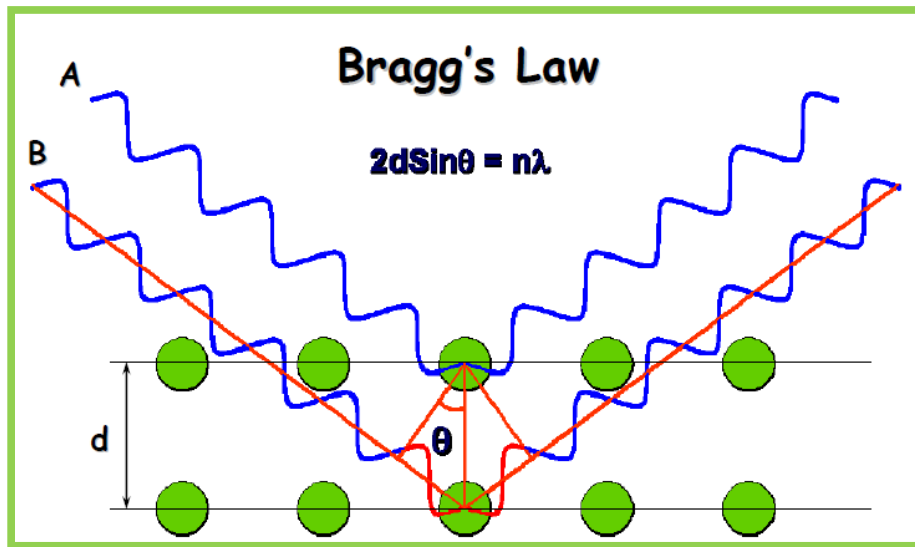
إذ  $d_{hkl}$  هو المسافة العمودية بين المستويات الذرية (Å)،  $\theta$  هي زاوية براك (degree) و  $n$  عدد صحيح يعطي رتبة الحيود،  $\lambda$  الطول الموجي للأشعة السينية وتختلف باختلاف الهدف المستعمل وتكون قيمته لهدف النحاس ( $\lambda_{Cu\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). ويوضح الشكل (10-2) تمثيلاً لتفاعل الأشعة

السينية مع المستويات البلورية المختلفة. ونظراً لكون تفاصيل نمط الحيود يرجع إلى الطبيعة المحددة للبلورة، فيمكن اعتماد الحيود لتحديد بنية البلورة.

## (10-2) حساب معلمات الشبكة البلورية وفهرستها وتصفيتها:

### (1-10-2) حساب معلمات الشبكة البلورية:

عندما تصطدم الأشعة السينية (X-ray) بالمادة تحصل عملية تداخل بين الأشعة المنعكسة مع مجموعة السطوح المميزة لمادة عند زوايا معينة تدعى زوايا براك (Bragg's Angles) والشرط الأساس أن يكون فرق المسار البصري بينهما يساوي عدداً صحيحاً من الأطوال الموجية كما مبين بالشكل (9-2)، علماً أن الطول الموجي للأشعة السينية ( $\lambda$ ) ومرتبة الحيود ( $n$ ) وزوايا براك التي ظهرت عندها كل قيمة يمكن من خلالها التوصل إلى قيم فسخ السطوح ( $d$ - spaces) بحسب العلاقة (11-2) [75].



الشكل (9-2) تحقيق قانون براك (Bragg law) للحيود البلوري.

لإجراء حسابات معلمات الشبكة يتم فهرسة طيف حيود المسحوق وهي إحدى الطرائق التي يمكن اعتمادها لاستخراج المعلومات وتحديد معلمات خلية الوحدة، وتعد عملية الفهرسة الخطوة الأولى في مسار تعيين التركيب البلوري من بيانات حيود المسحوق إذ تتم فهرسة مسارات الحيود في حالة معرفة النظام البلوري للمادة بتحديد زوايا براك الملاحظة ( $\theta_{obs}$ ) من طيف الحيود وحساب الدالة  $\sin^2\theta$ ، إذ يتم فيها إجراء المعالجة الرياضية عملياً للزوايا الملاحظة من الطيف،

اذ لكل نظام بلوري صيغة رياضية يربط فيها بين  $(\sin\theta_{cal})$  و معاملات ميلر (hkl) ففي النظام المكعب (Cubic system) مثلاً , تكون العلاقة بين أبعاد خلية الوحدة (a , b , c) و فسخ المستويات البلورية d [76] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \dots\dots\dots (12-2)$$

ومن تربيع قانون براك

$$d^2 = \frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} \dots\dots\dots (13-2)$$

وبتعويض المعادلة (12-2) في (13-2) ينتج

$$\sin^2\theta_{cal} = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \right) \dots\dots\dots (14-2)$$

اما التركيب احادي الميل تكون العلاقة بين أبعاد خلية الوحدة (a , b , c) و فسخ المستويات البلورية فان d تعطى بموجب العلاقة الآتية [77] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos\beta}{ac} \right) \dots\dots\dots (15-2)$$

واللحصول على ابعاد خلية الوحدة بشكل دقيق، فيعتمد في ذلك على برامج مختلفة لحساب وتصفية ابعاد خلية الوحدة من بيانات طيف حيود مسحوق الاشعة السينية، وفقاً لزاويا انعكاسات براك، ومعاملات ميلر. وتتم هذه العملية بمساعدة الحاسوب باستخدام طرائق تحليلية مختلفة لمعالجة البيانات، ولغرض الحصول على معاملات الشبكة بدقة أكبر ينبغي اجراء عملية تصفية (Refinement) بأحدى الطرائق المتاحة [78].

### (2-10-2) تصفية معاملات الشبكة

ان الهدف الأساس لاجراء عملية التصفية (Refinement) هو الحصول على معاملات الشبكة بدقة عالية إذ تتم عملية تصفية لتصحيح العوامل المؤثرة في دقة هذه المعاملات. باعتماد تحليلات ريتفيلد (Rietveld Analysis) إذ إن الفكرة الأساسية من عملية تصفية ريتفيلد هي لحساب نمط مسحوق حيود الاشعة السينية بأكمله عن طريق اعتماد مجموعة متنوعة من المعاملات. ولتحسين مجموعة مختارة من هذه المعايير عن طريق التحليل، ولقد تم استخراج أكبر كمية ممكنة

من المعلومات التي كانت تبقى مخفية في طيف الحيود ولا يمكن إظهارها باعتماد طرائق التصفية التي تعتمد على الشدة المتكاملة وقد تم حل مشكلة تراكم القمم باعتماد تصفية ريتقيليد من خلال ملاءمة (Matching) كامل طيف الحيود الملاحظ والمحسوب. وتستند الأسس الرياضية لتصفية ريتقيليد الى عدد من المعادلات التي تضم معاملات متنوعة لها علاقة بعملية التصفية وعلى افتراض إن طيف الحيود المحسوب يعطى حيث تمثل الشدة ( $y_{ci}$ ) دائماً على المحور العمودي وزاوية الحيود ( $2\theta$ ) على المحور الأفقي فقد تم تطوير علاقة رياضية لحساب الشدة ولطور أحادي، وقد تم تقريبها بتعبير تحليلي يتضمن تأثيرات المعلمات التركيبية وأجهزة القياس [78-81].

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F|^2 \Phi (2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \dots (16-2)$$

$y_{ci}$  : الشدة المحسوبة عند النقطة ( $i$ ) ، والنقطة ( $i$ ) تأخذ القيم من 1 إلى عدة آلاف من المسح التدرجي تمثل ( $\Delta 2\theta$ ).

$K$  : يمثل الثلاثي ( $hkl$ ) ، معاملات ميلر لانعكاسات براك.

$L_K$  : تضم عوامل لورنز والاستقطاب وحد التعددية الذي يعتمد على التناظر .

$\Phi$  : دالة الانعكاس للشكل الجانبي ( Reflection Profile function ) .

$O_K$  : التوجيه التفضيلي الذي يحسب للتوزيع غير المثالي (غير العشوائي) لتوجيه البلورات .

$A$  : عامل الامتصاص الذي يعتمد على سمك العينة .

$y_{bi}$  : قيمة الشدة الخلفية لعدد  $i_{th}$  من نقاط البيانات .

$\theta_i$  : الموقع الزاوي المقاس (measured position) .

$\theta_K$  : الموقع الزاوي المحسوب (Calculated position) لقمة براك وهو مصحح من تأثير ترحزح نقطة الصفر للعداد .

$F_K$  : عامل التركيب لعدد  $K_{th}$  من انعكاسات براك وهو يعطى بالصيغة الآتية :

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp [ 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) ] \exp [-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2 ] \dots (17-2)$$

إذ ان

hkl : معاملات ميلر لعدد  $K_{th}$  من الانعكاسات .

$x_j, y_j, z_j$  : الاحداثيات الذرية لعدد  $j_{th}$  من الذرات في الانموذج .

$N_j$  : مضاعف اشغال الموقع (Site occupancy multiplier)

$B_j$  : معلم الازاحة الذرية (عامل درجة الحرارة) وهو لتقريب متمائل الخواص الاتجاهية (Isotropic) لعدد  $j_{th}$  من الذرات .

S : عامل التدرج ويمثل التقدير الكمي للملائمة بين البيانات الملاحظة والمحسوبة، وهو الكمية التي يتم تصغيرها خلال تصفية المربعات الصغرى لتحسين انموذج البنية البلورية، ويعبر عنه بالعلاقة الآتية [78-81] :

$$S = \sum_i W_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \dots\dots\dots(18-2)$$

إذ ان :

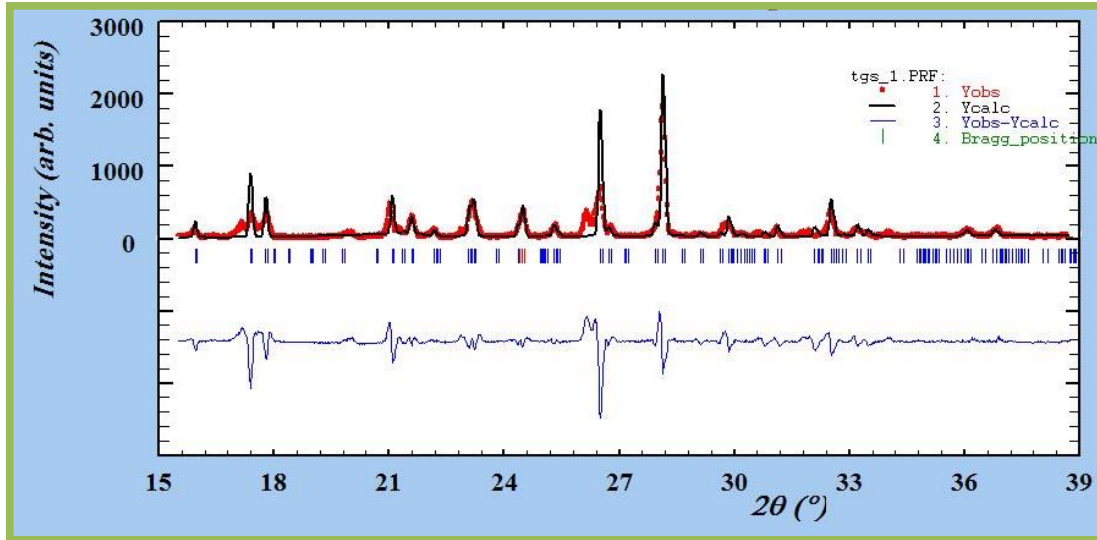
$y_{oi}, y_{ci}$  : الشدة الملاحظة والمحسوبة على التوالي لعدد  $i_{th}$  من نقاط البيانات .

$W_i$  : عامل التوزين weighing لنقطة  $i$  ويتم حسابه عند تلك النقطة بالعلاقة الآتية

$$W_i = 1/y_{oi} \dots\dots\dots(19-2)$$

### (3-10-2) برنامج Fullprof لتصفية البنية البلورية

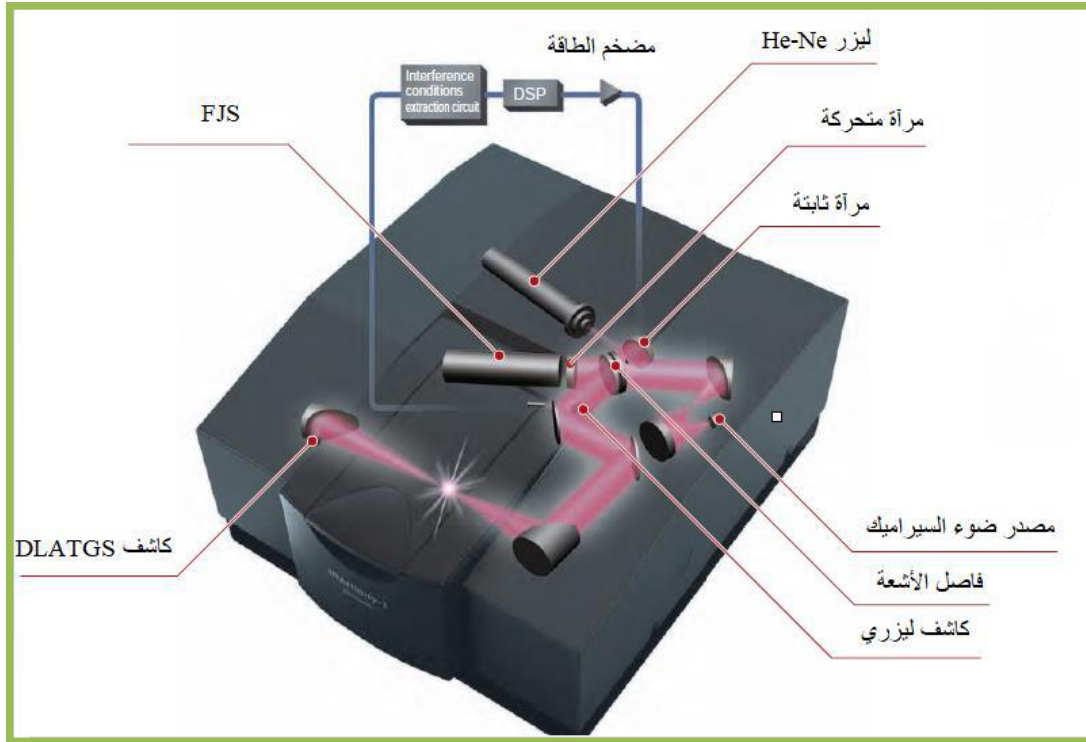
برنامج Fullprof يتميز عن بقية البرامج الخاصة بإجراء عملية تصفية معلمات الشبكة الذي يعتمد على تحليلات ريتفيلد (Rietveld Analysis) لتصفية البنية البلورية مع بعض التطور. إذ يعطي بيانات أكثر دقة لمعلمات الشبكة من خلال مطابقة كامل لطيف الملاحظة الذي تم الحصول عليه من بيانات حيود الاشعة السينية وطيف الحيود المحسوب الذي يقوم البرنامج بحسابه بناء على معطيات الادخال كما في الشكل (10-2). ويتم فهرسة أطيف الحيود لجميع العينات باستعمال برنامج (Dievol) للفهرسة الذي يقوم بالتقاط الذروات واجراء الحسابات اللازمة لعملية الفهرسة.



الشكل (10-2) يوضح تصفية ريتفيليد لنمط حيود مسحوق بلورة TGS، الخطوط ذات النقاط الحمراء تمثل الطيف الملاحظ والخطوط السوداء المتصلة تمثل الطيف المحسوب والخط الأزرق يمثل الفرق بين الطيف الملاحظ والمحسوب والخطوط الزرقاء العمودية تمثل مواقع انعكاس براك

## (11-2) مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فوريير

تعد تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل الطرائق التحليل المتبعة في المختبرات [82]. إذ تركز تقنية مطياف الأشعة تحت الحمراء المزود بمحول فوريير Fourier Transform Infrared (FTIR) على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، ويتم تحويلها إلى طاقة دوران أو طاقة اهتزاز، وبما أن طاقة الاهتزاز أكبر من الدوران [83] فإن أي تغيير في طاقة الاهتزاز يرافقه عدة تغيرات في طاقة الدوران مما يؤدي إلى إنتاج حزم امتصاص اهتزاز-دوران (Vib – Rot)، ويجدر الإشارة إلى أن المجال (4000 – 400)  $\text{cm}^{-1}$  يوافق مجال طاقة إهتزاز جزيئات المادة، حيث هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية لهذا يمكن أن نجد فيها معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [82]. والجدير بالذكر ان مبدأ جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، ينقسم الشعاع الوارد من المصدر على حزمتين متساويتين بواسطة مؤشر الحزمة الأولى توجه إلى المرآة الثابتة، أما الحزمة الثانية توجه إلى المرآة المتحركة. يتم تجميع هذان الشعاعان بعد ذلك في نفس المسار وينفذ من العينة المراد دراستها إلى الكاشف ويتم تسجيلها، كما هو موضح في الشكل (11-2)، وتم مقارنتها بالمرجع، لتعطي في النهاية الطيف المطلوب [85،84].



الشكل (2-11) يوضح مسار الأشعة داخل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [86].

## (2-12) امتصاص الأشعة تحت الحمراء Absorption of Infrareds Rays

عندما تمتص جزيئات المادة الأشعة تحت الحمراء، تحدث إثارة لذرات المادة وتكون على صورة اهتزاز أي بمعنى آخر يحدث انتقال اهتزازي للذرات بالنسبة إلى بعضها بعضاً في الجزيء مما يؤدي إلى تغيير دوري في طول الأواصر الكيميائية أو تغيير في الزاوية بين الأواصر في الجزيء. وقد تنتج كل حركة اهتزازية من حركة ذرتين أو مجموعة من الذرات، ويعتمد طول الموجة أو التردد الذي يحدث عنده الامتصاص على العوامل الآتية [87]:

1. كتلة الذرة النسبية.
2. قوة الأواصر المكونة للجزيء.
3. الشكل الهندسي للذرات في الجزيء.



## Types of Molecular Vibration (1-12-2) انواع الاهتزازات الجزيئية

### Stretching Vibrations

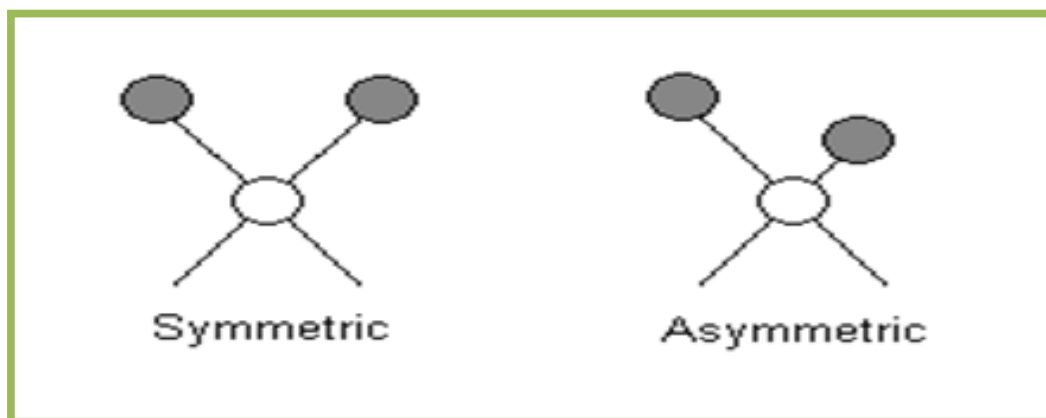
### 1. الاهتزاز بالتمدد والانكماش

ينشأ بين ذرتين مرتبطتين معاً ويكون هذا التمدد والانكماش على محور الاصرة بين الذرتين على طول محور الرابطة أي يحصل تغيير في المسافة بين الذرتين (طول الاصرة) من دون تغيير في المحاور والزوايا بين الاواصر [88,87].

وينقسم هذا الاهتزاز على نوعين:

(a) تمدد وانكماش اهتزازي بسيط ومعزول الذي يشمل تمدد رابطة واحدة فقط مثل الاصرة الموجودة في الكربونيلية (C=O) في الأستون.

(b) تمدد وانكماش اهتزازي مزدوج، وهذا النوع يشمل تمدد رابطتين أو أكثر في الوقت نفسه مثل الأصرتين في جزيء الميثيلين (H – C – H) وفي هذا النوع من الاهتزاز يحدث نوعان من التمدد والانكماش الاهتزازي المزدوج وهما، أولاً تمدد وانكماش مزدوج متماثل (symmetrical stretching) وفيه يحدث تمدد أو انكماش للرابطين في الوقت نفسه. ثانياً تمدد وانكماش مزدوج غير متماثل (Asymmetric Stretching) وفيه تتمدد احدى الروابط بينما تنكمش الأخرى في نفس اللحظة وبطريقة متزامنة كما يتضح من الشكل (2-2).



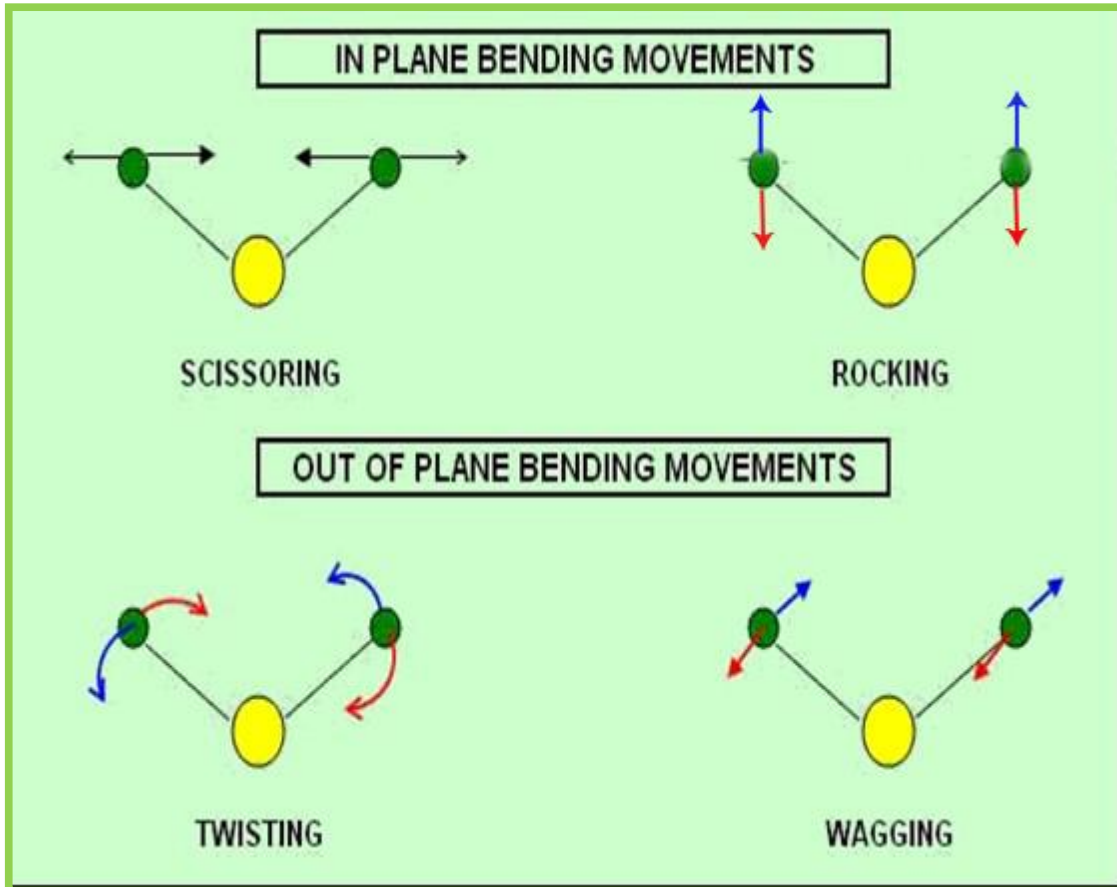
الشكل (2-2): يوضح التمدد والانكماش المزدوج المتماثل وغير المتماثل [87].

## Bending Vibrations

## 2. الاهتزاز بالانحناء

عند ترددات معينة تتغير زوايا الاواصر (الزاوية بين الرابطتين) مما يؤدي الى حركة الذرات في اتجاه اخر غير اتجاه محور الاصرة، وقد تكون حركة الذرات في مستوى الأصرتين أو خارج مستوى الأصرتين، وينقسم الاهتزاز بالانحناء على اربعة أنواع [88,87]:

- (a) اهتزاز **Rocking**: إذ تتأرجح الوحدة التركيبية الى الخلف والى الأمام في مستوى الاتزان نفسه.
- (b) حركة مقص **Scissoring**: إذ تتقارب وتتباعد الذرتان غير المرتبطتين سوياً بالنسبة لبعضهما بحركة تشبه حركة المقص في مستوى الاتزان نفسه.
- (c) تأرجح **Wagging**: إذ تتأرجح الوحدة التركيبية (غير الخطية) ثلاثية الذرة الى الخلف والى الأمام خارج مستوى الاتزان المشكل من الذرة وروابطها.
- (d) التواء **Twisting**: إذ تلف الذرات حول الرابطة بينها وبين باقي الجزيء خارج مستوى الاتزان كما مبينة في الشكل (2-13).



الشكل (2-13) يوضح اشكال الاهتزاز بالانحناء [87].

## (13-2) الخواص البصرية

## Optical properties

تعد دراسة الخصائص البصرية للمواد مثيرة للاهتمام لأسباب عديدة، أولاً، يتطلب استعمال المواد للتطبيقات البصرية مثل الألياف البصرية والطلاء العاكس ومرشحات التداخل تشخيصاً دقيقاً لخصائصها البصرية وثانياً، يمكن النظر إلى الخواص البصرية لجميع المواد على تركيب الحزمة الإلكترونية، والخصائص الكهربائية، والتركيب الذري [89، 90].

(1-13-2) معامل الامتصاص ( $\alpha$ )

## Absorption Coefficient

يعرف معامل الامتصاص (Absorption Coefficient) على أنه نسبة النقصان في طاقة الإشعاع الساقط لوحدة المسافة، باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط ( $h\nu$ ) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم طاقته وكذلك يعتمد على خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة [91, 92]. ويرتبط معامل الامتصاص بالامتصاصية بالمعادلة الآتية [93]:

$$\alpha = 2.303 \left( \frac{A}{d} \right) \dots\dots\dots (20-2)$$

إذ إن:

$\alpha$  : معامل الامتصاص، ويقاس بوحدات ( $\text{cm}^{-1}$ ).

A: الامتصاصية

d: سمك العينة (cm) .

من خلال معرفة قيمة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) يمكن تحديد طبيعة الانتقالات الإلكترونية الحاصلة فإذا كانت قيمة معامل الامتصاص عالية، ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ، فذلك يدل على احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر، أما إذا كانت قيمة معامل الامتصاص قليلة، ( $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ، فذلك يدل على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [94].

## Electronic Transfers

## (2-13-2) الانتقالات الإلكترونية

تعد دراسة الخصائص البصرية من أهم الدراسات لتحديد التحولات الإلكترونية التي تحدث داخل المادة الصلبة. من خلال هذه الدراسة ، يمكننا تحديد فجوة الطاقة (على سبيل المثال) للمواد الصلبة التي تساعد على استعمال المواد في العديد من التطبيقات الإلكترونية [95]. تحدث التحولات الإلكترونية بين نطاقات التكافؤ والتوصيل ، نتيجة لامتناس الإشعاع الذي يقسم هذه التحولات إلى مباشرة وغير مباشرة وقد وصفت المعادلة التجريبية الآتية هذه التحولات [96]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^r \dots (21-2)$$

إذ ،  $(\alpha)$  : يمثل معامل الامتناس ،  $(h\nu)$  : هو طاقة الفوتون الساقط ،  $(B)$  : كمية ثابتة لا تتغير مع طاقة الفوتون ، وترتبط مباشرة بخصائص المادة واحتمالية الانتقال،  $(E_g)$  : قيمة فجوة الطاقة،  $(r)$  : ثابت يعتمد على المادة ونوع الانتقال البصري إذا كان مباشر أو غير مباشر [97] . وتقسم الانتقالات الإلكترونية على نوعين:

## Direct Transition

## 1. الانتقال المباشر

يحدث هذا النوع عندما يكون كل من الجزء السفلي من نطاق التوصيل وأعلى نطاق التكافؤ في نفس النقطة (K-space) ولها نفس قيمة ناقل الموجة (K=0) وهذا ما يسمى بالانتقال المباشر المسموح، (Direct Allowed Transition) (r=1/2). أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي مع وجود قيمة ثابتة لمتجه الموجة (K=0) قبل الانتقال وبعده فأن هذا الانتقال يسمى الانتقال المباشر الممنوع، (Direct Forbidden Transition) (r=2/3) [98].

## Indirect Transition

## 2. الانتقال غير المباشر

في الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة يكون الجزء السفلي من نطاق التوصيل وأعلى نطاق من التكافؤ في مناطق مختلفة. يتطلب هذا النوع من الانتقال امتناس أو انبعاث من الفوتونات من أجل حفظ الزخم الناتج عن تغيير موجة الإلكترون. فيكون (r=2) للانتقال غير المباشر المسموح و(r=3) للانتقال غير المباشر الممنوع [98].

**Optical Parameters****(14-2) الثوابت البصرية****Transmittance****1. النفاذية**

هي النسبة بين كثافة الضوء النافذ وكثافة الضوء الساقط وتعطى بالعلاقة الآتية [99]:

$$T = \frac{I_t}{I_o} \dots\dots\dots (22-2)$$

**Absorbance****2. الامتصاصية**

الامتصاصية او الكثافة البصرية يمكن ان تعرف على انها اللوغاريتم المعكوس للنفاذية ويمكن ان يعبر عنها بالمعادلة الآتية [100]:

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_o}{I} \dots (23-2)$$

الفصل الثالث

الجانب العملي

**Experiment**

## Introduction

## (1-3) المقدمة

تم في هذا الفصل تحضير كبريتات ثلاثي كلايسين (TGS) وبعد ذلك تم استعمال مسحوق TGS في أنماء بلورات نقية وأخرى مطعمة بأيوني المنغنيز (Mn) والألومنيوم (Al) كل على انفراد، كما اجري تغيير حامضية المحلول المستعمل لأنماء باعتماد تقنية التبخر البطيء. كذلك تضمن الفصل شرح للمواد الأولية والأجهزة التي استعملت في عمليتي التحضير وقياس الخصائص التركيبية والبصرية وغيرها.

## Raw Materials

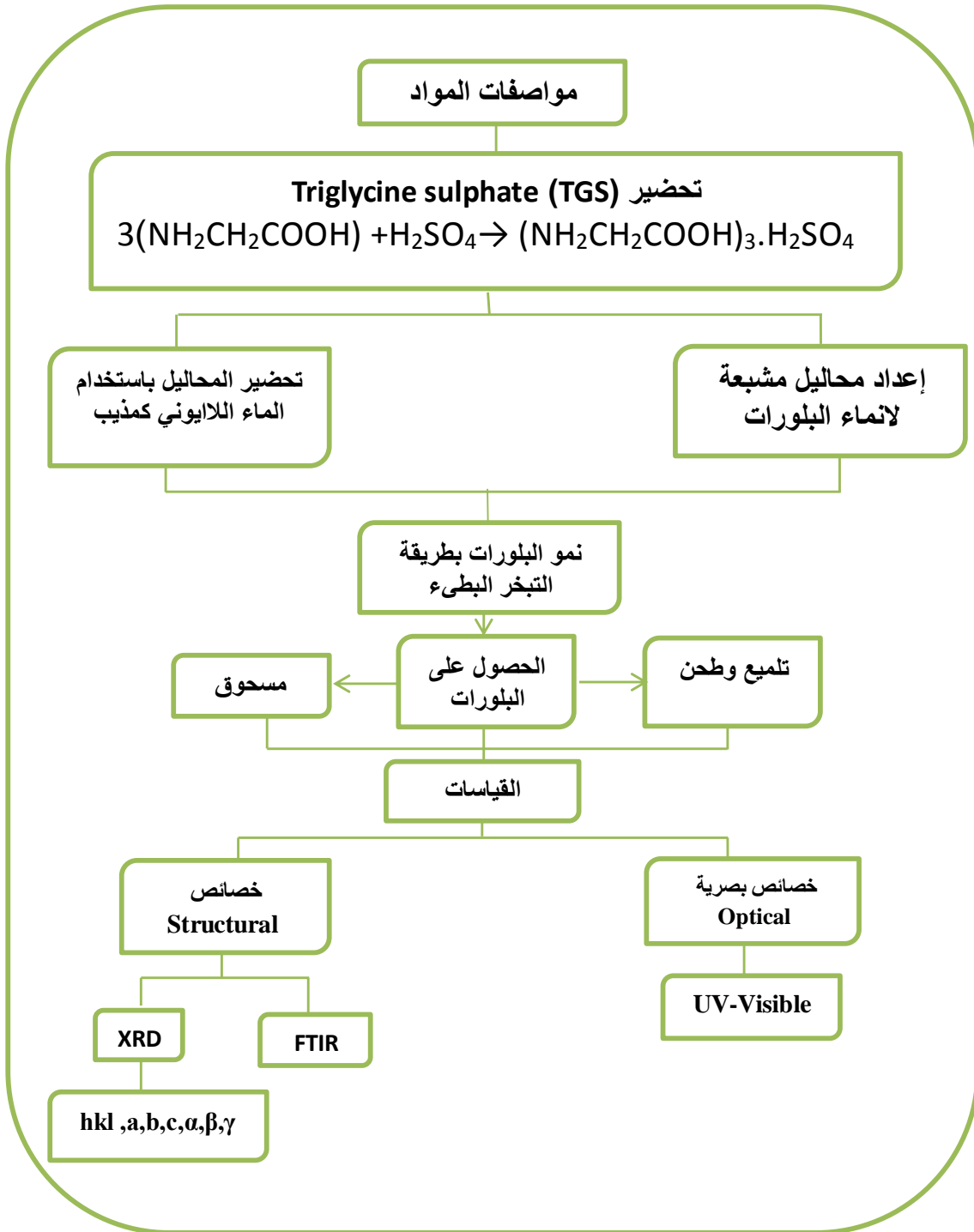
## (2-3) المواد الأولية

من المتطلبات الاساسية لعملية الانماء البلوري هي معرفة المواصفات والخصائص للمواد الاولية المستعملة في عملية الانماء من حيث الوزن الجزيئي والتركيب البلوري والكثافة والنوبانية ونوعية المذيب [101]. والجدول (1-3) يبين المواد المستعملة بالبحث ومناشئها وبعض خصائصها.

الجدول (1-3) يبين بعض صفات المواد الاولية المستعملة

Materials	Formula Chemistry	Molecular weight g/mol	Purity %	Melting point °C	Density g/cm <sup>3</sup>	Company
Glycine	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	75.07	99	233	1.607	MERCK
Manganese sulfate	MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	169.02	98	700	2.95	General Purpose reagent BDH
Aluminum sulfate	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 16H <sub>2</sub> O	630.38	98	770	2.83	MERCK
concentrated sulphuric acid	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.079	98	10.31	1.84	General Purpose reagent BDH

لقد تم تحضير البلورات النقية (TGS) والمطعمة وفقا للخطوات المبينة في المخطط (1-3)



الشكل (1-3) مخطط يوضح الخطوات المتبعة لأجراء عملية الانماء البلوري خلال الدراسة الحالية.



## Instrument

## (3-3) الأجهزة المستخدمة

استعملت الأجهزة الآتية في عملية تحضير وانماء البلورات:

## Magnetic stirrer

## (1-3-3) الهزاز المغناطيسي

يتكون الهزاز المغناطيسي Magnetic stirrer في الأساس من مغناطيس يدور بفعل مغناط صغيرة موضوعة على مروحة دوارة وبسرعة مختلفة متصلاً بمحرك كهربائي بينما تغمر القطعة المغناطيسية (Magnetic bar) في السائل وحين يدور المغناطيس السفلي تتأثر القطعة المغناطيسية المغمورة في السائل وتحاول الدوران بنفس اتجاه المغناطيس المدار دون أي اتصال ميكانيكي بينهما. وقد استعمل الخلاط المغناطيسي نوع Gallenbamb with hot plate regulator كما في الشكل (2-3).



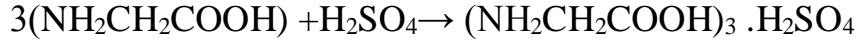
الشكل (2-3) (a) الخلاط المغناطيسي (b) القطعة المغناطيسية

## (2-3-3) الميزان الإلكتروني الحساس sensitive electronic balance

الميزان الإلكتروني الحساس من الأجهزة الضرورية في المختبرات العلمية، لأنه يستعمل في تحديد الكميات المطلوبة من المادة المراد قياس كتلتها عند القيام بعملية التحضير في المختبر. له كفة واحدة وعداد رقمي يبين النتيجة (الكتلة) بشكل مباشر وله قدرة عالية على تحديد كتل المواد بدقة. وقد استعمل الميزان الرقمي ذو الدقة (4 Digit) المجهز من شركة KERN من النوع ABS 320-4N Analytical Balance.

**(4-3) تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين TGS**

تم تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين عن طريق إذابة 25.5 g من مادة الكلايسين (glycine) في محلول مكون من 8.5 mL من  $H_2SO_4$  و 50 mL من الماء اللايوني وتم تسخينه الى درجة حرارة  $50^\circ C$  لكي يتفاعل glycine مع حامض الكبريتيك للحصول على TGS:



ولضمان الذوبان التام للمواد تم تحريكها جيداً باستخدام الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) كما يتم ضبط درجة حرارة الخليط للحصول على محلول متجانس. بعد ذلك يتم تصفية المحلول ونقله إلى دورق كبير نسبياً، ليسمح للمحلول بأن يتبخر في درجة حرارة الغرفة وفي غضون 6 أيام تم تبخير 80% من المذيب وتم الحصول على بلورات مختلفة الأحجام والأشكال. وقد تم إعادة العملية عدة مرات للحصول على كمية كافية من TGS للبدء في عملية الانماء البلوري.

**(5-3) الانماء البلوري لكبريات ثلاثي الكلايسين بطريقة التبخر البطيء**

أذيبت كميات مختلفة من مسحوق كبريتات ثلاثي الكلايسين للحصول على نسب مولارية مختلفة حيث كانت النسب المولارية (0.5,1,1.25,1.5,2)M من مسحوق كبريتات ثلاثي الكلايسين على انفراد في 50 mL من الماء اللايوني. وباستخدام العلاقة (1-3) تم الحصول على التركيز المولاري المطلوب.

$$M = (Wt / Mwt) \cdot (1000/V) \dots \dots \dots (1-3)$$

إذ:

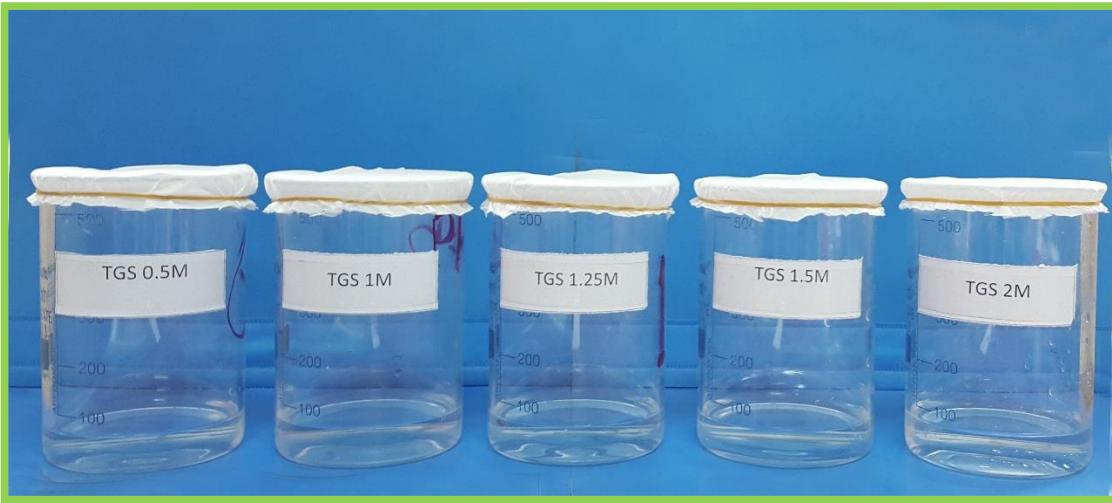
M : التركيز المولاري المطلوب من المحلول

Mwt (g/mol): الوزن الجزيئي لمادة Triglycine sulphate،

Wt (g) : الكتلة.

V : حجم المذيب (mL).

وبعد اذابة النسب المولارية المحددة من مسحوق TGS كل على انفراد في ورق زجاجي تم وضعه بعد ذلك على الخلاط المغناطيسي في درجة حرارة الغرفة لأجل التحريك المستمر وتجانس المحلول لمدة معينة لحين ضمان الذوبان التام. إن عملية الانماء تمت في وعاء التبلور المنتظم كما في الشكل (3-3) لضمان إمكانية انماء بصورة طبيعية، واغلاق بغطاء مثقب للسيطرة على تبخر المذيب، وترك في مكان نظيف ومعزول بعيد عن الحركة والاهتزازات وبعد مرور عدة أيام بدأت البلورات بالظهور. والجدول (2-3) يبين الكتل، والمولارية ودرجات الحرارة لبلورات Triglycine sulphate النقية.



الشكل (3-3) طريقة التبخير البطيء لكبريتات ثلاثي الكلايسين مع نسب المولارية مختلفة.

الجدول (2-3) يبين الكتل والمولارية ودرجات الحرارة الانماء لبلورات TGS النقية.

رمز العينة	الكتل (g)	المولارية (M)	كمية الماء (mL)	درجة الحرارة (°C)
TGS 0.5M	8.081	0.5	50	R.T (34)
TGS 1M	16.163	1	50	R.T(34)
TGS 1.25M	20.204	1.25	50	R.T(34)
TGS 1.5M	24.245	1.5	50	R.T(34)
TGS 2M	32.327	2	50	R.T(34)

### (6-3) الانماء البلوري لكبريتات ثلاثي الكلايسين في وسط حامضي pH بطريقة التبخر البطيء

أضيفت بضع قطرات من حامض الكبريتيك المركز ( $H_2SO_4$ ) في 50 mL من الماء اللايوني في دورق زجاجي سعته 500 mL واصبح الرقم الهيدروجيني pH (3,4,5,6) كلا على انفراد بعد ذلك تم إضافة مسحوق كبريتات ثلاثي الكلايسين بنسبة مولارية 0.5M لكل رقم الهيدروجيني (pH) ثم وضع الدورق على الخلاط المغناطيسي (Magnetic stirrer) في درجة حرارة الغرفة ( $34^{\circ}C$ ) مع التحريك المستمر وبعد ذوبان المواد بالكامل تم تغطية بيكرات التي تحتوي على محلول TGS في وسط حامضي معين بغطاء مثقب كما في الشكل (4-3) للسيطرة على عملية التبخر وتركها في مكان نظيف ومعزول بعيد عن الحركة والاهتزازات، وبعد مرور عدة أيام اكتمال عملية الانماء بالكامل وحصلنا على البلورات.

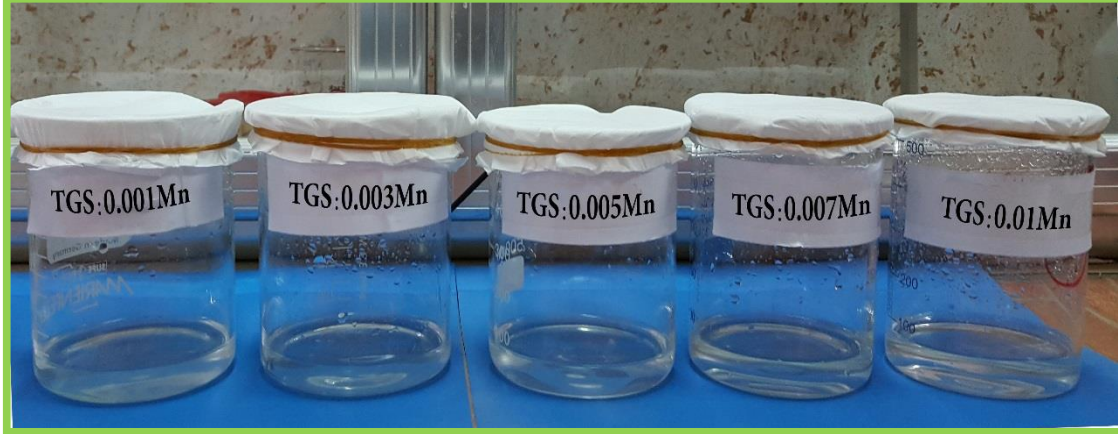


الشكل (4-3) طريقة التبخر البطيء لكبريتات ثلاثي الكلايسين في وسط حامضي.

### (7-3) الانماء البلوري لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز بطريقة التبخر البطيء

تم اذابة كبريتات ثلاثي الكلايسين في 50 mL من الماء اللايوني في دورق زجاجي، مع نسبة مولارية مختلفة (0.001,0.003,0.005,0.007,0.01) من كبريتات المنغنيز كشائبة كل على حده في الدورق سعته 500 mL، بعد ذلك وضع الدورق الزجاجي على الخلاط المغناطيسي (Magnetic stirrer) لأجل التحريك المستمر وتجانس المحلول لمدة معينة لحين ضمان الذوبان التام في درجة حرارة الغرفة وبعد اكتمال عملية الذوبان يتم غطاء البيكرات التي تحتوي على محلول TGS المطعمة بأيون المنغنيز (Mn) بغطاء مثقب كما في الشكل (5-3) للسيطرة على

عملية التبخر. وبعد مرور عدة أيام اكتمال عملية الانماء بالكامل وحصلنا على بلورات. وفي الجدول (3-3) تظهر الكتل لكبريتات ثلاثي الكلايسين وكبريتات المنغنيز ( $MnSO_4 \cdot H_2O$ ) المستعملة في تحضير البلورات.



الشكل (5-3) طريقة التبخر البطيء لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيونات المنغنيز.

الجدول (3-3) يبين الكتل لكبريتات ثلاثي الكلايسين وكبريتات المنغنيز

رمز العينة	الكتل		كمية الماء (mL)
	TGS (g)	$MnSO_4 \cdot H_2O$ (g)	
Pure TGS	8.081	0	50
TGS:0.001Mn	8.073	0.0042	50
TGS:0.003Mn	8.057	0.0126	50
TGS:0.005Mn	8.041	0.0211	50
TGS:0.007Mn	8.025	0.0295	50
TGS:0.01Mn	8.001	0.0422	50



### (8-3) الانماء البلوري لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم بطريقة التبخير البطيء

وبالطريقة السابقة نفسها حضر المحلول من إضافة كبريتات ثلاثي الكلايسين مع نسب مولارية مختلفة من ايونات الألومنيوم وفي الجدول (3-4) تظهر الكتل لكبريتات ثلاثي الكلايسين وكبريتات الألومنيوم المستعملة في تحضير البلورات، وكمية الماء اللايوني.



الشكل (6-3) طريقة التبخر البطيء لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيونات الألومنيوم.

الجدول (3-4) يبين الكتل لكبريتات ثلاثي الكلايسين وكبريتات الألومنيوم

رمز العينة	الكتل		كمية الماء (mL)
	TGS (g)	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (g)	
TGS Pure	8.081	0	50
TGS:0.001Al	8.073	0.0157	50
TGS:0.003Al	8.057	0.0472	50
TGS:0.005Al	8.041	0.0787	50
TGS:0.007Al	8.025	0.1103	50
TGS:0.01Al	8.001	0.1575	50

**Structure Measurements (9-3) القياسات التركيبية:****X-Ray Diffraction Technique (1-9-3) تقنية حيود الأشعة السينية:**

تم تسجيل حيود الأشعة السينية للبلورات النامية لتحديد بنية البلورة باستعمال جهاز (SHIMADZU 6000 Japan)، إذ كان الهدف  $\text{CuK}\alpha$  بطول موجي  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  مع تيار وجهد التشغيل بمقدار 30 mA و 40 KV على التوالي. ويبين الشكل (7-3) الجهاز المستعمل في هذه الدراسة.



الشكل (7-3) صورة فوتوغرافية لجهاز X-Ray Diffraction

**Infrared (FTIR) Spectroscopy (2-9-3) مطياف الأشعة تحت الحمراء**

هي التقنية الأكثر استعمالاً في الدراسات المخبرية إذ تتميز بخصائص كثيرة وغير مكلفة كما تتطلب كميات صغيرة من المادة المراد فحصها [82]. تم تسجيل أطياف FTIR للبلورات النامية، باستخدام (Beijing Rayleigh Analytical Instrument Corporation WQF-520 FT-IR Spectrometer) لمدى من الأطوال الموجية التي تتراوح  $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$  وذلك لدراسة ومعرفة الأنماط الاهتزازية للمجاميع المكونة لهذه الذرات ويوضح الشكل (8-3) صورة جهاز FTIR المستعمل في الدراسة.



الشكل (8-3) صورة فوتوغرافية للجهاز Infrared (FTIR) Spectroscopy

### (10-3) قياس الخصائص البصرية Optical properties measurement

#### (1-10-3) مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية UV-Visible spectroscopy

يُعرف أيضًا التحليل UV-Visible spectroscopy باسم التحليل الطيفي الإلكتروني [102]. وتشمل قياس الخصائص البصرية كل من أطيف النفاذية وأطيف الامتصاص للبلورات المنمأة. باستخدام جهاز UV-Visible 1800 double beam spectrophotometer (Shimadzu). صورة الجهاز (UV-Visible 1800) كما مبين في الشكل (9-3).



الشكل (9-3) صورة الجهاز (UV-Visible 1800)



الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

***Results and Discuss***

## النتائج والمناقشة

## Results and Discussion

## (1-4) المقدمة

## Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة نتائج تحضير وانماء بلورات TGS وتأثير حامض الكبريتيك المركز ( $H_2SO_4$ ) والتطعيم في هيئة البلورات النامية. ويشمل أيضا دراسة بعض الخواص للبلورات النامية مثل الدراسات التركيبية بوساطة حيود الأشعة السينية للتأكد من التركيب البلوري للبلورات النامية عن طريق ايجاد ثوابت الشبكة وطيف الأشعة الحمراء FTIR ودراسة الخواص البصرية باعتماد تقنية UV-Visible.

## (2-4) ظروف التبلور وحجم بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين

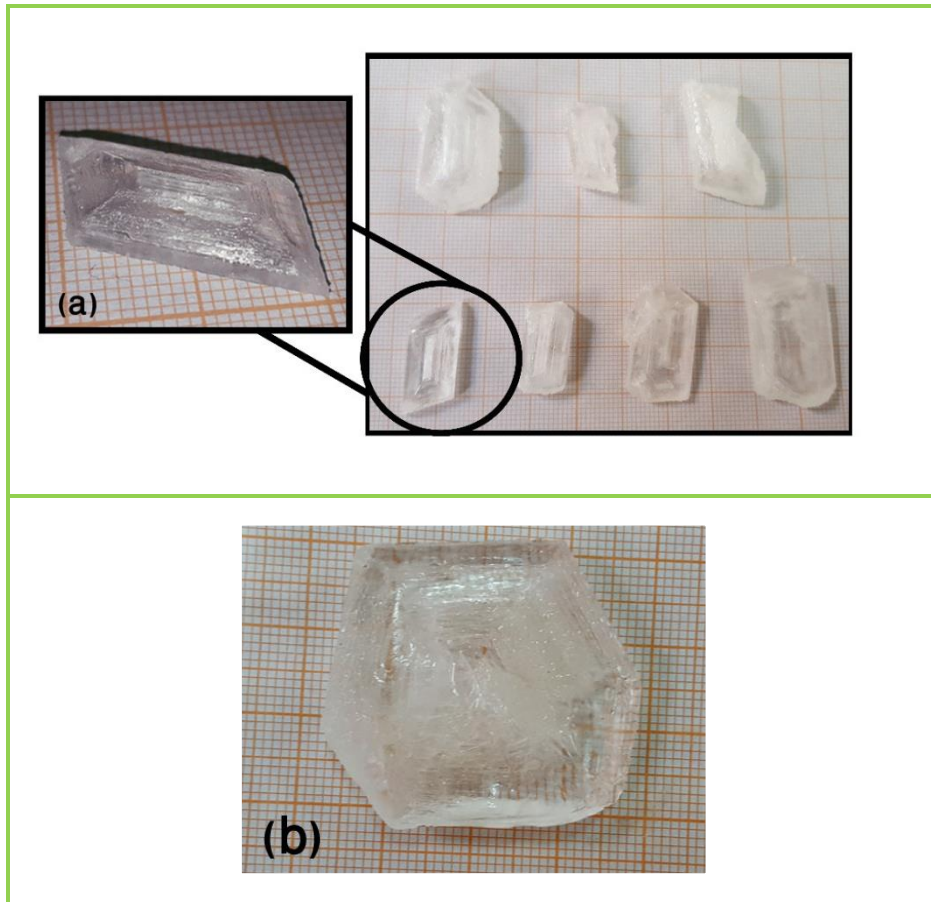
تم تحضير وانماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين بطريقة التبخر البطيء، إذ تتضمن دراسة ظروف الانماء ودرجة الحرارة خلال عملية التحضير وبداية ظهور البلورات وحجم أكبر البلورات فضلا عن مظهر وشكل البلورات.

## (1-2-4) حجم البلورات وظروف تحضير كبريتات ثلاثي الكلايسين باستعمال الماء اللايوني كمنظف

تم الحصول على بلورات عديمة اللون من كبريتات ثلاثي الكلايسين (TGS) ويظهر الشكل (1-4) بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين TGS النقية التي تم الحصول عليها وبيّن الجدول (1-4) حجم البلورات وظروف التحضير. يمكن ملاحظة عند تحضير TGS لوحظ اختلاف في هيئة البلورات، ويعود سبب هذا التغيير النسبي في حجم الوجوه ومعدل الانماء في الاتجاهات المختلفة الى اختلاف درجة حرارة الانماء [103].

الجدول (1-4) يبين الكتل ودرجات الحرارة وظروف التحضير وحجم بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين

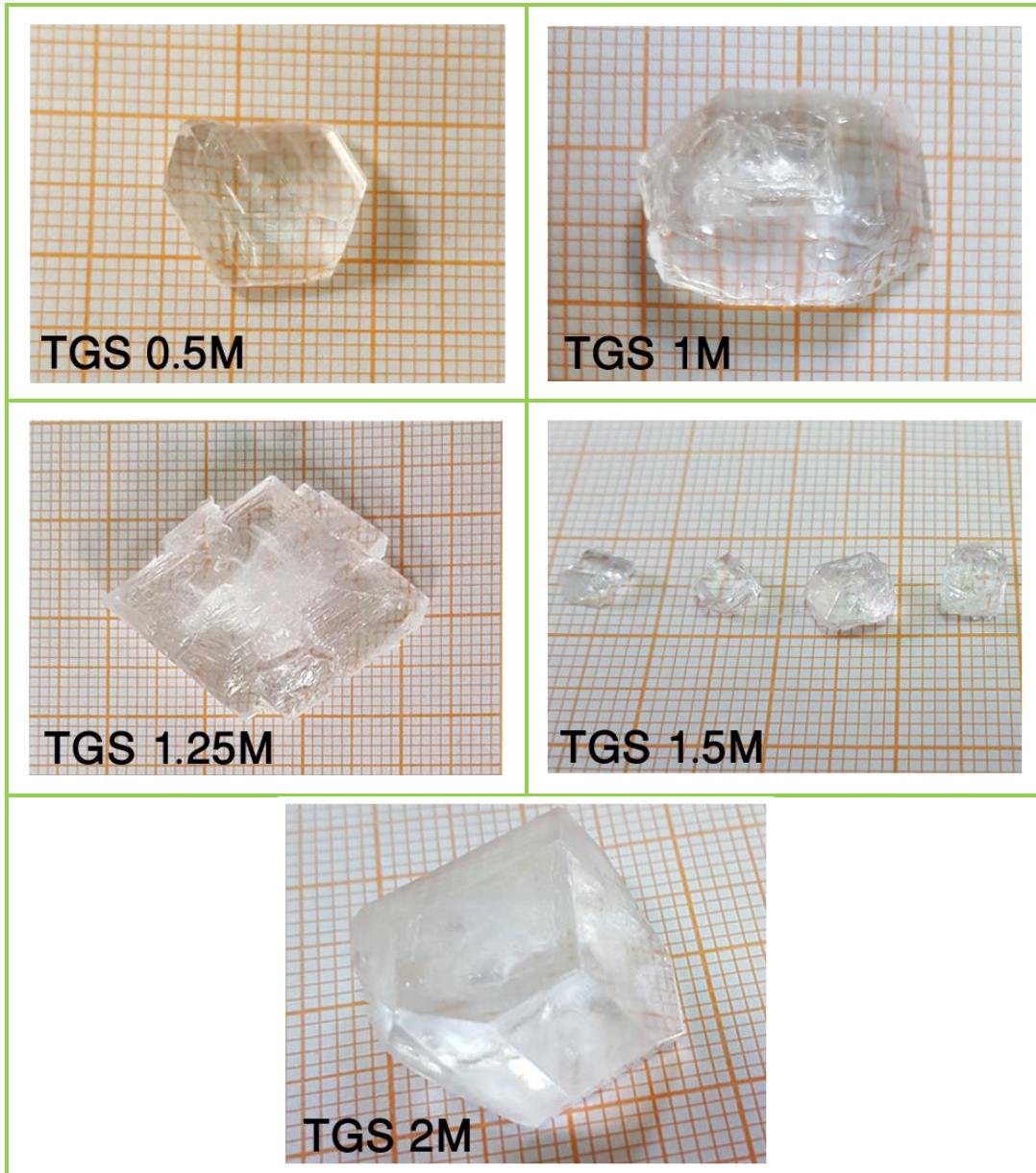
رمز العينة	T °C	الكتل كلايسين (g)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mL	بداية ظهور البلورات (Day)	فترة الإنماء (Day)	حجم أكبر البلورة (mm <sup>3</sup> )	مظهر والشكل البلورات
TGS 1	40	25.5	8.5	3	8	(30.5×20.21×4.57)	تحتوي العديد من البلورات مكتملة الأوجه وأخرى غير مكتملة
TGS 2	25	25.5	8.5	8	14	(32.13×35.93×5.44)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه



الشكل (1-4) بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين (a) عند درجة حرارة 40°C TGS (b) عند درجة حرارة 25°C

## (2-2-4) حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية

تم الحصول على بلورات شفافة بوساطة التنوي العفوي من المحلول الأم الذي تم إعداده في درجة حرارة الغرفة (34°C) والشكل (2-4) يبين هيئة بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين TGS النقية. والجدول (2-4) يبين حجم أكبر بلورة وظروف الانماء البلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقي. وقد لوحظ أن أفضل بلورة لكبريتات ثلاثي الكلايسين النقي عند تركيز 0.5M، لذلك تم اختيار هذا التركيز لانماء البلورات في وسط حامضي والبلورات المطعمة.



الشكل (2-4) بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية

الجدول (2-4) يبين المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة لمركب كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية.

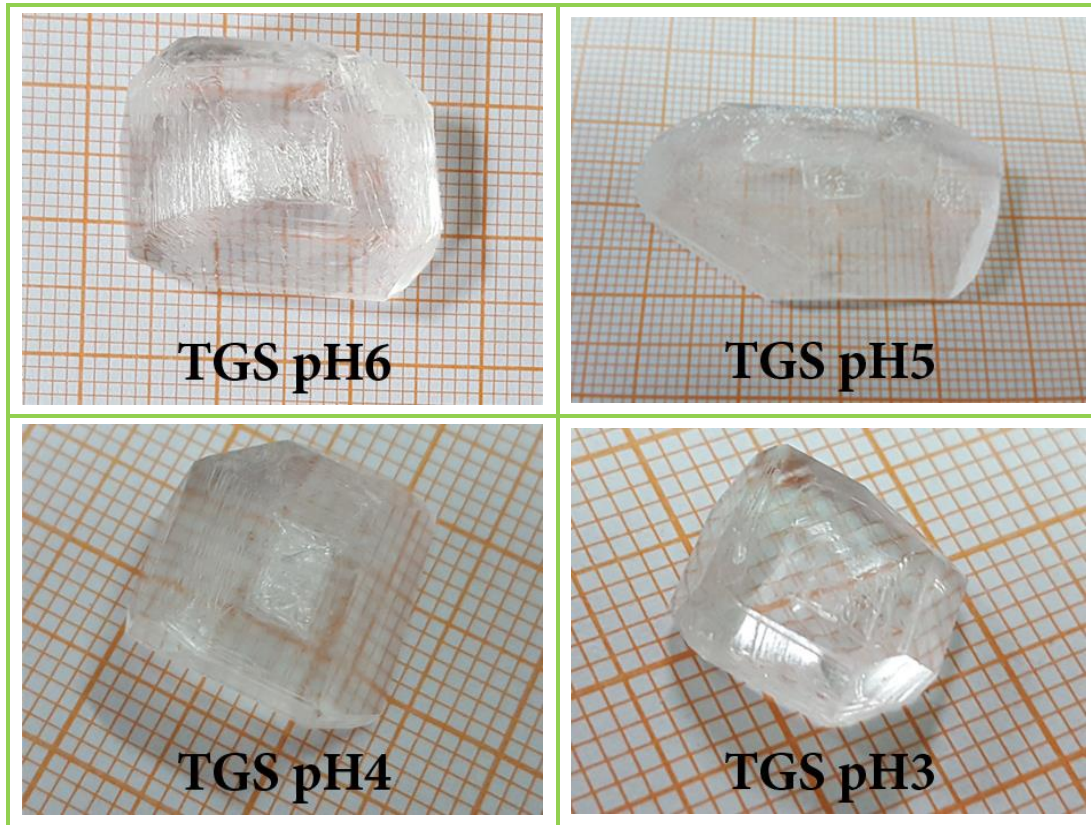
رمز العينة	المولارية (Mol)	بداية ظهور البلورات (Day)	فترة الإنماء (Day)	حجم أكبر البلورات (mm <sup>3</sup> )	مظهر والشكل البلورات
TGS 0.5M	0.5	14	27	(15.1×10.2×3.50)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS 1M	1	11	20	(19.5×10.5×4.22)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS 1.25M	1.25	7	16	(32.37×24×5.11)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS 1.5M	1.5	6	16	Small crystal	تحتوي العديد من البلورات مكتملة الأوجه وأخرى غير مكتملة
TGS 2M	2	3	15	(21.83×21.28×9.01)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه

لوحظ ان بلورات TGS النقية المنماة قد ازداد حجمها بزيادة نسبة التركيز المولاري بثبوت درجة الحرارة، كما وجد أن زمن بداية التنوي قد تناقص عند زيادة التركيز المولاري حتى الوصول الى فرط التشبع [104]. كما لوحظ ان عملية التبخر كلما كانت تتم ببطء شديد وضمن الظروف مناسبة من حيث درجة الحرارة وتقليل سطح التبخر عن طريق وضع غطاء مثقب إذ تم الحصول على بلورات أكثر جودة وانتظاما كما إن عامل الوقت ضروري في عملية الإنماء البلوري وذلك لغرض السماح لجزيئة من مادة الإنماء بان تتحرك بحرية وبطاقة مناسبة بالنسبة للموقع لتستقر على سطح التنمية ، إذ إن معدل النماء يجب أن يكون بطيئا وبمقدار كافٍ بحيث يسمح لانتشار المادة بصورة متجانسة [105] ، وهذا يعطي مدة كافية لكي تتم عملية الأنماء والتصاق الجزيئات مع بعضها فمن العوامل التي تسيطر على حجم وهياة البلورات هي عملية التنوية [16].



**(3-2-4) حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين في وسط حامضي باستعمال الماء اللايوني كمذيب.**

تم الحصول على بلورات شفافة بوساطة التنوي العفوي من المحلول الأم بتغير الاس الهيدروجيني pH بعد إضافة عدة قطرات من  $H_2SO_4$  الذي تم إعداده في درجة حرارة الغرفة ( $34^{\circ}C$ )، والشكل (3-4) يبين هيئة بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية المنماة في وسط حامضي والجدول (3-4) يظهر حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقي في وسط حامضي.



الشكل (3-4) بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية في وسط حامضي

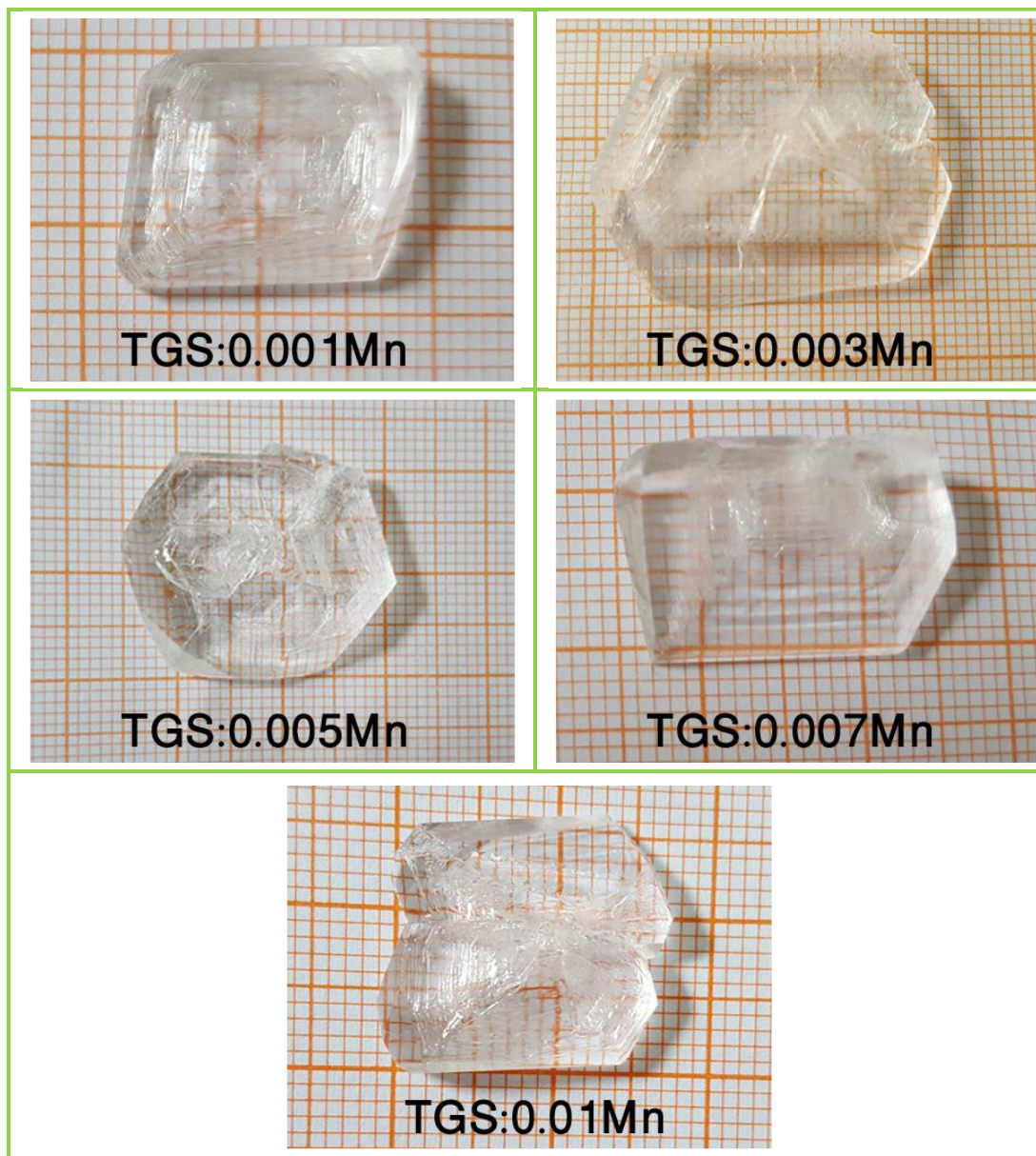
الجدول (3-4) يبين المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة منماة في وسط حامضي لكبريتات ثلاثي الكلايسين النقي عند 0.5M.

رمز العينة	بداية ظهور البلورات (Day)	فترة الإنماء (Day)	حجم أكبر البلورة (mm <sup>3</sup> )	مظهر والشكل البلورات
TGS pH6	14	27	(22.11×18.23×5.49)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS pH5	11	20	(39.32×22.49×5.14)	تحتوي على بلورة أحادية غير مكتملة الأوجه
TGS pH4	7	16	(14.54×14.26×5.20)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS pH3	6	16	(10.76×9.63×4.22)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه

لوحظ ان بلورات TGS النقية النامية في وسط حامضي يكون معدل الانماء وجودة البلورات يعتمد بصورة رئيسة على الرقم الهيدروجيني (pH) وان ارتفاع درجة الحموضة في المحلول يزيد من معدل النماء وجودة البلورات إذ كانت ذات جوانب جيدة وشفافة، اما عند انخفاض درجة الحموضة في المحلول، فتؤدي الشوائب الكيميائية الدور السائد حسب زيادة دخولها إلى البلورة التي تسبب انخفاض معدل نماء كل الوجوه وعند انخفاض الرقم الهيدروجيني (ارتفاع الحموضة) في المحلول، يمكن أن تنمو البلورات بمعدلات نمو أعلى [56]. وجد ان حجم أكبر البلورات TGS النقية النامية في وسط حامضي هو (39.32×22.49×5.14) mm<sup>3</sup> عند الرقم الهيدروجيني pH=5.

#### (4-2-4) حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز باستعمال الماء اللايوني كمذيب.

تم الحصول على بلورات شفافة بوساطة التنوي العفوي من المحلول الأم مع نسب مختلفة من ايونات المنغنيز، الذي تم إعداده في درجة حرارة الغرفة (32°C). والشكل (4-4) يبين هيئة بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز والجدول (4-4) يظهر حجم وظروف الانماء لبلورات TGS المطعمة بأيون المنغنيز.



الشكل (4-4) بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز.



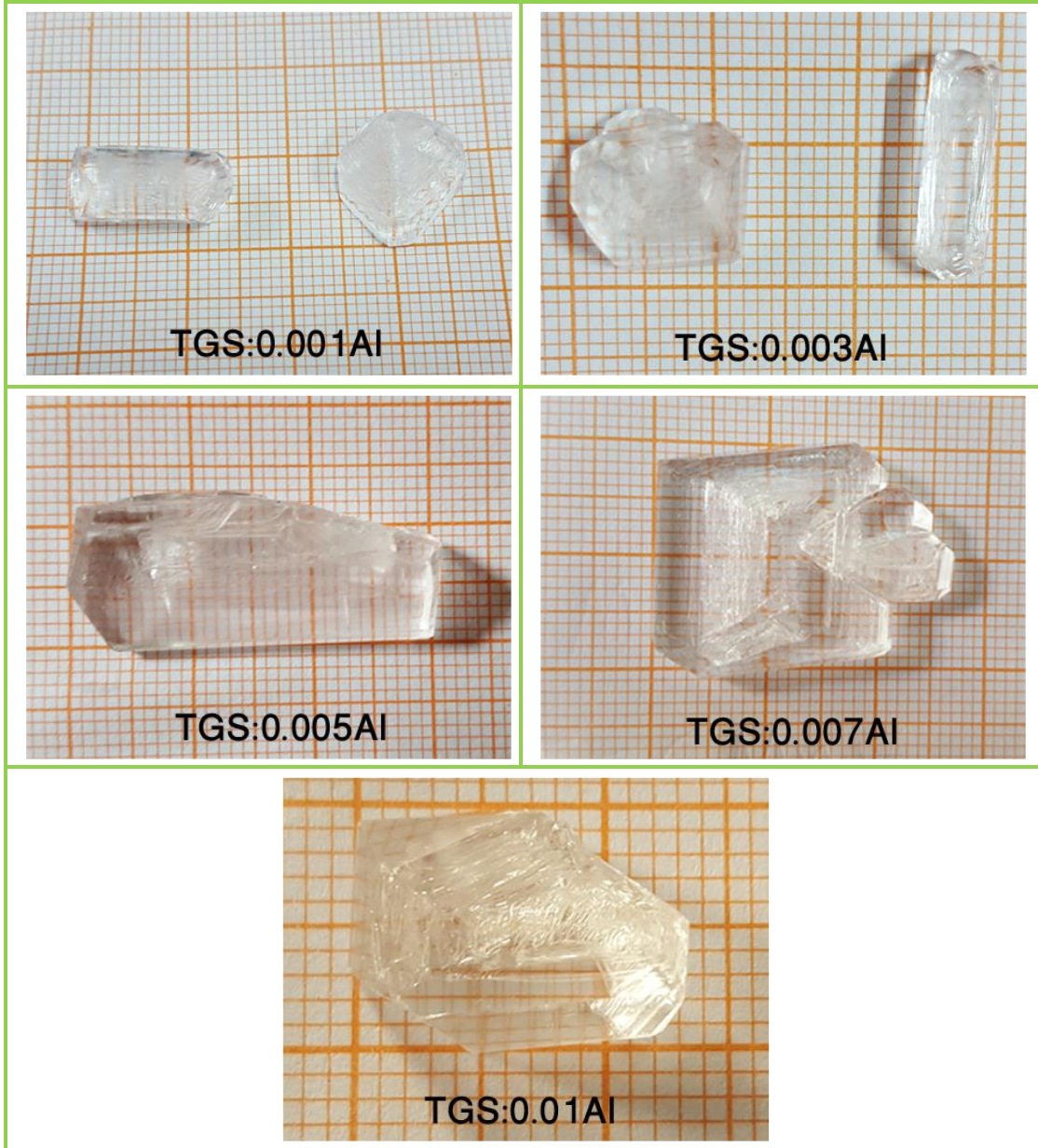
الجدول (4-4) المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون المنغنيز.

رمز العينة	بداية ظهور البلورات (Day)	فترة الإنماء (Day)	حجم أكبر البلورات (mm <sup>3</sup> )	مظهر والشكل البلورات
TGS:0.001Mn	12	25	(15.82×13.09×4.01)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS:0.003Mn	10	22	(31.80×23.33×3.91)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS:0.005Mn	10	22	(26.74×22.15×4.71)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS:0.007Mn	8	20	(19.73×13.36×4.32)	تحتوي على بلورة أحادية غير مكتملة الأوجه
TGS:0.01Mn	7	19	(16.55×16.02×3.22)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه

درس مجموعة من الباحثين تأثير التطعيم بالمواد العضوية وغير العضوية في خصائص بلورة TGS [56]، وفي الدراسة الحالية لوحظ تأثير كل من ايوني المنغنيز والألومنيوم على ظروف الانماء والشكل او هيئة البلورات إذ كانت البلورات المطعمة لها وجوه كاملة وأخرى لم تكتمل تبعاً لظروف الانماء. وفي حالة التطعيم بأيونات المنغنيز لوحظ زيادة معدل الانماء مع زيادة تركيز التطعيم خاصة عند نسبة (0.01%) إذ بدأ الظهور في غضون (7 Days) ومدة الإنماء (Days) مقارنة مع البلورة النقية إذ بدأ الظهور في غضون (14 Days) ، وكان حجم أكبر البلورات هو  $31.80 \times 23.33 \times 3.91$  mm<sup>3</sup> عند نسبة التطعيم TGS:0.003Mn ويتضح وجود علاقة بين نسبة التطعيم ومدة الإنماء، فكلما كانت نسبة التطعيم كبيرة نسبياً كلما قلت مدة الإنماء. وفي جميع حالات البلورات المطعمة وجد إن معدل الانماء يكون أعلى من حالة البلورة النقية

### (5-2-4) حجم البلورات وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم باستعمال الماء اللايوني كمنظف.

تم الحصول على بلورات شفافة بوساطة التنوي العفوي من المحلول الأم بإضافة نسب محددة من ايونات الألومنيوم، الذي تم إعداده في درجة حرارة الغرفة (34°C). والشكل (5-4) يبين هيئة بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم والجدول (5-4) يظهر حجم وظروف الانماء لبلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم.



الشكل (5-4) بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم.

الجدول (4-5) المولارية وظروف الانماء وحجم أكبر بلورة لكبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة بأيون الألومنيوم.

رمز العينة	بداية ظهور البلورات (Day)	فترة الإنماء (Day)	حجم أكبر البلورات (mm <sup>3</sup> )	مظهر والشكل البلورات
TGS:0.001A1	10	23	(15.15×13.73×4.11)	تحتوي العديد من البلورات مكتملة الأوجه وأخرى غير مكتملة
TGS:0.003A1	10	23	(11.75×10.64×4.02)	تحتوي العديد من البلورات مكتملة الأوجه وأخرى غير مكتملة
TGS:0.005A1	8	21	(30.87×12.47×5.89)	تحتوي على بلورة أحادية غير مكتملة الأوجه
TGS:0.007A1	7	21	(20.79×19.52×30.7)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه
TGS:0.01A1	5	18	(13.64×10.12×3.23)	تحتوي على بلورة أحادية مكتملة الأوجه

وكذلك بالنسبة للتطعيم بأيونات الألومنيوم لوحظ زيادة معدل الإنماء مع زيادة تركيز التطعيم خاصة عند أكبر نسبة (0.01%) إذ بدأ الظهور في غضون (5 Days) ومدة الإنماء كانت (18 Days) وكان حجم أكبر البلورات هو (5.89×12.47×30.87) mm<sup>3</sup> عند التركيز TGS:0.005A1.

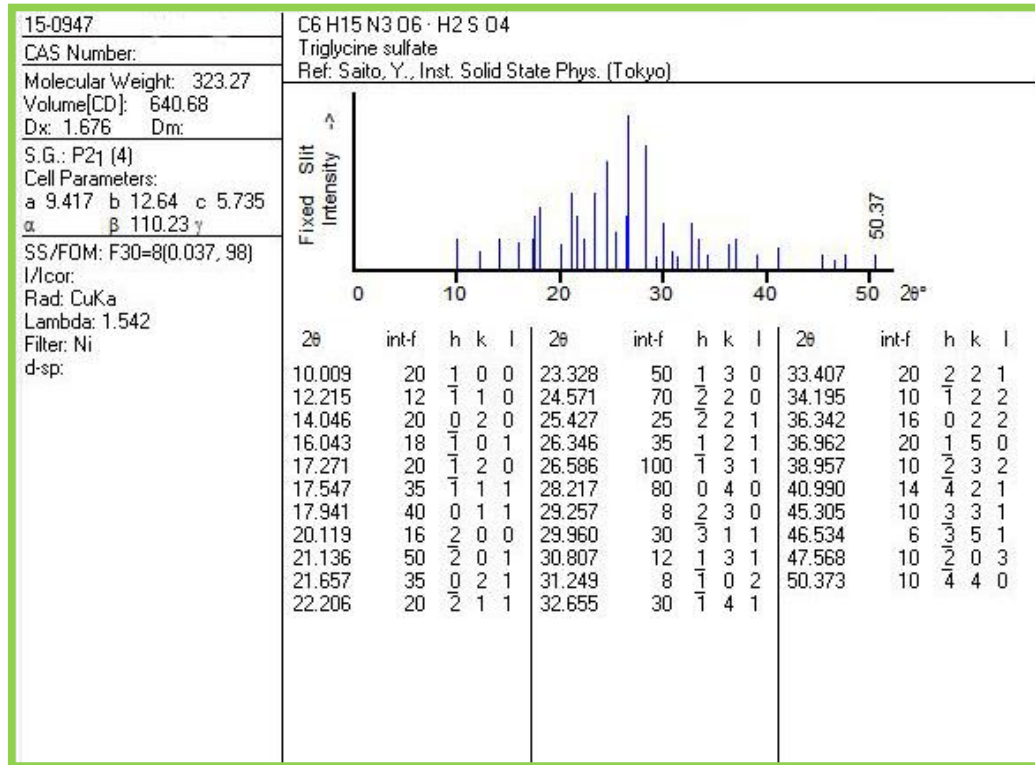
ويتضح كما ذكر سابقا وجود علاقة بين نسبة التطعيم ومدة الإنماء، فكلما كانت نسبة التطعيم كبيرة نسبيا كلما قلت مدة الإنماء. وفي جميع حالات البلورات المطعمة وجد إن معدل النماء يكون أعلى من حالة البلورة TGS النقية، وبشكل عام فإن جميع بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية والمنمأة في وسط حامضي والبلورات المطعمة كانت ذات وجوه جيدة وشفافة بصرية وذات جودة ووجوه مستقرة.

## (3-4) الدراسات التركيبية حيود الأشعة السينية

أجريت دراسات حيود الأشعة السينية من أجل معرفة طبيعة البنية البلورية للبلورات النمأة، ولتحديد ثوابت الشبكة والاتجاهات المفضلة للتبلور من خلال أطياف حيود الأشعة السينية، وتضمن كذلك فهرسة وتصفية أطياف الحيود باستعمال Reitveld Refinement لكل عينة.

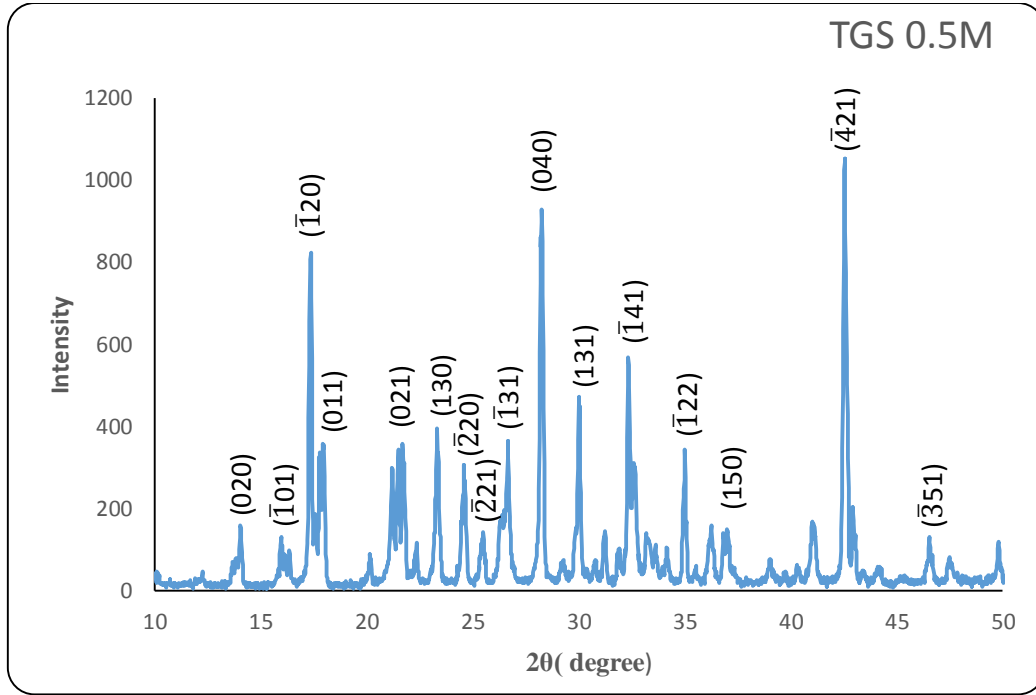
## (1-3-4) نتائج حيود الاشعة السينية لطيف البلورات TGS النقية.

تمثل الاشكال من (7-4) إلى (11-4) أنماط حيود بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية للمدى الزاوي (° 10 – 50) عند قيم مولارية مختلفة (0.5, 1, 1.25, 1.5, 2M) وتمت الفهرسة والتصفية لمعاملات خلية الوحدة باعتماد تحليلات ريتفيلد Reitveld وبوساطة برنامج FullProf. ومن خلال تحليل القيم الملاحظة في كل أنماط (XRD)، للبلورات النقية، نلاحظ انها تتطابق بشكل جيد مع بيانات JCPDS (الملف رقم 15-0947)، الذي يمثل الملف القياسي لحيود الاشعة السينية لكبريتات ثلاثي الكلايسين. إذ تمت مقارنة ثوابت الشبكة للبلورات النقية مع النتائج الواردة في الملف المذكور وكانت النتائج كما مبينة لجميع العينات في الجدول (6-4).

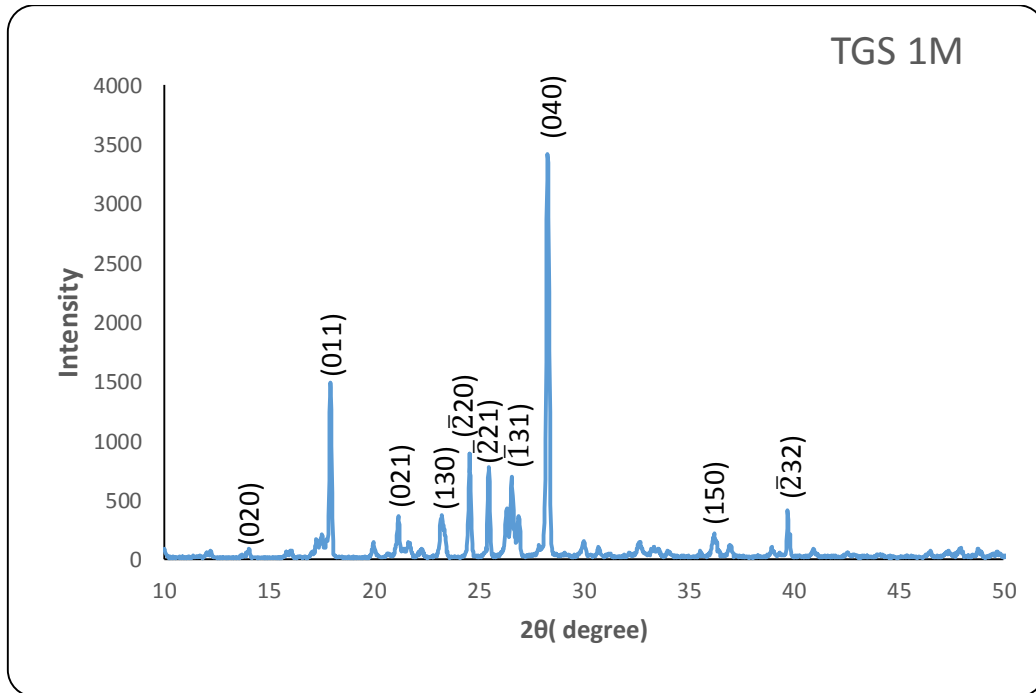


الشكل (6-4) قاعدة بيانات الذي يمثل الملف القياسي لحيود الاشعة السينية لكبريتات ثلاثي الكلايسين ذات الرقم

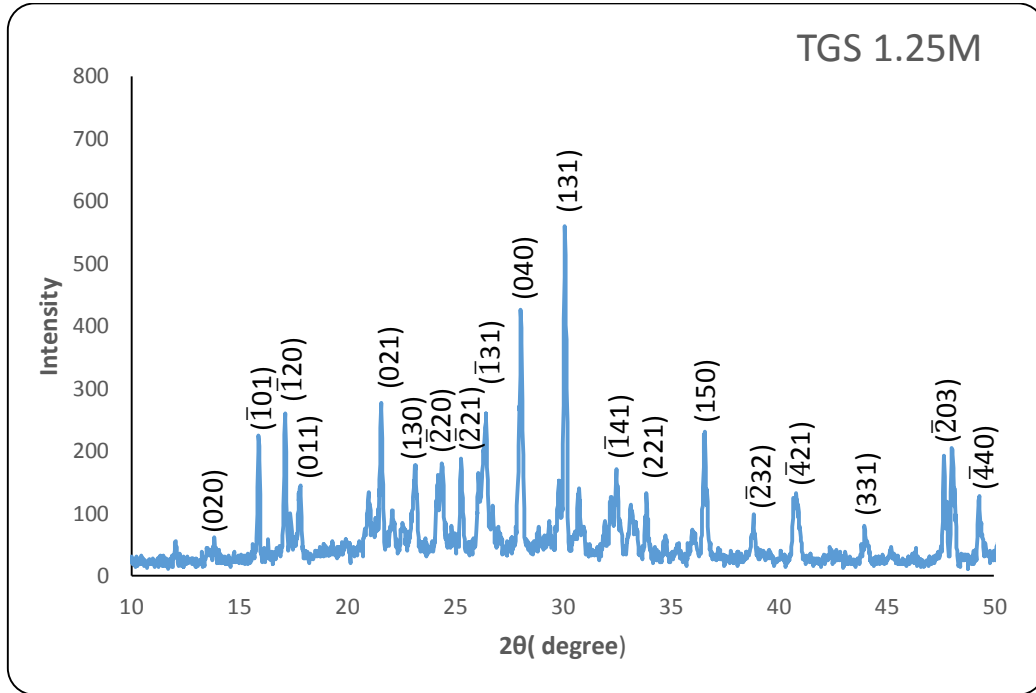
JCPDS (15-0947)



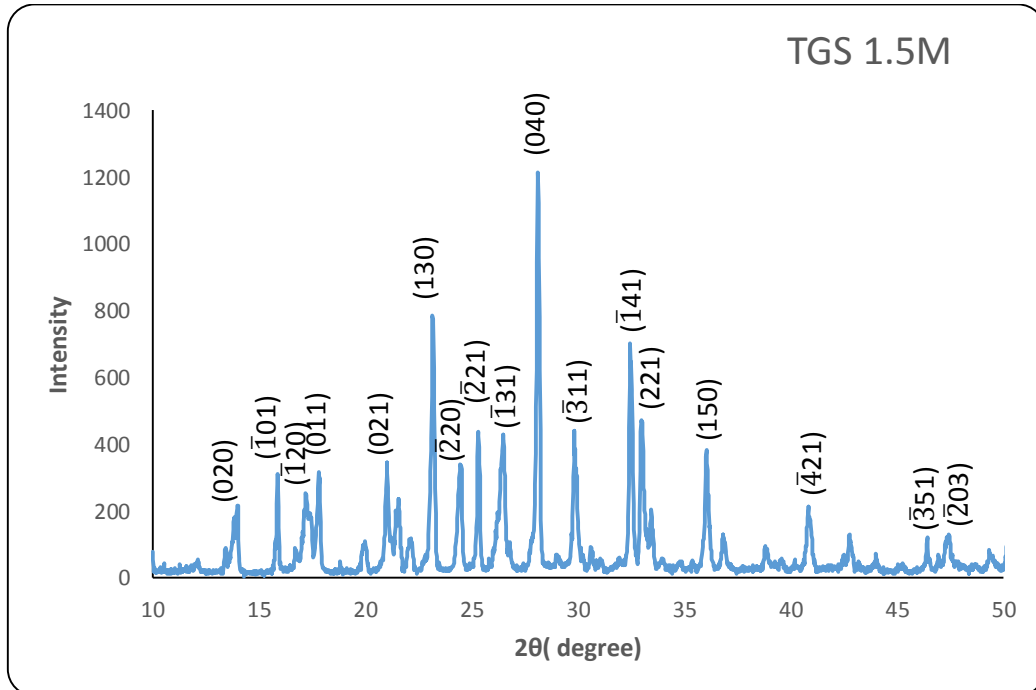
الشكل (7-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS النقية ذات التركيز (0.5M)



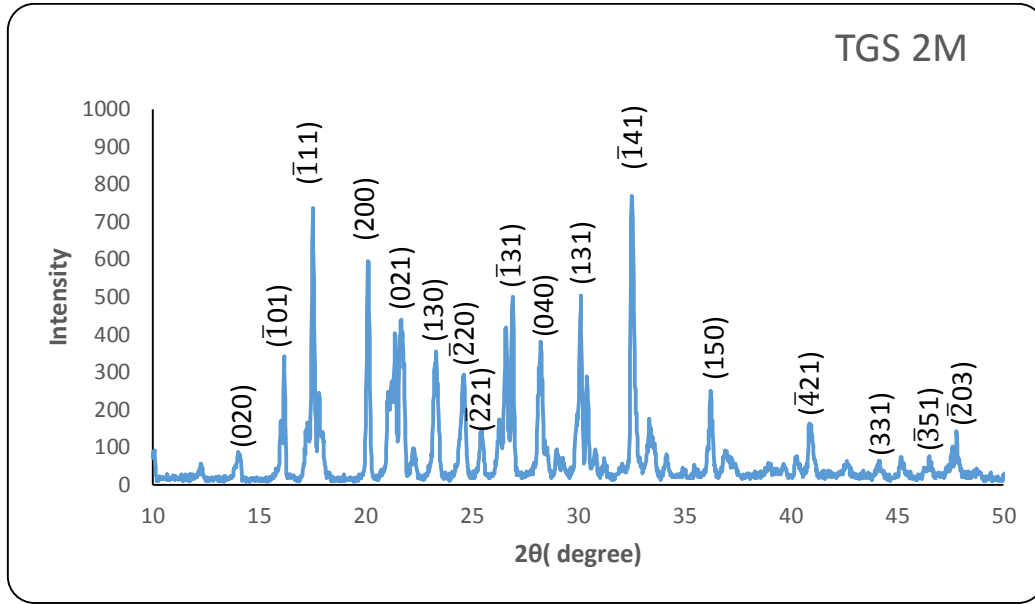
الشكل (8-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS النقية ذات التركيز (1M).



الشكل(9-4) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS النقية ذات التركيز (1.25M)



الشكل(10-4) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS النقية ذات التركيز (1.5M)



الشكل (4-11) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS النقية ذات التركيز (2M).

الجدول (4-6) ثوابت الشبكة للبيانات العملية لبلورة TGS النقية.

Crystal Pure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)	Cell volume (Å) <sup>3</sup>
Standard JCPDS	9.417	12.643	5.735	110.23	640.68
TGS 0.5M	9.153	12.684	5.730	105.59	640.90
TGS 1M	9.157	12.653	5.730	105.46	639.97
TGS 1.25M	9.167	12.652	5.728	105.59	639.93
TGS 1.5M	9.174	12.660	5.739	105.61	642.04
TGS 2M	9.149	12.681	5.728	105.11	641.57

من أنماط الحيود لبلورة TGS في الأشكال السابقة يمكن ملاحظة ان اعلى شدة للقمم للتركيز المولارية (0.5M) تحدث عند ( $2\theta \sim 42.42^\circ$ ) المشار إليها بالسطح (421)، اما التركيزات المولارية (1M, 1.5M) تحدث عند ( $2\theta \sim 28^\circ$ ) المشار إليها بالسطح (040)، وبالنسبة للتركيزات للمولارية (1.25M, 2M) ويمكن رؤيتها تحدث في ( $2\theta \sim 30^\circ$ ) و ( $2\theta \sim 32^\circ$ ) على التوالي المشار إليهما بالسطوح (131)، (141). وتفسير حدوث هذا الاختلاف في شدة القمم (peak) هو وجود توجيه تفضيلي للأغشاء البلوري لسطح على حساب سطح آخر [106]. ويعود السبب الى نوع الاصرة المتكونة بين الذرات او الحرارة النوعية للجسم الصلب او اختلاف نقاط الانصهار في مكونات المادة او الخواص الترموداينميكية [107]. او يرتبط الاختلاف في شدة



القمم المقاسة أساساً بالتغيرات في كثافة الانتشار لمكونات البنية البلورية وترتيبها في الشبكة [108]. ويبين الجدول (7-4) الثلاث قمم الأعلى شدة لطيف حيود الأشعة السينية لبلورات TGS النقية المنماة بتراكيز مولارية مختلفة.

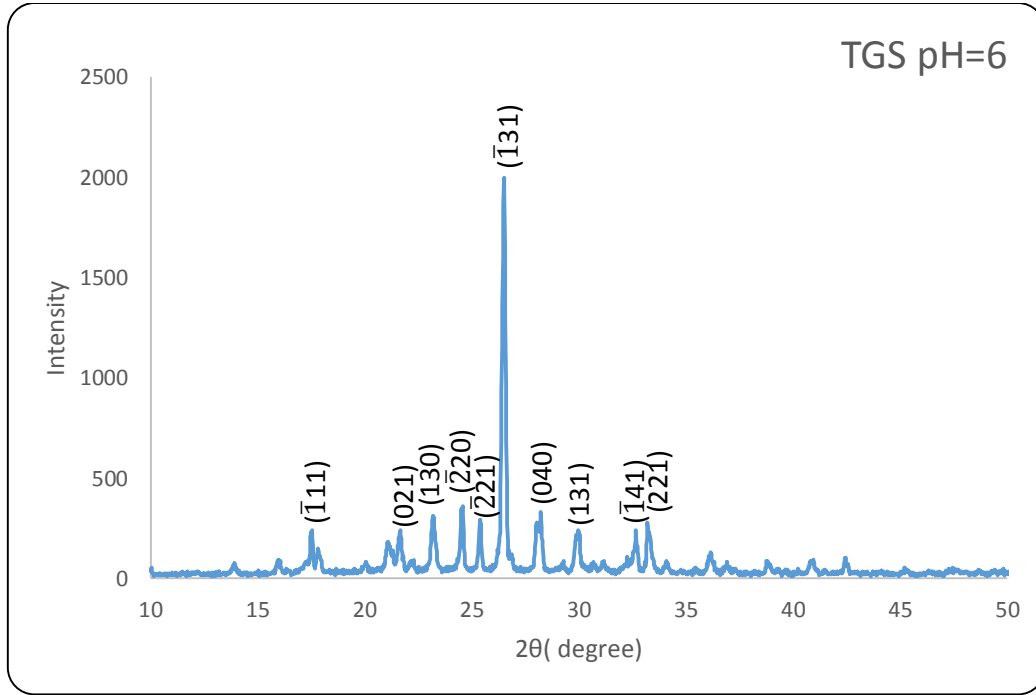
الجدول (7-4) يبين اعلى ثلاث قمم للبلورات النقية المنماة بتراكيز مولارية مختلفة.

رمز العينة	2 $\Theta$ (deg)	d (Å)	(hkl)
TGS 0.5M	42.42	2.12238	( $\bar{4}21$ )
	28.36	3.15466	(040)
	17.32	5.09395	( $\bar{1}20$ )
TGS 1M	28.42	3.15027	(040)
	17.92	4.92861	(011)
	24.58	3.61587	( $\bar{2}20$ )
TGS 1.25M	30.16	2.96341	(131)
	28.1	3.17484	(040)
	21.57	4.21771	(021)
TGS1.5M	28.14	3.16802	(040)
	23.16	3.82918	(130)
	32.42	2.75331	( $\bar{1}41$ )
TGS 2M	32.5	2.74762	( $\bar{1}41$ )
	17.52	5.03829	( $\bar{1}11$ )
	20.17	4.39693	(200)

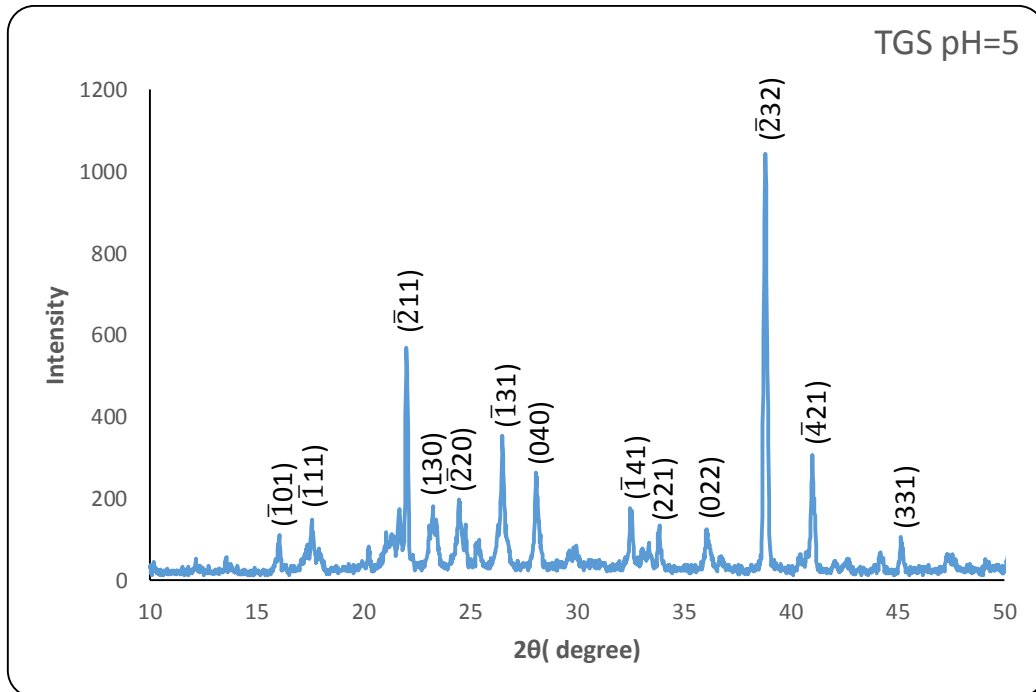
(2-3-4) نتائج حيود الأشعة السينية لطيف البلورات TGS النقية المنماة في وسط حامضي.

تمثل الاشكال من (12-4) إلى (15-4) أنماط الحيود لبلورات TGS النقية النامية في وسط حامضي للمدى الزاوي ( $10^\circ - 50^\circ$ ) عند قيمة مولارية (0.5M) مع رقم هيدروجيني مختلف pH (6,5,4,3)، إذ تمت كذلك الفهرسة والتصفية لمعاملات خلية الوحدة باستخدام تحليلات ريتفيليد Reitveled بواسطة برنامج FullProf. ومن خلال تحليل القمم الملاحظة في كل انماط (XRD) للبلورات النقية المنماة في وسط حامضي نلاحظ تطابقها بشكل جيد مع بيانات JCPDS (الملف رقم 15-0947)، والجدول (8-4) يبين نتائج عملية التصفية لمعاملات الشبكة.

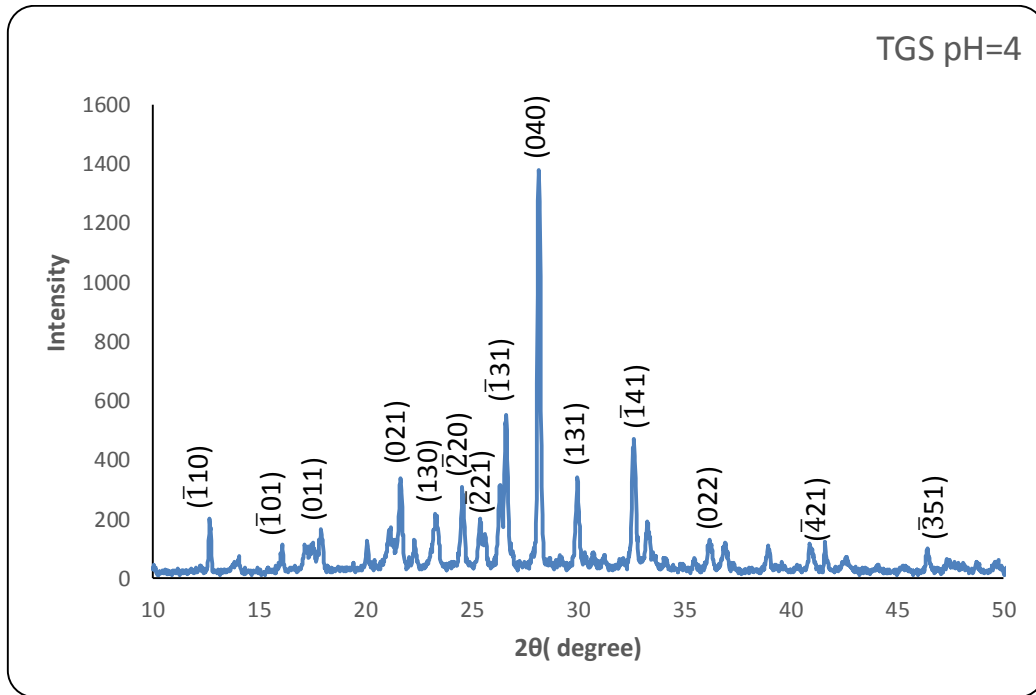




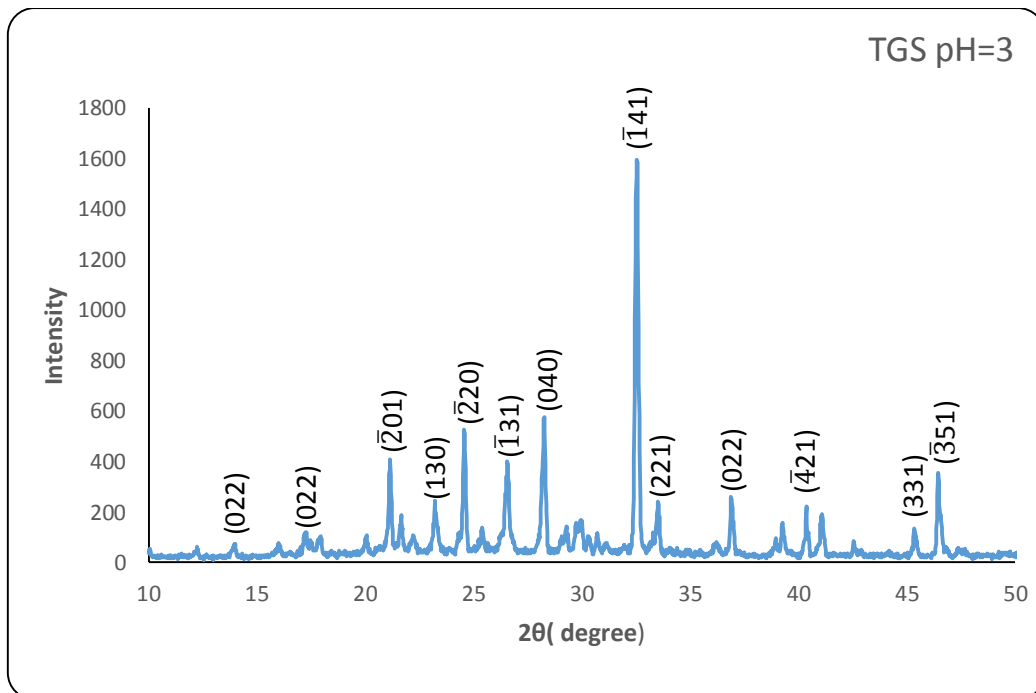
الشكل (12-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي ذو رقم هيدروجيني pH=6.



الشكل (13-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي ذو رقم هيدروجيني pH=5.



الشكل (14-4) نمط الحيود الاشعة السينية لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي ذي رقم هيدروجيني pH=4.



الجدول (15-4) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي ذي رقم هيدروجيني pH=3.

الجدول (8-4) معاملات ثوابت الشبيكة لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي

Crystal Pure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (deg)	Cell volume (Å) <sup>3</sup>
Standard JCPDS	9.417	12.643	5.735	110.23	640.68
TGS pH6	9.2036	12.6263	5.7144	105.51	639.87
TGS pH5	9.2345	12.6243	5.7269	106.05	641.61
TGS pH4	9.1609	12.6595	5.7253	105.15	640.90
TGS pH3	9.1597	12.6242	5.7382	105.26	640.13

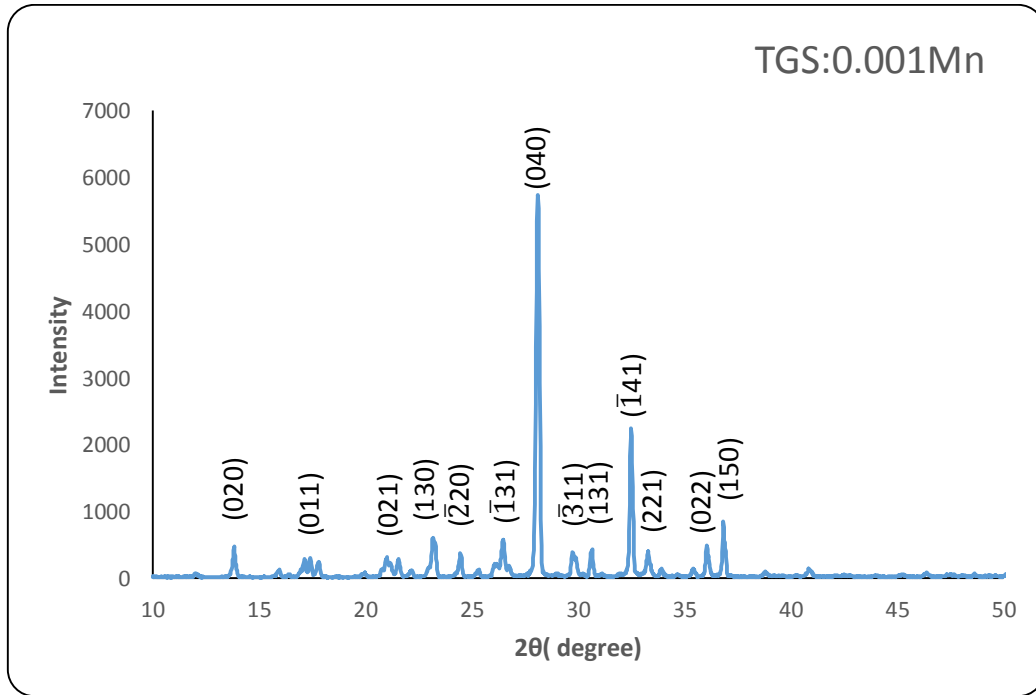
من أنماط الحيود لبلورة TGS النقية المنماة في وسط حامضي في الاشكال السابقة يمكن ملاحظة ان اعلى شدة للقمم ذات الرقم pH=6 تحدث عند ( $26^\circ \sim 20^\circ$ ) المشار إليها بالمستوي (131 $\bar{1}$ )، اما العينة ذات الرقم pH=5 فيمكن رؤية اعلى قمة عند ( $38^\circ \sim 20^\circ$ ) المشار إليها بالسطح (232 $\bar{2}$ ). وبالنسبة للرقم الهيدروجيني pH=4 و pH=3 يمكن رؤية اعلى شدة عند ( $28^\circ \sim 20^\circ$ ) و ( $32^\circ \sim 20^\circ$ ) على التوالي المشار إليهما بالسطحين (040) و (141 $\bar{1}$ ). وتفسير حدوث هذا الاختلاف في شدة القمم يعود الى التوجيه التفضيلي كما ذكر سابقاً. ويبين الجدول (9-4) القمم الثلاثة الأعلى شدة لطيف حيود الأشعة السينية لبلورات TGS النقية المنماة في وسط حامضي.

الجدول (9-4) يبين اعلى ثلاث قمم للبلورات النقية المنماة في وسط حامضي.

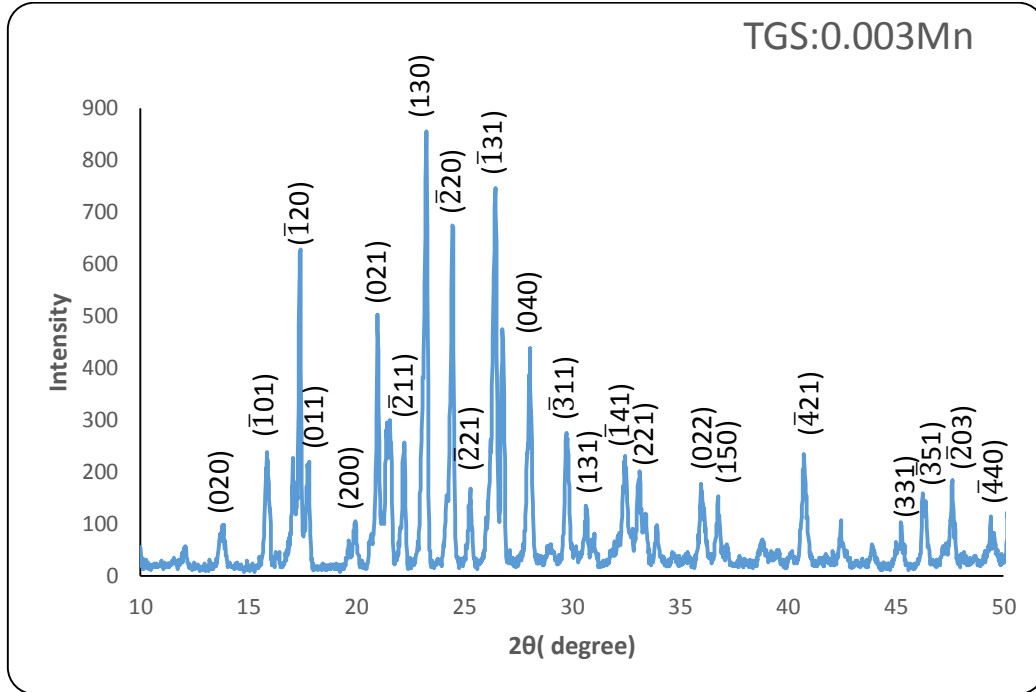
رمز العينة	2 $\Theta$ (deg)	d (Å)	(hkl)
TGS pH6	26.48	3.35667	(131 $\bar{1}$ )
	24.62	3.61881	(220 $\bar{2}$ )
	23.32	3.82375	(130)
TGS pH5	38.86	2.31743	(232 $\bar{2}$ )
	22.06	4.02493	(211 $\bar{2}$ )
	26.54	3.35580	(131 $\bar{1}$ )
TGS pH4	28.23	3.16332	(040)
	26.66	3.34287	(131 $\bar{1}$ )
	32.72	2.74109	(141 $\bar{1}$ )
TGS. pH3	32.61	2.74787	(141 $\bar{1}$ )
	24.62	3.61369	(220 $\bar{2}$ )
	28.28	3.15352	(040)

## (3-3-4) نتائج حيود الأشعة السينية لبلورات TGS المطعمة بأيونات المنغنيز

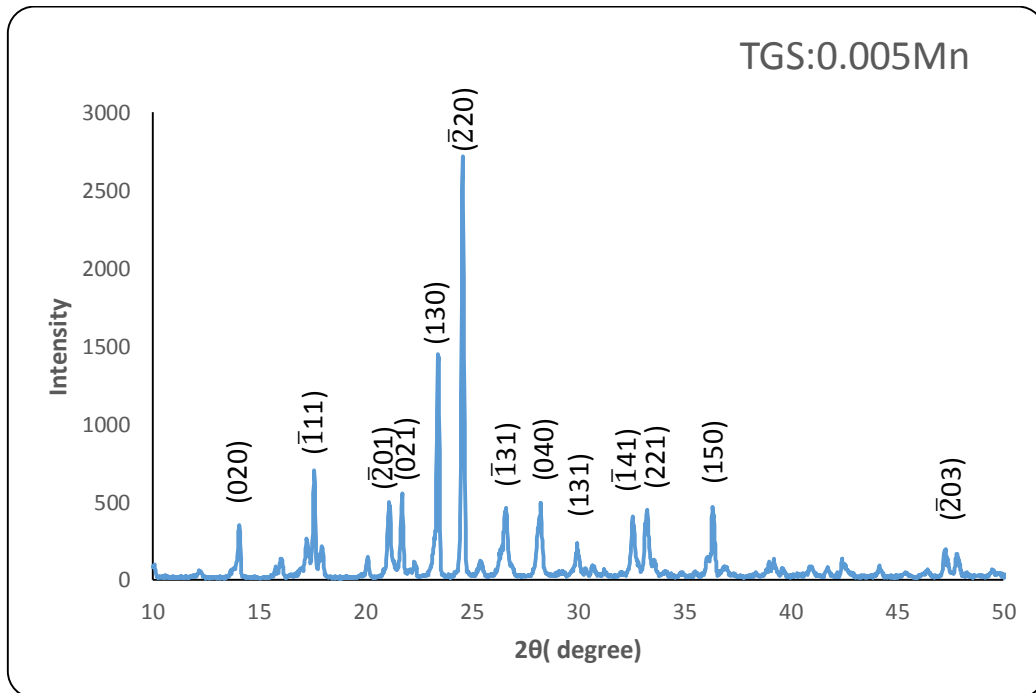
تمثل الأشكال من (16-4) إلى (20-4) أنماط حيود الأشعة السينية لبلورات TGS المطعمة بأيونات المنغنيز للمدى الزاوي ( $10^\circ - 50^\circ$ ) عند نسب تطعيم مختلفة (0.001, 0.003, 0.005, 0.007, 0.01M) إذ تمت الفهرسة والتصفية لمعاملات الشبكة باعتماد تحليلات ريتفيليد Reitveled بواسطة برنامج FullProf. ومن خلال تحليل القيم الملاحظة في كل أنماط (XRD)، للبلورات المطعمة بأيونات المنغنيز نلاحظ تطابقها مع بيانات JCPDS (الملف رقم 15-0947) وتم عرض معاملات خلية الوحدة لجميع العينات المطعمة بأيونات المنغنيز في الجدول (10-4).



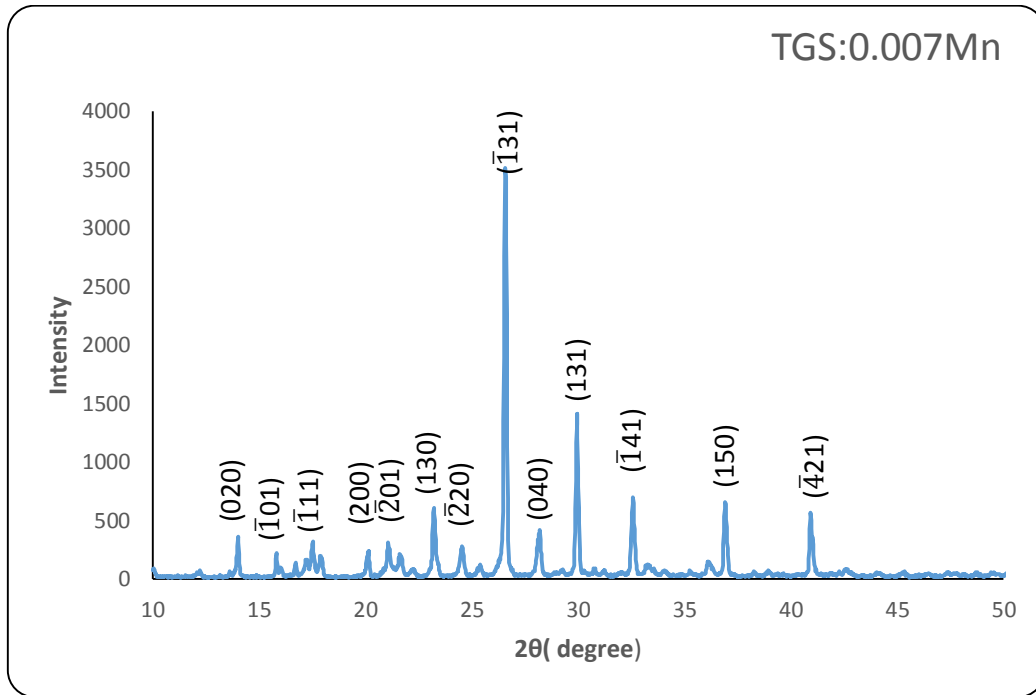
الشكل (16-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز بنسبة 0.001.



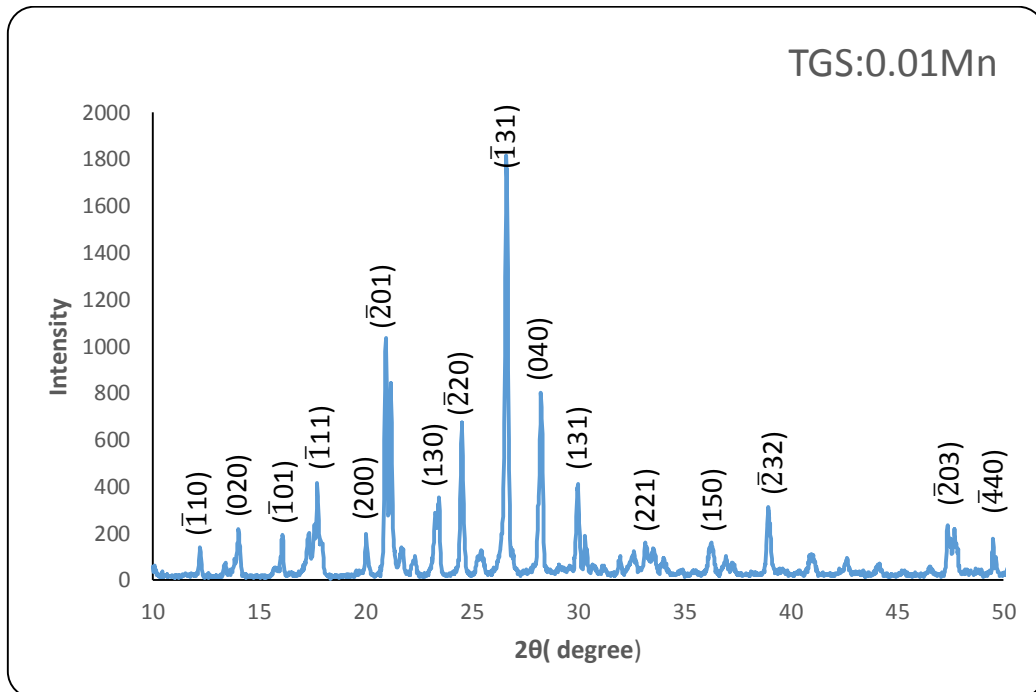
الشكل (4-17) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز بنسبة 0.003.



الشكل (4-18) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز بنسبة 0.005.



الشكل (19-4) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز بنسبة 0.007.



الشكل (20-4) نمط حيود الاشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز بنسبة 0.01.

الجدول (10-4) ثوابت الشبكة لبلورة TGS المطعمة بأيونات المنغنيز.

Crystal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (deg)	Cell volume (Å) <sup>3</sup>
Standard JCPDS	9.417	12.643	5.735	110.23	640.68
TGS Pure	9.153	12.684	5.730	105.59	640.90
TGS:0.001Mn	9.161	12.644	5.761	105.21	643.93
TGS:0.003Mn	9.161	12.664	5.759	105.24	644.63
TGS:0.005Mn	9.165	12.652	5.768	105.32	645.06
TGS:0.007Mn	9.165	12.768	5.741	105.43	647.59
TGS:0.01Mn	9.179	12.819	5.733	105.09	651.31

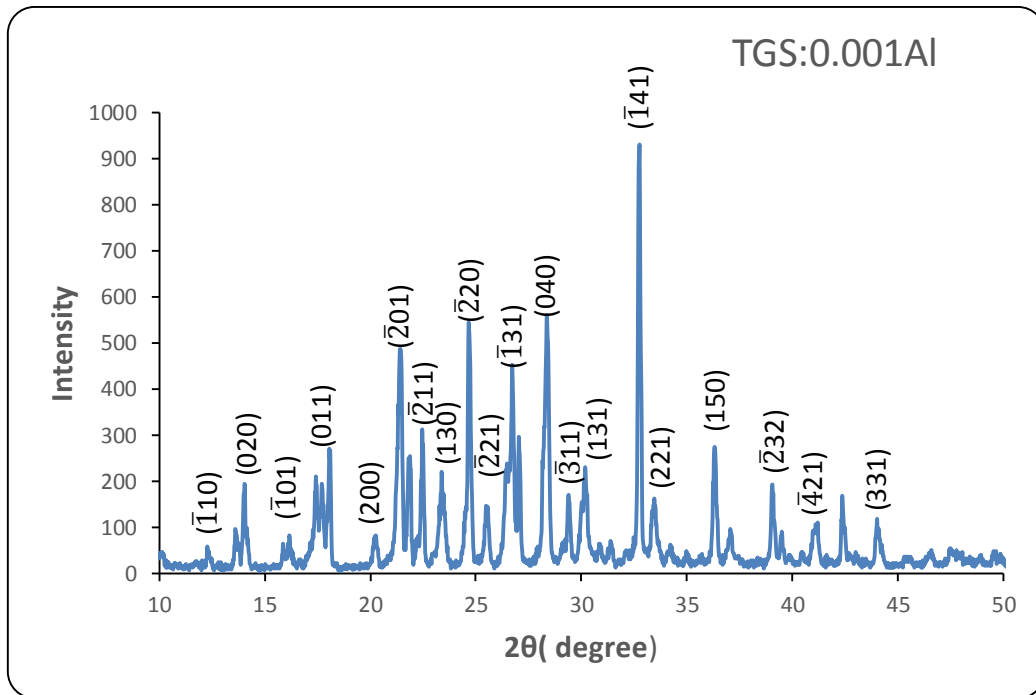
من خلال الاشكال من (16-4) الى (20-4)، يمكن ملاحظة ان اعلى شدة للقمم، بالنسبة للبلورة TGS:0.001Mn تحدث عند ( $28.16^\circ \sim 2\theta$ ) المشار إليها بالمستوي (040)، اما بالنسبة للبلورتين TGS:0.003Mn و TGS:0.005Mn تحدث عند ( $23^\circ \sim 2\theta$ ) و ( $24^\circ \sim 2\theta$ ) على التوالي المشار إليهما بالمستويين (130) و ( $\bar{2}20$ ). وبالنسبة للبلورة TGS:0.007Mn وبلورة TGS:0.01Mn يمكن رؤيتهما تحدثان عند ( $26^\circ \sim 2\theta$ ) المشار إليها بالمستوي ( $\bar{1}31$ ). وتفسير حدوث هذا الاختلاف في شدة القمم يعود للتوجيه التفضيلي كما ذكر سابقاً. ويبين الجدول (11-4) اعلى ثلاث قمم لبيانات حيود الأشعة السينية لبلورات TGS المطعمة بأيونات المنغنيز بنسب مولارية مختلفة.

الجدول (11-4) يبين اعلى ثلاث قمم للبلورات المطعمة

رمز العينة	$2\theta$ (deg)	d (Å)	(hkl)
TGS:0.001Mn	28.08	3.16978	(040)
	32.48	2.75127	( $\bar{1}41$ )
	36.88	2.43616	(150)
TGS:0.003Mn	23.24	3.82015	(130)
	26.46	3.36693	( $\bar{1}31$ )
	24.44	3.63198	( $\bar{2}20$ )
TGS:0.005Mn	24.58	3.61472	( $\bar{2}20$ )
	23.42	3.78973	(130)
	17.62	5.02217	( $\bar{1}11$ )
TGS:0.007Mn	26.55	3.34670	( $\bar{1}31$ )
	30.01	2.97807	(131)
	36.68	2.43139	( $\bar{1}41$ )
TGS:0.01Mn	26.60	3.33994	( $\bar{1}31$ )
	21.94	4.22599	( $\bar{2}01$ )
	28.28	3.15290	(040)

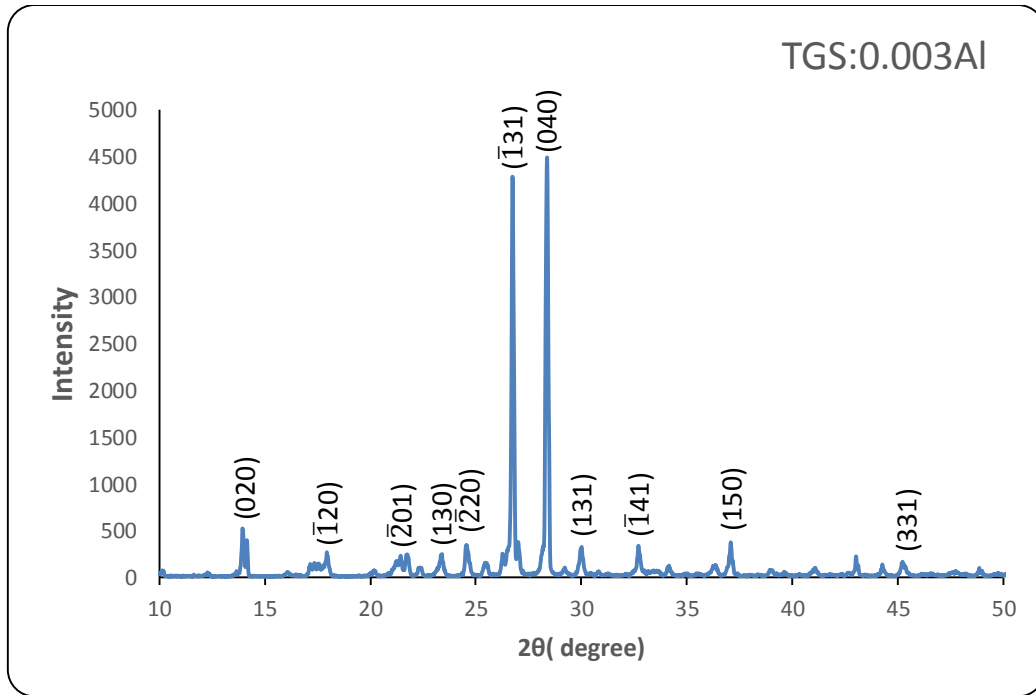
### (4-3-4) نتائج طيف حيود الأشعة السينية لبلورات TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم

تمثل الأشكال من (21-4) إلى (25-4) أنماط الحيود لبلورات TGS المطعمة بأيون الألومنيوم للمدى الزاوي  $(10^\circ - 50^\circ)$  عند نسب تطعيم مختلفة  $(0.001, 0.003, 0.005, 0.007, 0.01)M$  إذ تمت الفهرسة والتصفية لمعاملات خلية الوحدة باستخدام تحليلات ريتفيليد Reitveld وبوساطة برنامج FullProf. ومن خلال تحليل القيم الملاحظة لجميع البلورات، نلاحظ تطابقها مع بيانات JCPDS (الملف رقم 15-0947)، والجدول (12-4) يبين نتائج الفهرسة والتصفية.

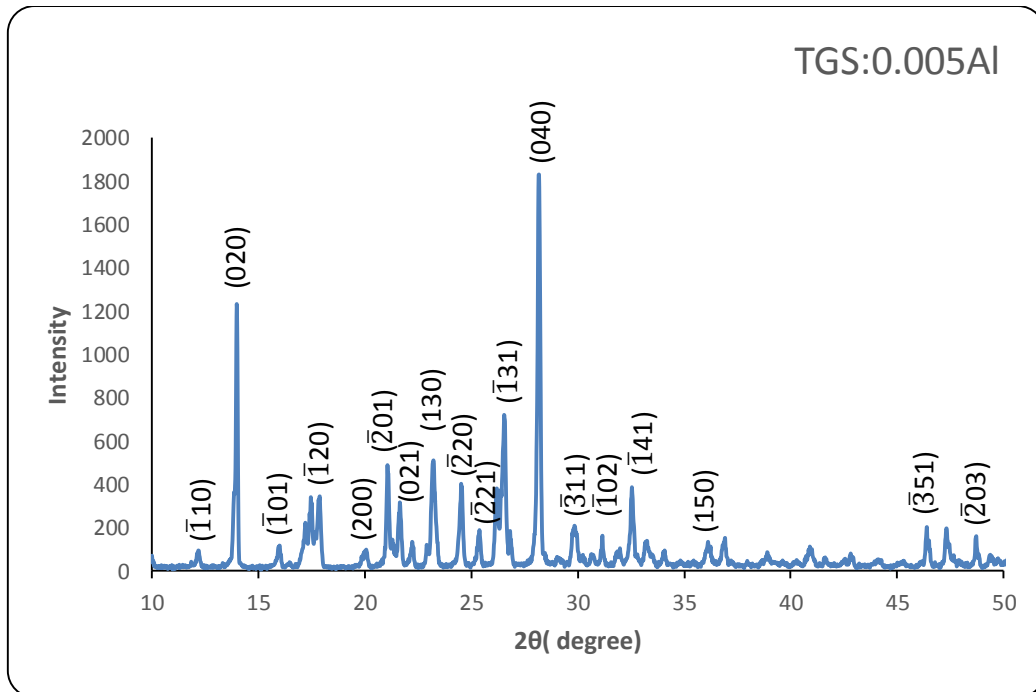


الشكل (21-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بنسبة 0.001 من الألومنيوم.

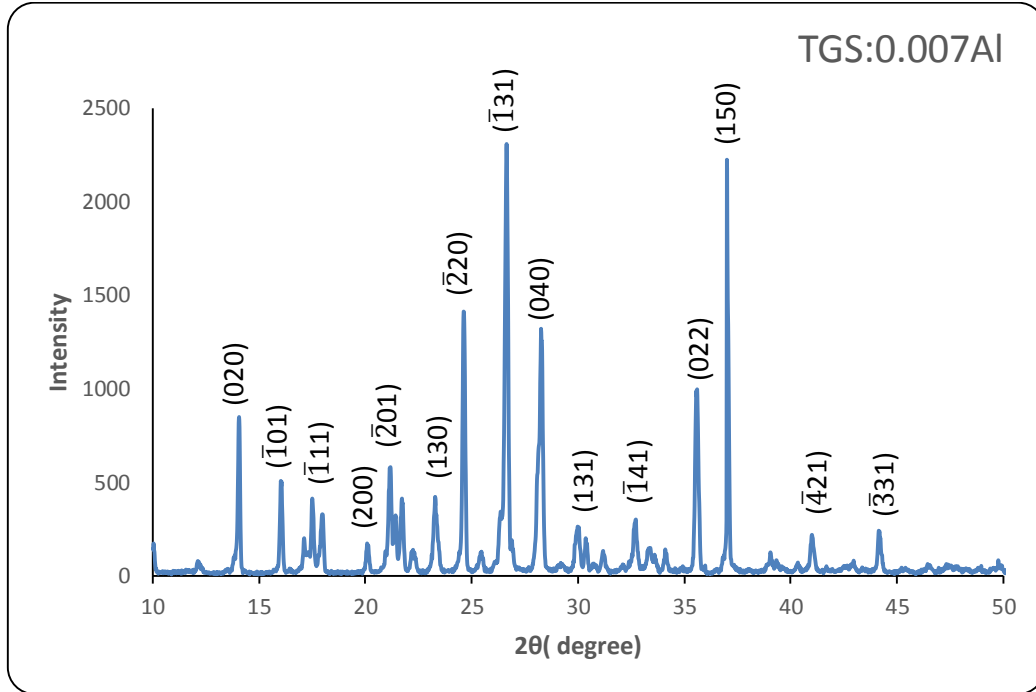




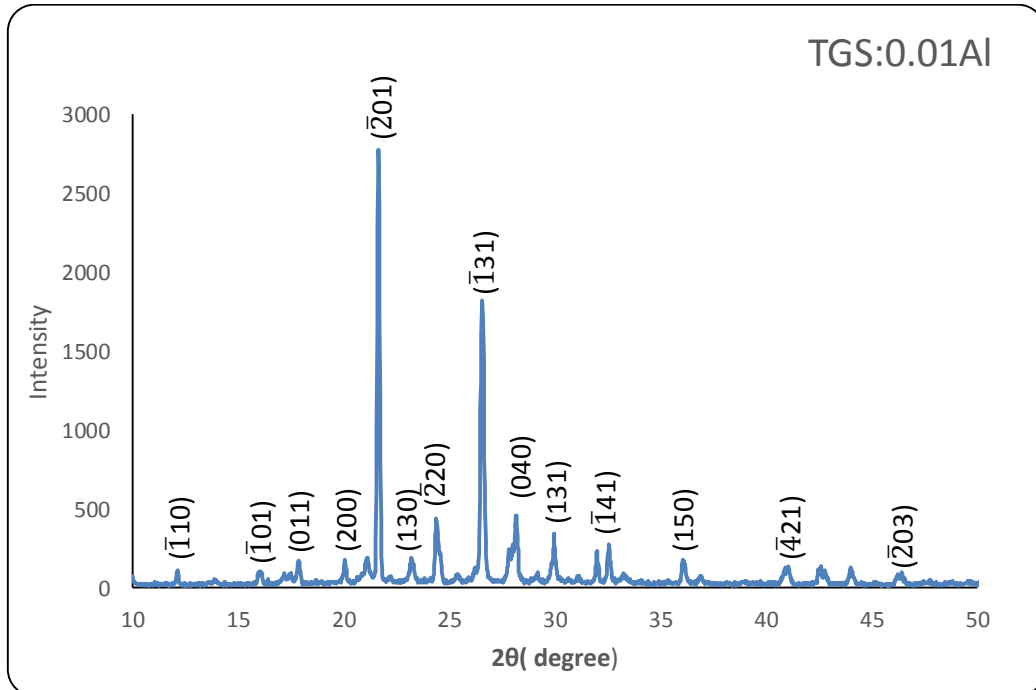
الشكل (22-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بنسبة 0.003 من الألومنيوم.



الشكل (23-4) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بنسبة 0.005 من الألومنيوم.



الشكل(4-24) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بنسبة 0.007 من الألومنيوم.



الشكل(4-25) نمط حيود الأشعة السينية لبلورة TGS المطعمة بنسبة 0.01 من الألومنيوم.

الجدول (4-12) ثوابت الشبكة للبيانات العملية لبلورة TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم.

Crystal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (deg)	Cell volume (Å) <sup>3</sup>
Standard JCPDS	9.417	12.643	5.735	110.23	640.68
TGS Pure	9.153	12.684	5.730	105.59	640.90
TGS:0.001Al	9.1657	12.6492	5.7653	106.43	641.12
TGS:0.003Al	9.1685	12.7577	5.7328	106.42	643.21
TGS:0.005Al	9.1685	12.7577	5.7428	106.34	644.59
TGS:0.007Al	9.1695	12.7577	5.7498	106.15	646.07
TGS:0.01Al	9.2665	12.6566	5.7405	105.79	647.85

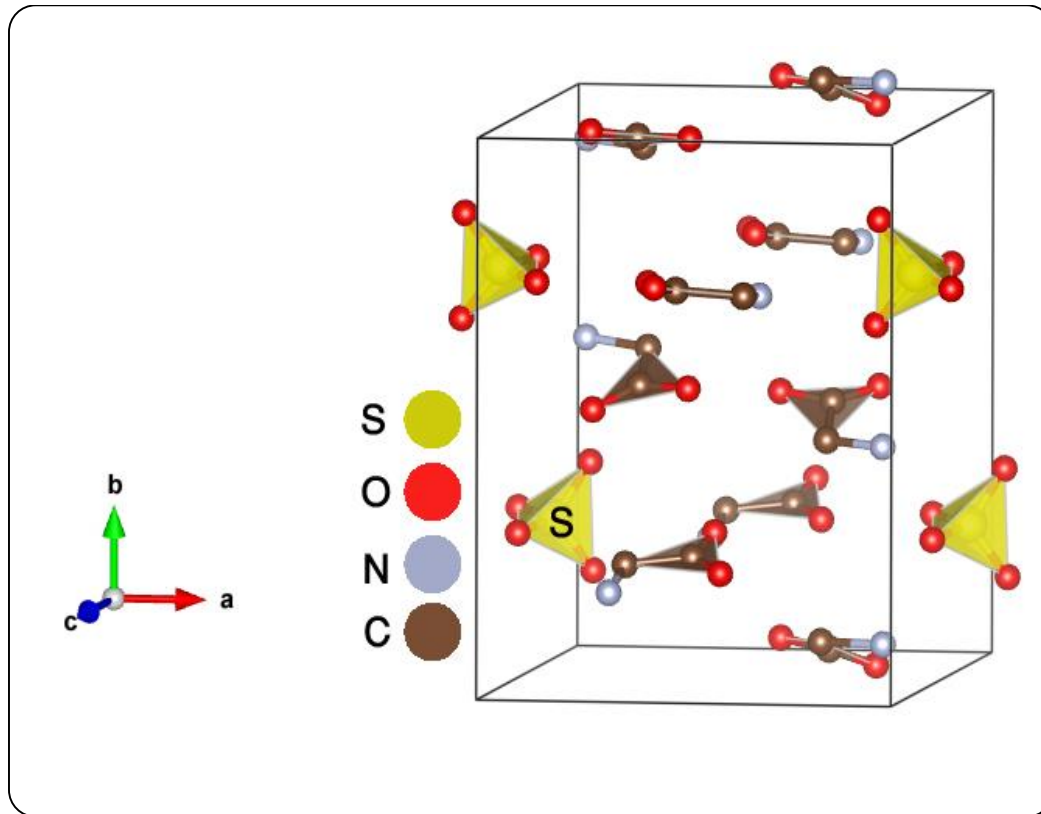
من خلال الاشكال من (4-21) إلى (4-25)، يمكن ملاحظة ان اعلى شدة للقمم، بالنسبة للبلورة TGS:0.001Al كانت عند ( $20 \sim 32.7^\circ$ ) المشار إليها بالمستوي ( $\bar{1}41$ )، اما البلورتين TGS:0.003Al و TGS:0.005Al فان اعلى شدة تحدث عند ( $20 \sim 28^\circ$ ) المشار إليها بالمستوي (040) وبالنسبة للبلورة TGS:0.007Al و TGS:0.01Al تحدث عند ( $20 \sim 26^\circ$ ) و ( $20 \sim 21^\circ$ ) على التوالي المشار إليهما بالمستويين ( $\bar{1}31$ ) و ( $\bar{2}01$ ). وتفسير حدوث هذا الاختلاف في شدة القمم هو التوجيه التفضيلي كما ذكر سابقاً. ويبين الجدول (4-13) اعلى ثلاث قمم لبيانات حيود الأشعة السينية للبلورات TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم.

الجدول (4-13) يبين اعلى ثلاث قمم حيود لبلورات TGS المطعمة بأيونات الألومنيوم

رمز العينة	2 $\Theta$ (deg)	d (Å)	(hkl)
TGS:0.001Al	32.75	2.73098	( $\bar{1}41$ )
	28.42	3.14346	(040)
	24.72	3.59826	( $\bar{2}20$ )
TGS:0.003Al	28.36	3.14035	(040)
	26.76	3.32632	( $\bar{1}31$ )
	14.12	6.30927	(020)
TGS:0.005Al	28.14	3.16182	(040)
	14.01	6.29948	(020)
	26.58	3.34985	( $\bar{1}31$ )
TGS:0.007Al	26.66	2.42859	( $\bar{1}31$ )
	36.96	3.34049	(150)
	24.66	3.60668	( $\bar{2}20$ )
TGS:0.01Al	21.62	4.09508	( $\bar{2}01$ )
	26.62	3.34970	( $\bar{1}31$ )
	28.27	3.16309	(040)

يتبين مما سبق ان جميع أنماط الحيويد لبلورة TGS النقية والمطعمة والمنمأة في الوسط الحامضي كانت مطابقة للملف القياسي (JCPDS no.15-0947) الخاص بكبريتات ثلاثي الكلايسين ونتيجة لظروف الإنماء تم ملاحظة حدوث مجموعة من التغيرات على بلورة TGS، بعد تحليل انماط حيويد الاشعة السينية المبينة بالأشكال من (7-4) إلى (25-4) تم حساب ثوابت الشبكة ومن بيانات ثوابت الشبكة لوحظ أن بلورات TGS النقية والمطعمة والمنمأة في الوسط الحامضي تنتمي جميعها الى نظام احادي الميل (monoclinic) والى المجموعة الفضائية  $P2_1$  (space group). و لوحظ حدوث تغيرات في ثوابت الشبكة للبلورات المطعمة بأيونات المنغنيز والالومنيوم من عينة إلى أخرى وفقاً لنسبة التطعيم، ونتيجة لذلك، ازداد حجم خلية الوحدة ويعود السبب الى ان ايونات المنغنيز لها نصف قطر هو ( $0.83 \text{ \AA}$ ) والالومنيوم له نصف قطر ( $0.53 \text{ \AA}$ ) التي تعمل على استبدال ايونات الكبريتات ذات نصف القطر ( $0.37 \text{ \AA}$ ) الذي هو اصغر من نصف قطر ايونات التطعيم ونتيجة لذلك تؤدي عملية الاستبدال الى زيادة حجم خلية الوحدة لبلورات TGS المطعمة [110,109].

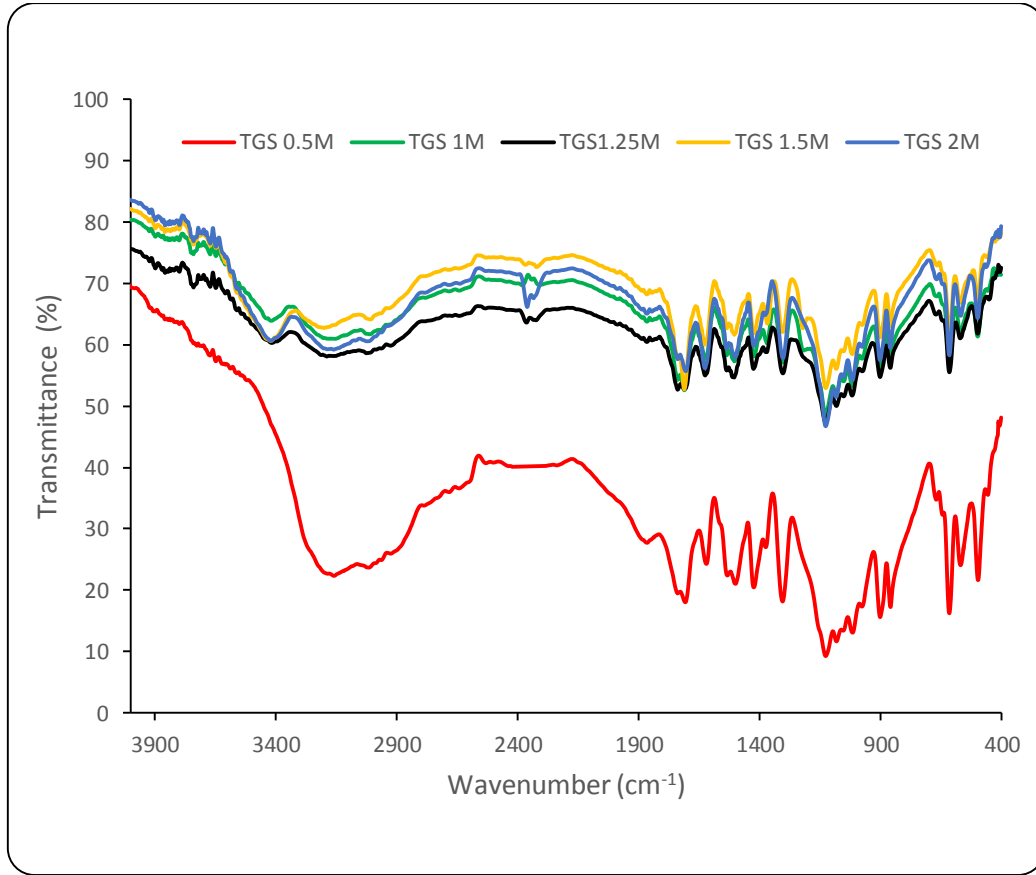
تم تنفيذ مخطط خلية الوحدة ومواقع الذرات لبلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين بوساطة برنامج "VESTA" كما هو موضح في الشكل (4-26).



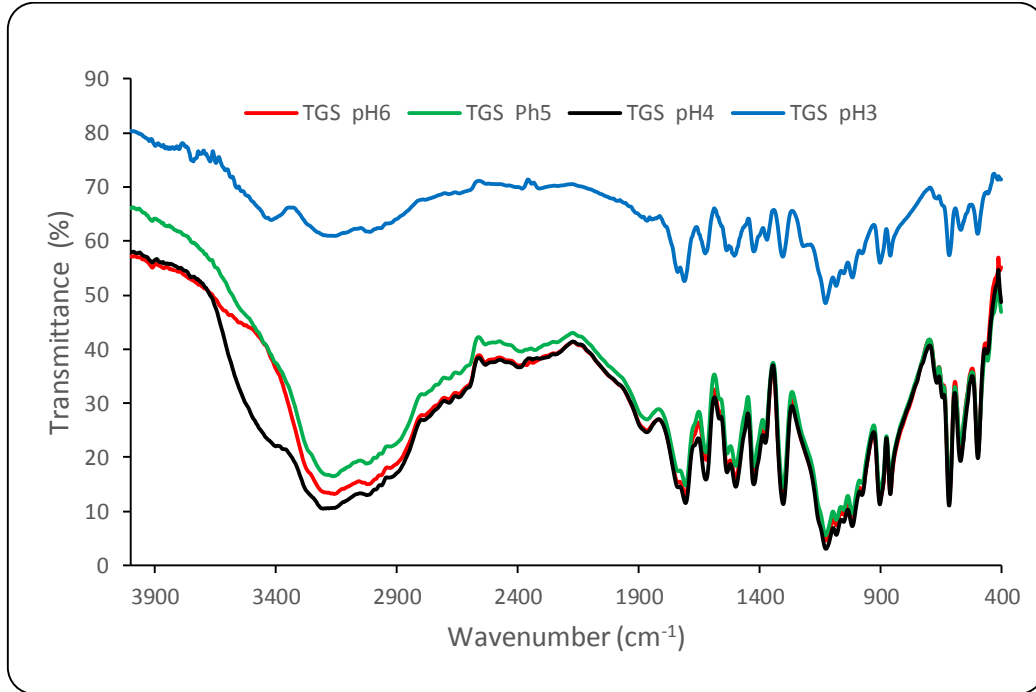
الشكل (4-26) يمثل خلية الوحدة ومواقع الذرات لبلورة كبريتات ثلاثي الكلايسين.

## (4-4) نتائج اطياف الاشعة تحت الحمراء المزودة بمحول فورير

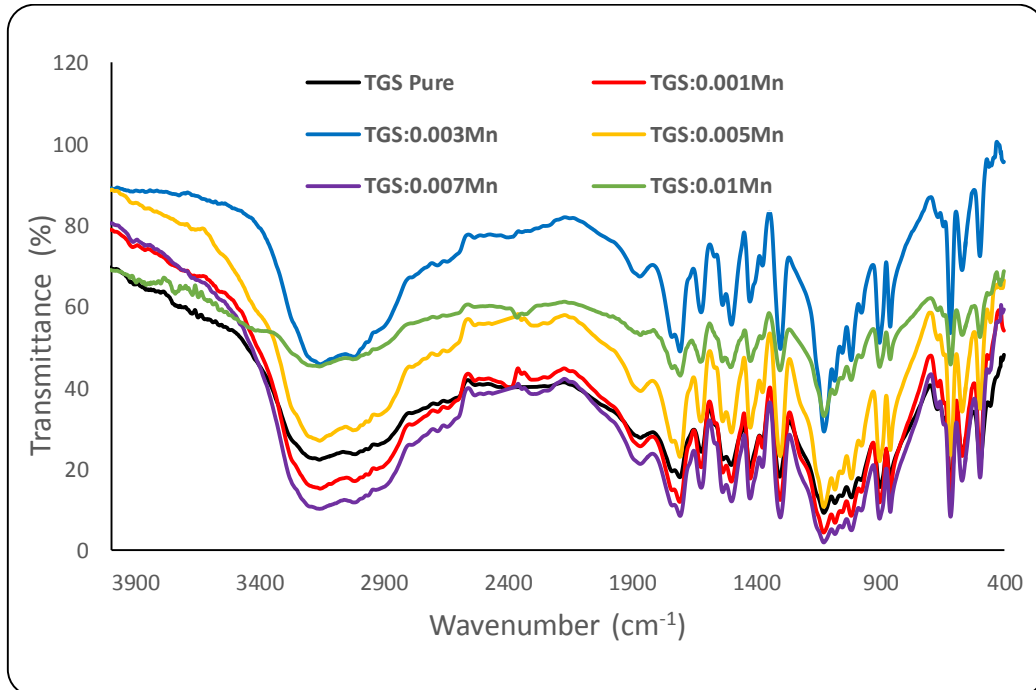
تمثل الأشكال من (27-4) الى (30-4) اطياف الاشعة تحت الحمراء المزودة بمحول فورير لبلورات TGS النقية المنمأة بنسب مولارية مختلفة والمنمأة في اوساط حامضية مختلفة والمطعمة بأيونات المنغنيز والالومنيوم بنسب مختلفة على التوالي. وتوضح الجداول من (14-4) الى (17-4) المقارنة بين الانماط الاهتزازية لجميع بلورات TGS المنمأة في ظروف مختلفة.



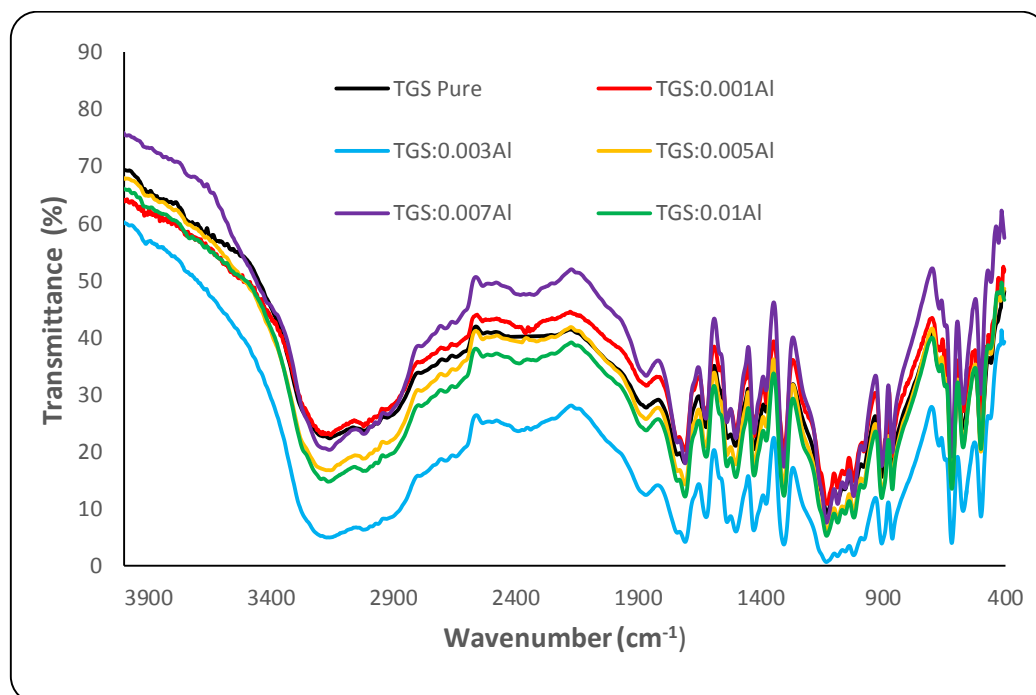
الشكل (27-4) المسح الطيفي FTIR لبلورات TGS النقية المنمأة بتركيز مولارية مختلفة.



الشكل (28-4) المسح الطيفي FTIR لبلورات TGS النقية المنماة في اوساط حامضية مختلفة.



الشكل (29-4) المسح الطيفي FTIR لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون Mn.



الشكل (30-4) المسح الطيفي FTIR لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون Al.

الجدول (14-4) الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS النقية المنمأة بنسب مولارية مختلفة

Wave number (cm <sup>-1</sup> )					Vibrational Band Assignments
TGS 0.5M	TGS 1M	TGS 1.25M	TGS: 1.5M	TGS 2M	
3163	3180	3190	3211	3161	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> symmetric stretching / OH stretching )
3018	3026	3008	3010	3020	(O-H stretching)
2925	2642	2966 2607	2644	2640	CH <sub>2</sub> stretching
1622	1626	1628	1628	1628	C=O stretching
1500	1500	1500	1500	1500	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) asymmetric bending
1018	1018	1018	1018	1018	SO <sub>4</sub> vibrations
904	904	904	904	904	C-C stretching
499	499	499	499	499	N-C-N stretching/ N-H torsional oscillations

الجدول (15-4) الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS النقية المنمأة في اوساط حامضية مختلفة.

Wave number (cm <sup>-1</sup> )					Vibrational Band Assignments
TGS Pure	TGS pH6	TGS: pH5	TGS: pH4	TGS: pH3	
3163	3166	3186	3195	3159	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> symmetric stretching / OH stretching )
3018	3022	3026	3014	3024	(O-H stretching)
2925	2686 2644	2642	2931 2646	2686 2646	CH <sub>2</sub> stretching
1622	1622	1622	1624	1622	C=O stretching
1500	1500	1500	1500	1500	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) asymmetric bending
1018	1018	1018	1018	1018	SO <sub>4</sub> vibrations
904	904	904	904	904	C-C stretching
499	459	459	463	463	N-C-N stretching/ N-H torsional oscillations

الجدول (16-4) الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون Mn

Wave number (cm <sup>-1</sup> )						Vibrational Band Assignments
TGS Pure	TGS: 0.001Mn	TGS: 0.003Mn	TGS: 0.005Mn	TGS: 0.007Mn	TGS: 0.01Mn	
3163	3162	3162	3162	3162	3164	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> symmetric stretching / OH stretching )
3018	3022	3024	3024	3024	3026	(O-H stretching)
2925	2391 2530	2686 2646	2925 2534	2933 2534	2688	CH <sub>2</sub> stretching
1622	1622	1624	1624	1622	1622	C=O stretching
1500	1500	1500	1500	1500	1500	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) asymmetric bending
1018	1018	1018	1018	1018	1018	SO <sub>4</sub> vibrations
904	903	904	903	903	904	C-C stretching
499	463	459	459	463	463	N-C-N stretching/ N-H torsional oscillations
-	-	825	826	825	825-3225	Mn <sup>+2</sup>



الجدول (17-4) الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون AI

Wave number (cm <sup>-1</sup> )						Vibrational Band Assignments
TGS Pure	TGS: 0.001AI	TGS: 0.003AI	TGS: 0.005AI	TGS: 0.007AI	TGS: 0.01AI	
3163	3168	3172	3157	3163	3165	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> symmetric stretching / OH stretching )
3018	3010	3006	3022	3020	3022	(O-H stretching)
2925	2688 2642	2987 2644	2927 2646	2964 2684	2966 2688	CH <sub>2</sub> stretching
1622	1618	1622	1624	1624	1622	C=O stretching
1500	1500	1500	1500	1500	1500	(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ) asymmetric bending
1018	1020	1018	1018	1018	1018	SO <sub>4</sub> vibrations
904	906	904	903	904	904	C-C stretching
499	499	499	499	499	499	N-C-N stretching/ N-H torsional oscillations

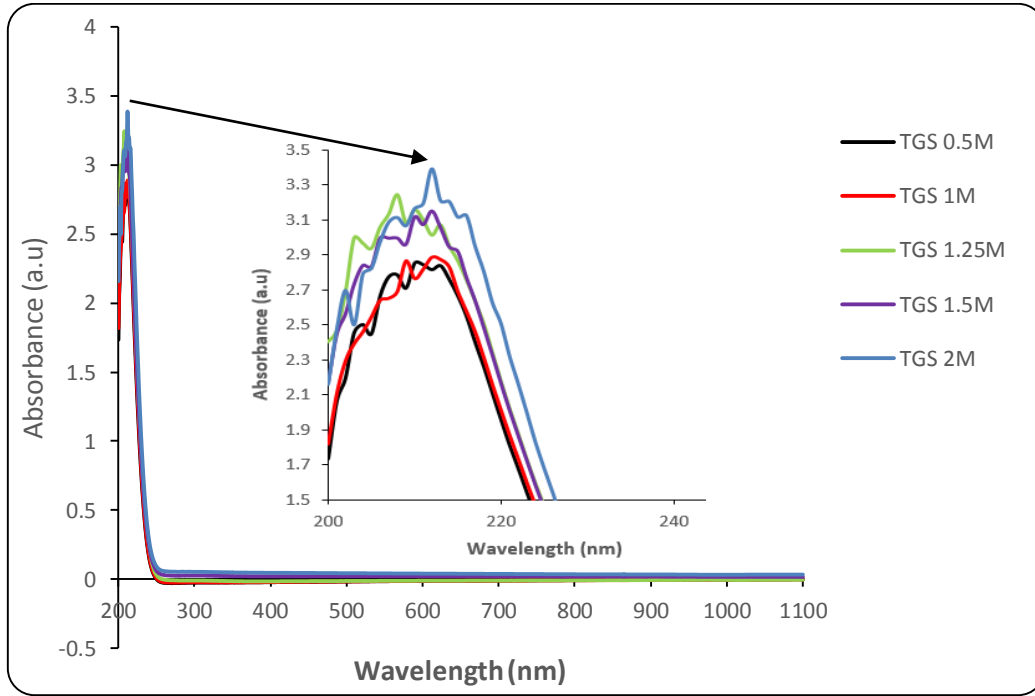
تُظهر بلورات TGS النقية والمنمأة في وسط حامضي نطاق امتصاص واسع وقوي في مدى  $3006-3800 \text{ cm}^{-1}$  الناتج من تمدد (OH stretching) و تمدد الاصرة O-H ، ويظهر تمدد الاصرة CH<sub>2</sub> امتصاصية في النطاق  $(2925-2607) \text{ cm}^{-1}$  . ان حزم الأشعة تحت الحمراء الملاحظة في المنطقة بين  $(1716) \text{ cm}^{-1}$  إلى  $(1869) \text{ cm}^{-1}$  المقابلة لتمدد الاهتزاز من C = O تشير إلى وجود أيون glycinium [45]. اما القمة  $(1500) \text{ cm}^{-1}$  فهي بسبب انحناء الاصرة NH<sub>3</sub><sup>+</sup>، اما القمة عند  $1018 \text{ cm}^{-1}$  نتيجة لاهتزاز الاصرة SO<sub>4</sub>. كما نجد ان هنالك امتصاص عند حزمة  $(904) \text{ cm}^{-1}$  الناتج من تمدد الاصرة C-C. ويبدو واضحا ان في جميع الانماط الاهتزازية لأواصر بلورات TGS النقية تؤكد وجود المجموعات النشطة في البلورات المنمأة، وهو ما يتفق جيداً مع عدد من المصادر [111,23]. اما بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين المطعمة، فهناك إشارات الى وجود نطاقات أوسع وتحولات صغيرة (shift)، مما يؤكد وجود مادة مشوبة في البلورات المطعمة [112]. وتؤكد الحزمة  $825 \text{ cm}^{-1}$  و  $3225 \text{ cm}^{-1}$  في طيف البلورات المطعمة بأيونات المنغنيز وجود المنغنيز في هذه البلورات [113]. وقد وجد أن أطباق الأشعة تحت الحمراء لبلورات TGS المطعمة تشبه الى حد كبير للبلورات غير المطعمة مع حدوث تحول طفيف (shift) مما يشير إلى أنها تتشابه في التركيب البلوري.

**(5-4) نتائج اختبار الأشعة فوق البنفسجية UV-visible**

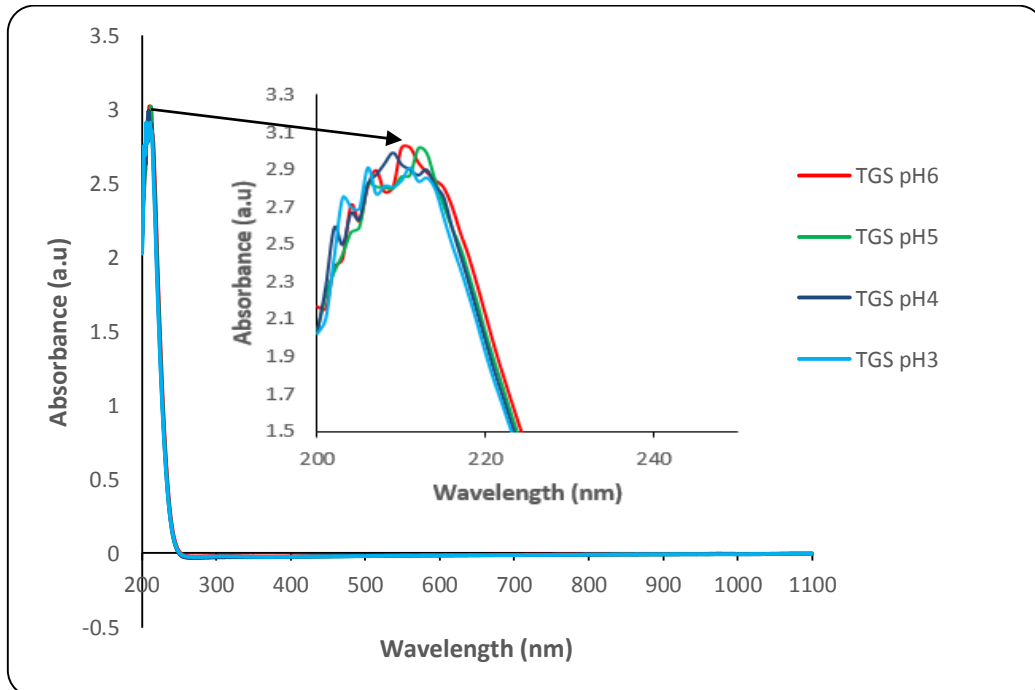
دراسة الخواص البصرية توفر معلومات مهمة عن المواد البصرية ووضعها ضمن التطبيق العملي الملائم لها. وتتضمن قياسات الأشعة فوق البنفسجية (UV-visible) حساب الامتصاصية والنفاذية لبلورات TGS النقية والمطعمة، حيث تعتمد الخواص البصرية على شكل ومورفولوجيا البلورات [114].

**(1-5-4) تحليل طيف الامتصاصية Absorbance Spectrum Analysis**

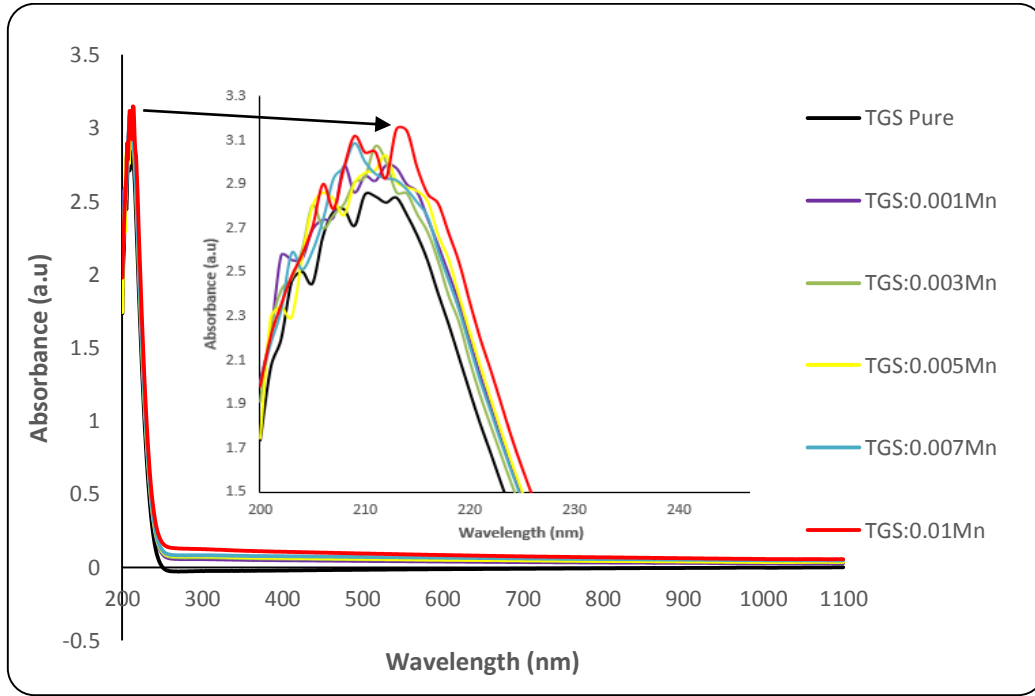
تمثل الأشكال من (31-4) الى (34-4)، طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي ضمن مدى الأطوال الموجية nm (200-1100) لبلورات TGS النقية بنسب مولارية مختلفة والمنماة في أوساط حامضية مختلفة والمطعمة بأيونات المنغنيز والالومنيوم بنسب مختلفة على التوالي. نلاحظ من الشكل (31-4) أن الامتصاصية تزداد بزيادة التركيز المولاري وهذا يتفق مع قانون بير (Beer's Law) [115]. إذ تصل إلى أعلى قيمة لها (3.38) عند الطول الموجي (212 nm) اما الشكل (32-4) الذي يمثل طيف الامتصاصية للبلورات TGS المنماة في وسط حامضي نلاحظ أن الامتصاصية تتناقص مع انخفاض الرقم الهيدروجيني pH. كما نلاحظ من الشكل (33-4) و(34-4)، أن الامتصاصية تزداد بزيادة نسب التطعيم وسبب ذلك ان النقص الحاصل في فجوة الطاقة عند التطعيم يسبب زيادة في الامتصاصية [116]، وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [112]. إذ تصل الامتصاصية الى أعلى مستوى عند نسبة التطعيم (0.01). كما نلاحظ أيضاً ان الامتصاصية تتناقص مع زيادة الطول الموجي للبلورات النقية والمنماة في وسط حامضي والبلورات المطعمة، وذلك بسبب قلة طاقات الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل والتفسير الفيزيائي هو ان الفوتون الساقط لم يستطع ان يهيج الالكترون وينقله من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لان طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة للبلورات النامية ولهذا أصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي إذ ان العلاقة تكون عكسية ما بين الطول الموجي وطاقة الفوتون [117].



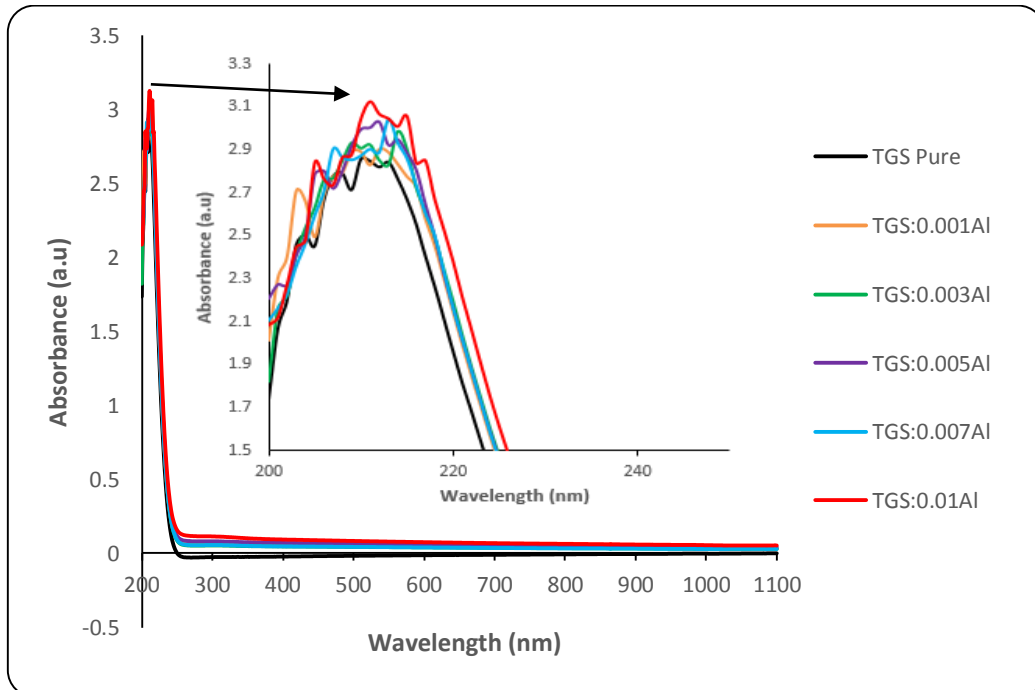
الشكل (4-31) يوضح تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لبلورات TGS النقية المنمأة بنسب مولارية مختلفة.



الشكل (4-32) يوضح تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لبلورات TGS النقية المنمأة في أوساط حامضية مختلفة.



الشكل رقم (4-33) يوضح تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايونات المنغنيز.

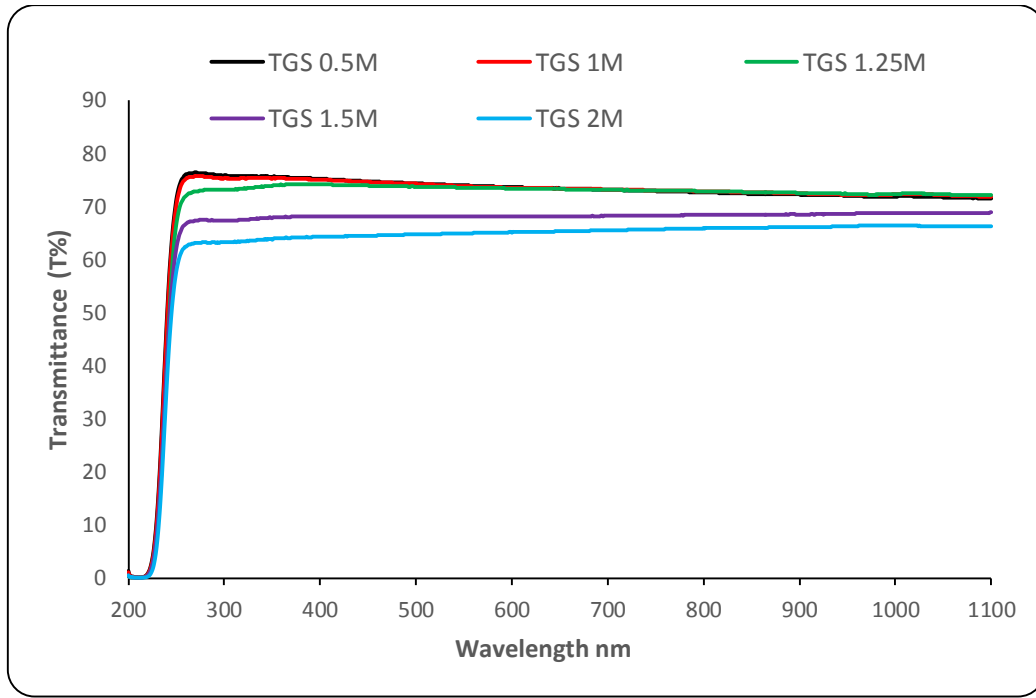


الشكل رقم (4-34) يوضح تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايونات الألومنيوم.

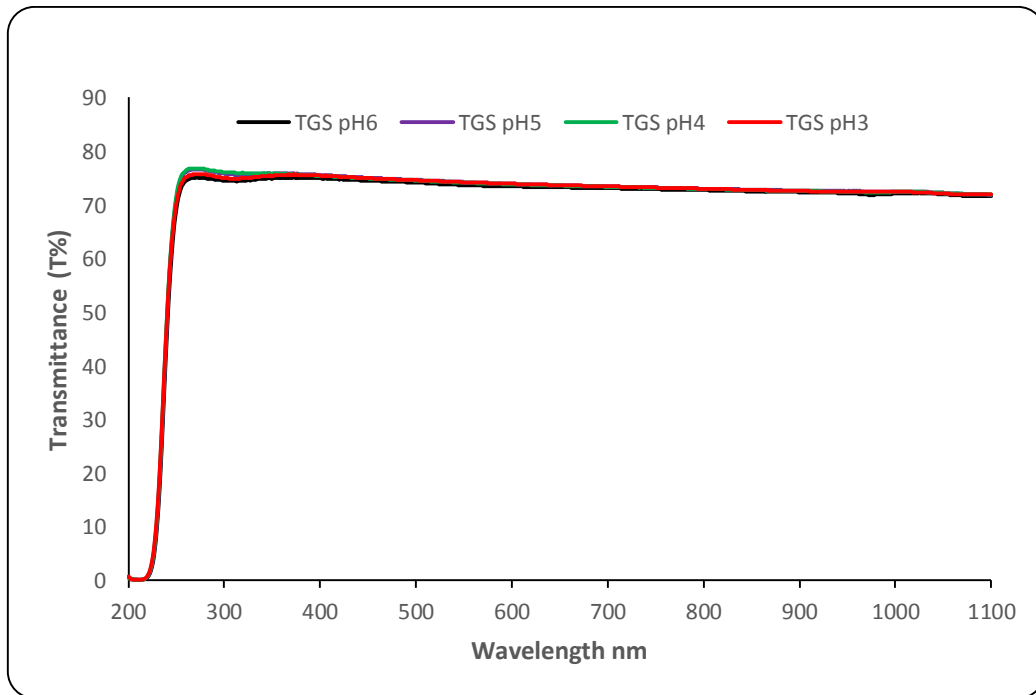
## (2-5-4) تحليل طيف النفاذية

## Transmittance

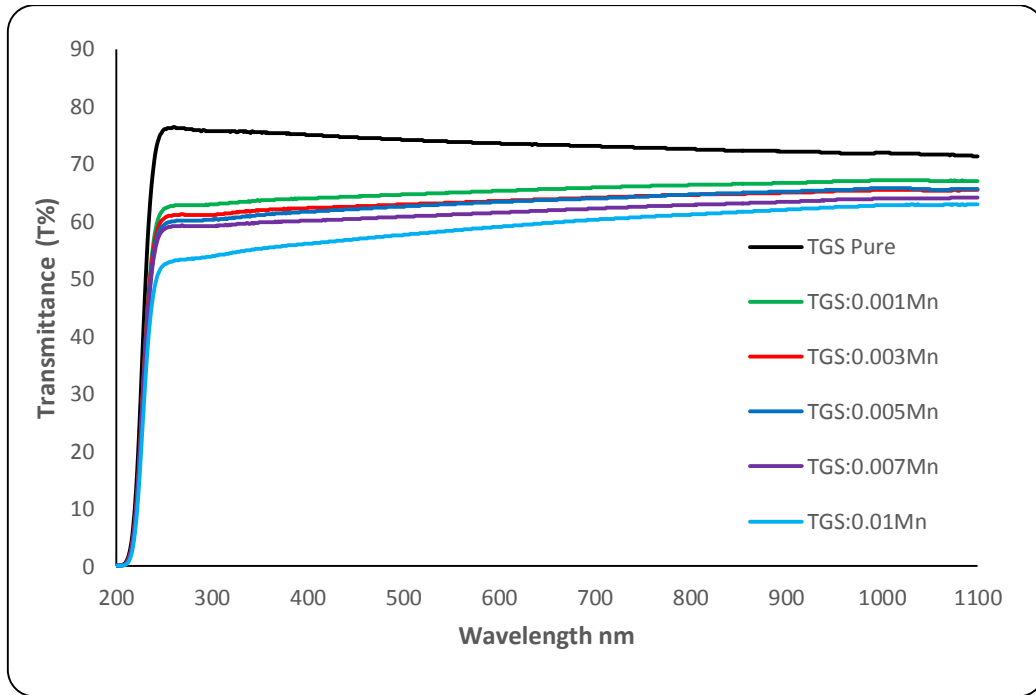
تمثل الاشكال من (4-35) الى (4-38) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي ضمن مدى الاطوال الموجية nm (200-1100) للبلورة TGS النقية المنماة بنسب مولارية مختلفة والمنماة في وسط حامضي والمطعمة بأيونات المنغنيز والالومنيوم بنسب مختلفة على التوالي. من الشكل (4-35) نلاحظ أن النفاذية تتناقص بزيادة المولارية حيث تبدي البلورات TGS النقية شفافية في المنطقة المرئية إذ تصل النفاذية الى حوالي 72.13% تقريبا عند تركيز 0.5M و 66.24% تقريبا عند تركيز 2M، اما في الشكل (4-36) الذي يمثل طيف النفاذية للبلورات TGS المنماة في وسط حامضي نلاحظ أن النفاذية تزداد بالشكل طفيف مع انخفاض الرقم الهيدروجيني pH إذ تصل النفاذية الى حوالي 75.15% تقريبا. كما نلاحظ من الشكل (4-37) أن النفاذية تتناقص بزيادة نسب التطعيم، إذ تصل النفاذية الى حوالي 72.13% تقريبا للبلورة النقية وتتناقص مع زيادة التطعيم الى ان تصل حوالي 62% عند TGS: 0.01Mn، وسبب ذلك ان النقص الحاصل في فجوة الطاقة عند التطعيم يسبب زيادة في الامتصاصية وهذا يؤدي الى نقصان في النفاذية [116]. ومن الشكل (4-38) الذي يمثل طيف النفاذية لبلورات TGS المطعمة بأيونات الالومنيوم نلاحظ أن النفاذية تتناقص بزيادة نسب التطعيم إذ تصل النفاذية إلى حوالي 72.13% تقريبا للبلورة النقية وتتناقص مع زيادة التطعيم الى ان تصل حوالي 63% عند TGS: 0.01Al. ومما سبق يمكن القول إن النفاذية الجيدة وغياب الامتصاص في المنطقة المرئية بالكامل يجعل هذه البلورات صالحة للاستخدام في التطبيقات الالكتروضوئية كما يؤكد ذلك عدد من المصادر [119,118,29].



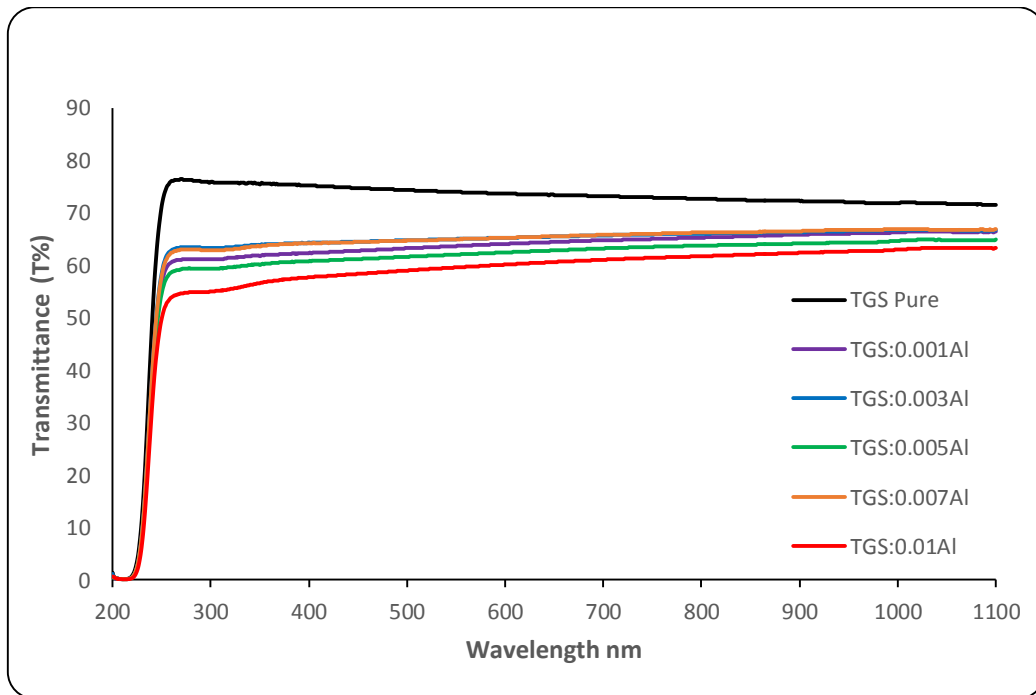
الشكل (4-35) طيف النفاذية البصرية لبلورات TGS النقية المنماة بنسب مولارية مختلفة.



الشكل (4-36) طيف النفاذية البصرية لبلورات TGS النقية المنماة في اوساط حامضية مختلفة.



الشكل (37-4) طيف النفاذية البصرية كدالة للطول الموجي لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون المنغنيز.



الشكل (38-4) طيف النفاذية البصرية كدالة للطول الموجي لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون الالومنيوم.



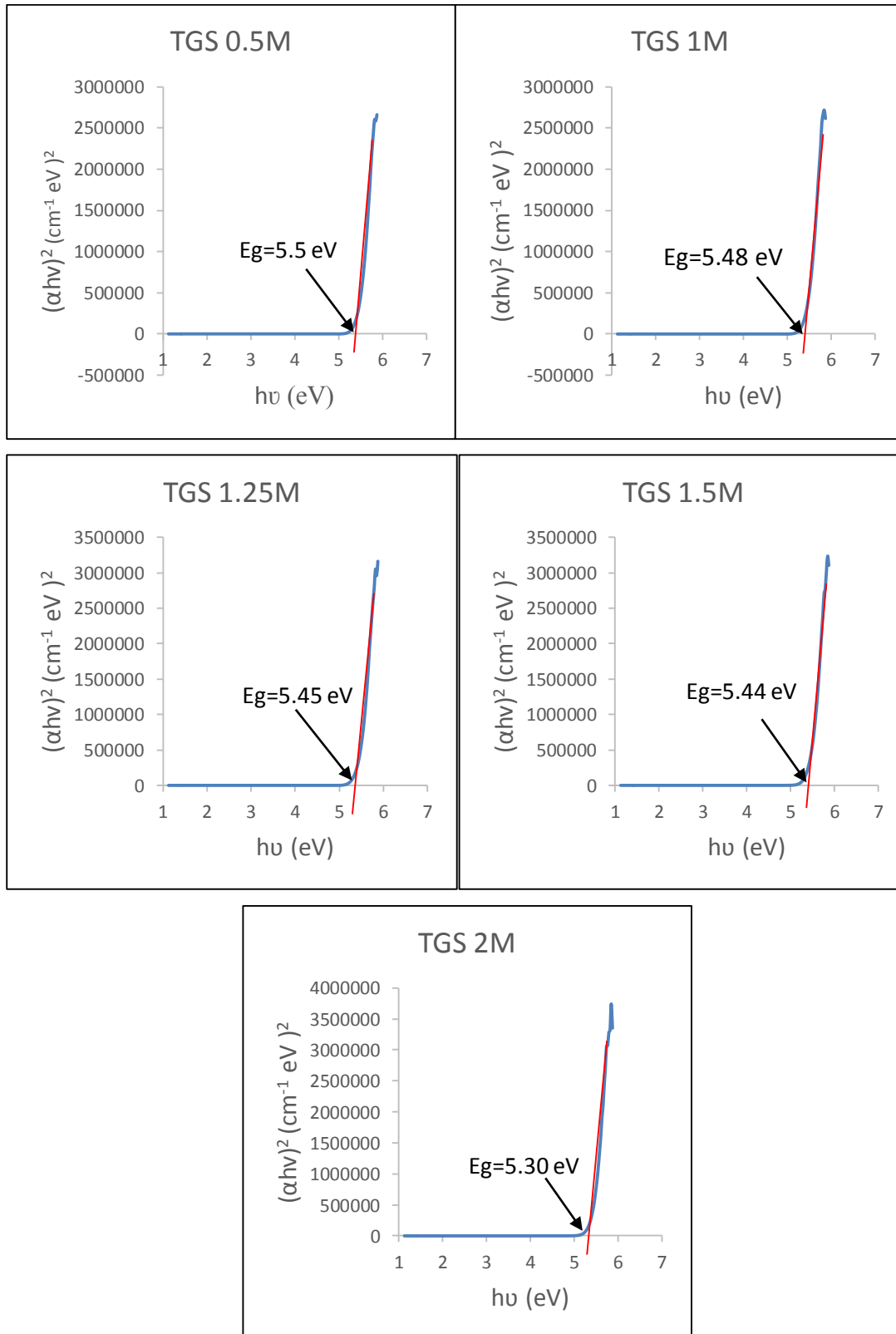
## Optical Band Gap

## (3-5-4) فجوة الطاقة البصرية

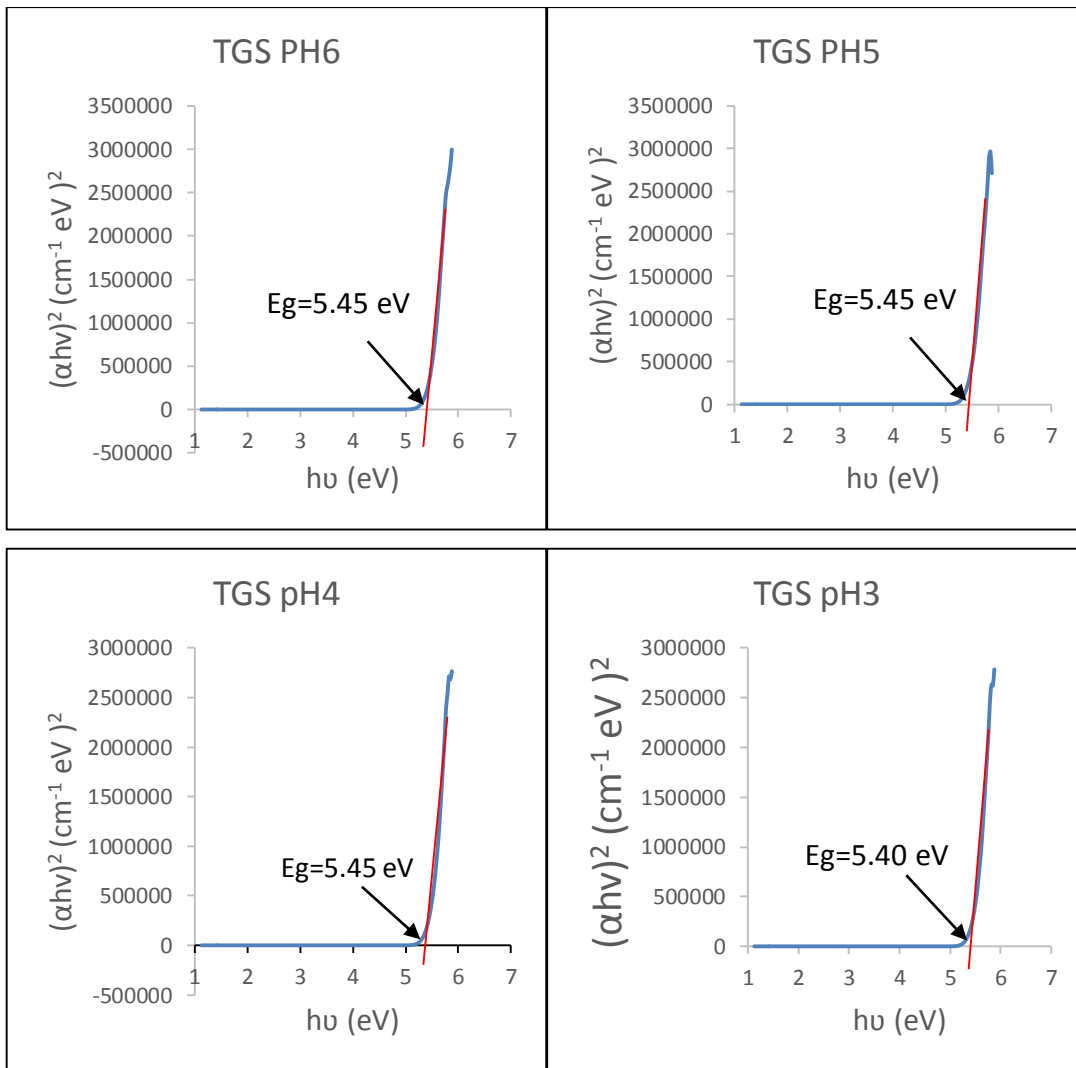
تعد الفجوة الطاقية من الثوابت المهمة في الدراسة الضوئية ، وانطلاقاً من قيمها يتم تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية كالخلايا الشمسية والكواشف بأنواعها ، وهي عبارة عن دالة لدرجة الحرارة، وتزداد قيمتها في بعض المواد، وتقل في البعض الآخر [120].

اذ تم حساب فجوة الطاقة البصرية للبلورات TGS النقية والمنمأة في وسط حامضي والمطعمة بأيوني المنغنيز والالومنيوم من خلال رسم العلاقة الخطية بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون الساقط وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند نقطة  $(\alpha h\nu)^2=0$ ، وبمعنى اخر ان  $E_g = h\nu$  (أي ان نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة) . كما موضح ذلك في الاشكال من (39-4) الى (42-4) .

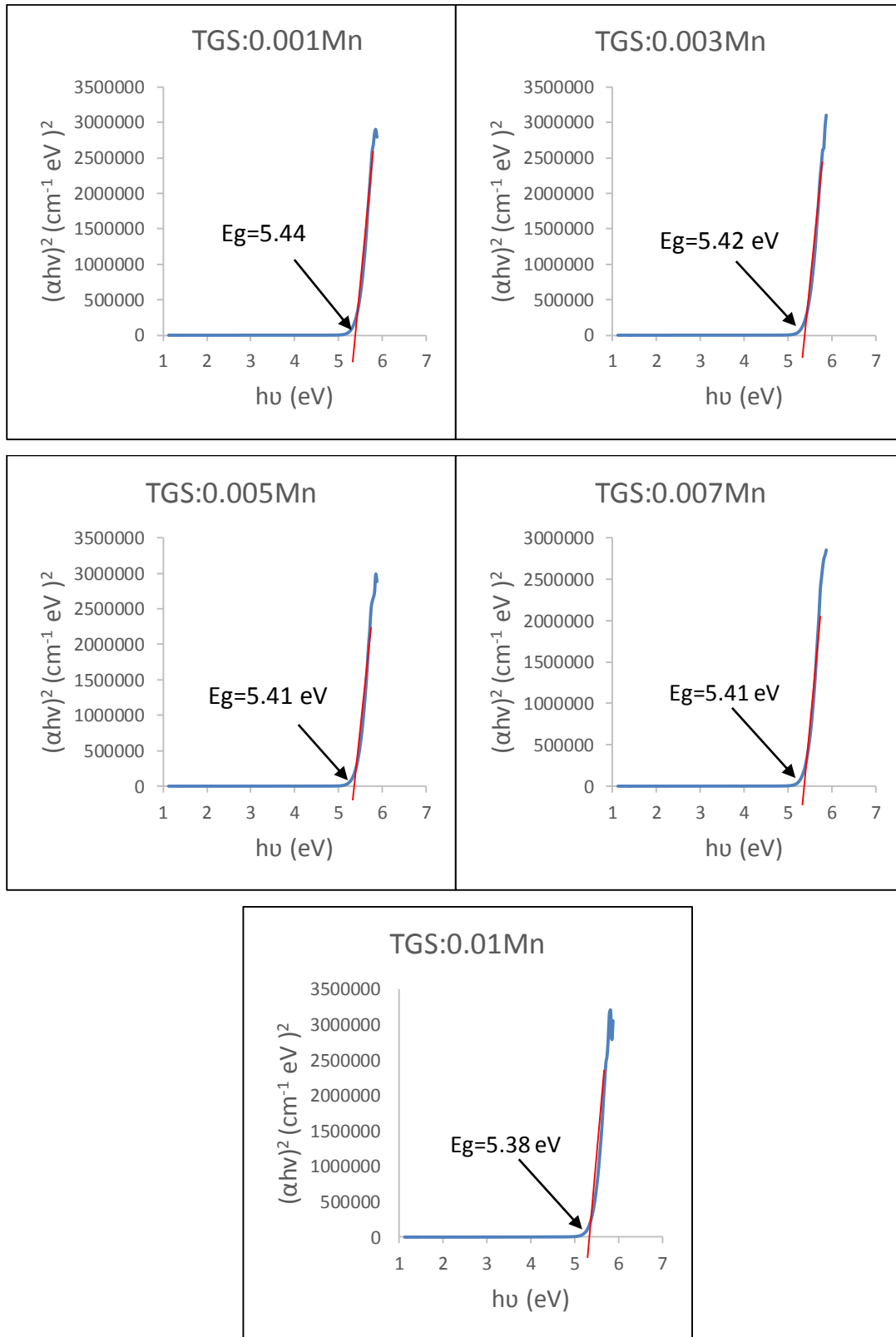
من الشكل (39-4) نلاحظ أن فجوة الطاقة تتناقص بزيادة المولارية، اما في الشكل (40-4) الذي يمثل تغيرات فجوة الطاقة للبلورات TGS المنمأة في وسط حامضي نلاحظ أن فجوة الطاقة ثابتة مع انخفاض الرقم الهيدروجيني pH مع تناقص طفيف في فجوة الطاقة عند بلورة pH3 TGS. كما نلاحظ من الشكل (41-4) و(42-4) أن فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة نسب التطعيم بأيوني المنغنيز والالومنيوم ، وهذا يعني ان زيادة نسبة التطعيم أدت الى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة، اذ يدل التناقص الحاصل في فجوة الطاقة على نشوء مستويات موضعية جديدة اسفل واعلى حزمة التوصيل والتكافؤ على التوالي وهذا السلوك متفق مع عدد من المصادر [121,122].



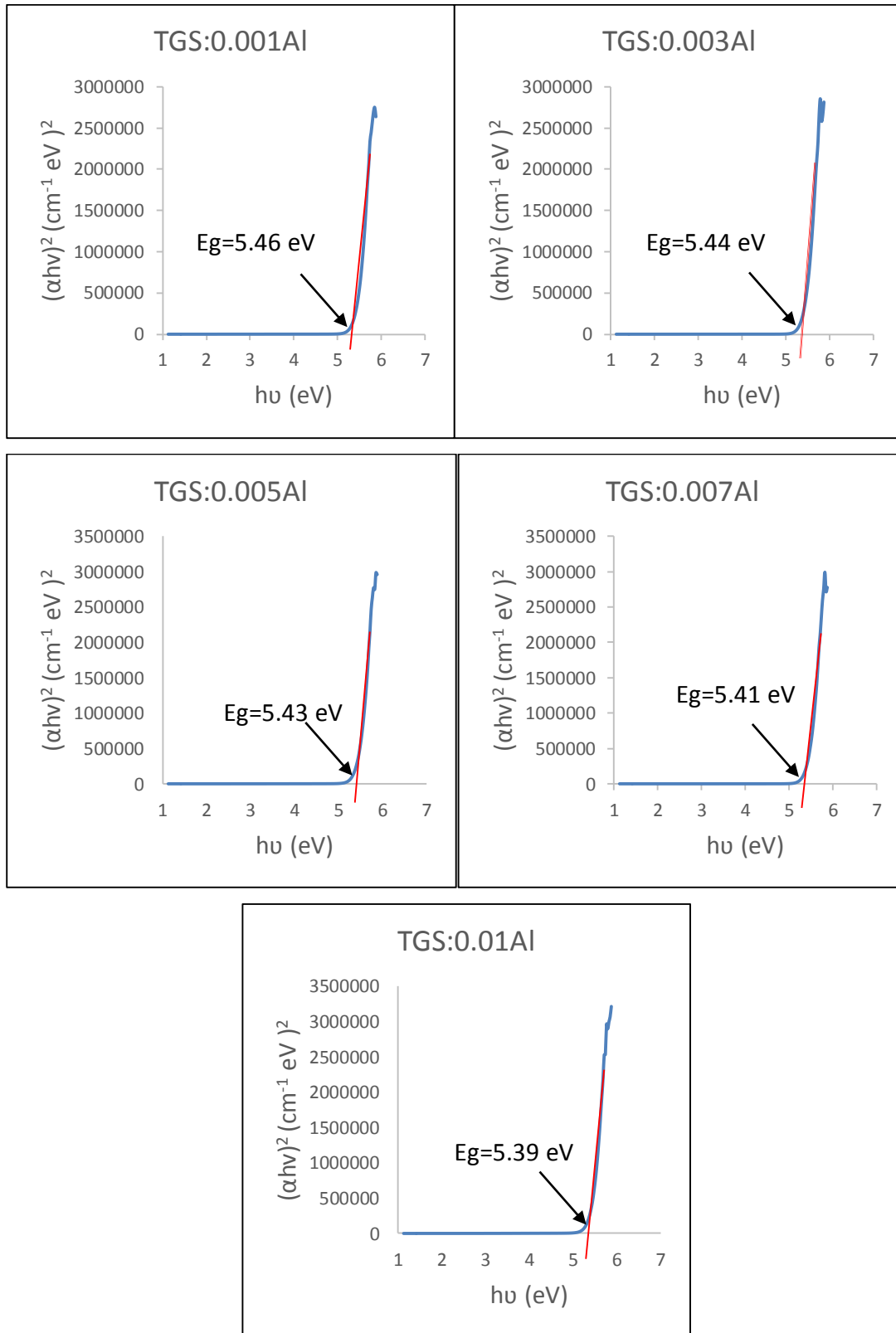
الشكل (39-4) فجوة الطاقة لبلورات TGS النقية المنماة بتراكيز مولارية مختلفة.



الشكل (40-4) فجوة الطاقة لبلورات TGS النقية المنمأة في اوساط حامضية مختلفة.



الشكل (41-4) فجوة الطاقة لبلورات TGS المطعمة بنسب مختلفة من ايون المنغنيز.



الشكل رقم (4-42) فجوة الطاقة لبلورات TGS المطعمه بنسب مختلفه من ايونات الالومنيوم.

## Conclusions

## (6-4) الاستنتاجات

من الدراسة الحالية لانماء بلورات كبريتات ثلاثي الكلايسين النقية والمنمأة في وسط حامضي والمطعمة بأيوني المنغنيز والالومنيوم بشكل منفصل نستنتج ما يأتي:

1. تقنية التبخر البطيء لمطول TGS هي مناسبة لانماء بلوراتها في درجة حرارة الغرفة.
2. زيادة التركيز المولاري ادت الى تقليل مدة انماء البلورات.
3. الحالة المثالية لانماء أفضل بلورة لكبريتات ثلاثي الكلايسين هي عند التركيز 0.5M.
4. زيادة حامضية الوسط تزيد من معدل انماء البلورات وكذلك التطعيم بأيوني المنغنيز والالومنيوم.
5. ان جميع بلورات TGS النقية والمنمأة في وسط حامضي والمطعمة تنتمي لنظام احادي الميل.
6. حجم خلية الوحدة لبلورات TGS قد ازداد بزيادة نسبة التطعيم.
7. وجد أن أطيف الأشعة تحت الحمراء لبلورات TGS المطعمة تشبه تلك للبلورات غير المطعمة مع حدوث تحول طفيف (shift) مما يشير إلى أنها تتشابه في التركيب البلوري.
8. تزداد النفاذية للبلورات المنمأة في الوسط الحامضي مما يعني زيادة شفافيتها بينما تقل عند التطعيم بأيوني المنغنيز والالومنيوم.
9. جميع بلورات TGS لديها نفاذية جيدة وغياب الامتصاص في المنطقة المرئية بالكامل مما يجعل هذه البلورات صالحة للاستعمال في التطبيقات الالكتروضوئية.

## Recommendations &amp; Suggestions

## (7-4) التوصيات والمقترحات

بعد اتمام مشروع البحث الحالي نقترح ما يأتي:

1. انماء بلورات TGS من خلال تقنية Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method ودراسة التغيرات.
2. التطعيم بأيونات اخرى لاستعمالها حسب المواصفات الجيدة.
3. إخضاع بلورات TGS لفحوصات أخرى مثل إجراء تحليل TG / DTA و DSC لتحليل الاستقرار الحراري .
4. انماء هذه البلورات بتراكيز مولارية و اوساط حامضية أخرى.
5. انماء البلورات في وسط درجة حرارته اوطأ من درجة حرارة الغرفة.
6. انماء البلورات في وسط درجة حرارته اعلى من درجة حرارة كوري لبلورة TGS.

المصادر

***Reference***



- [1] Bailey, R.T., Cruickshank, F.R., Pavlides, P., Pugh, D. and Sherwood, J.N., 1991. Organic materials for non-linear optics: inter-relationships between molecular properties, crystal structure and optical properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(2), p.135.
- [2] Osman, J., Lim, S.C., Tilley, D.R. and Ishibashi, Y., 1998. Nonlinear optic coefficients in the ferroelectric phase. *Journal-korean Physical Society*, 32, pp.S446-S449.
- [3] Jiang, W., Zhang, R., Jiang, B. and Cao, W., 2003. Characterization of piezoelectric materials with large piezoelectric and electromechanical coupling coefficients. *Ultrasonics*, 41(2), pp.55-63.
- [4] سارية ذياب محمد العلكاوي, (2002), "تصميم وبناء منظومة إنماء بلورات InSb الأحادية وتحديد التوجيه البلوري", أطروحة دكتوراه, قسم العلوم التطبيقية, الجامعة التكنولوجية, صفحة 2
- [5] تميم جميل شقرا , (2010) , مبادئ التبلور وطرائق إنماء البلورات الأحادية, قسم الجيولوجيا , جامعة دمشق , المجلد (26), العدد الاول .الصفحات 93-59
- [6] J.C.Brice,1986. "Crystal growth process" pub. John Wiley and sons.
- [7] B. K. Vainshtein, V. M. Fridkin and V. L. Indenbom, (2000), "Structure of Crystal", Springer-Verlag Beidelberg Heidelberg, New York, 3rd Edition.
- [8] M. D. Aggarwal, A. K. Batra, R. B. Lal, B. G. Penn and D. O. Frazier, (2010), "Bulk single Crystal Growth from solution on Earth and in Microgravity", In: B.B. editor (Govindhan Dhanaraj, Kullaiyah Byrappa, Vishwanath Prasad, Michael Dudley), "Springer Handbook of Crystal Growth", Springer-Verlag Beidelberg, Springer Heidelberg Dordrecht London New York.

- [9] A. Sheikh, K. G. Rewatkar and S. Patle, (2016), "Spectral, Optical & Structural Properties of Glycine Doped Ammonium Dihydrogen Phosphate (ADP) Crystal", Applied Physics, Vol. 8, Issue 3, pp. 1-4.
- [10] H. J. Scheel, (2003), "The Development of Crystal Growth Technology", John Wiley & Sons Ltd, England.
- [11] M. Alshourbagy, (2005), "Development of Single Crystal Fibers for Optical, Scintillation and Mechanical Applications", Thesis of Ph.D., Faculty of Mathematical, Physical and Natural Science, Department of Physics.
- [12] C. Paorici and L. Zanotti, (1973), "Fundamental Aspects of Crystal Growth From The Melt", Physics Dep., University of Parma, MASPEC-CNR, Parma, ITALY.
- [13] S. Aswartham, (2012), "Crystal growth and physical properties of Ferro-pnictides", Thesis of Doctor, der Fakultat Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universitat Dresden.
- [14] Meera, K., Muralidharan, R., Santhanaraghavan, P., Gopalakrishnan, R., Ramasamy, P., (2001), "Growth and characterization of L-cystine doped TGS crystals", Journal of Crystal Growth, Vol.226, pp.303-312.
- [15]. Seevakan, K. and Bharanidharan, S., 2018. Different Types of Crystal Growth Methods. International Journal of Pure and Applied Mathematics, 119(12), pp.5743-5758.
- [16] Scheel H. J. and Fukuda T. ,(2003) , " Crystal Growth Technology " , John Wiley & Sons , Ltd, P. 10 .

[17] A. A. Joseph and C. R. Raja, (2011), "Growth of Organic Nonlinear Optical Crystal from Solution ", In: B.B. editor (N. Kolesnikov and E. Borisenko), "Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation", Publishing Process Manager Sasa Leporic, Printed in Croatia.

[18] H. L. Bhat, (2015), "Introduction to Crystal growth Principles and Practice", Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton London New York.

[19] Saja Bassim Mohammed (2014) " Study of Structural and Optical Properties of Crystals Grown by Solution Growth Technique " A Thesis M.Sc. in Physics in of University of Diyala.

[20] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad and M. Dullaiah, (2010), "Crystal Growth Techniques and Characterization : An Overview ", In: B.B. editor (G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley), "Springer Handbook of Crystal Growth", springer-verlag Beidelberg, London New York.

[21] مريم عيسى, (2015), " نماء وميزات بلورات  $K_2SO_4$  المطعمة بأيونات النحاس  $Cu^{+2}$  والحديد, " رسالة ماجستير , كلية التربية ابن الهيثم, جامعة بغداد.

[22] Wu, W. and Nancollas, G.H., 1998. The dissolution and growth of sparingly soluble inorganic salts: A kinetics and surface energy approach. Pure and applied chemistry, 70(10), pp.1867-1872.

[23] Deepthi, P.R. and Shanthi, J., 2014. "Optical, ftir and xrd analysis of pure and L-histidine doped triglycine sulphate crystals-a comparative study. International Journal, 2(12), pp.815-820.

[24] Tanenbaum, M., (1961), "Methods of experimental physics", Vol. 6, Academic press, New York .

- [25] Galos, H.C., (1979), "On the selection of methods for crystal growth, The methods in crystal growth: A tutorial approach", Eds. W.Bradsley, D.T.J.Hurle and J.B.Mullin, Amsterdam, North Holland.
- [26] Kartheeswari, N. and Viswanathan, K., 2013. Vibrational spectral studies of pure and doped TGSP crystals. *Journal of Spectroscopy*, 2013.
- [27] Deepti, P.R. and Shanti, J., 2014. Structural and optical studies of potential ferroelectric crystal: KDP doped TGS. *Journal of Scientific Research*, 6(1), pp.1-9
- [28] Renugadevi, R., Kanchana, G. and Kesavasamy, R., 2013. Growth and characterization of triglycine sulphate (TGS) single crystals. *Elixir Cryst. Growth*, 55, pp.13033-13035.
- [29] Manoharan, P. and Pillai, N.N., 2013. Dielectric constant measurement on calcium and lanthanum doped triglycine Sulphate crystals. *system*, 3, p.4.
- [30] Jiann-Min Chang, Batra, A.K., and Lal, R.B.,(1996), "Growth and properties of urea-doped triglycine sulfate (UrTGS) crytals", *Journal of Crystal Growth*, Vol.158, pp. 284–288.
- [31] Aravazhi, S., Jayavel, R., and Subramanian, C ., (1997), "Growth and stability of pure and amino doped TGS crystals", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.50, pp. 233–237.
- [32] Mihaylova, E., 1998. Low temperature thermal conductivity of Lu-admixture TGS. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59(1), pp.141-143.
- [33] Su, G., He, Y., Yao, H., Shi, Z. and Wu, Q., 2000. A new pyroelectric crystal L-lysine-doped TGS (LLTGS). *Journal of Crystal Growth*, 209(1), pp.220-222.

- [34] Kalainathan, S., Beatrice Margaret, M., and Irusan, T., (2002), "Morphological changes of L-asparagine doped TGS crystal", *Crystal Engineering*, Vol.5, pp. 71–78.
- [35] Meera, K., Muralidharan, R., Tripathi, A.K., Dhanasekaran, R. and Ramasamy, P., 2004. Growth of thiourea-doped TGS crystals and their characterisation. *Journal of crystal growth*, 260(3-4), pp.414-421.
- [36] Meera, K., Claude, A., Muralidharan, R., Choi, C.K., and Ramasamy, P., (2005), "Growth and characterization of EDTA-added TGS crystals", *Journal of Crystal Growth*, Vol.285, pp. 358–364.
- [37] Balamurugan, N., Lenin, M., Bhagavannarayana, G. and Ramasamy, P., 2007. Growth of TGS crystals using uniaxially solution-crystallization method of Sankaranarayanan-Ramasamy. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 42(2), pp.151-156.
- [38] Krishnakumar, V., Sivakumar, S., Nagalakshmi, R., Bhuvaneshwari, S., and Rajaboopathi, M., (2008), "Effect of doping an organic molecule ligand on TGS single crystals", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol.71, pp. 480–485.
- [39] Theresita Shanthi, N., Selvarajan, P., and Mahadevan, C.K., (2009), "Studies on triglycine sulfate (TGS) crystals doped with sodium bromide (NaBr) grown by solution method", *Indian Journal of Science and Technology*, Vol.2, pp.49-52.
- [40] Suresh, S., Ramanand, A., Jayaraman, D., and Mani, P., (2010), "Growth, photoconductivity and dielectric properties of triglycine sulfate (TGS) single crystals", *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, Vol.4, pp. 1763 – 1765.

- [41] Khanum, F. and Podder, J., 2011. Structural and optical properties of triglycine sulfate single crystals doped with potassium bromide. *Journal of Crystallization process and technology*, 1(02), p.26.
- [42] Sanjay V. Soni, and Sunita S. Soni, (2012), "Studies on the thermo gravimetric analysis (TGA) of pure and NA<sup>+</sup> doped triglycine sulphate crystals", *International Conference on Chemical Engineering and Pharmaceutical Sciences (ICCEPS'2012)*, pp. 13-15
- [43] Ravichandran AT, Jayarani AJ, 2012. Mechanical Properties of L-Lysine Doped Triglycine Sulfate (TGS) Single Crystals. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 2319-7064.
- [44] P. Manoharan, N. Neelakanda Pillai, 2013. Thermal studies on calcium and lanthanum doped TGS crystal. *Archives of Applied Science Research*, 5 (6):183-188.
- [45] Kartheeswari, N., and Viswanathan, K., (2014), "Molecular Spectroscopic Studies of TGS, TGSP and TGSZC Crystals", *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, Vol. 3, pp.9106-9119.
- [46] Sinha, N., Bhandari, S., Yadav, H., Ray, G., Godara, S., Tyagi, N., Dalal, J., Kumar, S. and Kumar, B., 2015. Performance of crystal violet doped triglycine sulfate single crystals for optical and communication applications. *CrystEngComm*, 17(30), pp.5757-5767
- [47] Deepthi, P.R. and Shanthi, J., 2016. Optical, dielectric & ferroelectric studies on amino acids doped TGS single crystals. *RSC Advances*, 6(40), pp.33686-33694.

- [48] Feng, X., Wang, M., Li, L., Yang, Z., Cao, M. and Cheng, Z.Y., 2017. Enhanced thermal and pyroelectric properties in 0–3 TGS: PVDF composites doped with graphene for infrared application. *Journal of Advanced Dielectrics*, 7(01), p.1750006.
- [49] Hussain, A., Sinha, N., Joseph, A. J., Goel, S., Singh, B., Bdikin, I., & Kumar, B. (2018). Mechanical investigations on piezo-/ferroelectric maleic acid-doped triglycine sulphate single crystal using nanoindentation technique. *Arabian Journal of Chemistry*
- [50] Ayarine G Dhas, 2018. Studies on Glutamic Acid Doped TGS Single Crystals. *Journal of Engineering Research and Application*, Vol. 8, Issue 8 (Part -III), pp 45-50
- [51] I. Nicoara and Mariusstef, (2011), "Growth and Characterization of Doped CaF<sub>2</sub> Crystals", In: B.B. editor (N. Kolesnikov and E. Borisenko), "Modern Aspects Of Bulk Crystal and Thin Film Preparation", Publishing Process Manager Sasa Leporic, Printed in Croatia.
- [52] A. G. Jones, (2002), "Crystallization Process systems", Butterworth-Heinemann, Integra Software Services Pvt. Ltd., Pondicherry, India.
- [53] R. C. Bennett, (2005), "Crystallization and Evaporation", In: B.B. editor Richard C. Dorf, "The Engineering Handbook", CRC Press LIC, Baco Raton London New York Washington, D.C., 2nd Edition.
- [54] P.G. Vekilov, (2010), "Nucleation", *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 12, pp. 5007-5019.
- [55] J. W. Mullin, (2001), "Crystallization", Butterworth-Heinemann, India, 4th Edition.

- [56] Aggarwal, M.D., Currie, J.R., Penn, B.G., Batra, A.K. and Lal, R.B., 2007. Solution Growth and Characterization of Single Crystals on Earth and in Microgravity.
- [57] Mullin J.W. ,(2001) , "Crystallization " ,Fourth Edition, Butterworth-Heinemann , P.P. 181- 289 .
- [58] Richardson J. F., Harker J. H. and Backhurst J. R.,(2002) , "Chemical Engineering", Butterworth-Heinemann , V. 2 , FIFTH Edition , P.P. 827- 844 .
- [59] Markov I. V. , (2004) , " Crystal Growth for Beginners" ,2nd Edit., Fundamentals of Nucleation , Crystal Growth and Epitaxy , World Scientific , P.P. 80- 92
- [60] Kolesnikov N. and Borisenko E. , (2012) ," Modern aspects of bulk Crystal and thin flim preparation " , Intech Open , Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia . P.P. 435-532
- [61] N. Kolesnikov and E. Borisenko, (2012), "Crystal Growth Technology", William Andrew Inc., Norwich, New York.
- [62] عبد الغني يوسف قرم، مروان بن أحمد الفهدا، (2005) "الأساسيات في الفيزياء الحيوية والطبية" الطبعة الأولى 2015.الصفحات 313-315.
- [63] Bhattacharia S. K., Maiti A. , Gee R. H., Nunley J. and Weeks B. L. ,(2014) , "Effect of homolog doping on surface morphology and mass-Loss Rates from PETN Crystals : Studies using atomic Force Microscope and Thermogravimetric Analysis" , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim , Propellants Explos. Pyrotech, V. 39 , P.P. 24-29 .
- [64] مؤيد جبرائيل يوسف , (1987) , " فيزياء الحالة الصلبة " , الجزء الأول , طباعة بيت الحكمة , صفحة 13.
- [65] Zunger A. , (2003)," Practical doping Principles " , National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 80401
- [66] الجمال. يحيى نوري , (1990) , "فيزياء الحالة الصلبة " , دار الكتب للطباعة والنشر , جامعة الموصل , العراق , الصفحات 163-166.



- [67] G.M.Loiacono , J.Zola and G.Rostechy ,1982. "Growth of  $KH_2PO_4$  Crystals at constant Temperature and supersaturation "Final report , university of California.
- [68] Meirs, H.A.; and Isaac, F, 1907. The Spontaneous Crystallization," Proc. Roy. Soc. London, Vol. A79,pp. 322–325.
- [69] Matthias B.T, Miller C.E and Remeika J.P (1956), Phys. Rev., 104 (1956 (849).
- [70] Wood, E.A. and Holden, A.N., 1957. Monoclinic glycine sulfate: crystallographic data. Acta Crystallographica, 10(2), pp.145-146.
- [71] Hoshino, S., 1957. S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, and R. Pepinsky, Phys. Rev. 107, 1255 (1957). Phys. Rev., 107, p.1255.
- [72] Hudspeth, J. M. (2012). Short-range order in ferroelectric triglycine sulphate.
- [73] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh and K. G. Subhadra, (2011), "Atomistic Properties of Solids", Springer Heidelberg Dordrecht London New York.
- [74] R. James, (2014), "X-RAY diffraction", A with Honors Projects, pp. 115.
- [75] Connolly J. R. , (2012) , "Elementary Crystallography for X-Ray Diffraction " Introduction to X-Ray Powder Diffraction .
- [76] فاطمة حميد خليل، واثق أيوب طه، ستار جبار قاسم، 2012. تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe. البصرة للعلوم، (1A arabic) pp.28-371.
- [77] مؤيد جبرائيل يوسف، (1989) ، " فيزياء الحالة الصلبة " ، مطبعة جامعة بغداد ، الجزء الثاني .
- [78] الساعدي- تغريد مسلم مريوش، (2005) ، "تصفية البنية البلورية لعدد من مساحيق الاكاسيد المعدنية بتوظيف تحليلات ريتقيد البرمجية " ، أطروحة دكتوراه، كلية التربية/ ابن الهيثم ، جامعة بغداد . الصفحات 13-25.
- [79] Tuama, A.R. and Al-Saadi, T.M., (2019). Study the Structural and Optical Properties of Magnesium Sulphate Heptahydrate Single Crystal Grown by Solution Growth Method. Energy Procedia, 157, pp.709-718..

[80] Rietveld H.M. , (2001) ,"Thirty five years ago", " Rietveld refinement from power diffraction data " , ed. by R. Dinnebier , International union of Crystallography , Newsletters , (26).

[81] Young R. A.,(1996) , " The Rietveld Method" , Oxford university press.

[82] Mazet, V., 2005. Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de la ligne de base et du spectre de raies (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).

[83] Cullity, B.D., 1978. Elements of X-Ray Diffraction 2nd edition. Addison-Wesley Pub. Co. Inc., CA, USA, 197, p.356.

[84] B. Stuart, 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, University of Technology, Sydney, Australia.

[85] أ. الصفار، 1991 "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي"، ديوان المطبوعات الجامعية، ص 100-125.

[86] SHIMADZU,2008, "IR-Affinity-1", Shimadzu, Japan, P.2-5, 23-25.

[87] C.N.Banwell, 1983."Fundamentals of molecular spectroscopy "third edition McGRAW-HILL BOOK Company(UK)Ch 3 Infrared Spectroscopy PP 72-123.

[88] علاء عزيز عباس،(2012) ،"نماء بلورات لبعض الأملاح الحامضية"، أطروحة دكتوراه، كلية التربية /ابن الهيثم، جامعة بغداد، الصفحات 31-34.

[89] Schmitt-Rink, S., Chemla, D.S. and Miller, D.A.B., 1989. Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells. Advances in Physics, 38(2), pp.89-188.

[90] Daniel R. Harada, 2010. The synthesis, optical, and transport properties of SnZrS<sub>3</sub>. M.Sc. diss., Oregon State University.

[91] عبد المجيد عيادة إبراهيم و نيران فاضل عبدالجبار و قاسم حمادي محمود، 2010. دراسة تأثيرالتشعيع بأشعة كاما على الخواص البصرية للأغشية الرقيقة، مجلة جامعة كركوك - الدراسات العلمية المجلد (5) - ،العدد (1) .

[92] R. H. Jabbar, 2015. Physical Properties of Aluminum and Boron co-doped Zinc Oxide Thin Films, Ph.D. diss., College of Science, Al-Mustansiriyah University.

- [93] نادر فاضل حبوبي و صباح انور سلمان و كاظم مصطفى كاظم، 2012. الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري، مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد 8، العدد 3.
- [94] محمد شياع مرعي، خالد حمدي رزيق and صبري جاسم محمد، 2007. دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكاديوم (CdS) الرقيق. مجلة سر من رأى، (7)3، pp.175-183.
- [95] فاطمة شهيد عيسى وخالد ابراهيم عجيل، 2012. تحضير ودراسة الخواص الضوئية للبوليمر الموصل بولي (أورثو-أنسدين) النقي والمشوب بحامض الهيدروكلوريك (HCl)، مجلة أبحاث البصرة (العلميات)، العدد 38، الجزء B.3.
- [96] منى جايد العيداني، 2006. استقرارية الصفات الضوئية لاغشية Al CdS المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري. مجلة ابحاث البصرة (العلميات)، العدد 32، الجزء 3، (6-1).
- [97] Dr. S. A. A. Taha, Dr. A. A. Abdul-Hamead, Ass. Lec. Marwa S. Mehsin, Eng. Roaa S. Mahmood, 2015. Study Some Structural and Optical Properties of Copper Nano Film, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM), Vol. 4, Issue 1.
- [98] Kittel, C., 1986. Introduction to Solid State Physics, 6th edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp, pp.124-129.
- [99] Brittain, E.F., George, W.O. and Wells, C.H.J., 1970. Introduction to molecular spectroscopy: theory and experiment. Academic Press.
- [100] Stenzel, O., 2005. The physics of thin film optical spectra. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [101] Baran, J., 1987. Polarized infrared and Raman spectra of a CsHSO<sub>4</sub> single crystal. Journal of Molecular Structure, 162(3-4), pp.211-228.
- [102] N. Nithyaa, R. Mahalakshmi and S. Sagadevan, (2015), "Investigation on Physical Properties of Semiorganic Nonlinear Optical Glycine Zinc Sulfate Single Crystal", Materials Research, Vol. 18, No. 3, pp. 581-587.
- [103] Tsedrik, M.S., Ulasen, V.N. and Zaborovski, G.A., 1975. Growing of TGS and TGSe single crystals at various pH of solution. Kristall und Technik, 10(1), pp.49-54.

- [104] R. A. Judge, R. S. Jacobs, T. Frazier, E. H. Snell, and M. L. Pusey, (1999), "The Effect of Temperature and Solution pH on the Nucleation of Tetragonal Lysozyme Crystals", *Biophysical Journal*, Vol. 77, pp. 1585-1593.
- [105] ايمان عبد الستار, (2004), "نماء بلورات لبعض الأملاح الحامضية ودراسة الخصائص البصرية", رسالة ماجستير, كلية التربية ابن الهيثم, جامعة بغداد, الصفحات 5-16.
- [106] AL-Dhahir T.A. , (2013) , " Quantitative Phase Analysis for Titanium Dioxide From X-Ray Powder Diffraction Data Using The Rietveld Method" , *Diyala Journal for Pure Sciences* V. 9 (2) , P.P. 108-119.
- [107] Liqa' Ghalb Subhy, (2009). M.SC. Thesis, Al- Mustansiriya University.
- [108] Connolly, J.R., 2007. Introduction to X-ray powder diffraction. *European Physical Society of Journal*, 4, p.p400.
- [109] R. D. Shannon (1976). "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides". *Acta Cryst A32*: 751-767.
- [110] Arun, K.J., Batra, A.K., Aggarwal, M.D. and Alomari, A., 2015. Vibrational Spectral Studies of Pure and Doped DTGS Crystals. *American Journal of Materials Science*, 5(3A), pp.48-54.
- [111] Sivanesan, G., Kolandaivel, P. and Pandian, S.S., 1993. Laser Raman and FT-IR studies of pure and Zn-doped TGS. *Materials chemistry and physics*, 34(1), pp.73-77.
- [112] Khanum, F. and Podder, J., 2011. Crystallization and characterization of triglycine sulfate (TGS) crystal doped with NiSO<sub>4</sub>. *Journal of Crystallization Process and Technology*, 1(03), p.49.
- [113] Miller, F.A. and Wilkins, C.H., 1952. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical chemistry*, 24(8), pp.1253-1294.

- [114] N. Singh, R. Yeri, and J. Chakraborty, (2013), "Effect of Ionic Surfactants and Alcohols on the Morphology of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Crystals: Combined Use of Factors and Significance of Threshold Surfactant Concentration", American Chemical Society, Vol. 52, pp. 15041-15048.
- [115] Hardesty, J.H. and Attili, B., 2010. Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry. Collin College, Department of Chemistry.
- [116] Hashim, F. and Kahdum, B., 2016. effect of li doping on the structural and some optical studies of cds thin films fabricated by sol-gel technique". International Journal of Research in Applied, 4, pp.155-164.
- [117] Sundaram, K.B. and Bhagavat, G.K., 1981. Optical absorption studies on tin oxide films. Journal of Physics D: Applied Physics, 14(5), p.921.
- [118] Krishnakumar, V. and Nagalakshmi, R., 2005. Crystal growth and vibrational spectroscopic studies of the semiorganic non-linear optical crystal—bisthiourea zinc chloride. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61(3), pp.499-507.
- [119] Venkataramanan, V., Maheswaran, S., Sherwood, J.N. and Bhat, H.L., 1997. Crystal growth and physical characterization of the semiorganic bis (thiourea) cadmium chloride. Journal of crystal growth, 179(3-4), pp.605-610.
- [120] Y. Sirotnin, and Y. M. Shaskolskaya, "Fundamentals of crystal physics", Mir Publishers, Moscow, (1982).
- [121] K. M.Zeadan, Rounq A.Talab, Satar J, Qasim. " The optical properties of polyanilin (PANI) prepared by chemical method" Journal of Kufa – Physics , Vol.1, No.2, PP.1-11, (2009).
- [122] C.Mujdat, I.Saliha, C. Yasemin, Yucel Sahin Fahrettin Yakuphanoglu, Danizhur, J. Spectrochimica Acta , Vol.71, P.621, (2008).

## Abstract

Initially, triglycine sulphate (TGS) was prepared by dissolving 25.5g of glycine in 8.5 ml of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 50mL of De-ionized water and heated at 50°C. After this process, we got crystals that were not grown well from (TGS) and later used to grow the required crystals.

Triglycine sulphate crystals were grown in three different groups through Slow Evaporation Method using De-ionized water as a solvent at room temperature. The first group included the crystals which grown of pure TGS crystals with five different molarity concentrations of (0.5, 1, 1.25, 1.5, 2M). The second group included the crystals which grown of pure TGS crystals with a change in the acidic medium of the solution where the hydrogen exponent was (pH= 6,5,4,3). The third group included those that grown of (TGS) crystals doped with manganese ions and aluminum ions with different doped ratio are of (0.001, 0.003, 0.005, 0.007, 0.01M) singly. In all cases, the pure TGS crystals that grown in deionized water and in acidic medium, and the doped crystals were grown successfully and was colorless, transparent and of proper dimensions. The overall growth rate of all growing crystals was verified and found there was a relationship between molar concentration and growth rate. It was observed that the growth time decreases with the increase of molar concentration. Also, It was noted that there is a relationship between the rate of growth and the ratio of doped. The rate of growth increases with the increase of the ratio of doped. For the crystals in the acidic medium, it was noted that the growth rate and the quality of the crystals depend clearly on the pH.

The crystalline structure of the TGS crystals was confirmed by X-ray diffraction patterns, all pure crystals and that grew in the acidic medium were found to belong to the monoclinic system, and the values of the lattice

parameters corresponding to the card JCPDS file No (15 – 0947). The largest Size of pure (TGS) crystals was (31.80×23.33×3.91 mm<sup>3</sup>), and the parameters of the lattice (a=9.161Å, b=12.664Å, c=5.759Å). As for TGS crystals doped with Manganese ions, the size of the largest crystals was (31.80×23.33×3.91 mm<sup>3</sup>), and the parameters of the lattice (a=9.161Å, b=12.664Å, c=5.759Å). As for TGS crystals doped with Aluminum ions, the size of the largest crystals was (30.87×12.47×5.89 mm<sup>3</sup>) and the parameters of the lattice (a=9.168Å, b=12.757Å, c=5.742Å). It was observed that the size of the unit cell was increased by increasing the ratio of doped.

The optical properties were studied using the UV-Vis analysis. The results showed that the increase of molar concentration resulted to increase transmittance of the pure crystals, and it is the same for the crystals which grew in acidic medium, the increase in transmittance by decreasing the hydrogen exponent (pH), as for the doped crystals, it was found that the values of absorption increased when the ratio of doped increased, all crystals have been shown absorption of infrared radiation and high transmittance along the visible region. The spectral patterns of the crystals grown were studied using FTIR technology and Mn ions peaks were detected, the infrared spectra of the TGS crystals were found to be similar to those of the un-doped crystals with a slight shift indicating that they were similar in crystalline structure.



Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
& Scientific Research  
University of Baghdad/College of  
Education/ Ibn–Al–Haitham  
Physics Department



Study Some Properties of Pure and Doped  
Triglycine Sulphate  
Crystal Grown by Slow Evaporation method

*A thesis*

Submitted to the College of Education–Ibn–Al– Haitham of  
Baghdad University in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Physics

*By*

**Maher Jabber Ibrahim**

**B. Sc. 2012**

**Supervisor**

**Assist. Prof. Dr. Tagreed Muslim Marush**

2019 A.D

1440 A.H