

الباب الخامس

حيود الأشعة السينية في البلورات

X-Rays Diffraction in Crystals



الباب الخامس

حيود الأشعة السينية في البلورات

X-Ray Diffraction in Crystals

المحتوى

- 1-5 مقدمة.
- 2-5 الأشعة المستخدمة لدراسة التركيب البلوري.
- 3-5 توليد وخصائص الأشعة السينية.
- 4-5 تشتت الأشعة السينية بواسطة الذرة.
- 5-5 تشتت الأشعة السينية بواسطة البلورة.
- 6-5 الشبكة الإنقلابية.
- 7-5 استخدام الأشعة السينية في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة.
- 8-5 الطرق المعملية لحيود الأشعة السينية.

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادراً على:-

- ☒ معرفة كيفية توليد ومنشأ الأشعة السينية.
- ☒ الإلمام بخصائص وأنواع الأشعة المختلفة المستخدمة لدراسة التركيب البلوري والمقارنة بين طيف الأشعة السينية الأبيض والطيف الخطي.
- ☒ دراسة تشتت الأشعة السينية بواسطة الذرة وبواسطة البلورة.
- ☒ تعريف واستنتاج خلية الوحدة البنائية للشبكة الإنقلابية (خلية بريليون الاولى).
- ☒ استنتاج قانون براغ لحيود الأشعة السينية في البلورات.
- ☒ معرفة قواعد الاختيار لقمم الحيود في الأنظمة البلورية المكعبية.
- ☒ فهم ومقارنة الطرق العملية المختلفة لحيود الأشعة السينية في المادة الصلبة مثل طريقة لاوى، طريقة المسحوق و طريقة مطياف الحيود.

5-1 مقدمة

من الدراسة السابقة للشبكات البلورية يتبين أن أبرز صفة للبلورة هي تمتعها بالتماثل الانتقالي، وهذا يستوجب أن تكون جميع الخصائص البلورية دورية تكرر نفسها وفق الاتجاهات البلورية المختلفة المحددة بمتجه في الشبكة البلورية. سنناقش في هذا الباب دورية الشبكة البلورية وكيفية تعيين التركيب البلوري. يتعين التركيب البلوري بدراسة نموذج حيود حزمة الأشعة بواسطة البلورة. يحدث حيود الأشعة فقط في اتجاهات محددة تماما مثلما يحدث للضوء بواسطة محزوز الحيود. بقياس اتجاهات الحيود وشدة الأشعة المشتتة المقابلة يمكن الحصول على معلومات إضافية تفيد في دراسة التركيب البلوري المسبب لهذا الحيود.

تستخدم ثلاثة أنواع من حزم الأشعة في تجارب الحيود هي: الأشعة السينية، وحزم النيوترونات وحزم الإلكترونات. تكون المعالجة الرياضية للأنواع الثلاثة متشابهة تقريبا ولذلك سوف نفحص بالتفصيل حالة الأشعة السينية فقط. بعد مناقشة مختصرة لتوليد وخصائص الأشعة السينية، سنقدم استنتاجا مختصراً لقانون براغ لتشتت الأشعة بواسطة المستويات البلورية. سنناقش أيضا تشتت الأشعة بواسطة الذرة وبواسطة البلورة. في هذا السياق سوف نناقش الشبكة الإنقلابية ومختلف الطرق العملية لدراسة التركيب البلوري. كما سوف نلقى الضوء على حيود النيوترونات والإلكترونات وإظهار خصائص كل منهما. وأخيراً، سوف ندرس الأسس النظرية لتعيين التركيب البنائي للسائل ودالة التوزيع

الزاوي التي تتعين بواسطة ما يسمى بمعامل تركيب البناء.

2-5 الأشعة المستخدمة لدراسة التركيب البلوري

USED RAYS IN STUDYING CRYSTAL STRUCTURE

لكي تكون الأشعة مناسبة لدراسة التركيب البلوري للمادة في الحالة الصلبة يجب أن يكون الطول الموجي للأشعة مساويا تقريبا للمسافة بين الذرات. وحيث أن المسافة بين ذرات المادة الصلبة تكون في حدود 10^{-8} cm فإن الأشعة التي بواسطتها يمكن الحصول على معلومات مهمة عن التركيب البنائي للمادة يجب أن يكون لها طول موجي في المرتبة نفسها (10^{-8} cm). عند سقوط بعض أنواع الإشعاعات على المادة الصلبة فإنها تنتشت بواسطة المستويات الذرية للمادة وتحيد عن مسارها وتتداخل معا مكونة نموذج حيود (Diffraction pattern) يحمل في طياته معلومات عن التركيب البنائي للمادة. يمكن استخراج هذه المعلومات والحصول على تفاصيل التركيب البنائي للمادة المتبلورة عن طريق تحليل نماذج الحيود الجيدة للأشعة داخل هذه المادة.

يمكن استخدام العديد من أنواع الفوتونات في تجارب الحيود لدراسة التركيب البنائي للمادة المتبلورة منها: الأشعة السينية، النيوترونات والإلكترونات. بالرغم من أن هذه الأنواع تختلف فيما بينها في الطاقة (وبالتالي في الطول الموجي)، إلا أن المعالجة الرياضية للأنواع الثلاثة تكون متشابهة تقريبا.

تعتمد زوايا حيود الفوتونات في المادة، بصورة أساسية، على كل من التركيب

البنائى للمادة المسببة للحيود و الطول الموجى للفوتونات المستخدمة. تتعين طاقة فوتون الأشعة السينية طبقا لطولها الموجي من العلاقة:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad 1-5$$

حيث h ثابت بلانك (6.62×10^{-27} erg.sec)، ν تردد الموجة و c هي سرعة الضوء

(3×10^8 m.sec⁻¹). ومن هذه العلاقة يمكن كتابة الطول الموجي للأشعة السينية على الصورة،

$$\lambda \left(\text{Å} \right) = \frac{12.4}{E \text{ (keV)}}. \quad 2-5$$

يتضح من هذه العلاقة أن طاقة فوتون الأشعة التي تكون في حدود 10-50 كيلو

إلكترون فولت يعطى طول موجي في حدود 1.2-0.4 أنجستروم. يبين الشكل 1-5 موقع

الأشعة السينية في طيف الموجات الكهرومغناطيسية. فى هذا الطيف بسبب غياب القيم

الدقيقة للحدود العلوية والسفلية لمناطق الموجات الكهرومغناطيسية المختلفة فإن الحدود

بين المناطق تكون اختيارية.

تصلح أشعة النيوترونات المعجلة في دراسة التركيب البنائى لبعض أنواع المواد

الصلبة وذلك بسبب عزمها المغناطيسي، الأمر الذي يجعلها تتفاعل بشدة مع الكترونات

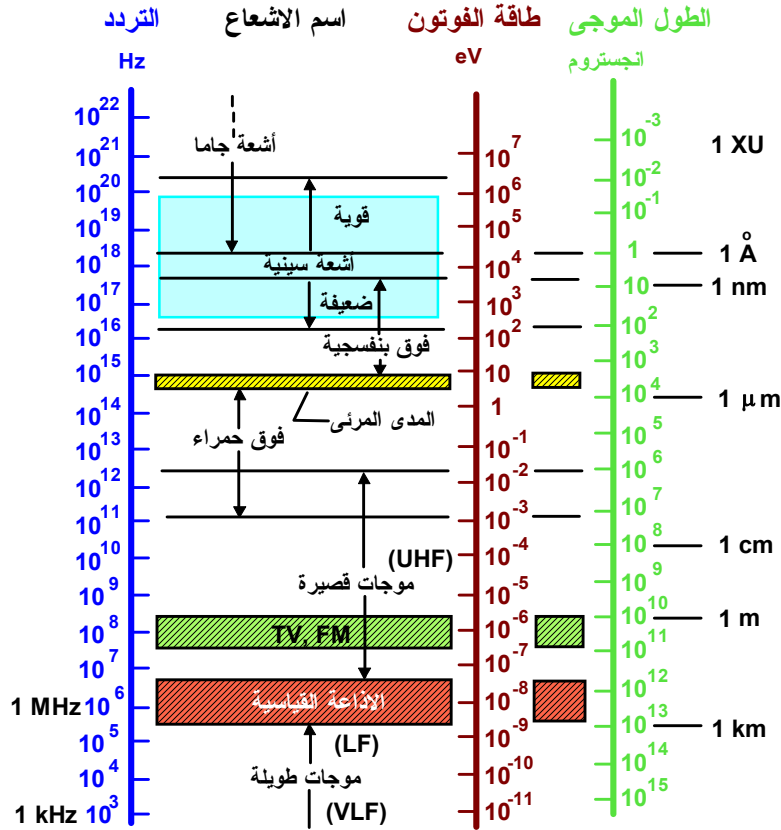
الذرات التي تكون المادة.

ترتبط طاقة النيوترون المتحرك بسرعة كبيرة بطول موجات دى برولى المصاحبة

له طبقا للعلاقة،

$$E = \frac{h^2}{2M_n \lambda^2}$$

حيث M_n كتلة النيوترون (1.675×10^{-24} gm)



الشكل 1-5 طيف الموجات الكهرومغناطيسية.

وبالتعويض عن كتلة النيوترون وثابت بلانك في هذه المعادلة يمكن الحصول على الطول

الموجي في الصورة،

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{0.28}{[E (\text{eV})]^{\frac{1}{2}}}$$

يكون الطول الموجي للنيوترون ذو الطاقة 0.08 eV في حدود 1\AA ويطلق على

مثل هذه النيوترونات أسم النيوترونات الحرارية.

تصلح الالكترونات المعجلة للاستخدام في تجارب الحيود وذلك بسبب شحنتها

الكهربية، الأمر الذي يجعلها تتفاعل بشدة مع ذرات المادة. وأيضاً، بسبب شحنتها تكون مسافة الاختراق للإلكترونات أقل منها في حالة الأشعة السينية ولذلك تستخدم الأشعة الإلكترونية في دراسة التركيب البلوري لأغشية رقيقة من المواد أو دراسة أسطح البلورات السميكة.

ترتبط طاقة الإلكترونات المتحركة بسرعة كبيرة بطول موجات دي برولي المصاحبة لها طبقاً للعلاقة،

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad 5-5$$

حيث m هي كتلة الإلكترون (9.11×10^{-34} gm). يمكن كتابة الطول الموجي المصاحب للإلكترون على الصورة،

$$\lambda (\text{Å}) = \frac{12}{[E (\text{eV})]^{1/2}} \quad 6-5$$

3-5 توليد وخصائص الأشعة السينية

GENERATION AND PROPERTIES OF X-RAYS

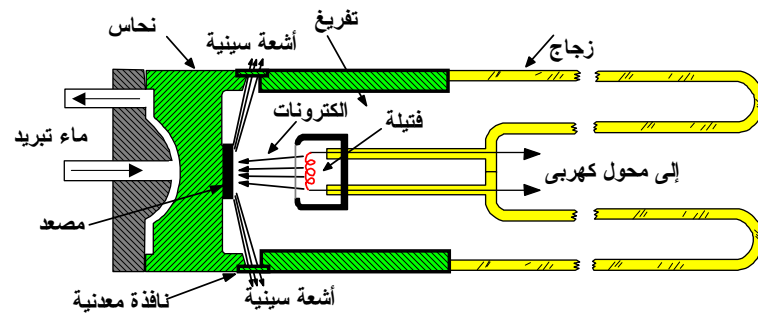
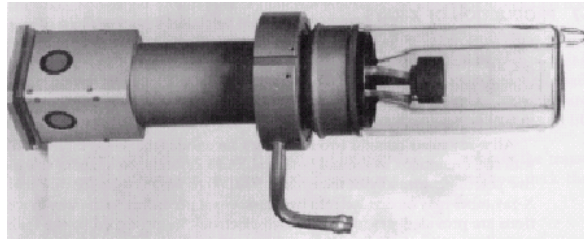
1-3-5 توليد الأشعة السينية

تم اكتشاف الأشعة السينية في صيف 1895 بواسطة العالم الألماني رونتينج (Roentgen). كان رونتينج مهتماً بتوليد أشعة المهبط وبالصدفة لاحظ حدوث انبعاث وميض (أشعة) من شاشة فلورسننتيه (fluorescent) موضوعة على بعد عند حدوث تفريغ كهربائي في أنبوبة أشعة المهبط. منذ تلك اللحظة كرس رونتينج كل طاقته لدراسة

خصائص هذه الأشعة المجهولة التي تسبب هذا الأثر وسماها الأشعة السينية (بمعنى الأشعة المجهولة). وقد قوبل هذا الاكتشاف بكثير من الاهتمام في الاوساط العلمية وما لبث وأن أستخدم في التصوير في المجال الطبي. تمخضت الخمس عشرة سنة اللاحقة فقط عن معلومات قليلة عن طبيعة هذه الأشعة الموجية حين استطاع العالم ماكس فون لاوى (Max Von Laue) عام 1912 الجزم بذلك عمليا. كما استطاع كنيبينج و فريدريك (Knipping - Friedrich) بعد عدة محاولات إجراء تجربة ناجحة لتشتت الأشعة السينية على بلورة كبريتات النحاس وقد لوحظ وجود بقع منتشرة حول البقعة المركزية مكان سقوط الأشعة على اللوح نتيجة تشتت الإشعاع بواسطة المستويات الذرية للبلورة. وقد توصلوا بشكل قاطع إلى استنتاج أن الإشعاع يتكون من موجات وأن البلورة تتركب من ذرات مرتبة في شبيكة فضائية.

يمكن توليد الأشعة السينية بواسطة جهاز عبارة عن أنبوبة مفرغة تحتوي على مصعد (هدف) ومهبط، كما هو مبين بالشكل 5-2. عند تسخين المهبط بواسطة فتيلة تنبعث منه إلكترونات يتم تعجيلها نحو المصعد بواسطة فرق الجهد العالي المطبق بين المصعد و المهبط. تصطدم الإلكترونات المعجلة بالمصعد وتتولد أشعة سينية تنبعث منه لتخرج من فتحة جانبية (نافذة) عبارة عن غشاء رقيق من معدن. وحيث أن معظم طاقة الإلكترونات المعجلة تفقد عند الاصطدام بالمصعد على شكل طاقة حرارية (99 % طاقة حرارية و 1 % لتوليد أشعة) يجب أن يصنع المصعد من معدن له درجة انصهار عالية

ويجب أن يكون ذو كتلة كبيرة لإطالة عمر التشغيل. يتم تبريد المصعد بواسطة دائرة تبريد (مائية) للتخلص من الحرارة المتولدة الزائدة. يكون فرق الجهد بين المهبط والمصعد كبيراً ويتراوح بين 1 و 50 كيلو فولت (وأحيانا أكثر من ذلك).



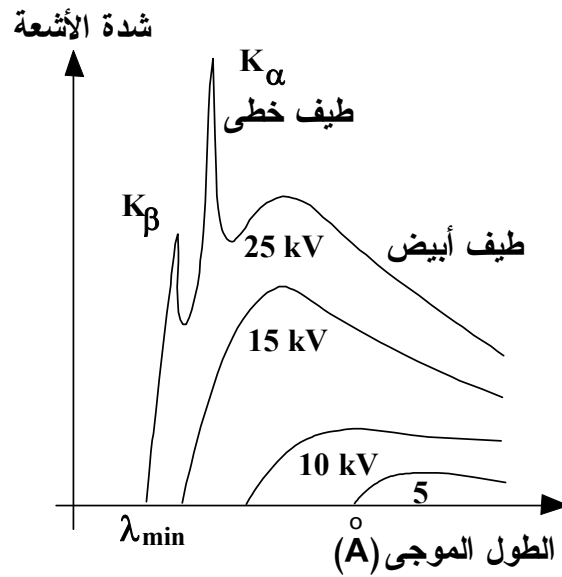
الشكل 2-5 صورة ومخطط توضيحي لأنبوبة توليد الأشعة السينية.

2-3-5 خصائص طيف الأشعة السينية

عند دراسة طيف الأشعة السينية وجد أنها تتكون من طيف متصل (يحتوى على جميع الأطوال الموجية للأشعة السينية) وطيف خطى (عبارة عن فوتونات ذات أطوال موجية محددة). تتغير شدة الأشعة المتولدة للطيف المتصل مع الطول الموجى للفوتونات، كما هو مبين بالشكل 2-5. الطيف الخطى هو طيف مميز لذرات مادة الهدف المستخدم في توليد الأشعة (أي يختلف باختلاف مادة الهدف). يتضح من الشكل 3-5 أن الطيف المتصل يبدأ بأقل طول موجى (λ_{min}) ويزداد الطول الموجى مع تناقص الجهد المطبق

بين المصدر والمهبط.

يشار إلى الطيف المتصل بالطيف الأبيض (أو طيف الفرملة) ويكون منشأه كالاتي. تفقد الإلكترونات المعجلة طاقتها عند اصطدامها مع ذرات مادة الهدف الأمر الذي معه تثار الإلكترونات وتنتقل إلى مستويات طاقة أعلى. على الجانب الآخر، عند مرور الإلكترون بالقرب من نواة ذرة الهدف فإنه يعاني من تأثير جذب مجال النواة له والذي يؤدي إلى تخفيض سرعته (فرملته) وفقد طاقة حركته بالتدريج وبشكل مستمر. تنبعث هذه الطاقة المفقودة في شكل فوتونات أشعة سينية تحتوي على جميع الأطوال الموجية في مدى معين.



الشكل 3-5 اعتماد طيف الأشعة السينية لهدف من المولبديوم (Mo) على فرق الجهد المطبق بين المهبط والهدف.

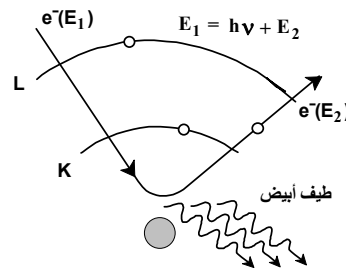
يبدأ مدى الأطوال الموجية للأشعة المنبعثة بالفوتونات الأكثر طاقة (λ_{min}) وهي الفوتونات الناتجة عن الإلكترونات المعجلة التي فقدت طاقتها بالكامل عند النواة، أما

الإلكترونات التي فقدت جزء من طاقتها فإنها تؤدي إلى توليد فوتونات ذات أطوال موجية أطول (فوتونات ذات طاقات أقل). تتناسب λ_{\min} تناسب عكسي مع فرق الجهد المعجل المطبق على طرفي الأنبوبة، كما هو مبين في الشكل 5-3.

بفرض أن طاقة الإلكترون المعجل (قبل التصادم) هي E_1 وطاقة الإلكترون بعد التصادم هي E_2 فإن طاقة الفوتون المنبعث $h\nu$ تعطى بالعلاقة،

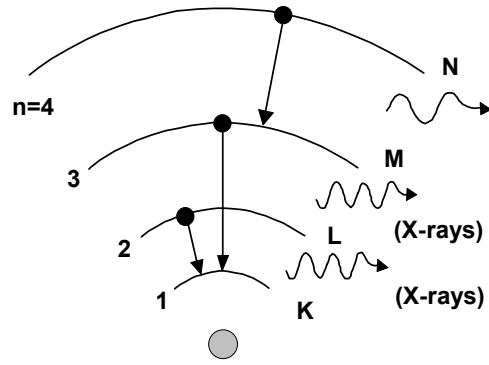
$$E_1 = h\nu + E_2 \quad 7-5$$

حيث ν تردد الفوتون. يكون تردد الفوتون أكبر ما يمكن (الطول الموجي أقل ما يمكن، λ_{\min}) عندما تكون $E_2 = 0$. يوضح الشكل 5-4 هذا المفهوم.



الشكل 5-4 منشأ الطيف الأبيض.

أما بخصوص الطيف الخطي فقد كان العالم كوسيل (W. Kossel) أول من اقترح تفسيراً لمنشئه طبقاً لنظرية بوهر للمستويات الإلكترونية عام 1920. تفترض هذه النظرية أن الإلكترونات تترتب في مدارات (K, L, M, N طبقاً للعدد الكمي الرئيسي $n = 1, 2, 3, 4, \dots$). تتنبأ هذه النظرية بأن فروق الطاقة بين المدارات المتتالية تتزايد مع تناقص العدد n وأن انتقال الإلكترون من المدار $n = 2$ إلى المدار $n = 1$ يصاحبه انطلاق إشعاع قوى (فوتون ذات طول موجي قصير)، كما هو مبين بالشكل 5-5.



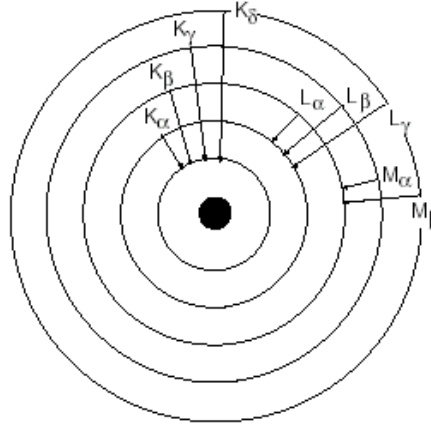
الشكل 5-5 أشعة سينية متولدة بواسطة انتقالات الإلكترونات بين المدارات الداخلية.

تولد الانتقالات بين المدارات الخارجية (على سبيل المثال من $n = 5$ إلى $n = 4$) إشعاعاً ذي طاقة صغيرة (أو ذي طول موجي طويل). وطبقاً لمعادلة ريديبيرج (Rydberg) فإن طاقة الفوتون الناتج عن انتقال إلكترون من مستوى ابتدائي (n_i) إلى مستوى نهائي (n_f) تكون.

$$\Delta E = \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) RZ^2, \quad 8-5$$

حيث R هو ثابت ريديبيرج و Z هو العدد الذري (عدد الإلكترونات في الذرة). من المعادلة السابقة يتضح أن فرق الطاقة المصاحب لانتقالات الإلكترون تتزايد بشدة مع العدد الذري وأن الطول الموجي للأشعة المنبعثة يزاح من 10^{-7} m إلى 10^{-10} m مع زيادة العدد الذري و يعرف هذا المدى الآن بمدى الأشعة السينية. تتكون فوتونات الأشعة السينية من مجموعات الأطياف المميزة والتي تسمى طبقاً للمدار النهائي والمدار الابتدائي للانتقال الإلكتروني، كما هو ملخص بالشكل 5-6. يتضح من الشكل السابق أن الأشعة المنبعثة من الذرة تعكس التركيب البنائي الدقيق لذرات مادة الهدف وقد تم استخدام هذا المفهوم في التحليل الكيميائي الكمي للكشف عن المادة المصنوع منها الهدف (المصدر)

وذلك من خلال تقنية الميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM).



الشكل 5-6 الانتقالات الإلكترونية التي تولد أطيف أشعة سينية خطية.

4-5 تشتت الأشعة السينية من ذرة X-RAY'S SCATTERING FROM AN ATOM

يمكن تقسيم عملية تشتت الأشعة على مرحلتين: (1) تشتت الأشعة بواسطة ذرات منفصلة، و (2) حيود بواسطة التداخل المتبادل بين الأشعة المشتتة. وحيث أن المرحلتين متميزتين بعضهما عن بعض، فمن الملائم معالجة كل منهما بشكل منفصل.

لفهم ما يحدث، دعنا نتساءل لماذا تشتت الذرة الأشعة السينية؟ حسناً، كما نعلم تحاط أي ذرة بالإلكترونات التي تخضع للتعجيل تحت تأثير عمل المجال الكهربائي المرتبط بالشعاع. وبما أن الشحنة المعجلة تبعث إشعاعاً، فإن الإلكترونات الذرية تبعث إشعاعاً أيضاً. في الحقيقة، تمتص الإلكترونات طاقة من الشعاع وتسبب تشتته في جميع الاتجاهات. وحيث أن الإلكترونات تشكل سحابة شحنة حول النواة، فإننا يجب أن نأخذ في الاعتبار فروق الطور بين الأشعة المشتتة من المناطق المختلفة للسحابة الإلكترونية عند اخذ التشتت من الذرة ككل في الاعتبار. فيما يلي، سوف نبين كيف يتم ذلك. افترض

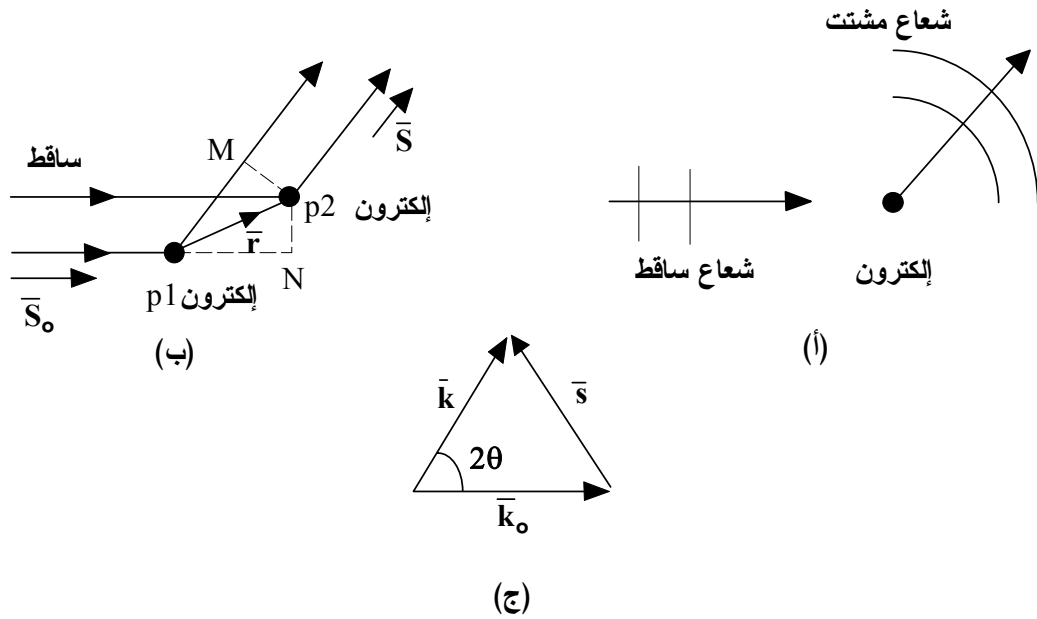
إلكترون منفرد، كما هو مبين بالشكل 5-7. يسقط على الإلكترون مجال موجة مستوية يعطى بالعلاقة،

$$u = Ae^{i(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega t)}, \quad 9-5$$

حيث A سعة الموجة، \bar{k}_0 متجه الموجة ($k_0 = 2\pi/\lambda$)، و ω التردد الزاوي. يكون المجال المشتت عبارة عن موجة كروية خارجة تمثل بالمعادلة الآتية:

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{i(kD - \omega t)}, \quad 10-5$$

حيث f_e هو متغير يعرف بطول التشتت للإلكترون، D المسافة النصف قطرية من الإلكترون حتى النقطة التي عندها يتم حساب المجال. الكمية k هي العدد الموجي للموجة المشتتة ويكون لها نفس القيمة مثل k_0 . لاحظ أن سعة الموجة المشتتة تتناقص مع المسافة $(1/D)$.



الشكل 5-7 تشتت من: (أ) إلكترون منفرد، (ب) إلكترونين اثنين و (ج) متجه التشتت s .

افتراض الآن أن الحزمة الساقطة تؤثر على إلكترونين اثنين، كما هو موضح بالشكل 5-7(ب). في هذه الحالة، يثبت كلا الإلكترونين موجات كروية ويكون المجال المشتت الملاحظ عند نقطة بعيدة عبارة عن مجموع المجالات الجزئية، حيث يجب أخذ فرق الطور في الاعتبار. وهكذا فإن

$$u' = f_e \frac{A}{D} [e^{ikD} + e^{i(kD+\delta)}] \quad 11-5$$

حيث δ مقدار تأخير الموجة المشتتة بواسطة الإلكترون رقم 1 عن الموجة المشتتة بواسطة الإلكترون رقم 2 (تم حذف عامل الزمن بغرض الإيجاز، ولكنه موجود ضمناً، كما تم اعتبار أن المسافة D إلى نقطة المجال كبيرة وإلا فإن المقام D لا يكون واحداً بالنسبة للإلكترونين). يسهل هذا الشرط الحسابات كما يوضح لماذا يوضع الكاشف (Detector) عادة على مسافة كبيرة من البلورة). بالرجوع للشكل 5-7، يمكن كتابة

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\overline{P_1N} - \overline{P_1M}) = (\bar{\mathbf{r}} \cdot \bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{r}} \cdot \bar{\mathbf{S}}_0) k$$

حيث $\bar{\mathbf{r}}$ متجه نصف القطر للإلكترون 2 نسبة إلى الإلكترون 1 و $\bar{\mathbf{S}}$ و $\bar{\mathbf{S}}_0$ هما متجهات الوحدة لاتجاهات السقوط والتشتت على نحو الترتيب. يمكن وضع δ من الآن فصاعداً على الصورة،

$$\delta = \bar{\mathbf{s}} \cdot \bar{\mathbf{r}}, \quad 12-5$$

حيث يعرف متجه التشتت على النحو التالي،

$$\bar{\mathbf{s}} = k(\bar{\mathbf{S}} - \bar{\mathbf{S}}_0) = \bar{\mathbf{k}} - \bar{\mathbf{k}}_0. \quad 13-5$$

كما يتبين من الشكل 5-7(ج)، يمكن كتابة مقدار متجه التشتت على الصورة،

$$s = 2k \sin \theta , \quad 14-5$$

حيث θ نصف زاوية التشتت. بالتعويض عن δ من المعادلة 5-12 في 5-11 نجد

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} [1 + e^{i\bar{s} \cdot \bar{r}}] \quad 15-5$$

في استنتاجنا هذا، اخترنا نقطة اصل المحاور عند الإلكترون 1. ويمكننا الآن اختيار نقطة أصل أكثر ملائمة عند أي نقطة اختيارية، وبهذا الأسلوب نعالج كلا الإلكترونين على قدم وساق وبالتالي، يكون التعبير الرياضي للمجال المشتت الناتج على الصورة،

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} [e^{i\bar{s} \cdot \bar{r}_1} + e^{i\bar{s} \cdot \bar{r}_2}] \quad 16-5$$

حيث \bar{r}_1 و \bar{r}_2 متجهات الموضع للإلكترونين بالنسبة إلى نقطة الأصل الجديدة. المعادلة 5-15 عبارة عن حالة خاصة من المعادلة 5-16، حيث $\bar{r}_1 = 0$ ، بمعنى أن نقطة الأصل كانت مختارة عند الإلكترون 1، كما تم توضيحه من قبل. يمكن تعميم المعادلة 5-16 لأي عدد من الأجسام المشتتة (الالكترونات) على النحو التالي،

$$u' = f_e \frac{A}{D} e^{ikD} \sum_l e^{i\bar{s} \cdot \bar{r}_l} , \quad 17-5$$

حيث \bar{r}_l هو متجه الموضع للإلكترون رقم l ، ويتم إجراء المجموع على جميع الالكترونات. وبالمثل، كما في حالة الإلكترون المنفرد، المعادلة 5-10، يمكن الحصول على طول التشتت للنظام ككل بالمجموع التالي،

$$f = f_e \sum_l e^{i\bar{s} \cdot \bar{r}_l} \quad 18-5$$

تفيد المعادلة السابقة أن الطول الكلي للتشتت عبارة عن مجموع أطوال التشتت الفردية مع اخذ الأطوار في الاعتبار كما ينبغي. تتناسب شدة الحزمة المشتتة مع مربع مقدار المجال ولهذا،

$$I \sim |f|^2 = f_e^2 \left| \sum e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \quad 19-5$$

المعادلتين 18-5 و 19-5 التي حصلنا عليهما تمثلان تساؤلات مهمة في معالجة عمليات التشتت والحيود ومع ذلك سوف نستخدمهما هذه المرة وفي الصفحات التالية مرة أخرى.

يمكننا أن نشير باختصار إلى سمة مهمة من سمات التشتت وهي خاصية الترابط المصاحبة لعملية التشتت. تعنى هذه الخاصية أن الأجسام المشتتة تحافظ على علاقات طورية محددة فيما بينها، وبناءً على ذلك، يمكننا التحدث عن التداخل بين الأشعة الجزئية. على الجانب الآخر، إذا تذبذبت الأجسام المشتتة بشكل عشوائي، أو غير مترابط، فإن الأشعة الجزئية لا تتداخل، وستكون شدة الأشعة عند الكاشف عبارة عن مجموع الأشعة الجزئية، أي أن

$$I \sim N f_e^2, \quad 20-5$$

حيث N عدد الأجسام المشتتة. لاحظ الفرق الملحوظ بين هذه النتيجة وبين التشتت المترابط في المعادلة 19-5. من الجدير بالذكر أن طول تشتت الإلكترون معروف جيداً، ويمكن إيجاده في أي كتاب كهرومغناطيسية وعلى كل حال تكتب قيمة طول تشتت الإلكترون على الصورة،

$$f_e = \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right]^{1/2} r_e,$$

حيث r_e تسمى نصف قطر الإلكترون التقليدي وله قيمة في حدود 10^{-15} m.

يمكننا الآن تطبيق هذه النتائج على حالة ذرة مفردة. عند محاولة تطبيق المعادلة

18-5 (حيث يظهر المجموع على الإلكترونات) نلاحظ انه ليس للإلكترونات مواضع

محددة بل على هيئة سحابة شحنة متصلة تنتشر على امتداد حجم الذرة. ولذلك يجب

تحويل المجموع المنفرد إلى التكامل المقابل، وهذا يؤدي إلى

$$f_e \sum_l e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_l} \Rightarrow f_e \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d^3 r, \quad 21-5$$

حيث $\rho(\mathbf{r})$ هي كثافة السحابة (بوحدة عدد الإلكترونات لوحدة الحجم)، ويكون التكامل

على مجمل الحجم الذري. يعرف عامل التشتت الذري، f_a ، بأنه عبارة عن التكامل

الموجود في المعادلة السابقة، أي أن

$$f_a = \int d^3 r \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}, \quad 22-5$$

(لاحظ أن f_a كمية ليس لها أبعاد). يمكن تبسيط التكامل السابق وذلك باعتبار $\rho(\mathbf{r})$ متماثلة

كروياً حول النواة، لأنه حينئذ يمكن إجراء التكامل على الجزء الزاوي من عنصر الحجم.

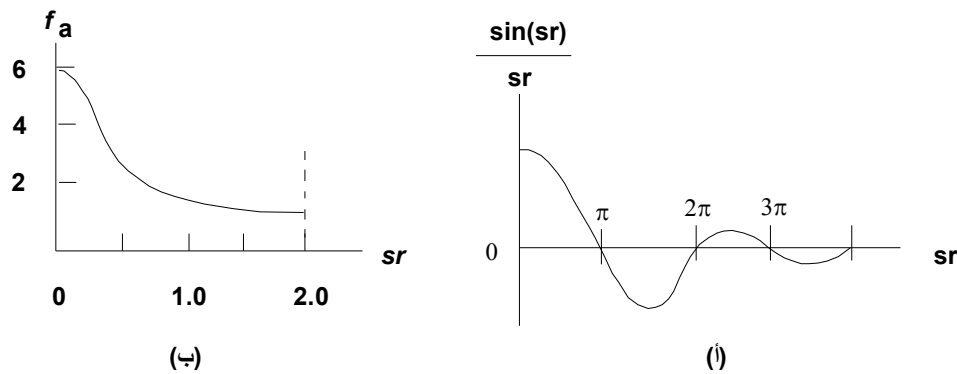
ويكون التعبير الناتج هو

$$f_a = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(\mathbf{r}) \frac{\sin sr}{sr} dr, \quad 23-5$$

حيث R نصف قطر الذرة (وتوضع النواة عند المركز). كما يتبين من المعادلة 23-5 فإن

عامل التشتت f_a يعتمد على زاوية التشتت (تذكر أن $s = 2k \sin(\theta)$)، ويأتي هذا من وجود

عامل التذبذب $(\sin(sr))/sr$ في الكمية المطلوب تكاملها. يتناسب الطول الموجي للتذبذب عكسياً مع s ، كما يبين الشكل 5-8 (أ) ويزداد بسرعة التذبذب، بمعنى كلما كان الطول الموجي أقصر فإن f_a يتناقص، نتيجة التداخل بين حزم الأشعة المشتتة بواسطة المناطق المختلفة من سحابة الشحنة. وحيث أن $s = 2k \sin \theta$ ، المعادلة 5-14، نجد أن s تزداد بزيادة زاوية التشتت 2θ ، ويؤدي هذا إلى تقليل عامل التشتت f_a .



الشكل 5-8 (أ) عامل التذبذب $\sin(sr)/sr$. (ب) عامل التشتت الذري لذرة.

لكي نتابع تقدير f_a ، فإنه من الضروري معرفة كثافة الإلكترون $\rho(\bar{r})$ في الذرة قيد الدراسة. يبين الشكل 5-8 (ب) عامل التشتت الذري لذرة الكربون كدالة في زاوية التشتت. يوجد اتجاه واحد خاص يمكن تقدير f_a له في الحال يسمى الاتجاه الأمامي. في هذه الحالة، $\theta = 0$ و $s = 0$ ، وبالتالي يختزل عامل التذبذب $\sin(sr)/sr$ إلى الواحد الصحيح عندما تؤول sr إلى الصفر. و تصبح المعادلة 5-23 على الصورة،

$$f_a = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) dr .$$

وببساطة، فإن التكامل يساوي العدد الكلي للإلكترونات في الذرة، أي العدد الذري

Z ، ويمكننا كتابة المعادلة السابقة على الصورة،

$$f_a(\theta = 0) = Z. \quad 24-5$$

وهكذا بالنسبة للكربون نجد أن $f_a(\theta = 0) = 6$ وهذا يتفق مع الشكل 5-8 (ب). مازال المعنى الفيزيائي للمعادلة 24-5 غير واضح تماما: عند النظر في الاتجاه الأمامي تكون كل الأشعة الجزئية في نفس الطور وبالتالي يحدث تداخل بناء.

5-5 تشتت الأشعة السينية بواسطة بلورة X-RAYS SCATTERING FROM A CRYSTAL

بالطبع، هدفنا في هذا الباب هو فحص التشتت من البلورة لذا سنكمل تطبيق المعادلة 5-18 في هذه الحالة. بالمثل كما في الحالة الذرية، يعرف عامل التشتت البلوري، f_{cr} ، على النحو

$$f_{cr} = \sum_l e^{i\vec{s} \cdot \vec{r}_l} \quad , \quad 25-5$$

حيث يمتد المجموع في هذه المعادلة ليشمل كل الالكترونات الموجودة في البلورة. للاستفادة من عامل التشتت الذري الذي نوقش من قبل، سوف نجزي المجموع (5-25) إلى قسمين. أولاً نقوم بإجراء المجموع على كل الالكترونات الموجودة في الذرة المنفردة، ثم نجرى الجمع على كل الذرات الموجودة في الشبكة. يعادل هذا المجموع المزدوج المجموع على كل الالكترونات الموجودة في البلورة، كما هو مطلوب في المعادلة 5-25. وحيث أن المجموع الأول من المجاميع السابقة يعبر عن عامل التشتت الذري، فإنه يمكن كتابة المعادلة 5-25 على النحو

$$f_{cr} = \sum_l e^{i\vec{s} \cdot \vec{R}_l} \quad , \quad 26-5$$

حيث \bar{R}_l هو موضع الذرة رقم l .

من الملائم الآن، إعادة كتابة المعادلة 5-26 كحاصل ضرب عاملين اثنين: احدهما يشمل المجموع على خلية الوحدة والآخر يشمل المجموع على كل خلايا الوحدة في البلورة. وهكذا يتم تعريف عامل البناء الهندسي F على النحو

$$F = \sum_j f_{a_j} e^{i\bar{s} \cdot \bar{\delta}_j}, \quad 27-5$$

حيث يكون المجموع على كل الذرات الموجودة في خلية الوحدة ويكون $\bar{\delta}_j$ هو الموضع النسبي للذرة j . بالمثل، يمكن تعريف عامل التركيب البنائي للشبيكة S على النحو،

$$S = \sum_l e^{i\bar{s} \cdot \bar{R}_l^{(C)}}, \quad 28-5$$

حيث يمتد المجموع على كل خلايا الوحدة في البلورة والمتجه $\bar{R}_l^{(C)}$ يمثل موضع الخلية رقم l في البلورة. وللتعبير عن f_{cr} بدلالة F و S نعود إلى المعادلة 5-26 ونكتب

$$\bar{R}_l = \bar{R}_l^{(c)} + \bar{\delta}_j$$

ثم نستخدم المعادلتين 5-27 و 5-28. تكون النتيجة

$$f_{cr} = FS. \quad 29-5$$

لاحظ أن عامل الشبيكة S يعتمد فقط على النظام البلوري الضمني، بينما يعتمد F على الشكل الهندسي بالإضافة إلى محتويات خلية الوحدة. في الحالة الخاصة، حيث تحتوي خلية الوحدة على ذرة واحدة يصبح العامل F مساويا للعامل f_a . في الحقيقة، نجد تحليل العوامل f_{cr} المبينة في المعادلة 5-29 يستحق بعض التأكيد: لقد قمنا باستخلاص الخصائص البنائية للشبيكة، المتضمنة في S ، تماما من الخصائص الذرية المتضمنة في

F . وتم اللجوء إلى تبسيط كبير في المعالجة، ويمكننا الآن معالجة هذين العاملين بشكل مستقل. وحيث أن العامل F يتضمن المجموع على بضع عوامل ذرية فقط، فإنه يمكن بسهولة تقديره بدلالة العوامل الذرية، كما رأينا في المناقشة في الفصل السابق. لذلك، سوف لا نغير هذه المهمة البسيطة اهتمامنا الآن، بل سنركز على تقدير عامل التركيب البنائي الشبيكة S .

5-5-1 عامل التركيب البنائي للشبيكة THE LATTICE STRUCTURE FACTOR

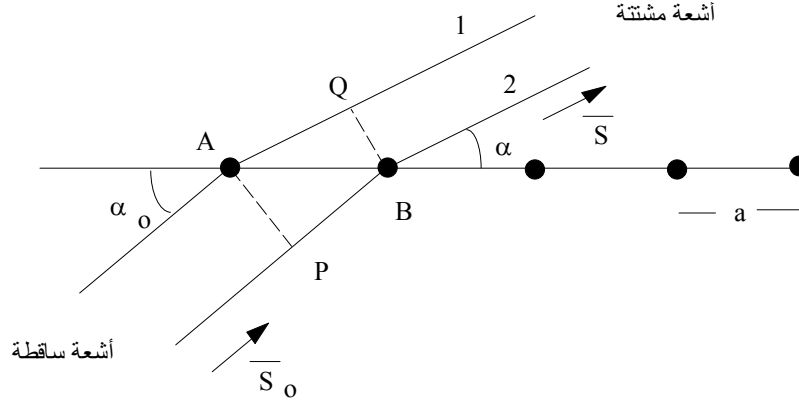
في مناقشة تشتت الأشعة السينية، يعتبر عامل التركيب البنائي للشبيكة، S ، والمعروف بالمعادلة 5-28، ذو أهمية حيوية. سنفحص الآن اعتماد هذا العامل على عامل التشتت، s ، وسنعين قيم s التي عندها لا يغيب S من المجموعة المنفصلة والتي تتعلّق بقانون براغ.

سنبدأ الفحص بأبسط الحالات الممكنة وهي تشتت حزمة من الأشعة بواسطة شبيكة في بعد واحد تتكون من ذرة واحدة، كما هو موضح في الشكل 5-9. بفرض أننا نرمز لمتجه الأساس بالرمز \bar{a} ، فإنه يمكن كتابة عامل التركيب البنائي على الصورة

$$S = \sum_{l=1}^N e^{is \cdot l\bar{a}}, \quad 30-5$$

حيث وضعنا $\bar{R}_l^{(C)} = l\bar{a}$ و N هو العدد الكلي للذرات. المتسلسلة في المعادلة 5-30 هي متوالية هندسية وتكون النسبة المشتركة لها $e^{is \cdot \bar{a}}$ ويمكن تقديرها بسهولة، حيث تكون النتيجة هي،

$$S = \frac{\sin \left[\left(\frac{1}{2} \right) N \bar{s} \cdot \bar{a} \right]}{\sin \left[\left(\frac{1}{2} \right) \bar{s} \cdot \bar{a} \right]} \quad 31-5$$



الشكل 5-9 تشتت من شبكة أحادية البعد.

نود الآن أن نرى كيف تعتمد هذه الدالة على متجه التشتت \bar{s} . كما نرى من المعادلة 31-5 s هي نسبة الدالتين المتذبذبتين اللتين لهما فترة مشتركة $\bar{s} \cdot \bar{a} = 2\pi$ ، لكن، بسبب أن N أكبر بكثير من الوحدة في أي حالة عملية، فإن بسط الكسر يتذبذب بسرعة أكثر بكثير من تذبذب مقام الكسر. على أية حال، لاحظ انه للقيمة المعينة $\bar{s} \cdot \bar{a} = 0$ ، يخفي كل من بسط ومقام الكسر في آن واحد، لكن القيمة المحددة لـ S^2 تكون مساوية للعدد N وتكون عدد كبير جداً. بالمثل فإن قيمة S^2 عند $\bar{s} \cdot \bar{a} = 2\pi$ تكون مساوية N^2 ، وذلك طبقاً لدورية S^2 المذكورة من قبل. تم رسم الدالة S^2 مع $\bar{s} \cdot \bar{a}$ في المدى $0 < \bar{s} \cdot \bar{a} \leq 2\pi$ في الشكل 5-10 (أ). توجد لهذه الدالة قيمة عظمى أولية عند $\bar{s} \cdot \bar{a} = 0$ وأخرى عند $\bar{s} \cdot \bar{a} = 2\pi$ مفصولة بقمم ثانوية متداخلة تنتج من التذبذب السريع لبسط الكسر الموجود في المعادلة 31-5. يمكن إهمال القمم الثانوية لصغر سعتها واعتبار الدالة S^2 غير منتهية بالقرب من القمم الرئيسية. أضف إلى ذلك، انه يمكن توضيح أن اتساع كل قمة رئيسية يتناقص

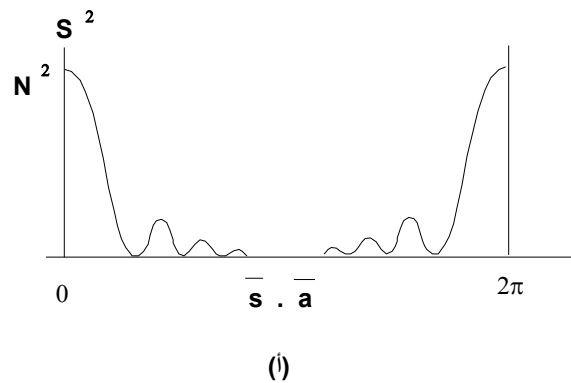
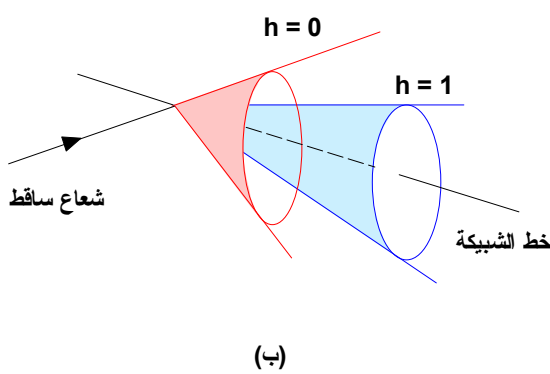
بسرعة مع زيادة N ، ويتلاشى الاتساع عندما تؤول N إلى مالا نهية. ولهذا، تكون S^2 غير منتهية فقط عند القيم المعطاة بالتحديد من $\bar{s} \cdot \bar{a} = 0, 2\pi$. ولكن بسبب أن S^2 دورية (زمنها الدوري 2π)، فإنها تكون محددة عند كل القيم

$$\bar{s} \cdot \bar{a} = 2\pi h, \quad 32-5$$

حيث h هو أي عدد صحيح. عند هذه القيم فإن S^2 تساوى N^2 ، وبالتالي فإن $S=N$. تعين المعادلة 32-5 كل الاتجاهات التي لا تكون فيها قيم S صفرية، وبالتالي الاتجاهات التي يحدث فيها التشتت. ويظهر من هذه المعادلة المعنى الفيزيائي بشكل مباشر. بالرجوع إلى تعريف المتجه \bar{s} ، والإشارة إلى الشكل 9-5، نحصل على

$$\bar{s} \cdot \bar{a} = \frac{2\pi}{\lambda} (\bar{S} - \bar{S}_0) \cdot \bar{a} = \frac{2\pi}{\lambda} (\overline{AQ} - \overline{PB}),$$

وهذا هو فرق الطور بين الأشعة المنتالية المشتتة. هكذا، فإن المعادلة 32-5 هي شرط التداخل البناء، بمعنى أن عامل تشتت الشبكة يبقى في هذه الاتجاهات.



الشكل 10-5 (أ) قم التشتت (ب) مخرائط التشتت للرتبة الأولى ($h=0$) والثانية ($h=1$).

في الحقيقة، لا يعين الشرط السابق (المعادلة 32-5) اتجاه واحد لقيمة h المعطاة،

ولكن يعين عدد لانهائي من الاتجاهات مكونة مخروطا يقع محوره على امتداد خط

الشبيكة. لكي نرى ذلك، يمكننا كتابة المعادلة 5-32 على الصورة

$$\frac{2\pi a}{\lambda}(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = 2\pi h, \quad 33-5$$

حيث α_0 الزاوية بين الحزمة الساقطة وخط الشبيكة و α الزاوية بين الحزمة الساقطة والحزمة المشتتة المقابلة. وهكذا عند قيم h و α_0 المعطاة فإن الحزمة تشتتت على امتداد كل الاتجاهات التي لها α تحقق المعادلة 5-33. تكون هذه الاتجاهات مخروطاً يقع محوره على امتداد الشبيكة وزاوية رأسه تساوي 2α . الحالة $h=0$ هي حالة خاصة، حيث أن المخروط في هذه الحالة يتضمن اتجاه التشتت الأمامي. يبين الشكل 5-10 (ب) مخاريط التشتت المقابلة لعدة قيم من h .

حتى الآن، في معالجتنا لعامل التركيب البنائي للشبيكة، حصرنا أنفسنا في حالة الشبيكة أحادية البعد. فيما يلي، سنمتد بالمعالجة إلى حالة حقيقية لشبيكة ثلاثية الأبعاد. بالرجوع إلى المعادلة 5-28 والتعويض عن متجه الشبيكة بالصورة،

$$\bar{R}(c) = l_1 \bar{a} + l_2 \bar{b} + l_3 \bar{c},$$

حيث \bar{a} و \bar{b} و \bar{c} متجهات الأساس، نجد أن طول متجه التركيب البنائي هو

$$S = \sum_{l_1, l_2, l_3} e^{i\bar{s} \cdot (l_1 \bar{a} + l_2 \bar{b} + l_3 \bar{c})}, \quad 5-34$$

حيث يمتد المجموع الثلاثي على كل خلايا الوحدة في الشبيكة. يمكننا فصل هذا المجموع إلى ثلاثة مجاميع جزئية على النحو

$$S = \left(\sum_{l_1} e^{i\bar{s} \cdot l_1 \bar{a}} \right) \left(\sum_{l_2} e^{i\bar{s} \cdot l_2 \bar{b}} \right) \left(\sum_{l_3} e^{i\bar{s} \cdot l_3 \bar{c}} \right) \quad 35-5$$

وبهذه الطريقة نحلل S إلى حاصل ضرب عوامل أحادية البعد وهذا يمكننا من استخدام النتائج التي طورناها سابقا. والشرط اللازم الآن للتداخل البناء هو أنه يجب أن يكون كل عامل من العوامل الثلاثة محددا بشكل منفصل وهذا يعنى أن \bar{s} يجب أن يحقق المعادلات الثلاثة الآتية في آن واحد:

$$\bar{s} \cdot \bar{a} = h2\pi \quad \& \quad \bar{s} \cdot \bar{b} = k2\pi \quad \& \quad \bar{s} \cdot \bar{c} = l2\pi, \quad 36-5$$

حيث h و k و l هي أي مجموعة من الأعداد الصحيحة. وعلى غرار المعادلة 5-32 نعيد كتابة هذه المعادلة بدلالة الزوايا التي يصنعها المتجه \bar{s} مع متجهات الأساس نحصل على

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$$

$$a(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda \quad 37-5$$

$$a(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda$$

حيث α_0 و β_0 و γ_0 هي الزوايا التي يصنعها الشعاع الساقط مع متجهات الأساس و α و β و γ هي الزوايا المقابلة التي يصنعها الشعاع المشتت مع متجهات الأساس. تعرف المعادلات 5-36 و 5-37 بمعادلات لاوى (Laue) وهو أول فيزيائي قام باستنتاجها.

والتساؤل الذي يفرض نفسه هو كيف يمكن تعيين قيم متجه التشتت \bar{s} الذي يحقق شروط الحيود في المعادلة 5-37. سنبين في الفصل القادم أن هذه القيم تكون مجموعة محددة طبقا لقانون براغ.

RECIPROCAL LATTICE

5-6 الشبكة الانقلابية

بفرض إننا ننظر إلى البلورة بطريقة مباشرة لنبحث عن ترتيب الذرات فيها فإننا نحصل على مسحا للبنية البلورية الفعلية وهذا المسح يختلف عما نحصل عليه من الأشعة السينية المشتتة. في حالة الأشعة السينية المشتتة نستقبل الأشعة بعد حيودها عبر البلورة وتكون الصورة التي نحصل عليها في هذه الحالة عبارة عن مسحا لما يسمى بالشبكة الانقلابية وخصائصها. تسمى الشبكة الانقلابية مرافق الشبكة الفعلية في فضاء فورييه (Fourier space) الذي هو عبارة عن فضاء الزخم أو الاندفاع (momentum space).

ترتبط الشبكة الانقلابية بالشبكة الحقيقية ارتباطا وثيقا وتتحدد الشبكة الانقلابية تماما بتحديد متجهات الأساس لها والتي تعتمد على متجهات الأساس للشبكة البلورية الحقيقية. بفرض أنه لدينا شبكة حقيقية لها متجهات أساس \bar{a} و \bar{b} و \bar{c} فإنه يمكن تعريف متجهات الأساس للشبكة الانقلابية المرافقة \bar{a}^* و \bar{b}^* و \bar{c}^* طبقا للعلاقات الآتية:

$$\bar{c}^* = \frac{2\pi(\bar{a} \times \bar{b})}{\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})} \quad \& \quad \bar{b}^* = \frac{2\pi(\bar{c} \times \bar{a})}{\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})} \quad \& \quad \bar{a}^* = \frac{2\pi(\bar{b} \times \bar{c})}{\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})} \quad 38-5$$

حيث يمثل المقدار $\bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c})$ حجم خلية الوحدة. يمكننا الآن استخدام هذه المتجهات الجديدة (\bar{a}^* و \bar{b}^* و \bar{c}^*) كمتجهات أساس للشبكة الجديدة (الانقلابية) ويمكن كتابة متجه الانتقال لها على الصورة.

$$\bar{G}_n = n_1 \bar{a}^* + n_2 \bar{b}^* + n_3 \bar{c}^* \quad 39-5$$

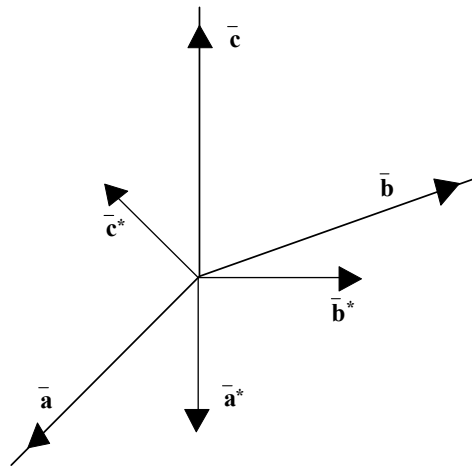
حيث n_1 و n_2 و n_3 مجموعة من الأعداد الصحيحة. تعرف الشبكة السابقة

(المعرفة المعادلات 38-5 و 39-5) بالشبيكة الانقلابية وتسمى المتجهات \bar{a}^* و \bar{b}^* و \bar{c}^* بمتجهات الأساس الانقلابية. لاحظ في هذه المعالجة يجب أن تكون خلية الوحدة خلية أولية.

يبين الشكل 11-5 العلاقة بين متجهات الأساس الانقلابية ومتجهات الأساس الحقيقية. يكون المتجه \bar{a}^* عموديا على المستوى الذي يحتوى على المتجهات \bar{b} و \bar{c} . وبالمثل يكون المتجه \bar{b}^* عموديا على المستوى الذي يحتوى على المتجهات \bar{a} و \bar{c} . ويكون المتجه \bar{c}^* عموديا على المستوى الذي يحتوى على المتجهات \bar{a} و \bar{b} . أي انه إذا كونت المتجهات \bar{a} و \bar{b} و \bar{c} مجموعة متعامدة فإن المتجهات \bar{a}^* و \bar{b}^* و \bar{c}^* تكون مجموعة متعامدة أخرى بحيث يكون المتجه \bar{a}^* موازيا للمتجه \bar{a} و المتجه \bar{b}^* موازيا للمتجه \bar{b} وهكذا. ومن ذلك نستنتج الخواص التالية:

$$\begin{aligned} \bar{a}^* \cdot \bar{a} &= 2\pi, & \bar{a}^* \cdot \bar{b} &= \bar{a}^* \cdot \bar{c} = 0 \\ \bar{b}^* \cdot \bar{b} &= 2\pi, & \bar{b}^* \cdot \bar{a} &= \bar{b}^* \cdot \bar{c} = 0 \\ \bar{c}^* \cdot \bar{c} &= 2\pi, & \bar{c}^* \cdot \bar{a} &= \bar{c}^* \cdot \bar{b} = 0 \end{aligned}$$

40-5



الشكل 11-5 متجهات الأساس للشبيكة الانقلابية

يمكن إثبات صحة المعادلة 5-40 بسهولة باستخدام المعادلة 5-38. لاحظ أن

أبعاد الشبكة الحقيقية هي أبعاد طول، بينما تكون في الشبكة الإنقلابية مقلوب المسافة.

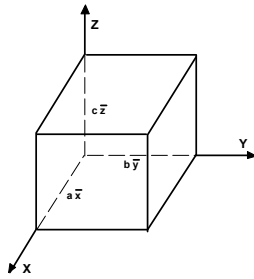
5-6-1 خلية بريليون الأولى

تعرف خلية بريليون الأولى على أنها الخلية الموجودة في الفضاء الانقلابي والتي

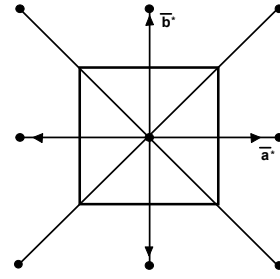
تقابل خلية فيجنر-زايتر في الفضاء الحقيقي، ويمكن تعريفها أيضا بأنها الخلية التي يكون

لها أقل حجم والمحتوية بين المستويات العمودية والمنصفة لمتجهات الخلية في الشبكة

الإنقلابية، كما هو موضح بالشكل 5-12.



الشكل 5-13



الشكل 5-12 خلية بريليون الأولى في شبكة انقلابية ثنائية البعد.

5-6-2 خلية بريليون الأولى للمكعب البسيط

لاستنتاج خلية بريليون الأولى للمكعب البسيط نكتب متجهات الانتقال الأولية

للمكعب البسيط في الفضاء الحقيقي المبين في الشكل 5-13 على الصورة،

$$\bar{a}' = a\bar{x}, \quad \bar{b}' = b\bar{y}, \quad \bar{c}' = c\bar{z}$$

حيث \bar{x} و \bar{y} و \bar{z} هي متجهات الوحدة في الاتجاهات الثلاثة المتعامدة ويكون حجم الخلية

في الفضاء الحقيقي هو

$$V_c = \bar{\mathbf{a}} \cdot \bar{\mathbf{b}} \times \bar{\mathbf{c}} = a\bar{x} \cdot a\bar{y} \times a\bar{z} = a\bar{x} \cdot a^2 \bar{x} = a^3$$

وكذلك تكون متجهات الانتقال الاولى في الشبكة الانقلابية هي:

$$\bar{\mathbf{a}}^* = \frac{2\pi}{V_c} \bar{\mathbf{b}}' \times \bar{\mathbf{c}}' = \frac{2\pi}{a^3} a\bar{y} \times a\bar{z} = \frac{2\pi}{a^3} a^2 \bar{x} = \frac{2\pi}{a} \bar{x}.$$

وكذلك نحصل على

$$\bar{\mathbf{b}}^* = \frac{2\pi}{a} \bar{y} \quad \& \quad \bar{\mathbf{c}}^* = \frac{2\pi}{a} \bar{z}.$$

وبذلك تكون الخلية الانقلابية هي نفسها على شكل مكعب بسيط له ثابت خلية $\frac{2\pi}{a}$ وتكون

حدود منطقة بريليون الاولى هي المستويات العمودية في منتصف الاتجاهات الستة

للسبكة الانقلابية $\pm \bar{\mathbf{a}}^* = \pm \frac{\pi}{a} \bar{x}$ و $\pm \bar{\mathbf{b}}^* = \pm \frac{\pi}{a} \bar{y}$ و $\pm \bar{\mathbf{c}}^* = \pm \frac{\pi}{a} \bar{z}$ وهذه المستويات الستة

تحدد المكعب الذي يكون طوله $\frac{2\pi}{a}$ ويكون حجمه $\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$ ويكون هذا المكعب هو خلية

بريليون الاولى للمكعبى البسيط. وبنفس الطريقة يمكن الحصول على $\bar{\mathbf{b}}^*$ و $\bar{\mathbf{c}}^*$.

يبين الجدول 1-5 العلاقات بين الفضاء الحقيقي والفضاء الانقلابي لبعض الأنظمة

البلورية المختلفة. المتغير V للنظام ثلاثي الميل يحتاج إلى حسابات معقدة هندسيا وذلك

بسبب غياب الزوايا القائمة في البلورة وتم استنتاجه بواسطة جينكنز و سنيذر (Jenkins

and Snyder) على الصورة الآتية،

$$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^* \left(1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*\right)^{1/2}.$$

الجدول 1-5 العلاقات بين الفضاء الحقيقي و الفضاء الانقلابي لبعض الأنظمة البلورية المختلفة.

النظام	a^*	b^*	c^*
المكعبى	$a^* = \frac{1}{a}$	$b^* = \frac{1}{b}$	$c^* = \frac{1}{c}$
السداسى	$a^* = \frac{1}{a \sin \gamma}$	$b^* = \frac{1}{b \sin \gamma}$	$c^* = \frac{1}{c}$
أحادي الميل	$a^* = \frac{1}{a \sin \beta}$	$b^* = \frac{1}{b}$	$c^* = \frac{1}{c \sin \beta}$
ثلاثي الميل	$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$	$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}$	$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$

مثال 1-5

عين الخلية الانقلابية للمكعبى المتمركز الجسم؟

الحل

لاستنتاج خلية بريليون الاولى للمكعبى المتمركز الجسم نكتب متجهات الانتقال

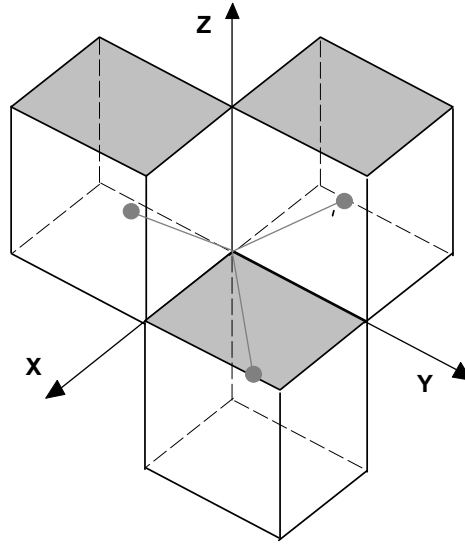
الاولية لهذا المكعب في الفضاء الحقيقي المبين في الشكل 5-14 على الصورة،

$$\bar{a}' = \frac{1}{2}a(\bar{x} + \bar{y} - \bar{z}) \quad \& \quad \bar{b}' = \frac{1}{2}a(\bar{y} + \bar{z} - \bar{x}) \quad \& \quad \bar{c}' = \frac{1}{2}a(\bar{x} + \bar{z} - \bar{y}),$$

حيث a طول خلية الوحدة و \bar{x}' و \bar{y}' و \bar{z}' هي وحدة المتجه في الاتجاهات الثلاثة

المتعامدة ويكون حجم الخلية في الفضاء الحقيقي هو

$$V_c = \bar{a}' \cdot \bar{b}' \times \bar{c}' = \frac{a}{2} \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{a}{2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{8} \times 4 = \frac{a^3}{2}$$



الشكل 5-14 تعيين الخلية الإنقلابية للمكعبى المتمركز الجسم.

وكذلك فإن متجهات الانتقال الاولى في الشبكة الإنقلابية تكون على الصورة:

$$\bar{\mathbf{a}}^* = \frac{2\pi}{V_c} \bar{\mathbf{b}}' \times \bar{\mathbf{c}}' = \frac{2\pi}{a^3/2} \cdot \frac{a^2}{4} \begin{vmatrix} \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{vmatrix} = \frac{2\pi}{a^3/2} \cdot \frac{a^2}{4} \cdot (2\bar{x} + 2\bar{y}) = \frac{2\pi}{a} (\bar{x} + \bar{y}).$$

وبالمثل نجد أن،

$$\bar{\mathbf{b}}^* = \frac{2\pi}{V_c} \bar{\mathbf{c}}' \times \bar{\mathbf{a}}' = \frac{2\pi}{a} (\bar{y} + \bar{z}) \quad \& \quad \bar{\mathbf{c}}^* = \frac{2\pi}{V_c} \bar{\mathbf{a}}' \times \bar{\mathbf{b}}' = \frac{2\pi}{a} (\bar{x} + \bar{z}).$$

وتكون $\bar{\mathbf{a}}^*$ و $\bar{\mathbf{b}}^*$ و $\bar{\mathbf{c}}^*$ هي المتجهات الاولى في الشبكة الإنقلابية للمكعبى متمركز الجسم

في الشبكة الحقيقية ويكون حجم الخلية الاولى في الفضاء الانقلابي هو حجم خلية

بريليون ويساوى $\bar{\mathbf{a}}^* \cdot \bar{\mathbf{b}}^* \times \bar{\mathbf{c}}^*$ أي أن

$$V_{BZ} = \frac{2\pi}{a} (\bar{x} + \bar{y}) \cdot \frac{2\pi}{a} (\bar{y} + \bar{z}) \cdot \frac{2\pi}{a} (\bar{x} + \bar{z}) \\ = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 (2)$$

$$\therefore V_{BZ} = 16 \frac{\pi^3}{a^3}$$

ويكون المتجه العام للانتقال، \bar{G} ، في الشبكة الانقلابية هو

$$\bar{G}_n = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$$

حيث h و k و l تكون أعداد صحيحة. ولإيجاد خلية بريليون الاولى فإننا نأخذ كل

الاتجاهات الممكنة ونقيم المستوى العمودي عند منتصف المتجهات $(\pm\bar{x}\pm\bar{y})$ و $\pm\frac{1}{2}\bar{a}^* = \frac{\pi}{a}(\pm\bar{x}\pm\bar{y})$

و $\pm\frac{1}{2}\bar{b}^* = \frac{\pi}{a}(\pm\bar{y}\pm\bar{z})$ و $\pm\frac{1}{2}\bar{c}^* = \frac{\pi}{a}(\pm\bar{x}\pm\bar{z})$ وبذلك يكون لدينا 12 متجه (أي 12 مستوى)

تحيط بنقطة شبكة واحدة وتكون محددة لخلية بريليون الاولى التي تحتوى على ذرة

واحدة.

مثال 2-5

عين الخلية الانقلابية للمكعبى المتمركز الواجهه؟

الحل

لإستنتاج خلية بريليون الاولى للمكعبى المتمركز الواجهه نشير إلى الشكل 5-15

ومنه يمكن كتابة متجهات الانتقال الاولية لهذا المكعب في الفضاء الحقيقي على الصورة،

$$\bar{a}' = \frac{1}{2}a(\bar{x} + \bar{y}) \text{ \& } \bar{b}' = \frac{1}{2}a(\bar{y} + \bar{z}) \text{ \& } \bar{c}' = \frac{1}{2}a(\bar{z} + \bar{x}),$$

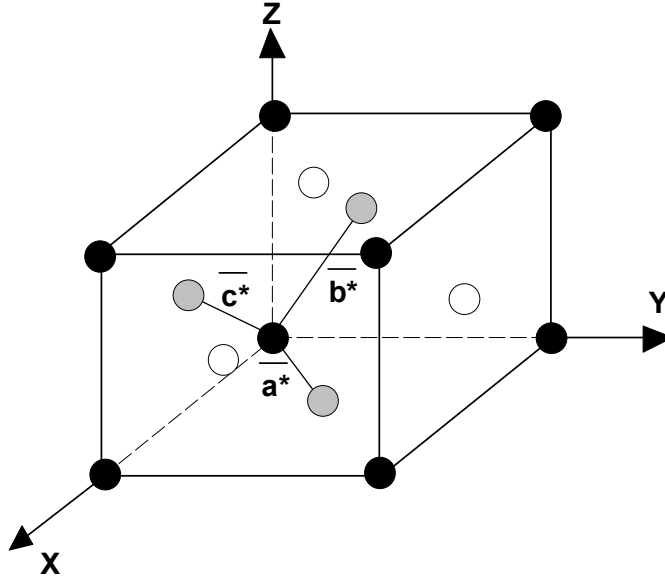
حيث a طول خلية الوحدة و \bar{x}' و \bar{y}' و \bar{z}' هي وحدة المتجه في الاتجاهات الثلاثة المتعامدة

ويكون حجم الخلية في الفضاء الحقيقي هو

$$V_c = \bar{a}' \cdot \bar{b}' \times \bar{c}' = \frac{a}{2}(\bar{x} + \bar{y}) = \frac{a^2}{4}(\bar{y} + \bar{z}) \times (\bar{z} + \bar{x})$$

$$V_c = \bar{\mathbf{a}}' \cdot \bar{\mathbf{b}}' \times \bar{\mathbf{c}}' = \frac{a}{2} (\bar{\mathbf{x}} + \bar{\mathbf{y}}) = \frac{a^2}{4} (\bar{\mathbf{y}} + \bar{\mathbf{z}}) \times (\bar{\mathbf{z}} + \bar{\mathbf{x}})$$

$$= \frac{a}{2} \cdot \frac{a}{2} \cdot \frac{a}{2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{a^3}{8} \times 2 = \frac{a^3}{4}$$



الشكل 5-15 تعيين خلية بريليون الاولى للمكعبى المتمركز الواجه.

وتكون متجهات الانتقال الاولى في الشبكة الانقلابية على الصورة:

$$\bar{\mathbf{a}}^* = \frac{2\pi}{V_c} \bar{\mathbf{b}}' \times \bar{\mathbf{c}}'$$

$$= \frac{2\pi}{a^3/4} \begin{vmatrix} \bar{\mathbf{x}} & \bar{\mathbf{y}} & \bar{\mathbf{z}} \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \frac{a^2}{4}$$

$$= \frac{2\pi}{a} (\bar{\mathbf{x}} + \bar{\mathbf{y}} - \bar{\mathbf{z}})$$

وبالمثل نجد أن،

$$\bar{\mathbf{b}}^* = \frac{2\pi}{a} (-\bar{\mathbf{x}} + \bar{\mathbf{y}} + \bar{\mathbf{z}}) \quad \& \quad \bar{\mathbf{c}}^* = \frac{2\pi}{a} (\bar{\mathbf{x}} - \bar{\mathbf{y}} + \bar{\mathbf{z}}),$$

وتكون $\bar{\mathbf{a}}^*$ و $\bar{\mathbf{b}}^*$ و $\bar{\mathbf{c}}^*$ هي المتجهات الاولى في الشبكة الانقلابية للمكعبى متمركز الواجه

في الشبكة الحقيقية ويكون حجم الخلية الاولى في الفضاء الانقلابي هو حجم خلية

بريليون ويساوى $\overline{\mathbf{a}} \cdot \overline{\mathbf{b}} \times \overline{\mathbf{c}}$ ، أي أن ،

$$V_{BZ} = \overline{\mathbf{a}} \cdot \overline{\mathbf{b}} \times \overline{\mathbf{c}} = 4 \cdot \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 = \frac{32\pi^3}{a^3}.$$

5-7 استخدام الأشعة السينية في تحليل التركيب البنائي للمادة الصلبة

USING OF X-RAYS FOR STRUCTURAL ANALYSIS OF SOLIDS

بُنيت فكرة الاستخدامات العديدة للأشعة السينية في تحليل الترتيب البنائي الذري للحالة الصلبة على حقيقة أنه يحدث للفوتونات المستخدمة حيود عند تفاعلها مع الأنظمة (مراكز الحيود) التي تكون مرتبة بشكل منتظم ومتكرر وبينها مسافات تساوى الطول الموجي للأشعة المستخدمة والتي تكون في حدود 10^{-10} m ، تماما كما تكون الأطوال الموجية للأشعة السينية.

5-7-1 الحيود وقانون براغ DIFFRACTION AND BRAGG'S LAW

يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية. كما يمكن الحصول على معلومات إضافية عن التركيب، أيضا، بواسطة حيود أنواع أخرى من الأشعات مثل الأشعة الإلكترونية والأشعة النيوترونية. في جميع الحالات، يجب أن تكون الأطوال الموجية للإشعاع المستخدم في المدى من 0.1 إلى 10 أنجستروم لأنه يجب أن تكون أقل مسافة بين الذرات والتي يمكن للإشعاع أن يعطى معلومات عنها تكون مساوية للطول الموجي للإشعاع وفي الحالة الصلبة يكون متوسط المسافة بين ذرتين متجاورتين في الصلب في حدود 10^{-10} m (1 أنجستروم). ونظرا لعدم

وجود طريقة ملائمة لتركيز الأشعة السينية بواسطة العدسات ولا يمكننا تكبير الصور، لذلك فإننا لا نحاول النظر مباشرة للذرات ومشاهدتها. هذا بالإضافة إلى تأثيرات تداخل الأشعة السينية عندما تشتت بواسطة الذرات التي تشكل البلورة والتي يجب أن تؤخذ في الاعتبار. يمكن تشبيه ذلك بدراسة تركيب محزوز الحيود الضوئي عن طريق فحص نماذج التداخل الناتج عند سقوط ضوء مرئي على المحزوز. (تتراوح المسافة بين خطوط المحزوز من 0.5 إلى 1 ميكروميتر ويكون الطول الموجي للضوء المرئي في حدود 0.4 - 0.8 ميكروميتر.) في المحزوز الضوئي تعمل الخطوط كمراكز تشتت، في حين تقوم الذرات (أو بالأحرى الإلكترونات) في البلورة بتشتيت الإشعاع.

كان العالم براغ (Bragg) أول من وضع شروط هندسية يجب أن تتحقق لكي يحدث الحيود في البلورة. لقد أعتبر براغ شعاع أحادي اللون (ذو طول موجي وحيد) من الأشعة السينية المتوائمة (موجات لها صدر مشترك) يسقط على البلورة، كما هو موضح بالشكل 5-16. علاوة على ذلك، لقد أفترض أنه يمكن تمثيل الذرات التي تكون مراكز التشتت الفعلية بمجموعة من المستويات المتوازية يعمل كل منها كمرآة (تعكس الأشعة السينية). ترتبط المسافة الفاصلة بين هذه المستويات في النظام المكعبى، d_{hkl} ، مع ثابت الشبكة، a ، بالعلاقة المعروفة الآتية،

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 38-5$$

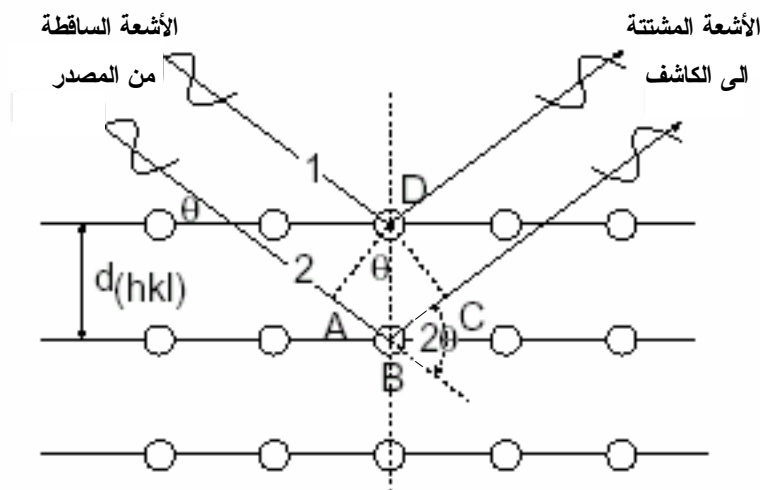
تتداخل الأشعة المشتتة مكونة نماذج يمكن منها استخراج المعلومات. بالنسبة

للتداخل البناء للأشعة السينية المشتتة (والتي يظهر على شكل قمة للتشتت) يجب أن تكون الأشعة مشتتة بواسطة مستويات متعاقبة وفي طور واحد (مرة أخرى، يجب أن تشارك في صدر الموجة) بعد تركها سطح البلورة، بمعنى يجب أن تكون الأشعة الساقطة والمشتتة في الطور نفسه. كما يتضح من الشكل 5-16 يوجد فرق في المسار بين الأشعة المختلفة. ولتحقيق شرط التداخل البناء يجب أن يساوى فرق المسار بين الشعاعين 1 و 2، $\overline{AB} + \overline{BC}$ ، عبارة عن مضاعف صحيح للطول الموجي للأشعة الساقطة. يمكن التعبير عن هذا الشرط بالعلاقة الآتية،

$$\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad 39-5$$

وحيث أن $\overline{AB} = \overline{BC}$ ، و $\sin \theta = \frac{\overline{AB}}{d_{hkl}}$ وبالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على،

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta . \quad 40-5$$



الشكل 5-16 قانون براغ، بافتراض أن المستويات الذرية تعمل كمستويات عاكسة.

تعرف العلاقة السابقة بقانون براغ وتصف الوضع الزاوي للشعاع بدلالة λ و d_{hkl} .

في معظم الحالات نهتم فقط بالترتبة الاولى للتشتت ($n=1$)، وبالتالي يمكن كتابة قانون براغ على الصورة الآتية،

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta . \quad 41-5$$

(نستطيع وضع $n=1$ لأنه يمكن إغناء قمة التشتت المقابلة للرتب 2 و 3 و ... إلى التشتت الناتج عن مضاعفات أدلة ميلر، أي من المستويات $\langle nh \ nk \ nl \rangle$ ، بمعنى، من إحدى المستويات المتوازية ذات المسافة الفاصلة d_{hkl} .)

بفرض أن الشكل 5-16 يمثل مخطط لمطياف الحيود (كما سوف نرى فيما بعد)، فإنه عندما يسقط شعاع مُسَدَّد (مجمع ومتوازي، collimated) من الأشعة السينية على مجموعة المستويات $\langle 100 \rangle$ ويصنع زاوية 2θ مع اتجاه الكاشف الذي يسجل شدة الأشعة المشتتة. بالنسبة للشعاع الساقط غير المباشر (العرضي) والذي له زاوية θ صغيرة فإن الكاشف سوف لا يحس به وسوف يسجل إشعاع الخلفية فقط (ذو شدة ضعيفة). عند زيادة الزاوية θ إلى قيمة يتحقق عندها قانون براغ (أي التي عندها $n\lambda = 2d \sin(\theta)$) فإن الكاشف سوف يسجل شدة إشعاع عالية (قمة تشتت). يجب ملاحظة أن زاوية التشتت θ تزداد مع تناقص المسافة الفاصلة بين المستويات المتوازية $\langle d_{hkl} \rangle$.

5-7-2 قواعد الاختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة

الغرض من تجربة الحيود هذه هو الحصول على معلومات كمية عن حجم (ثابت الشبيكة a) و شكل (SC, BCC, FCC) خلية الوحدة المميز. تعتمد شدة قمم الحيود على

علاقات الطور بين الإشعاع المشتت بواسطة كل الذرات الموجودة في خلية الوحدة. يحدث في كثير من الأحيان تلاشي (غياب) لإحدى القمم المتوقعة بواسطة قانون براغ، ويرجع ذلك إلى أن قانون براغ لا يعالج (لا يتعامل مع) أماكن الذرات ولكن حجم وشكل خلية الوحدة ككل. على سبيل المثال، نعتبر شدة قمة الحيود للمستوى (100) في بلورة لها خلية وحدة مكعب متمركز الجسم (BCC). تبين علاقات الطور أن الأشعة السينية المشتتة عند الأوجه العلوية والسفلية لخلية الوحدة (المستويات (100)) تتداخل تداخل بناء ولكن مع وجود زاوية فرق طور 180° مع الأشعة المشتتة بواسطة الذرة الموجودة عند مركز خلية الوحدة ولهذا تكون الشدة المحصلة صفراً. يسجل الجدول 2-5 القواعد التي تحكم وجود قمة حيود معينة في الشبكة البرافية المكعبة (SC, BCC, FCC).

جدول 2-5 قواعد الاختيار لقمم الحيود في الأنظمة المكعبة.

الانعكاسات الغائبة	الانعكاسات الموجودة	الشبيكة البرافية
لاشيء	كل الأدلة	مكعب بسيط
$(h+k+l) = \text{فردى}$	$(h+k+l) = \text{زوجي}$	مكعب متمركز الجسم
الأدلة h, k, l تكون مختلطة	الأدلة h, k, l تكون غير مختلطة (الكل زوجي أو الكل فردى)	مكعب متمركز الأوجه

تكون القواعد المذكورة في الجدول السابق صادقة بشكل دقيق في خلايا الوحدة

التي تحتل يكون فيها الأساس عبارة عن ذرة واحدة. (في خلايا الوحدة التي تحتل فيها أكثر من ذرة واحدة كل نقطة من نقط الشبكة ربما تكون ذراتها مرتبة في مواضع بالشكل الذي معه تلغى الانعكاسات.

على سبيل المثال، للماس شبكة براهية مكعبة متمركزة الأوجه، FCC، وفيها تحتل ذرتين كل نقطة من نقط الشبكة الفراغية. تكون لكل الانعكاسات الموجودة في الماس أدلة غير مخلوطة، ولكن تغيب الانعكاسات من (200) ومن (222) ومن (420). تبين هذه الحقيقة أن لكل الانعكاسات الموجودة أدلة غير مخلوطة أن الشبكة البراهية مكعبية متمركز الأوجه، وأن الانعكاسات الغائبة تعطي معلومات إضافية عن الترتيب المضبوط للذرة.

تعين تجربة الحيود الافتراضية (لمادة معروف أن تركيبها مكعب بسيط مثلا) ثابت الشبكة، a ، بواسطة حيود الأشعة السينية. ونظريا، يمكن حل هذه المسألة بوضع العينة في المطياف، وتدويرها إلى كل المواضع الممكنة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة وتسجيل كل قيم شدة الأشعة المشتتة كدالة في الزاوية 2θ . مما سبق، نعرف أن أصغر قيمة ملحوظة للزاوية θ تقابل الحيود من المستوى (100) وبالتالي يكون $d_{100} = a$. يمكننا الآن استخدام معادلة براغ لحساب ثابت الشبكة، a ، كما يلي،

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta = 2a \sin \theta$$

$$\therefore a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

في هذه المسألة تم افتراض شرطين للتبسيط هما: (1) علمنا بأن النظام مكعبي

بسيط (SC) و (2) إمكانية جلب كل المستويات الموجودة (بواسطة الدوران) لتحقيق شروط الحيود. مما سبق تتضح ضرورة الالتزام بقواعد الاختيار المذكورة في الجدول أعلاه.

5-8 الطرق المعملية لحيود الأشعة السينية

EXPERIMENTAL APPROACHES OF X-RAYS DIFFRACTION

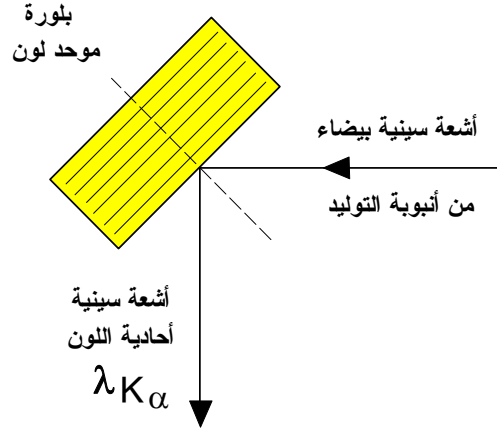
سنهتم في هذا الفصل باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية لغرض: (أ) التعرف على أنظمة بلورية (مكعبة)، (ب) تعيين ثابت الشبكة، a ، و (ج) التعرف على مستويات معينة أو الاتجاهات المهمة في البلورة. يمكن مطابقة مختلف الطرق الممكنة، من حيث المبدأ، من خلال اختبار قانون براغ. يمكن تحقيق شرط براغ لقيم معينة للمسافة d_{hkl} بضبط احد المتغيران التجريبيين: (1) الطول الموجي المستخدم للأشعة السينية الساقطة، λ ، أو (2) اتجاه المستويات البلورية بالنسبة للأشعة الساقطة، θ . بناء على ما سبق يوجد مبدئين يمكن معهما تحقيق حيود الأشعة السينية في الحالة الصلبة معمليا: المبدأ الاول هو ثبوت زاوية سقوط الأشعة، θ ، وتغير الطول الموجي للأشعة، λ ، والمبدأ الثاني هو ثبوت الطول الموجي للأشعة، λ ، وتغير زاوية سقوط الأشعة، θ . تبنى نظرية عمل جميع الطرق المعملية على أحد المبدئين السابق ذكرهما وفيما يلي سنناقش هذه الطرق بشئ من التفصيل.

من الخصائص الضرورية للأشعة السينية المستخدمة، في كثير من تجارب الحيود،

هو أن يجب أن تكون أحادية اللون. توجد طريقتان أساسيتان للحصول على حزمة أشعة سينية أحادية اللون من حزمة بيضاء (متصلة) هما: طريقة الامتصاص وطريقة الانعكاس. في طريقة الامتصاص تمرر الحزمة البيضاء خلال رقيقة معدنية تسمى المرشح (filter). يكون للمرشح المقدرة على امتصاص جميع الأطوال الموجية للأشعة السينية ماعدا طول موجي معين، λ_0 . في الحقيقة يكون معامل امتصاص مادة المرشح للطول الموجي λ_0 صغيرا جدا مقارنة مع امتصاص باقي الأطوال الموجية.

يتم اختيار نوع المرشح طبقا لنوع مادة هدف أنبوبة التوليد والطول الموجي المراد استخدامه. فعلى سبيل المثال لا الحصر، يستخدم مرشح نيكل للعمل مع أنبوبة ذات هدف مصنوع من النحاس وتكون الأشعة السينية التي نحصل عليها، في هذه الحالة، أحادية اللون وذات طول موجي مقداره 1.542 \AA .

للحصول على أشعة أحادية اللون بطريقة الانعكاس يتم استخدام بلورة تسمى محدد اللون (monochromator)، كما هو مبين في الشكل 5-17. جاءت التسمية من الفعل الذي يقوم به المحدد (أو موحد لون) والذي يكون عبارة عن بلورة معينة تعمل فرز للإشعاعات (تماما كما في حالة المنشور الضوئي) بمعنى أنها تعكس الأشعة ذات الأطوال الموجية المختلفة بزوايا مختلفة وعندئذ يتم اختيار الطول الموجي المناسب باختيار زاوية انعكاس معينة. من أمثلة محددات الأشعة السينية بلورة الكوارتز.



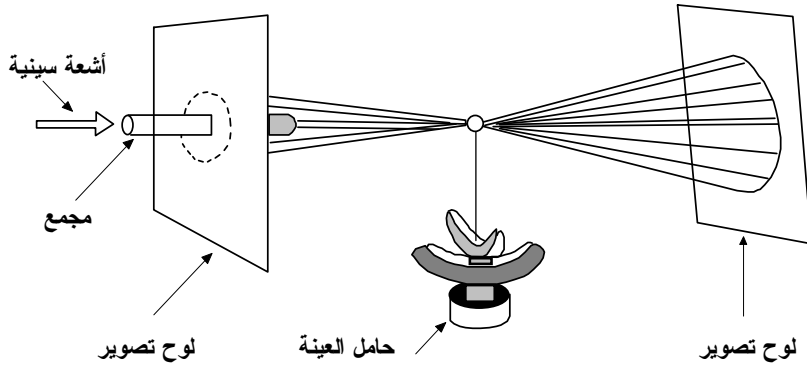
الشكل 5-17 الحصول على أشعة أحادية اللون من الأشعة البيضاء.

5-8-1 طريقة لاوى LAUE METHOD

تُستخدم طريقة لاوى في تحديد تناظر واتجاه البلورات الأحادية المعروفة التركيب (بلورات صغيرة تزيد أبعادها عن 1mm) وذلك بتحليل نموذج حيود الأشعة السينية الناتج. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ ثبوت زاوية سقوط الأشعة السينية، θ ، وتغير الطول الموجي، λ ، لتحقيق قانون براغ المعروف. يتم ذلك عن طريق سقوط شعاع أبيض من الأشعة السينية على بلورة أحادية ساكنة (وبالتالي تكون θ ثابتة لجميع مستويات البلورة)، كما هو موضح بالشكل 5-18. يتم تثبيت البلورة بحيث يكون لها توجيه ثابت بالنسبة لحزمة الأشعة الساقطة ويتم وضع لوح تصوير (فيلم) أمام البلورة بشكل عمودي على الأشعة الساقطة ولوح تصوير آخر خلفها. يكون اللوح الأمامي مثقوباً من المنتصف لمرور الأشعة الساقطة.

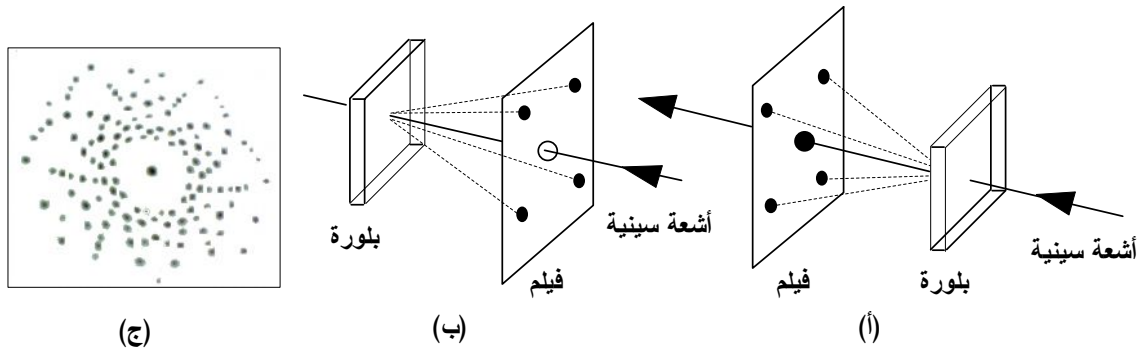
كما نعلم، يتضمن الشعاع الأبيض من الأشعة السينية كل من الطيف الخطي والطيف المتصل المتولد بواسطة الأنبوبة (وبذلك فإن البلورة تتعرض لمدى معين متصل

من قيم الأطوال الموجية). تقوم كل مجموعة من المستويات المتوازية بعكس (إحادة) فوتونات الأشعة السينية ذات طول موجي معين والتي تحقق قانون براغ لزاوية سقوط ثابتة.



الشكل 5-18 الترتيب التجريبي لحيود الأشعة السينية طبقا لطريقة لاوى.

يمكن تسجيل حيود الأشعة بطريقة ملائمة بواسطة كاميرا بولارويد (Polaroid camera)، أو بواسطة أي جهاز تصوير إلكتروني. يمكن تحليل نماذج حيود الأشعة المشتتة النافذة أو الأشعة المشتتة المرتدة بالانعكاس من البلورة والتي يتم الحصول عليها على ألواح التصوير، كما هو مبين في الشكل 5-19 الجزئين (أ) و (ب) على وجه الترتيب.



الشكل 5-19 حيود لاوى في (أ) نمط الأشعة النافذة، (ب) نمط الأشعة المرتدة بالانعكاس و (ج) نموذج تداخل أشعة نافذة.

تغطي حزمة الأشعة الساقطة مجالا مستمرا (متصلاً) كبيراً من الأطوال الموجية، لذلك فإن كل مجموعة مستويات بلورية متوازية (d_{hkl}) تنتخب من الحزمة الساقطة طول موجي يحقق قانون براغ وتعكسه بزاوية θ_{hkl} . ونتيجة انعكاسات كل مجاميع المستويات المتوازية يظهر نموذج الحيود والذي يكون على هيئة بقع (تلطخات) على لوح التصوير موزعة بصورة تظهر توجه البلورة، كما هو مبين بالشكل 5-19 (ج). فلو كان للبلورة المدروسة محور تناظر من الدرجة السادسة وموجه بحيث يوازي هذا المحور اتجاه الأشعة الساقطة فإن صورة التشتت يكون لها محور تناظر من الدرجة السادسة أيضاً وعمودي على مستواها، كما يبين الشكل (ج).

تترتب البقع في نموذج حيود الأشعة النافذة (الشكل (ج)) على شكل قطوع ناقصة مارة بالبقعة المركزية. ينتج كل قطع ناقص عن التشتت الناتج من مستويات منطقة واحدة محورها $[uvw]$ وأدلة ميلر لها تحقق المعادلة $hu + kv + lw = 0$. أما البقع في نموذج حيود الأشعة المرتدة بالانعكاس فتتكون من قطوع زائدة لا تمر بالبقعة المركزية. يتم تحليل وتعيين أدلة ميلر المقابلة لبقع الحيود باستخدام مخطط يسمى بناء أيوالد (Ewald).

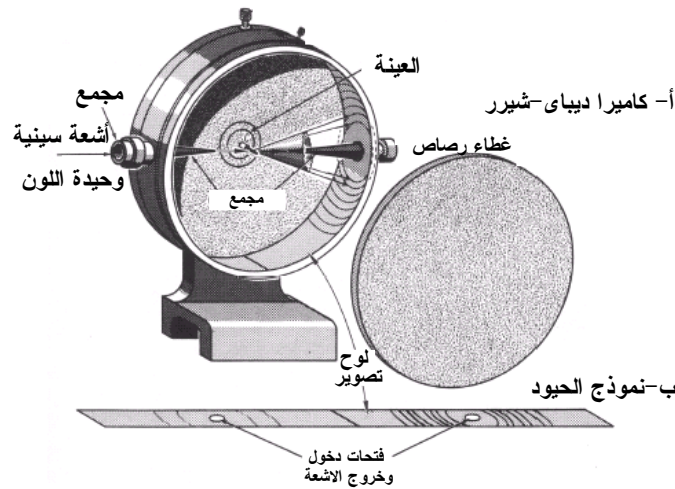
غالبا يفضل استخدام هذه التقنية في نمط الأشعة المرتدة بالانعكاس. لاحظ أنه يمكن بواسطة هذه الطريقة تعيين قيم θ المقابلة لكل انعكاس ولا يمكن تعيين قيم λ المقابلة وذلك بسبب تراكم الانعكاسات من الرتب المختلفة من مجموعة معينة من المستويات البلورية. ولهذا، لا يمكن استخدام هذه التقنية لتعيين ثابت الشبكة، مثلاً. بالرغم مما سبق

فإن لهذه الطريقة فائدة كبيرة في تحديد تناظر واتجاه البلورات المعروفة التركيب والتعرف على مستويات أو اتجاهات بلورية معينة، كما تستخدم أحيانا في تحديد التشوهات والعيوب التي تنشأ عند المعالجة الحرارية أو الميكانيكية للبلورات.

2-8-5 طريقة المسحوق POWDER METHOD

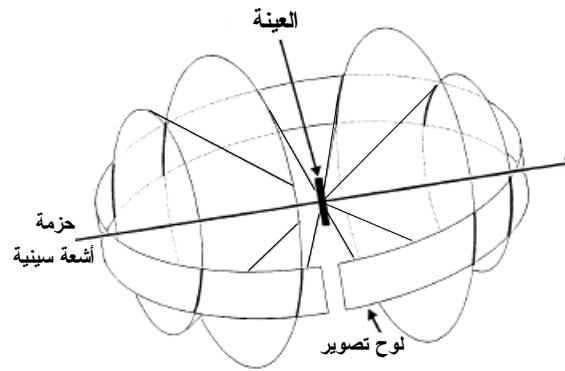
تسمى هذه الطريقة أيضا بطريقة ديبي-شيرر (Deby-Scherrer) وهما أول من صنعا آلة تصوير للحيود وتحمل نفس الاسم. يعتمد أسلوب العمل في هذه الطريقة على استخدام ضوء أحادي اللون (الطول الموجي ثابت) وزاوية سقوط متغيرة.

يتم طحن العينة لتتحول إلى مسحوق ناعم (بلورات صغيرة) وتعبأ في كبسولة رفيعة (أنبوبة شعرية من مادة ليس لها تأثير على الحيود ولا يتجاوز قطرها 1 مم). توضع الكبسولة رأسيا في مركز كاميرا ديبي-شيرر التي تحتوى على لوح تصوير بداخلها ويتم تعريض البلورة لأشعة سينية أحادية اللون، كما هو مبين بالشكل 5-20.



الشكل 5-20 الترتيب المعملّي لطريقة المسحوق ومخطط يوضح الكاميرا ونموذج الحيود.

ولما كان المسحوق يحتوي على بلورات صغيرة موجهة عشوائياً، لذلك تكون كل مستويات الحيود متاحة ويتكون عدد كبير من الأشكال المخروطية من الأشعة المشتتة يكون لكل منها نصف زاوية المخروط 2θ ، أو ضعف زاوية براغ لحيود الأشعة على مستويات بلورية معينة. والسبب في ظهور الأشكال المخروطية من الأشعة المشتتة هو أن المستويات موضوع البحث (الموجودة خلال وفرة من الحبيبات ذات التوجيه العشوائي) تبعث على أن يكون التشتت في أي اتجاه حول الشعاع الساقط متاح ما دام الشعاع الساقط يكون زاوية براغ مناسبة مع هذه المستويات، وهكذا يوجد تماثل دوراني للأشعة المشتتة حول اتجاه الشعاع الساقط، كما هو مبين بالشكل 5-21. تكون زوايا براغ صغيرة للمستويات ذات المسافات البينية الكبيرة وعند العكس فالعكس صحيح.



الشكل 5-21 منشأ حلقات حيود ديبيي.

بعد إجراء الحيود لزمان كافي يظهر لوح التصوير بعد تظهيره (تحميضه) نموذج حيود كالمبين في الشكل 5-22. يقابل كل قمة حيود (كل خط أسود) على لوح التصوير تداخل بناء عند مستويات لها مسافة بينية d_{hkl} . الآن، تكمن المشكلة في تعيين أدلة ميلر (hkl) لخطوط الحيود.

من قانون براغ نجد أن،

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

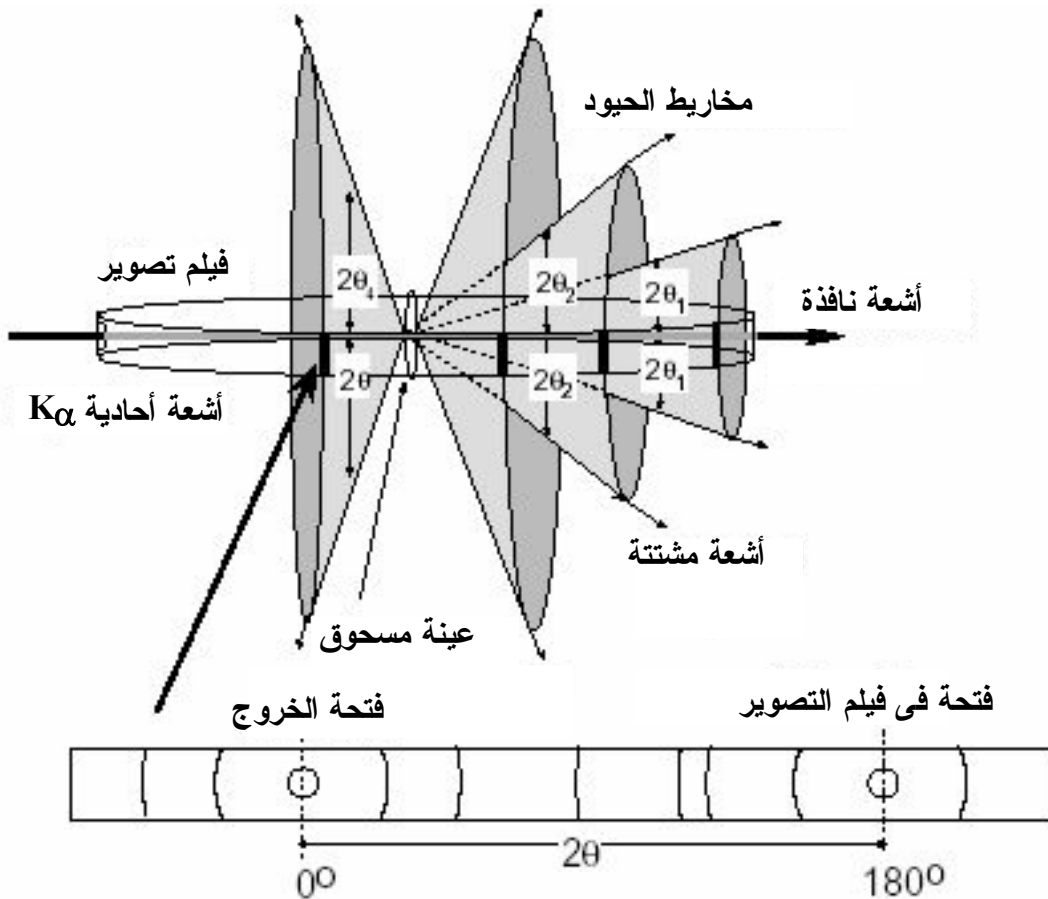
و

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\lambda^2 = 4d_{hkl}^2 \sin^2 \theta \quad ; \quad d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

بالتعويض وإعادة الترتيب نحصل على

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \text{const.}$$



الشكل 5-22 مخطط توضيحي لمخاريط الأشعة المشتتة عند زوايا مختلفة (الشكل العلوي) ونموذج الحيود على لوح التصوير (الشكل السفلي).

وطبقا لذلك، نجد أن هذه العلاقة تتحقق لكل الخطوط (قيم θ) الموجودة، أي أن،

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{(h^2 + k^2 + l^2)_1} = \frac{\sin^2 \theta_2}{(h^2 + k^2 + l^2)_2} = \frac{\sin^2 \theta_3}{(h^2 + k^2 + l^2)_3} = \text{const.} \quad 42-5$$

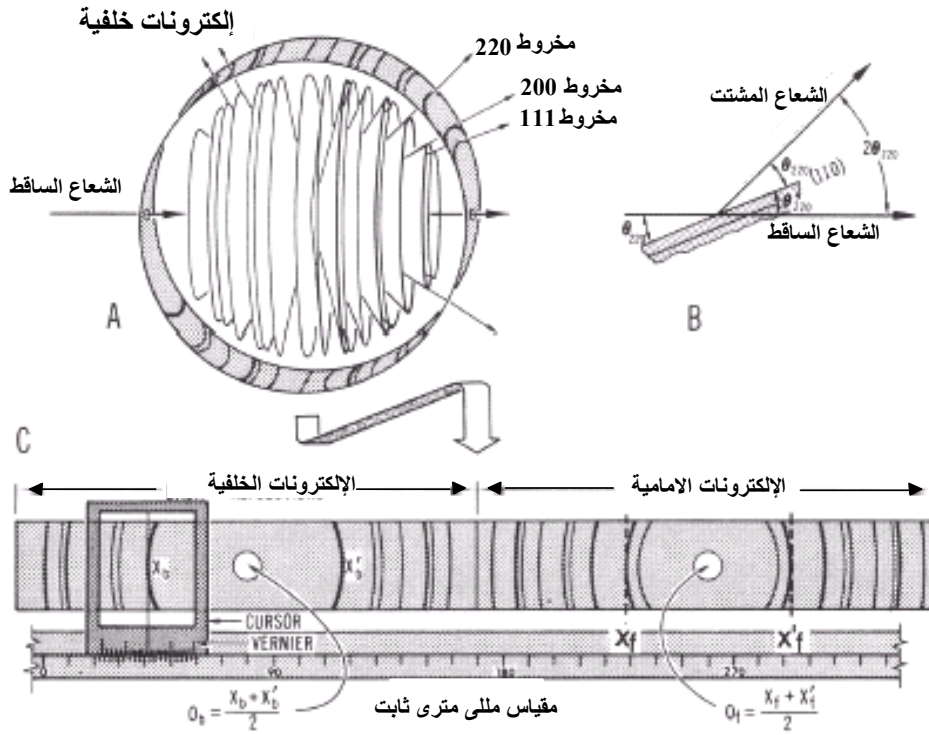
وبما أن المجموع $(h^2 + k^2 + l^2)$ يكون دائما عدد صحيح والمقدار $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ عبارة عن مقدار ثابت فإن مشكلة تعيين أدلة ميلر لنموذج حيود النظام المكعبى تكمن في تحديد مجموعة الأعداد $(h^2 + k^2 + l^2)$ التي تعطى خارج القسمة مقدار ثابت عند التعويض في المعادلة السابقة لكل قيم θ الموجودة. (لاحظ أنه تستحيل أعداد معينة مثل 7، 15، 23، الخ لأنه لا يمكن أن تتكون بجمع مربعات الأعداد الثلاثة).

الآن، سنجرى عملية تحديد الأدلة بسياق الخطوة-خطوة كما يلي:

1- تعيين قيم θ للخطوط التي تم الحصول عليها من هندسة لوح التصوير، حيث يقاس قطر كل قوسين متقابلين (جزئي حلقة واحدة) على لوح التصوير، R ، وقطر الكاميرا الداخلي، D ، وتكون الزاوية هي $\theta = \frac{180}{\pi} \frac{R}{2D}$. تكون علاقة الزاوية θ علاقة خطية في المسافة بين فتحة خروج الأشعة ($2\theta = 0^\circ$) وفتحة الدخول ($2\theta = 180^\circ$)، كما هو مبين الشكل 5-23.

2- نرسم للقيم المتصاعدة لزاويا الخطوط المتتالية بالأدلة θ_1 و θ_2 و θ_3 وهكذا ونعين قيم $\sin 2\theta$ لكل منها. إذا كان النظام مكعب بسيط فإننا نعلم أن جميع المستويات الموجودة سوف تؤدي إلى حدوث حيود وتكون خطوط متتالية (مع زيادة θ) تنتج من

التشتت على المستويات ذات المسافات البينية المتناقصة: (100)، (110)، (111)،
(200)، (211)، و (220) الخ.



الشكل 5-23

من المعادلة 5-12 ندرك أن

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{1} = \frac{\sin^2 \theta_2}{2} = \frac{\sin^2 \theta_3}{3} = \frac{\sin^2 \theta_4}{4} = \frac{\sin^2 \theta_5}{5} = \text{const.}$$

إذا كان النظام مكعب متمركز الجسم، فإننا نعلم من قواعد الاختيار أن المستويات

التي سوف تعكس هي فقط التي لها $(h^2 + k^2 + l^2) = \text{عدد زوجي}$. وهكذا فإن العلاقة السابقة

تصبح :

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{2} = \frac{\sin^2 \theta_2}{4} = \frac{\sin^2 \theta_3}{6} = \frac{\sin^2 \theta_4}{8} = \dots = \text{const.}$$

(يمكن التمييز بين المكعب البسيط و المكعب المتمركز الجسم من خلال الحقيقة التي تؤكد أنه لا يمكن الحصول على العدد 7 من مجموع مربعات ثلاثة أرقام ، بل يمكن الحصول على العدد 14 من المستويات (321)).

بالنسبة للنظام المكعبي المتمركز الأوجه، تبين قواعد الاختيار وجود انعكاس فقط من المستويات التي لها أدلة (hkl) غير مخلوطة وبالتالي نحصل على:

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{3} = \frac{\sin^2 \theta_2}{4} = \frac{\sin^2 \theta_3}{8} = \text{const.}$$

3- بعد الاختيار المناسب يمكن تعيين المقدار الثابت: $\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \text{const.}$ ويمكن

التعرف على الشبكة البرافية. وبمعلومية الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة يمكن تعيين ثابت خلية الوحدة كالآتي،

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \text{const.} = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\therefore a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} .$$

مثال 3-5

في تجربة ديبياي-شرر إذا كان الطول الموجي للأشعة المستخدمة هو $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

والمسحوق البلوري المستخدم من النوع المتمركز الجسم وله ثابت شبكة يساوي

$a = 3.5 \text{ \AA}$ ، عين أدلة ميلر للانعكاس (hkl) المقابلة لأكبر زاوية براغ θ_{max} .

نستخدم معادلة براغ،

$$\frac{4a^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = h^2 + k^2 + l^2 = N$$

$$20.6611 \sin^2 \theta = N$$

حيث N عدد صحيح و $\sin^2 \theta < 1$ إذن نجد $N \leq 20$ وبالتالي فإن أعلى قيمة للعدد N هي

20 وتقابل الأدلة (420) وتكون أكبر زاوية براغية هي $\theta_{\max} = \theta_{420}$ ونعين قيمتها كالآتي،

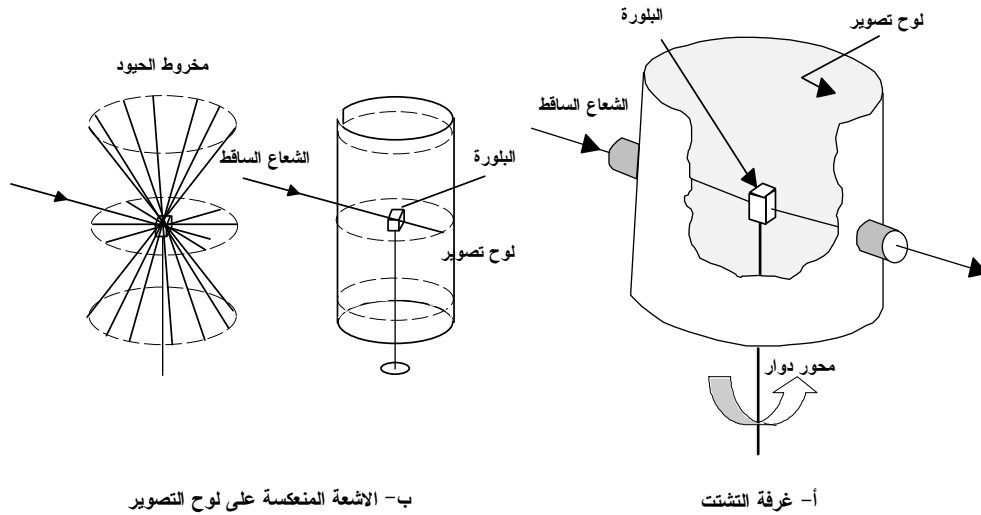
$$\sin^2 \theta_{420} = 0.968$$

$$\therefore \sin \theta_{420} = \sqrt{0.9838}$$

$$\therefore \theta_{420} \cong 80^\circ .$$

3-8-5 طريقة البلورة الدوارة ROTATING CRYSTAL METHOD

تستخدم في هذه الطريقة بلورة صغيرة (أبعادها في حدود 1 mm) أحادية على محور رأسي عمودي على حزمة أشعة سينية أحادية اللون (λ) ويدور حول نفسه بسرعة زاوية ω . توضع البلورة بحيث يكون احد محاورها (وليكن a) موازيا لمحور الدوران. يثبت على السطح الداخلي لغرفة التشتت الاسطوانية لوح تصوير ليستقبل الأشعة المشتتة، كما هو مبين بالشكل 5-24(أ). عند سقوط الأشعة السينية على البلورة تنعكس من المستويات المتوازية مكونة مخاريط حيود أعلى وأسفل خط الاستواء، كما هو مبين بالشكل 5-24(ب) ومكونة نموذج حيود على لوح التصوير عبارة عن بقع، كما هو مبين في الشكل 5-25(أ).



الشكل 5-24 (أ) غرفة التشتت و (ب) الأشعة المنعكسة على لوح التصوير.

عند تغيير زاوية السقوط q مع الدوران فإن الأشعة تنعكس على كل مجاميع المستويات البلورية المتوازية والتي تصنع فرق في مسار الأشعة مساويا للمقدار $(a \sin \theta)$. لاحظ هنا أن λ ثابتة وكل من θ و d_{hkl} متغيرة، حيث توجد d_{hkl} لكل زاوية انعكاس. عموماً، تعكس كل المستويات الموازية لمحور الدوران (والتي تشكل منطقة) الأشعة على لوح التصوير الاسطواني في مستوى الاستواء الاوسط، أما المستويات العاكسة الأخرى فإنها تعطى انعكاسات في مستويات تقع تحت أو فوق مستوى الاستواء، كما يبين الجزء (أ) من الشكل 5-25. بفرض أن الزاوية بين الشعاع الساقط والمستوى العاكس هي $\frac{\theta}{2}$ فإن الشعاع المنعكس والذي يعطى بقعة ما على لوح التصوير يصنع زاوية مع اتجاه الأشعة الساقطة زاوية ϕ ، حيث $\phi = 90 - \theta$ ، كما يتضح من هندسة الشكل 5-25. تنتج الانعكاسات عند خط الطبقة الاولى من المستويات $\{1kl\}$ ، حيث $a \cos \theta_1 = \lambda$ ، بفرض $n = 1$. تنتج الانعكاسات عند خط الطبقة الثانية من المستويات $\{2kl\}$ ، حيث

وهكذا، $a \cos \theta_2 = 2\lambda$ ، وإذا كان بعد الطبقة الأولى عن خط الاستواء هو h وكان نصف

قطر الغرفة هو r فإن $\tan \theta = \frac{h}{r}$. وحيث أن $a \sin \theta = n\lambda$ ، فإنه يمكن الحصول على

الفاصل a من العلاقة $a = \frac{n\lambda}{\sin \theta} = \frac{n\lambda}{\sin(\tan^{-1}(h/r))}$. وبقياس بعد خط الطبقة الأولى من

البقع عن خط الاستواء على لوح التصوير وكان البعد هو h_1 فإن طول وحدة الخلية a

يكون $a = \frac{\lambda}{\sin(\tan^{-1}(h/r))}$ ، حيث λ الطول الموجي للأشعة. وبتغير محور الدوران

ليكون موازيا للمحور b مرة وموازيا للمحور c مرة أخرى يمكن بنفس الطريقة تعيين

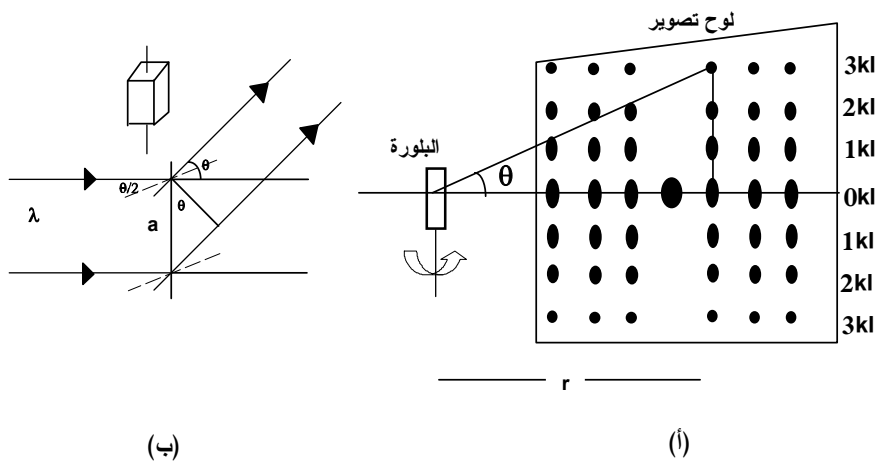
أطوال وحدة الخلية b و c . بقياس شدة إضاءة كل بقعة وتحديد المستوى البلوري (hkl)

الذي حدث منه الانعكاس (طبقا لقانون براغ)، فإنه يمكن حساب التركيب البلوري.

أجريت بعض التعديلات على هذه الطريقة لتقليل احتمال تطابق النقط الناتجة عن

الانعكاس من أكثر من مستوى بلوري وذلك بجعل البلورة تتذبذب حول المحور الرأسي

في حدود بضع درجات وبذلك يقل عدد مستويات الانعكاس.



الشكل 5-25 نموذج الحيود في تجربة لاوى وهندسة انعكاس الأشعة.

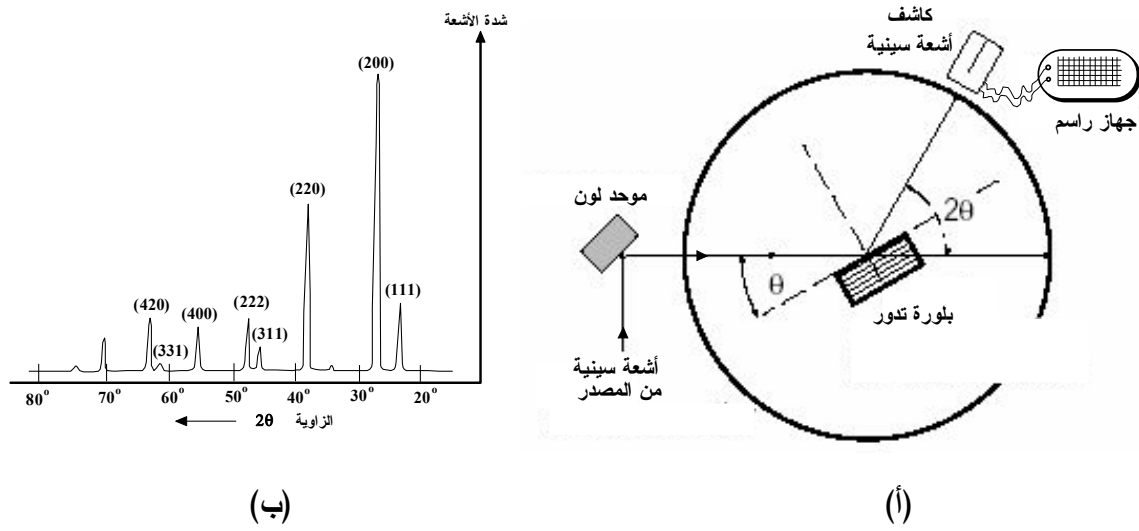
5-8-4 طريقة مطياف الحيود DIFFRACTMETER METHOD

تعتبر طريقة مطياف الحيود طريقة حديثة ومتطورة حيث يتم تسجيل طيف الحيود بواسطة عدادات الكترونية وجهاز راسم بدلاً من ألواح التصوير. تبنى فكرة عمل هذه الطريقة على مبدأ استخدام طول موجي، λ ، ثابت وتغيير زاوية سقوط الأشعة، θ ، وعلى ذلك يكون المتطلب الأساسي في هذه الطريقة هو إمكانية توفر أشعة سينية أحادية اللون ذات طول موجي معلوم. يمكن الحصول على أشعة سينية أحادية اللون بطريقة ملائمة باستخدام بلورة تعمل كمرشح. مرة أخرى، يتم الحصول على فعل الترشيح بوضع البلورة في مسار الأشعة السينية البيضاء (التي تحتوي على العديد من الأطوال الموجية) المنبعثة من أنبوبة التوليد بزاوية سقوط معينة تسمح بتحقيق قانون براغ عند أكبر شدة إشعاع ($K\alpha$) منبعثة من البلورة. يستخدم شرط طول موجي ثابت وزاوية متغيرة في أكثر من تقنية منها دوران العينة باستخدام مطياف الحيود وطريقة المسحوق.

يبين الشكل 5-26 (أ) الترتيب المعملّي لطريقة مطياف الحيود. توضع العينة (على شكل بلورة أو مسحوق معبأ) في مركز منضدة دوارة ويجب مراعاة أن تكون المسافة بين الموحد والعينة وبين الكاشف والعينة متساويتان.

يتم تعريض العينة لإشعاع أحادي اللون من الأشعة السينية المنعكسة من الموحد. يتم تدوير العينة بسرعة ثابتة حول محورها بينما يدور الكاشف حول مركز العينة بسرعة مضاعفة وذلك للمحافظة على نفس شروط الضبط وتركيز الأشعة الساقطة على الكاشف.

يقوم جهاز الراسم برسم طيف التشتت (شدة الأشعة-زاوية براغ). تمثل كل قمة تشتت انعكاس برافى وتمثل المساحة تحت كل قمة شدة التشتت المتكاملة. يبين الشكل 26(ب) طيف التشتت لبلورة بروميد البوتاسيوم.



الشكل 5-26 (أ) مخطط توضيحي لمطياف حيود الأشعة السينية، (ب) طيف تشتت لبلورة بروميد البوتاسيوم.

عند استخدام عينة على شكل كبسولة من مسحوق المادة، فإن شدة التشتت المتكاملة تعتمد على العديد من العوامل مثل التشتت الذرى ودرجة الحرارة و نوع البناء وحدوث الاستقطاب وغيرها.

مثال 4-5

عند دراسة عينة من مسحوق النيكل بواسطة مطياف الأشعة السينية تم تعريض العينة للإشعاع $C_{\alpha}K$ الذي له طول موجي 2.29 \AA . لوحظ ثلاث قمم فقط هي (111) و (200) و (220). اشرح لماذا لم تظهر الانعكاسات من المستويات ذات أدلة ميلر أعلى،

مع العلم أن ثابت الشبكة للنكل هو $a = 3.53 \text{ \AA}$.

الحل

بلورة النكل من النوع المتمركز الاوجه، ولهذا فإن المستوى التالي في ترتيب

الانعكاس هو (311). سنستخدم الآن قانون براغ $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ لتعيين زاوية الانعكاس

من المستوى (311).

$$d_{311} = \frac{a}{\sqrt{3^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{3.53}{\sqrt{11}} = 1.06 \text{ \AA}$$

$$\therefore \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$$\therefore \theta = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) = \sin^{-1}\left(\frac{2.29}{2 \times 1.06}\right) = \sin^{-1}(1.08) = \text{undefined}.$$

كما يظهر من الحسابات أن θ الناتجة غير محددة، وهكذا، فإن الطريقة الوحيدة

لقياس الانعكاس من المستويات ذات أدلة ميلر أعلى من (220) هي أن نغير نوع مادة

الهدف في أنبوبة التوليد إلى مادة عنصر أكثر ثقلا من أجل تقليل الطول الموجي

للإشعاع. بهذه الطريقة، يمكن تحقيق قانون براغ.

أمثلة عامة

مثال 5-5

1- للمركبين CuZn و Cu₃Au وحدة تركيب بلوري مكعبة في الحالة الطبيعية،

كما هو موضح بالشكل 5-27. أحسب نوع الشبكة وعامل التركيب البنائي لكلا

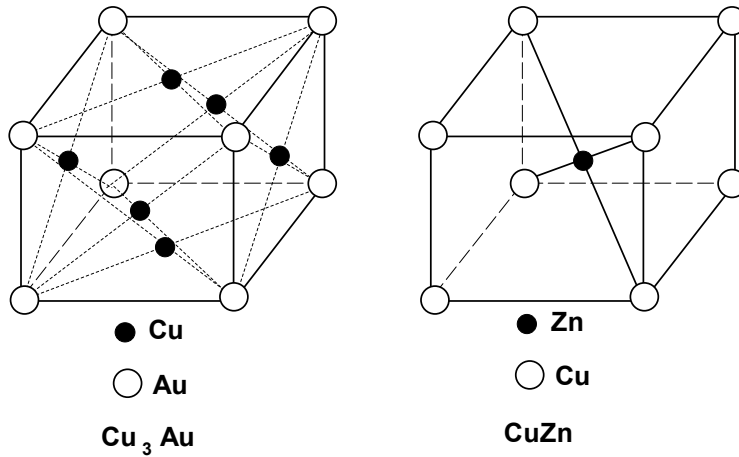
المركبين.

بفرض أن متجه التركيب البنائي للشبيكة هو $\bar{\mathbf{R}}^{(C)} = h\bar{\mathbf{a}} + k\bar{\mathbf{b}} + l\bar{\mathbf{c}}$ وحيث أن

للمركب CuZn وحدة التركيب البلوري عبارة عن مكعب بسيط حيث تتكون القاعدة من

ذرتين تحتل الإحداثيات Cu(000) و $\text{Zn}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ بالنسبة للمحاور الأساسية التي تنطبق

على أحرف المكعب $\bar{\mathbf{a}}_1 = a\bar{\mathbf{a}}$ ، $\bar{\mathbf{a}}_2 = a\bar{\mathbf{b}}$ و $\bar{\mathbf{a}}_3 = a\bar{\mathbf{c}}$



الشكل 5-27 وحدة التركيب البلوري

يمكن كتابة عامل التركيب البنائي للقاعدة على النحو

$$S_R = \sum_{j=1}^2 s_j e^{i(\bar{\mathbf{r}}_j \cdot \bar{\mathbf{R}})}$$

حيث s_j عامل التشتت الذري و $\bar{\mathbf{r}}_j$ المتجه الذي يصف تركيب القاعدة (أي موقع الذرة

الموجودة في القاعدة بالنسبة إلى ذرات القاعدة الأخرى) ونحصل على عامل التشتت

للبلورة على النحو،

$$S = \sum_{j=1}^2 s_j e^{i2\pi(hu_j + kv_j + lw_j)} = s_{Cu} + s_{Zn} e^{i\pi(h+k+l)}$$

ومن هذه المعادلة يمكن أن نميز حالتين:

$$S_{hkl} = s_{Cu} - s_{Zn} \quad \text{حيث } h+k+l = \text{عدد فردي و}$$

$$S_{hkl} = s_{Cu} + s_{Zn} \quad \text{حيث } h+k+l = \text{عدد زوجي}$$

بالنسبة للمركب Cu_3Au فإن وحدة التركيب البلوري عبارة عن مكعب بسيط حيث

تتكون القاعدة من أربعة ذرات تحل الإحداثيات $Cu\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$ و $Cu\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$

و $Au(000)$ $Cu\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ بالنسبة للمحاور الأساسية التي تنطبق على أحرف المكعب. يمكن

كتابة عامل التركيب البنائي على النحو

$$S_{hkl} = s_{Au} + s_{Cu} \left(e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right)$$

ومن هذه المعادلة يمكن أن نميز حالتين:

$$S_{hkl} = s_{Au} - s_{Cu} - 1 \quad \text{حيث } h+k+l = \text{مختلطة و}$$

$$S_{hkl} = s_{Au} + 3s_{Cu} - 2 \quad \text{حيث } h+k+l = \text{غير مختلطة (ارجع إلى الجدول 5-2).}$$

مثال 5-6

أحسب عامل البناء التركيبي لمعدن الزنك؟

الحل

التركيب البلوري للزنك Zn سداسي ذو عبوة متراسة (hcp) وشبيكة سداسية

بسيطة لها قاعدة تتكون من ذرتين في المواقع (000) و $\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\right)$ نسبة إلى المحاور

الأساسية للتركيب السداسي. من تعريف عامل البناء نجد

$$S_{hkl} = s \left(1 + e^{i2\pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right)$$

وحيث أن شدة الأشعة السينية المنعكسة تتناسب مع $|S_{hkl}|^2$ نحصل على

$$|S_{hkl}|^2 = S_{hkl} S_{hkl}^* = 4s^2 \cos^2 \pi \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)$$

ويمكن تمييز أربعة حالات (n - عدد صحيح) باستخدام حساب المثلثات لحساب جيب

التمام هم:

$$.S_{hkl}^2 = 4 \text{ على } h+2k = 3n-1 \text{ و } -1 \text{ عدد زوجي ، نحصل على}$$

$$.S_{hkl}^2 = 0 \text{ على } h+2k = 3n-2 \text{ و } 1 \text{ عدد فردي، نحصل على}$$

$$.S_{hkl}^2 = s^2 \text{ على } h+2k = 3n \pm 1 \text{ و } -1 \text{ عدد زوجي، نحصل على}$$

$$.S_{hkl}^2 = 3s^2 \text{ على } h+2k = 3n-4 \text{ و } 1 \text{ عدد زوجي، نحصل على}$$

لذلك فإن التركيب السداسي ذو العبوة المتراسة يتميز باختفاء الانعكاسات التي لها

$$-1 \text{ عدد فردي و } h+2k = 3n \text{ أو } 2h+k = 6n-3k = 3n' \text{ و } n' - \text{ عدد صحيح أيضا.}$$

مثال 5-7

في تجربة حيود بواسطة كاميرا ديبي-شرر لقياس ثابت الشبيكة المكعبة (a)

الفاناديوم (V) تم استخدام أشعة سينية ذات طول موجي $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ونتجت المعلومات

التالية:

رقم الحلقة	1	2	3	4	5	6	7
زاوية براغ θ_{hkl}°	22.1	30.5	38.5	46	53.5	61.7	72

عين ثابت الشبيكة المكعبة (a) لعنصر الفاناديوم؟

الحل

بما أن شبيكة الفاناديوم مكعبة الشكل لذلك يكتب قانون براغ على الصورة التالية:

$$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2}$$

حيث a ثابت الشبيكة المطلوب حسابه. ندون الحسابات في الجدول التالي، حيث

تكون المعلومات العملية والمحسوبة منها مباشرة في الأعمدة من الاول إلى الرابع.

رقم الحلقة	θ_{hkl}°	$\sin \theta_{hkl}$	$\frac{4 \sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}$	N	(hkl)	a (Å)
1	22.1	0.360	0.2177	2	(110)	3.025
2	30.5	0.507	0.4318	4	(200)	3.034
3	38.5	0.622	0.6499	6	(211)	3.03
4	46	0.719	0.8685	8	(220)	3.028
5	53.5	0.804	1.0859	10	(310)	3.029
6	61.7	0.880	1.3009	12	(222)	3.029
7	72	0.951	1.5193	14	(321)	3.029

نبحث عن قاسم مشترك قيمته ستكون $\frac{1}{a^2}$ (وهو القاسم الذي عندما نقسم عليه كل

عناصر العمود الثالث تنتج لدينا أرقاما اقرب ما يكون إلى أرقام صحيحة قليلة. يكون

القاسم المشترك للنظام المكعبي إما 0.2177 (مقابل للحلقة الاولى) أو نصفه 0.1088 أو ثلثه 0.0725. نجرى عملية القسمة (لاختيار احد القواسم) للحلقة الرابعة لنجد:

$$\frac{0.8685}{0.2177} = 3.98, \quad \frac{0.8685}{0.1088} = 7.97, \quad \frac{0.8685}{0.0725} = 11.96,$$

ومن ذلك يتضح أن القاسم المشترك الأكثر ملائمة هو الاول أو الثاني، $\frac{4}{\lambda^2} = 1.68$.

ولنجرب الآن الحلقة الخامسة: $\frac{1.0859}{0.2177} = 4.98$ و $\frac{1.0859}{0.1088} = 9.97$ ونستمر بالحسابات فنأخذ الحلقة السابعة لنجد: $\frac{1.5193}{0.2177} = 6.97$ و $\frac{1.5193}{0.1088} = 12.95$. وهكذا يتضح ترك القاسم المشترك 0.2177 لأنه يؤدي إلى ظهور $N=7$ الممنوعة للشبكات المكعبة. لذلك فالقاسم المشترك هو 0.1088. نجرى قسمة عناصر العمود الرابع على هذا القاسم المشترك ونسجل في العمود الخامس اقرب عدد صحيح لنتائج القسمة. من قيم N نعين أدلة ميلر للحلقات وتدون في العمود السادس. ثم نحسب قيم a باستخدام المعادلة السابقة وتدونها في العمود السابع.

و يتبين من جدول الحسابات أن:

(أ) شبكة الفاناديوم مكعبة متمركزة الجسم bcc بسبب وجود الانعكاسات ذات الأدلة $h+k+l =$ عدد زوجي.

(ب) ثابت الشبكة هو 3.029 \AA (ليس المتوسط الحسابي ولكن قيمة a عند الزوايا الكبيرة، لان الزوايا الكبيرة تعطى نتائج أدق).

ملخص الباب

✘ لكي تكون الأشعة مناسبة للاستخدام في دراسة التركيب البلوري لمادة الحالة

الصلبة يجب أن يكون الطول الموجي للأشعة مساويا تقريبا للمسافة بين الذرات.

✘ يمكن استخدام العديد من أنواع الفوتونات في تجارب الحيود لدراسة التركيب

البنائي للمادة المتبلورة منها: الأشعة السينية، النيوترونات والإلكترونات.

✘ تستخدم النيوترونات المعجلة في دراسة وتحديد الخصائص المغناطيسية لبلورات

بعض أنواع المواد الصلبة وتحديد طيف الأمواج المرنة نظرا لغياب الشحنة

والتفاعل الكولومي.

✘ تستخدم الإلكترونات في تجارب الحيود وذلك بسبب شحنتها الكهربائية، الأمر الذي

يجعلها تتفاعل بشدة مع ذرات المادة. بسبب شحنتها تكون مسافة الاختراق

للإلكترونات اقل منها في حالة الأشعة السينية ولذلك تستخدم الأشعة الإلكترونية في

الكشف عن العيوب السطحية لأغشية رقيقة من المواد أو إكمال ما لم تستطعة

الأشعة السينية.

✘ يتكون طيف الأشعة السينية من طيف متصل يحتوى على جميع الأطوال الموجية

للأشعة السينية ويعتمد على جهد التعجيل وطيف خطي ويعتمد على التركيب الدقيق

لذرات مادة الهدف.

☒ تفترض المعالجة الدقيقة لعملية الحيود أن البلورة تتكون من الكترونات منفردة.

يكون عامل التشتت على الصورة

$$f = \sum_l e^{i\bar{s} \cdot \bar{r}_l}$$

حيث يشمل المجموع على كل الالكترونات في النظام و \bar{s} هو متجه التشتت.

$$\bar{s} = \bar{k} - \bar{k}_0$$

وبتطبيق النتيجة على ذرة منفصلة نحصل على عامل التشتت الذرى،

$$f_a = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin sr}{sr} dr$$

يمكن كتابة عامل التشتت للبلورة على الصورة

$$f_{cr} = FS$$

حيث F عامل التركيب البنائى الهندسي و S عامل التركيب البنائى للشبيكة والذين

يعرفان على النحو الآتي:

$$F = \sum_j f_a e^{i\bar{s} \cdot \bar{\delta}_j}$$

حيث يكون المجموع على كل الذرات في خلية الوحدة و

$$S = \sum_l f_a e^{i\bar{s} \cdot \bar{R}_l^{(C)}}$$

ويكون هذا المجموع على كل خلايا الوحدة فى البلورة. يعتمد F فقط على

الخصائص الذرية وشكل خلية الوحدة بينما يعتمد S على تركيب الشبيكة فقط.

وبفحص عامل التركيب البنائى للشبيكة، S، يتبين انه يتلشى فى كل الظروف

ماعدا عندما يساوى متجه التشتت متجه الشبكة الانقلابية، $\bar{s} = \bar{G}$ ، وهو نفس شرط براغ للانعكاس من المستويات الذرية العمودية على \bar{G} .

✘ في حالة الأشعة السينية المشتتة نستقبل الأشعة بعد حيودها عبر البلورة وتكون

الصورة التي نحصل عليها في هذه الحالة عبارة عن مسحا يسمى بالشبكة

الإنقلابية والتي تسمى أيضا بالشبكة المرافقة الشبكة الفعلية في فضاء فورييه.

✘ ترتبط الشبكة الانقلابية بالشبكة الحقيقية ارتباطا وثيقا وتتحدد تماما بتحديد

متجهات الأساس لها والتي تعتمد على متجهات الأساس للشبكة البلورية.

✘ تعرف خلية الاولية الانقلابية على أنها الخلية الموجودة في الفضاء الانقلابي والتي

تقابلها خلية فيجنر-زايتس في الفضاء الحقيقي.

✘ يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات العديدة المختلفة

لحيود الأشعة السينية. كما يمكن الحصول على معلومات إضافية عن التركيب،

أيضا، بواسطة حيود الإلكترونات والنيوترونات.

✘ للحصول على تداخل البناء للأشعة السينية المشتتة يجب أن تكون الأشعة المشتتة

بواسطة مستويات متعاقبة في طور واحد بعد تركها سطح البلورة، بمعنى يجب أن

تكون الأشعة الساقطة والمشتتة في الطور نفسه.

✘ الغرض من تجربة الحيود هو الحصول على معلومات كمية عن الحجم (ثابت

الشبيكة (a) و الشكل المميز (SC, BCC, FCC) لخلية الوحدة.

✘ يستخدم حيود الأشعة السينية لغرض: التعرف على أنظمة بلورية وتعيين ثابت

الشبيكة و التعرف على مستويات معينة أو الاتجاهات المهمة.

✘ يوجد مبدئين يمكن معهما تحقيق حيود الأشعة السينية في الحالة الصلبة لقانون

براغ معمليا: الاول هو ثبوت زاوية سقوط الأشعة، θ و تغير الطول الموجي

للأشعة، λ ، والثاني هو ثبوت الطول الموجي للأشعة، λ ، وتغير زاوية سقوط

الأشعة، θ .

✘ توجد طريقتان للحصول على حزمة أشعة سينية أحادية اللون هما: طريقة

الامتصاص (بواسطة مرشح) وطريقة الانعكاس (بواسطة موحد لون).

✘ تُستخدم طريقة لاوى في تحديد تناظر واتجاه البلورات الأحادية الصغيرة المعروفة

التركيب وذلك بتحليل نموذج حيود الأشعة السينية الناتج.

✘ يعتمد أسلوب العمل في طريقة ديباي-شيرر على استخدام ضوء أحادي اللون

(الطول الموجي ثابت) وزاوية سقوط متغيرة.

✘ تبنى فكرة عمل طريقة مطياف الحيود على مبدأ استخدام طول موجي، λ ، ثابت

وتغيير زاوية سقوط الأشعة، θ .

✘ يتعين التركيب البلوري من تحليل نموذج حيود الأشعة السينية للبلورة وذلك طبقا

لقانون براغ $2d\sin\theta = n\lambda$ ، حيث d المسافة بين المستويات المتوازية و θ زاوية سقوط الأشعة و λ الطول الموجي للأشعة السينية.

أسئلة وتمارين

- 1- أذكر خصائص الأشعة التي تصلح لدراسة التركيب البنائي للمادة الصلبة؟
- 2- قارن بين كل من الأشعة السينية والنيوترونات المعجلة والالكترونات المعجلة من حيث الطاقة والطول الموجي واستخدامها في تجارب الحيود.
- 3- اشرح بالتفصيل طريقة توليد الأشعة السينية مع رسم الجهاز المستخدم؟
- 4- أشرح منشأ أنواع الطيف المختلفة للأشعة السينية؟
- 5- استنتج معادلة براغ لحيود الأشعة السينية في المواد المتبلورة للحصول على تداخل بناء.
- 6- توجد عدة طرق معملية لدراسة حيود الأشعة السينية في المادة الصلبة. اذكر المبدأ المستخدم في كل طريقة.
- 7- قارن بين الطرق المعملية المختلفة لحيود الأشعة السينية في المادة الصلبة من حيث طبيعة العينة والمعلومات التي يمكن الحصول عليها بواسطة كل طريقة؟
- 8- استنتج التعبير الرياضي لعامل البناء التركيبي؟
- 9- استنتج التعبير الرياضي لتشتت الأشعة بواسطة البلورة؟

10- عرف الشبكة الإنقلابية وعين حجم الخلية الاولية الإنقلابية للمكعب البسيط؟

11- ماذا يحدث في تجارب التشتت عندما تكون $a \ll \lambda$ ؟ وماذا يحدث عندما تكون

$$a \gg \lambda$$

12- ما هي متطلبات الطول الموجي لتشتت الأشعة بواسطة الشبكة البلورية؟

13- اكتب قانون براغ و اشرح المتغيرات فيه ولماذا يوضع $n=1$ في الواقع العملي؟

14- إذا كان أقل طول موجي للأشعة السينية هو $\lambda = 1.23 \text{ \AA}$ ، فما طاقة الحركة بوحدات

الإلكترون فولت للإلكترونات الاولية التي تصطدم بهدف أنبوية التوليد؟

15- سداسي له المتجهات الانتقالية الاولية في الفضاء الحقيقي على النحو

$$\bar{\mathbf{a}}' = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\bar{\mathbf{x}} + \left(\frac{a}{2}\right)\bar{\mathbf{y}} \quad \& \quad \bar{\mathbf{b}}' = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)\bar{\mathbf{x}} + \left(\frac{a}{2}\right)\bar{\mathbf{y}} \quad \& \quad \bar{\mathbf{c}}' = c\bar{\mathbf{z}}$$

حيث $\bar{\mathbf{x}}$ و $\bar{\mathbf{y}}$ و $\bar{\mathbf{z}}$ وحدة المتجهات المتعامدة. أثبت أن :

$$(أ) \text{ حجم الخلية الاولية في الفضاء الحقيقي يساوى } \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$$

(ب) المتجهات الاولية للشبكة الإنقلابية تعطى بالعلاقات الآتية:

$$\bar{\mathbf{a}}^* = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)\bar{\mathbf{x}} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\bar{\mathbf{y}} \quad \& \quad \bar{\mathbf{b}}^* = -\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)\bar{\mathbf{x}} + \left(\frac{2\pi}{a}\right)\bar{\mathbf{y}} \quad \& \quad \bar{\mathbf{c}}^* = \frac{2\pi}{c}\bar{\mathbf{z}}$$

16- إذا كان طول حافة خلية الوحدة للبلورة المكعبة هو $\lambda = 2.62 \text{ \AA}$. أوجد زاوية براغ

المقابلة للانعكاس من المستويات (100)، (110)، (111)، (200)، (210) و (211) لأشعة

$$\text{سينية أحادية اللون لها طول موجي } \lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

17- تتعكس الأشعة السينية ذات طول موجي 1.54 \AA من المستويات (110) في البلورة

المكعبة ذات خلية وحده لها $a = 6 \text{ \AA}$. احسب زاوية براغ لكل رتب الانعكاس، n .

18- بفرض أنبوبة الأشعة السينية ذات هدف نحاس تولد أشعة ذات طول موجي

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. (أ) احسب المسافة بين المستويات (111) في بلورة الألومونيوم إذا

علمت أن زاوية براغ لانعكاس الأشعة من هذه المستويات هي 19.2° . تذكر أن

للألومونيوم تركيب مكعبي متمركز الوجة.

(ب) بفرض أن كثافة والوزن الذري للألومونيوم هما 2.7 g/cm^3 و 27.0 على

الترتيب، احسب قيمة عدد افوجادرو.

19- إذا كانت زاوية براغ للانعكاس من المستويات (110) في بلورة الحديد المتمركزة

الجسم هي 19.2° لأشعة ذات طول موجي $\lambda = 1.45^\circ$ ، احسب:

(أ) طول حافة المكعب لبلورة الحديد. وما هي زاوية براغ للانعكاس من المستويات

(111)؟

(ب) كثافة الحديد المتمركز الجسم إذا علمت أن الوزن الذري للحديد هو 55.8 ؟

20- أي الانعكاسات التالية سوف يغيب في الشبكة المتمركزة الجسم: (100)، (110)،

(111)، (200)، (210)، (220) و (211)؟

21- أي الانعكاسات التالية سوف يغيب في الشبكة المتمركزة الوجة: (100)، (110)،

(111)، (200)، (210)، (220) و (211)؟

22- عين الشبكة الإنقلابية للشبيكة ثنائية الأبعاد التي لها $a = 1.25 \text{ \AA}$ و $b = 2.5 \text{ \AA}$ و $\gamma = 120^\circ$ ؟

23- بفرض أن أبعاد خلية الوحدة في الفضاء الحقيقي هي $a = 45 \text{ \AA}$ و $b = 6 \text{ \AA}$ و $c = 8 \text{ \AA}$ و $\alpha = \beta = 90^\circ$ و $\gamma = 120^\circ$ ، عين:

(أ) متجهات الأساس للخلية الإنقلابية.

(ب) حجم كل من الخلية الحقيقية والخلية الإنقلابية.

(ج) المسافة بين المستويات (210).

(د) زاوية براغ للانعكاس من المستويات السابقة.

24- ارسم الشبكة المقلوبة لشبيكة مستوية مستطيلة (a,b)، ثم حدد مناطق بريليون الثلاث الاولى فيها. ثم احسب طول اقصر متجهين في الشبكة.

25- اكتب مقالة عن الطرق التجريبية لدراسة حيود الأشعة السينية في المادة الصلبة.

26- أشعة سينية ذات طول موجي $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ تنعكس من المستويات (222) في بلورة مكعبة لها خلية وحدة ذات $a = 5 \text{ \AA}$. احسب زاوية براغ θ للرتبة $n = 1$.

27- في البلورة المكعبة في السؤال السابق تم استبدال خلية الوحدة بخلية رباعي ذات

$a = 4.5 \text{ \AA}$ و $c = 6 \text{ \AA}$. احسب زاوية براغ θ للانعكاس (222)؟

28- احسب زاوية براغ θ للانعكاس (222) في بلورة المعيني التي لها $a = 3 \text{ \AA}$ و

$$c = 8\text{Å} \text{ و } b = 3.5\text{Å}$$

29- تسقط حزمة من الالكترونات ذات طاقة 150 eV على عينة من مسحوق النيكل

(Ni). احسب اصغر زاويتي براغ التي يحدث عندها انعكاس وتداخل بناء إذا

علمت أن التركيب البلوري للنيكل هو مكعب متمركز الاوجه وطول ضلعه 3.25Å .